

**République Algérienne Démocratique et Populaire**

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

**Université Mentouri - Constantine**

*Faculté des Sciences  
Département de Physique*

N° d'ordre : .....

Série : .....

**Mémoire**

**Présenté Pour Obtenir Le Diplôme**

**de**

**Magister en Physique**

**Spécialité : Sciences des Matériaux**

**Option : Semi-conducteur**

**THÈME**

**ELABORATION ET CARACTERISATION DE COUCHES MINCES DE  
TiO<sub>2</sub> DOPE**

Par : *Mr. Boutelala Abderahmane*

devant le Jury :

<b>Président :</b>	<b>K. MIROUH</b>	<b>Prof.</b>	<b>Univ. Constantine</b>
<b>Rapporteur :</b>	<b>M. MAHTALI</b>	<b>M.C.A</b>	<b>Univ. Constantine</b>
<b>Examineurs :</b>	<b>Z. OUILI</b>	<b>Prof .</b>	<b>Univ. Constantine</b>
	<b>E-H. BOUDJEMA</b>	<b>M.C.A</b>	<b>Univ. Constantine</b>

Soutenu le : ... /... /2012

## **Remerciement**

*Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Monsieur M. BOUABELLOU, Professeur à l'université de Constantine, pour avoir bien voulu m'accueillir dans le Laboratoire des Couches Minces et Interfaces.*

*Je tiens à exprimer toute ma gratitude à mon encadreur, Monsieur M. Mahtali, Maître de Conférences à l'université de Constantine, pour m'avoir initié à la recherche et m'avoir accompagné tout au long de ce mémoire en me faisant partager toute son expérience. Je le remercie beaucoup pour son soutien et la confiance qu'il m'a témoigné tout au long de ce travail.*

*Je remercie tout particulièrement Monsieur Kamel MIROUH, Professeur à l'université Mentouri de Constantine de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de soutenance..*

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

*De même, que je remercie Monsieur El-Harbi BOUDJEMA, Maître de Conférences à l'université de Constantine, d'avoir lui aussi bien voulu faire partie de ce jury et accepté d'examiner mon travail*

*J'adresse aussi mes chaleureux remerciements aux Professeurs Nadir ATTAF et Salah AIDA du Laboratoire Couches Minces pour leurs aides précieuses à la réalisation des spectres de spectroscopie UV-Visible et les mesures électriques.*

*Je remercie également Monsieur le Professeur Omar KHALFALLAH, de l'université Mentouri de Constantine, d'avoir bien voulu permettre la réalisation des micrographies sur le microscope électronique à balayage.*

*Enfin, à toute ma famille, et plus particulièrement à mes parents, j'exprime ma profonde reconnaissance pour le soutien qu'ils m'ont apporté en toute circonstance. Qu'ils trouvent dans ce travail le témoignage de mon affection.*

# Sommaire

Introduction générale.....	1
I. Généralités sur le dioxyde de titane $TiO_2$ .....	5
I.1. Les variétés allotropiques de dioxyde de titane.....	6
1.1. Les 11 variétés de $TiO_2$ .....	8
1.2. $TiO_2$ rutile.....	8
1.3. $TiO_2$ anatase .....	9
1.4. $TiO_2(B)$ .....	10
I.2 Propriétés des dioxydes de titane.....	11
I.2.1 Propriétés morphologiques et structurales.....	11
I.2.1.1 Stabilité des phases cristallines.....	11
I.2.1.2 Variation des phases en fonction de la nature du substrat et de la température de dépôt.....	13
I.2.1.3 Influence de la taille des cristallites.....	14
I.2.1.4 Le rôle du brookite .....	14
I.2.1.5 La porosité des couches minces de $TiO_2$ .....	15
I.2.1.6 La texture.....	16
I.2.2 Propriétés Optiques des couches minces de $TiO_2$ .....	18
I.2.3 Propriétés électroniques.....	19
I.2.3.1. Structure électronique.....	19
I.2.3.2 Propriétés semi-conductrices du $TiO_2$ .....	20
I.2.3.3 Types de défauts et leurs mobilités.....	20

I.2.4 Propriétés Optiques.....	21
I.3 Les applications de dioxyde de titane.....	22
I.3.1 Systèmes photocatalytiques.....	22
I.3.2 Les phénomènes "super-hydrophilie" .....	24
I.3.3 Les guides d'ondes.....	25
I.3.4 Les cellules électrochromes.....	26
I.3.5 Les cellules solaires à colorant.....	28
<b>II. Procédure et techniques Expérimentales .....</b>	<b>30</b>
II.1. Généralité sur la méthode Sol-Gel .....	31
II.1.1. Introduction .....	31
II.1.2. Les différentes étapes des procédés Sol-Gel .....	32
II.1.3 Préparation de la solution de déposition .....	32
II.1.3.1 Mécanismes réactionnels.....	33
II.1.3.2 Stabilisation du Sol.....	34
II.1.3.3 la transition Sol-Gel .....	35
II.1.4 L'influence de différents paramètres sur la couche mince de TiO <sub>2</sub> .....	36
II.1.4.1 Paramètres influant sur la microstructure de la couche.....	37
II.1.4.2 Paramètres influant sur la cinétique des réactions.....	38
II.1.5 Influence du séchage.....	40
II.1.5.1 La formation du xérogel par séchage.....	40
II.1.5.2 La formation de l'aérogel par séchage.....	40
II.1.6 Dépôt de couches minces par voie Sol-Gel.....	40
II.2 Le procédé de dépôt dit « trempage-tirage » ou « dip-coating ».....	41

II.2.1. La méthode de trempage ou dip-coating.....	41
II.2.2 Choix des substrats.....	43
II.2.2.1 Les lames de verre .....	43
II.2.2.2 Les lames de pyrex .....	43
II.2.2.3 Les lames de silice pure.....	43
II.2.2.4 Le silicium polycristallin .....	44
II.2.3 Traitement thermique.....	44
II.2.3.1 Le séchage des couches minces.....	44
II.2.3.2 Le recuit des couches minces.....	44
II.3 Procédure expérimentale.....	46
II.3.1 Préparation de la solution de trempage.....	47
II.3.2 Dépôt des couches minces.....	48
II.4 Techniques expérimentales.....	50
II.4.1 Analyse calorimétrique différentielle (DSC).....	50
II.4.2 La diffraction des rayons X.....	50
II.4.3 Microscopie électronique à balayage (M.EB).....	52
II.4.4 Microscopie à force atomique (AFM).....	53
II.4.5 L'ellipsométrie spectroscopique.....	54
II.4.6 Spectroscopie UV-Visible.....	58
II.4.7 Spectroscopie infrarouge par la transformée de Fourier (FTIR) .....	59
II.4.8 Mesures d'épaisseur des couches minces par profilométrie.....	60
II.4.9 Caractérisation électrique : La technique des deux pointes .....	61

III.1. Résultats et discussion.....	65
III.1. Analyse structurale.....	65
III.1. 1 Analyse DSC (analyse calorimétrique différentielle) .....	65
III.1.2 Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) .....	66
III.1.3 Analyse par diffraction des rayons X (DRX). .....	67
III.1. 3.1 Effet de la température.....	67
III.1. 3.2 Effet du nombre de couches (effet de l'épaisseur) .....	70
III.1. 3.3 Effet de la concentration en cobalt.....	72
III.1.3.4 Détermination de la taille des grains.....	73
III.1.4 Analyse par microscopie à force atomique (AFM) .....	75
III.2. Propriétés optiques.....	83
III.2.1. Analyse des spectres UV .....	83
III.2.1. 1. Influence du nombre de trempage .....	72
III.2.1. 2. Influence de la température de recuit.....	89
III.2.1. 3. Effet du dopage.....	96
III.2.2. Détermination du gap optique.....	99
III.2.3 Mesures d'épaisseur des couches minces par profilométrie.....	102
III.2.4 Spectroscopie infra-rouge par la transformée de Fourier (FTIR) .....	104
III.2.5 Propriétés électriques.....	106
III.2.6.1 Caractéristiques I-V.....	107
III.2.6.1.1 Effet de la concentration du dopant sur les Caractéristiques I-V.....	107

III.2.6.1.2 Effet de la température sur les Caractéristiques I-V .....	108
III.2.6.1.3 Effet du nombre de couches sur les Caractéristiques I-V .....	109
III.2.6.2 Mesures de la conductivité électrique.....	109

# INTRODUCTION



Au cours de ces dernières années, le dioxyde de titane a été le sujet de nombreuses recherches, parce que c'est un matériau bon marché, non toxique et qui a une grande stabilité chimique et mécanique. En plus, il possède aussi un indice de réfraction élevé et une grande transmittance dans le domaine de la lumière visible ce qui en fait un composé fort attractif dans plus d'un domaine d'applications optiques. Mais sur le plan électronique, par contre, c'est d'abord un composé instable. Selon le point de vue, il pourrait être un modeste semiconducteur ou un médiocre isolant

L'intérêt accru de ce matériau est du en partie à ses propriétés photocatalytiques uniques. En effet, depuis la découverte, en 1971 par Fujishima et Honda, de la photodécomposition de l'eau sur des électrodes de  $\text{TiO}_2$ , la recherche notamment dans ce domaine a connu un essor considérable. Or la photocatalyse repose sur l'excitation du photocatalyseur par un rayonnement lumineux d'énergie au moins égale à celle de la bande interdite (BI), seulement le dioxyde de titane n'est actif que pour des longueurs d'onde inférieures à 390 nm, ce qui incite donc à privilégier les sources lumineuses émettant dans l'ultraviolet. Sur la totalité de la lumière émise par le soleil, le  $\text{TiO}_2$  n'en absorbe qu'une infime fraction d'environ 5 %, d'où l'idée de réduire sa bande interdite en le dopant par différents éléments métalliques ou non-métalliques.

C'est dans cet esprit que nous nous sommes intéressés à élaborer des couches minces d'oxyde de titane par le procédé Sol-Gel et d'étudier l'influence de l'addition de petite quantité de cobalt sur les propriétés structurales et optiques des couches minces à base de  $\text{TiO}_2$ .

En fait, comparé à d'autres méthodes d'élaboration, le procédé Sol-Gel est une méthode relativement récente permettant de produire des matériaux oxydes (verres, céramiques, ...). Les avantages inhérents à la chimie Sol-Gel en ont fait une méthode très populaire. L'utilisation de réactifs chimiques très purs garantit à son tour la pureté des matériaux synthétisés. La stoechiométrie des différents éléments chimiques peut être facilement contrôlée en mélangeant les différents précurseurs dans la solution initiale. La faible viscosité permet d'obtenir une bonne homogénéité à l'échelle moléculaire. Ces différentes propriétés font du procédé Sol-Gel une méthode de choix pour l'élaboration de matériaux amorphes ou cristallisés. L'incorporation des différents constituants se fait dans la solution, et il est donc très facile d'obtenir de nombreux types d'oxydes avec différents dopages. Les réactions Sol-Gel prennent place à température ambiante.

Le présent manuscrit est constitué de trois chapitres. Dans le premier partie, nous développerons une étude bibliographiques détaillée sur l'oxyde de titane, ses caractéristiques et ses applications dans la vie quotidienne, ainsi qu'un aperçu sur la méthode Sol- Gel, ainsi que les étapes de formation de la couche mince par dip-coating.

Dans le second chapitre, nous procéderons à une revue détaillée des méthodes de préparation des couches minces d'oxyde de titane, de la procédure expérimentale pour préparer notre sol-gel, ainsi que les différentes techniques utilisées pour la caractérisation de ces couches minces.

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

# CHAPITRE I

# CHAPITRE I

## Généralités sur le dioxyde de titane TiO<sub>2</sub>

### I.1. Les variétés allotropiques de dioxyde de titane

Le titane fut découvert en 1791, en Angleterre, par William Gregor qui a détecté le nouvel élément dans le minerai d'ilménite (FeTiO<sub>3</sub>) en analysant des sables de la rivière Helford (Grande Bretagne). Il fut redécouvert quelques années plus tard par un chimiste allemand, Heinrich Klaporth, dans un minerai de rutil. Il lui donna le nom de titane [1] en référence aux fils de la Terre et du Ciel dans la mythologie grecque, les Titans.

Le titane est le 9<sup>ème</sup> élément le plus abondant sur Terre (0,44% à 0,60% de la croûte terrestre selon les estimations) et se classe au 4<sup>ème</sup> rang dans la liste des métaux de transition après le fer. Il est extrait de différents minerais, principalement d'ilménite (FeTiO<sub>3</sub>– réserve mondiale estimée à 1 milliard de tonnes d'équivalent TiO<sub>2</sub>) et de rutil (TiO<sub>2</sub> – réserve mondiale estimée à 230 millions de tonnes) [1]. La production annuelle est de 4,5 millions de tonnes provenant principalement d'Australie, du Canada, d'Afrique du Sud et de Norvège. Deux procédés industriels de transformation des minerais sont utilisés : le procédé au sulfate [3] et le procédé au chlore [4].

Les oxydes de titane, de par leur faible coût et leur faible toxicité, sont constamment présents dans notre quotidien, comme pigments dans les peintures, papiers, plastiques, comme excipients dans les médicaments, etc. Au cours de la dernière décennie, les oxydes de titane ont fait l'objet d'un engouement particulier auprès de la communauté scientifique [5,6]. Ceci s'explique par le développement de plusieurs applications pour l'essentiel dans le domaine de la photoactivité:

photocatalyse hétérogène [7-9], photohydrophilicité [10,11] et cellules photovoltaïques à colorant (ou cellule de Grätzel) [12-15]. En marge de ces applications, le dioxyde de titane peut également être utilisé comme électrode négative pour batterie lithiumion.

Le premier chapitre, de nature bibliographique, est divisé en trois parties. Dans un premier temps, les différentes variétés de dioxyde de titane seront présentées. L'accent portera sur les oxydes de titane de variétés rutile, anatase et TiO<sub>2</sub>(B). Ces trois variétés sont les seules rencontrées expérimentalement au cours des chapitres suivants. La deuxième partie de ce chapitre décrira les propriétés générales, optiques et électroniques du TiO<sub>2</sub> et la dernière sera essentiellement consacrée aux applications du dioxyde de titane.

L'étude des couches minces et leur méthode d'élaboration, à savoir la méthode sol-gel, feront l'objet accumuleurs feront l'objet d'une description approfondie. Cette technique est, en effet, celle que nous avons choisi d'utiliser pour élaborer la solution devant servir à l'élaboration de nos couches minces. Enfin, au cours du même chapitre, une description détaillée portera sur la méthode dite « dip-coating » ayant servi à déposer des couches d'oxyde de titane.

### I.1.1. Les 11 variétés de TiO<sub>2</sub>

Actuellement, onze variétés de dioxyde de titane sont répertoriées. Sept sont stables à température et à pression ambiante : la hollandite (TiO<sub>2</sub>(H)) [ 16], le TiO<sub>2</sub>(B) [17,18], la ramsdellite (TiO<sub>2</sub>(R)) [19], l'anatase [20,21], la brookite [22], le rutile [23] et la columbite isotype à  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> (ou TiO<sub>2</sub>-II, columbite) [24,25]; quatre ne sont stables qu'à haute pression : la baddeleyite (TiO<sub>2</sub>-III) [26], le TiO<sub>2</sub> type OI [26], le TiO<sub>2</sub> type OII (cotunnite) [27] et le c-TiO<sub>2</sub> (type CaF<sub>2</sub>) [28]. Le **Tab. I.1** regroupe par ordre croissant de densité, les paramètres cristallins des TiO<sub>2</sub> et le nombre de motifs Z par maille.

	a(Å)	b(Å)	c(Å)	$\beta$ (°)	V(Å <sup>3</sup> )	Z	d
TiO <sub>2</sub> (H)	10,182	10,182	2,966	90	307,49	8	3,45
TiO <sub>2</sub> (B)	12,163	3,735	6,513	107,29	282,51	8	3,76
TiO <sub>2</sub> (R)	4,9022	9,459	2,9583	90	137,18	4	3,87
Anatase	3,777	3,777	9,501	90	135,54	4	3,92
Brookite	9,174	5,449	5,138	90	256,84	8	4,13
Rutile	4,594	4,594	2,9586	90	62,44	2	4,25
TiO <sub>2</sub> (II)	4,531	5,498	4,9	90,17	122,07	4	4,35
TiO <sub>2</sub> (III)	4,606	4,986	4,933	90	111,84	4	4,75
TiO <sub>2</sub> OI	9,046	4,834	4,621	90	202,07	8	5,25
TiO <sub>2</sub> OII	5,163	2,989	5,966	90	92,09	4	5,76
c-TiO <sub>2</sub>	4,516	4,516	4,516	90	92,10	4	5,76

**Tab. I.1** Paramètres cristallins et densité massique des variétés de TiO<sub>2</sub>.

À l'exception de la baddeleyite, le titane exerce dans tous ces composés une coordinence oxygénée octaédrique et la structure des TiO<sub>2</sub> ne diffère que par le mode d'association des octaèdres TiO<sub>6</sub> qui peuvent être reliés entre eux par des arêtes et/ou par des sommets. La variété métastable de type baddeleyite est obtenue sous une pression de 28 GPa. Dans cette structure, le titane exerce une coordinence sept, comparable à celle du zirconium dans ZrO<sub>2</sub>.

L'arrangement atomique des TiO<sub>2</sub> de variété anatase et TiO<sub>2</sub> (B) peut se décrire à partir d'un empilement compact cubique faces centrées de type NaCl. Les plans hexagonaux distordus constitués d'atomes de titane puis d'atomes d'oxygène sont empilés selon la direction [1 1 1].

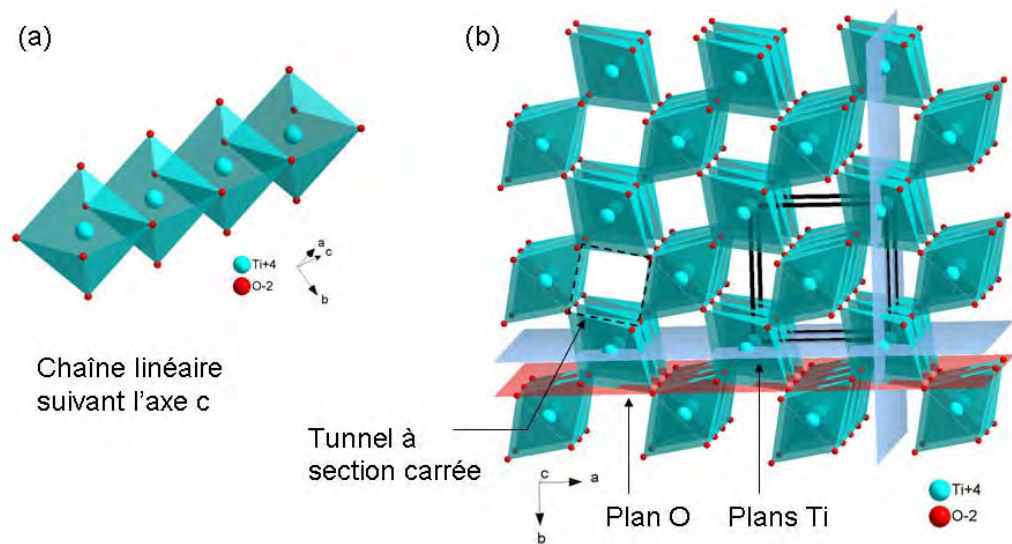
Toutefois, ces plans contiennent des lacunes (notées □) sur le réseau cationique et parfois sur le réseau anionique de sorte que la formulation générale s'écrive (Ti□<sub>1+x</sub>)(O<sub>2</sub>□<sub>x</sub>) avec x = 0 pour l'anatase et x = 0,25 pour le TiO<sub>2</sub>(B). Il est à noter que le rutile adopte une formulation (Ti□<sub>1+x</sub>)(O<sub>2</sub>□<sub>x</sub>) avec x = 0, identique à l'anatase mais dans un empilement hexagonal compact.

Ces lacunes, importantes pour les applications telles que l'électrochromisme ou le stockage électrochimique et dans lesquelles des ions peuvent venir se loger (voir §2.4), influent sur la densité massique des TiO<sub>2</sub>. Les variétés rutilés, anatase et

TiO<sub>2</sub>(B) qui seront rencontrées au cours de ce travail, sont décrites dans les paragraphes suivants.

**I.1.2 TiO<sub>2</sub> rutile**

Le rutile est, avec l'anatase, la variété la plus répandue. Sa structure peut se décomposer ainsi. Chaque octaèdre TiO<sub>6</sub> partage deux arêtes opposées avec des octaèdres adjacents pour former des chaînes se développant selon l'axe c (**Fig. I.1a**). Chaque chaîne est reliée à quatre chaînes voisines par mise en commun de sommets (**Fig. I.1b**).



**Fig. I.1 :** Structure du rutile, (a) chaîne linéaire suivant l'axe c, (b) maille faisant apparaître les plans O et les plans Ti ainsi que les tunnels de section carrée.

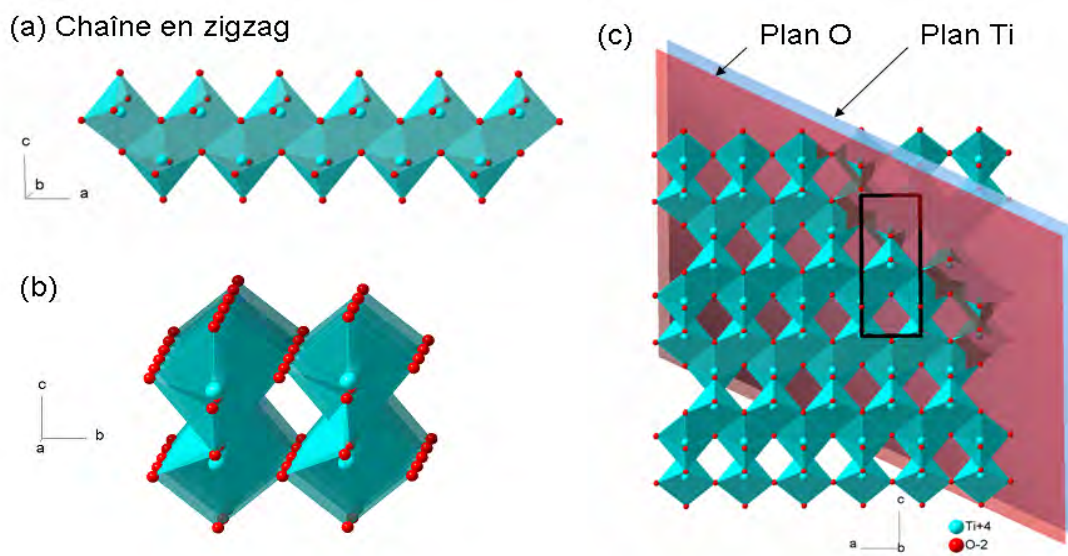
Les plans d'oxygène et les plans titane-lacune, se développant suivant les plans (100) et (010), sont séparés par une distance faible de  $d_{100} = 1,148 \text{ \AA}$ , conférant au rutile une densité massique élevée ( $d = 4,24$ ). Les lacunes sur le réseau de titane font apparaître des tunnels à section carrée selon [001].

S. Anderson [29] a montré que le TiO<sub>2</sub> rutile pouvait se transformer sous pression en TiO<sub>2</sub>(II) de densité supérieure.

I.1.3  $TiO_2$  anatase

La structure de l'anatase peut se décrire ainsi. Les octaèdres  $TiO_6$  sont reliés entre eux par des arêtes pour former une chaîne selon l'axe a, en zigzag selon l'axe c (**Fig. I.2a**). Ce type de chaîne est aussi rencontré dans la variété  $TiO_2(B)$  et dans certains titanates de sodium.

L'association des chaînes par mise en commun de sommets (selon l'axe b) constitue des blocs (**Fig. I.2b** qui s'associent selon l'axe c par mise en commun d'arêtes pour former un réseau tridimensionnel (**Fig. I.1c**).



**Fig. I.2** : Structure de l'anatase : (a) chaîne en zig-zag, (b) association suivant b de deux chaînes en zig-zag, (c) structure dans le plan [010].

Les plans d'atomes d'oxygène et les plans titane-lacune sont clairement visibles selon l'axe [11-2], ils sont séparés par une distance  $d_{11-2}$  égale à 1,166 Å supérieure à celle du rutile d'où une densité plus faible ( $d = 3,92$ ). Les lacunes dans les plans cationiques font apparaître des tunnels selon deux directions cristallographiques symétriquement identiques [100] et [010].

Par calcination entre 630 et 1050°C, l'anatase se transforme de manière irréversible en  $TiO_2$  rutile, variété thermodynamiquement plus stable [30-33]. Cette transformation de phase intervient à une température plus élevée lorsque les

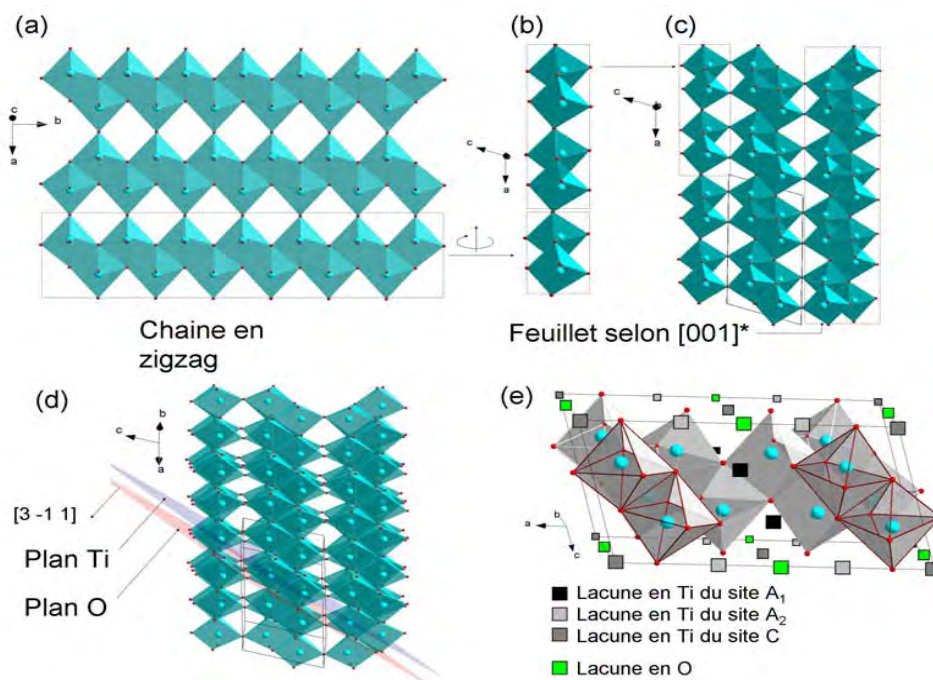


cristallites sont de grandes dimensions traduisant la compétition qui existe entre les énergies de surface et de volume [34].

**I.1.4 TiO<sub>2</sub>(B)**

Le TiO<sub>2</sub>(B) a été découvert dans la nature par Banfield et al [35]. Un modèle structural a été proposé pour la première fois par R. Marchand et al 17 en 1980 puis affiné par des méthodes théoriques [36], par diffraction des rayons X [37] et par diffraction des neutrons [38]. Il doit son nom à la structure isotype de Na<sub>0,2</sub>TiO<sub>2</sub> (Bronze).

De manière analogue à l'anatase, l'arrangement du TiO<sub>2</sub>(B) peut se décrire en 3 étapes. Les octaèdres de TiO<sub>6</sub> sont reliés entre eux par des arêtes pour former une chaîne qui se développe selon l'axe b et en zigzag selon l'axe a (**Fig. I.3a**). L'association des chaînes par mise en commun de sommets selon l'axe a est présentée sur les **Fig. I.3a** et **Fig. I.3b**. Enfin, comme représenté sur la **Fig. I.3c**, les plans (001) sont liés selon l'axe c par des arêtes et par des sommets.

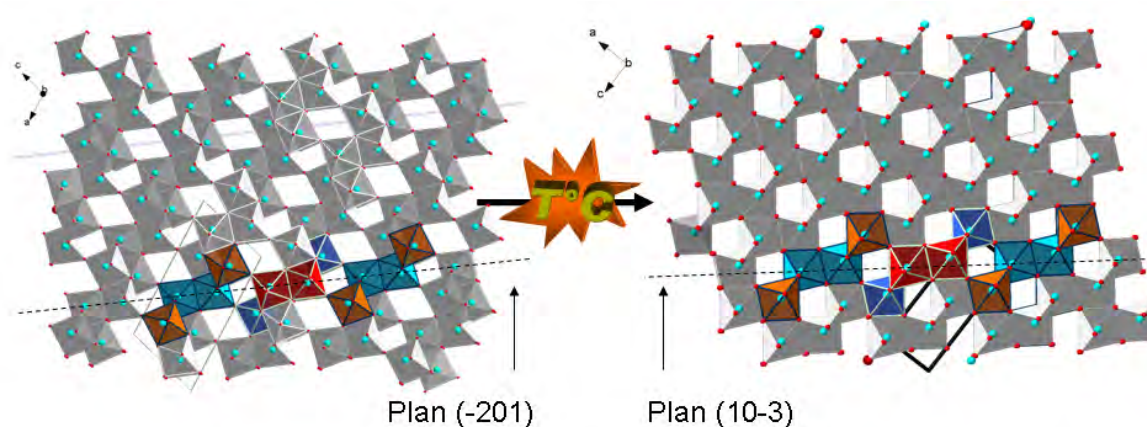


**Fig. I.3:** Structure du TiO<sub>2</sub>(B)

Selon l'axe [3 -1 1], les plans d'atomes d'oxygène (O<sub>8</sub>□) et les plans titane-lacune (Ti □) sont séparés par une distance d<sub>3-11</sub> égale à 1,154 Å légèrement plus petite que dans

le cas de l'anatase (**Fig. I.3d**). La présence de lacunes sur le réseau d'oxygène est une particularité du  $TiO_2(B)$  que l'on ne retrouve pas dans les variétés les plus communément rencontrées (rutile, anatase, brookite). Cette spécificité, à l'origine de la faible densité du  $TiO_2(B)$ , engendre la formation de tunnels dans les trois directions cristallographiques. La **Fig. I.3e** présente les lacunes en titane, baptisées  $A_1$ ,  $A_2$  et C [39], comptant respectivement pour 2, 1 et 2 lacunes par maille, les lacunes en oxygène ne comptant que pour une lacune par maille. La notation peut alors s'écrire  $(Ti_4\Box_5)(O_8\Box)$ .

La variété  $TiO_2(B)$  se condense en anatase au-dessus de  $550^\circ C$  sous pression atmosphérique [39,40]. Cette transformation implique l'élimination de lacunes anioniques et cationiques selon  $(Ti_4\Box_5)(O_8\Box) \Rightarrow (Ti_4\Box_4)(O_8)$  de sorte qu'il n'y a pas de changement de composition. Elle résulte de cisaillements cristallographiques caractérisés par un vecteur de cisaillement de direction  $[-2\ 0\ -3]_{TiO_2(B)}$ . Les plans de cisaillement sont des plans  $(-201)_{TiO_2(B)}$ . Aux plans  $(-201)$  du  $TiO_2(B)$  correspondent ainsi les plans  $(10-3)$  de l'anatase (**Fig. I.4**) [41,42].



**Fig. I.4** : Transformation du  $TiO_2(B)$  en anatase.

## I.2 Propriétés des dioxydes de titane

### I.2.1 Propriétés morphologiques et structurales

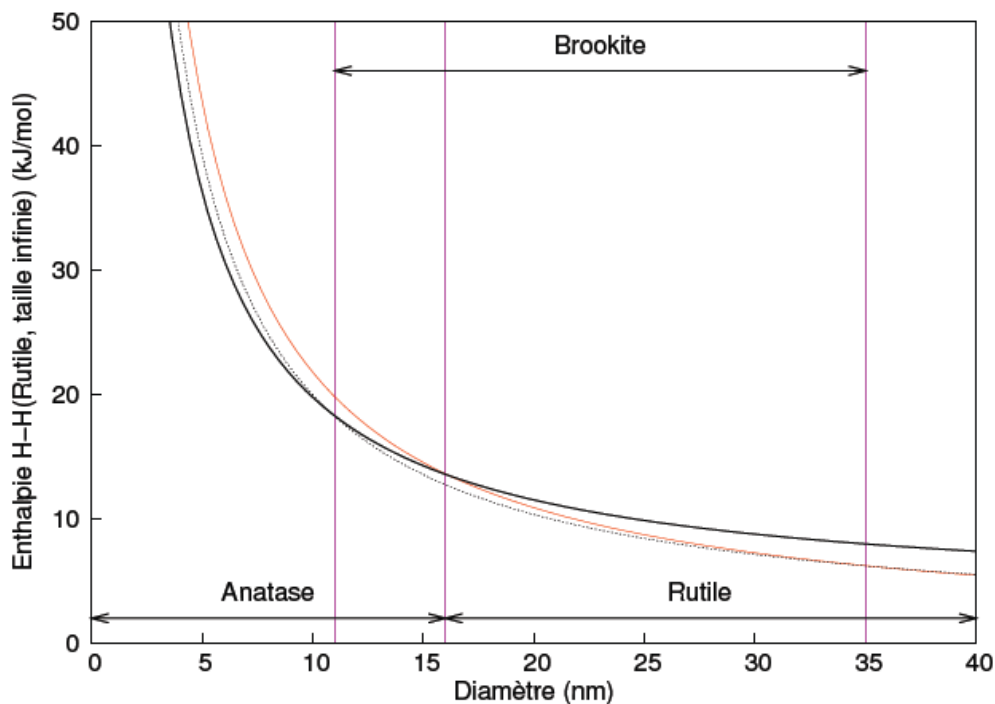
#### I.2.1.1 Stabilité des phases cristallines

Du point de vue thermodynamique, le rutile est la forme la plus stable de dioxyde de titane. La stabilité respective des deux phases rutile et anatase peut s'inverser quand les cristaux sont de taille nanométrique. Zhu et al [43] ont identifié

les domaines de stabilité des trois variétés anatase, rutile et brookite élaborées par sol-gel, en fonction de la taille des cristallites :

- L'anatase est stable pour une taille inférieure à 4,9 nm ;
- La brookite pour une taille comprise entre 4,9 et 30 nm ;
- Le rutile pour une taille supérieure à 30 nm.

Zhang et al [44] ont montré que l'anatase est plus stable que le rutile quand la taille des grains est inférieure à 14 nm. Dans les travaux effectués par Sarantopolos [45], la taille critique de la transition anatase-rutile est de 16 nm alors que la taille critique de transition de phase calculée à partir de données thermodynamiques est de 14 nm [13.10]. Les deux approches conduisent à des tailles critiques de transition très proches. Banfield et al [46] ont montré que pour des nanocristaux de taille inférieure à 11 nm, la phase anatase est stable. Entre 11 et 35 nm, la phase stable est la brookite et pour des tailles supérieures à 35 nm, le rutile est stabilisé (**Fig. I.5**).

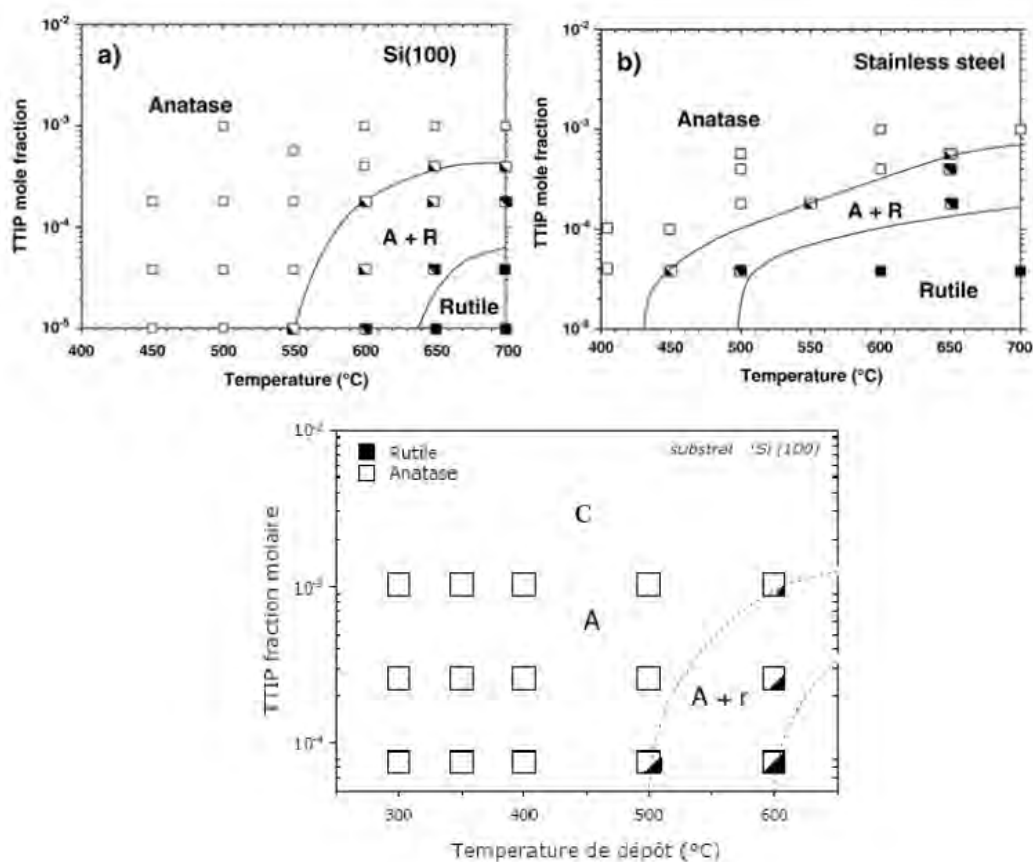


**Fig. I.5** Evolution de l'enthalpie de l'anatase (trait gras), du rutile (trait fin) et de la brookite (pointillés) en fonction de la taille des nanocristaux. Les traits verticaux correspondent à la transition brookite-anatase pour un diamètre de 11 nm, la transition anatase-rutile pour un diamètre de 16 nm et la transition brookite-rutile à 35 nm [46].

I.2.1.2 Variation des phases en fonction 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 de la technique de dépôt et du type du substrat et cela en faisant varier la fraction molaire et la température de dépôt. La figure I.6.a et I.6.c montre l'influence de la technique de dépôt sur la température de début de formation de la structure rutile (APMOCVD à 550 °C, MOCVD sous 20Torr à 500°C)

Les Fig. I.6.b et Fig. I.6.c, montrent l'influence de la nature du substrat sur la température de début de formation de la structure rutile. Et où sont illustrés 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 net sur la composition allotropique des couches minces.



**Fig. I.6** Domaines de stabilité des phases allotropiques de  $TiO_2$  en fonction de la température et de la fraction molaire : déposées sur (a) p-Si (100), (b) Inox inoxydable par (AP MOCVD [47] et sur(c) p-Si (100) par MOCVD sous 20 Torr [45].

### I.2.1.3 Influence de la taille des cristallites

La transition de phase 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 est encore un sujet d'étude. Il est établi que la transition de phase commence aux joints de grains [43]. La taille des grains de chaque côté de l'interface joue donc un rôle important.

Kim et al [48] ont étudié l'influence de la taille des cristallites sur la température de la transition anatase-rutile : plus la taille est faible, plus la température de transformation est basse. Gribb et al [49] 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 de grain 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 produire des films constitués entièrement de rutile (TiO<sub>2</sub> élaboré par un précurseur organométallique).

### I.2.1.4 Le rôle du brookite

Les travaux effectués par Sarantopolos [45] qui a utilisé la technique de dépôt 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 revanche en rutile plus rapidement que l'anatase [50] et du rutile apparaît aux environs de 550°C et se forme en quantité de plus en plus grande quand la température augmente.

Dès la formation du rutile, sa taille de grain est de l'ordre de 30 nm, 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 brookite et la taille de ses grains jouent un rôle essentiel dans la transition anatase-rutile.

Ces auteurs ont mis en évidence pour la brookite une taille de grain 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 (I.1).

$$D_c = \frac{172,55 D_a}{5,67 D_a - 169,01} \quad (I.1)$$

$D_a$  désigne la taille des grains d'anatase.

Pour ces auteurs, il en découle les conséquences suivantes :

- Quand la taille de grain de la brookite est égale à  $D_c$ , l'anatase et la brookite se transforment directement en rutile.
- Si la taille de grain 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.
- Si la taille de grain de la brookite est inférieure à  $D_c$ , la brookite se transforme en anatase qui ensuite se transforme en rutile, ou bien la brookite se transforme directement en rutile.

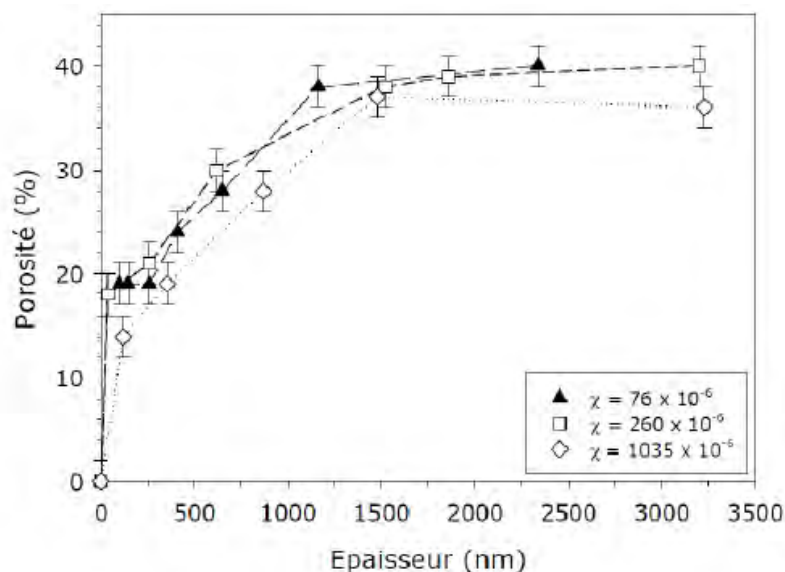
### I.2.1.5 La porosité des couches minces de TiO<sub>2</sub>

Une fois l'indice de réfraction déterminée, la porosité moyenne peut être calculée à partir de l'équation (I.2) [49] :

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

où  $n_d$  est l'indice de réfraction de l'anatase massif ( $n_d = 2,513$  [5] et  $n_d = 2.676$  pour le rutile) [50] et  $n$  est l'indice de réfraction des films.

La porosité des films augmente fortement avec l'épaisseur de la couche et elle diminue quand la fraction molaire du précurseur utilisé est plus grande. La **Fig. 1.7**) montre la variation de la porosité en fonction de l'épaisseur, pour trois fractions molaires, à 400°C. Une fraction molaire faible ( $76 \times 10^{-6}$ ) conduit à une porosité totale constante, estimée à 17%, tant que l'épaisseur n'a pas atteint 300 nm environ. Cette porosité faible et constante est à associer à la couche dense



**Fig.1.7** Effet de la fraction molaire du précurseur sur la porosité des films de  $TiO_2$  déposés à  $400^\circ C$ , 20 Torr sur Si(100), avec des fractions molaires de TTIP comprises entre 76 et  $1035 \times 10^{-6}$  [45].

Au-delà de 300 nm, la porosité augmente presque linéairement avec l'épaisseur et atteint un palier à 38% quand l'épaisseur est aux environs de 1250 nm. Puis à partir d'une épaisseur de l'ordre de 1250 nm, la porosité prend une valeur constante, de l'ordre de 39%.

### I.2.1.6 La texture

La texture est la distribution statistique des orientations des grains. C'est une caractéristique importante de la microstructure des films polycristallins qui joue un rôle essentiel dans les propriétés électriques, photocatalytiques et mécaniques. Les couches minces présentent fréquemment trois types de structure :

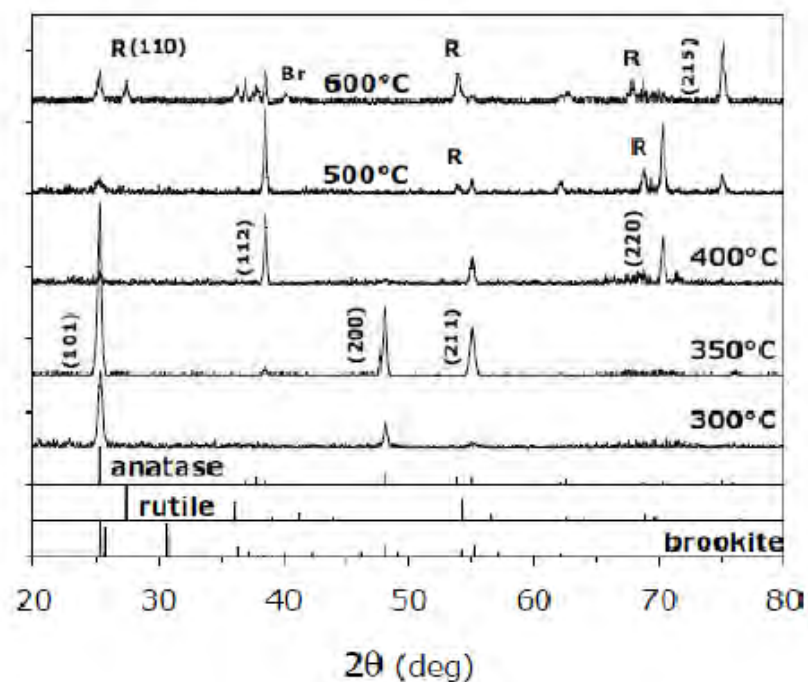
i) la texture aléatoire (randon texture) : quand les grains ne présentent pas d'orientation.

ii) la texture fibreuse (fibre texture) : caractérisée par un axe cristallographique du film perpendiculaire au support avec un degré de liberté de rotation autour de l'axe privilégié ;

iii) l'épitaxie (in-plane texture) sur des supports monocristallins : l'alignement en épitaxie fixe les trois axes du grain par rapport au substrat.

La température est un facteur essentiel dans l'apparition de la structure après un traitement de recristallisation puisqu'elle a un effet direct sur la texture des dépôts.

La **Fig.1.8** présente les diffractogrammes de dépôts élaborés à différentes températures, élaboré par MOCVD sous 20 Torr. Ces échantillons ont des épaisseurs comparables. Les couches minces préparées en dessous de 400°C ne présentent pas d'orientations préférentielles. Ce qui est dû peut être à la faible cristallisation des films. A 400°C et au-delà, les films sont bien cristallisés et les grains se développent avec des orientations préférentielles. Augmenter la température favorise l'orientation (220).

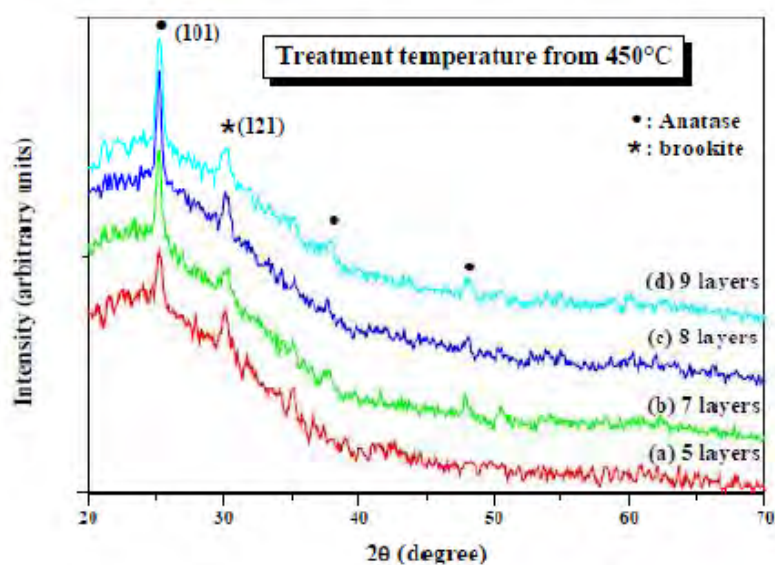


**Fig.1.8** Diffractogrammes de l'évolution de la structure et de la texture des films en fonction de la température de dépôt [45] [14].

L'épaisseur des dépôts effet avoir un effet prépondérant sur la texture des couches minces formées

Par ailleurs, toutes choses égales, l'épaisseur d'un dépôt est fixée par sa durée d'élaboration. Il revient donc au même d'étudier l'influence de la durée d'élaboration ou celle de l'épaisseur. Les diffractogrammes de dépôts de  $TiO_2$  d'épaisseurs variées sont présentés sur la **Fig. 1.9**.





**Fig. 1.9** Diffractogrammes des films d'épaisseur variable sur supports de verre recuit à 450 °C [52].

### I.2.2 Propriétés optiques des couches minces de $TiO_2$

Les bonnes propriétés optiques du dioxyde de titane  $TiO_2$  sont dues d'une part à son indice optique élevé ( $n = 2,70$  à  $\lambda = 590$  nm pour le rutile) et d'autre part de sa transparence dans le visible. Le  $TiO_2$  en couches minces est présent dans la plupart des traitements optiques, que ce soit des antireflets pour les verres ophtalmiques ou des filtres interférentiels pour les applications en télécommunication optique.

La diminution de la porosité avec la température de recuit, à été confirmée par les travaux de Negishi et Takeuchi [53]. En utilisant le polyéthylène glycol comme catalyseur, ils ont constaté que La température du traitement thermique contrôle également la taille des pores ainsi que la taille des cristaux de  $TiO_2$ .

WU et al. [54] ont montré que la taille des pores de  $TiO_2$  diminue avec l'augmentation de la température de recuit. Ils attribuent ce phénomène à la transition de phase de l'anatase vers le rutile. Comme la surface du  $TiO_2$  présente des propriétés de photocatalyse en présence d'ultraviolets. Cette dernière est très intéressante pour des applications industrielles : piles solaires, miroirs anti-buée, autonettoyants, purification de l'eau [55].

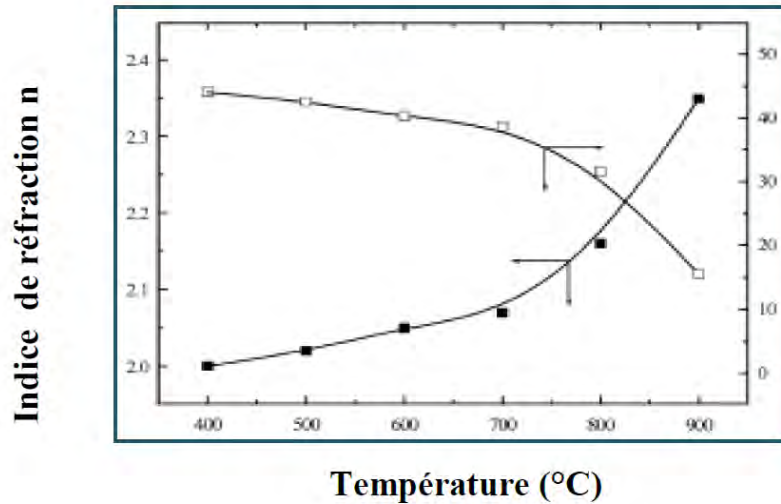


Fig. 1.10 Evolution de l'indice de réfraction et de porosité des couches minces de  $TiO_2$  en fonction de la température [54].

### I.2.3 Propriétés électroniques

#### I.2.3.1. Structure électronique

Le  $TiO_2$  peut être considéré soit comme un semi-conducteur de type n à large bande interdite, soit comme un oxyde à band gap étroit. Il possède une bande interdite légèrement supérieure à 3eV [56]. Dans son état stoechiométrique, les états occupés dérivent principalement des atomes d'oxygène; les états libres dérivent des atomes de Ti. Une fois réduit, le matériau contient des lacunes d'oxygène.

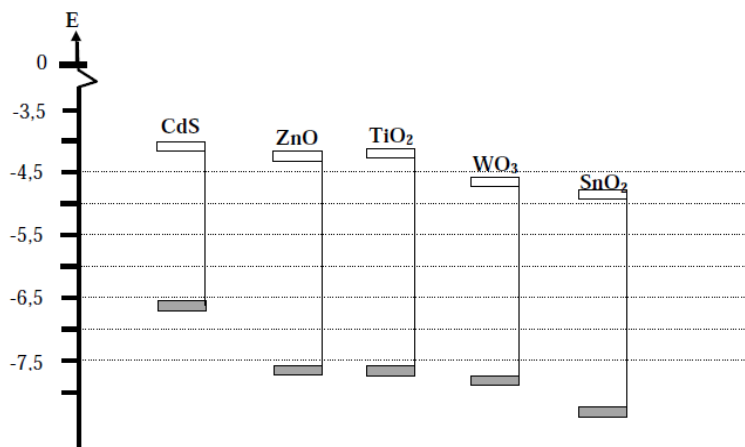


Fig. 1.10 Position des bandes de valence et de conduction de quelques semi-conducteurs [57].

### I.2.3.2 Propriétés semi-conductrices du TiO<sub>2</sub>

Le tableau suivant donne quelques propriétés semi-conductrices du TiO<sub>2</sub> rutile déposé par pulvérisation réactive sous différentes températures en utilisant des vapeurs H<sub>2</sub>O [58].

Température dépôt °C	Type de porteur	n (cm <sup>-3</sup> )	n (cm <sup>-3</sup> )	μ (cm <sup>2</sup> /Vs)
600	n	2.10 <sup>18</sup>	0,29	13
650	n	2,5. 10 <sup>18</sup>	3	0,7

**Tab. I.2.** Propriétés semi-conductrices du TiO<sub>2</sub> rutile déposé par pulvérisation réactive [51].

Les principaux facteurs influençant la conduction électrique sont d'une part la concentration et le type des impuretés incorporées dans TiO<sub>2</sub>, des défauts structurelles et d'autre part la morphologie des couches minces.

### I.2.3.3 Types de défauts et leurs mobilités

Comme tout cristal, le TiO<sub>2</sub> peut être pollué par des impuretés, principalement le calcium. Ce dernier perturbe la reconstruction des surfaces terminales. Cependant ce sont les défauts intrinsèques du TiO<sub>2</sub> qui sont les plus intéressants pour comprendre ses propriétés. Ils se retrouvent aussi bien en surface que dans le volume et sont généralement créés lors d'un chauffage à haute température du cristal ( $T > 850\text{K}$ ) [59]. On en rencontre plusieurs types : lacunes d'oxygène, atomes de titane interstitiels, défauts linéaires ou même plans de cisaillement.

Les lacunes d'oxygène perturbent fortement les propriétés électroniques. En diminuant le band gap, elles donnent au cristal une couleur bleutée, dont l'intensité dépend de leur concentration dans le bulk. Pour cette raison, ils ont été nommés par F-centers, où F vient de l'allemand Farbe.

On observe que les atomes, tant d'oxygène que de titane, peuvent se déplacer dans le solide et à sa surface :

- Atomes d'oxygène : lorsqu'un atome est voisin immédiat d'une lacune d'oxygène, il peut se déplacer sur ce site libre. A son tour, un nouvel atome

peut agir de même, et ainsi de suite. La mobilité des atomes d'oxygène peut donc être vue comme une migration des lacunes [49].

- Atomes de titane : dans le cas de la structure cristallographique rutile, les atomes de titane ont été observés migrant préférentiellement selon la direction [001] sous la forme de Ti interstitiels.

Autant qu'il est possible de réduire le cristal, il est envisageable, dans une certaine mesure, de le "réparer", c'est-à-dire de le réoxyder afin de rétablir la stoechiométrie d'origine. Ceci se fait sous atmosphère d'oxygène à température moyenne. Cependant, si la concentration de défauts est trop importante, la structure du cristal devient tellement perturbée que ceci devient impossible [60].

### I.2.4 Propriétés Optiques

La plupart des techniques d'élaboration des couches minces ont été utilisées pour préparer des films de TiO<sub>2</sub> de qualité supérieur pour des applications optiques : sol-gel (spin coating,...), évaporation sous faisceau d'électron, pulvérisation réactive, CVD (PECVD, MOCVD....),...

Les points communs des films élaborés pour les applications optiques est leur haute densité et leur faible cristallinité.

Ces films peuvent être obtenus à basses températures, ils sont transparents dans un large domaine de longueur d'ondes et ne présentent pas de pertes optiques. L'utilisation de sources moléculaires organométalliques conduit à une contamination importante en carbone, les indices optiques (n, k) et donc la qualité optique s'en trouve modifiée.

Pour éviter cette contamination ; il faut employer des gaz réactifs comme l'oxygène (source d'oxygène) effectué un dépôt à haute température.

Les différentes variétés de dioxyde de titane ont un indice de réfraction n élevé dans le visible. Il résulte, par relation de causalité donnée par la relation de Kramer-Konig, d'une forte absorption dans l'UV. La relation empirique de Gladstone-Dale relie n à la densité massique  $\rho$  du TiO<sub>2</sub> selon l'équation :

$$n = 1 + 0,4\rho \quad (I-3)$$

La variété rutile possède ainsi un indice de réfraction n proche de 2,66 plus élevé que celui de la variété anatase ( $n \approx 2,54$ ). Cette dépendance vis-à-vis de la

densité massique est liée à la densité de sites d'absorption qui est plus importante dans les variétés denses.

De par son indice de diffusion élevé dans le visible, le dioxyde de titane est le pigment blanc le plus utilisé. Avec une production annuelle de 4,5 à 5 millions de tonnes, le marché se divise en trois secteurs d'activité : pigments de peinture (59%), charges de papiers (13%), résines et fibres de plastique (20%). Grâce à son absorption importante dans l'UV, le dioxyde de titane est aussi abondamment utilisé dans les crèmes solaires comme absorbeur UV.

### I.3 Les applications de dioxyde de titane

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

#### I.3.1 Systèmes photocatalytiques

Sous l'influence des travaux de Fujishima et Honda [61], durant les années 70, sur le comportement photo-électrochimique d'oxydes métalliques à large bande gap et après les travaux de Frank et Bard [62] portant sur la décomposition de cyanure dans l'eau, la technologie photocatalytique a connu vraiment un grand essor.

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

$TiO_2$  dans les deux structures anatase et rutile est très utilisé en photocatalyse hétérogène car il est très stable, non toxique, efficace, peu coûteux et ne libère pas de métaux lourds, ce qui permet son utilisation à l'échelle industrielle.

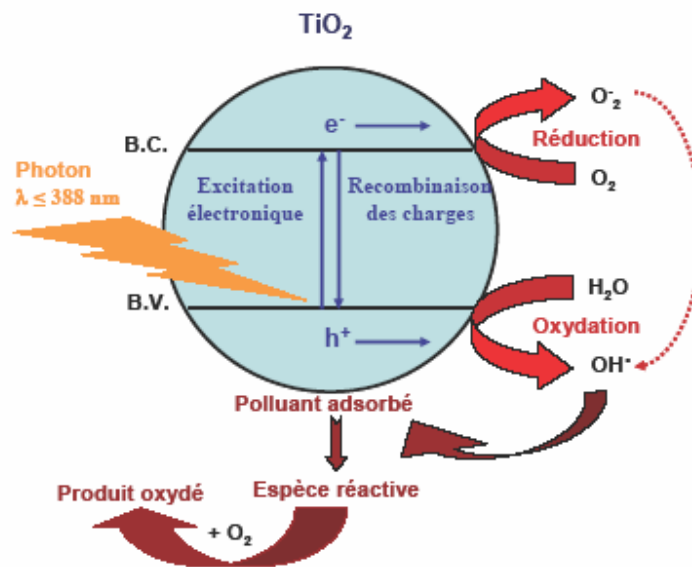
Dans le domaine de la photochimie, le dioxyde de titane permet l'initiation de réactions telles que la photolyse de l'eau, la photo-oxydation d'oxyde d'azote [63] et la purification d'effluents liquides et gazeux [64,65]. Ces phénomènes sont basés sur l'opération photocatalytique qui est initiée par l'absorption de photons par le matériau semi-conducteur (C'est la seule différence avec un procédé de catalyse

hétérogène classique activé par élévation thermique). L'absorption d'un photon d'énergie supérieure à la largeur de la bande interdite séparant la bande de valence de la bande de conduction du matériau induit la promotion d'un électron de valence à la bande de conduction et la formation d'un trou positif sur la bande de valence. La formation de paires électron/trou ( $e^- / h^+$ ) à la surface du semi-conducteur est à l'origine de son activité photocatalytique où ces paires réagissent avec les molécules adsorbées en surface du grain de TiO<sub>2</sub>. Les électrons générés par l'excitation lumineuse peuvent réduire un accepteur d'électrons (oxydant) et les trous peuvent oxyder un donneur d'électrons (réducteur), ce que permet l'initiation des réactions d'oxydoréduction menant à la formation d'espèces radicalaires très réactives comme les groupes hydroxyles et les super oxydes [66,67]. Donc ces espèces avec l'oxydation directe par les trous et la réduction par les électrons libres de la bande de conduction sont responsables de l'élimination des polluants. La **Fig. 1.10** résume les phénomènes se produisant lors de l'excitation lumineuse d'un semi-conducteur, en l'occurrence TiO<sub>2</sub>.

L'anatase et le rutile sont utilisés en photocatalyse, l'anatase restant la forme la plus active pour cette application. Certains auteurs ont suggéré que cette augmentation de l'activité photocatalytique était liée au niveau de Fermi un peu plus élevé, à une capacité d'adsorption de l'oxygène plus faible et à un plus fort degré d'hydroxylation (nombre d'ions hydroxyles adsorbés en surface) de l'anatase par rapport au rutile [68]. D'autres auteurs ont suggéré que la taille des grains de l'anatase est petite par rapport au rutile, donc une surface spécifique grande [69]. De plus, des études ont montré que l'activité de mélanges rutile/anatase était parfois supérieure à des photocatalyseurs purs rutile ou anatase [63].

En l'absence d'accepteur et de donneur d'électrons appropriés, on assiste alors à la recombinaison trou/électron. Cette réaction est très rapide, de l'ordre de la picoseconde, ce qui explique l'importance de l'eau et de l'oxygène dans le processus photocatalytique. La recombinaison trou/électron est donc le facteur qui limite l'efficacité de cette méthode car il a été montré que la probabilité de recombinaison est d'environ 99,9%, alors pour s'affranchir de ce problème on a recours à utiliser des dopants qui fonctionnent comme accepteurs des électrons [70]. Des matériaux pouvant fonctionner dans le visible sont plus souhaitables en terme d'utilisation de la lumière naturelle. En effet, seulement 5% de la lumière solaire est utilisée dans le cas de l'anatase. Pour cette raison, le dopage de TiO<sub>2</sub> anatase a été étudié pour

déplacer son gap dans le visible [71]. Toutefois, il apparaît qu'elle n'est industriellement rentable qu'à partir du moment où le catalyseur est supporté, en évitant ainsi des étapes supplémentaires pour la récupération du photocatalyseur dans le traitement d'effluents liquides, car l'utilisation du  $TiO_2$  en suspension dans l'eau pose deux problèmes majeurs : la séparation du catalyseur de l'eau traitée et le recyclage du  $TiO_2$ . En effet, le coût induit par la séparation et la filtration rend le procédé difficilement rentable à grande échelle.



**Fig. 1.10** Représentation de la création des porteurs excités dans une particule de semi-conducteur.

### I.3.2 Les phénomènes "super-hydrophilie"

Il existe un phénomène appelé "super-hydrophilie" qui a été mis en évidence sur  $TiO_2$ . Lorsque l'angle de contact devient proche de zéro, la surface du matériau ne retient plus l'eau et on parle de "super-hydrophilie". Cependant, ces surfaces ne conservent pas ce caractère hydrophile très longtemps. Or, quand la surface du  $TiO_2$  est exposée à un rayonnement UV, l'angle de contact avec l'eau diminue graduellement.

Après une exposition suffisamment longue à la lumière, la surface devient "super-hydrophile". Ce caractère particulier peut être obtenu pendant un ou deux

jours. Ce type de photocatalyseur est le seul connu possédant une propriété super hydrophile semi permanente.

Shu Song et al [72] interprètent le phénomène par la rugosité de la surface, car cela induit à la création des petits trous entre les nanoparticules, ce qui conduit les gouttes de l'eau à se répandre sur la surface, vu aux effets des phénomènes capillaires. Tandis que M. Takeuchi et al [73] suggèrent qu'il s'agit de la présence des vacants d'oxygène (dans leur travail les sites d'oxygène non occupés sont créés par bombardement ionique) qui agissent comme des centres de recombinaison réduisant l'élément de titane de l'état  $Ti^{+4}$  à l'état  $Ti^{+3}$ .

Ce résultat est compatible avec les travaux de Sunil Dutta Sharma et al [74]. Dans certaines conditions, on peut améliorer le phénomène "super-hydrophilie" par l'exploitation de ces paramètres et en même temps sans oublier l'effet photocatalytique et les groupes hydroxyles (sous illumination UV) et surtout les dopants.

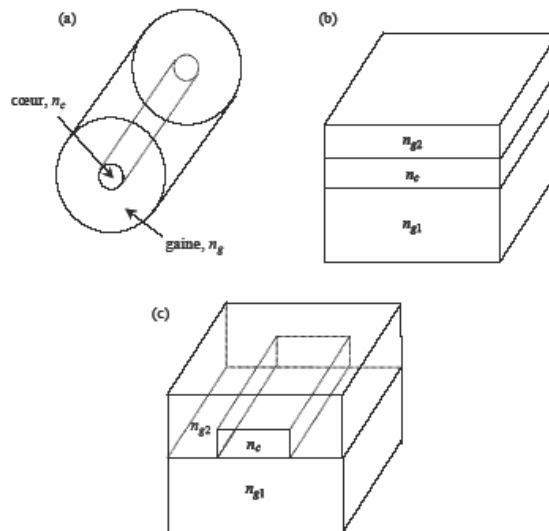
### I.3.3 Les guides d'ondes

L'optique intégrée, et plus particulièrement la fabrication de guides d'ondes actifs, constitue l'un des plus grands champs d'application des couches minces (surtout dopées terre rare). Le fort confinement de la lumière dans les guides permet d'atteindre de fortes intensités lumineuses et d'accroître ainsi l'efficacité d'interaction entre les ions actifs et les photons de pompe.

Le principe du guidage optique est de contraindre un champ électromagnétique à se propager dans une direction bien précise tout en gardant ce champ confiné dans un espace restreint [75]. Pour cela, on utilise le fait qu'il peut y avoir réflexion totale du champ électromagnétique à l'interface entre deux milieux d'indices différents. Par exemple, dans une fibre optique la lumière se propage dans le cœur de la fibre d'indice  $n_c$ . Ce milieu de coeur est entouré d'un autre milieu que l'on appelle gaine (d'indice  $n_g < n_c$ ) de telle sorte que la lumière soit en condition de réflexion totale à l'interface entre les deux milieux (**Fig. 1.11a**).

Ce concept a été transposé à l'optique intégrée : on obtient un confinement du champ dans une direction avec un guide plan (figure 6b) et dans deux directions avec un guide confiné (**Fig. 1.11c**).





**Fig. 1.11** Schéma d'une fibre optique (a), d'un guide plan (b) et d'un guide confiné (c).

### I.3.4 Les cellules électrochromes :

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

Il convient donc de développer des dispositifs dynamiques, dont la sélectivité optique pourra être modulée à volonté par l'utilisateur en fonction des conditions climatiques où les dispositifs électrochromes [76] s'avèrent être les plus efficaces en terme d'économie d'énergie.

Un matériau électrochrome a la possibilité de moduler sa réponse optique en transmission ou en réflexion sous l'action d'un courant ou d'un potentiel électrique. Les dispositifs électrochrome sont constitués d'un empilement de couches minces

dont la structure s'apparente à celle d'un accumulateur électrochimique. Cet empilement est composé de cinq couches minces **Fig. 1.12**) :

- 1) TCE: une électrode conductrice électronique transparente.
- 2) EC : Une couche électrochrome, à conduction mixte (électronique et ionique), à base d'un oxyde métallique comme le Ti<sub>2</sub>.
- 3) CI : Un conducteur ionique, isolant électronique.
- 4) CE : Une couche électrochrome à conduction mixte, appelée contre-électrode ou couche accumulatrice d'ions.
- 5) TCE : une électrode conductrice électronique transparente.

Lorsqu'on applique un potentiel électrique aux bornes de cet empilement, les électrons migrent d'une couche électrochrome à l'autre via les couches conductrices transparentes et le circuit électrique extérieur. Les ions mobiles (Li<sup>+</sup>, H<sup>+</sup> ou Na<sup>+</sup>) sont insérés dans une des couches électrochrome lors de l'assemblage du dispositif et migrent, sous l'influence du potentiel appliqué, d'une couche électrochrome à l'autre via le conducteur ionique menant à la coloration de la couche (la décoloration dans le cas de la désinsertion). Donc, la variation de la réponse optique est fonction de l'état de charge et modifiable réversiblement en fonction de la tension appliquée. La réaction d'oxydo-réduction, expliquant le mécanisme de coloration/décoloration, s'écrit selon l'équation suivante [77]:



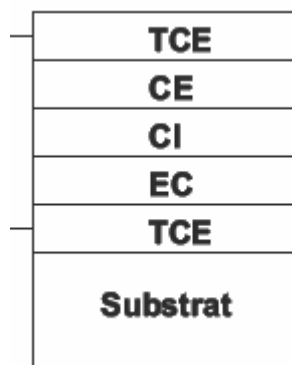
Incolore

Bleu

Les propriétés des matériaux électrochromes dépendent des paramètres suivants [78] : nombre des sites d'insertions actifs, l'épaisseur du film (électrode), la porosité, la taille des grains, la nature de la phase (l'anatase pour le TiO<sub>2</sub>), le taux de cristallinité et même le teneur en eau. Ces différents paramètres sont contrôlés par les conditions d'élaboration des matériaux.

Les systèmes électrochromes ont la particularité, dans l'état coloré, de conserver leur coloration lorsqu'aucune sollicitation électrique n'est fournie. Cet

effet mémoire constitue un avantage majeur par rapport à d'autres dispositifs qui nécessitent une alimentation électrique permanente (dispositifs à cristaux liquides).



**Fig. I.12** Schéma d'un dispositif électrochrome.

### I.3.5 Les cellules solaires à colorant :

Depuis les travaux de Grätzel en 1980 [79], le domaine des cellules solaires à colorant (DSCs) a attiré un grand intérêt, résultant de leur faible prix de revient, la compatibilité avec l'environnement et la haute efficacité photovoltaïque en comparaison avec les cellules solaires de silicium [80].

L'absorption de la lumière est assurée par une mono-couche de colorant adsorbé chimiquement à la surface du semi-conducteur. Après avoir été excité par l'absorption d'un photon de lumière, un colorant de propriétés bien choisies, généralement un complexe organique [81], peut transférer un électron au semi-conducteur (injection). Le champ régnant au sein du matériau permet l'extraction de cet électron. La charge positive est transférée au colorant du médiateur (redox) présent dans la solution dont est remplie la cellule (interception) et est par son intermédiaire acheminée à la contre-electrode. Par ce dernier transfert d'électron, qui voit le médiateur retourner à l'état réduit, le circuit est bouclé (**Fig. I.12**).

La phase anatase de TiO<sub>2</sub>, dont la structure nanocristalline, poreuse et la taille de grains la plus petite constitue la meilleure photo-électrode dans les matériaux DSCs, car cette structure possède une surface spécifique importante, ce qui permet d'adsorber une grande quantité du colorant [82].

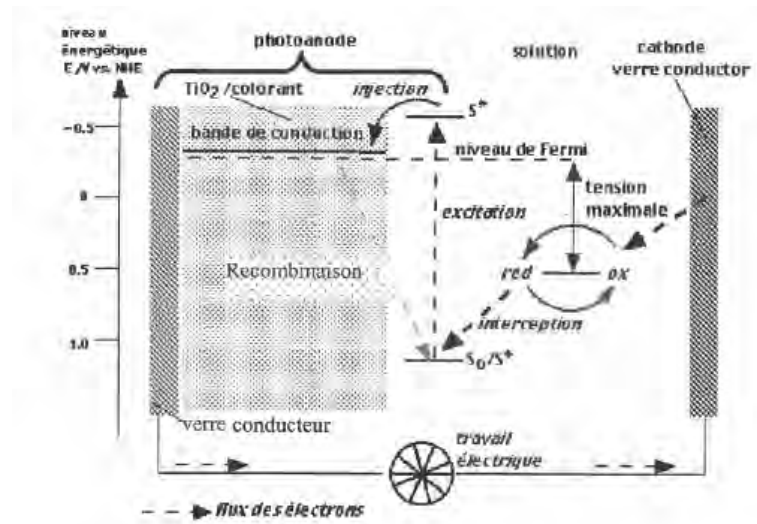


Fig. I.12 Schéma énergétique de la cellule solaire à colorant.

# CHAPITRE I I

# Chapitre II

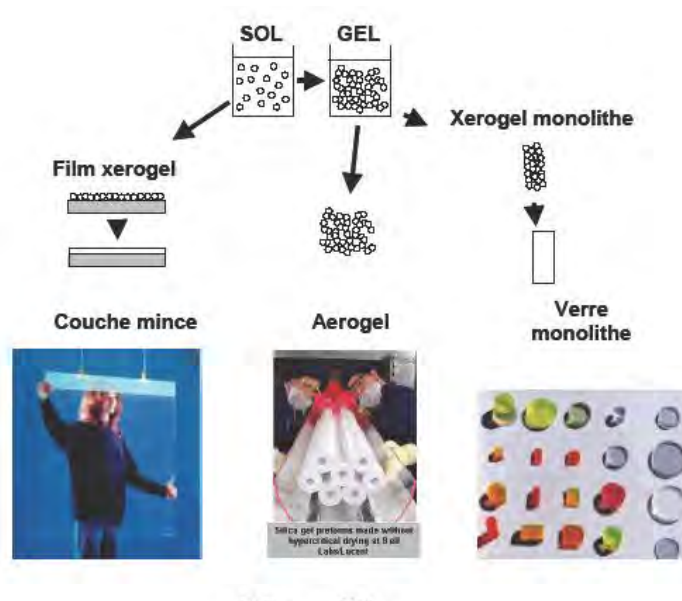
## Procédure et techniques Expérimentales

### II.1. Généralité sur la méthode Sol-Gel :

Dans cette partie, nous allons décrire le principe de base qui a servi à l'élaboration de nos échantillons à savoir la voie dite « Sol-Gel » des couches minces de l'oxyde de titane dopé suivi d'un rappel exhaustif de la technique de dépôt dip-coating grâce à laquelle nous avons pu déposer nos couches minces.

#### II.1.1. Introduction

Le procédé Sol-Gel est apparu un peu avant le 20<sup>ème</sup> siècle comme une nouvelle méthode de synthèse chimique du verre. Il permet, par simple polymérisation de précurseurs moléculaires en solution, d'obtenir des matériaux vitreux sans passer par l'étape de fusion des matières premières à haute température. Ce procédé a été élargi à divers matériaux non vitreux. Il est particulièrement bien adapté à la réalisation de revêtements tels que des couches minces d'oxydes [83], les monolithes et les fibres (**Fig. II.1**). Ce procédé présente les avantages d'être peu coûteux, de pouvoir contrôler parfaitement la stœchiométrie et de conférer une grande pureté au matériau réalisé [84]. Il donne aussi la possibilité de réaliser des couches minces d'oxydes minéraux à basse température sur des supports sensibles à la chaleur, de déposer des couches minces sur les deux faces du support en une seule opération, ou des multi-composants en une seule opération. On peut déposer aussi les couches sur des grandes surfaces aussi bien que sur des petites surfaces, et on peut fabriquer sur mesure leur microstructure.



**Fig. II.1** Les possibilités de la voie chimique Sol-Gel.

Le principe de base du procédé Sol-Gel consiste à réaliser une solution stable (le Sol) contenant les précurseurs moléculaires et d'initier des réactions d'hydrolyse-condensation afin de rigidifier une structure en trois dimensions (le Gel) au sein de laquelle réside le solvant initial [85].

### II.1.2. Les différentes étapes des procédés Sol-Gel

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

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

### II.1.3. Préparation de la solution de déposition

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

### II.1.3.1. Mécanismes réactionnels

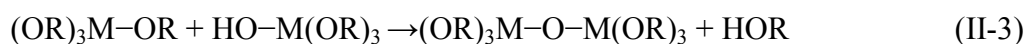
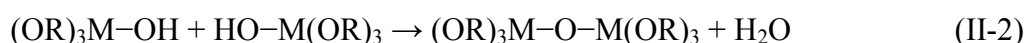
Par la voie organométallique, la synthèse est effectuée à partir d'alcoxydes qui sont des précurseurs organométalliques, de formule  $M(OR)_n$  où M est un métal et R un groupement organique alkyle de formule  $C_nH_{2n+1}$ . Un des intérêts de cette voie est que ces précurseurs existent pour un grand nombre de métaux et non-métaux. Ils sont soit liquides, soit solides. Dans ce dernier cas les précurseurs sont pour la plupart solubles dans des solvants courants. Les réactions chimiques à la base du procédé sont déclenchées lorsque les précurseurs sont mis en présence d'eau. En premier lieu intervient l'hydrolyse des groupements alkyles en présence de l'acide comme catalyseur [86], puis vient la condensation (polymérisation) des produits hydrolysés conduisant à la gélification du système :

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



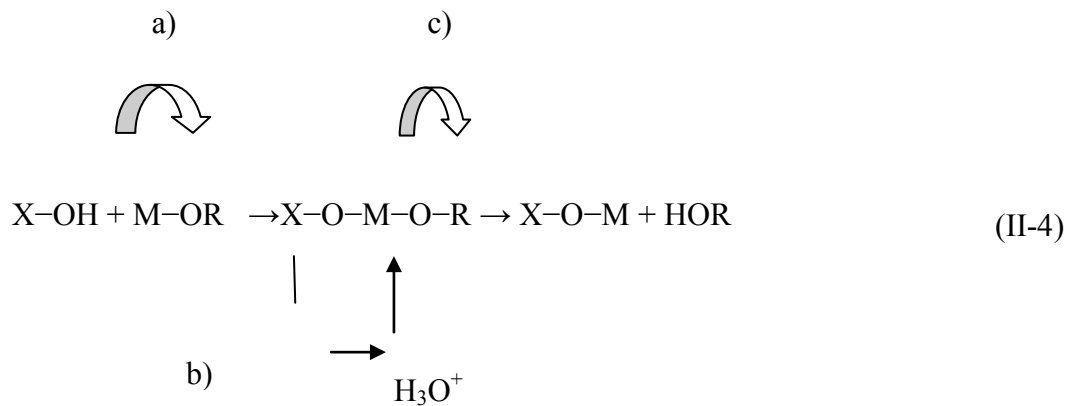
En fonction de la quantité d'eau présente dans la solution et de la présence d'éventuels catalyseurs, la réaction d'hydrolyse peut se poursuivre jusqu'au remplacement de tous les groupes OR par des groupes OH. L'alcoxyde peut également rester partiellement hydrolysé.

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





Si la condensation produit une molécule d'eau, cette réaction est appelée oxolation ; si elle produit une molécule d'alcool, elle est appelée alcoxolation. Les réactions élémentaires qui sont à l'origine de l'hydrolyse et de la condensation sont dans la plupart des cas des mécanismes de substitution nucléophile qui suivent le schéma décrit sur la **Fig. II.2**: (a) dans un premier temps, l'oxygène nucléophile de la molécule XOH se lie au métal de la molécule MOR (addition nucléophile); (b) puis il s'opère un transfert de proton  $H^+$  dans l'état de transition de l'oxygène nucléophile jusqu'à l'oxygène du groupe MOR; (c) enfin le groupe HOR « protoné » ainsi formé quitte l'état moléculaire de transition et le monomère XOM est formé. Donc, Si X est un atome de métal, la réaction est une condensation, et si X est un proton  $H^+$  la réaction est une hydrolyse.



**Fig. II.3** Réaction de substitution nucléophile.

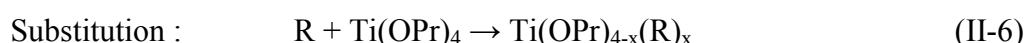
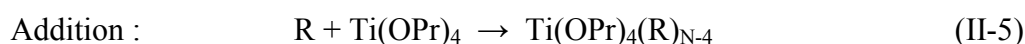
Les monomères formés par les premières réactions d'hydrolyse et de condensation vont à nouveau subir d'autres réactions successives d'hydrolyse et de condensation (réactions de polycondensation). Ce processus réactionnel aboutit finalement à la formation de polymères inorganiques, autrement dit chaque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

### II.1.3.2 Stabilisation du Sol

En l'absence de précaution particulière, les alkoxydes de titane réagissent directement avec les molécules d'eau pour former un précipité blanchâtre incompatible avec la formation de couches minces optiques. La structure du composé final va donc dépendre de la manière dont on peut contrôler les taux de réactions d'hydrolyse et de condensation. Le tétra-isopropyl- orthotitanate (iosopropoxide de titane) ou bien le TIPT est un des précurseurs alkoxydes de titane les plus

employés pour le dépôt de couches minces de TiO<sub>2</sub>. La stabilisation de ce précurseur très réactif se fait principalement par deux méthodes : l'emploi d'additifs chimiques et l'introduction de catalyseurs :

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



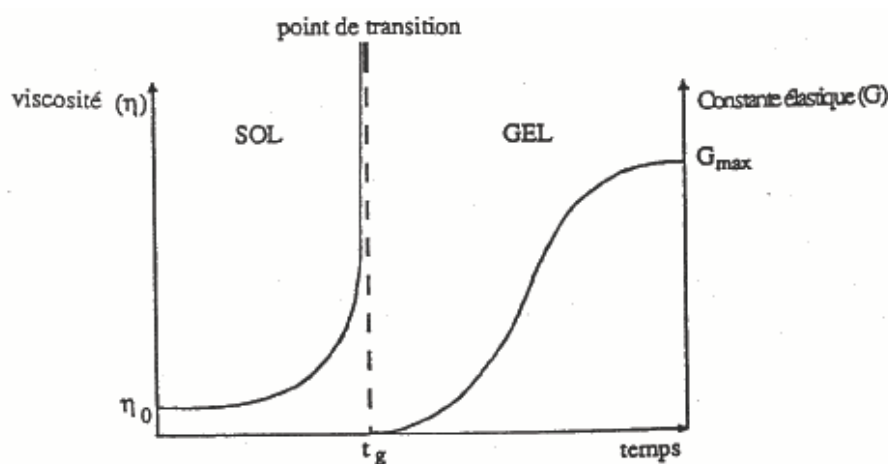
Ces réactifs, en se substituant à des groupements alkoxy hydrolysables ou en saturant la coordination du titane, permettent de réduire la fonctionnalité de l'alkoxyde. Les cinétiques des réactions d'hydrolyse et de condensation dépendent alors de la stabilité des composés formés à partir des additifs chimiques introduits. Deux grandes familles d'additifs chimiques se distinguent. D'une part, les ligands hydrolysables qui sont éliminés par hydrolyse quand les autres ligands (plus réactifs) ont été éliminés. Par exemple, l'acide acétique est un très bon stabilisateur pour le TIPT [87]. Durant l'hydrolyse, les groupes propoxy OPr sont hydrolysés préférentiellement, tandis que les ligands acétates restent liés au titane durant la quasi-totalité du processus de densification. D'autre part, les ligands non hydrolysables : ils ne peuvent être éliminés que par pyrolyse lors du traitement thermique final. L'acétylacétone (acac) est un bon agent de stabilisation du TIPT.

- Introduction de catalyseurs acides : L'introduction d'acides dans la solution est un moyen efficace de contrôle des réactions d'hydrolyse et de condensation. Les acides permettent de « protoner » les groupes alkoxy, accélérant ainsi les cinétiques de réactions en supprimant la nécessité d'avoir un transfert de proton dans l'état de transition (mécanisme b) de la **Fig. II.3**).

### II.1.3.3 la transition Sol-Gel

Le schéma généralement adopté pour la gélification est celui de chaînes polymériques en croissance qui se rassemblent par condensation et forment des amas. Au cours de l'avancement des réactions d'hydrolyse et de condensation, des amas polymériques, dont la taille croît avec le temps,

sont créés. Lorsque l'un de ces amas atteint une dimension infinie (c'est à dire de façon pratique la taille du récipient), la viscosité devient également infinie : c'est le point de transition Sol-Gel. A partir de cet instant, l'amas infini appelé «fraction gel » continue à grossir en incorporant les groupements polymériques les plus petits. Lorsque toutes les liaisons ont été utilisées, le gel est formé. D'un point de vue macroscopique, la transition peut être suivie par le comportement mécanique de la solution. Elle se traduit alors par la divergence de la viscosité de la solution et d'une croissance de la constante élastique en phase gel  $G$  (ou module de Coulomb) [88] [84] [63]. L'évolution de la viscosité d'un sol et celle de son module de Coulomb sont ainsi présentés schématiquement sur la **Fig. II.4** 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 [89]. Leurs éliminations se fait par évaporation.



**Fig. II.4** 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.

#### II.1.4 L'influence de différents paramètres sur la couche mince de $TiO_2$

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

- Résistance de viscosité.
- Force de gravité.

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

Dans la théorie précédente, l'influence de l'évaporation est négligée. En réalité, la couche s'amincit à cause de l'évaporation en sortant du bain de déposition. Cet amincissement augmente la concentration du sol. D'autre part, il y a aussi l'influence des espèces inorganiques entraînées dans la couche. Ces espèces se concentrent par évaporation en sortant du bain. Elle se concentre encore durant la dernière étape du processus de déposition grâce à la pression capillaire  $C_p$  causée par le recul du ménisque vapeur-liquide à l'intérieur du pore.

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

où  $\theta$  est l'angle de contact du ménisque de recul,  $r$  est la taille du pore et  $\gamma$  est la tension superficielle de l'interface vapeur-liquide.

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

#### II.1.4.1 Paramètres influant sur la microstructure de la couche

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

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

Une augmentation dans la vitesse de retrait mène à l'augmentation de l'épaisseur de la couche déposée. Du fait que l'évaporation ait lieu à la surface extérieure de la couche, plus une couche est épaisse, plus le temps de séchage, le temps de vieillissement ainsi que le temps pour ordonner les sols répulsifs.

Une autre conséquence est de faire apparaître une force de cisaillement aux environs de la ligne de séchage qui aligne les particules mutuellement répulsives dans les plans à empilement maximum orientés parallèlement à la surface du substrat.

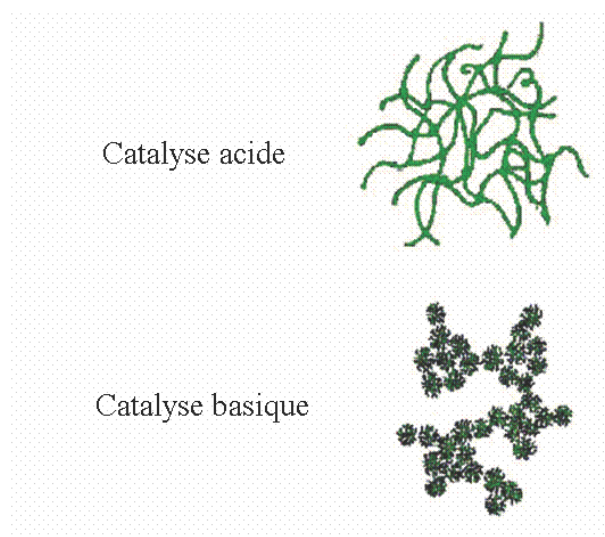
Un temps de séchage plus long favorise le processus de réarrangement des particules répulsives tandis que, pour des sols réactifs, il cause le raidissement de la structure, menant à une structure plus poreuse. Dans les deux cas, la vitesse de retrait peut être mise à profit pour ajuster la porosité de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

#### II.1.4.2 Paramètres influant sur la cinétique des réactions

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

- La température : C'est le premier paramètre à considérer qui intervient dans toute réaction chimique. Elle a une influence sur les vitesses d'hydrolyse et de condensation dès la préparation du sol, puis pendant le vieillissement ou le stockage. Evidemment, plus elle est élevée, plus les réactions sont rapides.
- Le choix de l'alcoxyde et de sa concentration : Ce choix se fait en fonction de la réactivité de l'alcoxyde, et du type d'échantillon que l'on veut élaborer. Quant à la concentration dans le sol, elle est surtout importante lors de la condensation. En effet, plus elle est faible plus les molécules aptes à se lier sont éloignées les unes des autres, ce qui retarde les réactions [90].

- Le solvant : Les alcoxydes ne sont pas miscibles dans l'eau, il est donc nécessaire de mélanger les précurseurs, l'eau, et éventuellement le catalyseur, dans un solvant commun. Il est alors préférable d'utiliser l'alcool correspondant au ligand  $-OR$  de l'alcoxyde, ceci afin d'éviter d'éventuelles réactions entre les différents composants susceptibles de modifier les cinétiques de réactions. Le sol de départ est donc généralement une solution alcoolique [91].
- Le pH du sol (choix du catalyseur): Etant donné les mécanismes mis en jeu lors de la gélification, il semble évident que le pH va jouer un rôle important dans l'évolution des réactions. En effet, les ions  $H_3O^+$  et  $OH^-$  n'ont pas la même influence sur les deux types de réaction : le cation  $H_3O^+$ , attiré par l'oxygène, facilite la substitution des groupes  $OR$  par  $OH$  (hydrolyse), tandis que l'anion  $OH^-$ , attiré par le métal  $M$  électro-négatif, privilégie la formation de liaison  $M-O-M$  (condensation). En résumé, on peut dire qu'un milieu acide favorise l'hydrolyse et conduit à la formation d'amas longitudinaux, alors qu'un milieu basique accélère la condensation et mène à des d'amas caractérisés par une forme sphérique (**Fig. II.5**). La catalyse agit donc directement sur la forme du matériau élaboré. Ce facteur interviendra également de façon importante sur la porosité du matériau final, ce qui conditionnera partiellement les propriétés physiques [92].



**Fig. II.5** L'influence de catalyseur sur la forme des amas.

### II.1.5 Influence de séchage

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

Il existe deux types de séchage permettant d'obtenir des types de matériaux différents : L'axérogel et l'Aérogel.

### II.1.5.1 La formation du xérogel par séchage

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

### II.1.5.2 La formation de l'aérogel par séchage

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

### II.1.6 Dépôt de couches minces par voie Sol-Gel

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

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

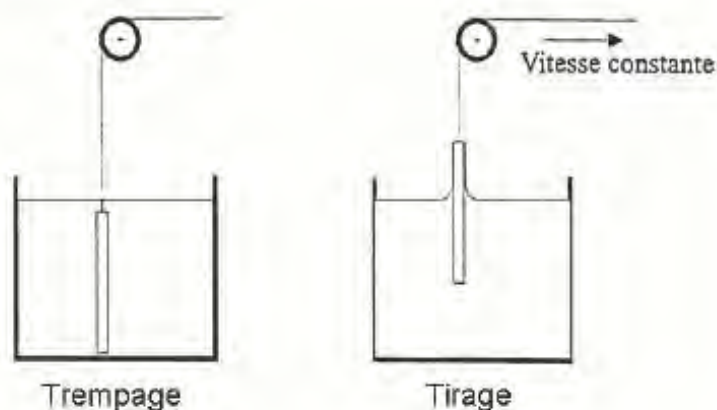
Ayant chacune leurs caractéristiques propres, le choix de la méthode de dépôt dépend des caractéristiques du substrat telle que sa géométrie ou sa taille. Les différentes méthodes présentées dans ce chapitre sont les plus souvent utilisées.

## II.2 Le procédé de dépôt dit « trempage-tirage » ou « dip-coating »

Dans ce paragraphe, nous allons décrire d'une manière succincte la technique de dépôt que nous avons utilisé pour réaliser nos couches minces de dioxyde de titane.

### II.2.1. La méthode de trempage ou dip-coating

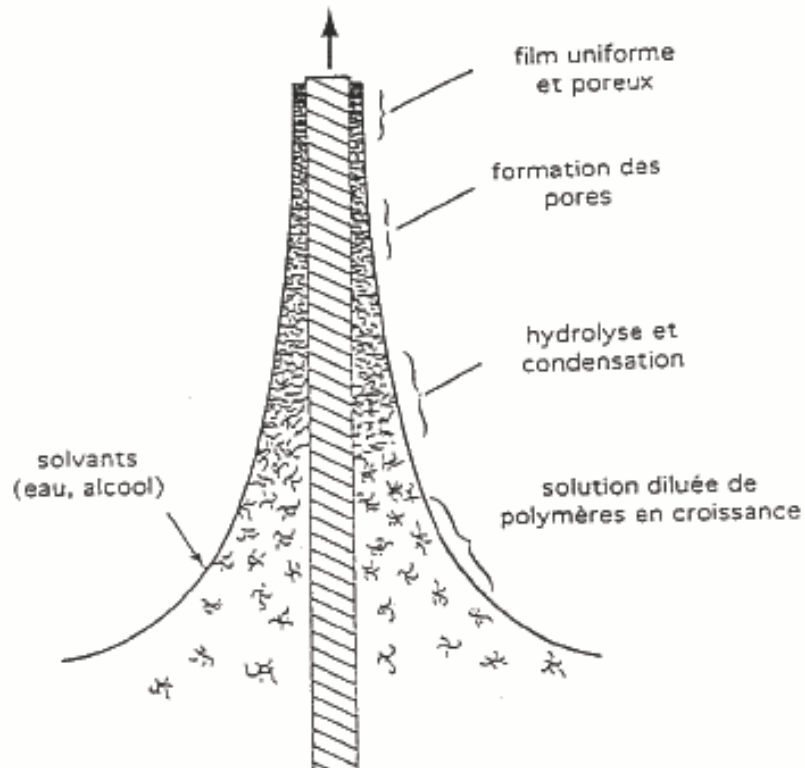
Ceci consiste à immerger le substrat dans la solution et à le retirer dans des conditions très contrôlées et stables pour obtenir un film d'épaisseur régulière (**Fig. II.6**).



**Fig. II.6** Dépôt de couches minces par trempage–tirage : le substrat est immergé dans la solution puis remonté à vitesse constante.

Lors de la remontée, le liquide va s'écouler sur le substrat. A la fin de l'écoulement, le substrat est recouvert d'un film uniforme et très poreux. La **Fig. II.7** montre les changements structuraux du film déposé par dip-coating. Ces changements sont produits par le drainage de la solution, l'évaporation des solvants, la condensation et les forces capillaires. Tous ces phénomènes physico-chimiques sont simultanés.





**Fig. II.7** Schéma de la formation de la couche par la méthode du trempage- tirage.

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

$$h = c \left( \frac{\eta v_0}{\rho g} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II-8})$$

où  $v_0$  est la vitesse de tirage,  $\rho$  la densité,  $g$  la constante de gravité et  $c$  est une constante qui est égale à 0.8 pour les liquides considérés comme newtoniens [93].

Quand la vitesse de tirage du substrat et la viscosité sont faibles (ce qui est souvent le cas dans le procédé Sol-Gel), la relation précédente est modifiée afin de tenir compte de la tension de surface  $\gamma_{lv}$ , et on obtient alors [94]:

$$h = 0.94 \left( \frac{(\eta v_0)^{\frac{2}{3}}}{\gamma_{lv}^{\frac{1}{6}} \rho g^{\frac{1}{2}}} \right) \quad (\text{II-9})$$

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

## II.2.2 Choix des substrats

Le choix des substrats est dicté par les propriétés physico-chimiques des couples substrat / sol et substrat / matériau à déposer. Pour le premier couple, il faut bien entendu que l'adhésion du sol liquide sur le substrat soit bonne. Pour le second couple, la première caractéristique à vérifier correspond au fait que la composition chimique du substrat ne doit pas entraîner la contamination du film mince déposé par diffusion d'espèces chimiques au cours des recuits.

Suivant l'étude que l'on veut poursuivre après le dépôt, l'indice optique du substrat peut avoir son importance. Par exemple, les mesures d'optique guidée imposent que l'indice du substrat doit être plus faible que celui de la couche mince élaborée. Le coefficient de dilatation thermique du substrat peut jouer un rôle important lors des recuits nécessaires à la densification du matériau.

### II.2.2.1 Les lames de verre

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

### II.2.2.2 Les lames de pyrex

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

### II.2.2.3 Les lames de silice pure

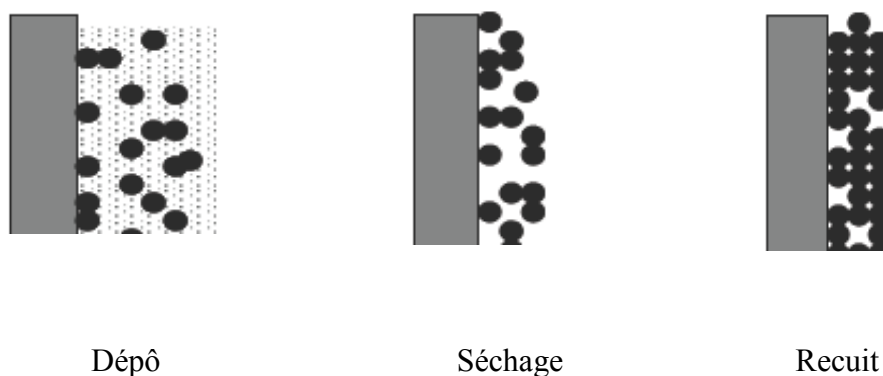
Elles seront utilisées pour des recuits supérieurs à 650°C puisque leur température de fusion est de 1200°C. L'indice optique de ce type de substrat est légèrement plus faible que le pyrex, il est de 1.457 toujours à une longueur d'onde de 632.8 nm.

### II.2.2.4 Le silicium polycristallin

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

## II.2.3 Traitement thermique

Cette étape du dépôt et de la formation des gels est suivie par deux autres opérations : le séchage et le recuit (**Fig. II.8**). Le séchage s'effectue à 100°C, il a pour but d'éliminer la quasi-totalité du solvant. Après le séchage, le gel subit un traitement thermique de recuit destiné à le transformer en un film céramique dense. Ces deux opérations, nécessaires à l'obtention de couches minces de bonne qualité, changent les propriétés structurales des matériaux utilisés. C'est pourquoi une étude approfondie de ces deux traitements thermiques a été réalisée afin d'obtenir les meilleurs structures possibles. Si le séchage se réalise à une température fixe pour un solvant donnée, les recuits peuvent être réalisés sur une large gamme de température et sur des durées variables.



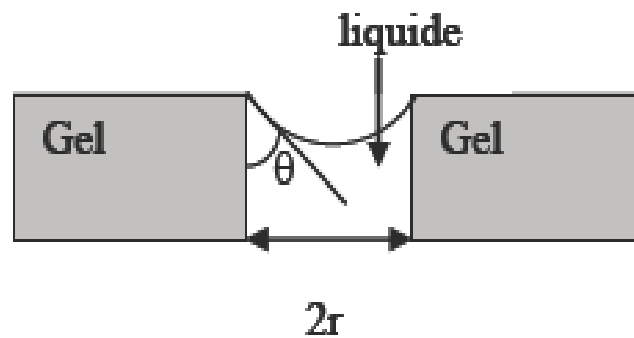
**Fig. II.8** Influence du traitement thermique sur la porosité des couches minces.

### II.2.3.1 Le séchage des couches minces

Le séchage de la couche déposée est une étape très importante dans la réalisation de matériaux de qualité. Elle correspond à l'évaporation des solvants résiduels par diffusion à travers les pores. Cette évaporation s'accompagne d'un effondrement de la structure provenant des forces capillaires  $P$  induites à l'interface liquide-vapeur à l'intérieur des pores, comme l'illustre la **Fig. II.9**. Les forces capillaires sont données par la relation suivante :

$$C_p = \frac{2\gamma \cos \theta}{r}$$

où  $\theta$  est l'angle de mouillage,  $\gamma$  la tension superficielle du sol et  $r$  le rayon des pores. Sachant que la taille des pores est faible (généralement de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres pour les couches minces), ces forces capillaires entraînent des pressions très élevées, estimées de l'ordre de 50 MPa [95], même pour des sols ayant une faible tension de surface. Ces très fortes pressions induisent des contraintes mécaniques importantes dans le matériau pouvant mener à une dégradation irréversible de la qualité du film déposé. De plus, la taille des pores va diminuer lors du séchage, certains peuvent même se refermer complètement. Si ces pores se referment avant la fin du processus d'évaporation, des craquelures apparaîtront (**Fig. II.9**)



**Fig. II.9** Schéma de principe de l'apparition des contraintes lors du séchage.

### II.2.3.2 Le recuit des couches minces

Le traitement thermique, ou recuit, est séparé de la phase de séchage. Cette phase est primordiale dans la formation du matériau. Le recuit a deux fonctions principales : l'élimination des espèces organiques présentes dans la solution de départ et la densification du matériau. C'est uniquement après ce recuit que l'on peut obtenir le matériau désiré. En effet, après le séchage, les groupements organiques de type Alkyles (-OR-) sont toujours présents dans le film déposé. Seul le recuit peut les éliminer. Les recuits sont généralement réalisés à des températures comprises entre 300 °C et 700 °C.

Dans la suite du texte et pour cette gamme de températures, on parlera de recuits conventionnels. Pour des températures supérieures, ces recuits seront appelés recuits à hautes températures. Afin d'accélérer l'élimination des espèces carbonées, pour une température donnée, l'oxygène gazeux est souvent injecté dans le four lors du recuit. La seconde caractéristique du recuit est la contraction du matériau. Comme le séchage, ce phénomène est responsable de l'apparition de contraintes mécaniques dans le film mince déposé. La fermeture des pores va s'accélérer lors du recuit ; cette contraction s'accompagne d'une réduction du volume. Celle-ci s'opère dans le plan de la couche mince mais également dans l'épaisseur.

L'autre source de contrainte provenant des recuits est la possible différence de coefficients de dilatation thermique entre le matériau déposé sous forme de couche mince et le substrat. Le substrat, beaucoup plus épais que la couche, va alors imposer sa déformation à la couche mince, celle-ci étant fixée au substrat. Des failles ou des craquelures destructives peuvent apparaître afin de relaxer le film. De tels défauts peuvent rendre les échantillons inutilisables pour leurs études ou leurs applications.

## II.3 Procédure expérimentale

Dans le présent travail, nous visons essentiellement l'élaboration et la caractérisation des couches minces d'oxyde de titane, obtenues par la méthode Sol-Gel à partir de l'isopropoxide de titane comme précurseur et l'isopropanol comme solvant. Nous étudions en particulier les caractéristiques, optiques structurales, et électriques des couches de  $\text{TiO}_2$  dopées au cobalt.

Nous recherchons les conditions optimales de préparation des couches minces de  $\text{TiO}_2$  de qualité. Aussi, afin d'obtenir des couches minces de  $\text{TiO}_2$  reproductibles et ayant une bonne adhérence, nous évaluons l'influence de certains paramètres expérimentaux telle que la température de recuit.

### II.3.1 Préparation de la solution de trempage

La solution est préparée sous une hotte aspirante. En effet, certains sels peuvent être nocifs à cause de la nature toxique des précurseurs chimiques ou celles des autres produits

rentrant dans la composition de la solution. La hotte permet d'empêcher toutes inhalations accidentelles des vapeurs résiduelles.

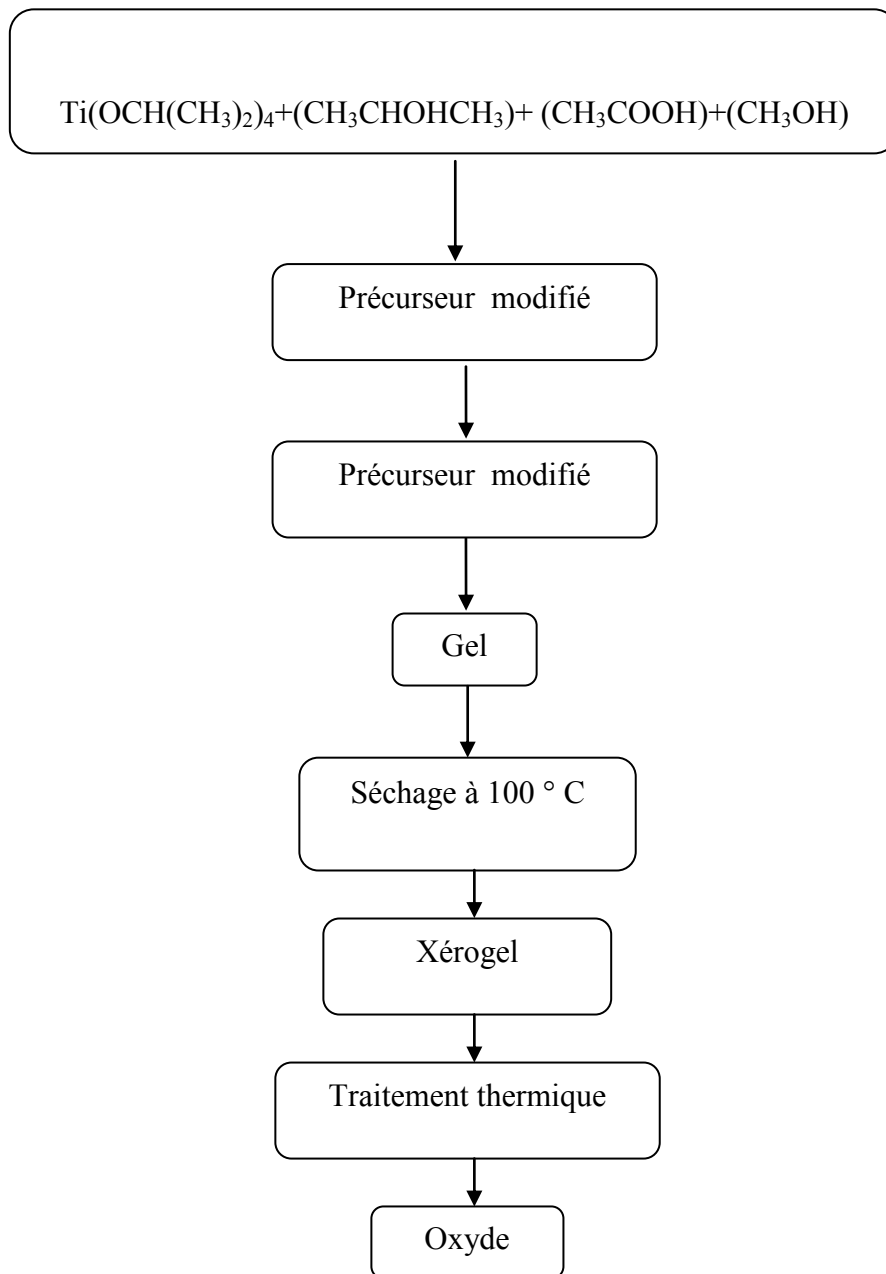
La solution conduisant au dépôt de couches minces de  $\text{TiO}_2$  a été préparée à partir du précurseur d'isopropoxyde de titane à 97% produit par ALDRICH :  $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$  [96,97], de l'isopropanol :  $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$  afin de diluer le composé précédent, de l'acide acétique:  $\text{CH}_3\text{COOH}$  pour stabiliser l'isopropoxyde de titane en le complexant. Et enfin, on verse du méthanol dans la solution pour obtenir un sol moins visqueux (**Fig. II.10**) .

Cette solution est transparente de couleur jaunâtre et légèrement visqueuse. Pour doper la solution avec l'élément cobalt (0%, 2%, 4% et 6%), on a utilisé un précurseur adéquat : le cobalt (II) acétate tétrahydrate avec une concentration de 98%, ce dernier pouvant être ajouté directement avant le méthanol

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

Une procédure monocouche et multicouche a été adoptée afin d'obtenir un dépôt final (1 couche, 5 couches).

Après le dépôt de chaque monocouche, l'échantillon a été séché à  $100^\circ\text{C}$  pendant 30 min. Le dépôt multicouche final préparé sur lames de verres a été traité pendant 1h à une température comprise entre  $100$  et  $500^\circ\text{C}$ , tandis que le dépôt monocouche préparé sur lames de verres a été traité pendant 2 h à  $500^\circ\text{C}$  aux différents taux de dopage en cobalt : 0, 2, 4 et 6 %At.Co .



**Fig. II.10** Le processus de la fabrication des couches minces de TiO<sub>2</sub>.

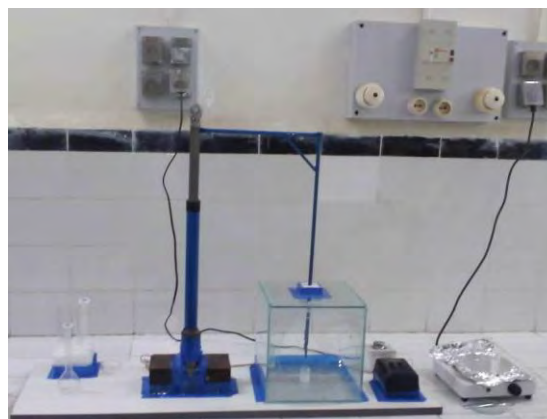
### II.3.2 Dépôt des couches minces

Le dépôt des couches minces de TiO<sub>2</sub> par la voie Sol-Gel a été réalisé grâce à un dispositif de trempage-tirage conçu et réalisé au sein du laboratoire Couches Minces et Interfaces (LCMI) à l'Université Mentouri Constantine. L'échantillon est soigneusement disposé au-dessus de la solution contenue dans un récipient. On trempe alors dans la solution l'échantillon, fixé à une tige à l'aide d'une pince, à une vitesse constante choisie grâce à un réglage approprié. Une fois le substrat immergé, on laisse quelques secondes se stabiliser la surface du liquide et on le remonte à vitesse constante. La stabilité de la surface est primordiale pour éviter la formation de stries sur

l'échantillon. Ces dernières sont généralement dues à la présence de petites vaguelettes à la surface du liquide. On laisse le substrat recouvert à nouveau maintenu immobile hors de la solution pour permettre l'évaporation des solvants les plus volatils. L'ensemble de ces opérations est effectué sous une boîte en verre, ce qui évite la contamination des couches par les poussières extérieures et ce qui permet éventuellement l'injection de gaz lors du tirage, notamment de l'air sec, pour favoriser l'évaporation des solvants les plus volatils et pour contrôler l'humidité.

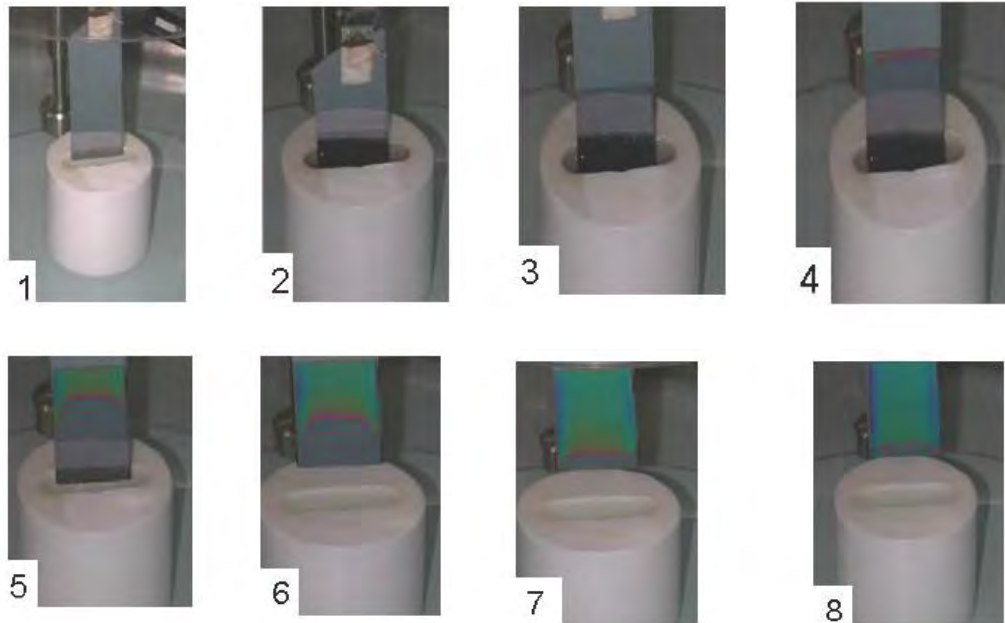
Pour l'élaboration de nos couches, nous avons procédé à des séchages de 30 minutes à 100 °C après avoir attendu quelques minutes que les produits les plus volatils se soient évaporés.

Une photographie du dispositif de tirage-trempage, ainsi que les différentes étapes de la formation d'une couche mince sont illustrées sur les **Fig. II.11 et Fig. II.12**. Le substrat est situé au dessus du récipient contenant la solution (1). Puis il est immergé dans le liquide (2). Après avoir attendu quelques secondes nécessaires à la stabilisation de la surface de la solution, il est procédé à la remontée du substrat (3). Le liquide s'écoule alors uniformément, laissant apparaître le film uniforme et poreux (4-7). Le film mince  $\text{TiO}_2$  est formé après l'évaporation des solvants les plus volatils (8).



**Fig. II.11** Dispositif expérimental de tirage des couches fabriquées.





**Fig. II.12.** Les différentes étapes de la formation d'une couche mince par la méthode de trempage-tirage.

## II.4 Techniques expérimentales

Après avoir élaboré les couches minces de  $\text{TiO}_2$ , il est ensuite procédé à leur caractérisation structurale, microstructurale et optique. La diffraction des rayons X (XRD), la microscopie à force atomique (AFM), l'ellipsométrie spectroscopique (ES), la méthode des deux points pour les mesures électriques, la microscopie électronique à balayage et la Spectrophotométrie UV-Visible sont les principales techniques d'analyse mises en œuvre.

### II.4.1 Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

L'évolution structurale des poudres de l'oxyde de titane dopées à différentes concentrations de Co a été suivie à l'aide d'un analyseur SETARAM DSC92. Le cycle thermique appliqué consiste en un chauffage de l'ambiante jusqu'à la température de  $500^\circ\text{C}$ , avec une vitesse de  $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  et un maintien de 5 minutes à la température de  $500^\circ\text{C}$ .

### II.4.2 La diffraction des rayons X

L'analyse non destructive d'échantillons cristallisés par la diffraction des rayons X est une méthode puissante pour résoudre de nombreux problèmes industriels et technologiques. Elle est

surtout utilisée pour déterminer, à partir d'échantillons mono ou polycristallins, les structures des cristaux.

L'interaction d'un faisceau de rayons X avec la matière donne naissance à une émission dans toutes les directions d'un rayonnement de même longueur d'onde et de phase cohérente. Ce phénomène de diffusion par la matière, c'est-à-dire un ensemble d'atomes, entraîne une interférence des ondes cohérentes diffusées par chaque atome. Cette onde dite, diffractée, dépend de la structure atomique de la matière.

Le principe sur lequel repose la diffraction des rayons X est la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (\text{II-11})$$

où  $d$  est la distance inter-réticulaire séparant deux plans de même famille  $(h, k, l)$  et  $\lambda$  : la longueur d'onde du rayonnement diffracté et  $n$  nombre entier.

Les directions des faisceaux diffractés dépendent des dimensions du réseau cristallin. Les intensités des raies diffractées apparaissent sur les diagrammes de diffraction.

Chaque phase cristallisée présente un diffractogramme unique, car les positions des raies dépendent de l'arrangement des atomes dans le cristal. Par conséquent, chaque substance ou phase peut être identifiée par son "empreinte" caractéristique, sauf exception très rare, deux phases distinctes ont des diffractogrammes différents. L'identification des phases est relativement simple dans le cas d'une seule phase à déterminer. Celle-ci se complique en présence de plusieurs phases et, de sur croît, si des superpositions de raies apparaissent [98].

Puisque les échantillons ont un volume suffisant, il est préférable pour l'obtention d'un diagramme significatif d'utiliser la méthode à focalisation de Bragg Brentano. Cette méthode en faisant intervenir un monochromateur avant l'échantillon et une plus grande surface de grains, produit plus facilement des raies de diffraction fines et continues. La surface plane d'un échantillon pulvérulent étant généralement obtenue par pressage, il existe toujours un risque d'orientation privilégiée des grains. On peut améliorer la continuité des raies en faisant tourner les échantillons, de façon à présenter successivement en position de réflexion les divers cristaux composant la poudre [99].

Le diffractomètre utilisé est de type D8-Advance de la société Siemens opérant en géométrie de Bragg Brentano. Les conditions d'utilisation sont les suivantes :

- La source de rayons X est produite par une anticathode de cuivre et alimentée par un générateur fonctionnant sous 40 KV et 20 mA. Le faisceau à la sortie du tube diverge sous un angle de 6°.
- La radiation  $\text{CuK}\alpha$  est séparée au moyen d'un monochromateur de germanium ( $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ )
- Les spectres de diffractions des échantillons sont enregistrés sur un domaine angulaire de 15 à 65° avec un pas de 0.008 à 0.02° pendant un temps de comptage de 0.03 à 1 seconde.

L'identification des phases existantes (dépouillement des spectres) est effectuée en comparant les pics du spectre de diffraction à ceux de la banque de donnée ICDD (International Center for Diffraction Data) [100].

### II.4.3 Microscopie électronique à balayage (M.E.B)

La microscopie électronique à balayage (M.E.B) en plus de l'observation optique directe permet, au travers de l'analyse des signaux émis au cours des interactions électron-solide, de décrire tous les aspects du solide : topographie, liaisons chimiques, distance entre atomes proche voisins.... Elle s'est développée encore en association avec d'autres techniques analytiques et trouve ainsi de nombreuses applications en métallurgie, dans le domaine des semi-conducteurs, de la géologie et de la biologie.

La MEB est basée sur l'utilisation d'un faisceau fin d'électrons qui balaye séquentiellement la zone observée. L'interaction du faisceau avec l'objet conduit à l'émission de diverses particules (électrons secondaires, rétrodiffusés....) qui, après une détection appropriée, permettent de former une image. Il y a donc à chaque instant une correspondance entre un point de l'objet et l'image [101].

Le microscope utilisé pour la caractérisation de nos échantillons est un M.E.B de marque Philips XL30 avec :

- un voltage d'accélération variant de 25 à 30 KV;
- un agrandissement entre 1400 à 4000 fois;

Pour une meilleure résolution nous avons utilisé un tilt de 0°.

Cependant, le MEB a des limites d'utilisation qu'il convient de circonscrire. En effet, La MEB n'est utilisable que pour les échantillons conducteurs ou rendus conducteurs. En l'utilisant à

basse tension, on peut par contre faire directement des images de non-conducteurs comme les oxydes et les polymères. Le grand intérêt du MEB et sa grande profondeur de champ, mais il ne faut pas demander une résolution meilleure que 4 nm sauf pour les appareils haut de gamme qui atteignent 1 nm. Dans tous les cas, la qualité de l'image dépend fortement de la nature de l'échantillon et de sa préparation. Les images de surface sont faites, soit avec les électrons secondaires, soit avec les électrons rétro diffusés. L'analyse chimique des éléments est faite avec, soit des rayons X, soit des photons (cathodo-luminescence) [102].

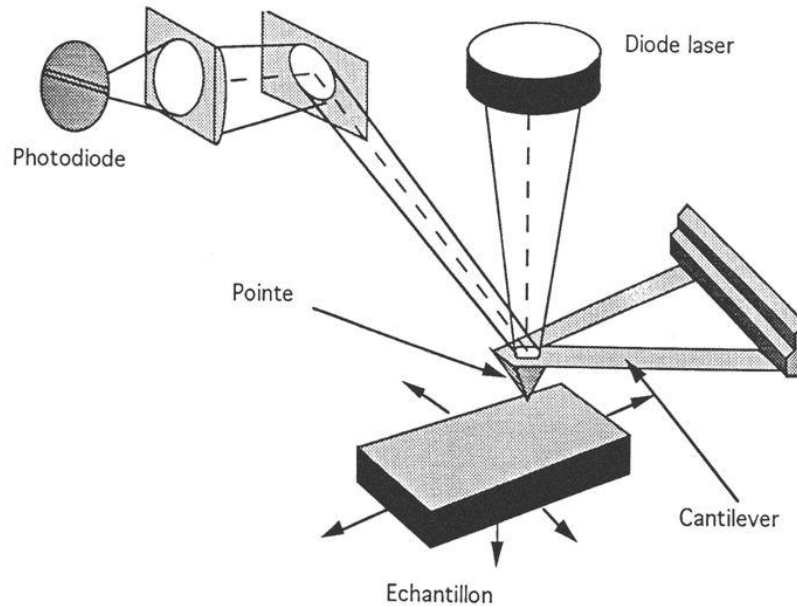
#### II.4.4 Microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique doit son invention en 1985 à G. Binnig et H. Rohrer (prix Nobel de physique en 1986). Cette technique permet d'obtenir des images tridimensionnelles et d'étudier d'autres phénomènes à l'échelle nanométrique indépendamment de la nature des échantillons (biologiques, organiques, minérales, oxydes) mais à condition que ces surfaces soient relativement fixes au cours de l'analyse. Ce type de microscopie à champ proche repose sur le principe de la mesure des forces interatomiques qui s'exercent entre une pointe et la surface d'un échantillon. Ces forces très faibles, de  $10^{-12}$  à  $10^{-6}$  N selon les cas, sont de différentes natures : Van der Waals, coulombiennes et autres. Quand le système détecte un changement dans la force entre la pointe et la surface, une tension est appliquée sur une céramique piézoélectrique (PZT, situé sous l'échantillon) pour conserver une force constante, et mesurer ainsi la topographie de la surface. La force qui apparaît entre la pointe et la surface de l'échantillon détermine la déflexion du levier. La lecture de cette déflexion s'effectue par la mesure de la déviation d'un faisceau laser réfléchi par l'extrémité du levier (**Fig. II.11**). Alors, cela permet ainsi d'imager la morphologie de la surface balayée et d'en déterminer sa rugosité Rms, pour Root mean square, avec une résolution en Z de l'ordre de l'angström. Cette rugosité est définie comme étant la déviation standard des valeurs en Z mesurées par rapport au plan moyen de côté  $Z_0$  :

$$RMS = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (Z_i - Z_0)^2} \quad (\text{II-12})$$

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

Nos mesures ont été effectuées avec le mode de fonctionnement dit " tapping ". C'est un mode résonant non-linéaire qui intervient lorsque la pointe vibre très près de la surface [103].

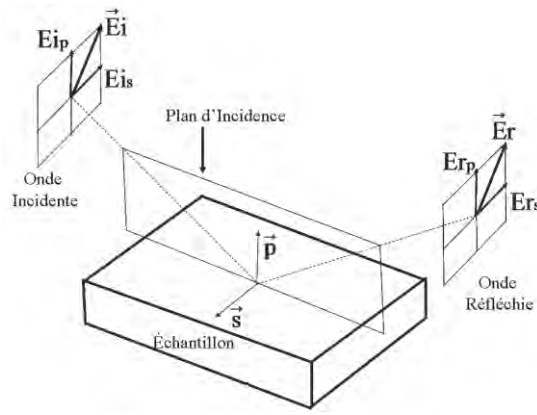


**Fig. II.13** Schéma de principe du microscope à force atomique.

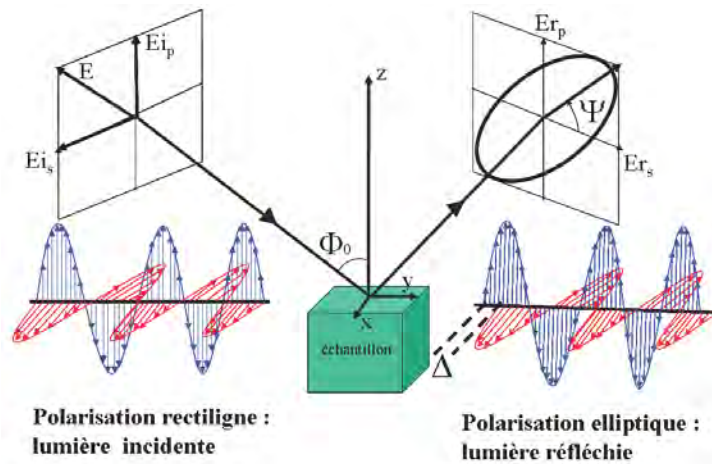
#### II.4.5 L'ellipsométrie spectroscopique

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

Une onde plane arrivant sur une surface plane se décompose en deux parties : une partie de l'onde est transmise ou absorbée à travers la surface et une autre partie de l'onde est réfléchi par cette surface. Le champ électrique  $\vec{E}_i$  de l'onde incidente peut donc se décomposer suivant deux axes (**Fig. II.13** et **Fig. II.14**).



**Fig. II.13** Réflexion à la surface de l'échantillon, d'une onde lumineuse polarisée rectilignement.



**Fig. II.14** Lumière réfléchie de polarisation elliptique et paramètres ellipsométriques  $\Psi$  et  $\Delta$ .

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

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

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

$$\tilde{r}_p = \frac{E_{pr}}{E_{pi}} = |\tilde{r}_p| e^{i\delta_p} \quad (\text{II-13})$$

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

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

$$\tilde{r}_s = \frac{E_{sr}}{E_{si}} = |\tilde{r}_s| e^{i\delta_s} \quad (\text{II-14})$$

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

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

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

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

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

$$\tilde{\rho} = \frac{\tilde{E}_p}{\tilde{E}_s} = \tan \Psi \times e^{i\Delta} \quad (\text{II-15})$$

où  $\Psi$  et  $\Delta$  sont appelés angles ellipsométriques.

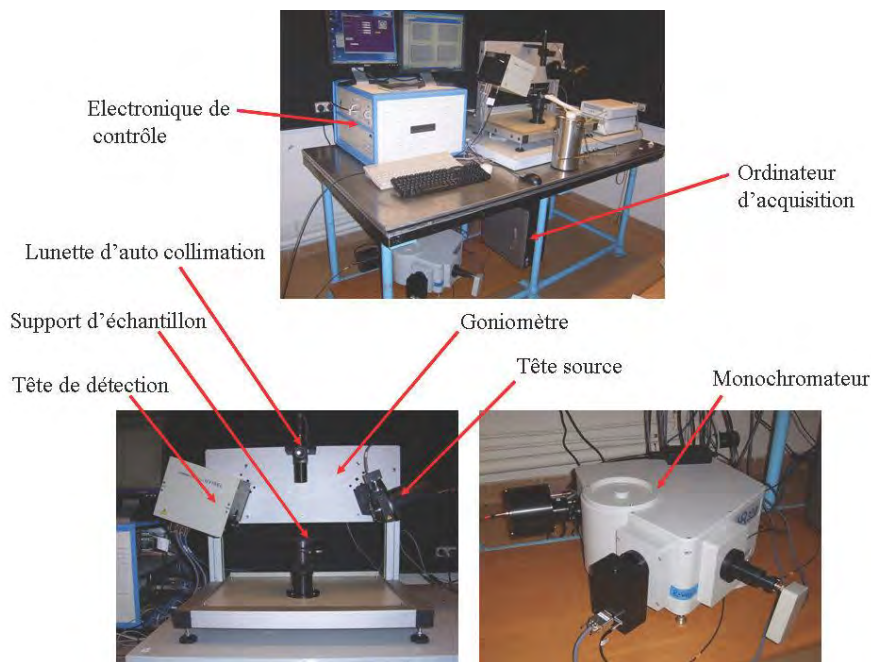
L'angle  $\Psi$  décrit l'inclinaison de l'ellipse de polarisation après réflexion sur l'échantillon par rapport au plan d'incidence. Il est lié aux rapports des coefficients de réflexion suivant p et s

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

réflexion à travers la surface de l'échantillon.

L'angle  $\Delta$  est le déphasage entre les composantes  $E_{rp}$  et  $E_{rs}$  après réflexion sur l'échantillon, tel que  $\Delta = \delta_p - \delta_s$ . L'angle d'incidence  $\Phi_0$  est défini par l'axe du faisceau incident venant de la source et la normale à la surface de l'échantillon (**Fig. II.15**). L'ellipsomètre spectroscopique utilisé est à modulation de phase qui comprend pour l'essentiel, une source, un

polariseur, un porte échantillon, un modulateur photo-élastique, un analyseur, un détecteur et un monochromateur. Il couvre une partie de l'UV, toute la gamme du visible et une partie de l'infrarouge. Les **Fig. II.15** et **Fig. II.16** montrent les différents éléments constitutifs et le schéma de principe de l'ellipsomètre spectroscopique.



**Fig. II.16** Ellipsomètre spectroscopique UVISSEL à modulation de phase.

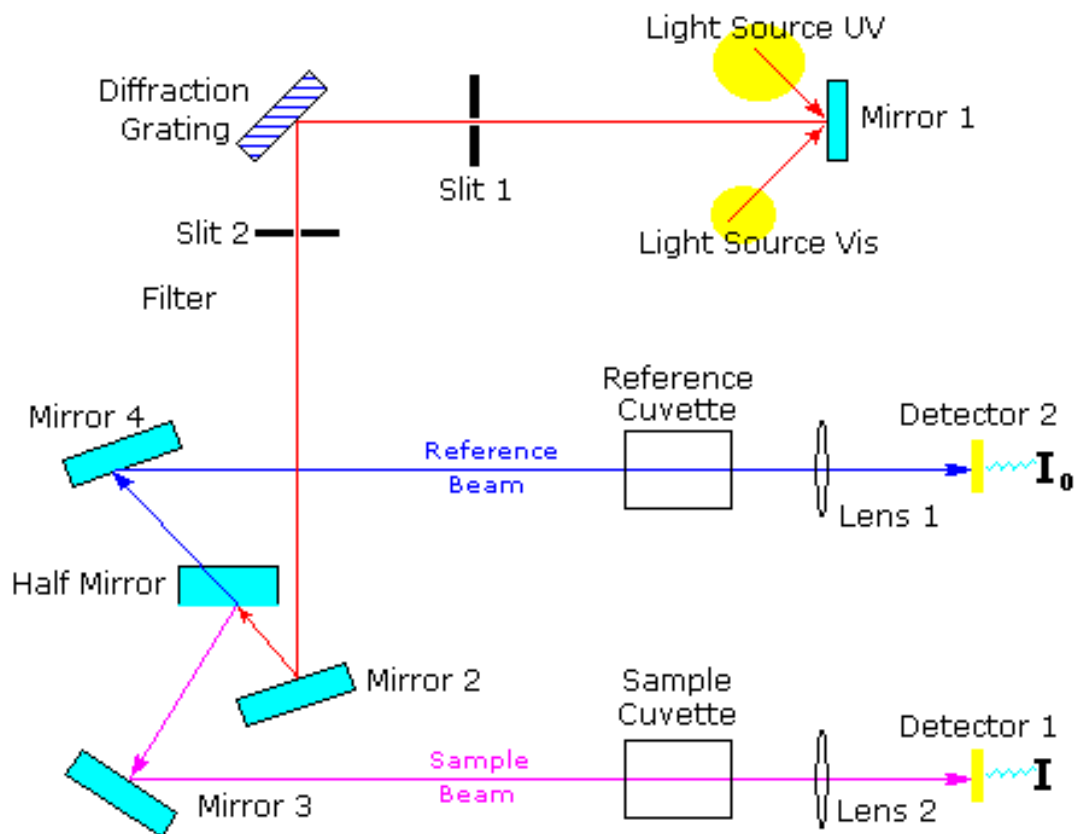
## II.4.6 Spectroscopie UV-Visible

Les techniques spectroscopiques qui reposent sur l'interaction des radiations lumineuses et de la matière dans le domaine s'étendant du proche ultraviolet au très proche infrarouge, domaine qualifié d'UV-Visible, utilisent des longueurs d'onde comprise entre 180nm et 1100nm. Cette partie du spectre solaire a été abondamment étudiée d'un point de vue fondamental. Elle est relativement pauvre en informations concernant les structures des composés, c'est pourquoi elle a été progressivement reléguée au second plan par d'autres méthodes physico-chimiques plus performantes.

Cependant, l'absorbance de la matière dans le proche UV et le visible est exploitée de manière intensive en analyse quantitative, par application de la loi de Beer-Lambert [104].



Nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur à double faisceau, SHUMADZU UV3101PC, dont le principe de fonctionnement est représenté par le schéma de la **Fig. II.17**. Piloté par ordinateur, il peut effectuer un balayage entre 190 nm



**Fig. II.17** Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau

Le type de spectre obtenu est en fait l'évolution de la transmittance en fonction de la longueur d'onde. La transmittance  $T$  (%), est défini comme étant le rapport de l'intensité lumineuse transmise à l'intensité lumineuse incidente [105].

En exploitant ces courbes, nous avons pu calculer l'épaisseur des films. Ainsi que certaines caractéristiques optiques de la couche mince de  $\text{TiO}_2$ : seuil d'absorption optique, coefficient d'absorption ou absorbance, largeur de queue de la bande de valence et l'indice de réfraction. La transmittance de la couche de  $\text{TiO}_2$  est obtenue par soustraction de la transmittance de la lame de verre vierge (faisceau de référence) de la transmittance de l'échantillon (faisceau de mesure). Pour cela on intercale sur le chemin optique du faisceau de référence une lame de verre vierge, alors que sur le chemin optique du second faisceau on intercale la couche mince de  $\text{TiO}_2$  sur son substrat.

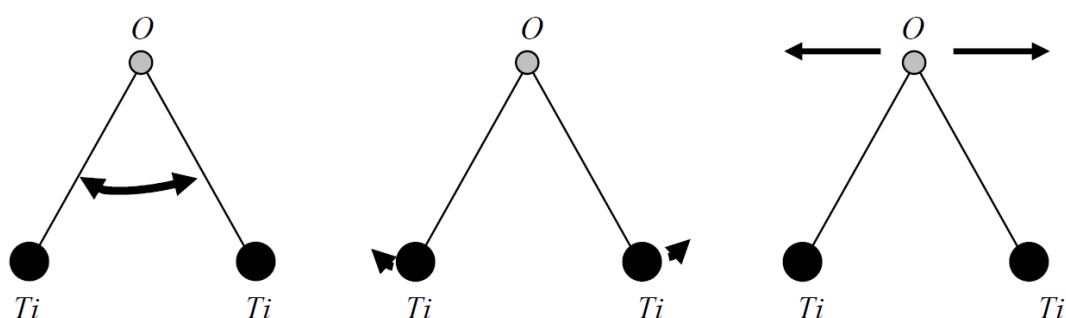
## II.4.7 Spectroscopie infrarouge par la transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge est l'un des outils spectroscopiques les plus utilisés pour la caractérisation des liaisons moléculaires. En effet, la position des bandes d'absorption est directement liée à la force de liaison entre les noyaux atomiques. Et comme la plupart des fréquences de vibration moléculaires correspondent au domaine infrarouge du rayonnement électromagnétique, il y aura absorption de l'onde incidente à chaque fois que la fréquence de l'onde incidente sera égale à l'une des fréquences de la molécule. L'analyse des bandes d'absorption permettra alors de remonter à la structure des molécules.

En plus de sa rapidité d'exécution, cette méthode de caractérisation est relativement sensible et non destructrice. Elle est surtout utilisée pour la détermination des groupements fonctionnels dans une solution ou un matériau solide donné. En outre, elle permet d'obtenir des informations précises sur l'organisation structurale du matériau.

Dans notre cas, nous avons utilisé un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier de type GENESIS II DTGS, dont la gamme spectrale est dans l'intervalle  $[4000 \text{ cm}^{-1} - 400 \text{ cm}^{-1}]$ . Le traitement des spectres est réalisé à l'aide du logiciel EZ-OMNIC. Le banc optique du spectromètre est monté à l'intérieure d'un capot en plexiglas, afin de l'isoler complètement de l'atmosphère environnante.

Dans les couches minces de  $\text{TiO}_2$ , nous pouvons trouver trois modes de vibration dans la liaison Ti-O-Ti: rotation ou rocking, déformation ou bending et étirement ou stretching (**Fig. II.18**).



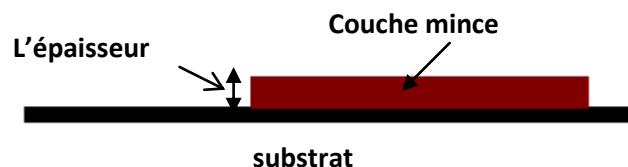
**Fig. II.18** Les différents modes de vibrations, dans l'infra rouge, de  $\text{TiO}_2$

## II.4.8 Mesures d'épaisseur des couches minces par profilométrie

La caractéristique essentielle d'une couche mince étant sa faible épaisseur, il paraît légitime de préciser celle-ci en premier lieu. Ainsi que nous le verrons ultérieurement, les propriétés physiques d'une couche mince et tout particulièrement les propriétés de transport sont très fortement dépendantes de l'épaisseur, il importera donc de connaître celle-ci avec la plus grande précision possible.

En pratique, il faut savoir que la notion d'épaisseur d'une couche mince n'est pas du tout simple. En effet, lorsqu'une couche est tellement mince qu'elle n'est plus continue, on conçoit aisément que la notion d'épaisseur puisse être très ambiguë. D'autre part, une couche mince peut souvent s'apparenter à une sorte d'éponge sur le plan structural, ce qui revient à dire qu'elle possède dans sa structure de nombreux trous constitués, soit de molécules de gaz occlus, soit de vide.

Pour notre travail et pour mesurer l'épaisseur d'une couche mince, nous avons utilisé un profilomètre DEKTAK. Une marche est réalisée dans la couche en masquant une partie du substrat durant le dépôt. La profondeur de cette marche est ensuite mesurée par le déplacement d'un stylet sur celle-ci (Tallytep). La figure III.3 présentée un exemple de mesure d'épaisseur.



**Fig. II.19** Exemple de mesure d'épaisseur par profilométrie

## II.4.5 Caractérisation électrique : La technique des deux pointes

Les mesures électriques sur les échantillons ont été réalisées au laboratoire à l'aide d'un dispositif de mesure à deux pointes sur une structure coplanaire. Ces mesures sont effectuées dans un cryostat, où on peut faire des mesures à différentes températures afin de déduire d'une part la conductivité de nos films et déduire leur énergie d'activation d'autre part.

La conductivité est l'inverse de la résistivité, elle traduit la capacité d'un film mince de conduire les porteurs électriques. Dans une couche métallique les porteurs sont les électrons, et dans un semi-conducteur les porteurs peuvent être les électrons (matériaux de type n) ou les trous (matériaux de type p). La conductivité  $\sigma$ , dont l'unité de mesure est l'inverse de l'ohm.cm ( $\Omega.cm$ )<sup>-1</sup> est une propriété volumique du matériau. Elle est reliée à la concentration n et de la mobilité des porteurs  $\mu$  par la relation:

$$\sigma = nq\mu \quad (\text{II-16})$$

La préparation de la surface de la couche est un facteur très important avant le démarrage des mesures. Deux électrodes sont alignées et distantes du même espacement de 2mm, ces deux électrodes sont faites en or et les fils d'amenée de tension sont collés avec les électrodes par la laque d'argent. Une tension U est appliquée sur l'échantillon créant ainsi une variation de courant I (mesure à l'aide d'un Keithley). La mesure de la pente de la caractéristique courant-tension conduit à la valeur de résistance. A partir de la loi d'ohm :

$$U = RI \quad (\text{II.17})$$

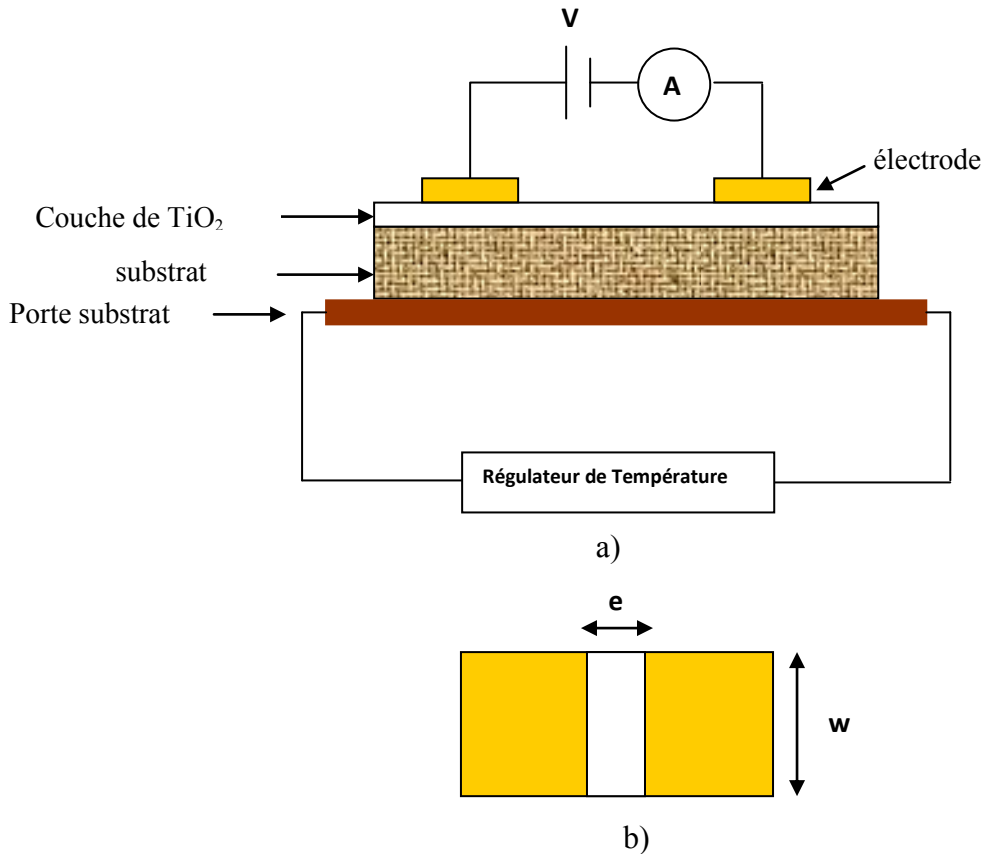
Cette loi est interprétable au niveau atomique. Elle représente une variation linéaire entre le courant et la tension (contact ohmique). Tenant compte de la géométrie, la résistance des échantillons est donnée par :

$$R = \rho.e/S = (\rho.e/w.d) = (1/\sigma).(e/w.d) \quad (\text{II.18})$$

Donc la conductivité est donnée par l'expression suivante:

$$\sigma = (R.w.d/e) \quad (\text{II.19})$$

où  $\sigma$  est la conductivité du film, R est la résistance, w est la hauteur de l'électrode, d est l'épaisseur du film à caractériser, e est la distance entre les deux électrodes (2 mm dans notre cas) et S la section du conducteur. On mesure alors la résistance R qui est égale au rapport de la tension appliquée entre les deux électrodes et le courant I. Les mesures sont effectuées dans l'obscurité à des différentes températures de l'ambiante à 200 °C. Ces températures peuvent être régulées avec un régulateur de température (**Fig. II.8**), À partir de la caractérisation ohmique  $I=f(V)$ , on peut déduire la résistance donc la conductivité à des différentes températures.



**Fig. II.20** a) Schéma électrique du système ; b) Les dimensions de la couche

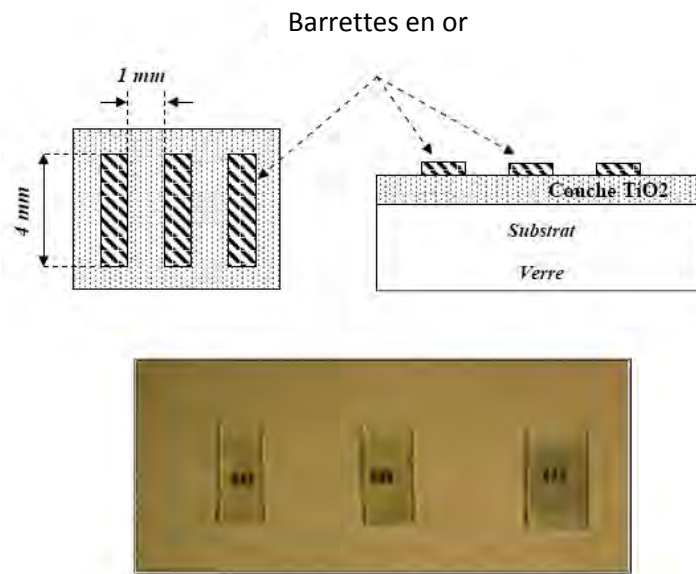
On peut déduire l'énergie d'activation à partir de la pente de la courbe  $\ln\sigma=f(1/T)$ , sachant que la conductivité électrique varie avec la température suivant la loi :

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/kT) \quad (\text{III.20})$$

d'où:  $\ln \sigma = \ln \sigma_0 - (E_a/kT)$  ou encore  $\ln \sigma = C - (E_a/kT)$  (III.21)

avec  $E_a$  comme énergie d'activation,  $K$  la constante de Boltzmann et  $C$  une constante.

Pour accomplir les mesures électriques, nous avons déposé des barrettes en or suivant une configuration coplanaire (figure. IV.15). Les électrodes d'aluminium sont déposées par évaporation sous vide. Le chauffage de la source à évaporer se fait par effet Joule et l'opération d'évaporation thermique se déroule en plusieurs étapes : lancement de vide primaire, secondaire et un chauffage responsable de l'évaporation. Trois barrettes métalliques en aluminium sont déposées par évaporation sur la surface des couches minces de l'oxyde de titane. Les barrettes déposées sont séparées d'une distance de  $w = 1\text{mm}$  et elles ont une longueur  $L=4\text{ mm}$ . Les contacts électriques sont fait sur les barrettes, à l'aide des fils minces de cuivre collés sur ces dernières avec de la laque d'argent.



**Fig. II.21** a) Schéma des barrettes « Configuration Coplanaire ».

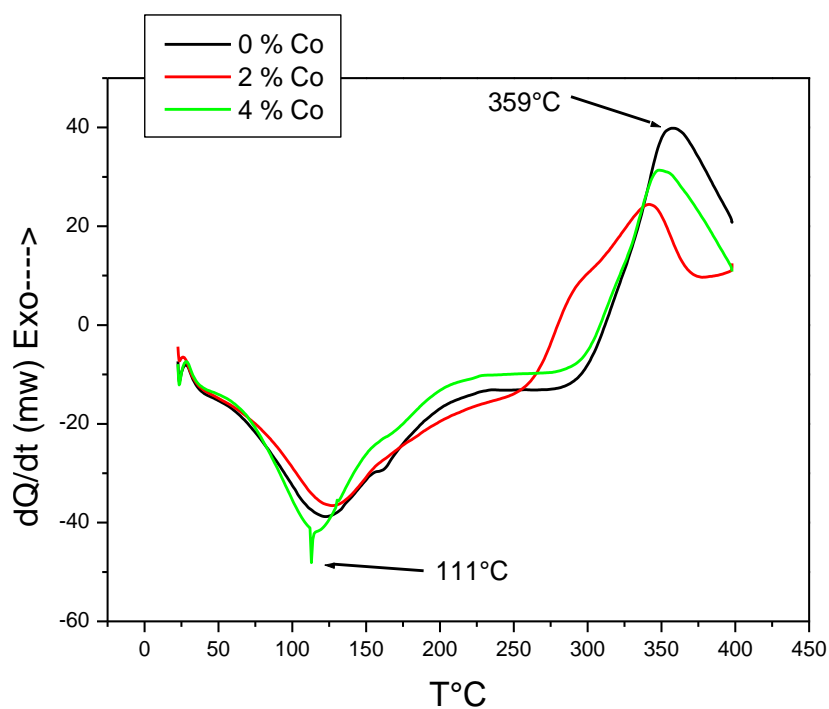
# CHAPITRE III

Dans ce chapitre, nous traiterons principalement de l'influence du dopage Co, de l'effet de la température de recuit et du nombre de couches sur les caractéristiques structurales, morphologiques, optiques des couches et électriques de couches minces de dioxyde de titane dopé ( $\text{TiO}_2$ ) élaborées par la méthode sol-gel et déposé sur des substrats en verre au moyen du procédé dit « trempage tirage » plus communément connu par le terme anglo-saxon « dip-coating ».

### III.1. Analyse structurale

#### III.1. 1 Analyse DSC (analyse calorimétrique différentielle)

Afin de suivre l'évolution structurale en fonction de la température de recuit des couches minces de  $\text{TiO}_2$  dopé au cobalt, nous avons réalisé des mesures par analyse calorimétrique différentielle (DSC) de la poudre représentant le xerogel de  $\text{TiO}_2$  dopé 0, 2 et 4% Co. A cette fin, les substrats en aluminium sont chauffés avec une vitesse de  $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$



**Fig. III.1** Courbes d'analyse calorimétrique différentielle de la poudre de  $\text{TiO}_2$  Dopée au cobalt à 0, 2 et 4%.

dans un domaine de température compris entre l'ambiante et  $400^\circ\text{C}$ . La **Fig. III.1** ci-dessus représente nous permet de remarquer l'existence de deux pics particuliers :



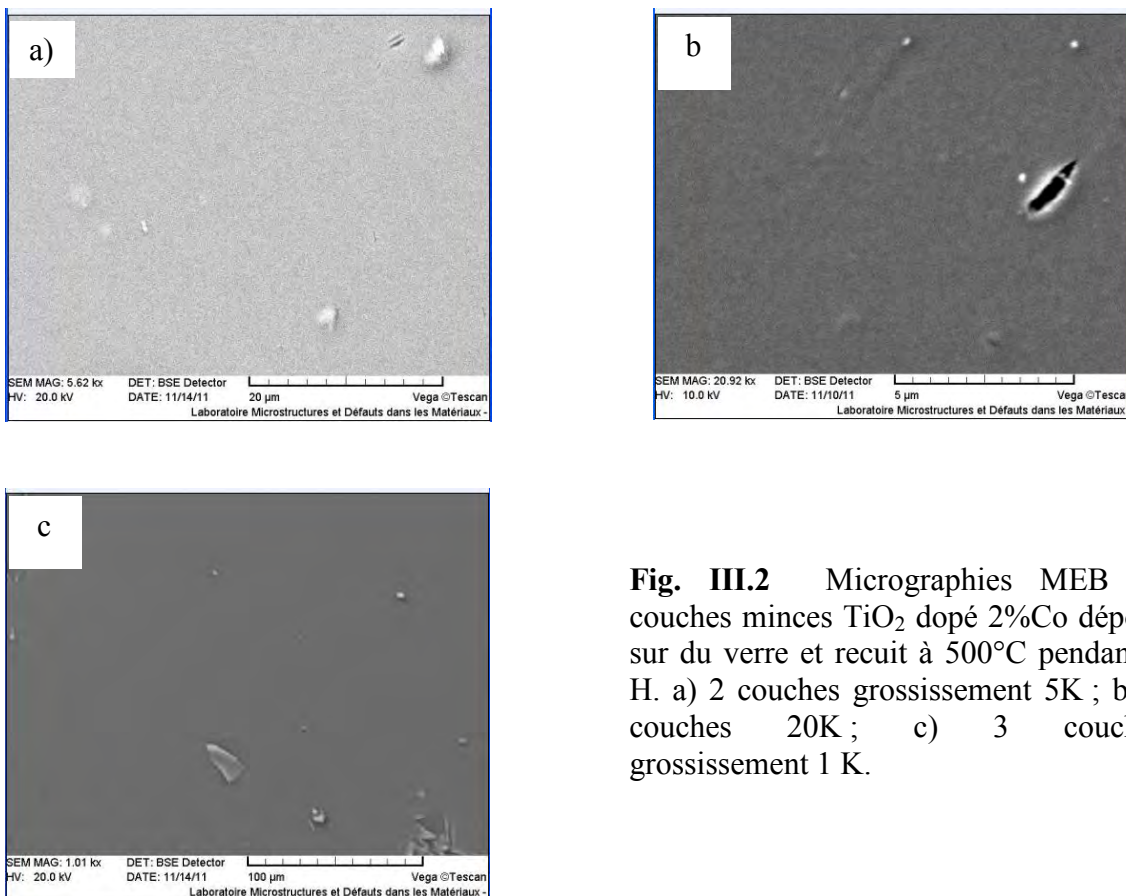
- un pic endothermique situé dans la région qui s'étale de 50°C jusqu'à 200°C correspondant probablement à l'évaporation de l'eau, la décomposition de l'isopropanol et la combustion de l'acide ascorbique ou de certains éléments constituant l'alcoxyde.

- un deuxième pic exothermique qui se situe dans la région allant de 300°C à 400°C et qui culmine à 359°C, qui correspond à la cristallisation de l'oxyde de titane.

La comparaison des trois courbes relatives aux échantillons dopés et non dopés montre que l'introduction du cobalt favorise précocement la formation de la phase par le passage de cette dernière de sa forme amorphe à sa forme cristalline.

### III.1.2 Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

Pour étudier l'évolution de la morphologie de surface de nos dépôts avec la variation de la concentration de cobalt, on s'est servie de la microscopie électronique à balayage. Pour ce faire une idée de l'état de surface de nos échantillons nous avons choisi comme exemple un échantillon avec une concentration de 2% Co avec 1, 2 et 3 couches et pour différents grossissements. Les images MEB des films  $\text{TiO}_2$ :2% Co sont présentées ci-dessous :



**Fig. III.2** Micrographies MEB de couches minces  $\text{TiO}_2$  dopé 2%Co déposé sur du verre et recuit à 500°C pendant 2 H. a) 2 couches grossissement 5K ; b) 1 couches 20K ; c) 3 couches grossissement 1 K.

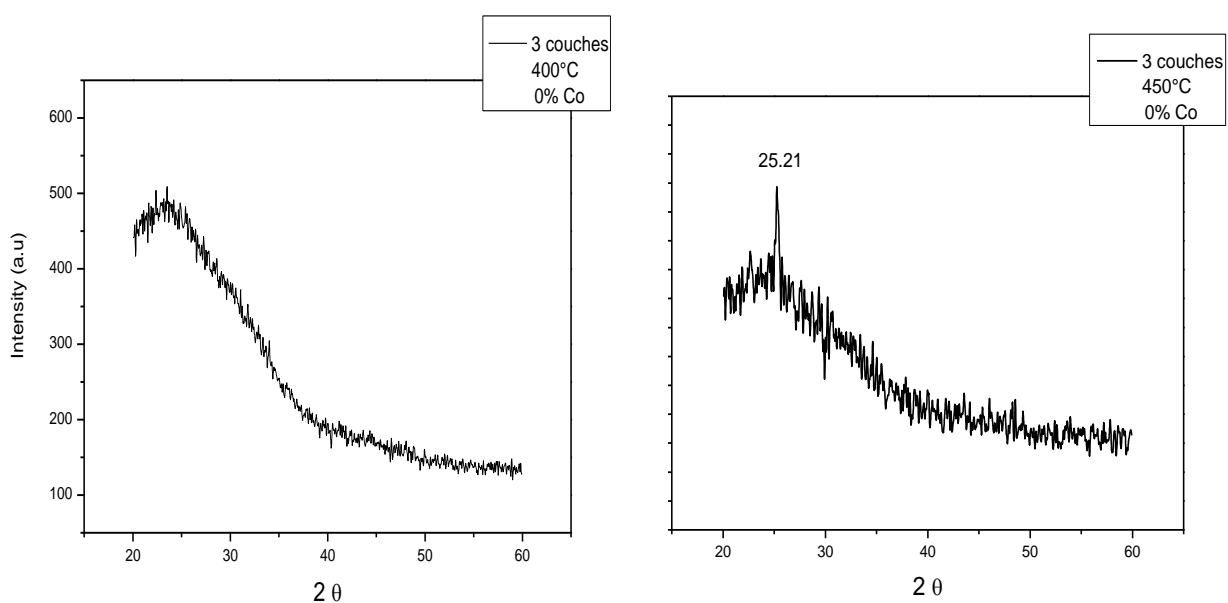
Les micrographies de la **Fig. III.2** montrent que nos films sont homogènes et sans fissurations sur toute la surface de l'échantillon, et ce quelque soit le nombre de couches du moins en ce qui concerne les échantillons traités jusqu'à 500°C. Autrement dit, les contraintes qui interviennent au cours du chauffage lors de la recristallisation ne semblent pas avoir un effet néfaste sur l'état de surface de l'échantillon. Bien au contraire, l'effet de la température se traduit par une dispersion fine et très régulière des grains répartis d'une manière aléatoire.

À partir de ces micrographes on observe que la surface du dépôt TiO<sub>2</sub>-Co avec la faible concentration de cobalt présente une morphologie dense et lisse. On remarque que la présence du cobalt favorise la résorption porosité inhérente aux composés oxydes de type céramiques.

### III.1.3 Analyse par diffraction des rayons X (DRX).

#### III.1. 3.1 Effet de la température

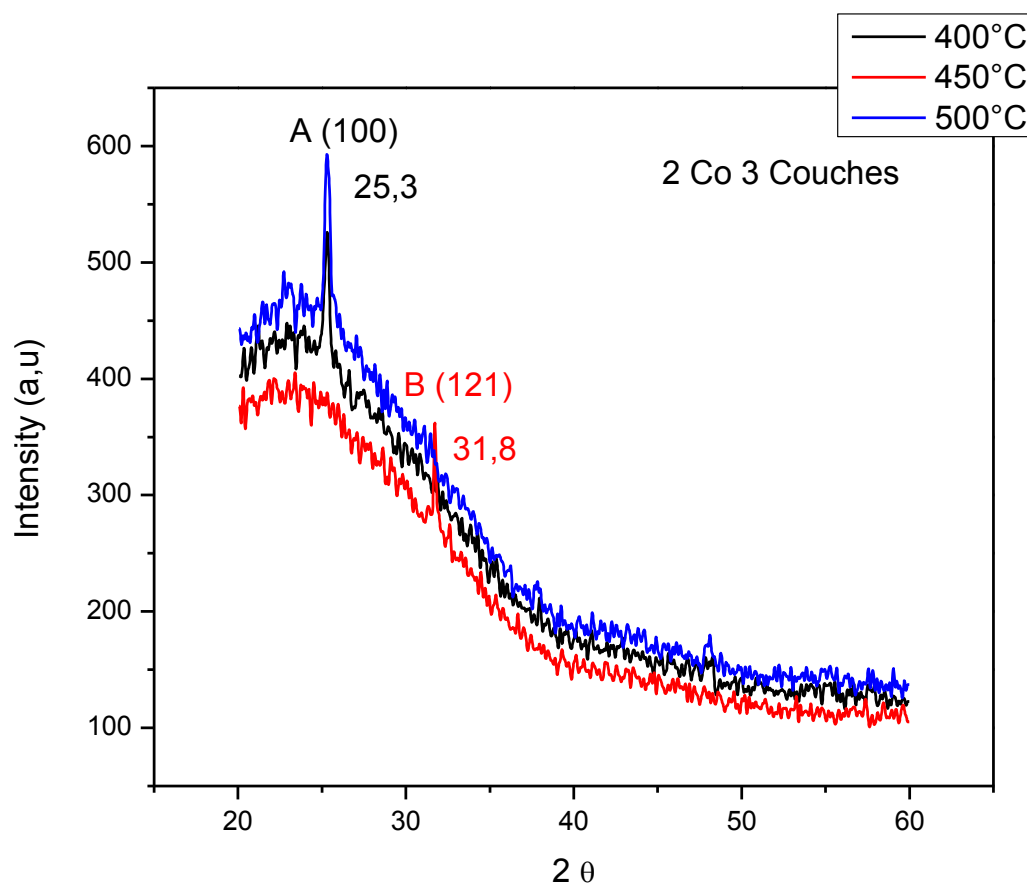
L'un des facteurs décisifs dans la formation et la consolidation d'une couche mince est la température. En effet, le dépôt d'une couche mince ne peut être réussi que si l'on arrive, à partir d'une solution donnée, non seulement à faire adhérer les particules du matériau à déposées avec le substrat, mais surtout à faire apparaître la structure désirée, grâce à un choix judicieux de la température de recuit, qui est en fait la température de recristallisation. Comme on peut voir sur la **Fig. III.3**, l'absence de pics de diffraction pour les échantillons



**Fig. III.3** Spectres de diffraction X d'un échantillon de TiO<sub>2</sub> pur, formé de 3 couches traité à : a) 400°C ; b) 450°C.

recuits jusqu'à 300°C signifie que la couche mince est encore amorphe. Pour une température de recuit de 400°C, un petit pic de diffraction commence à apparaître vers  $2\theta = 25,3^\circ$ . Ce pic est attribué à la diffraction des plans (101) de la phase anatase [106,107]. La structure cristalline de cette phase est tétragonal ayant les paramètres de maille :  $a = b = 3.782 \text{ \AA}$  et  $c = 9.502 \text{ \AA}$ . Pour une température de recuit de 450°C, ce pic est relativement bien résolu devenant ainsi nettement observable. La finesse de ce pic indique le grossissement du grain anatase.

Sur la **Fig. III.4** ont été superposés les spectres relatifs à un échantillon  $\text{TiO}_2$  dopé 2% Co, ayant subi trois trempages et pris à différentes températures (400, 450 et 500°C).

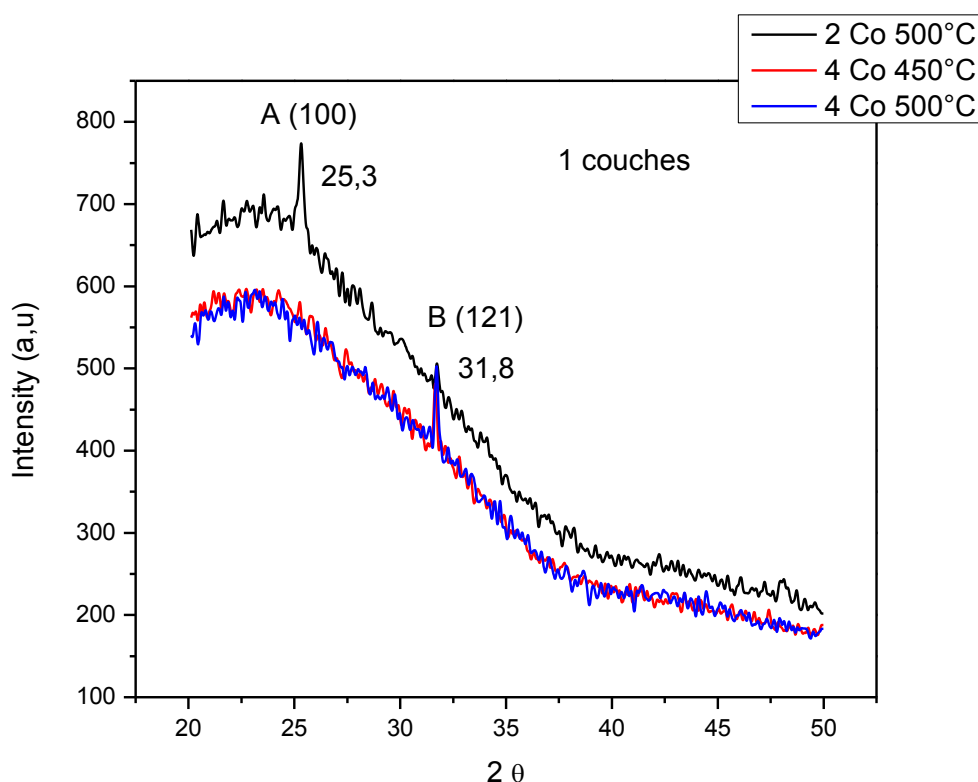


**Fig. III.4** Spectres de diffraction des rayons X de  $\text{TiO}_2$  dopé 2%Co à  $T=400, 450$  et  $500^\circ\text{C}$ . Nombre de couches égale à 3.

Avec l'introduction du cobalt à hauteur de 2%, nous observons la diminution de l'intensité puis la disparition du pic (101) de la phase anatase à 450°C, qui laisse place à l'apparition du pic (121) de la phase brookite à  $2\theta=31.8$ . Cette dernière a une structure

orthorhombique, de paramètre  $a=9.184\text{\AA}$ ,  $b=5.447\text{\AA}$ ,  $c=5.145\text{\AA}$ . Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par Chiaki et al [108], qui trouvent un mélange d'anatase et de brookite. Cette diminution d'intensité du pic anatase nous conduit à déduire que la proportion de la phase anatase diminue au profit de la phase brookite. Au fur et à mesure que nous élevons la température jusqu'à  $500^\circ\text{C}$ , nous remarquons la réapparition de la raie (101) de la phase anatase à la même position que celle relevée à  $400^\circ\text{C}$ , mais nettement plus intense. Ce qui veut dire que pour la température de  $500^\circ\text{C}$ , nous avons une bien meilleure recristallisation de notre composé. Dans le même temps, la brookite disparaît complètement.

La **Fig. III.5** illustre les diagrammes de diffraction des rayons x, des échantillons monocouches préparés sur des lames de verres, recuits à  $400$  et  $500^\circ\text{C}$  pendant 2h et dopés au cobalt : 2 et 4%.

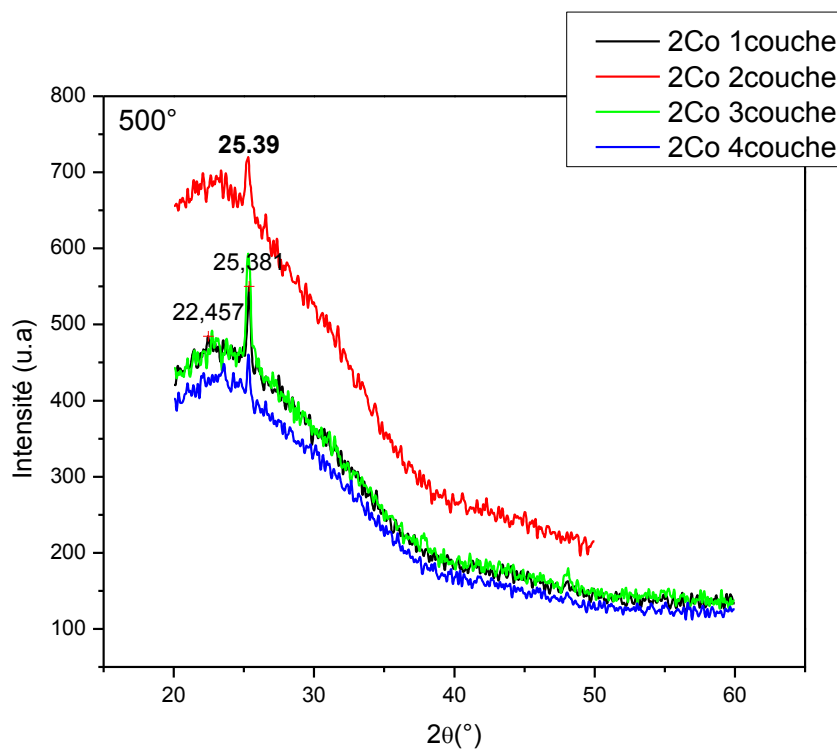


**Fig. III.5** Spectres de diffraction des rayons X de  $\text{TiO}_2$  dopé 2 et 4%Co à  $T=450$  et  $500^\circ\text{C}$ . Nombre de couches égale à 1.

La comparaison des trois courbes permet de confirmer les résultats de la figure précédente notamment en ce qui concerne l'apparition de la phase brookite qui semble être directement liée à la présence du cobalt à hauteur de 4% et les températures supérieures ou égales à  $450^\circ\text{C}$ .

## III.1. 3.2 Effet du nombre de couches

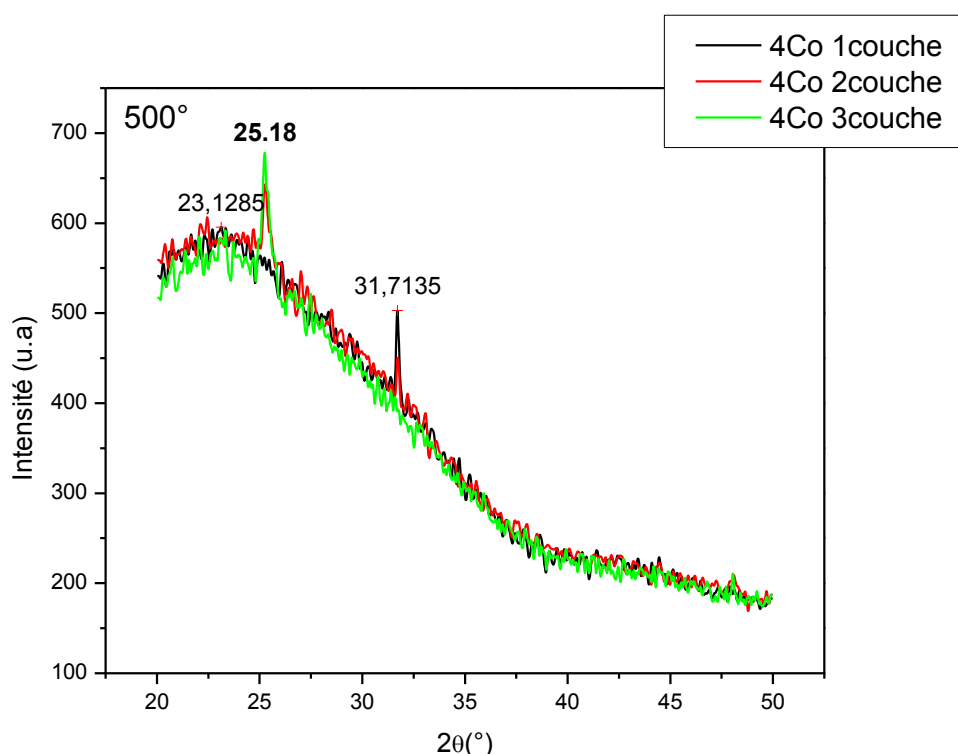
Afin d'évaluer l'importance de l'épaisseur du dépôt du composé  $\text{TiO}_2$  sur les propriétés structurales des couches minces, nous avons préparé des films minces  $\text{TiO}_2$  dopés 2% Co et recuits à  $500^\circ\text{C}$ . Nous avons choisi cette température de traitement en raison de la bonne recristallisation obtenue à cette température. Sur la **Fig. III.6** nous avons superposés les spectres de diffraction des échantillons  $\text{TiO}_2$  dopés 2% Co, déposés sur des lames de verre et qui ont été trempés 1, 2, 3 et 4 fois.



**Fig. III.6** Spectres de diffraction des rayons X de  $\text{TiO}_2$  dopé 2%Co à  $T=500^\circ\text{C}$ . Nombre de couches égale à 1, 2, 3 et 4

De l'examen de ces spectres, il ressort que pour cette teneur en cobalt et cette température de recuit, il ne subsiste que la phase anatase avec un seul pic (100) à  $2\theta=25.3$  et ce quelque soit le nombre de couches. Cependant que, l'échantillon à trois couches donne une bien meilleure résolution de la raie (100) et une plus grande intensité du pic correspondant. Ce qui veut dire que pour une telle épaisseur, la couche est de bonne qualité structurale d'autant que la largeur à mi hauteur est plus petite d'où le grossissement des grains anatase.

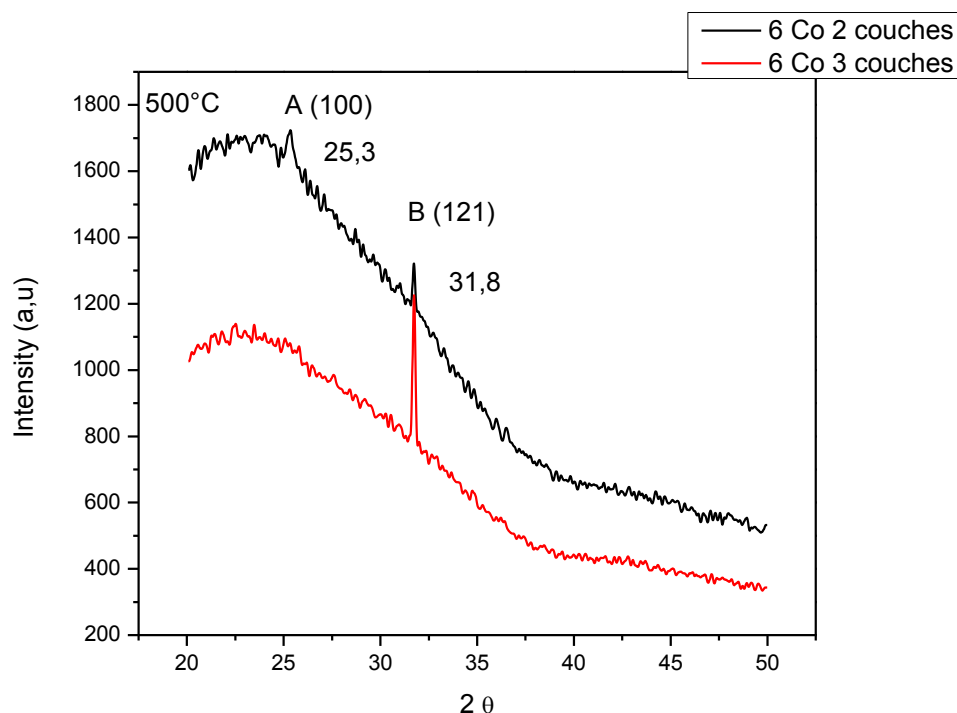
Pour la même température de recuit, mais cette fois-ci pour une teneur de 4 % Co, les échantillons de TiO<sub>2</sub>, ayant subi 1, 2 et 3 trempage, représenté sur la **Fig. III.7**, il y a lieu de constater que la raie anatase (100) pour l'échantillon le plus épais (3 couches) est nettement plus intense que les autres, ce qui signifie que pour ce nombre de couches il y a une bonne cristallinité de la couche alors que pour les échantillons précédents à 3 % Co, il faudrait au moins 4 couches pour obtenir un tel résultat, d'où apparaît l'effet non moindre du dopage par



**Fig. III.7** Spectres de diffraction des rayons X de TiO<sub>2</sub> dopé 4%Co à T= 500°C. Nombre de couches égale à 1, 2 et 3.

le cobalt sur les propriétés cristallographiques de notre composé. Par ailleurs, il peut être également constaté que la température de 500°C, l'échantillon à 4%Co dont le nombre de couches est 2, présente la coexistence des phases anatase A (100) à  $2\theta=25.3^\circ$  et la phase brookite B (121) à  $2\theta=31.8^\circ$  alors que celui à 1 couches contient uniquement de la brookite B (121).

Pour une forte teneur en cobalt (6%), la **Fig. III.8** montre que dans l'échantillon à 2 couches traité à 500°C, il y a coexistence des deux phases déjà signalées plus haut pour les échantillons à 2 et 4%Co, dont il ne va subsister que la phase brookite dont le pic (121) est

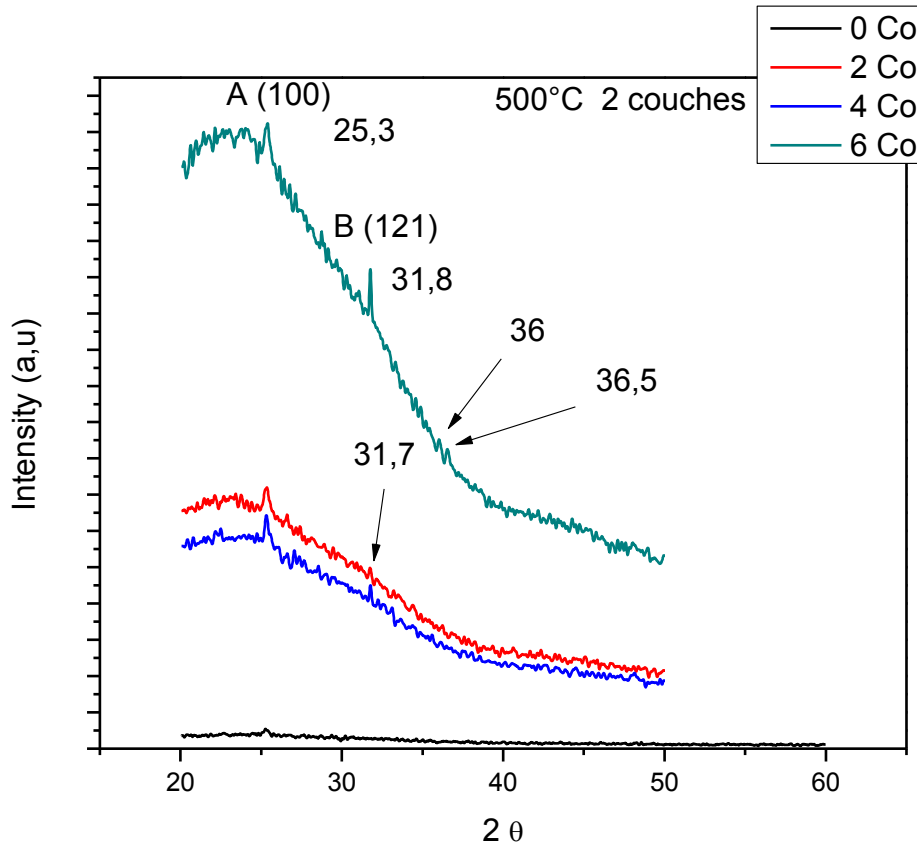


**Fig. III.8** Spectres de diffraction des rayons X  $\text{TiO}_2$  à  $T=500^\circ\text{C}$  6%Co  
Nombre de couches 2 et 3

nettement plus résolu, plus fins et plus intense, ce qui confirme que l'ajout en quantité relativement plus importante favorise la cristallisation de la couche et participe à la formation de la phase brookite nettement majoritaire. De même que la finesse du pic atteste de la bonne cristallinité de la couche et le grossissement du grain brookite cette fois.

### III.1. 3.3 Effet de la concentration en cobalt

Nous rapportons sur le **Fig. III.9** les spectres de DRX relatifs à quatre concentrations du cobalt (0, 2, 4 et 6% At) introduit dans la solution de  $\text{TiO}_2$  déposée sur des substrats de verre en deux trempages, ensuite séché pendant 10mn à  $100^\circ\text{C}$ , enfin recuit pendant 2 heures à  $500^\circ\text{C}$ . Dans tous les spectres, nous constatons clairement que deux pics de diffraction sont enregistrés pour des angles de diffraction  $2\theta$  égaux à  $25.3$  et  $31.8^\circ$  qui correspondent respectivement aux deux pics déjà signalés précédemment, celui de la phase anatase (100) et celui de la phase brookite (121) du composé  $\text{TiO}_2$ . Par ailleurs, on remarque aisément que l'intensité des pics susnommés augmente en fonction de l'accroissement de la teneur en cobalt. Dans le même temps, on peut également observer que la raie A (100) se déplace progressivement vers le coté des grands angles en fonction de l'accroissement du taux de Co.



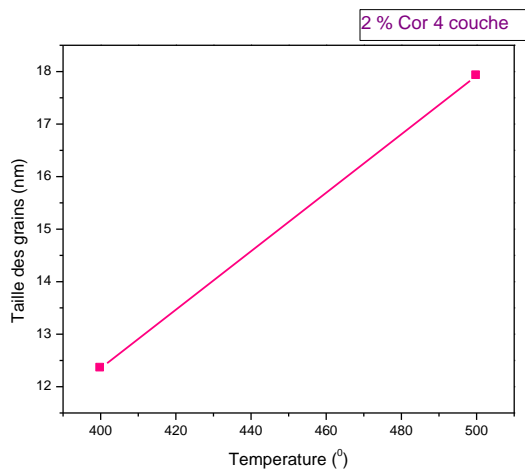
**Fig. III.9** Spectres de diffraction des rayons X de  $\text{TiO}_2$  dopé 0, 2, 4 et 6% Co recuit pendant 2 h à  $T=500^\circ\text{C}$ . Nombre de couches 2.

Autrement dit, l'ajout de Co entraîne un décalage de ce pic vers les forts angles indiquant une diminution du paramètre  $c$ , c'est à dire la distance interréticulaire  $d_{100}$  qui est égale à  $c/2$  dans la structure tétragonal de phase anatase. Cette diminution du paramètre  $c$  peut être expliquée par l'incorporation des ions  $\text{Co}^{2+}$  dans les sites substitutionnels du réseau  $\text{TiO}_2$ . Ce qui suggère que l'incorporation substitutionnelle de l'ion  $\text{Co}^{2+}$  dans les sites de  $\text{Ti}^{4+}$  a lieu dans ces conditions de croissance. Comme le rayon de  $\text{Co}^{2+}$  ( $0.58 \text{ \AA}$ ) est presque équivalent à celui de  $\text{Ti}^{4+}$  ( $0.56 \text{ \AA}$ ), la substitution de  $\text{Ti}^{4+}$  par  $\text{Co}^{2+}$  conduit à une contraction du réseau. Ceci indique une diminution de la qualité cristalline suivant l'orientation  $c$ . La diminution de la distance interréticulaire a pour effet de diminuer aussi l'indice de réfraction du film.

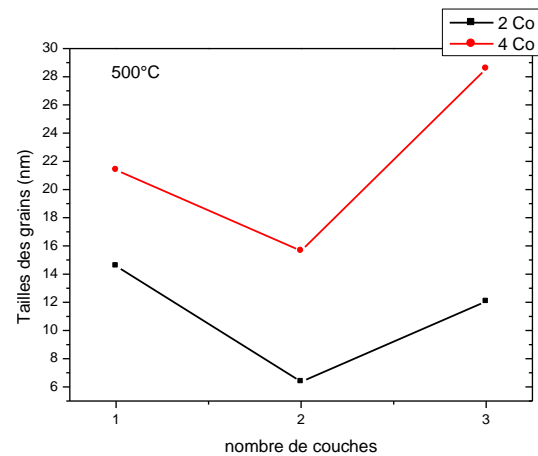
#### III.1.3.4 Détermination de la taille des grains



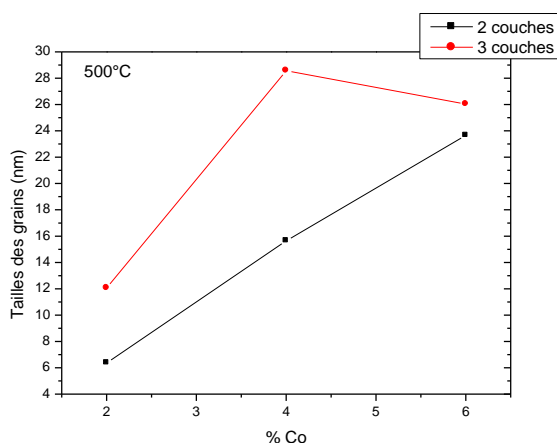
Les résultats de la variation de la taille des grains en fonction du dopage, de la température de recuit et de l'épaisseur des couches (nombre de couches déposées) sont résumés sur les **Fig. III.10**, **Fig. III.11** et **Fig. III.12** où nous n'avons tenu compte que des résultats les plus significatifs qu'en à la qualité des couches par rapport à l'effet de l'introduction du cobalt comme dopant. Il apparaît clairement, d'après les spectres de diffraction X déjà examinés que les résultats les plus probants sont obtenus pour les températures de recuit de l'ordre de 500°C pendant une durée au moins égales à 2 heures et pour des épaisseurs supérieures à 2 couches (2 trempages)



**Fig. III.10** Variation de la taille des grains des couches minces de TiO<sub>2</sub> dopés 2% Co en fonction de la température de recuit (4 couches).



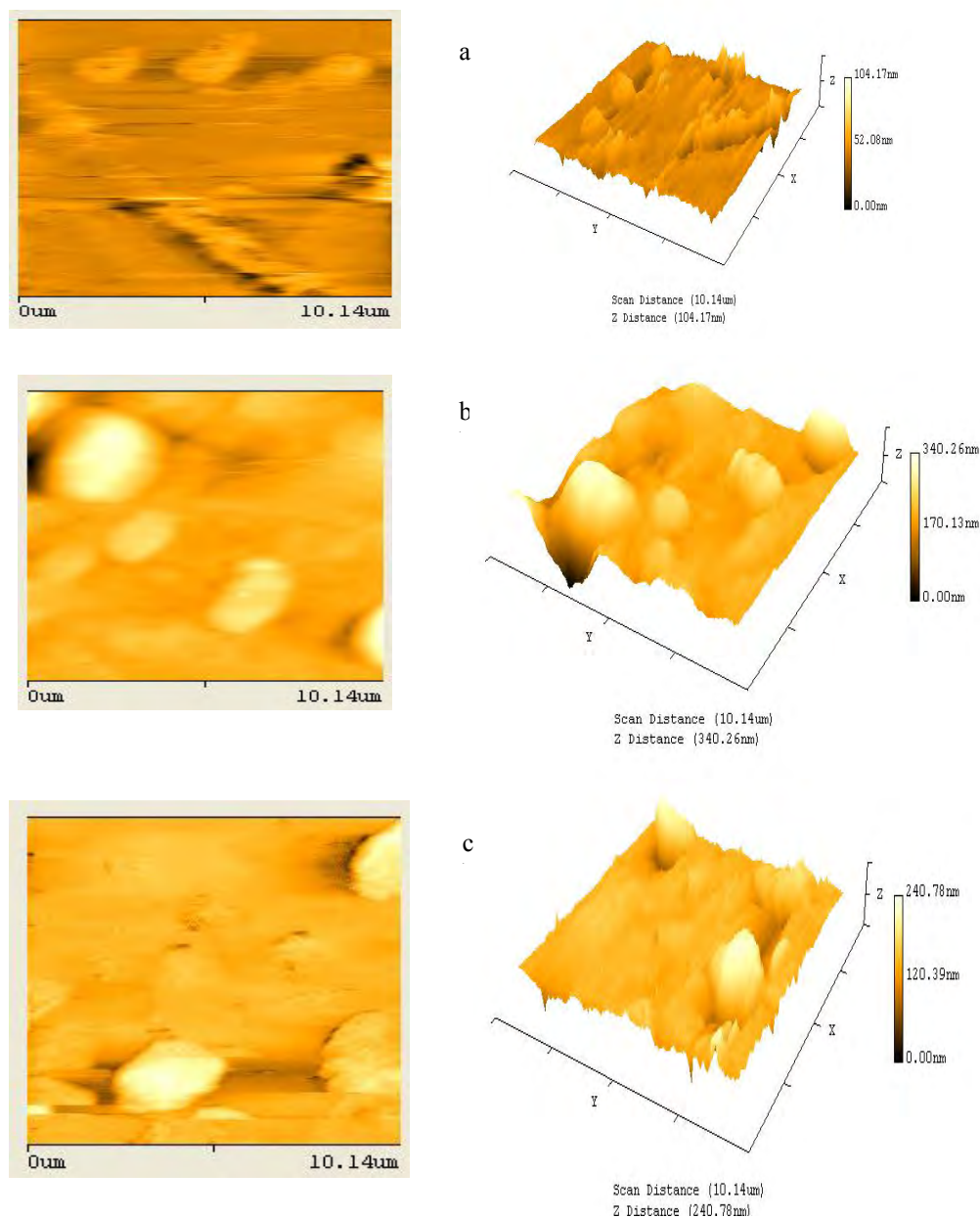
**Fig. III.11** Variation de la taille des grains des couches minces de TiO<sub>2</sub> dopés 2 et 4% Co recuit à 500°C en fonction de l'épaisseur.



**Fig. III.12** Variation de la taille des grains pour 2 et 3 couches de TiO<sub>2</sub> recuit à 500°C en fonction de du taux de cobalt.

L'examen de la **Fig. III.10** montre clairement que dans le cas d'un échantillon dopé 2% Co l'élévation de température de 400 à 500°C accroît considérablement la taille des grains allant presque du simple au double. Pour la même température de recuit 500°C (**Fig. III.11**), l'échantillon dopé 4% Co présente une taille de grain plus importante que celui à 2% Co et ce, quelque soit le nombre de couche. De même, la même tendance caractérise les deux types de dopage, où l'en remarque la diminution de la taille des grains quand on atteint 2 couches et leur augmentation pour trois couches. En ce qui concerne l'effet du dopage sur la taille des grains la **Fig. III.12**, montre que l'augmentation de la teneur en cobalt accroît la taille des grains d'où la meilleure recristallisation des échantillons relativement dopés.

### III.1.4 Analyse par microscopie à force atomique (AFM)



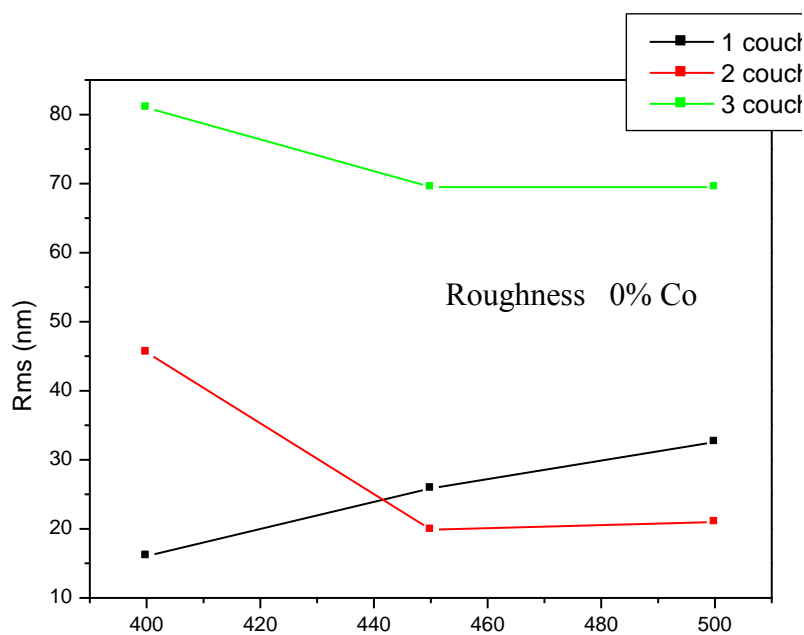
**Fig. III.13** Morphologie de films de  $\text{TiO}_2$  non dopés en deux et trois dimensions recuit pendant 2 h. **a)** 1 couche 400°C; **b)** 1 couches à  $T=500^\circ\text{C}$  ; **b)** 2 couches à  $T=500^\circ\text{C}$ .

La **Fig. III.13** représente les images AFM en deux dimensions, à gauche et trois dimensions, à droite, d'échantillons de  $\text{TiO}_2$  pur traité pendant 2 heures à  $400^\circ\text{C}$  et comportant 1 couche (**Fig. III.13.a**), traité pendant 2 heures à  $500^\circ\text{C}$  pour 1 couches (**Fig. III.13.b**), et deux couches (**Fig. III.13.c**).

La surface des films  $\text{TiO}_2$  observée par AFM montre la morphologie de ce composé en deux et trois dimensions pour deux températures de recuit différentes ( $400$  et  $500^\circ\text{C}$ ) et deux épaisseurs différentes (1 et 2 couches) afin de mettre en évidence, à la fois, l'effet de la température de recuit et celui de l'épaisseur de la couche. Ces analyses ont été réalisées sur des surfaces au plus égal à  $10.14\mu\text{m} \times 10.14\mu\text{m}$ .

En effet, Les **Fig. III.13.a** et **b** montrent l'évolution de la taille des grains et la rugosité moyenne respectivement avec le traitement thermique ( $400$  et  $500^\circ\text{C}$ ) et ce, pour une même épaisseur (1 couches). On constate que l'augmentation de la température de recuit thermique conduit à augmenter la taille des grains : la taille moyenne passe de  $62$  nm pour l'échantillon traité à  $400^\circ\text{C}$  à une taille moyenne de  $66$  nm pour l'échantillon traité à  $T=500^\circ\text{C}$

Parallèlement à cela nous avons calculé la rugosité quadratique moyenne Rms de surface des différents échantillons à partir des images AFM en utilisant le logiciel "NanoRule" et les valeurs de la Rms obtenues pour l'échantillon non dopé en fonction de la température de recuit sont présentées sur la **Fig. III.14**.

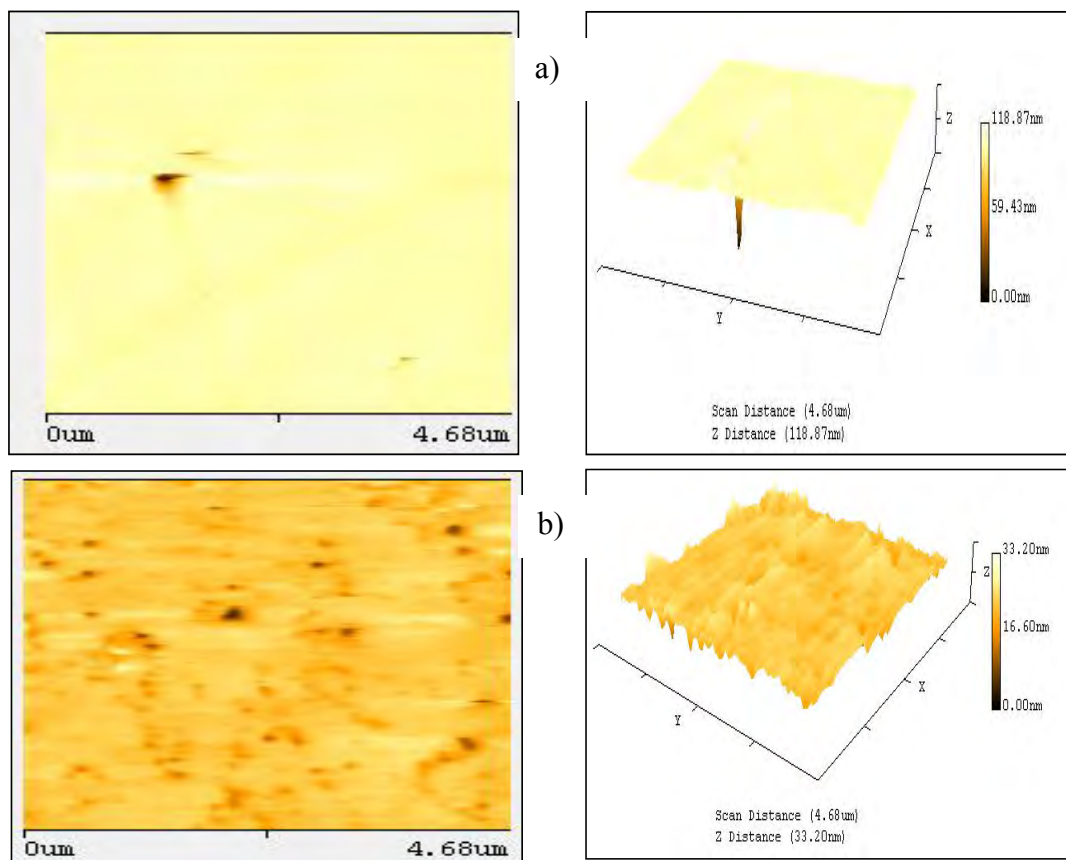


**Fig. III.14** Evolution de la rugosité moyenne de films de  $\text{TiO}_2$  non dopés en fonction de la température du traitement thermique pour 1, 2 et 3 couches

Ces valeurs montrent que la rugosité Rms des couches  $\text{TiO}_2$  est relativement plus petite pour les films minces  $\text{TiO}_2$  de faibles épaisseurs, mais peut augmenter avec l'accroissement de la température de recuit. Pour les échantillons plus épais, nous observons une diminution de la rugosité à partir de  $450^\circ\text{C}$ . Autrement dit, la surface de la couche  $\text{TiO}_2$  pure est plus rugueuse pour les faibles couches et les basses températures.

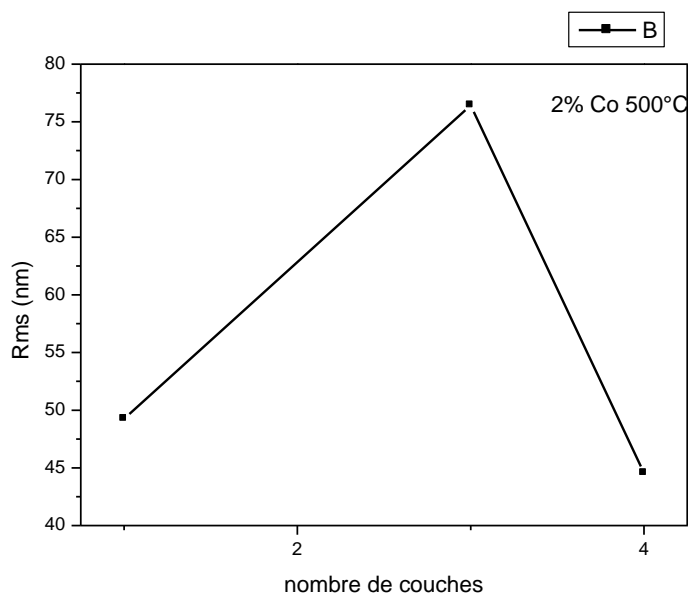
Ces résultats sont d'une très grande importance quand on sait que les morphologies de surface ont une application potentielle dans l'amélioration du piégeage de la lumière et particulièrement dans le domaine photovoltaïque.

L'état de la surface des films formés d'une couche de  $\text{TiO}_2$  dopés 2%Co a été observé par microscopie AFM. La **Fig. III.15** montre la morphologie de ces films, en deux dimensions et trois dimensions respectivement associée aux températures de recuit  $400^\circ\text{C}$  et  $500^\circ\text{C}$ . L'observation de la surface met en évidence la présence de gros grains sur l'échantillon recuit à  $500^\circ\text{C}$  d'où une plus grande rugosité. De même l'examen de la **Fig. III.16** montre que la rugosité quadratique moyenne passe 49 nm pour l'échantillon à 1 couche



**Fig. III.15** Morphologie de films de  $\text{TiO}_2$  dopés 2 % Co en 2D et 3D et recuit pendant 2 h pour une couche. **a)**  $400^\circ\text{C}$ ; **b)**  $500^\circ\text{C}$ .

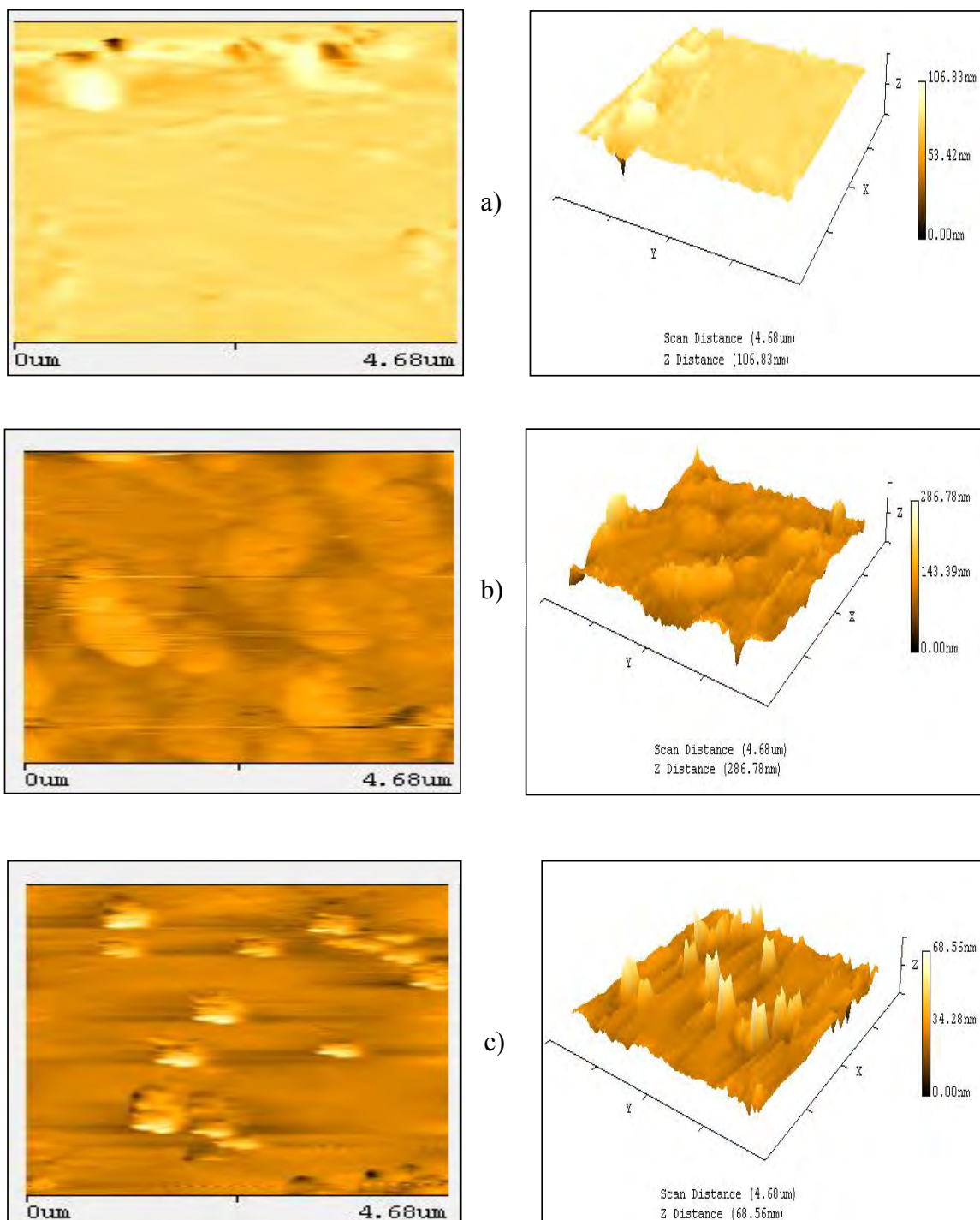
à 76.5 nm pour l'échantillon à 2 couches pour terminer à 44.50 nm pour un échantillon à 3 couches, ce qui peut nous amener éventuellement à penser que l'augmentation de l'épaisseur de la couche améliore la qualité de cette dernière.



**Fig. III.16** Evolution de la rugosité moyenne de films de TiO<sub>2</sub> dopés 2 % Co en fonction du nombre de couches pour une température de recuit de 500°C.

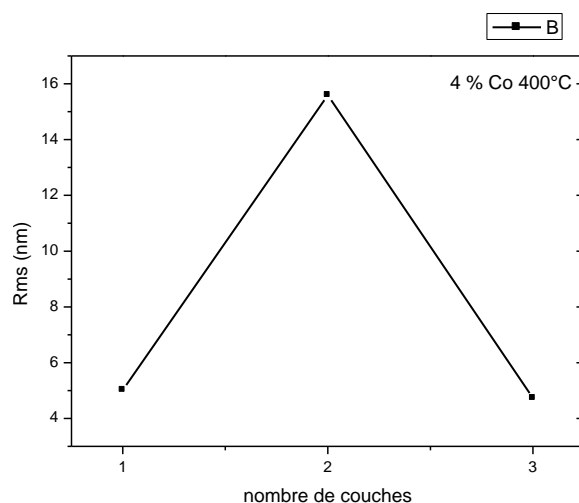
Le même phénomène observé précédemment avec l'échantillon à 2% Co, se répète pour l'échantillon dopé 4 % Co. En effet, La **Fig. III.17** qui représente la morphologie de films de TiO<sub>2</sub> dopés 4 % Co en 2D et 3D et recuit pendant 2 h pour une couche. à 400°C pour des épaisseurs de 1, 2 et 3 couches, permet de remarquer que la taille des grains TiO<sub>2</sub> augmente fortement pour l'échantillon dont l'épaisseur est de 2 couches, puis chute à nouveau pour lorsque l'on atteint une épaisseur de trois couches. Cette tendance s'accompagne d'un même comportement pour la rugosité. Comme on peut le voir sur la **Fig. III.18**, qui représente l'évolution de la rugosité en fonction de l'épaisseur de la couche, une augmentation de la rugosité qui passe de 5 nm pour l'échantillon à 1 couche à 15 nm pour celui à couche et revenir à 4.7 nm pour l'échantillon à 3 couches.

A ce stade, il convient de signaler que l'augmentation, puis la diminution de la rugosité constatée en passant de 1 à 2 couches ensuite de 2 à 3 couches notamment dans le cas des échantillons dopés 2 et 4 % Co se fait indépendamment de la température de recuit



**Fig. III.17** Morphologie de films de  $\text{TiO}_2$  dopés 4 % Co en 2D et 3D et recuit pendant 2 h à  $400^\circ\text{C}$ . **a)** 1 couches ;**b)** 2 couches **c)** 3 couches.

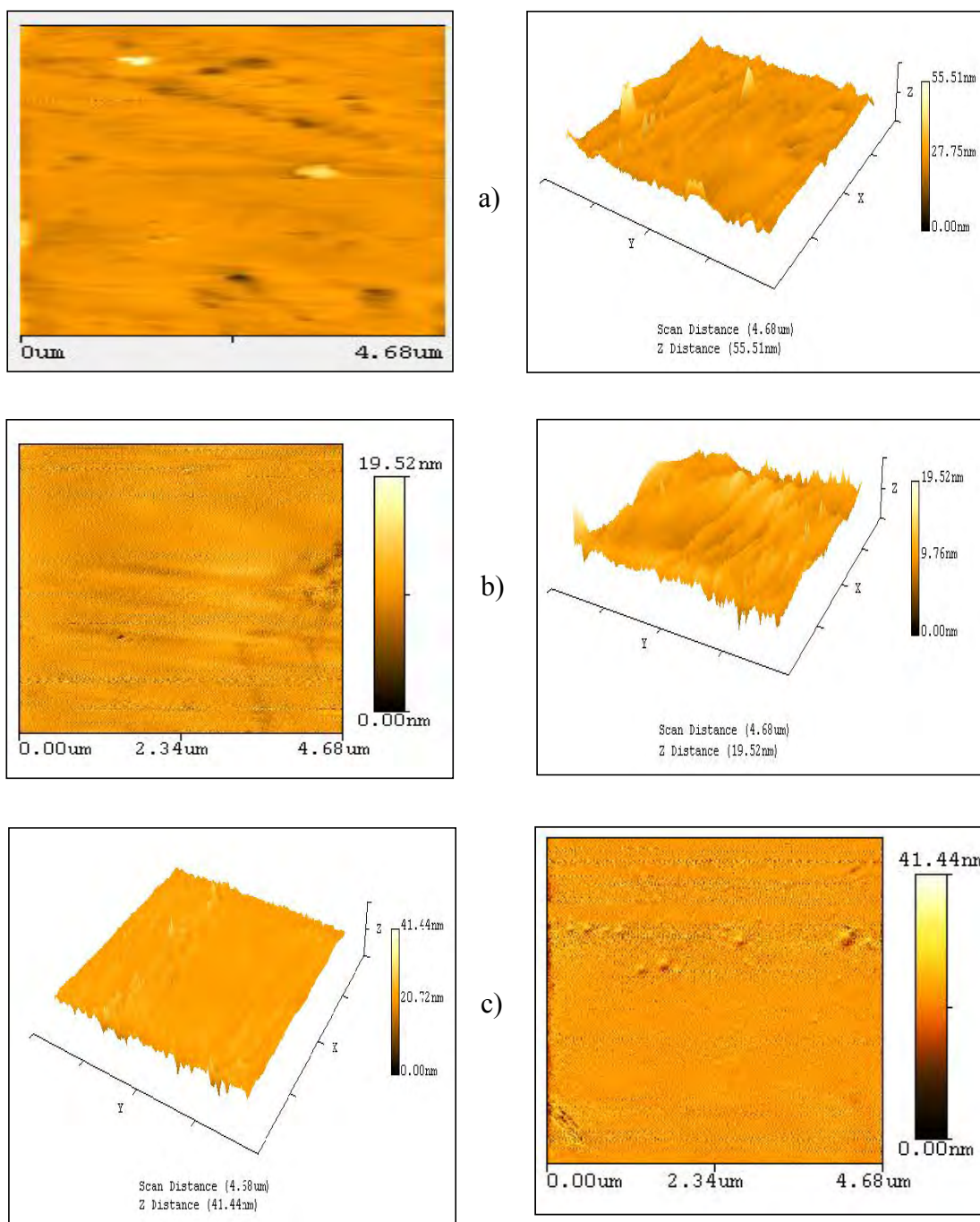
puisque les échantillons de  $\text{TiO}_2$  dopés 2% Co des **Fig. III.15** et **Fig. III.16** sont traités à  $500^\circ\text{C}$  alors que ceux des **Fig. III.17** et **Fig. III.18** dopés 4% Co sont traités à  $400^\circ\text{C}$  seulement.



**Fig. III.18** Evolution de la rugosité moyenne de films de  $\text{TiO}_2$  dopés 4 % Co en fonction du nombre de couches pour une température de recuit de  $400^\circ\text{C}$ .

L'allure des images AFM des échantillons  $\text{TiO}_2$  dopés 6% Co est particulièrement saisissante puisque l'on peut facilement constater l'effet d'ajout conséquent de cobalt sur la structure et la morphologie de la surface de ce composé. L'ajout de cobalt dans ce cobalt peut avoir un effet bénéfique sur la qualité des couches déposées où à température relativement élevée (de l'ordre de  $500^\circ\text{C}$ ) on obtient des grains très fins et de disposition uniforme. La **Fig. III.19** permet de comparer, d'une part, l'état de surface de deux échantillon dopé 6% Co comportant une seule couche, l'un traité à  $450^\circ\text{C}$  et l'autre  $500^\circ\text{C}$ , et d'autre part, deux échantillons dopés toujours 6 % Co traités à  $500^\circ\text{C}$ , l'un comportant une couche et l'autre deux couches. En ce qui concerne les deux premiers, nous remarquons que l'augmentation de température de  $500^\circ\text{C}$  change fondamentalement l'état de surface de nos échantillons puisqu'on passe d'une surface particulièrement rugueuse vers une surface régulière et plus confortant l'idée que l'ajout de cobalt à des taux conséquent et l'élévation de température d'affiner la taille des grains par une meilleur recristallisation de notre composé et plus la couche est épaisse et plus la qualité des est meilleur.

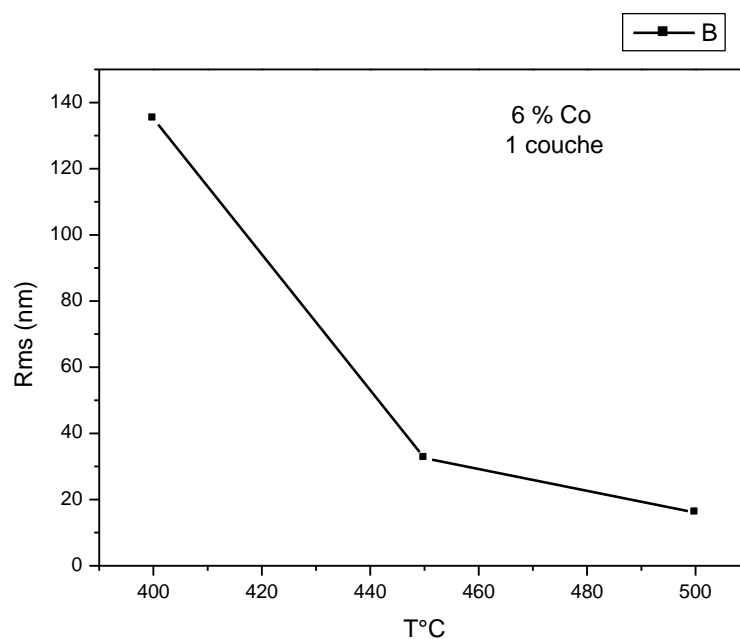
Ces résultats peuvent être facilement vérifiés sur les **Fig. III.20** et **Fig. III.21**, dont la première représente l'évolution de la rugosité de films minces de  $\text{TiO}_2$  dopés 6 % Co en fonction de la température de recuit pour une seule couche, et l'autre l'évolution de la rugosité de films minces de  $\text{TiO}_2$  en fonction de la concentration de cobalt pour une couche à  $500^\circ\text{C}$ .



**Fig. III.19** Morphologie de films de  $\text{TiO}_2$  dopés 6 % Co en 2D et 3D et recuit pendant 2 h. **a)** 1 couches à  $450^\circ\text{C}$ ; **b)** 1 couches à  $500^\circ\text{C}$ ; **c)** 2 couches à  $500^\circ\text{C}$ .

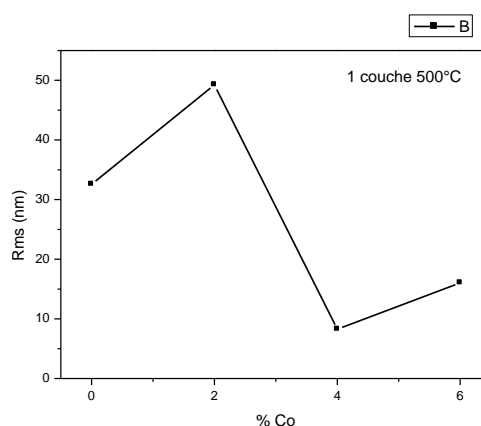
La première courbe (**Fig. III.20**) montre clairement que l'augmentation de température améliore sensiblement la qualité de la couche par une baisse drastique de la rugosité qui passe de 135 nm  $400^\circ\text{C}$  à 16 nm pour  $500^\circ\text{C}$ .





**Fig. III.20** Evolution de la rugosité moyenne de films de  $\text{TiO}_2$  dopés 6 % Co en fonction de la température de recuit pour l'épaisseur d'une couche.

Cette évolution peut s'expliquer par la coalescence des nodules entre eux, avec l'élévation de la température de recuit thermique, ce dernier élément a également un impact sur l'état de surface des échantillons, dont la rugosité (Rms) diminue avec la température de dépôt et l'augmentation du taux de Co comme le montre la **Fig. III.21** où la rugosité prend des valeurs de plus en plus faible au fur et à mesure qu'augmente le pourcentage de cobalt à partir de 4 % et qui sont de l'ordre de 8-16 nm.



**Fig. III.21** Evolution de la rugosité moyenne de films de  $\text{TiO}_2$  pour une couche en fonction de la concentration en cobalt.

## III.2. Propriétés optiques

L'étude des propriétés optiques d'un matériau constitue une partie charnière dans la compréhension et l'utilisation de ce matériau dans le domaine pratique. Comme nous n'avons pas manqué de le signaler au cours des chapitres précédents indiqué, le dioxyde de titane présente des propriétés optiques intéressantes en raison de ses nombreuses applications technologiques. On rappelle à cet effet que les principales grandeurs optiques sont le coefficient d'absorption, le gap optique et l'indice de réfraction. La présente étude porte essentiellement sur des couches déposées sur des substrats de verre en considérant l'influence du dopage en cobalt. La transmission optique dans le domaine spectral UV-visible constitue une caractéristique importante permettant d'évaluer la qualité des couches déposées. Elle doit être maximale dans le visible

### III.2.1. Analyse des spectres UV

Les mesures optiques consistent à tracer les spectres de transmission en fonction de la longueur d'onde des couches minces d'oxyde de titane obtenues à différentes températures de recuit allant de 400 à 500°C. Rappelons seulement que la transmittance  $T$  étant définie comme le rapport de l'intensité transmise à l'intensité incidente. Les courbes  $T(\lambda)$  ainsi obtenues sont appelées spectres de transmittances.

Bien que l'allure générale des spectres soit identique, ceux-ci sont composés de deux régions:

- Une région de forte transparence pour l'ensemble des films pour une large gamme de longueur d'onde allant de 350 et 800 nm, la valeur de la transmission est de l'ordre de 50 à 90% suivant le type d'échantillon. Cette transparence élevée est l'une des propriétés qui explique l'intérêt porté aux couches minces de  $\text{TiO}_2$ .
- Une région de forte absorption correspond à l'absorption fondamentale ( $\lambda < 350$  nm) dans les films. Cette absorption est due à la transition électronique inter-bande. La variation de la transmission dans cette région est exploitée pour la détermination du gap. D'autre part, on observe, avec l'augmentation du pourcentage du dopage Co un décalage du seuil d'absorption vers les grandes énergies. Ce décalage est dû à l'accroissement de la concentration des porteurs libres dans le matériau [109]. Le décalage dans le seuil d'absorption est aussi égal à la variation du gap  $\Delta E_g$ , exprimée par la relation suivante [110] :

$$\Delta E_g = \frac{h^2}{8m^*} (3n/\pi)^{2/3} \quad (\text{III-1})$$

où  $h$ ,  $m^*$  et  $n$  sont respectivement la constante de Planck, la masse effective et la concentration des électrons libres.

Cette relation montre que la variation du gap est due principalement à la concentration des électrons libres. Par conséquent, les films préparés avec différents pourcentages du dopage cobalt renferment une concentration élevée d'électrons libres [111].

A partir du spectre de transmission d'une couche, on peut calculer le coefficient d'absorption et le gap optique du matériau qui la constitue en utilisant les deux relations déjà citées plus haut:

$$\alpha = \alpha_0 \exp(h\nu/E_g) \quad (\text{III-2})$$

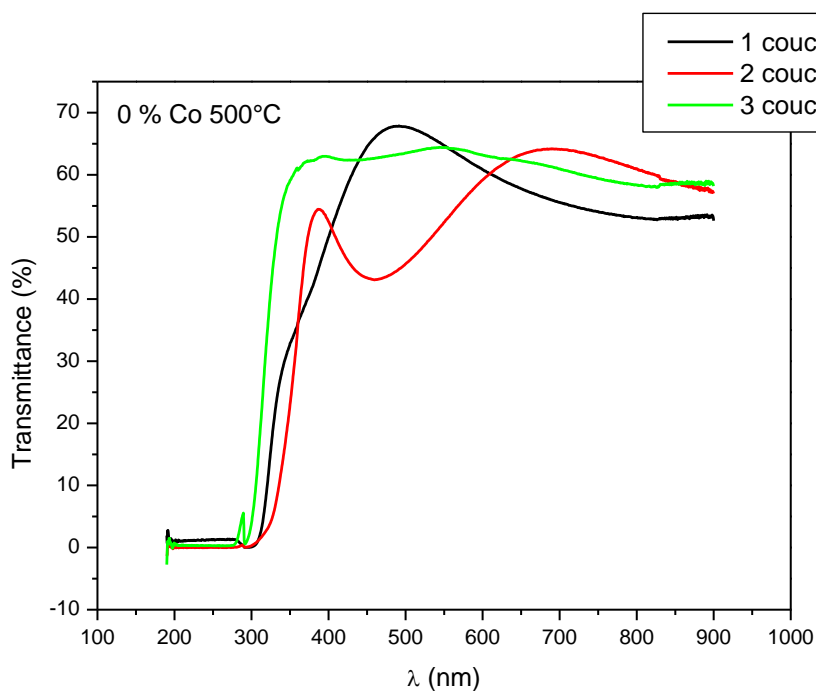
$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + h\nu/E_g \quad (\text{III-3})$$

### III.2.1. 1. Influence du nombre de trempage

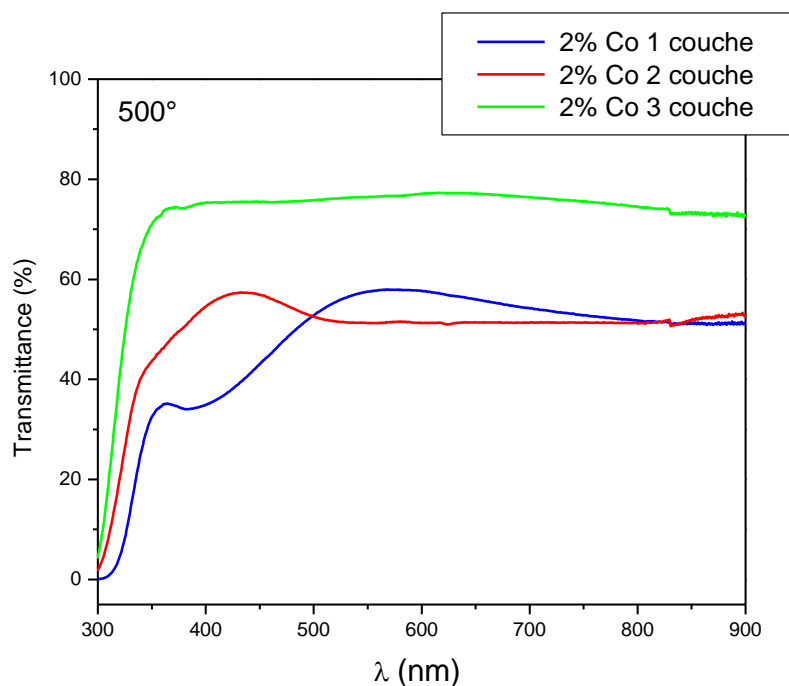
Le **Fig. III.22**, montre les spectres de transmission des couches minces de  $\text{TiO}_2$  en fonction de la longueur d'onde dans la gamme de 300 à 800 nm. Les spectres représentent les films élaborés pour différentes épaisseurs (1, 2 et 3 couches) et à une température de recuits de 500 °C. Les spectres de transmittance exposent l'influence de l'épaisseur et de la température sur les propriétés optiques des couches minces d'oxyde de titane. L'allure générale des spectres est pratiquement identique. Ils montrent que les films minces d'oxyde de titane sont transparents dans le visible et opaques dans l'ultra violet. Nous remarquons aussi que l'augmentation de l'épaisseur, c'est à dire le nombre de trempage, conduit à l'apparition d'un effet d'interférence. Oh et al. [112], Kim et al. [113] montrent que ces franges sont dues à l'interférence des longueurs d'ondes lumineuses, après avoir parcouru des distances différentes et à l'augmentation des propriétés optogéométriques des couches minces.

Lorsqu'on trempe le substrat plusieurs fois dans la solution, nous observons que l'amplitude des spectres et le nombre des franges d'interférence augmentent avec le nombre de couches déposées, qui apparaît dans l'intervalle de longueur d'onde 350–800 nm. Ces dernières sont dues à l'augmentation de l'épaisseur des couches minces de  $\text{TiO}_2$ . Les

amplitudes sont d'autant plus importantes dans le cas des couches minces de 3 trempages (épaisseurs).



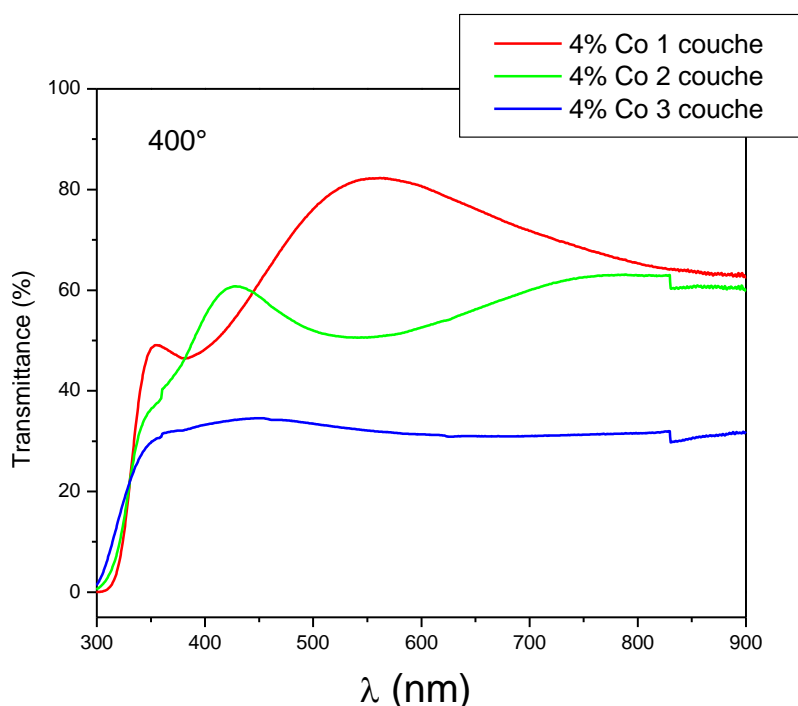
**Fig. III.22** Spectres de transmission en fonction de la longueur d'onde de couches minces d'oxyde de titane non dopés, déposées sur du verre et traitées durant 2 heures à 500°C pour 1, 2 et 3 couches



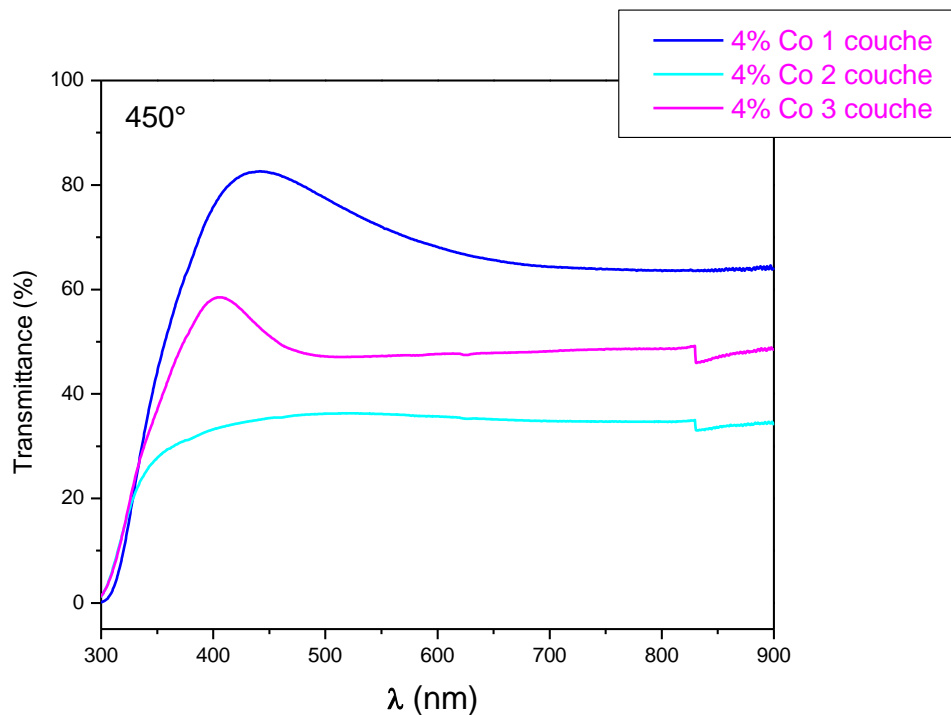
**Fig. III.23** Spectres de transmission en fonction de la longueur d'onde de couches minces d'oxyde de titane dopés 2 % Co, déposées sur du verre et traitées durant 2 heures à 500°C pour 1, 2 et 3 couches.

La comparaison des **Fig. III.22** et **Fig. III.23** confirme les résultats précédent et montre une nette amélioration de l'échantillon à 3 couches où l'addition de 2% Cobalt accroît non seulement l'amplitude de la courbe de transmittance, mais fait disparaître les franges d'interférence montrant que l'épaisseur se comporte comme une seule couche homogène et plus transparente.

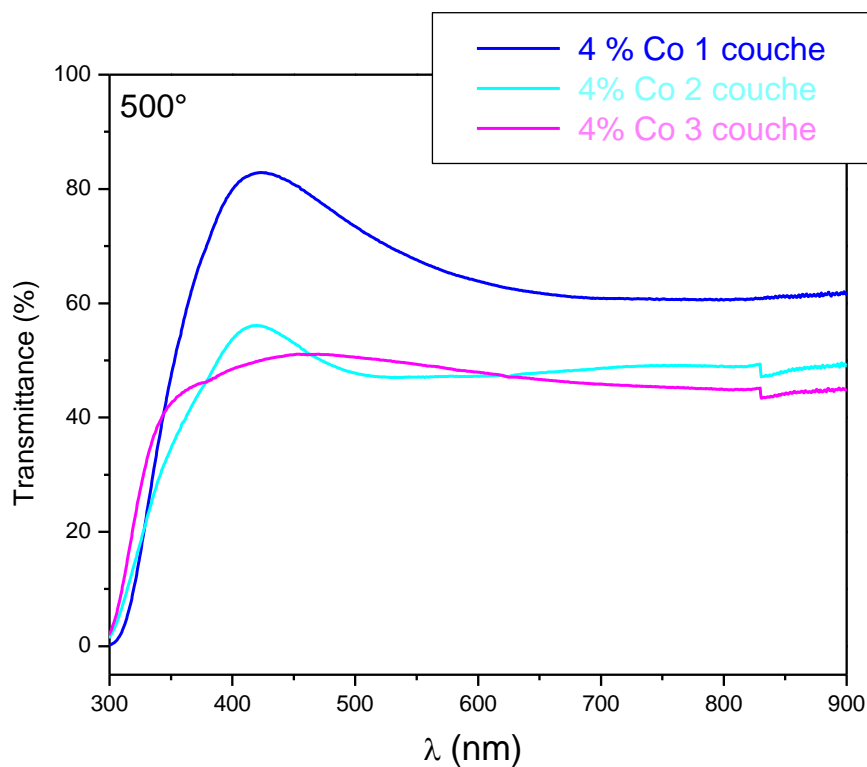
Les **Fig. III.24**, **Fig. III.25** et **Fig. III.26**, ci-dessous représentées, correspondent aux spectres de transmittance UV visible de couches minces  $\text{TiO}_2$  dopées 4 %Co déposées sur du verre et traitées pendant 2 heures, respectivement à 400, 450 et 500°C ( pour 1, 2 et 3 couches). Sur ces spectres, il est permis de constater que, contrairement aux échantillons à 2% Co, c'est la tendance inverse qui se produit. En effet, sur les trois figures, il apparaît clairement une diminution de l'amplitude de la transmittance avec l'augmentation du nombre de couches. De même, nous remarquons la disparition progressive des franges d'interférence avec l'augmentation du nombre de couches. Enfin, et ce quelque soit la température de recuit les échantillons à 1 couches connaissent une forte absorption à partir de 550°C qui se déplace du côté des petites longueurs d'ondes.



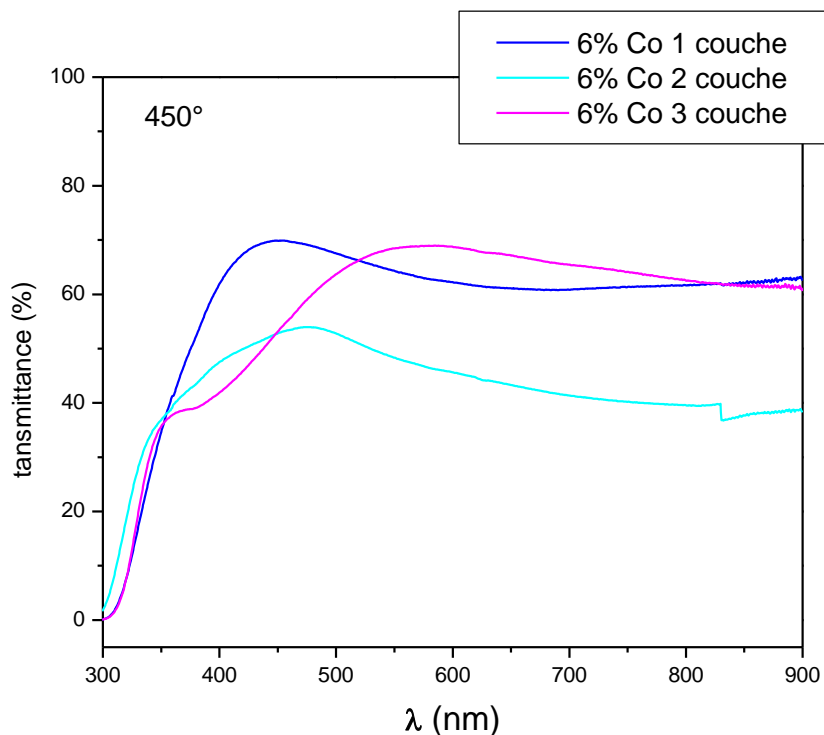
**Fig. III.24** Spectres de transmission en fonction de la longueur d'onde de couches minces d'oxyde de titane dopées 4%Co, déposées sur du verre et traitées durant 2 heures à 400°C pour 1, 2 et 3 couches.



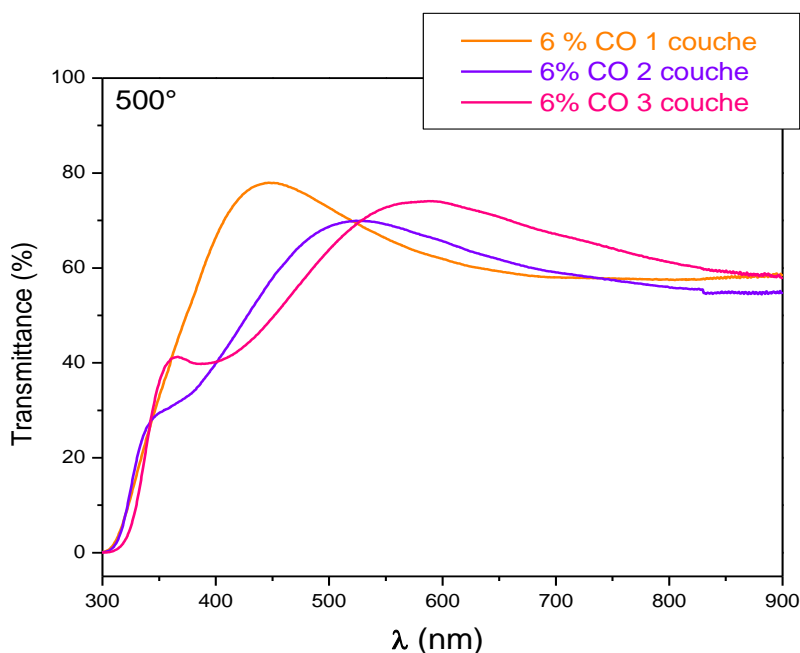
**Fig. III.25** Spectres de transmission en fonction de la longueur d'onde de couches minces d'oxyde de titane dopés 4%Co, déposées sur du verre et traitées durant 2 heures à 450°C pour 1, 2 et 3 couches.



**Fig. III.26** Spectres de transmission en fonction de la longueur d'onde de couches minces d'oxyde de titane dopés 4%Co, déposées sur du verre et traitées durant 2 heures à 500°C pour 1, 2 et 3 couches.



**Fig. III.27** Spectres de transmission en fonction de la longueur d'onde de couches minces d'oxyde de titane dopés 6%Co, déposées sur du verre et traitées durant 2 heures à 450°C pour 1, 2 et 3 couches.

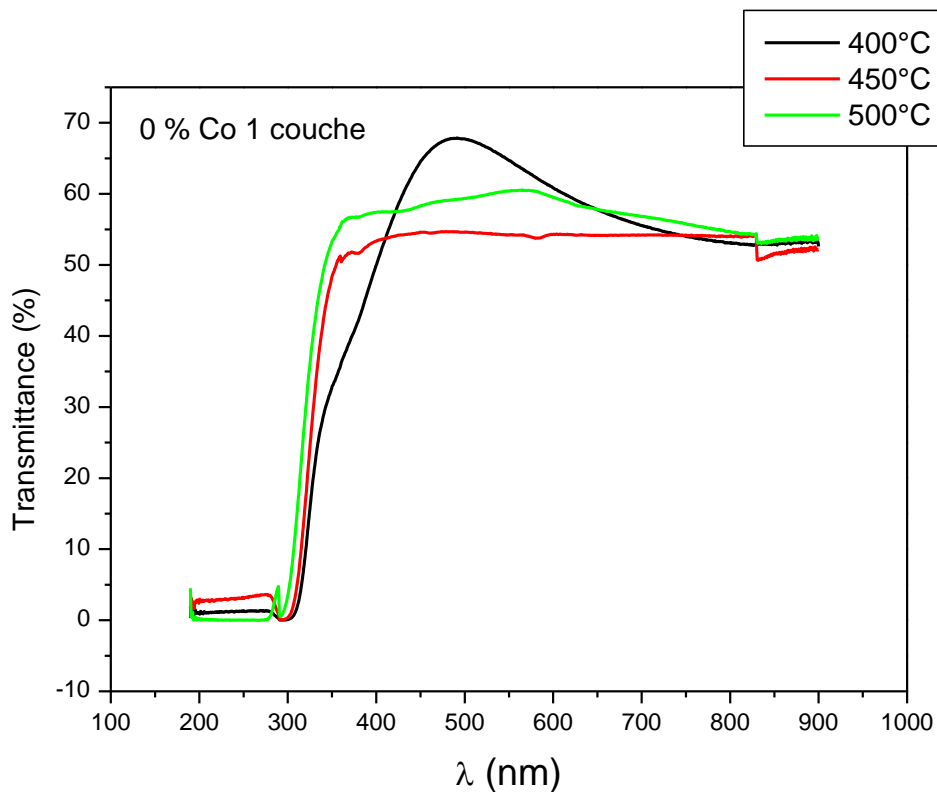


**Fig. III.28** Spectres de transmission en fonction de la longueur d'onde de couches minces d'oxyde de titane dopés 6%Co, déposées sur du verre et traitées durant 2 heures à 500°C pour 1, 2 et 3 couches.

Les **Fig. III.27** et **Fig. III.28**, ci-dessus indiquées, correspondent à des couches minces  $\text{TiO}_2$  dopées 6 % Co traitées pendant 2 heures à 450 et 500°C pour un nombre de couches égale à 1, 2 et 3. L'examen de ces spectres permet de remarquer la forte absorption dans la gamme de longueurs d'onde comprises entre 350 et 550 nm notamment pour les épaisseurs supérieures à couches.

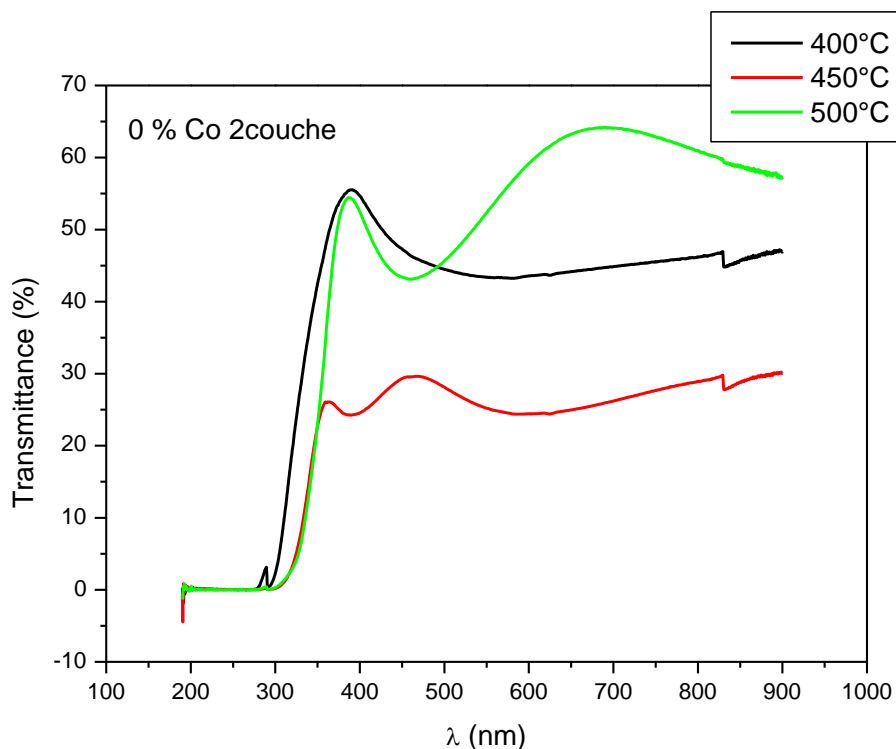
### III.2.1. 2. Influence de la température de recuit

Nous savons que la température de recuit influe sur l'accroissement de la transmission, et elle contribue aussi au grossissement de la cristallinité des nanoparticules ainsi qu'à l'homogénéité structural [114]. Nous pouvons conclure que l'augmentation de l'épaisseur et de l'indice de réfraction dépendent du nombre de trempage et du pourcentage de dopant. C'est ce qui apparaît sur les **Fig. III.29**, **Fig. III.30** et **Fig. III.31** où la disparition des franges d'interférence indique effectivement la bonne cristallinité des couches sauf pour l'échantillon à 2 couches pour de la **Fig. III.30**. Cependant que dans l'ensemble l'accroissement de température améliore sensiblement la transmittance.

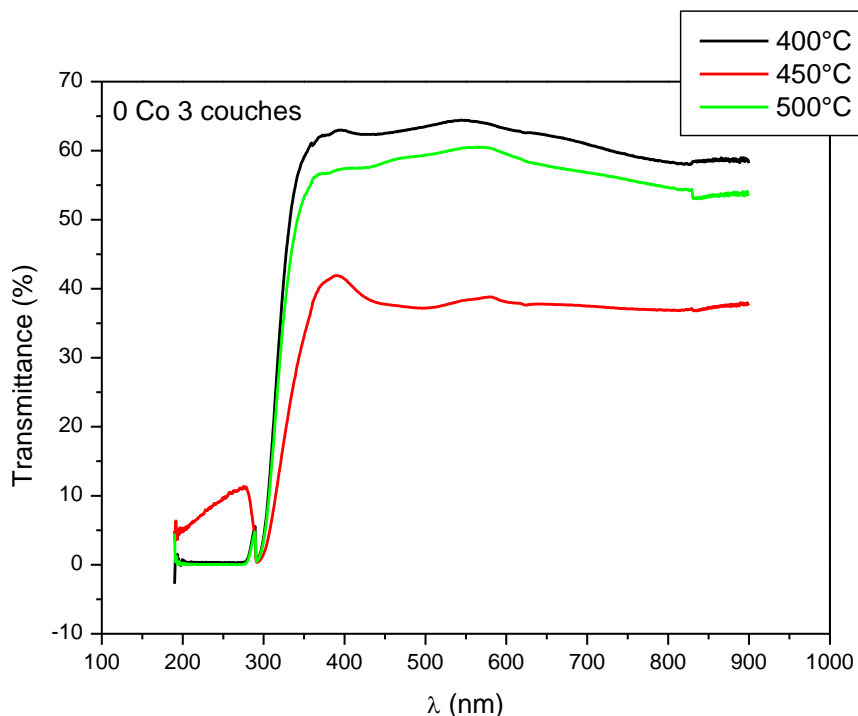


**Fig. III.29** Spectres de transmission en fonction de la longueur d'onde de couches minces d'oxyde de titane non dopées, déposées sur du verre et traitées durant 2 heures à 400, 450 et 500°C pour 1 couche



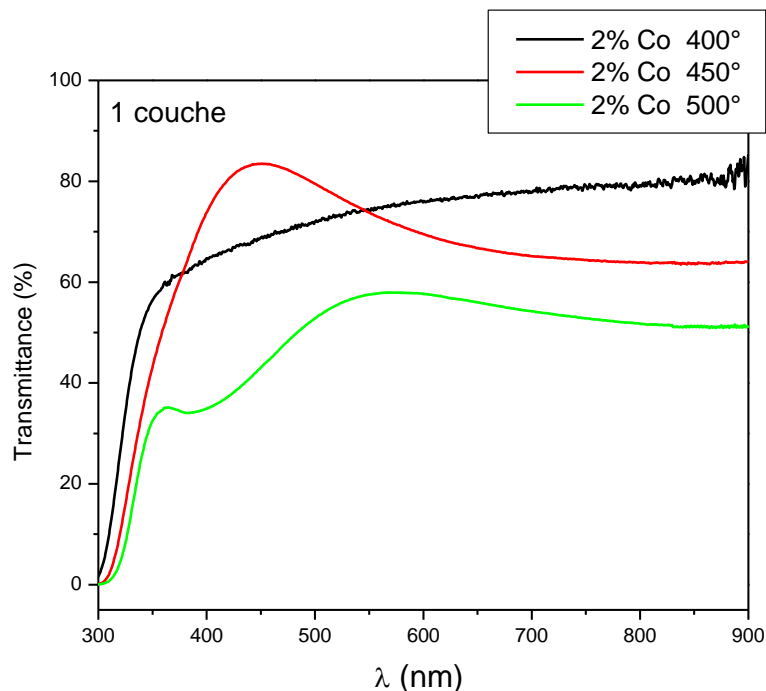


**Fig. III.30** Spectres de transmission en fonction de la longueur d'onde de couches minces d'oxyde de titane non dopées, déposées sur du verre et traitées durant 2 heures à 400, 450 et 500°C pour 2 couches

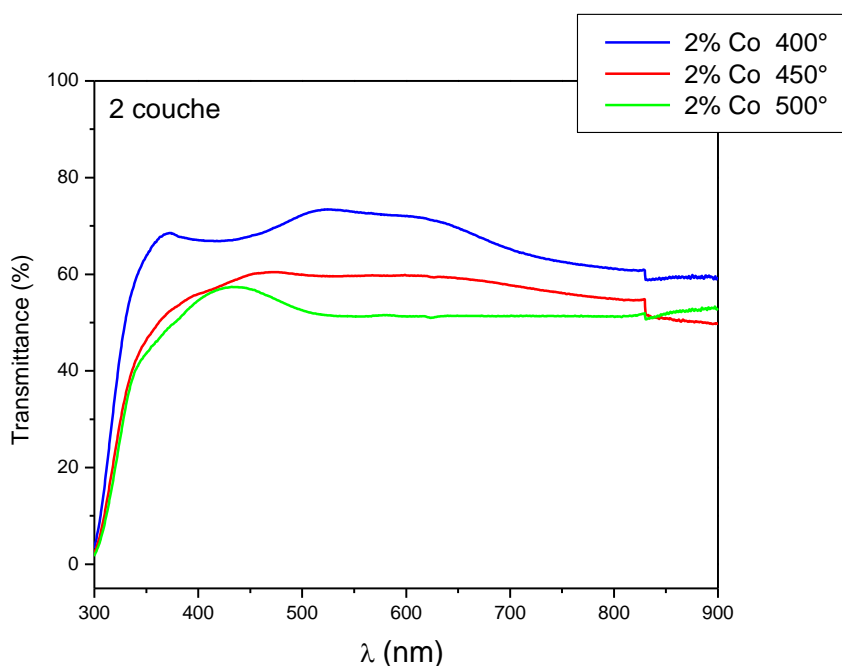


**Fig. III.31** Spectres de transmission en fonction de la longueur d'onde de couches minces d'oxyde de titane non dopées, déposées sur du verre et traitées durant 2 heures à 400, 450 et 500°C pour 3 couche

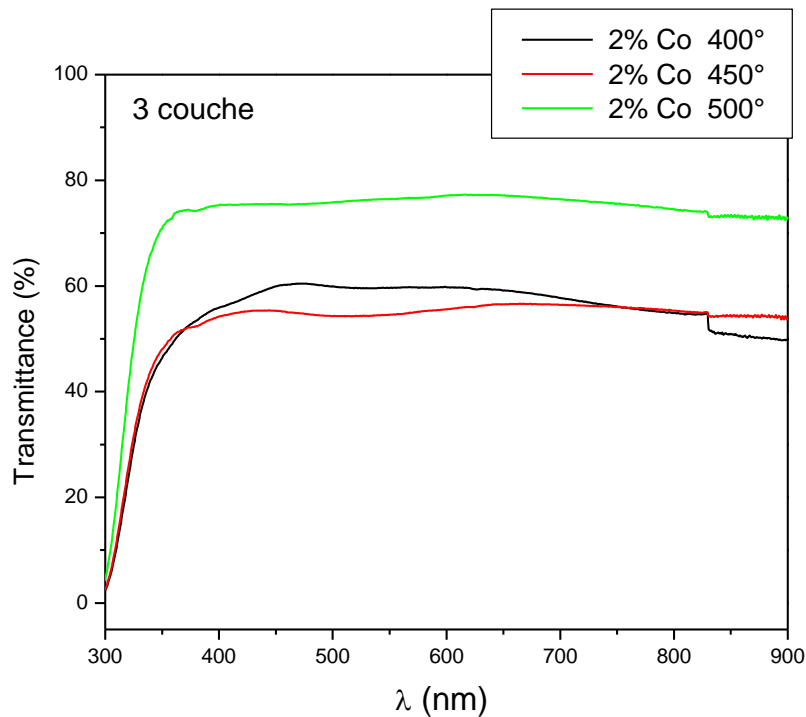
L'évolution du taux de transmittance en fonction de la longueur d'onde pour des échantillons dopés 2 %Co et traités à 400, 450 et 500°C pendant 2 heures pour 1, 2 et 3 couches est représentée respectivement sur les **Fig. III.32**, **Fig. III.33** et **Fig. III.34**.



**Fig. III.32** Spectres de transmission en fonction de la longueur d'onde de couches minces d'oxyde de titane dopées 2% Co, déposées sur du verre et traitées durant 2 heures à 400, 450 et 500°C pour 1 couche



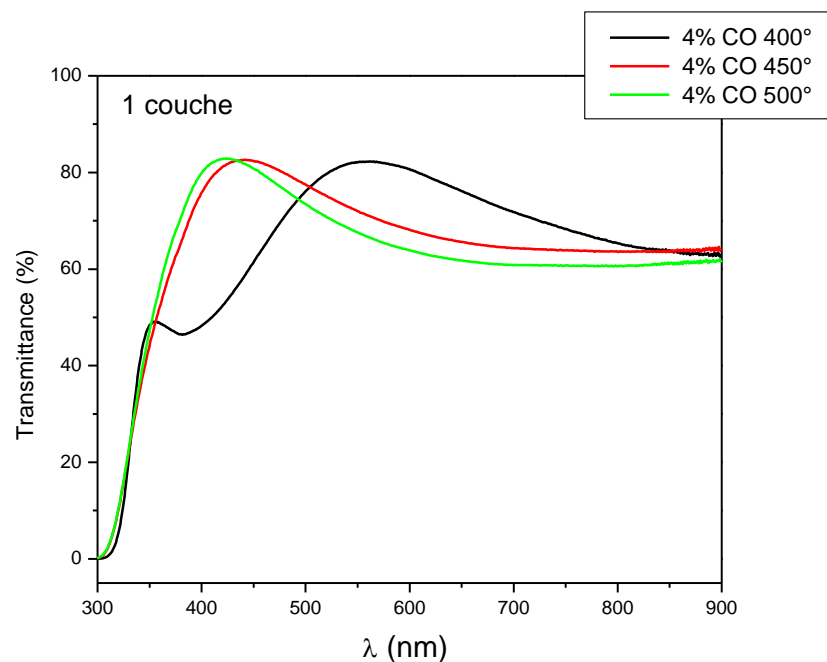
**Fig. III.33** Spectres de transmission en fonction de la longueur d'onde de couches minces d'oxyde de titane dopées 2% Co, déposées sur du verre et traitées durant 2 heures à 400, 450 et 500°C pour 2 couche



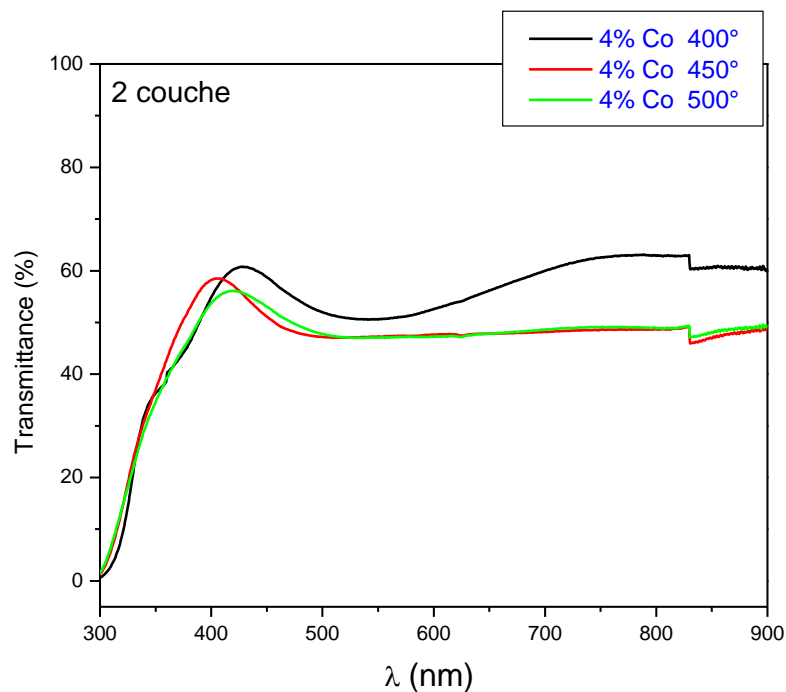
**Fig. III.34** Spectres de transmission en fonction de la longueur d'onde de couches minces d'oxyde de titane dopées 2% Co, déposées sur du verre et traitées durant 2 heures à 400, 450 et 500°C pour 3 couches

L'introduction du cobalt dans le TiO<sub>2</sub> peut jouer un rôle bénéfique sur la qualité des couches surtout s'il s'agit d'épaisseurs conséquentes de l'ordre de 3 couches où une température relativement élevée (500°C) peut contribuer à une meilleure recristallisation comme on peut le voir sur la **Fig. III.34**. Ceci confirme les résultats précédents où l'on trouve de faibles valeurs de la rugosité quadratique moyenne Rms qui caractérise des couches suffisamment lisses. Ceci est d'autant plus vrai, comme on n'a pas manqué de le signaler plus, que pour les mêmes spectres il n'y a pas de franges d'interférences, d'une part, et augmentation du Taux de transmittance.

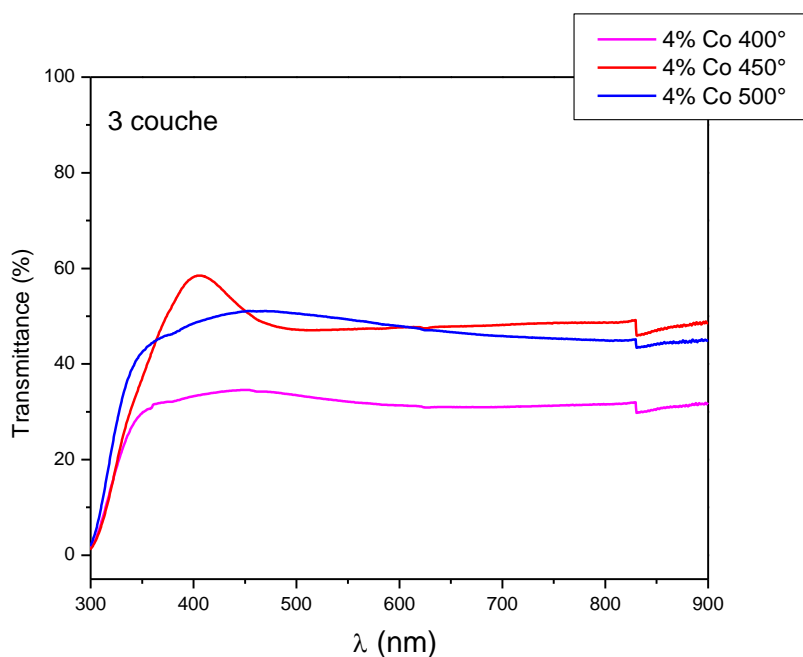
Si nous élevons la quantité de cobalt à hauteur de 4%, nous observons la même allure pour les spectres de transmittance, cependant que la valeur de cette dernière va diminuer en augmente le nombre de couches et en même temps la température comme on peut suivre facilement l'évolution de ce comportement à travers les **Fig. III.35**, **Fig. III.36** et **Fig. III.37**.



**Fig. III.35** Spectres de transmission en fonction de la longueur d'onde de couches minces d'oxyde de titane dopées 4% Co, déposées sur du verre et traitées durant 2 heures à 400, 450 et 500°C pour 1 couche



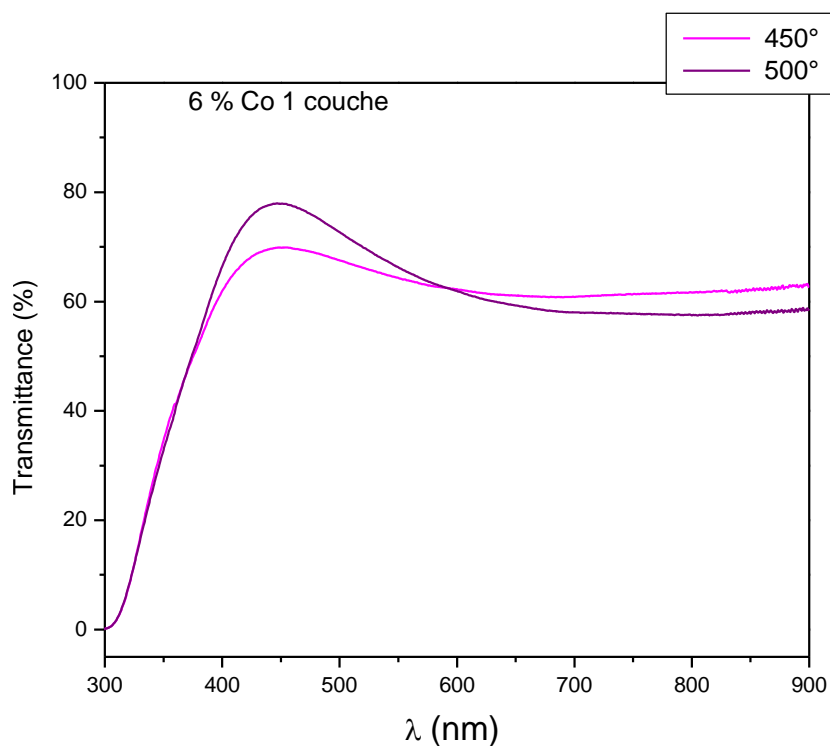
**Fig. III.36** Spectres de transmission en fonction de la longueur d'onde de couches minces d'oxyde de titane dopées 4% Co, déposées sur du verre et traitées durant 2 heures à 400, 450 et 500°C pour 1 couche



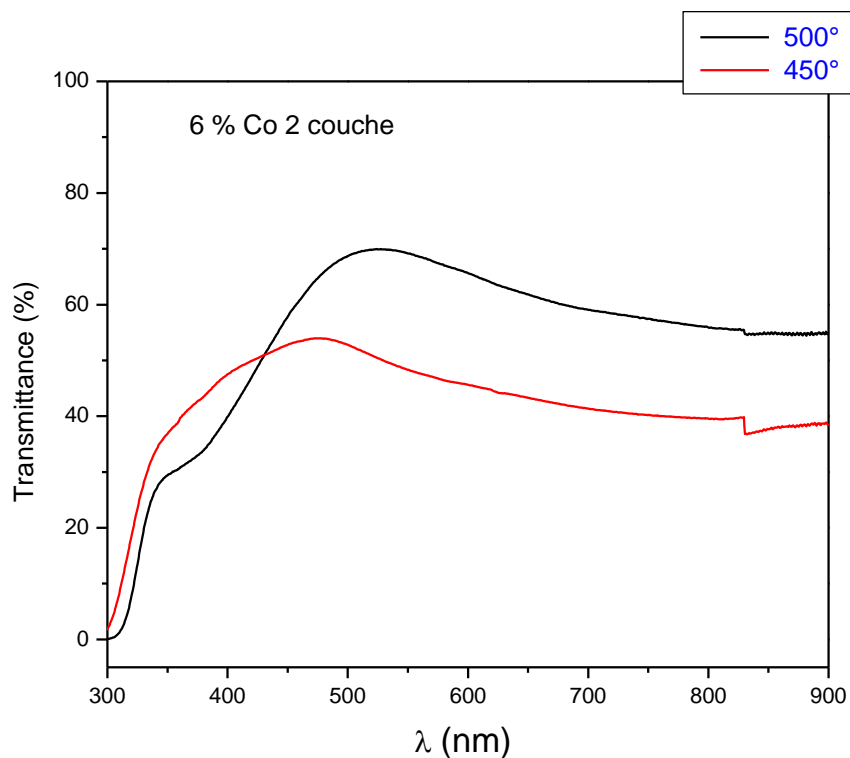
**Fig. III.37** Spectres de transmission en fonction de la longueur d'onde de couches minces d'oxyde de titane dopées 4% Co, déposées sur du verre et traitées durant 2 heures à 400, 450 et 500°C pour 3 couche

Avec l'augmentation du pourcentage du dopage Co à 6%, on observe, un décalage du seuil d'absorption vers les grandes énergies. Ce décalage est dû à l'accroissement de la concentration des porteurs libres dans le matériau [109].

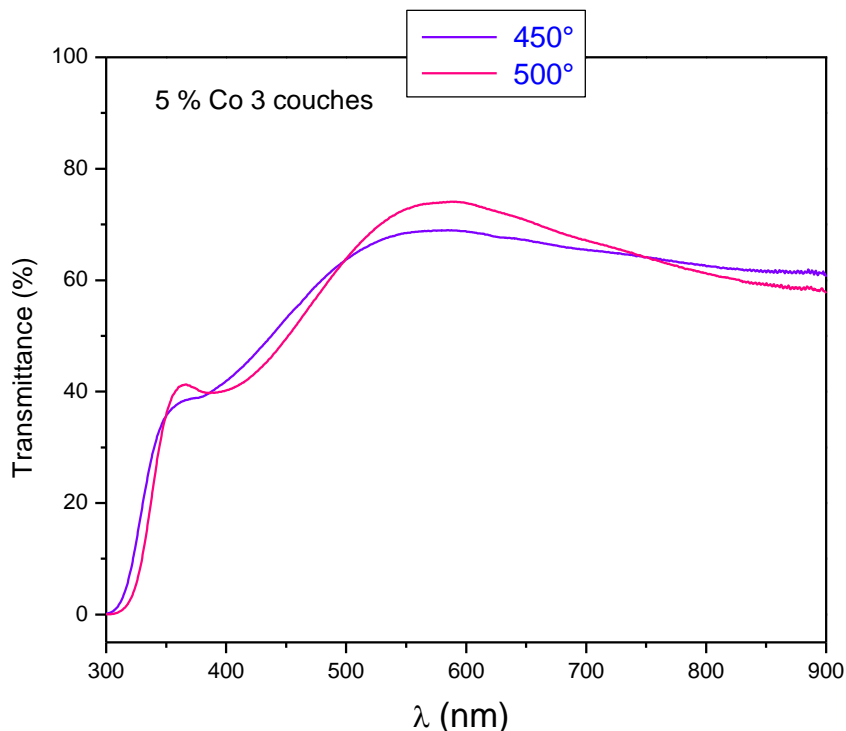
Ce comportement est nettement perceptible avec l'augmentation du nombre de couches et l'accroissement de la température tel qu'il apparaît sur les **Fig. III.38**, **Fig. III.39** et **Fig. III.40**. Ceci est, à notre sens, d'autant plus important, que nous nous fixer pour but à travers cette substitution s'il était possible d'agir sur le composé sans modifier fondamentalement sa structure, afin de modifier ses propriétés électroniques et optiques tels que une absorption dans le visible afin d'utiliser l'énergie lumineuse du soleil qui existe à profusion ou de modifier le gap de ce composé c'est-à-dire apporter des modifications de sa structure électronique.



**Fig. III.38** Spectres de transmission en fonction de la longueur d'onde de couches minces d'oxyde de titane dopées 6% Co, déposées sur du verre et traitées durant 2 heures à 450 et 500°C pour 1 couche



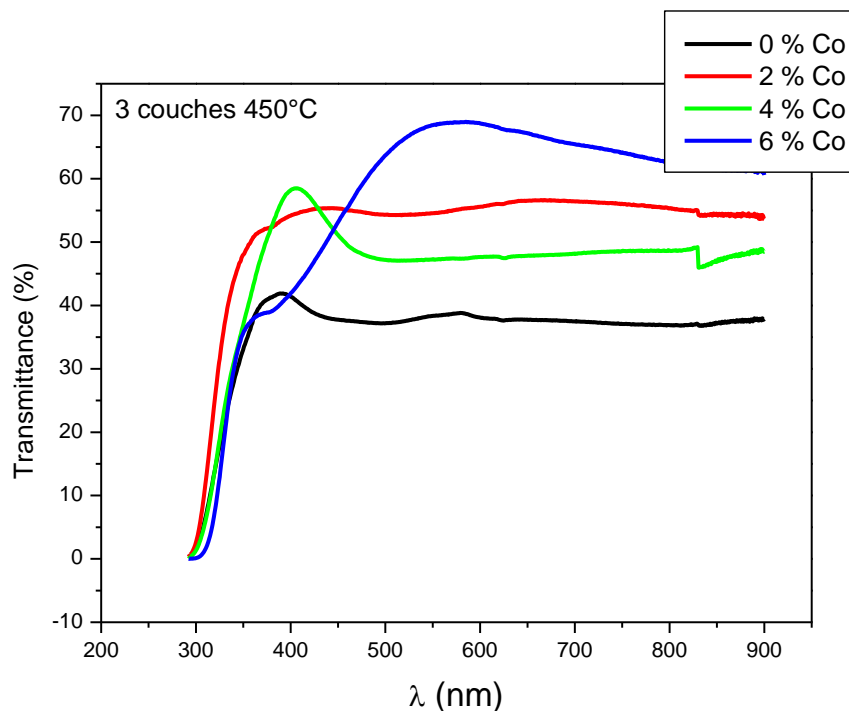
**Fig. III.39** Spectres de transmission en fonction de la longueur d'onde de couches minces d'oxyde de titane dopées 6% Co, déposées sur du verre et traitées durant 2 heures à 450 et 500°C pour 2 couche



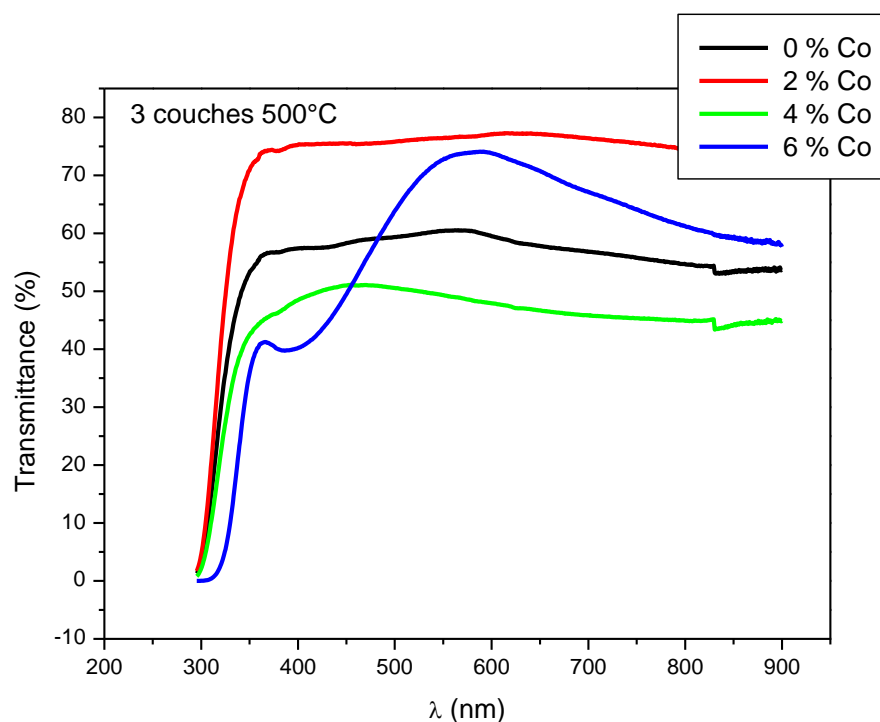
**Fig. III.40** Spectres de transmission en fonction de la longueur d'onde de couches minces d'oxyde de titane dopées 6% Co, déposées sur du verre et traitées durant 2 heures à 450 et 500°C pour 3 couche

### III.2.1. 3. Effet du dopage

Les **Fig. III.41** et **Fig. III.42** présentent les spectres de transmission des couches minces d'oxyde de titane : l'échantillon de référence (0%) et ceux dopés 2, 4 et 6 % Co ET traités à des températures de recuit de 450 et 500°C pour 3 couches. Ces spectres montrent que les films minces d'oxyde de titane sont transparents dans le visible et opaques dans l'UV. Les calculs ont permis d'obtenir un coefficient de transmission moyen compris entre 60% et 75% pour des longueurs d'onde supérieures à 350 nm. La **Fig. III.41** montre que la transmittance en fonction de la longueur d'onde des couches minces d'oxyde de titane augmente avec l'accroissement du taux de cobalt et que, en même temps, elle se déplace vers les grandes longueurs d'onde. Cela peut être attribué d'une part au changement structural et à l'augmentation de la taille des grains, d'une part, d'une façon significative à l'accroissement des valeurs de coefficient d'extinction  $K$  avec l'élévation de la température (500°C **Fig. III.42**). Sur cette figure, on constate que les spectres des couches minces atteignent un taux de 70% pour l'échantillon à 2% alors que le spectre de celui dopés 6% voit son seuil d'absorption décalé vers les grandes longueurs d'ondes



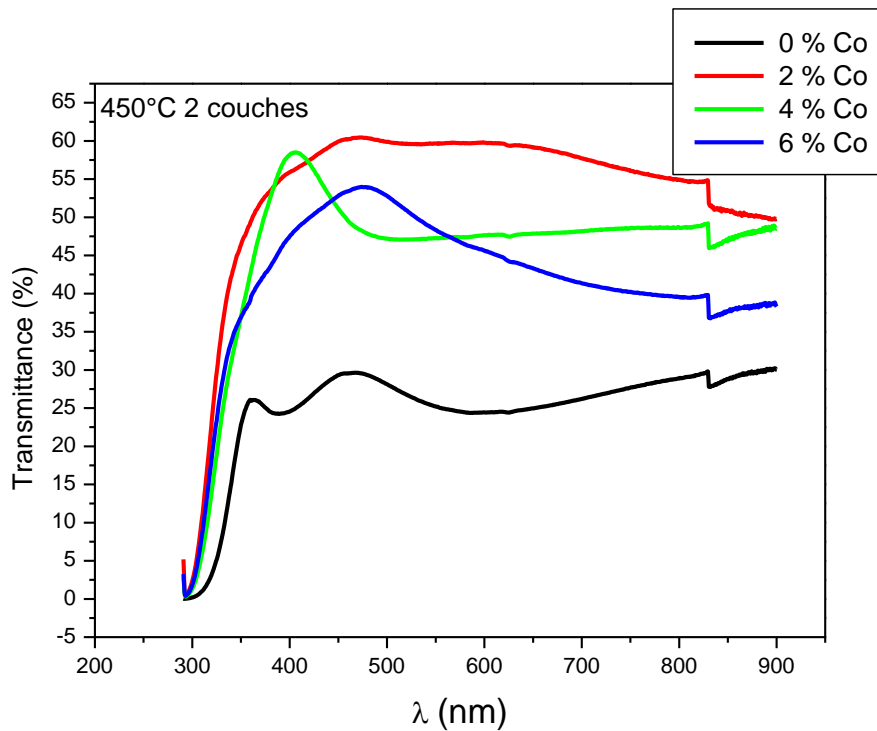
**Fig. III.41** Spectres de transmission en fonction de la longueur d'onde de couches minces d'oxyde de titane dopées 0, 2, 4 et 6% Co, déposées sur du verre et traitées durant 2 heures à 450°C pour 3 couche



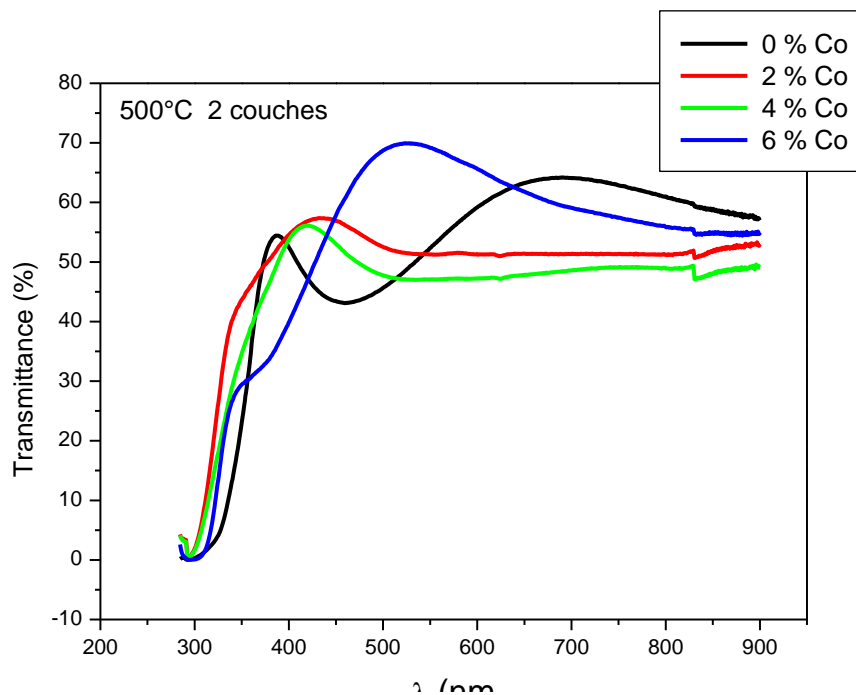
**Fig. III.42** Spectres de transmission en fonction de la longueur d'onde de couches minces d'oxyde de titane dopées 0, 2, 4 et 6% Co, déposées sur du verre et traitées durant 2 heures à 500°C pour 3 couche



Sur les **Fig. III.43** et **Fig. III.44**, des échantillons dont l'épaisseur est inférieure à ceux examinés précédemment, l'influence du dopage est prépondérante, puisque le nombre



**Fig. III.43** Spectres de transmission en fonction de la longueur d'onde de couches minces d'oxyde de titane dopées 0, 2, 4 et 6% Co,, déposées sur du verre et traitées durant 2 heures à 450°C pour 2 couche



**Fig. III.44** Spectres de transmission en fonction de la longueur d'onde de couches minces d'oxyde de titane dopées 0, 2, 4 et 6% Co,, déposées sur du verre et traitées durant 2 heures à 500°C pour 2 couche

de seuils d'absorption passe de 3, échantillon non dopé à 1 pour les échantillons dopés, ce qui signifie clairement qu'il y a une bonne recristallisation des composés, d'où l'amélioration de leur cristallinité par l'élimination partielle de la porosité et les liés aux joints de grains

### III.2.2. Détermination du gap optique

Les Fig. III.42 et Fig. III.44 ont montré que le seuil d'absorption est décalé vers les grandes avec l'augmentation du taux de dopant. Ce décalage est sans aucun doute dû à l'accroissement de la concentration des porteurs libres dans le matériau, il est aussi égal à la variation du gap  $\Delta E_g$  qui est exprimé par la relation suivante [115].

$$\Delta E_g = \frac{h^2}{8m^*} (3n/\pi)^{2/3}$$

où  $h$ ,  $m^*$  et  $n$  sont respectivement la constante de Planck, la masse effective et la concentration des électrons libres. Cette relation montre que la variation du gap est, principalement, causée par la concentration des électrons libres. Par conséquent, les films dont la concentration du dopant est élevée contiennent une concentration élevée d'électrons libres.

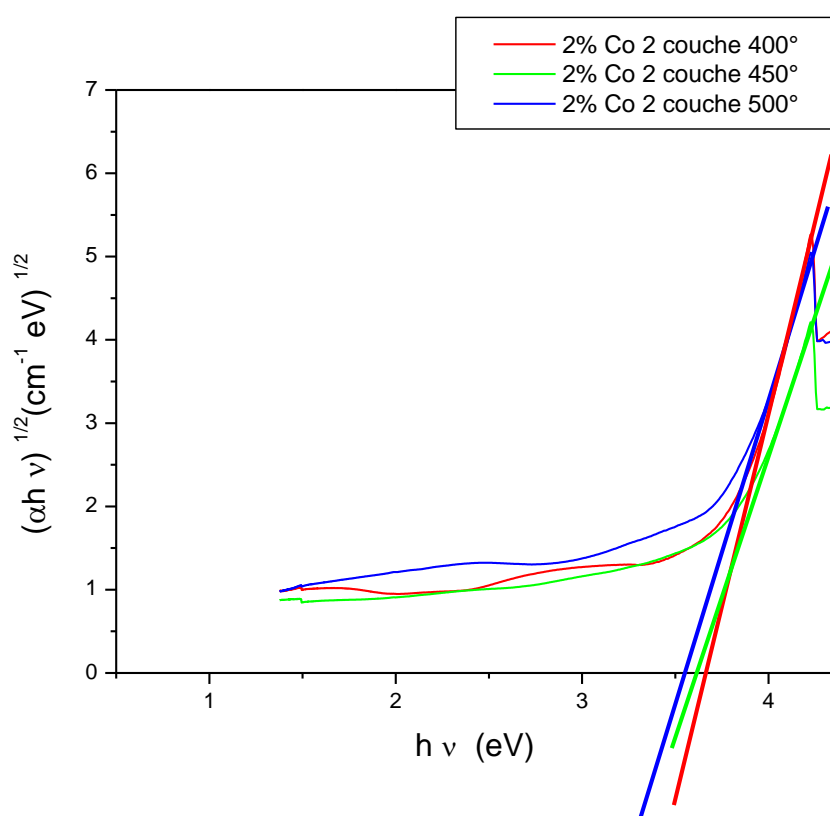
Différentes variations du gap optique des films du  $\text{TiO}_2$  dopés à différents pourcentages sont rapportées sur le Tab. IV.1. Comme on peut le constater l'ajout du dopant

n/n	Taux de Co %	Nombre de couches	Température °C	Gap optique Eg eV
01	2	2	400	3.64
02	2	3	400	3.61
03	4	1	450	3.61
04	2	3	450	3.60
05	2	2	450	3.57
06	2	2	500	3.55
07	4	3	500	3.55
08	4	1	400	3.54
09	2	1	500	3.51
10	6	3	450	3.47
11	6	2	500	3.44
12	6	3	500	3.39
13	4	2	400	3.32

**Tab. IV.1** Variation du Gap optique en fonction de la concentration du dopant, du nombre de trempage et de la température du traitement de recuit

tend à réduire le gap optique. En effet, cette diminution du gap est essentiellement due aux distorsions provoquées dans le réseau 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 est causée par l'augmentation de la concentration des électrons libres. Ceci est, éventuellement, le résultat de l'occupation des sites interstitiels et substitutionnels par les atomes du dopant car ces derniers représentent les principaux donneurs dans les films de  $\text{TiO}_2$ .

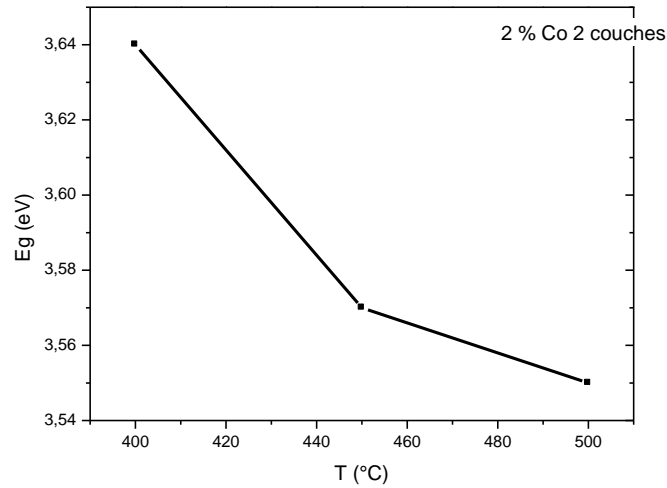
Les **Fig. III.45** et **Fig. III.46**, ci-dessous rapportées, représentent la variation du gap optique  $E_g$  en fonction de la température de recuit pour des échantillons  $\text{TiO}_2$  dopés 2% Co comportant 2 couches à 400, 450 et 500 °C.



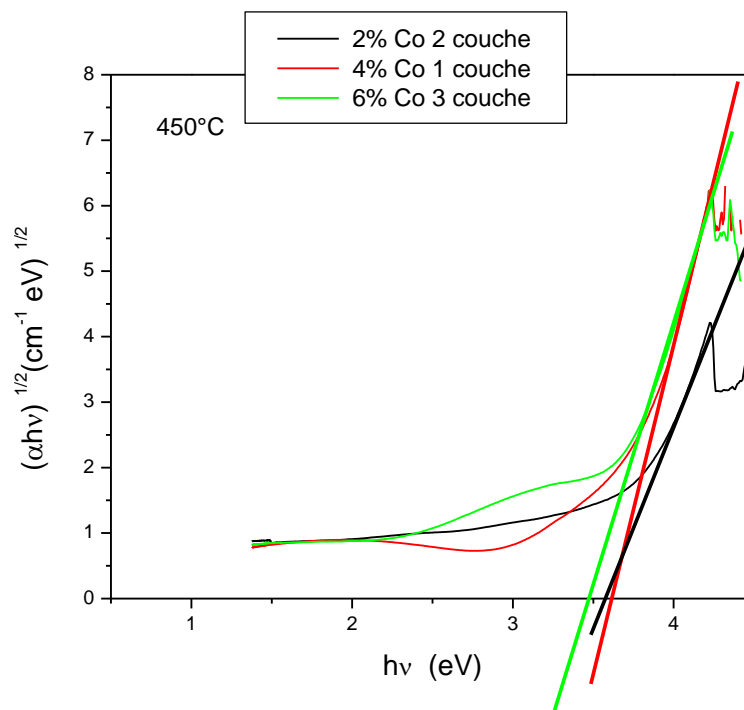
**Fig. III.46** Variation du gap optique  $E_g$  en fonction de la température de recuit pour des échantillons dopés 2 % à 400, 450 et 500°C.

D'après la **Fig. III.46**, il est facile de remarquer que la valeur du gap diminue avec l'augmentation de la température de traitement. A ce stade, nous pouvons dire que la température de recuit contribue à la réorganisation de la structure et que les impuretés

parviennent à occuper leurs sites plus facilement lorsque celle-ci s'élève et La diminution de  $E_g$  peut être corrélée à la taille de grains qui augmente avec la température.



**Fig. III.46** Variation du gap optique  $E_g$  en fonction de la température de recuit pour des échantillons dopés 2 % à 400, 450 et 500°C.

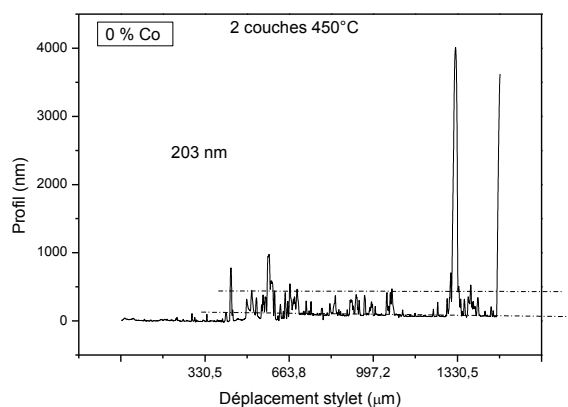


**Fig. III.47** Variation du gap optique  $E_g$  en fonction de la concentration de Co et du nombre de couches à 450 °C.

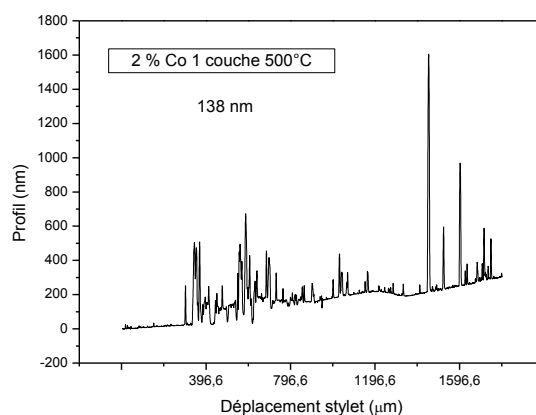
D'après la **Fig. III.47**, le gap peut diminuer non seulement avec l'accroissement de la température mais aussi avec l'augmentation de la concentration du dopant et du nombre de couches.

### III.2.3 Mesures d'épaisseur des couches minces par profilométrie

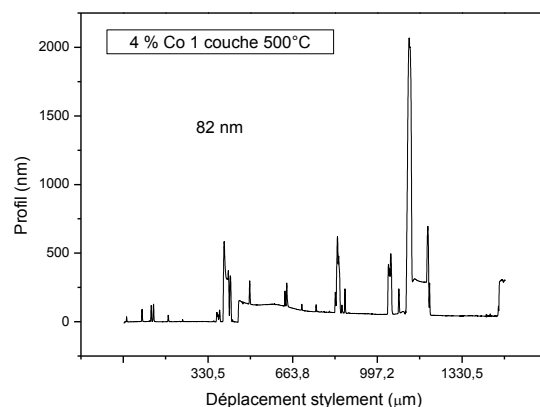
Un profilomètre a été utilisé pour mesurer les épaisseurs de nos couches. Il s'agit en l'occurrence d'un Dektak 150. L'épaisseur est mesurée par un profilomètre à palpeur mécanique placé sur un marbre anti-vibrations dans une salle climatisée. L'épaisseur des couches est déterminée grâce à une marche obtenue en fixant une pince (mince fil de tungstène) sur un substrat de verre. Plusieurs mesures ont été effectuées perpendiculairement à la marche, le long de celle-ci.



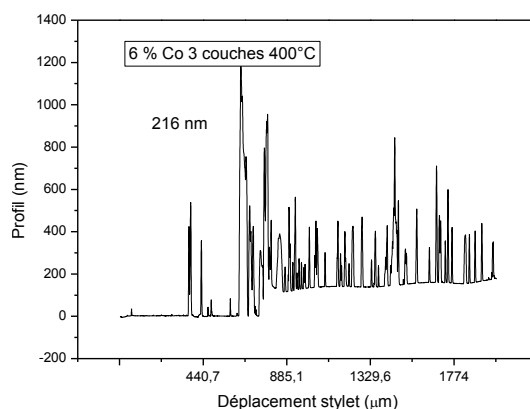
**Fig. III.48** Profil d'un film mince TiO<sub>2</sub> non dopé traité à 450°C comportant 2 couches



**Fig. III.49** Profil d'un film mince TiO<sub>2</sub> dopé 2 % Co traité à 500°C comportant 1 couche



**Fig. III.50** Profil d'un film mince  $\text{TiO}_2$  dopé 4 % Co traité à  $500^\circ\text{C}$  1 couche



**Fig. III.51** Profil d'un film mince  $\text{TiO}_2$  dopé 6 % Co traité à  $400^\circ\text{C}$  1 couche

Les **Fig. III.48** à **51** donnent des résultats disparates où l'évaluation de l'épaisseur n'est pas précises puisque dans le profilomètre Dektak le mécanisme de mesure est mécanique, mais permet en revanche d'apprécier, en plus de l'épaisseur, la qualité de la couche du point de vue de la rugosité et l'état de surface de cette dernière. En ce qui concerne nos échantillons, nous avons relevé pour l'échantillon dopé 6 % Co une épaisseur moyenne de l'ordre de 216 nm. Le profil de la surface de nos échantillons est caractéristique d'une céramique fortement poreuse.

### III.2.4 Spectroscopie infra rouge par la transformée de Fourier (FTIR)

La plus part des fréquences de vibration des liaisons chimiques se trouvent dans le domaine Infra Rouge (IR) du rayonnement électromagnétique. Ainsi, si on irradie une molécule par une onde électromagnétique dans ce domaine, il y aura absorption de l'énergie incidente à chaque fois que la fréquence de celle-ci sera égale à une des fréquences de vibration de la liaison. Les spectres de transmission pour l'IR sont obtenus par un balayage systématique, le nombre d'onde  $\sigma$  variant de  $500 \text{ cm}^{-1}$  à  $4000 \text{ cm}^{-1}$ . Chaque fréquence absorbée caractérise un type de vibration d'un type de liaison. Nous utiliserons cette propriété pour suivre l'évolution des liaisons Ti-O dans les couches minces, que nous voulons caractériser.

Sur la **Fig. III. 52**, nous avons porté le spectre de transmittance de la solution de dépôt de concentration 0% Co.

Nous observons une bande d'absorption caractéristique des vibrations de la liaison O-H à partir de  $3344 \text{ cm}^{-1}$  en accord avec un certain nombre d'auteurs [116]. De même on note la présence d'une bande de vibration autour de  $1423 \text{ cm}^{-1}$  caractéristique des vibrations de la double liaison C=H. Quand à la bande d'absorption située à  $1171 \text{ cm}^{-1}$ , elle correspond aux vibrations des acétates [116], ceci est tout à fait raisonnable puisque nous avons utilisé pour nos solutions, comme catalyseur, de l'acide acétiques.

La présence de ces bandes d'absorption montre que malgré le séchage du gel à la température de  $100^\circ\text{C}$ , il reste encore des résidus d'eau d'alcool, de nitrates et d'autres molécules organiques. Cette constatation, nous l'avons déjà faites pour justifier les traitements thermiques nécessaires à la confection des couches minces

De même, qu'il est toujours bon de rappeler que d'une manière générale le domaine haute fréquence correspond aux vibrations de l'eau et des molécules organiques, alors que les molécules organométalliques vibrent dans le domaine des basses fréquences. Dans notre cas, nous voulons détecter les vibrations des liaisons Ti – O et éventuellement des liaisons Ti = O. Ce qui nous entraîne par conséquent à nous intéresser aux basses fréquences. Selon certains autres auteurs [117] que c'est dans la bande spectrale [ $400 \text{ cm}^{-1}$ ,  $800 \text{ cm}^{-1}$ ] que peuvent être éventuellement les vibrations de telles liaisons. Plus précisément, ce domaines appartient aux fréquences dites d'élongation (autrement stretching)  $\nu_{\text{Ti-O}}$  de la chaîne  $-\text{[Ti-O-Ti-O-Ti-O]}-$

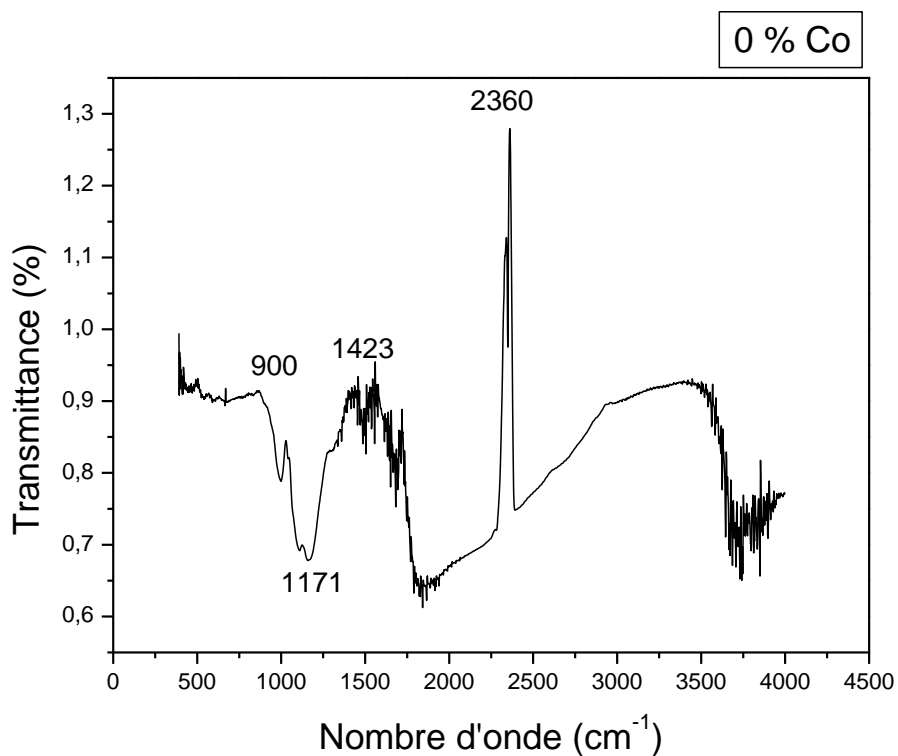


Fig. III. 52 Spectre IR de la solution de concentration 0% Co

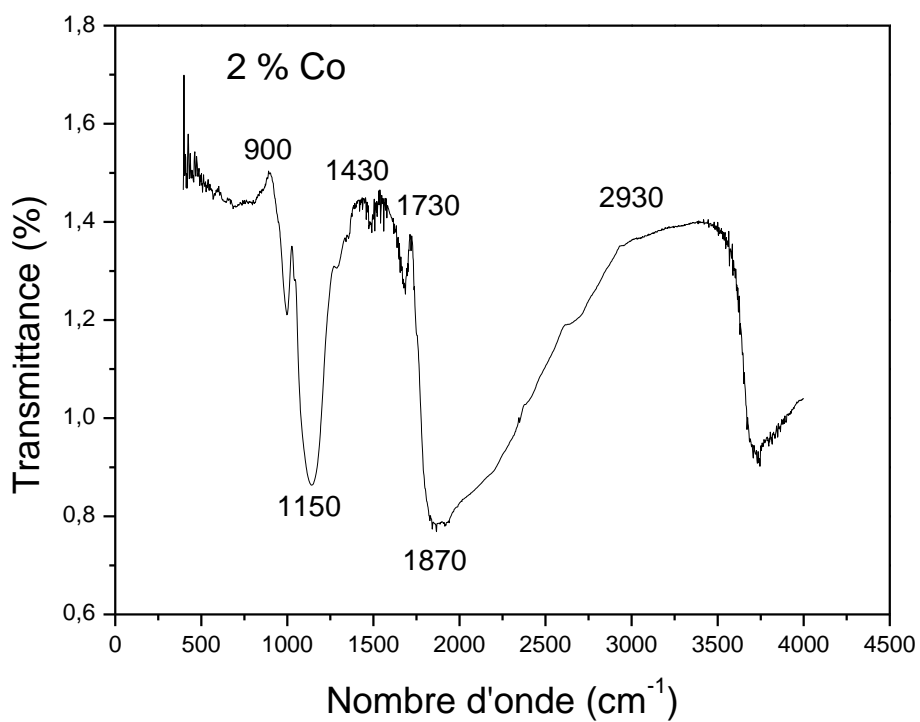
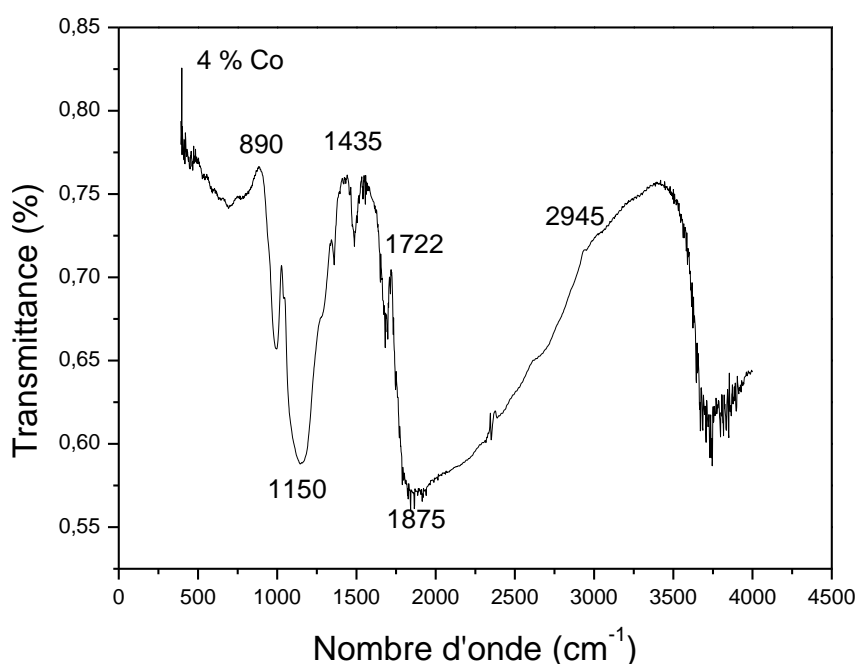


Fig. III. 53 Spectre IR de la solution de concentration 2 % Co



Les spectres des **Fig. III. 53** et **54** reporté, sont relatifs à des échantillons dopés 2 et 4 % Co où l'on peut d'emblé remarquer l'effet de l'introduction du cobalt sur les liaisons Ti-O. En effet, nous observons que l'effet d'absorption s'accroît davantage alors que pic observé à  $2360\text{ cm}^{-1}$  disparaît complètement et que l'allure générale des spectres ne subit de modifications significatives.



**Fig. III. 54** Spectre IR de la solution de concentration 4 % Co

### III.2.6 Propriétés électriques

Les propriétés électriques des couches minces de  $\text{TiO}_2$  sont d'un intérêt considérable. Mais nous avons trouvé une différence entre les valeurs de la conductivité rapportées dans la littérature et nos valeurs ceci peut être attribuée aux facteurs suivants :

- L'existence d'impuretés.
- L'existence des pores résiduels dans les couches (les couches ne sont pas uniformes).

Nous avons déterminé ici les propriétés électriques de nos couches de  $\text{TiO}_2$ . La microstructure des couches joue un rôle important sur les propriétés électriques d'un oxyde semi-conducteur puisque la hauteur des barrières de potentiel qui existent entre les grains dépend essentiellement de la morphologie du matériau de départ utilisée et des conditions de

synthèse. Le transport dans les couches minces de  $\text{TiO}_2$  dépend de la présence de défaut essentiellement les lacunes d'oxygène et le Ti en interstitiels ces deux défauts sont responsables de l'augmentation des porteurs libres et par conséquent celle de la conductivité.

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

### III.2.6.1 Caractéristiques I-V

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

En effet, par application de la loi d'Ohm ( $V = RI$ ), nous pouvons accéder à la mesure de la résistance du matériau, c'est en fait l'inverse de la pente de la droite  $I(V)$ .

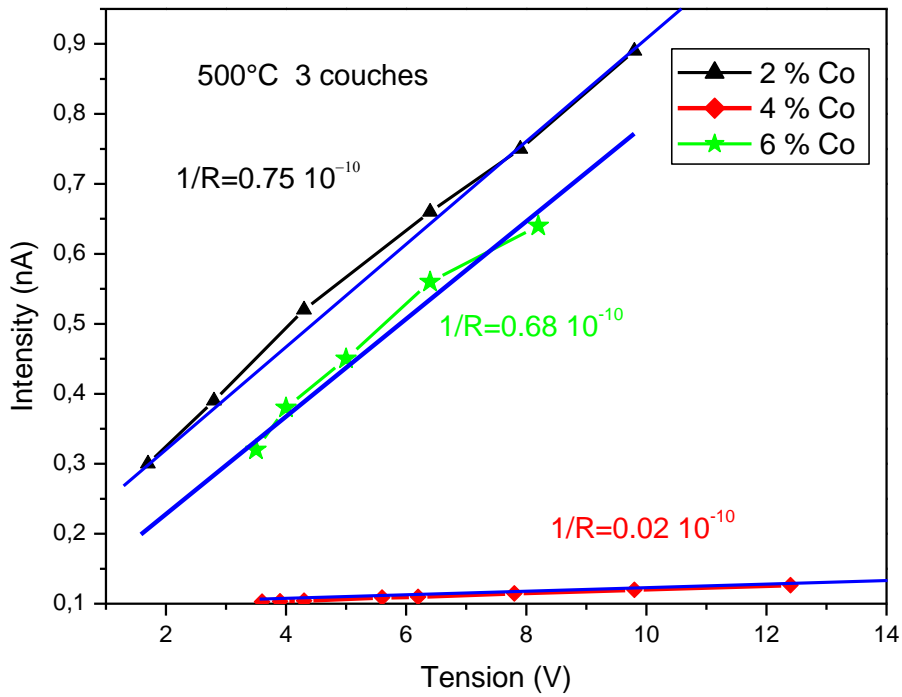
En faisant varier la tension de polarisation dans l'intervalle  $[0V, 40V]$ , on mesure le courant qui circule dans l'échantillon. La conductivité électrique  $\sigma$  est alors donnée par la relation :

$$\sigma = \left( \frac{r_{el}}{e_{cm} r_{cm}} \right) \left( \frac{1}{R_{cm}} \right) = \frac{1}{R_{cm}} \times \frac{r_{el}}{S_{cm}} \quad (\text{III-4})$$

#### III.2.6.1.1 Effet de la concentration du dopant sur les Caractéristiques I-V

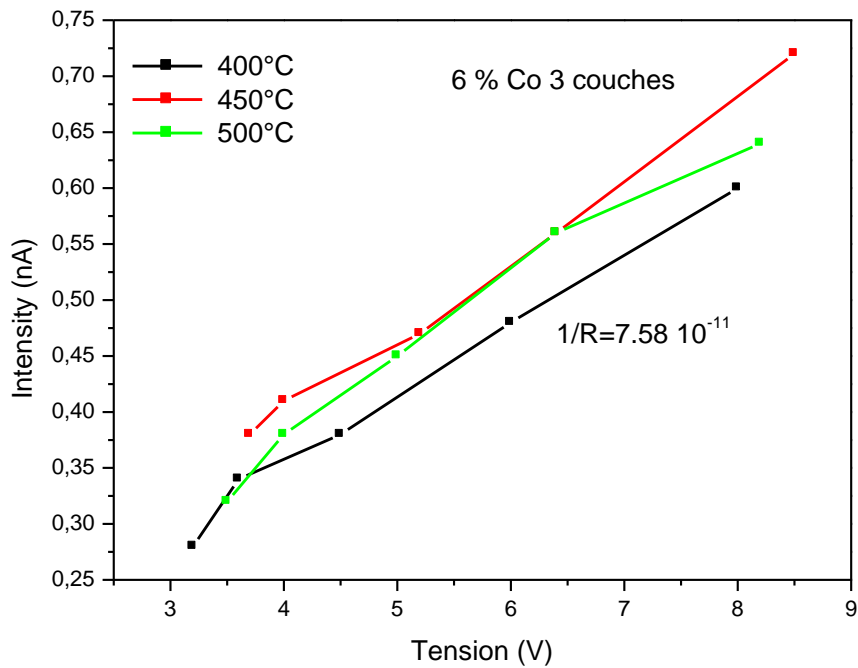
Sur la **Fig. III. 55** nous avons portés les courbes  $I(V)$  pour les couches minces obtenues par trempages dans les solutions de concentration 2, 4 et 6 % C et recuites pendant 2 heures aux températures de  $500^\circ\text{C}$  pour trois trempages.

Il apparaît que le matériau dopé 4 % Co est que ceux dopés 2 et 6 % Co. Cette diminution de la conductivité est sans doute liée à l'apparition de la phase anatase favorisé par ce taux de dopant notamment pour la température de  $500^\circ\text{C}$ .



**Fig. III. 55** Echantillons à 3 Couches de C1 recuit à 500°C pendant 2 h dopés 2, 3 et 4% Co.

III.2.6.1.2 Effet de la température sur les Caractéristiques I-V

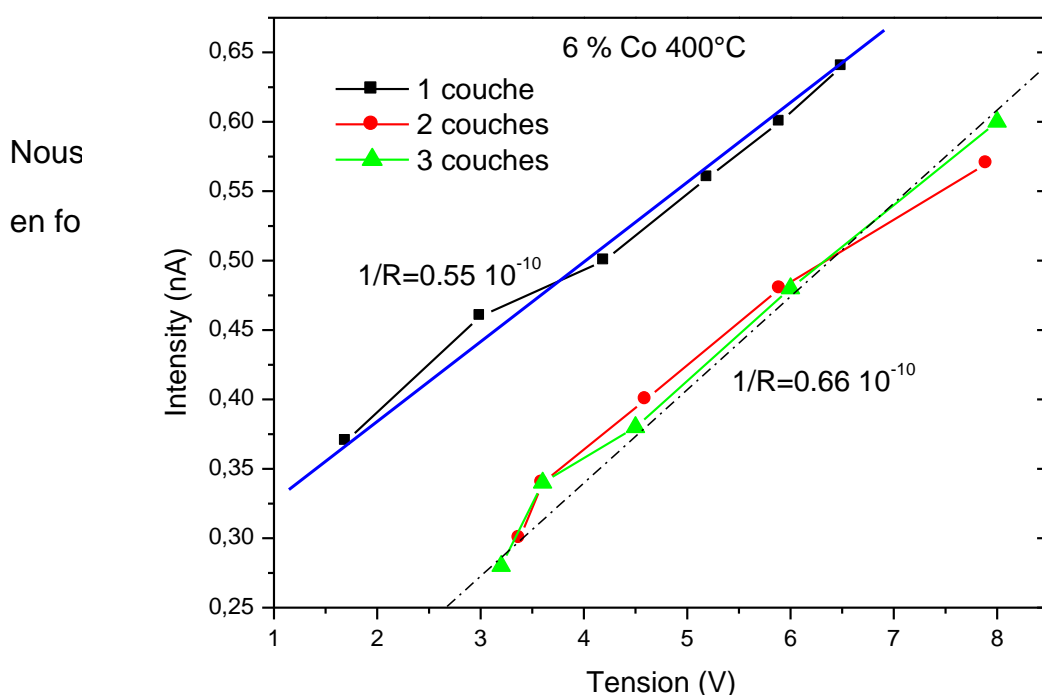


**Fig. III. 56** Echantillon à 3 Couches de teneur 6% Co recuit à 400, 450 et 500°C 2 heures

La **Fig. III. 56** montrent que la température ne semble apparemment pas joué un rôle significatif sur l'état résistif de nos échantillons

### III.2.6.1.2 Effet du nombre de couches sur les Caractéristiques I-V

Nous avons reportés sur la **Fig. III. 57**, la variation de l'intensité en fonction de la tension afin de déterminer la résistivité de nos couches minces TiO<sub>2</sub> dopées 6% Co et recuit à 400°C pour 1, 2 et 3 couches afin étudier précisément l'effet de l'épaisseur de la couches sur les propriétés électriques de nos échantillons. Nous constatons alors que l'échantillon à 1 couches est plus résistifs que les échantillons plus épais. Ceci s'explique en partie à de l'amélioration de la recristallisation des échantillons avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche d'où une meilleur densification de l'anatase. La conséquence directe de cet effet est dû aussi au grossissement du grain dont la mobilité électronique en dépend.



**Fig. III. 57** Echantillon à 1, 2 et 3 Couches de teneur 6% Co recuit à 400°C pendant 2 heures

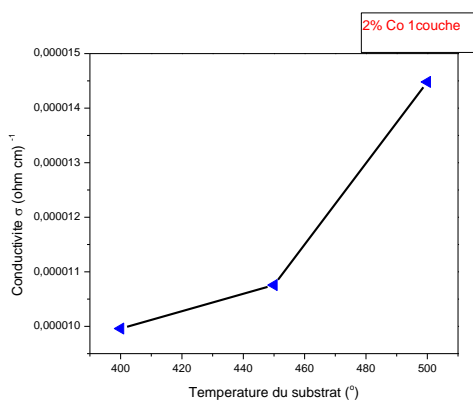
### III.2.6.2 Mesures de la conductivité électrique

Les mesures de la conductivité électrique " $\sigma$ " sont relevées sur les échantillons sur lesquels nous avons déposé des barrettes. Nous supposons que le champ électrique appliqué

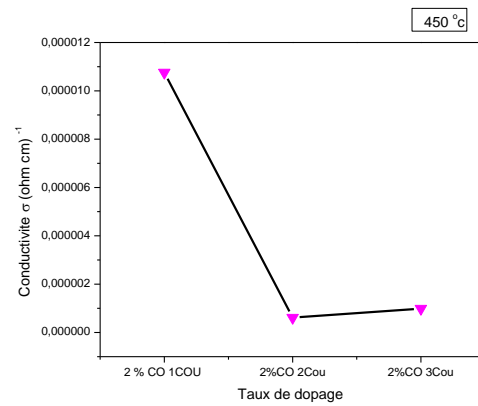
est uniforme entre les barrettes et que les lignes de champs sont parallèles. Ceci est largement admis puisque l'épaisseur des couches est très faible ( $< 1 \mu\text{m}$ ) comparée à la distance entre les barrettes (1mm). La conductivité se déduit, directement du courant mesuré, par l'équation suivante :

$$\sigma = \frac{w \cdot I}{l \cdot e \cdot V} \tag{III-5}$$

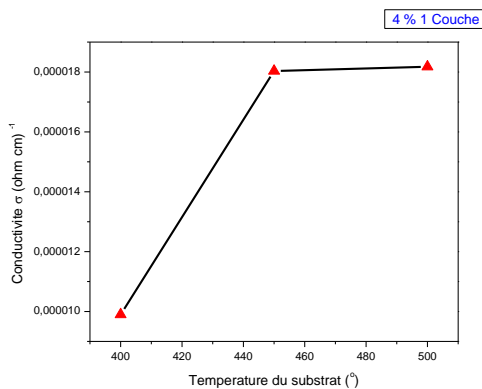
où  $w$  est la distance entre barrette,  $l$  la longueur des barrettes,  $e$  épaisseur de la couche,  $V$  la tension appliquée entre barrette et  $I$  courant mesuré.



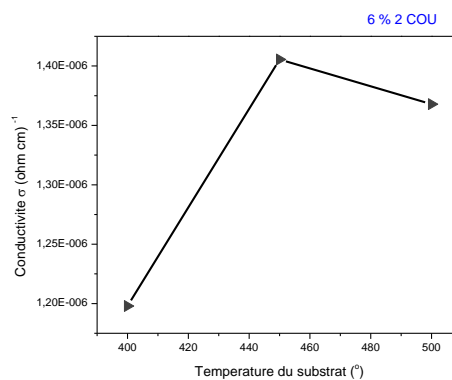
**Fig. III. 58** Variation de la conductivité en fonction de la température pour TiO<sub>2</sub> dopé 2% C pour 1 couches



**Fig. III. 59** Variation de la conductivité en fonction du nombre de couches pour TiO<sub>2</sub> dopé 2% C à 450°C



**Fig. III. 60** Variation de la conductivité en fonction de la température pour TiO<sub>2</sub> dopé 4% C pour 1 couches



**Fig. III. 61** Variation de la conductivité en fonction de la température pour TiO<sub>2</sub> dopé 6 % C pour 2 couches

Les Fig. III. 58 à 61 montre la variation de la conductivité électrique sous obscurité «  $\sigma_{\text{obs}}$  » en fonction de la température. Il s'avère que d'une manière générale la conductivité

électrique augmentent avec l'élévation du traitement de recuit, ce qui s'explique bien en raison de l'amélioration de la qualité cristallographique. En revanche, nous observons une diminution de cette dernière avec l'augmentation du nombre de trempage qui rend le matériau plus résistif. Enfin, nous observons que la conductivité sous obscurité, pour toutes les couches minces étudiées, présente une certaine linéarité aux hautes températures de mesure. Cette linéarité correspond à un régime de conduction thermiquement activée.

# CONCLUSION GENERALE

### Conclusion générale

Le travail présenté dans ce mémoire a porté sur l'élaboration et la caractérisation des films minces de  $\text{TiO}_2$  dopé au cobalt.

Les couches minces de dioxyde de titane  $\text{TiO}_2$  ont été préparées par le procédé trempage-tirage de la méthode Sol-Gel. La solution de dépôt est acide et les substrats sont en verre. Les paramètres retenus pour suivre l'évolution des propriétés structurales et optiques de ces couches minces d'oxyde de titane sont la concentration de l'élément dopant, la température, le temps des recuits thermiques et le nombre de couches déposées. Pour cela on a élaboré une série d'échantillons dopés 0, 2, 4 et 6 % Co, déposés sur 1 à 6 auxquels on a fait subir des recuits de 400, 450 et 500°C.

Cette étude a montré que les films de  $\text{TiO}_2$  sont amorphes et après traitement thermique à des températures supérieures à 300°C, ces couches minces  $\text{TiO}_2$  cristallisent dans une structure anatase. Le pic principal anatase se situe à 25°. L'intensité de ce pic augmente progressivement en fonction de la température et du nombre de couches signes d'une bonne recristallisation. La technique AFM révèle que la taille des grains et la rugosité quadratique moyenne des échantillons augmentent avec l'élévation de la température de recuit.

L'étude des propriétés optiques des films minces  $\text{TiO}_2$  montre que ces derniers présentent une grande transparence dans le domaine de la lumière visible et opaques dans l'UV avec un gap d'énergie qui varie de : 3.44 eV jusqu'à 3.66 eV. Le calcul de l'indice de réfraction montre que ce dernier diminue avec l'augmentation de l'épaisseur.

Sur le plan des propriétés électriques, l'étude a montré que le gap d'énergie diminue avec l'élévation de la température du recuit et que la conductivité optique augmente avec l'élévation de température et diminue avec l'augmentation de l'épaisseur



# REFERENCES

# References

- [1] N. N. Greenwood, A. Earnshaw; Chemistry of the elements; Ed. Butterworth-Heinemann (1984).
- [2] J. Gambogi, US Geological Survey (2003).
- [3] W. B. Allan, L. G. Bousquet, Brevet US 2182420 (1939).
- [4] D. S. Bull, Paint & Resin, 52(1) (1982) 15.
- [5] T. L. Thompson, J. T. Yates. Jr ; Chem. Rev.; 106 (2006) 4428.
- [6] O. Carp, C. L. Huisman, A. Reller, Progress in Solid State Chemistry; 32 (2004) 33.
- [7] A. Fujishima, T. N. Rao, D. A. Tryk; J. Photochem. Photobiol. C, (2000) p.1.
- [8] A. L. Linsebigler, G. Lu, J. T. Yates Jr, Chem. Rev.; 95 (1995) 735.
- [9] J-M. Herrmann, Catalysis Today, 53 (1999) 115.
- [10] A. Fujishima, K. Hashimoto, H. Watanabe, TiO<sub>2</sub> Photocatalysis : Fundamentals and Applications ; BKC Inc. (Tokyo, Japan) (1997).
- [11] R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi, T. Watanabe; Nature ; 388 (1997) 431.
- [12] M. Grätzel, Nature, 414 (2001) 338.
- [13] M. Grätzel, J. Photochem. Photobiol. C , 4 (2003) 145.
- [14] A. Hagfeldt, M. Grätzel, Chem. Rev. , 95 (1995) 49.
- [15] B. O'Regan, M. Grätzel, Nature, 353 (1991) 737.
- [16] M. Latroche, L. Brohan, R. Marchand, M. Tournoux, J. Solid State Chem. , 81 (1989) 78.
- [17] R. Marchand, L. Brohan, M. Tournoux; Mat. Res. Bull. ; 15 (1980) 1129.
- [18] T. P. Feist, O. K. Davies; J. Solid State Chem. ; 101 (1992) 275.
- [19] J. Akimoto, Y. Gotoh, N. Nonose, T. Kumagai, K. Aoki, H. Akei; J. Solid State Chem. ; 113 (1994) 27.
- [20] T. E. Weirich, M. Winterer, S. Seifried, H. Hahn, H. Fuess; Ultramicroscopy ; 81 (2000) 263.
- [21] JCPDS ref. 21-1272; Nat. Bur. Stand. (US) Monogr; 25 (1969).
- [22] E. P. Maegher, G. A. Lager; Canadian Mineralogist ; 17 (1979) 77.
- [23] R. J. Swope, J. R. Smyth, A. C. Larson; American Mineralogist; 80 (1995) p.448.
- [24] Bendeliani ; Geochem. Int.; 3 (1966) 387.

- [25] P. Y. Simons, F. Dachille; *Acta Crystal.* ; 23 (1967) 334.
- [26] N. A. Dubrovinskaia, L. S. Dubrovinsky, R. Ahuja, V. B. Prokopenko, V. Dmitriev, H-P. Weber, Osorio-Guillen J. M., Johansson B. ; *Phys. Rev. Lett.* ; 87(27) (2001) 275501.
- [27] L. S. Dubrovinsky, N. A. Dubrovinskaia, V. Swamy, J. Muscat, N. M. Harrison, R. Ahuja, B. Holm, B. Johansson; *Nature*; 410 (2001) 653.
- [28] M. Mattesini, J. S. de Almeida, L. Dubrovinsky, N. Dubrovinskaia, B. Johansson, R. Ahuja; *Physical Review B*; 70 (2004) 212101.
- [29] S. Andersson; *Bulletin de la Société Chimique de France* ; 4 (1969) 1065.
- [30] A. Orendorz, A. Brodyanski, J. Lösch, L. H. Bai, Z. H. Chen, Y. K. Le, C. Ziegler, H. Gnaser; *Surface Science* ; 600 (2006) 4347.
- [31] X.Z. Ding, X.H. Liu, Y.Z. He; *J. Mater. Sci. Lett.* ; 15 (1996) 1789.
- [32] H. Zhang, J. F. Banfield; *J. Mater. Res.*; 15 (2000) 437.
- [33] S. Pavasupree, Y. Suzuki, S. Yoshikawa, R. Kawahata; *J. Solid State Chem.*; 178 (2005) 3110.
- [34] K-R. Zhu, M-S. Zhang, J.-M. Hong, Z. Yin; *Mat. Sc. Eng. A*; 403 (2005) 87.
- [35] J. Banfield, D. Veblen, D. Smith; *Amer. Mineralogist* ; 76 (1991) 343.
- [36] C. R. A. Catlow, A. N. Cormack, F. Theobald; *Acta Cryst.* ; B40 (1984) 195.
- [37] T. P. Feist, S. J. MocarSKI, P. K. Davies, A. J. Jacobson, J. T. Lewandowski; *Solid State Ionics* ; 28-33 (1988) 1338.
- [38] T. P. Feist, P. K. Davies; *J. Solid State Chem.* ; 101 (1992) 275.
- [39] L. Brohan, A. Verbaere, M. Tournoux, G. Demazeau; *Mat. Res. Bull.*; 17 (1982) 355.
- [40] L. Brohan, R. Marchand; *Solid State Ionics* ; 9-10 (1983) 419.
- [41] C-H. Lin, J-H. Cjao, C-H. Liu, J-C. Chang, F-C. Wang; *Langmuir* ; 24 (2008) 9907.
- [42] W. Li, C. Liu, Y. Zhou, Y. Bai, X. Feng, Z. Yang, L. Lu, X. Lu, K-Y. Chan; *J. Phys. Chem. C* ; 112 (2008) 20539.
- [43] X. Zhu, Q. Li, N. Ming and Z. Meng, *Appl. Phys. Lett.*, 71(1997) 867.
- [44] H. Zhang et al, «Investigation of structure and properties of N-doped TiO<sub>2</sub> thin films grown by APCVD», *Materials Science and Engineering*, 135 (2006) 83.
- [45] C. Sarantopoulos, Thèse de Doctorat, « Photocatalyseurs à base de TiO<sub>2</sub> préparés par infiltration chimique en phase vapeur (cvi) sur supports microfibres », Institut National Polytechnique de Toulouse, (2007).

- [46] H. Zhang and J. Banfield, "Understanding polymorphic phase transformation behavior during growth of nanocrystalline aggregates: insights from TiO<sub>2</sub>," *Journal of Physical Chemistry, B* 104 (2000) 3481.
- [47] F. Duminica et al, «Growth of TiO<sub>2</sub> thin films by AP-MOCVD on stainless steel substrates for photocatalytic applications», *Surface and Coatings Technology*, 201 (2007) 9304.
- [48] C-S. Kim, I-M. Kwon, B. K. Moon, J. H. Jeong, B-C. Choi, J. H. Kim, H. Choi, S. S. Yi, D-H. Yoo, K-S. Hong, J-H. Park, H. S. Lee, *Materials Science and Engineering: C*, 27 (2007) 1343.
- [49] J. F. B. Amy A. Gibb, *Am. Mineral.*, 82 (1997) 717.
- [50] G. Zhao et al, « Photoelectrochemical properties of sol–gel-derived anatase and rutile TiO<sub>2</sub> films», *Journal of Materials Science*, 33, (1998) 3655
- [51] B.S. Jeong et al , «Conductivity in transparent anatase TiO<sub>2</sub> films epitaxially grown by reactive sputtering deposition», *Solid-State Electronics*, 47 (2003) 2275.
- [52] R. Mechiakh et al, « Analysis of Optical and Structural Properties of Sol–Gel TiO<sub>2</sub> Thin Films», *M. J. Condensed Mater*,7 (2006) 54-57.
- [53] N. Negishi, K. Takeuchi, *Mater. Lett.* 38 (1999) 150.
- [54] L. Q. Wu, P. Huang, N. Xu, J. Shi, *J. of Membranes Science* 173 (2000) 263.
- [55] M.L. Franco Garcia, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard, Lyon 1 (1996).
- [56] R. Mechiakh et al, «Variation of the structural and optical properties of sol–gel TiO<sub>2</sub> thin films with different treatment temperatures», *Elsevier, C. R. Physique*, 7 (2006) 464.
- [57] X.Z. Ding et al, « Correlation between Anatase-to-Rutile Growth in Nanocrystalline Titania Powders», *J. Mater.*, 13 (1998) 2556.
- [58] J. M. Frigerio, « Les oxydes de titane», Université de Piere Marie Curie.
- [59] R. Valloton, Thèse de Doctorat, «Etude des propriétés morphologiques et catalytiques d'agrégats d'or triés en taille », École Polytechnique Fédérale de Lausanne, (2009).
- [60] A. Bally, Thèse de Doctorat, « Electronic properties of nano-crystalline titanium dioxide thin films», École Polytechnique Fédérale de Lausanne, (1999).
- [61] A. Fujishima, K. Konda, *Nature*, 37 (1972) 238.
- [62] S. N Frank, A. J. Bard, *J. Phys. Chem.* 81 (1977) 1484.

- [63] Y. Liu, H-q. Wang, Z-b. Wu, *Journal of Environmental Sciences*, 19 (2007) 1505.
- [64] M.O. Abou-Helal, W.T. Seeber, *Applied Surface Science* 195 (2002) 53.
- [65] F. Bosc, D. Edwards, N. Keller, V. Keller, A. Ayrat, *Thin Solid Films*, 495 (2006) 272.
- [66] J. Yu , H. Yu , C.H. Ao , S.C. Lee , J. C. Yu , W. Ho, *Thin Solid Films*, 496 (2006) 273.
- [67] W. Jiang, Y. Wang, L. Gu, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 353 (2007) 4191.
- [68] R. I. Bickley, T. Gonzalez-Carreno, J. S. Lees, L. Palmisano, R. J. D. Tilley, *Journal of Solid State Chemistry*, 92 (1991) 178.
- [69] T. Yamaki, T. Sumita, S. Yamamoto, A. Miyashita, *Journal of Crystal Growth*, 237 (2002) 574.
- [70] Sunil Dutta Sharma, Davinder Singh, K.K. Saini, Chander Kant, Vikash Sharma, S.C. Jain, C.P. Sharma, *Applied Catalysis A: General* 314 (2006) 40.
- [71] Hong Shen , Lan Mi , Peng Xu , Weidian Shen , Pei-Nan Wang, *Applied Surface Science*, 253 (2007) 7024.
- [72] Shu Song, Liqiang Jing , Shudan Li, Honggang Fu , Yunbo Luan, *Materials Letters*, 62 (2008) 3503.
- [73] M. Takeuchi, Y. Onozaki, Y. Matsumura, H. Uchida, T. Kuji, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 206 (2003) 259.
- [74] Sunil Dutta Sharma , Davinder Singh, K.K. Saini, Chander Kant, Vikash Sharma, S.C. Jain, C.P. Sharma, *Applied Catalysis A: General*, 314 (2006) 40.
- [75] Bahtat A., Bouderbala M., Bahtat M., Bouazaoui M., Mugnier J., Druetta M., *Thin Solid Films*, 323 (1998) 59.
- [76] Amita Verma, A. Basu, A.K. Bakhshi, S.A. Agnihotry, *Solid State Ionics*, 176 (2005) 2285.
- [77] Amita Verma, S.A. Agnihotry, *Electrochimica Acta* 52 (2007) p.2701.
- [78] Amita Verma, M. Kar, S.A. Agnihotry, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91 (2007) 1305.
- [79] B. O'Regan, M. Gratzel, *Nature*, 335 (1991) 737.
- [80] H. Natsuhara, K. Matsumoto, N. Yoshida, T. Itoh ,S. Nonomura, M. Fukawa, K. Sato, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 90 (2006) 2867.
- [81] Bao-Qi Liu, Xiao-Peng Zhao, Wei Luo, *Dyes and Pigments*, 76 (2008) 327.

- [82] [78] [57] Xiao Tang , Jueshi Qian , Zhi Wang , Hua Wang, Qing Feng , Gaobin Liua, *Journal of Colloid and Interface Science*, 330 (2009) 386.
- [83] L.F. Francis, *Sol-Gel methods for oxide coatings, Internet. and Ceram. Coat.*, 2 (1999) 31.
- [84] C.J.Brinker, and G.W.Scherer, *Sol-Gel science, “the physics and chemistry of Sol-Gel processing”*, Academic press, San Diego (1990).
- [85] Romain Bachelet, these doctorat, Limoges (2006).
- [86] P.Chrysicopoulou, D.Davazoclo, Chr.Trapalis, G.Cordas, *Thin Solid Films*, 323 (1998) 188.
- [87] J. Livage, C. Sanchez, M. Henry et S. Doeuff, *The chemistry of the Sol-Gel process, Solid State Ionics*, 32-33 (1989) 633.
- [88] M. Bathat, thèse de doctorat, Lyon (1992).
- [89] T. Gacoin, L. Malier, J.P. Boilot, *J. Mater. Chem.* 7 (1997) p.859.
- [90] C. Sanchez, J. Livage, M. Henry and F. Babonneau : *J. Non-Crystalline Solids* 100 (1988) 65.
- [91] D. Gallagher and T.A. Ring: *Sol-Gel processing ceramic films, Chemistry* 43 (1989) 298.
- [92] E.J.A. Pope and J.D. Machenzie, *J. Non-Crystalline Solids*, 87 (1986) 185.
- [93] G.W. Sherer, *J. Am. Ceram. Soc.*, 73 (1990) 3.
- [94] R.P. Spiers, C.V. Subbaraman, W. L. Wilkinson, *Ch. Eng. Sciences* 29, (1974) 389.
- [95] [91] [72] A. Othmani, thèse de doctorat, Lyon (1994).
- [96] [73] W. Shanguan, A. Yoshida, M. Chen, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 80 (2003) 433.
- [97] [74] C. Euvananont, C. Junin, K. Inpor, P. Limthongkul, C. Thanachayanont, *Ceramics International*, 34 (2008)1067.
- [98] N.Broll, « *Caractérisation des solides cristallisés par diffraction X* »,Vol.P2, p.1-6 *Techniques de l'ingénieur*, Ed CNRS, France (1996).
- [99] D. David et R. Caplain, «*Méthodes usuelles de caractérisation des surfaces*», pp.199-200, Ed Eyrolles, France (1988).
- [100] ICDD-JCPD International Center for Diffraction Data © (1997).

- [101] C. L. Gressus, « Microscopie électronique à balayage », Vol P1, pp.865 1-3, Techniques de l'ingénieur, Ed. CNRS, France (1995).
- [101] L. Beaunier, « Surfaces, interfaces et films minces », p.66, Ed- Dunod France (1990).
- [103] W. Shangguan, A. Yoshida, M. Chen, Solar Energy Materials and Solar Cells, 80 (2003) 433.
- [104] J.H. Van Der Maas Et Heyden, “Basic Infrared Spectroscopy”, Second edition, (1972).
- [105] R. Jurgen Meyer-Arendt, Introduction to Classical and Modern Optics, Fourth edition, Published by Prentice-Hall Inc, (1995)
- [106] Sea-Fue Wang, Yung-Fu Hsu, Ruey-Long Lee, Yi-Shiang Lee. Applied Surface Science, 229 (2004)140.
- [107] K.S. Yao , T.C. Cheng , S.J. Li , L.Y. Yang , K.C. Tzeng, C.Y. Chang , Y. Kod, Surface and Coatings Technology, 203 (2008) 922.
- [108] Oja, A. Mere a, M. Krunks, R. Nisumaa, C.-H. Solterbeck, M. Es-Souni. Thin Solid Films, 515 (2006) 674.
- [109] L. A. Goodman, RCA Rev, 35, 613, (1974).
- [110] J. Mass, P. Bhattacharya, R.S. Katiyar Materials Sciences and Engineering B, 103 (2003) 9-15.
- [111] I. Ozeroy, D. Nelson, A.V. Bulgakov, W. Marine, M. Sentis, Applied SurfaceScience, 212 (2003) 349-352.
- [112] S.h. Oh, D.J. Kim, S.H. Hahn, E.J. Kim, Mater. Lett. 57 (2003) 4115.
- [113] D.J. Kim, S.H. Hahn, S.H. Oh, E.J. Kim, J. Mater. Lett. 57 (2002) 355.
- [114] Boule, Z. Oudjedi, R. Guinebretiere, B. Soulestin, A. Dager, Ceramic nanocomposites obtained by sol-gel coating of submicron powders. Acta Materialia, 49 (2001) 811.
- [115] J. Mass, P. Bhattacharya, R.S. Katiyar Materials Sciences and Engineering B,103 (2003) 9.

[116] M. Ivanda, S. Music, S. Popovic and M. Gotic, *Journal of Molecular Structure*, 480 (1999) 645.

[117] N.T. Mc Devitt and al., *Spectrochimica, Act.*, 20 (1964) 799.

[68] D. Meyerhofer, *J. Appl. Phys.*, 49 (1978) 3993.

[71] P. Gastaldo, thèse de doctorat, Grenoble (1999).

[73] Wenfeng Shangguan, Akira Yoshida, Mingxia Chen, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 80 (2003) p.433.

[74] C. Euvananont, C. Junin, K. Inpor, P. Limthongkul, C. Thanachayanont, *Ceramics International* 34 (2008) p.1067.



[39]

.....  
[43][42] R. Asahi, Y. Taga, W. Mannstadt, A.J. Freeman; Phys. Rev. B ; 61 (2000) 7459.

[44] 43 F. A. Grant; Rev. Mod. Phys.; 31 (1959) 646.

[45] [44] H. Tang, K. Prasad, R. Sanjinès, P. E. Schmidt, F. Lévy; J. Appl. Phys. ; 75 (1994) 2042.

[46] 45 G. Betz, H. Tributsch, R. Marchand; J. Appl. Electrochem. ; 14 (1984) p.315.

[47] 46 S. Yin, J. Wu, M. Aki, T. Sato; Int. J. Inorg. Mater.; 2 (2000) 325.

[48] 47 M. Toritsuka; Jpn. Kokai Tokkyo Koho ; 8 (1990).

48 Carp O., Huisman C. L., Reller A.; Progress in Solid

reconnaissance

## إعداد توصيف لشرائح رقيقة من $TiO_2$ لمطعممة

### لمخصص

تتم تحضير شرائح الرقيقة ثنائية الطبقات من  $TiO_2$  فوق مسند من الزجاج باستخدام طريقة سائل-جامت مت واسعة للضائص البيئية، للضوية والتعبئية من خلال التحليل في عامل لحرارة، وذلك باستخدام محرف الأشعة السينية، المجهز بالكتروني الماسح (SEM)، مع مر القوة الدوية (AFM) إلى طيف الاهليجي، وأخيراً طيف الأشعة فوق البنفسجية والموهية.

بينت طيف الأشعة السينية أن العين الغير معالج حراري ذاتية عشوائية أبل عدال معالج ال حراري تبوءاء من درجة لحرارة  $300^{\circ}C$  في تتحول إلى لوريه من نوع ان اطاس. حجم الحبيبات ولا تخن ال تبوء طيفت زطيدان مع ال ف عي درجة لحرارة لشرائح الرقيقة ثنائية الطبقات ان تكون فاف في المجل البري ومعم في المجل الفوق الفسجي ومن جهة أخرى ان شدة البعاط وطاقه النطاق الموضوعين اقصان مع ال ف عي ال معالج ال حراريه. قيم قونية الأيس اركبوافة لا تخن زاي د مع ال ف عي درجة لحرارة قبلي وازي معدل كف ان سب ال ج و انتن ل ص. في الم لا تخن في لولاة ثببت ال عزل الكيمواي يتواي د مع عتوفا ع درجة لحرارة ثنائ اء ال معالج ال حراريه.

لكل ما بلل مفتاحية، ان اطاس ال معالج ال حراريه قونية الأيس اركبوافة النطاق الموضوع إلى طيف الاهليجي.

المجهز بالكتروني الماسح (SEM)

# PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF THIN FILMS DOPED $TiO_2$

## Abstract

---

$TiO_2$  thin films were prepared on glass substrates by Sol-Gel method. Structural, optical, electrical properties of the samples, formed by 5 layers were investigated at various annealing temperatures, varying from 100 until 500°C. The samples were characterized by mean of: x-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM), ellipsometric spectroscopy and UV-VISIBLE spectroscopy. The XRD patterns show that the as deposited sample is amorphous and it crystallizes to anatase phase starting from 300°C. The mean grains size and the roughness of the samples increase with increasing in annealing temperatures.  $TiO_2$  thin films are transparent in the visible and opaque in UV, as well as the transmission and the calculated optical band gap decrease with increasing in temperature. The values of refractive index and packing density increase with increasing in temperature, in parallel the porosity decreases. The values of dielectric constants dielectric ( $\epsilon$  (Re),  $\epsilon$  (Im)), increase with increasing in annealing temperatures.

Keywords: Anatase, Annealing temperature, Refractive index, Optical band gap, Ellipsometry.

# ELABORATION ET CARACTERISATION DE COUCHES MINCES DE $TiO_2$ DOPE

## Résumé :

Des couches minces de  $TiO_2$  ont été préparées sur des substrats en verre par la méthode Sol-Gel. Les propriétés structurales, optiques et électriques des échantillons formés de 1 à 6 couches, dopés au cobalt (0, 2, 4 et 6%At.) ont été analysées en fonction de la température de recuit dans l'intervalle de température 100-500°C. Les échantillons ont été caractérisés par la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), la microscopie à force atomique (AFM), la spectroscopie ellipsométrique et la spectroscopie UV-VISIBLE. Les spectres de DRX montrent que l'échantillon non recuit est amorphe et il se cristallise en phase anatase à partir de 300°C. La taille des grains et la rugosité moyenne des échantillons augmentent avec l'élévation de la température de recuit. Les films minces de  $TiO_2$  sont transparents dans le visible et opaques dans l'UV. La transmission et le gap optique calculé diminuent aussi avec l'élévation de la température. Les valeurs de l'indice de réfraction et la densité de remplissage augmentent avec l'élévation de la température de recuit, et en même temps la porosité volumique diminue. Les valeurs des constantes diélectriques ( $\epsilon$  (Re),  $\epsilon$  (Im)), augmentent avec l'élévation de la température.

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