

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE

FACULTE DES SCIENCES EXACTES

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° d'ordre :

Série :

THESE

PRESENTEE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE DOCTORAT EN SCIENCES

SPECIALITE : PHYSIQUE

THEME

**SYNTHESE ET CARACTERISATION DE FILMS MINCES DE DIOXYDE DE
TITANE TiO₂, PREPARES PAR PULVERISATION REACTIVE DC MAGNETRON,
DESTINES A LA PHOTOCATALYSE**

Par

Smain BOUKROUH

Soutenue le 15/02/2009

Devant le jury :

Président :	R. HALIMI	Prof. Univ. Constantine
Rapporteur :	K. LATROUS	M.C. Univ. Oum el Bouagui
Co-Rapporteur :	S. BOURGEOIS	Prof. Univ. de Bourgogne Dijon
Examineur :	C. AZIZI	Prof. Univ. Oum el Bouagui
Examineur :	B. BOUDINE	M.C. Univ. Constantine
Examineur :	S. SAHLI	Prof. Univ. Constantine

Avant propos

Cette thèse n'aurait pas vu son aboutissement si Madame le Docteur Sylvie BOURGEOIS ne m'avait pas accueilli ; avec confiance, soutien morale et matériel indéfectibles, au sein de l'équipe de recherche SURFACES ET INTERFACES D'OXYDES METALLIQUES (SIOM) qu'elle dirige au sein de l'Institut Carnot de Bourgogne (ICB). Ses qualités humaines et scientifiques m'ont non seulement permis d'aborder et de résoudre les multiples problèmes liés à ce travail mais aussi de surmonter les moments difficiles passés loin de ma famille. Je ne la remercierai jamais assez.

Je ne saurais exprimer mes sentiments de reconnaissance et de gratitude à Mme le Professeur MARCO de LUCAS Maria del Carmen, pour toute son aide précieuse et efficace ainsi que pour le soutien morale et matériel permanent qu'elle m'a accordé tout le long de mon séjour.

Le travail d'élaboration des échantillons a été effectué dans le Laboratoire de Céramiques de Constantine, que dirige Monsieur le Professeur Slimane Achour à qui j'adresse mes sincères remerciements pour sa présence à mes côtés pendant la phase d'expérimentation.

Ma profonde gratitude est exprimée ici à Monsieur le Docteur Latrous Khelil qui a bien voulu prendre en charge la direction de ma thèse et me permettre ainsi de pouvoir présenter ma thèse devant un jury que le Professeur Rachid HALIMI m'a fait honneur de présider.

Je remercie également tous les membres qui ont accepté de faire partie de mon jury de thèse, en l'occurrence le Professeur Mme Chérifa AZIZI, le Professeur Mr Salah SAHLI et le Docteur Mr Boubakar BOUDINE auxquels j'exprime mon plus grand respect et ma plus haute considération.

Il serait injuste de ne pas remercier tous les membres de l'équipe SIOM qui ont su m'accorder amitié et contribution dans la réalisation de ce travail . Je pense particulièrement à Bruno DOMENICHINI, Paul Maurice PETERLE, Agnès BIROT et Luc IMHOFF.

Je remercie aussi Claudie JOSSE, Marie Messner, Olivier HEINTZ pour m'avoir permis de réaliser les différentes caractérisations.

Enfin il m'est agréable d'adresser ici tous mes remerciements à Mr le Professeur Gilles BERTRAND directeur de l'ICB pour avoir autorisé mon séjour et m'avoir permis de finaliser ma thèse de doctorat.

Table des Matières

Introduction.....	1
--------------------------	----------

Chapitre 1 - Le dioxyde de titane : applications et procédés d'élaboration des couches minces.

1.1. Le dioxyde de titane TiO_2	5
1.1.1. Les différentes structures cristallines de TiO_2	5
1.1.1.1. La structure anatase	5
1.1.1.2. La structure rutile	7
1.1.1.3. La structure brookite	8
1.1.2. Les domaines d'applications du dioxyde de titane	9
1.2. Propriétés photochimiques de TiO_2	10
1.2.1. La photocatalyse solaire.....	11
1.2.1.1. Introduction.....	11
1.2.1.2. Le principe de la photocatalyse.....	11
1.2.2. Applications en photovoltaïque.....	14
1.3. Elaboration des couches minces	17
1.3.1. Généralités	17
1.3.2. Technique sol-gel	17
1.3.3. Types de techniques d'élaboration des couches minces par voie sèche	18
1.3.3.1. Techniques chimiques en phase vapeur (CVD).....	19
1.3.3.2. Techniques physiques en phase vapeur (PVD).....	19
1.3.3.3. Comparaison des différentes techniques de dépôt	21

Chapitre 2 - Techniques expérimentales d'élaboration et de caractérisation.

2.1. Elaboration des couches minces de TiO_2 par pulvérisation cathodique réactive DC magnétron.....	25
2.1.1. Principe général de la méthode	25
2.1.2. La décharge lumineuse.....	28
2.1.2.1. Caractéristiques d'une décharge lumineuse	28
2.1.2.2. Architecture de la décharge	29
2.1.3. La pulvérisation cathodique réactive en courant continu (DC) magnétron.....	32
2.1.3.1. Généralités	32
2.1.3.2. La pulvérisation réactive en courant continu.....	34
2.1.3.3. La pulvérisation réactive en courant continu magnétron	38
2.1.4. Le seuil de pulvérisation - le rendement de pulvérisation	40
2.1.5. Appareillage utilisé et conditions d'élaboration	42

2.1.5.1. Le dispositif de dépôt	42
2.1.5.2. Les conditions expérimentales.....	43
2.2. Les techniques de caractérisation	45
2.2.1. La microscopie électronique à balayage (M.E.B).....	45
2.2.1.1. Principe du M.E.B.....	45
2.2.1.2. Equipements utilisés et conditions d'analyse.....	47
2.2.2. La Diffraction des Rayons X (DRX) sous faible angle d'incidence	47
2.2.2.1. Principe général	48
2.2.2.2. Appareillage et conditions expérimentales.....	49
2.2.3. La spectroscopie Raman	49
2.2.3.1. Principe de la spectroscopie Raman.....	49
2.2.3.2. Le dispositif Raman utilisé	52
2.2.4. Spectroscopie de photoélectrons XPS	53
2.2.4.1. Les phénomènes (ou effets) de charge	57
2.2.4.2. Le déplacement chimique.....	57
2.2.4.3. La désomation des pics XPS.....	58
2.2.4.4. Les conditions expérimentales utilisées	59
2.2.5. La spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS).....	59
2.2.5.1. Principe général	59
2.2.5.2. Instrumentation et analyse	61
2.2.6. Ellipsométrie des couches minces UV-Visible.....	61
2.2.6.1. Principe de l'ellipsométrie.....	61
2.2.6.2. Dispositif utilisé	64

Chapitre 3 - Caractérisation de films déposés sur des substrats de verre et de silicium.

3.1. Morphologie des films de TiO ₂	66
3.2. Analyse chimique des films par EDX.....	74
3.3. Analyse par ellipsométrie de l'épaisseur et de l'indice de réfraction des films	78
3.4. Analyse par spectroscopie de photoélectrons X (XPS)	80
3.5. Analyse par SIMS.....	84
3.6. Etude structurale par diffraction de rayons X et spectroscopie micro-Raman.....	86
3.6.1. Analyses par DRX.....	86
3.6.2. Analyses par spectroscopie micro-Raman	89
3.7. Conclusions	91

Chapitre 4 - Etudes complémentaires.

4.1. Influence de la pression partielle d'oxygène.....	93
4.2. Films de TiO ₂ déposés sur des substrats ITO.....	97
4.3. Films de TiO ₂ dopés par des ions cobalt.....	99
4.3.1. Motivation et conditions d'élaboration des films	99

4.3.2. Caractérisations par spectroscopie Raman.....	99
4.3.3. Analyses par spectroscopie de photoémission	102
4.4. Conclusions	106
Conclusion générale	107
Bibliographie générale	110
Annexes.....	119

Introduction

Les technologies basées sur l'exploitation des propriétés spécifiques des couches, dites minces, se sont fortement développées à la fin du 20^{ème} siècle et sont devenues l'une des voies les plus importantes de progrès tant en ce qui concerne la compréhension théorique des propriétés de la matière condensée que la miniaturisation ou le développement de nouveaux dispositifs, dont la réalisation ne pourrait se faire sans cette technologie.

Par principe, une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions, qu'on appelle l'épaisseur, a été fortement réduite, de telle sorte qu'elle s'exprimera habituellement en nanomètres. Cette très faible distance entre les deux surfaces limites (cette quasi bidimensionnalité) entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et à l'état de couche mince est en effet liée au fait que, dans l'état massif, on néglige, généralement avec raison, le rôle des limites dans les propriétés, tandis que, dans une couche mince, ce sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui peuvent être prépondérants. Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible et plus cet effet de bidimensionnalité sera exacerbé, et, qu'inversement, lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil, l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif.

La seconde caractéristique essentielle d'une couche mince est que, quelle que soit la procédure employée pour sa fabrication, une couche mince est toujours solidaire d'un support sur lequel elle est construite. En conséquence, il sera impératif de tenir compte de ce fait majeur dans la conception, à savoir que le support influence très fortement les propriétés structurales de la couche qui y est déposée. Ainsi deux couches minces d'un même matériau, de même épaisseur pourront avoir des propriétés physiques sensiblement différentes selon qu'elles seront déposées sur un substrat isolant amorphe tel le verre, ou un substrat monocristallin de silicium, par exemple.

Il faut noter également, qu'en égard au procédé de fabrication employé, une couche mince est souvent fortement polluée lors de sa fabrication par les molécules gazeuses environnantes, et que cela va évidemment avoir aussi une influence sur les propriétés physiques. On sera généralement amené à faire subir à une couche mince un traitement post-déposition destiné à en améliorer la structure, c'est à dire à éliminer au mieux les gaz occlus qui, sauf exception, n'apportent aucune caractéristique intéressante au matériau. On imagine

aisément que selon la procédure employée le résultat obtenu pourra donc être sensiblement différent.

L'une des principales difficultés d'emploi des couches minces est ainsi liée à la reproductibilité de leurs caractéristiques.

L'ensemble de ces différents points souligne clairement la grande importance, non seulement d'une parfaite maîtrise de l'élaboration mais aussi d'une bonne caractérisation physicochimique des couches minces.

Le dioxyde de titane apparaît depuis des années comme un matériau de choix dans le domaine de la photocatalyse et des cellules photovoltaïques. Des nombreuses et récentes études ont été consacrées à l'étude de ses propriétés et ses applications sous la forme de poudre ou de couches minces. L'étude que nous présentons dans ce mémoire porte sur l'élaboration de couches minces de TiO_2 destinées à des applications en photocatalyse et leur caractérisation physicochimique et structurale.

Parmi les différents procédés de réalisation de couches minces notre choix s'est porté sur le procédé de dépôt physique sous vide en phase vapeur (PVD, Physical Vapour Deposition) par pulvérisation cathodique réactive DC magnétron, largement utilisé industriellement de par ses nombreux avantages. Le Laboratoire de Céramiques de l'Université Mentouri de Constantine est équipé d'un dispositif expérimental de ce type qui a permis d'élaborer les films minces objet de cette étude.

La caractérisation morphologique, structurale et physico-chimique de ces couches a été réalisée grâce à différentes techniques expérimentales : la microscopie électronique à balayage (M.E.B) associée à la spectrométrie de rayons X par dispersion d'énergie (EDS ou EDX), la Diffraction des Rayons X (DRX) sous faible incidence, la spectroscopie micro-Raman, l'ellipsométrie, la spectroscopie de photoélectrons (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) et la spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS). Ces études ont été réalisées à l'Institut Carnot de Bourgogne (ICB) de l'Université de Bourgogne (France) au cours de plusieurs séjours financés par une bourse du Programme National des Enseignants.

Les principaux buts poursuivis à travers cette étude sont :

Ø la maîtrise de la technique PVD et à travers cela l'optimisation des paramètres de croissance des couches de TiO_2 à savoir, la pression partielle d'oxygène, le temps de dépôt, la

pression totale du mélange argon-oxygène, ainsi que la puissance électrique nécessaire à l'allumage du plasma,

Ø l'étude morphologique, structurale et physico-chimique de ces couches en fonction des conditions d'élaboration et de la nature du substrat utilisé,

Ø la modification de la structure cristallographique de ces couches par la mise en œuvre de traitements thermiques de recuit à différentes températures, dans le but d'obtenir des couches minces de TiO_2 dans toute sa gamme de structures cristallines.

Ce mémoire s'articule autour de quatre chapitres, de la manière suivante :

- Le premier chapitre présente le contexte scientifique et les motivations de ce travail. Il est consacré tout d'abord à quelques généralités sur TiO_2 ainsi qu'à ses applications dans le domaine de la photochimie. Les différentes techniques concurrentielles utilisées pour l'élaboration des couches minces sont également présentées.

- Le deuxième chapitre est consacré à la description du procédé de pulvérisation cathodique réactive DC magnétron ainsi qu'à la présentation du dispositif expérimental conçu et utilisé dans le Laboratoire de Céramiques de Constantine pour l'élaboration des couches de TiO_2 , de même que les conditions de leur élaboration. Les différentes techniques de caractérisation des couches utilisées tout au long de cette étude sont également décrites dans ce chapitre en insistant sur leur apport en termes de connaissance physicochimique des propriétés des couches.

- Le troisième chapitre est consacré à l'étude morphologique, structurale et physico-chimique des couches de TiO_2 déposées sur des substrats de verre sodo-calcique et de silicium.

- Le quatrième chapitre présente quelques études complémentaires portant sur :

- l'influence de la pression partielle d'oxygène sur les propriétés des films, qui a permis de déterminer les conditions d'élaboration des couches étudiées dans le chapitre 3,
- les propriétés des films de TiO_2 déposés sur des substrats ITO,
- la possibilité de modifier les propriétés des films de TiO_2 par le dopage avec des ions cobalt.

Enfin, les conclusions les plus marquantes et les perspectives de ce travail sont présentées en dernier lieu.

Chapitre 1

Le dioxyde de titane : applications et procédés d'élaboration des couches minces

1.1. Le dioxyde de titane TiO_2

Le dioxyde de titane TiO_2 est extrait à partir de minerais, qui peuvent en contenir de 54 à 90 %. Dans les minerais, le titane et le fer sont le plus souvent associés sous forme d'oxydes mixtes ce qui exclut la séparation purement physique des deux éléments. Les minerais se présentent plutôt sous forme de roches dans l'hémisphère nord et de sables dans l'hémisphère sud. Les principaux minerais sont :

Ø L'ilménite, oxyde mixte de type (TiO_2 , FeO , Fe_2O_3) : c'est le principal minerai de titane avec des teneurs en TiO_2 allant de 30 à 70 %. Ce minerai contient du fer (II), mais aussi du fer (III).

Ø Le rutile (TiO_2) : c'est le minerai le plus rare.

Ø L'anatase : état naturel avec teneur en TiO_2 de 30 à 40 %.

Ø Autres : leucoxène (ilménite altérée, >90% de TiO_2 , pérovskite (CaTiO_3)).

On prépare le dioxyde de titane selon divers procédés tels que le procédé au sulfate, le procédé au chlore et le procédé au coke [1,2].

1.1.1. Les différentes structures cristallines de TiO_2

Le dioxyde de titane TiO_2 existe sous trois formes cristallines : l'anatase [3-7], le rutile [8-12], et la brookite [13,14]. Le TiO_2 cristallise le plus souvent en structure rutile ou anatase.

1.1.1.1. La structure anatase

La structure anatase du TiO_2 est quadratique. Sa maille contient quatre unités fondamentales de TiO_2 (figure 1-1 (a), (b)). Ses constantes de réseau sont $a = 0,378$ nm et $c = 0,951$ nm. En tant que matériau massif, l'anatase se transforme de façon irréversible en rutile à une température comprise entre 700°C et 900°C [15]. Toutefois, en couche mince, cette température de transition est abaissée [16-18].

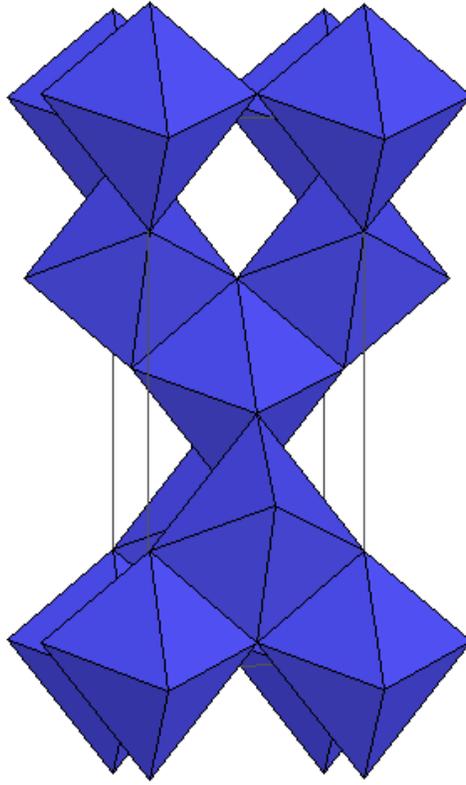


figure 1-1 (a) : structure anatase de TiO₂

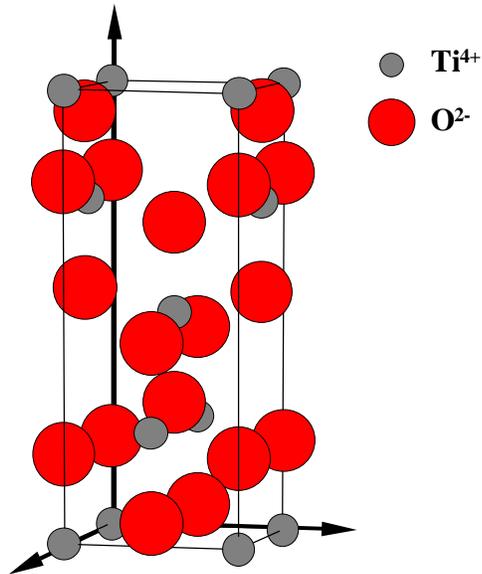


figure 1-1 (b) : maille quadratique de la phase anatase de TiO₂

1.1.1.2. La structure rutile

La structure rutile du TiO_2 présente une maille élémentaire quadratique (figure 1-2 (a), (b)) avec six atomes par maille. Elle se décrit comme un empilement hexagonal compact d'atomes d'oxygène, avec un site octaédrique sur deux occupé par un ion Ti^{4+} [19]. Les paramètres de réseau cristallin du rutile, qui possède deux groupements formulaires comme montré dans la (figure 1-2 (b)), sont $a = 0,459 \text{ nm}$ et $c = 0,296 \text{ nm}$. La structure rutile est la forme la plus dense du dioxyde de titane TiO_2 , stable à hautes températures et à hautes pressions.

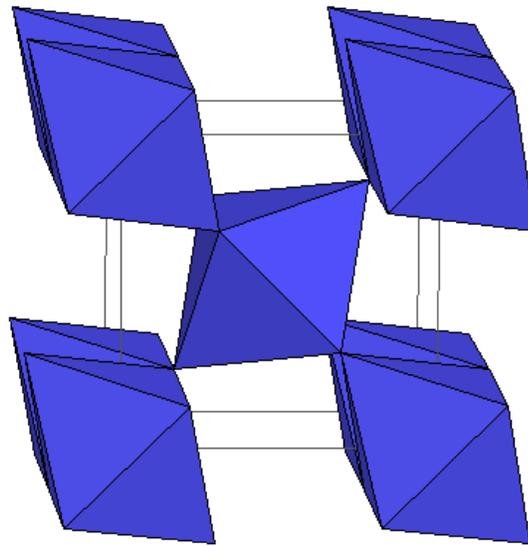


figure 1-2 (a) : structure rutile de TiO_2

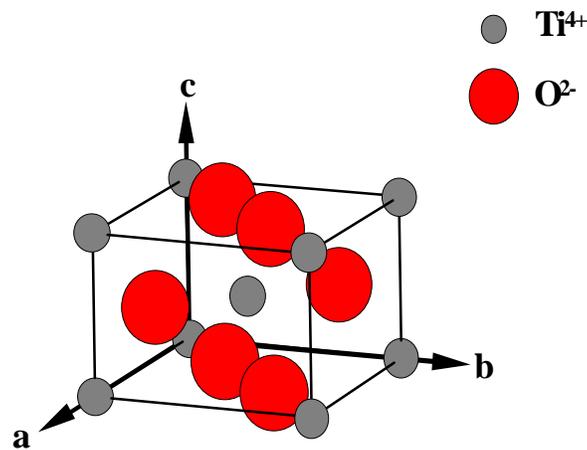


figure 1-2 (b) : maille quadratique de la phase rutile de TiO_2

1.1.1.3. La structure brookite

La troisième forme cristalline métastable du TiO_2 est la brookite de structure orthorhombique (figure 1-3) ; ses paramètres de maille sont : $a = 0,546 \text{ nm}$; $b = 0,918 \text{ nm}$; $c = 0,514 \text{ nm}$.

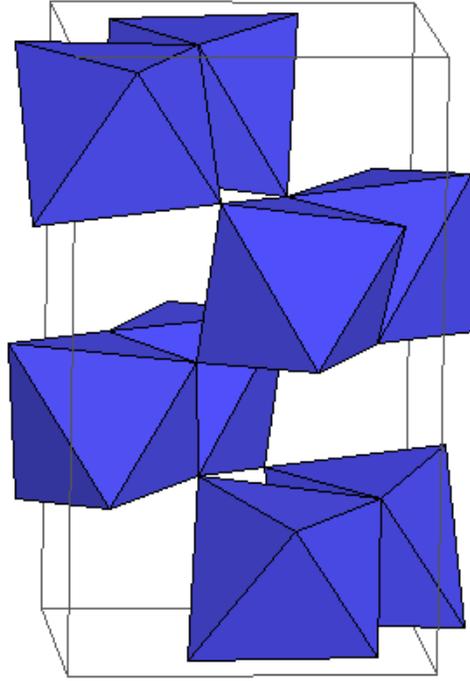


figure 1-3 : structure cristalline brookite de TiO_2

La synthèse de la brookite pure est très difficile à réaliser. La plupart des études portant sur la synthèse du TiO_2 brookite montrent la présence simultanée des phases de brookite et du rutile et/ou de l'anatase. A hautes températures, à partir de $750 \text{ }^\circ\text{C}$, la brookite se transforme en rutile [20, 21]. Elle a une masse volumique $\rho_m = 4.12 \text{ g/cm}^3$, intermédiaire entre celle de l'anatase ($\rho_m = 3.89 \text{ g/cm}^3$) et du rutile ($\rho_m = 4.25 \text{ g/cm}^3$).

La phase brookite de TiO_2 est moins symétrique que les phases rutile et anatase ce qui engendre des surfaces plus compliquées ayant une plus grande activité intrinsèque des sites acido-basiques de surface. Récemment certaines études ont examiné le comportement photocatalytique du TiO_2 -pure brookite en couches minces préparées par le procédé sol-gel [22] et ont conclu sur une excellente performance photocatalytique pour la dégradation du propanol-2 gazeux.

1.1.2. Les domaines d'applications du dioxyde de titane

Le dioxyde de titane s'est révélé comme un matériau très performant et très utilisé dans divers domaines d'applications tels que les peintures comme pigment, les plastiques, la papeterie, Il est aussi utilisé dans les matériaux de construction, les émaux sur tôle, les céramiques, les encres, les cosmétiques, la pharmacie...etc.

De plus, ses intéressantes propriétés physiques, électriques et optiques ont attiré l'attention de nombreux chercheurs pour d'autres applications dans les domaines de l'électronique, l'optique ou la photochimie.

Il a été montré par exemple que les couches de dioxyde de titane obtenues par le procédé sol-gel, présentent des propriétés favorables au guidage optique à faibles pertes (quelques dB/cm) [23-25], notamment pour amplifier des signaux dans les films dopés avec des ions de terre rare [24,25] ou pour modifier l'indice de réfraction de la surface des verres [26,27].

D'autre part, avec une bande interdite d'environ 3 eV le dioxyde de titane est un isolant lorsqu'il est parfaitement stœchiométrique en volume : sa conductivité est très faible ($10^{-11} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) comparée à celle d'autres oxydes de titane comme Ti_2O_3 ($10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) ou TiO ($10^{-1} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) [28]. Mais il peut devenir semi-conducteur de type n lorsque des défauts sont introduits. En effet, des écarts à la stœchiométrie peuvent être obtenus par traitement thermique à haute température ($> 500^\circ\text{C}$) sous atmosphère réductrice. Des défauts ponctuels sont ainsi créés se présentant soit sous la forme d'ions titane interstitiels (défauts majoritaires en cas de faibles sous-stœchiométries), soit sous la forme de lacunes d'oxygène [29,30] qui rendent l'oxyde semi-conducteur de type n [30].

De plus, la structure rutile présente une constante diélectrique bien plus élevée que celle du SiO_2 plus souvent utilisé dans les dispositifs de microélectronique ($\epsilon_r(\text{SiO}_2) = 4$ [31]). Cette constante vaut $\epsilon_r(\text{TiO}_2 \text{ rutile}) = 173$ selon l'axe c, et $\epsilon_r(\text{TiO}_2 \text{ rutile}) = 89$ selon l'axe a [31,32]. Ceci en fait un remplaçant potentiellement intéressant de SiO_2 [31,32].

1.2. Propriétés photochimiques de TiO₂

La photochimie, bien connue dans le règne végétal (photosynthèse), met en œuvre l'absorption d'un photon par une molécule "cible". Des espèces hautement réactives sont formées, initiant ainsi des réactions spécifiques. Ces dernières sont souvent réalisées dans des conditions douces de pression et de température par rapport aux transformations classiques. Interdisciplinaire par excellence, la photochimie intervient dans divers domaines de physique, biologie, chimie, médecine, etc. ...

Sur le plan fondamental, cette discipline s'intéresse à la réactivité photoinduite des systèmes moléculaires, à la dynamique des états excités et aux effets chimiques induits. Les systèmes étudiés concernent aussi bien les transformations en milieux homogènes qu'en milieux hétérogènes. Sur le plan appliqué, elle est utilisée dans la photosynthèse organique industrielle, comme moyen de dépollution ou encore à des fins énergétiques :

- Ø sur le plan environnemental : les procédés d'oxydation avancée (AOP'S) se présentent aujourd'hui comme une alternative aux méthodes classiques devenues inefficaces pour éliminer des polluants organiques persistants. Ils peuvent s'intégrer dans la chaîne d'épuration des effluents regroupant les techniques conventionnelles. Le vocable AOP'S regroupe la photooxydation par l'eau oxygénée (H₂O₂), par l'ozone (O₃), la photolyse directe, la photocatalyse homogène ou hétérogène.
- Ø sur le plan énergétique : la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique par effet photovoltaïque constitue aujourd'hui un moyen prometteur pour la production d'énergie propre. Cette production d'énergie utilise souvent des cellules photoélectrochimiques, à colorant (PECV) dites de Grätzel [33].

Durant cette dernière décennie, si l'on en juge par le nombre de publications associées à TiO₂ (11 500 entre 1993 et 2003) et de brevets parus dans le domaine de la photocatalyse (3000 entre 1996 et 2001 avec 2500 au Japon et 500 aux Etats Unis), les oxydes de titane (et dérivés à structure de type perovskite) font l'objet d'une intense activité de recherche tant sur le plan fondamental qu'appliqué et suscitent un engouement croissant auprès de la communauté scientifique. Ce regain d'intérêt résulte en partie des propriétés photoactives remarquables de ce matériau et à son emploi dans des thématiques étroitement liées à deux enjeux environnementaux majeurs de ce siècle.

1.2.1. La photocatalyse solaire

1.2.1.1. Introduction

Le procédé de dégradation photocatalytique a reçu beaucoup d'attention ces dernières années dans le cadre de la purification de l'eau en tant que procédé d'élimination de micropolluants organiques (solvants, pesticides, herbicides) et s'est montré récemment un procédé efficace de purification de l'air (élimination des odeurs et/ou des composés organiques volatils (COV)). La photocatalyse hétérogène sur le dioxyde de titane se révèle ainsi comme une solution potentielle d'élimination de composés organiques [34-36].

Le principe de la méthode repose sur la production de radicaux lorsque le photocatalyseur, semi-conducteur, est irradié par des photons d'énergie égale ou supérieure à l'énergie de sa bande interdite [37,38]. Il peut ainsi y avoir formation d'entités chimiques très réactives qui vont décomposer les molécules les plus récalcitrantes en molécules biologiquement dégradables : ce sont les Techniques d'Oxydations Avancées (TOA). Les plus efficaces sont celles qui conduisent à la formation de radicaux tels que les hydroxyles OH^\bullet qui ont un pouvoir oxydant supérieur à celui des oxydants traditionnels. Ils sont capables de minéraliser partiellement ou en totalité la plupart des composés organiques. En effet les radicaux formés, très réactifs, tels que HO_2^\bullet et OH^\bullet , induisent des réactions d'oxydation des molécules organiques par hydroxylation ainsi que par des réactions de décarboxylation [39,40].

Les nombreux travaux consacrés à la dégradation oxydante des polluants des eaux par photocatalyse hétérogène, montrent que, pour la plupart des composés [41,42], la minéralisation peut être atteinte, sauf pour les herbicides de type atrazine, simazine et triétazine [43], ainsi que pour certains composés chlorofluorocarbonés [44] incomplètement dégradables.

1.2.1.2. Le principe de la photocatalyse

La réaction photocatalytique repose sur le processus électronique qui se produit à la surface d'un catalyseur (TiO_2), suite à l'excitation de celui-ci par un rayonnement lumineux d'énergie E supérieure à l'énergie de la bande interdite E_g (≈ 3.1 eV) de TiO_2 . On peut, de manière succincte, schématiser le processus en trois étapes successives (figure 1-4) :

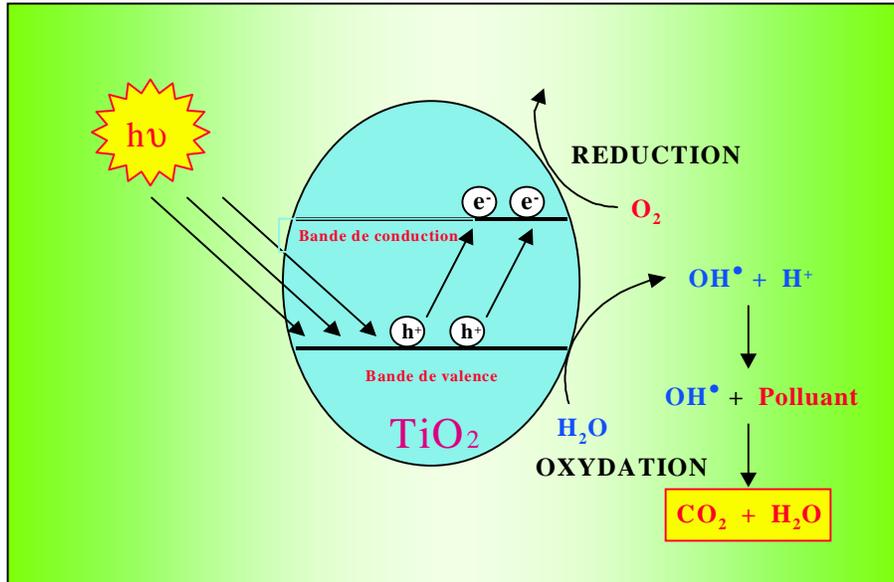


figure 1-4 : principe de la photocatalyse, le processus électronique

1. Production de paires électrons/trous

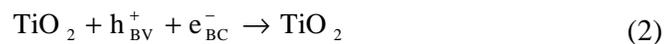
Le dioxyde de titane étant un semi-conducteur, s'il est soumis à un rayonnement de photons d'énergie au moins égale à celle de sa bande interdite, un électron peut passer de la bande de valence à une orbitale vide de sa bande de conduction. Sont ainsi créés un site d'oxydation (un trou h⁺) et un site de réduction (un électron e⁻) suivant la réaction (1):



Les indices BC, BV signifient respectivement bande de conduction et bande de valence.

2. Séparation des électrons et des trous

La durée de vie des paires (e⁻/h⁺) est très courte (de l'ordre de quelques picosecondes). En l'absence d'accepteur et de donneur d'électrons appropriés, on assiste ainsi à l'annihilation trou/électron suivant la réaction de recombinaison (2) :



Pour que la photocatalyse soit efficace, il faut que la recombinaison soit évitée ; ceci est rendu possible par le transfert et le piégeage des charges libres vers des niveaux d'énergie intermédiaires (irrégularités de structures ou molécules adsorbées) [45,46]. Par exemple le piégeage des électrons se fait au niveau des défauts Ti^{3+} (au lieu de Ti^{4+}) ou des molécules d'oxygène adsorbées.

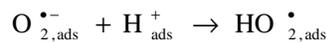
3. Réactions d'oxydation et de réduction

Les charges créées migrent à la surface du catalyseur et réagissent avec des substances adsorbées susceptibles d'accepter ou de donner des électrons. Ce sont ces réactions d'oxydation ou de réduction qui sont intéressantes pour la dépollution.

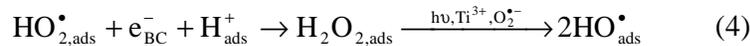
Les électrons réagissent avec des accepteurs d'électrons tels que le dioxygène pour former des radicaux superoxydes. Cette réaction (3) limite la recombinaison des charges.



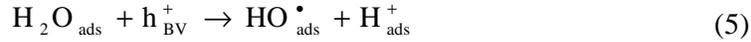
En présence de protons adsorbés, le radical superoxyde peut amener à la formation d'un radical hydroperoxyde puis de peroxyde d'hydrogène décomposé à la surface du catalyseur en radical hydroxyle sous l'action des radiations ou par réaction avec Ti^{3+} ou $O_2^{\bullet-}$: réaction (4).



Et



Les trous positifs h^+ oxydent certaines espèces adsorbées susceptibles de donner des électrons comme la vapeur d'eau ou les composés organiques : à leur tour, les espèces générées ($OH^{\bullet}, O_2^{\bullet-}, R^{\bullet}$) sont très réactives et peuvent oxyder des composés adsorbés sur la surface du semi conducteur, jusqu'à les minéraliser (réaction (5)).



1.2.2. Applications en photovoltaïque

A l'origine, les scientifiques voulaient trouver une alternative aux cellules solaires traditionnelles constituées de matériaux semi-conducteurs comme le silicium, qui permettent la conversion de lumière en électricité en exploitant l'effet photovoltaïque qui apparaît à la jonction de semi-conducteurs. Le semi-conducteur remplit simultanément les fonctions d'absorption de la lumière et de séparation des charges électriques résultantes comme ceci est montré dans le schéma de principe de la figure 1-5.

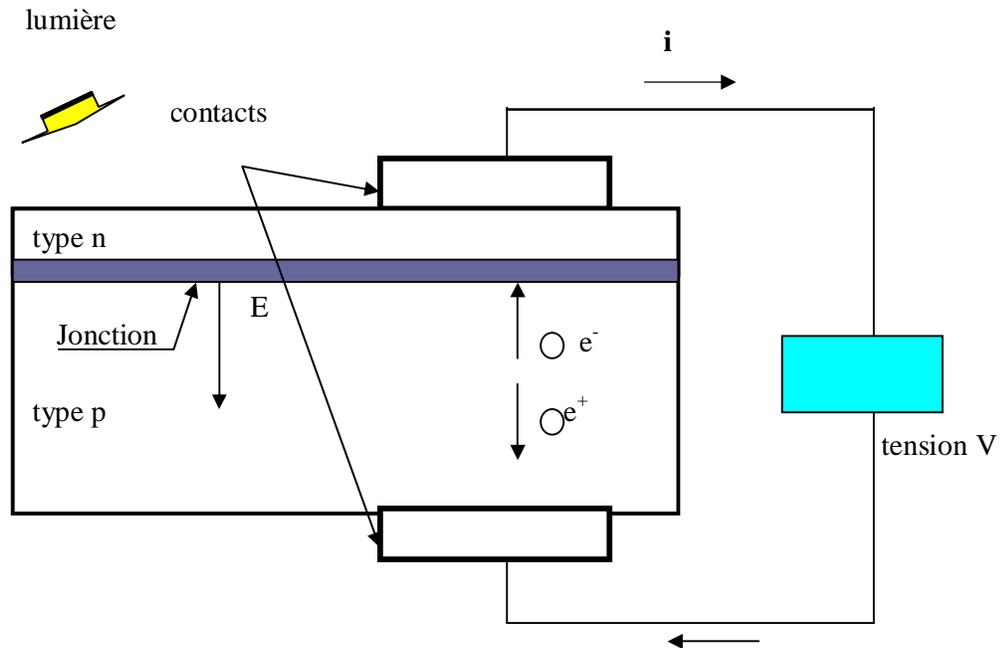


figure 1-5 : schéma de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque classique

Pour que ces deux processus soient efficaces, les cellules doivent être constituées de matériaux de haute pureté. Bien que le silicium soit stable à température élevée et

particulièrement abondant dans la nature puisque composant du sable, la pureté du semi-conducteur doit être proche de 99.99% si l'on veut obtenir des rendements proches de 20%. Ceci rend sa fabrication onéreuse et donc son utilisation à grande échelle difficile. D'autres matériaux, à base de dioxyde de titane (TiO_2), sont ainsi à l'étude avec une fine couche d'or jouant le rôle d'électrode.

Les cellules photovoltaïques à base de TiO_2 les plus prometteuses sont dites de type Grätzel [33, 47-51], du nom de leur inventeur : elles offrent, par leur simplicité de fabrication, l'espoir d'une réduction significative du prix de l'électricité solaire. Le TiO_2 joue alors le même rôle que lors de la photosynthèse en l'associant à un colorant qui absorbe la lumière et libère les électrons. Le principe de ces cellules est schématisé dans la figure 1-6.

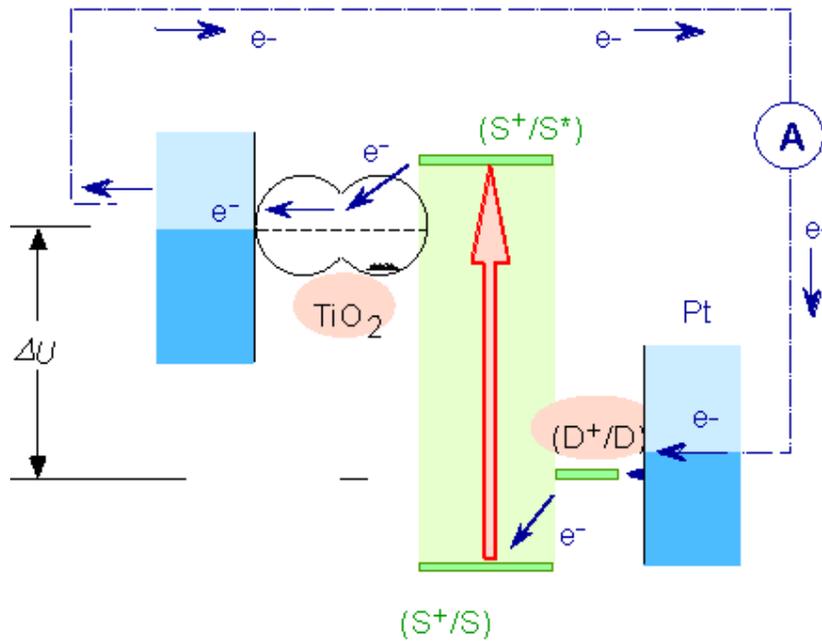


figure 1-6 : cellule photovoltaïque nanocristalline de Grätzel

Des grains nanométriques de dioxyde de titane sont recouverts d'un colorant appelé sensibilisateur (S). Lorsqu'un rayon lumineux tombe sur ce colorant, il en éjecte un électron,

et le met dans un état d'excitation électronique (S^*), d'où il est à même d'injecter un électron dans la bande de conduction du dioxyde de titane. Tous les électrons ainsi libérés, traversent le TiO_2 , sont collectés au bord de la cellule et dirigés vers un circuit externe où leur passage produit de l'électricité.

Pour éviter que ces électrons éjectés soit immédiatement récupérés par ce même colorant, le rôle de l'autre moitié de la cellule est très important, La charge positive est transférée du colorant (S^+) à un médiateur (D, souvent un iodure) présent dans la solution où baigne la cellule (interception). Cette solution renferme en effet un électrolyte contenant des ions négatifs, dans ce cas précis, des atomes d'iode surchargés d'électrons ; ces derniers peuvent alors très rapidement « boucher les trous » laissés dans le colorant, empêchant ainsi le retour des électrons éjectés, qui peuvent aller régénérer la solution iodée après être passés par le circuit électrique externe. Ainsi, le retour de l'électron dans la bande de conduction sur le colorant oxydé S^+ (recombinaison) est beaucoup plus lent que la réduction de S^+ par le médiateur (D) oxydé en tri-iodure, diffusé à travers la solution.

C'est ainsi que le cycle des réactions redox est bouclé, transformant l'énergie solaire absorbée en un courant électrique, sans changement de la composition de quelque partie du système que ce soit. Or, c'est cette subtilité qui représente un net avantage par rapport aux cellules en silicium.

1.3. Elaboration des couches minces

1.3.1. Généralités

L'appellation couche mince est réservée à des films d'épaisseur de l'ordre de quelques nm au μm . La mise en œuvre de technologies de fabrication des couches minces a conduit à de nombreuses applications dans des domaines très divers. Selon le type d'application, les procédés de fabrication sont plus ou moins complexes. Il existe de nombreuses techniques qui permettent de réaliser des couches minces plus ou moins épaisses.

Ces techniques peuvent être classées en deux groupes:

Ø Les techniques de dépôt par voie humide (nécessitant l'utilisation d'un liquide) comme par exemple le procédé sol-gel (spin-coating et dip-coating (figure 1-7)) [52-59].

Ø Les techniques de dépôt par voie sèche sur un substrat métallique, céramique ou polymère : projection thermique [60-62], dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [18, 63-67], dépôt physique en phase vapeur (PVD) [68-74].

1.3.2. Technique sol-gel

Le principe du procédé sol-gel, autrefois appelé « chimie douce », repose sur l'utilisation d'une succession de réactions d'hydrolyse-condensation, à température modérée, pour préparer des réseaux d'oxydes, qui peuvent être à leur tour traités thermiquement.

La formation du réseau d'oxyde a lieu en solution à une température proche de l'ambiante. Il s'agit d'un processus de conversion en solution d'alcoxydes métalliques, tels que les alcoxydes de silicium, zirconium, aluminium, titane... En effet, le choix du groupement alkyle permet de moduler la réactivité de l'alcoxyde en fonction des propriétés finales envisagées pour le matériau.

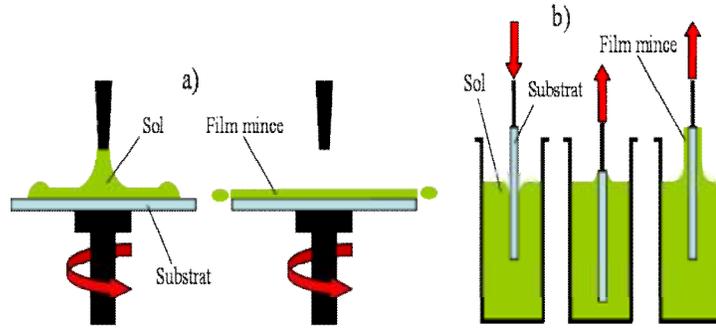


figure 1-7 : Schéma présentant le principe a) de la centrifugation (spin-coating) et b) du trempage (dip-coating) pour la préparation de films minces

1.3.3. Types de techniques d'élaboration des couches minces par voie sèche

La classification des principales méthodes est présentée sur le schéma de la figure 1-8.

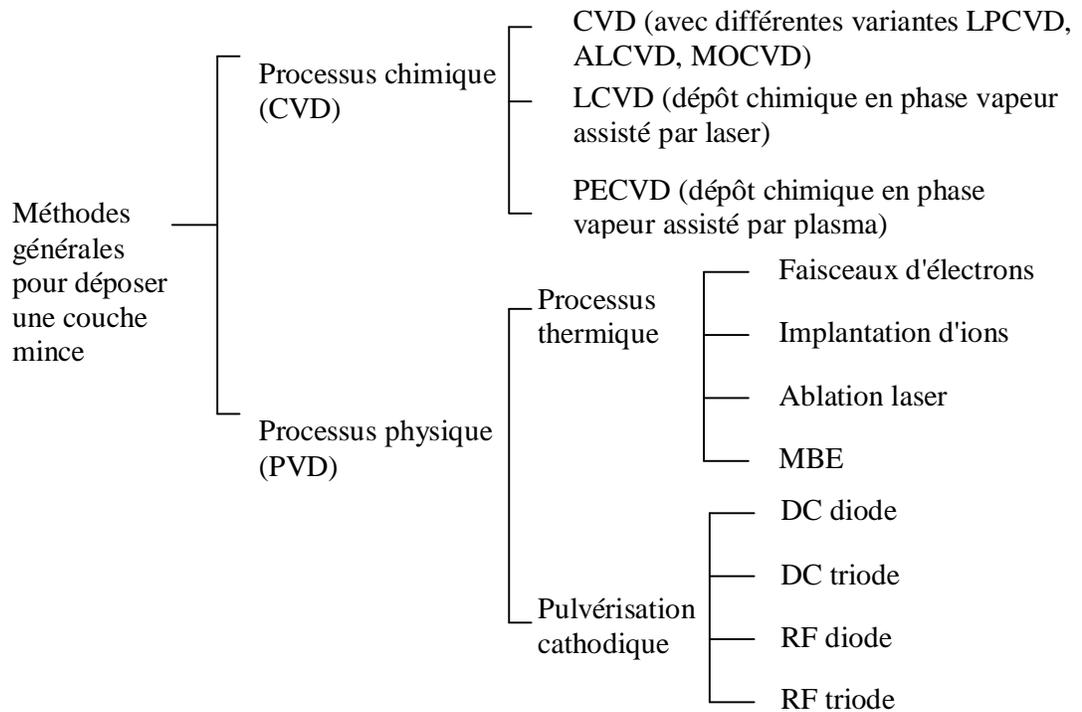


figure 1-8 : classification des méthodes de dépôt des couches minces par voie sèche.

1.3.3.1. Techniques chimiques en phase vapeur (CVD)

Les techniques de dépôt chimique en phase vapeur (*Chemical Vapor Deposition*, CVD) consistent de façon générale en la dissociation et/ou la réaction de réactifs gazeux, appelés précurseurs, dans un milieu activé par chaleur, la lumière ou un plasma, et par la formation d'un produit solide stable.

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

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

1.3.3.2. Techniques physiques en phase vapeur (PVD)

Les dépôts physiques en phase vapeur (*Physical Vapor Deposition*, PVD) consistent à utiliser des vapeurs du matériau à déposer pour réaliser un dépôt sur un substrat quelconque.

Les dépôts sont réalisés dans une enceinte sous vide plus ou moins poussé ($<10^{-2}$ mbar). Le matériau à déposer, constituant la source, est vaporisé puis il migre sous cette forme vers les pièces à traiter placées à quelques centimètres de la source. Lorsque la vapeur atteint la pièce, elle se condense en formant un film continu. On distingue différentes techniques PVD en fonction :

- du mode de production de la vapeur,
- de l'état électrique du substrat,
- de la nature du gaz résiduel constituant le milieu.

Les techniques principales basées sur l'évaporation (vaporisation thermique sous vide) ou la pulvérisation (arrachement et transfert d'ions sous champ électrique) du matériau à déposer sont présentées dans la figure 1-9.

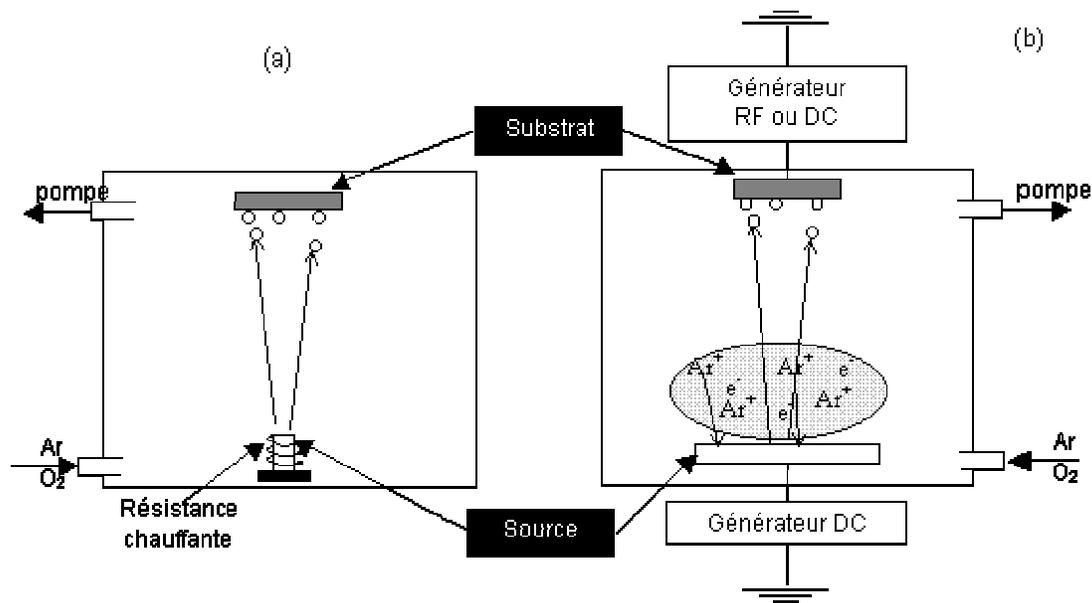


figure 1-9 : principe de (a) l'évaporation thermique et (b) la pulvérisation cathodique

Ces techniques présentent plusieurs variantes possibles parmi lesquels on distingue en particulier :

- Ø l'évaporation thermique : utilisée surtout pour les métaux à température de fusion basse,
- Ø l'évaporation par faisceau d'électrons : utilisée pour une vaste gamme de matériaux (métaux à point de fusion élevé ou diélectriques),
- Ø les techniques PVD de dépôt par pulvérisation cathodique.

Dans les techniques PVD de dépôt par pulvérisation cathodique, le métal à pulvériser est bombardé par des particules accélérées dans un champ électrique. Ces particules sont principalement des ions d'argon provenant du plasma créé sous vide à une pression d'environ 10^{-3} mbar. Elles bombardent la cathode faite du métal à déposer, ce qui provoque un arrachement des atomes de ce métal qui se déposent sur la pièce à revêtir. Le procédé magnétron par superposition d'un champ magnétique au champ électrique permet d'accroître et de mieux focaliser la pulvérisation.

Les dispositifs utilisant l'accélération par champ électrique sont des diodes, triodes ou pentodes. Pour déposer des matériaux isolants on fait appel à une haute tension de fréquence élevée (13,56 Mhz), c'est le procédé de pulvérisation RF (radio-fréquence) ou RF Sputtering.

1.3.3.3. Comparaison des différentes techniques de dépôt

Mode de dépôt	Avantages	Inconvénients
Sol-gel	<ul style="list-style-type: none"> -Obtention des matériaux de compositions variées. -Mise en forme très diversifiée. -Perspectives d'avenir pour la fabrication de fibres optiques, avec possibilité d'incorporation dans un solvant approprié des dopants et co-dopants solubles. 	<ul style="list-style-type: none"> -Sérieuses difficultés pour un développement industriel. -Courte stabilité des sols. -Nécessité et difficulté de préparation de grandes quantités de sols pour la couverture de larges substrats. -Impossibilité de réaliser des revêtements homogènes, d'épaisseur supérieure à 150 nm, sans fissures et avec une bonne adhésion. -Temps de processus longs, coût de production parfois élevé, maîtrise du procédé souvent délicate.

<p>CVD</p>	<ul style="list-style-type: none"> -Choix des matériaux à déposer quasi illimité. -Possibilité de dépôts multicouches. -Bonne qualité des dépôts obtenus. -Pièce à revêtir pouvant présenter des géométries variables ou complexes. -Facilité de mise en œuvre de la technique. -Grande vitesse de dépôt (par rapport à la PVD). -Contrôle de la stoechiométrie, de la morphologie et de la structure cristalline des dépôts. -Très grande pureté des matériaux déposés. -Dépôts de matériaux sous forme poly – et monocristalline, et production de composés amorphes. -Facilités de dopage du dépôt à l'aide de quantités contrôlées d'impuretés. -Bonne adhérence entre couche et support. -Possibilités de travailler à la pression atmosphérique. 	<ul style="list-style-type: none"> -Toxicité et agressivité des précurseurs. -Connaissances thermodynamiques parfois insuffisantes et cinétiques des réactions complexes. -Températures élevées souvent nécessaires, d'où : <ul style="list-style-type: none"> § Possibilités de modification de la structure du support § Possibilités de déformation des pièces § Nécessité de trempage ultérieure § Incompatible avec certains substrats -Possibilités d'attaque du substrat ou du revêtement par les gaz corrosifs. -Dans certains cas, temps de réaction longs. -Uniformité des dépôts parfois difficile à contrôler. -Sous-produits de la réaction pouvant donner des dépôts dans des zones de l'appareillage où leur enlèvement est difficile.
<p>PVD</p>	<ul style="list-style-type: none"> -Possibilité de déposer de nombreux métaux, alliages, composés réfractaires, conducteur ou diélectriques. -Possibilité de dépôts à microstructures complexes. -Pas ou peu de modification de la rugosité des substrats. -Epaisseur des couches de quelques dixièmes à une dizaine de microns. -Maîtrise de la stoechiométrie. -Vitesse de dépôt élevée. -Faible température de dépôt. -Bonne adhérence des dépôts. 	<ul style="list-style-type: none"> -Obligation de compatibilité du substrat avec le vide. -Difficulté de déposer dans des trous de petits diamètres et sur des grandes longueurs. -Réaction possible de la cible avec l'atmosphère gazeuse. - Extrême propreté des pièces à revêtir. - Epaisseur non uniforme sur des pièces de forme complexe. - Domaine de stabilité délicat à maîtriser. -Investissement en matériel élevé.

Tableau 1-1 : comparaison des différentes techniques de dépôt des couches minces

Le tableau 1-1 montre qu'il n'existe pas de procédé universel et chaque méthode présente des avantages et des inconvénients.

Par rapport aux applications envisagées pour nos couches minces, notamment en photocatalyse et en photovoltaïque, le procédé PVD par pulvérisation cathodique réactive DC-magnétron offre de nombreuses possibilités comparativement aux autres procédés.

Cette technique qui a été utilisée dans notre étude sera présentée plus en détails dans le chapitre suivant.

Chapitre 2

**Techniques expérimentales
d'élaboration et de
caractérisation**

Dans ce chapitre nous présenterons d'abord la technique de dépôt utilisée dans le cadre de ce travail pour l'élaboration des couches minces de TiO_2 , à savoir la pulvérisation cathodique réactive DC magnétron. Les conditions expérimentales fixés pour la réalisation de ces dépôts seront également détaillées. Dans une deuxième partie, nous décrirons les différentes techniques de caractérisation utilisées pour l'étude des propriétés physico-chimiques et structurales des films de TiO_2 .

2.1. Elaboration des couches minces de TiO_2 par pulvérisation cathodique réactive DC magnétron

2.1.1. Principe général de la méthode

Le processus de pulvérisation [75,76] schématisé en figure 2-1 consiste à l'éjection des atomes d'une cible métallique, par des ions dont l'énergie cinétique est supérieure à la force de cohésion de ces atomes dans la cible. Il se produit tout simplement un transfert de quantité de mouvement entre les particules incidentes et les atomes situés à la surface de la cible. Ce sont ces atomes, une fois éjectés, qui viennent se déposer sur le substrat placé sur leur trajectoire et constituer, ainsi, la couche mince recherchée.

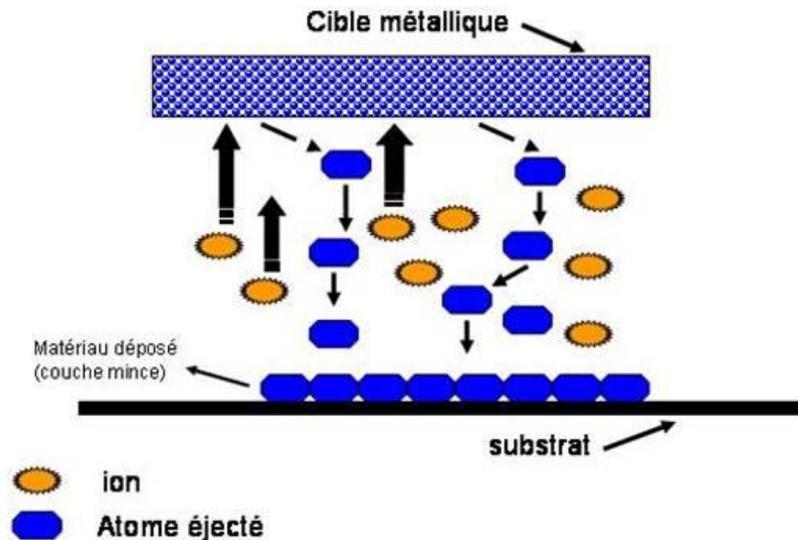


figure 2-1: schéma du processus de pulvérisation

D'une manière générale, si on considère un ion s'approchant de la surface de la cible, il peut interagir avec le matériau cible de différentes manières (figure 2-2). Au cours de l'interaction entre le faisceau d'ions incidents et la cible, une fraction de celui-ci peut être rétrodiffusée à la suite d'une collision. L'énergie des particules rétrodiffusées est inférieure à l'énergie des particules incidentes; cet écart dépend de la masse des atomes de la cible. Le reste du faisceau incident s'implante dans la cible, après avoir cédé son énergie aux atomes de la cible lors de cascades de collision. Certaines de ces entités sont pulvérisées sous forme atomique ou moléculaire, neutres ou chargées. Seule une faible fraction de ces entités est sous la forme d'ions. De plus le faisceau d'ions incidents peut induire des réarrangements, des lacunes, des atomes interstitiels ou encore des défauts dans la structure de la cible ainsi que des changements de stœchiométrie.

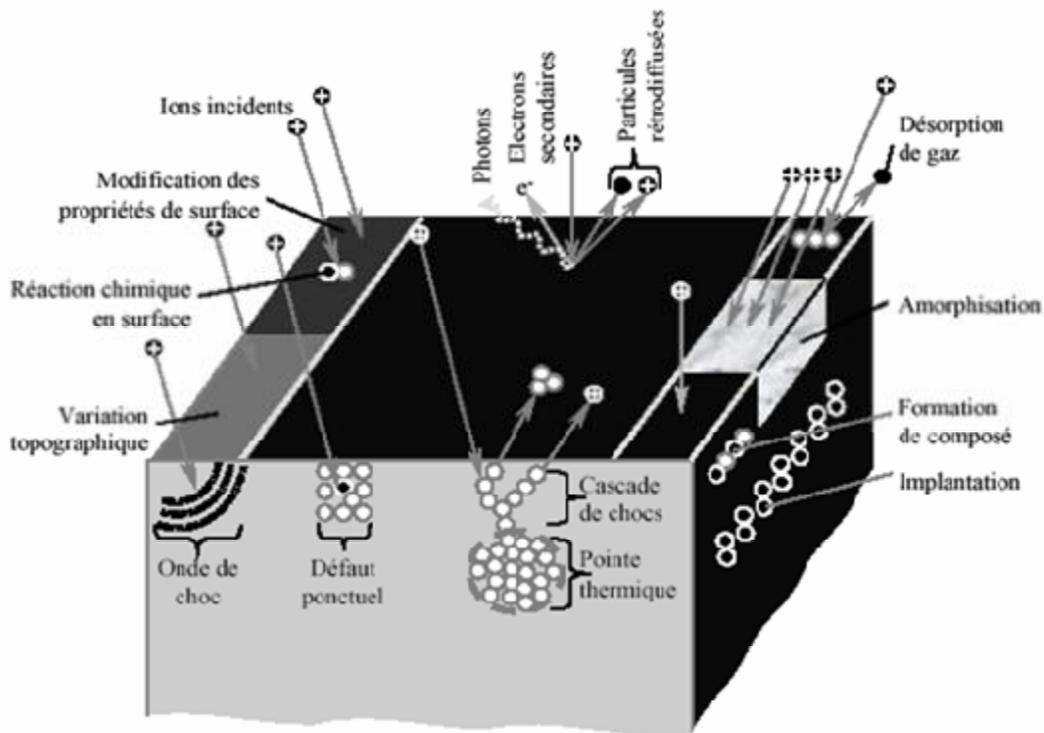


figure 2-2: mécanismes intervenant lors du bombardement d'une cible métallique par des particules énergétiques [77]

Pour produire des ions en grande quantité, il est nécessaire de créer une décharge dans un gaz dans le but de produire un plasma ionique [78,79]. Il est possible de créer une décharge, par l'application d'une forte tension (> 100 volts) entre deux électrodes en présence d'un gaz inerte comme l'argon à des pressions de l'ordre d'une dizaine de milli Torr.

Le phénomène d'ionisation d'un gaz est le processus physique par lequel un gaz, qui dans les conditions normales est un isolant électrique, devient conducteur. Le mécanisme physique responsable de cet effet de conduction est le suivant : le gaz qui se trouve entre les deux électrodes contient toujours quelques électrons libres. Ces électrons proviennent de l'ionisation par les rayons ultraviolets ou cosmiques ambiants. Lorsqu'un champ électrique est appliqué entre les électrodes, ces électrons sont accélérés. Ils vont rencontrer des molécules de gaz et les ioniser par choc (figure 2-3).

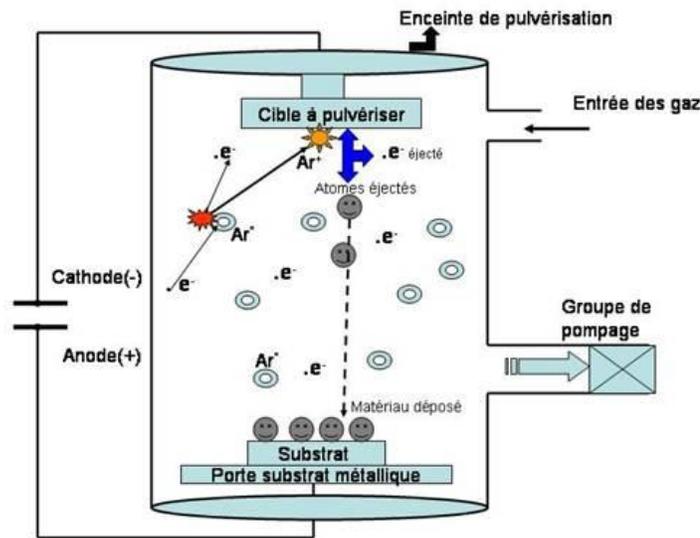
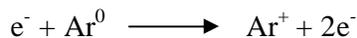


figure 2-3 : phénomène d'ionisation

Ces ions (chargés positivement) vont être attirés par l'électrode chargée négativement (la cible du système de pulvérisation) d'où ils vont expulser sous l'effet de l'impact, des atomes et des électrons. Ces derniers vont être accélérés par le champ électrique, et vont rencontrer sur leur parcours des molécules de gaz qu'ils vont ioniser en produisant de nouveaux électrons.

Il existe plusieurs processus de combinaison présents de manière simultanée entre les électrodes pendant la formation d'un plasma et lors de la durée de son existence. Le plus important est l'ionisation des atomes du gaz. Dans le cas de l'argon, la réaction s'écrit :



De cette manière un ion Ar^+ est créé, ainsi que deux électrons secondaires pouvant ioniser d'autres atomes neutres. C'est le processus qui alimente le plasma. La réaction inverse est aussi possible, elle se nomme la recombinaison. Le second phénomène courant dans un

plasma est l'excitation des atomes du gaz qui passent à un état de plus haute énergie. La durée de vie de ces états excités est très courte et la désexcitation de ces atomes se fait par émission de photons, ce qui explique la lumière observée et l'utilisation du terme *décharge luminescente*.

2.1.2. La décharge luminescente

2.1.2.1. Caractéristiques d'une décharge luminescente

La décharge luminescente (ou plasma à basse pression) est un gaz ionisé qui contient:

- des molécules et des atomes électriquement neutres,
- des ions qui sont généralement des molécules ou des atomes ayant perdu un électron, ce sont donc des particules chargées positivement,
- des électrons chargés négativement.

La proportion des ions dans le gaz est très faible ($\leq 1\%$) mais la pression du gaz étant élevée (1Pa), la densité moléculaire du gaz ($10^{14}/\text{cm}^3$) fait qu'il reste 10^{11} à 10^{12} ions/ cm^3 , ce qui est encore considérable.

Dans un plasma en équilibre, il y a toujours autant d'ions que d'électrons. S'il en était autrement, il apparaîtrait un courant électrique qui neutraliserait l'excès de charges. En conséquence, un plasma en équilibre est un milieu conducteur équipotentiel.

Le plasma est défini électriquement par une caractéristique tension-courant, c'est-à-dire, sa caractéristique électrique dont l'allure est représentée sur la figure 2-4.

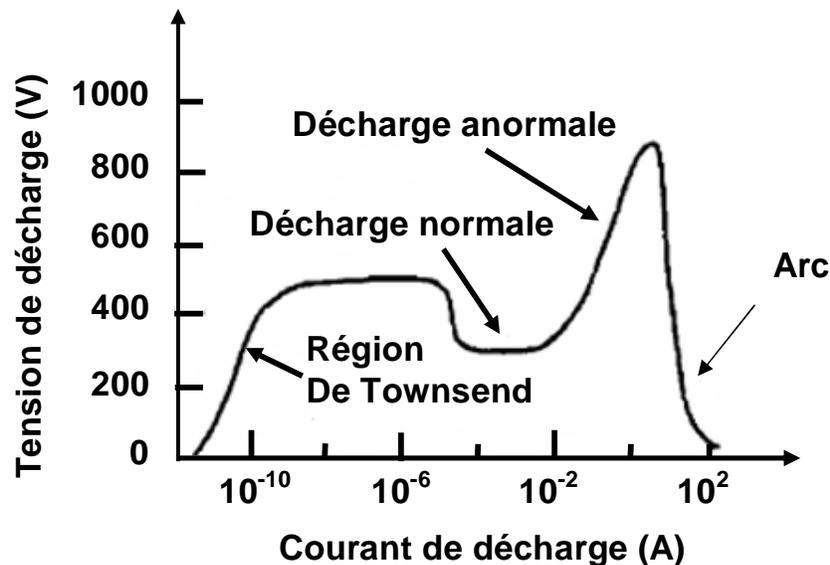


figure 2-4: relation courant-tension pour divers types de décharge entre deux électrodes [68]

On distingue trois grands régimes de décharges :

Ø **la décharge de Townsend** non luminescente, caractérisée par une très faible densité ionique. Si la différence de potentiel entre les électrodes est suffisante, les électrons vont pouvoir créer des paires ion-électron, ce dernier pouvant à son tour ioniser d'autres particules de gaz, c'est l'effet d'avalanches électroniques. Le processus d'avalanche a pour conséquence d'augmenter fortement le courant de décharge, c'est la décharge de Townsend, et la distribution de courant y est homogène.

Ø **la décharge luminescente** : lorsque le courant augmente, la tension entre les électrodes chute et la décharge devient luminescente sur les bords de la cathode, à cause de la désexcitation des atomes de gaz et de la neutralisation des ions. Si le courant croît jusqu'au point où la décharge devient luminescente sur toute la surface de la cathode, la tension entre les électrodes augmente et la décharge devient anormale. C'est ce mode anormal qui est utilisé en pulvérisation cathodique car dans cette zone:

§ la tension entre les électrodes est élevée et l'énergie des ions est grande (rendement élevé).

§ la densité de courant est relativement grande.

Elle est caractérisée par son émission lumineuse due à la désexcitation des atomes ou à la neutralisation des ions. Son degré d'ionisation est faible (<1%).

Ø **la décharge en régime d'arc** : utilisée en soudure ou en métallurgie en raison de sa température élevée, elle est très peu utilisée en dépôt sous vide en raison de son instabilité. On la rencontre comme phénomène parasite des enceintes de pulvérisation sous forme d'amorçages d'étincelles qui perturbent l'alimentation électrique.

2.1.2.2. Architecture de la décharge

Il existe également des régions plus ou moins lumineuses entre l'anode et la cathode tel que schématisé sur la figure 2-5.

La zone de décharge entre les électrodes est divisée en huit régions relativement distinctes situées de la cathode à l'anode comme suit :

1- zone obscure d'Aston.

2- zone luminescente cathodique.

3- zone obscure de Crooke.

4- zone luminescente négative.

5- zone obscure de Faraday.

6- zone colonne positive.

7- zone luminescente anodique.

8- zone obscure anodique.

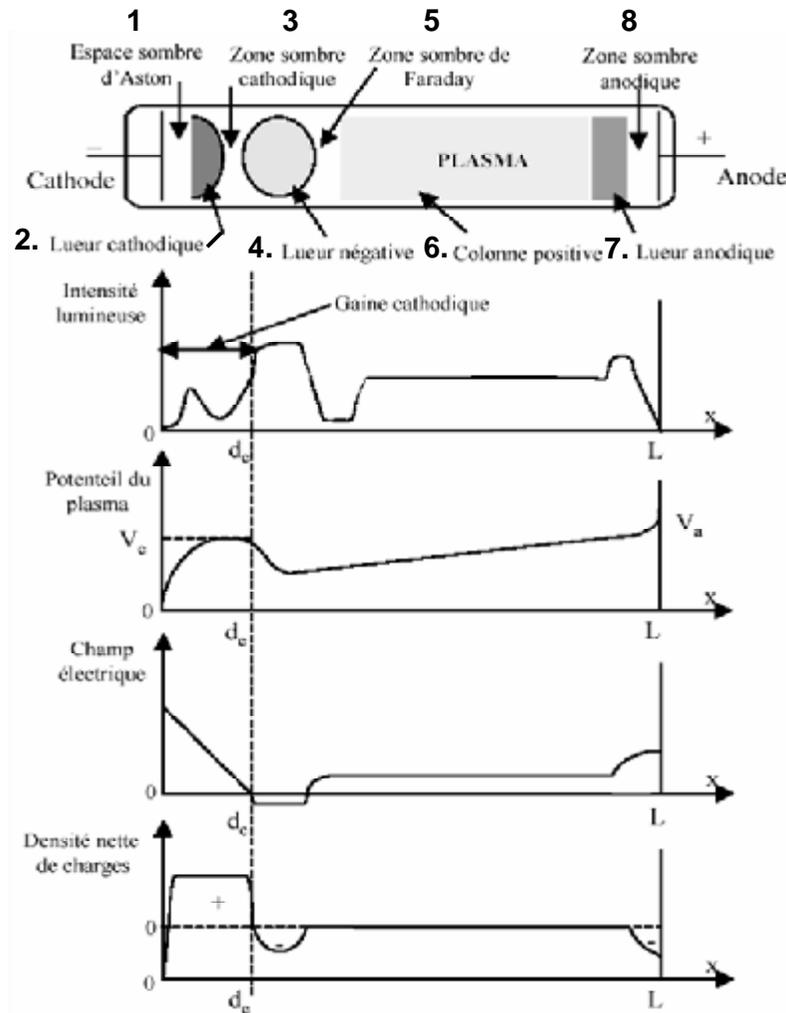


figure 2-5 : régions généralement distinguées dans une décharge lumineuse en courant continu (DC), variation correspondante du potentiel et de la densité de charges [79] .

1. Zone sombre d'Aston – gaine cathodique

Lorsque la décharge est amorcée, on constate que la cathode est entourée d'une gaine sombre ou zone obscure d'Aston. La région entre la cathode et la fin de cette zone est appelé «gaine cathodique».

C'est dans la gaine cathodique que se produit l'ionisation du gaz due aux électrons provenant de la cathode. Cette ionisation produit de nouveaux électrons mais ceux-ci n'ont pas assez d'énergie pour exciter les molécules de gaz qu'ils rencontrent. Par ailleurs, les électrons émis par la cathode ont encore trop d'énergie pour se recombiner aux ions. D'où l'absence d'émission lumineuse.

L'épaisseur d_c de la gaine sombre est donnée par la relation (en unités SI):

$$d_c^2 = \frac{4\varepsilon_0}{9j} \left(2 \frac{q}{m} \right)^{1/2} V_c^{3/2}$$

avec

V_c : différence de potentiel entre la cathode et le plasma (c'est approximativement la tension cathode),

j : densité de courant ionique (dépend de la pression et de la tension),

m : masse de l'ion,

q : charge électrique,

ε_0 : permittivité du vide environnant la cathode ($\approx 8,854 \times 10^{-12}$ F/m).

Il s'ensuit que:

• La gaine cathodique s'épaissit quand la pression décroît, car la densité du courant ionique j décroît, et inversement.

• La gaine cathodique s'épaissit quand la tension de cathode (V_c) augmente.

• Potentiel interélectrode – potentiel de plasma :

Si on mesure la variation du potentiel le long de l'axe cathode-anode, on s'aperçoit que la différence de potentiel appliquée initialement entre les deux électrodes avant amorçage du plasma se retrouve à peu près intégralement dans la gaine cathodique, et que la partie luminescente du plasma est un potentiel quasiment constant appelée "potentiel de plasma".

Il s'ensuit qu'un ion ou un électron placé dans la zone lumineuse ne subit pas l'attraction des électrodes. Ses déplacements dans le gaz se font uniquement par agitation thermique, comme pour une molécule. Ce n'est que lorsque cet ion arrivera à la frontière de la gaine qu'il ressentira l'attraction de la cathode. La durée de vie d'un ion n'est généralement pas très longue. La plupart se neutralisent au premier choc. Par suite, seuls les ions présents à proximité de la gaine sombre risquent d'être captés par la cathode. Les autres se perdent dans le gaz.

2. **zone luminescente cathodique** : dans cette zone la lumière émise dépend du type d'ions incidents et du matériau de la cathode. Les divers ions issus de la décharge ou de la cathode y sont en partie neutralisés. Cette zone est le site de départ des électrons secondaires repoussés par la cathode.

3. **zone sombre cathodique (ou zone sombre de Crookes)** : où presque toute la tension appliquée est acceptée. Les ions y sont accélérés vers la cathode.

4. **zone de décharge négative** : où les électrons ont maintenant acquis assez d'énergie pour ioniser les atomes du gaz. C'est une couche de gaz très luminescente dans laquelle les

électrons secondaires engendrés en très grand nombre dans la gaine excitent et ionisent les atomes du gaz ambiant. Il s'ensuit que la densité ionique dans cet espace est dix à cent fois supérieure à celle du reste du plasma. La décharge négative est caractérisée par une densité à peu près égale d'ions et d'électrons.

Le substrat, sur lequel le dépôt est effectué étant normalement placé dans cette dernière région, ceci a une conséquence directe dans le choix de la distance "d" cathode-anode ou cathode-substrat. L'épaisseur d_c de la gaine cathodique fixe la limite inférieure de la distance cible-substrat ou cible-cache-cible en dessous de laquelle il ne sera pas possible d'amorcer un plasma stable, pour une pression et une tension cible donnée.

Si l'anode (ou tout accessoire à la masse) est placée à une distance inférieure à d_c , la décharge s'éteint car la distance parcourue par les électrons émis par la cathode est insuffisante pour créer un nombre suffisant d'ions et d'électrons.

En général, pour obtenir un bombardement uniforme de la cathode, l'anode devrait être placée à une distance d de la cathode égale à 3 ou 4 fois l'épaisseur d_c de la gaine cathodique de manière à ne pas amputer la région de lumière négative, riche en ions.

Les quatre dernières zones n'interviennent alors pas dans le procédé.

5. zone sombre de Faraday : c'est un espace faiblement négatif et sans lumière car après la traversée de la zone précédente la plupart des électrons n'ont plus assez d'énergie pour créer de nouveaux ions ce qui mène à leur accumulation dans cet espace.

Enfin, après plusieurs diffusions, les électrons arrivent à la région luminescente qui sépare la zone de Faraday et l'anode, là où se produisent les électrons secondaires. C'est dans cette partie de la décharge que se fait la majeure partie de l'ionisation et principalement par collisions des électrons avec les atomes du gaz.

2.1.3. La pulvérisation cathodique réactive en courant continu (DC) magnétron

2.1.3.1. Généralités

La méthode de pulvérisation cathodique présente l'avantage d'être très simple à mettre en œuvre. Son inconvénient majeur est lié à la nécessité d'utiliser une valeur relativement élevée de la pression (10^{-1} ou 10^{-2} Torr) pour entretenir une décharge stable.

Le vide intervient par trois caractéristiques :

- La pression du gaz de décharge qui intervient par le libre parcours moyen [80,81] des molécules pulvérisées et par la quantité de molécules gazeuses qui frappent le substrat par unité de temps.

- Le débit du gaz de décharge ou flux gazeux Q

$$Q = S \cdot P$$

avec S (L/s) vitesse de pompage des pompes au niveau de l'enceinte et P (Pa) pression dans l'enceinte. Ce flux gazeux (Pa.L/s) caractérise la masse de gaz qui traverse l'enceinte dans l'unité de temps.

- La composition du gaz résiduel.

On peut observer dans les films déposés la présence en quantité non négligeable d'impuretés, en provenance principalement:

• du gaz de bombardement, par exemple de l'argon occlus dans les couches.

• de l'atmosphère résiduelle; par exemple de la vapeur d'eau ou des molécules organiques qui ne peuvent être totalement évacuées du fait de la faible dynamique de pompage dans la gamme de pression considérée.

La présence d'impuretés dans l'enceinte se fait d'autant plus sentir pour les couches que, par suite du phénomène de rétrodiffusion des particules pulvérisées, les vitesses de dépôt sont relativement faibles, toujours inférieures à quelques micromètres par heure.

Si le gaz introduit (argon) était absolument pur, si la pression de vapeur des matériaux mis sous vide était nulle, si les surfaces mises sous vide ne dégazaient pas, le flux gazeux Q serait constitué uniquement d'argon et on obtiendrait des couches d'excellente qualité. Mais comme, dans la pratique, aucune de ces trois conditions n'est réalisée, le gaz de décharge est toujours contaminé et des impuretés sont présentes dans les couches.

Le degré de pureté du gaz utilisé est généralement connu (la société de fabrication fournit des gaz purs à un taux massique d'impuretés inférieur à 5×10^{-6}).

La pression de vapeur des matériaux doit être réduite le plus possible par exemple en utilisant des joints en viton ($p_v \approx 10^{-6}$ Pa à 20°C). En effet :

- Si Q est le flux gazeux résiduel (hormis l'argon) provenant de la pression de vapeur des matériaux, de la désorption gazeuse, des parois ou des fuites;
- Si S est la vitesse de pompage au niveau de l'enceinte;

La pression limite est la pression d'équilibre résultant de l'égalité des flux gazeux dégagés dans l'enceinte et du flux pompé et la pression limite sera $P = Q/S$.

Pour être rigoureux on devrait appliquer cette relation aux pressions partielles de gaz résiduel, par exemple : $p_{o_2} = q_{o_2}/s_{o_2}$.

Si la pression du gaz répond aux conditions de déclenchement de la décharge (loi de Pashen [82-84], cette dernière va s'amplifier jusqu'à un état d'équilibre où les neutralisations compensent les ionisations.

2.1.3.2. La pulvérisation réactive en courant continu

Un dispositif de pulvérisation réactive en courant continu (DC) est schématisé sur la figure 2-6. Dans l'enceinte à vide où règne une pression résiduelle inférieure à 10^{-3} Torr, sont disposées deux électrodes planes, cathode et anode, distantes de quelques centimètres. La cathode froide, sur laquelle le matériau à pulvériser est fixé, est reliée au pôle négatif d'un générateur de tension de quelques kilovolts. L'anode, sur laquelle se trouve le substrat, est reliée à la masse.

L'enceinte est raccordée à un groupe de pompage qui est destiné à évacuer l'air jusqu'à un vide égal à 10^{-3} Pa, puis à maintenir la pression du gaz pendant la pulvérisation :

$$1 \text{ Pa} < \text{pression de travail} < 10^2 \text{ Pa}$$

Pour ce faire, on introduit le gaz de décharge (généralement de l'argon) tout en maintenant le pompage pour que l'enceinte soit parcourue par un courant de gaz pur, constamment renouvelé.

Dans la pratique, seules les cibles planes (circulaires ou rectangulaires) sont utilisées, en raison des risques de claquages que peuvent provoquer les tensions élevées.

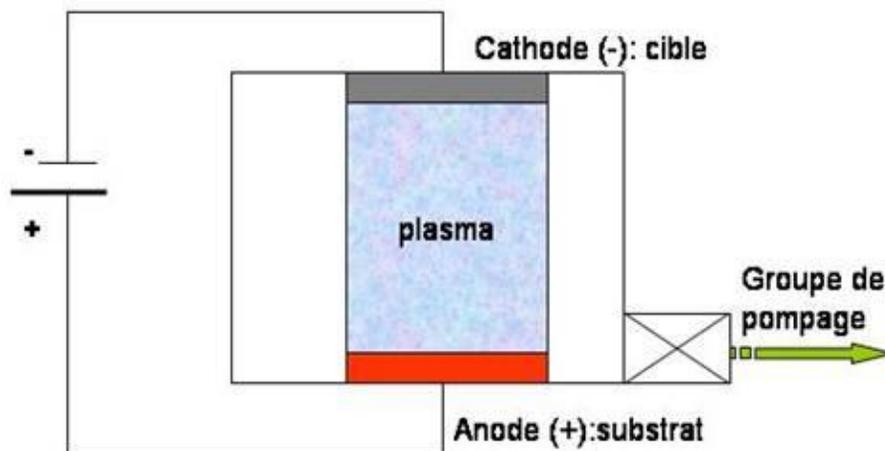


figure 2-6 : dispositif de pulvérisation DC

La pulvérisation réactive [3] est un processus de dépôt dans lequel les atomes pulvérisés (éjectés) d'une cathode métallique se combinent avec des molécules gazeuses pour former un composé en surface d'un échantillon.

La figure 2-7 montre un schéma simplifié de la pulvérisation réactive.

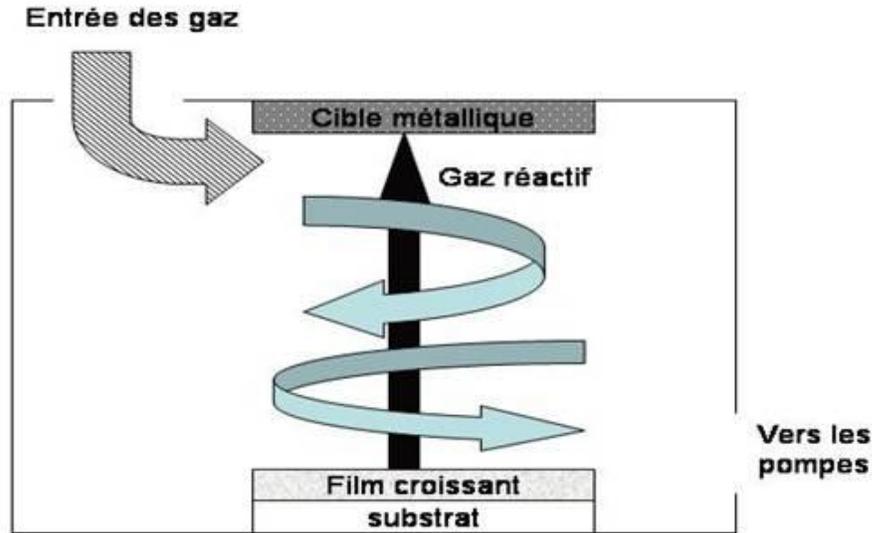


figure 2-7 : schéma simplifié de la pulvérisation réactive

Considérons une cathode métallique pulvérisée par une espèce gazeuse inerte comme l'Ar. Les films qui sont déposés sont purement métalliques et la vitesse de dépôt est élevée. Si on introduit une petite quantité d'un gaz réactif tel que l'oxygène [85] dans la chambre, ce gaz influence la formation du film mais la vitesse de dépôt est inchangée ainsi que la tension de décharge de la cathode et la pression dans la chambre de dépôt (zone 1 dans la figure 2-8). Si on augmente le flux de gaz réactif, au-dessous d'une valeur critique, tout le gaz réactif introduit participe à la formation du film. Dans l'exemple de la figure 2.8, le flux peut augmenter jusqu'à la valeur de la seconde droite verticale pointée.

Les films, en ce point, sont saturés par les espèces réactives et ils sont proches de leur composition terminale. A une valeur critique du flux, les films deviennent complètement saturés et chaque addition du gaz réactif sert à saturer la cathode magnétron avec comme conséquence le passage du mode métallique de pulvérisation vers le mode composé où les coefficients de pulvérisation sont généralement plus faibles ce qui entraîne une réduction des vitesses de dépôt. A cette valeur critique du flux, le système subit une transition irréversible : la vitesse de dépôt décroît rapidement et la tension de décharge est modifiée (figure 2-8) à

cause du changement de la surface de la cathode : quand un composé est formé sur la cible, on a une diminution du taux de pulvérisation, et l'espèce réactive n'est plus totalement absorbée par le film déposé parce que le nombre des atomes pulvérisés a diminué.

L'augmentation du flux de gaz réactif change le système car la cathode réagit avec les atomes du gaz réactif. A des pressions voisines de la valeur critique, la réduction du flux de gaz réactif ne conduit pas immédiatement au retour vers le mode métallique. Ceci est dû au fait que la cathode est encore saturée et le taux de pulvérisation reste donc très faible. Il est nécessaire de retourner vers les très faibles flux de gaz réactif pour atteindre à nouveau le mode métallique.

La difficulté majeure de cette technique est de contrôler la contamination de la cathode par le gaz réactif. Il s'agit donc de contrôler les conditions de dépôt (pression totale, pression partielle du gaz réactif, puissance de la cathode, géométrie du système).

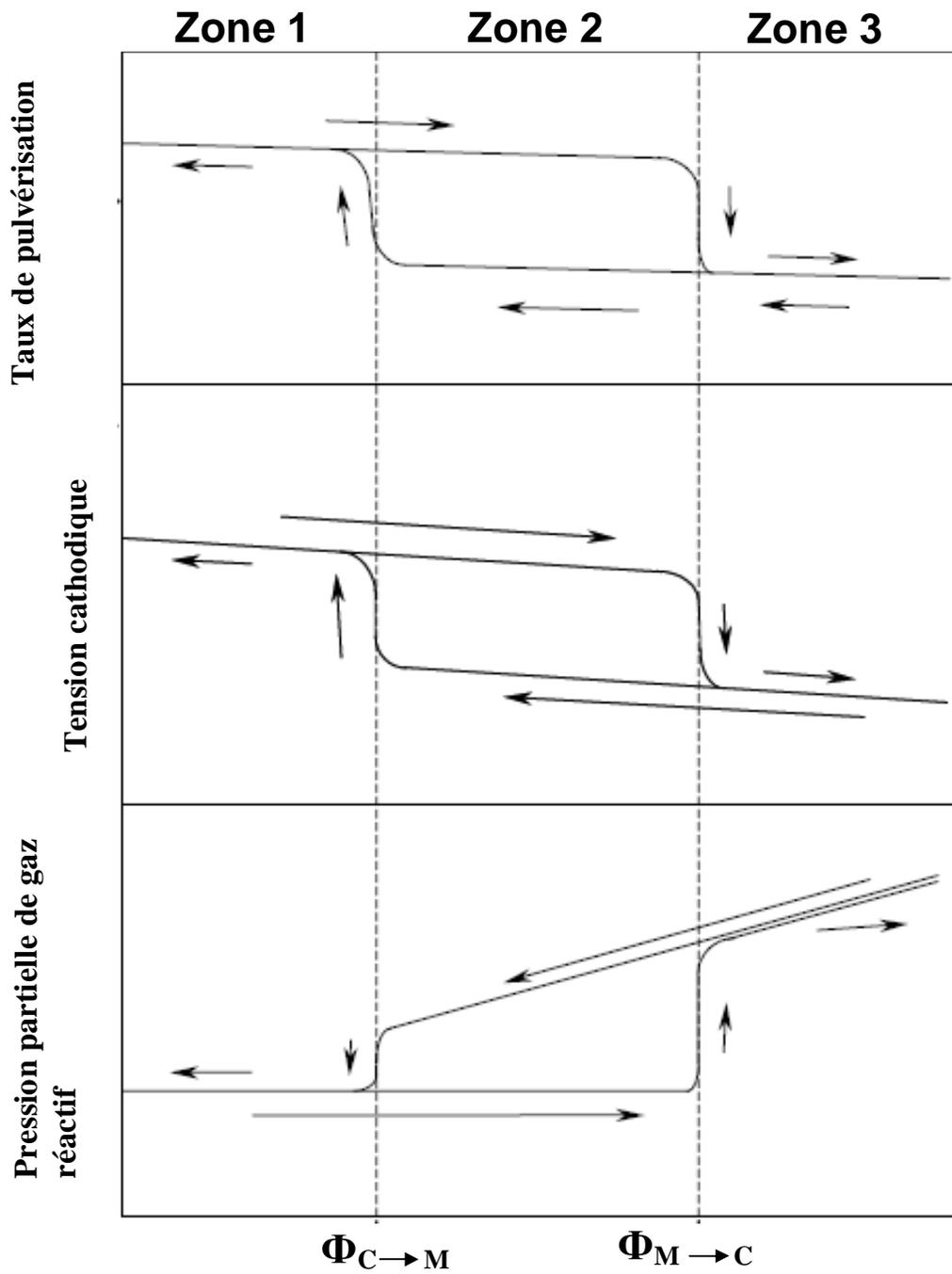


figure 2-8: évolution du taux de pulvérisation, de la tension de la décharge et de la pression partielle du gaz réactif en fonction du flux de gaz réactif Φ (C = mode composé, M = mode métallique) [79].

2.1.3.3. La pulvérisation réactive en courant continu magnétron

La pulvérisation cathodique magnétron [68,76, 86- 88] est une décharge luminescente améliorée par des magnétrons donnant accès à de plus grandes vitesses de dépôt en augmentant le rendement de la pulvérisation par minimisation de la perte des électrons qui se produit lors de la décharge luminescente. Dans ce paragraphe, nous traiterons deux cas de décharges magnétrons :

- premier cas : application, au sein de la décharge, d'un champ magnétique \vec{B} parallèle au champ électrique \vec{E} .
- deuxième cas : le champ magnétique \vec{B} est perpendiculaire au champ électrique \vec{E} .

Dans les deux cas, les électrons émis de la cathode (cible) avec une vitesse \vec{V} , sont soumis à une force résultante de \vec{E} et de \vec{B} appelée force de Lorentz \vec{F} :

$$\vec{F} = m \frac{d\vec{V}}{dt} = q(\vec{E} + \vec{V} \times \vec{B})$$

Où q est la charge de l'électron et m est la masse de l'électron.

•Champ magnétique parallèle au champ électrique

Lorsqu'on applique un champ magnétique \vec{B} parallèlement au champ électrique \vec{E} entre les deux électrodes, l'électron émis normalement à la surface de la cible et voyageant le long d'axe du champ magnétique ne sera pas affecté. \vec{B} et \vec{V} seront parallèles et le produit vectoriel dans l'expression de la force de Lorentz disparaît ; l'électron n'est pas influencé par \vec{B} , il est accéléré par le champ électrique \vec{E} (figure 2-9 (a)).

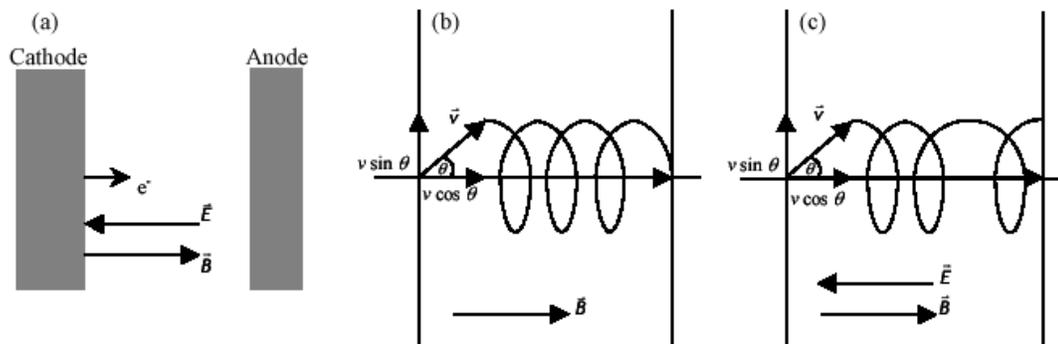


figure 2-9 : effets des champ magnétique et électrique parallèles sur le mouvement de l'électron.

Lorsque l'électron est émis de la cathode avec une vitesse \vec{V} formant un angle θ avec le vecteur du champ magnétique \vec{B} , dans un champ électrique négligeable, le produit vectoriel devient $BV\sin\theta$, et l'électron décrit un mouvement circulaire autour de \vec{B} avec un rayon donné par la relation suivante :

$$\frac{m(V\sin\theta)^2}{r} = qVB\sin\theta$$

Ce qui donne l'expression du rayon :

$$r = \frac{mV \sin \theta}{Be}$$

L'électron, ayant un mouvement hélicoïdal, s'enroule avec une vitesse constante autour de l'axe du champ magnétique (figure 2-9 (b)):

$$V_B = V\cos\theta$$

Dans le cas où \vec{E} est non négligeable, la vitesse de l'électron n'est plus constante suivant l'axe de \vec{B} parce qu'il est accéléré par le champ électrique \vec{E} (figure 2-9 (c)).

Le champ magnétique appliqué parallèlement au champ électrique fait croître le temps de présence de l'électron dans la zone inter-électrodes et augmente la probabilité de collisions des ions et l'effet d'ionisation.

•Champ magnétique perpendiculaire au champ électrique

Soit un électron émis avec une vitesse \vec{V} perpendiculairement à la surface de la cible dans une région de champ magnétique \vec{B} avec champ électrique faible. Sous l'effet de la force de Lorentz, l'électron fait un demi-cercle de rayon : mV / eB . Dans ce cas, l'électron n'a subi aucune collision, et il retourne à la surface de la cible avec une vitesse \vec{V} (figure 2-10 (a)). L'effet du champ magnétique est de capturer l'électron à la surface de laquelle il était émis.

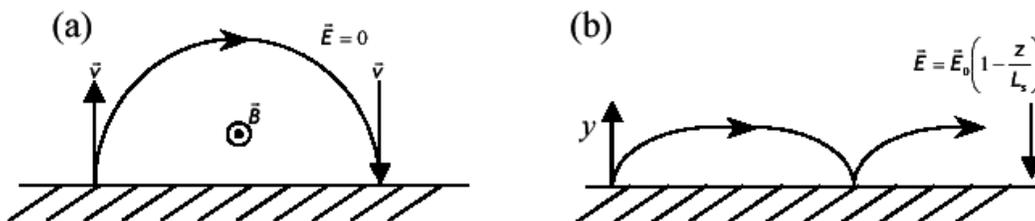


figure 2-10 : effet des champs magnétique et électrique perpendiculaires sur le mouvement de l'électron.

Lorsqu'on ajoute un champ électrique normal au champ magnétique, les électrons émis de la cathode sont initialement accélérés vers l'anode, ensuite ils subissent une déviation due au champ magnétique. Après la résolution du système d'équations différentielles, les équations du mouvement sont de la forme suivante :

$$y = \frac{qE}{m \omega^2} (1 - \cos \omega.t)$$

$$x = \frac{E.t}{B} \left[1 - \frac{\sin \omega.t}{\omega.t} \right]$$

avec:

- x = la distance reportée sur la surface depuis le point d'émission de l'électron,
- y = la distance le long de la cible,
- $\omega = \left[\frac{eE_0}{mL} - \left(\frac{qB}{m} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}$,
- L égale à l'épaisseur de la zone sombre proche de la cathode.

Ces équations du mouvement décrivent une trajectoire cycloïdale autour des lignes du champ magnétique avec un rayon de courbure instantané ($r = mV / eB$) qui décroît quand on s'éloigne de la cathode. La trajectoire cycloïdale décrite par l'électron augmente considérablement la longueur de son parcours au sein du plasma avant que celui-ci ne retourne à l'anode.

2.1.4. Le seuil de pulvérisation - le rendement de pulvérisation

La pulvérisation ne peut avoir lieu qu'à partir d'un certain niveau d'énergie des ions incidents, ce niveau est appelé seuil de pulvérisation. La valeur du seuil dépend de la nature des ions incidents et du matériau bombardé, Il se situe toujours entre 10 et 30 eV. Pour le cas d'une cible en titane et le gaz argon, le seuil d'énergie de pulvérisation vaut 20 eV.

Le tableau 2-1 suivant fournit quelques données numériques du seuil de pulvérisation en eV d'un certain nombre de matériaux métalliques pour plusieurs types d'ions incidents.

Ion incident Cible	Ne	Ar	Kr	Xe
Al	13	13	15	18
Ti	22	20	17	20
Cr	22	20	18	20
Cu	17	17	16	15

tableau 2-1 : seuils de pulvérisation (eV) pour différents ions et différents métaux.

Le rendement de la pulvérisation ou encore le taux de sputtering S est le paramètre important caractérisant le processus de pulvérisation. Il est défini comme le nombre d'atomes pulvérisés (N_e) par particules incidentes (N_i).

$$S = \frac{N_e}{N_i} \text{ (atomes/ion} \cdot \text{incident)}$$

Le rendement de pulvérisation dépend du gaz utilisé : plus le gaz est lourd, plus il est élevé. De plus S dépend de l'énergie des ions c'est-à-dire de la tension de polarisation appliquée à la cible : plus cette énergie est grande, plus la vitesse de l'ion projectile est grande et plus il expulsera d'atomes de la cible. S dépend également du matériau bombardé : par exemple l'or ou l'argent se pulvérisent plus facilement que le titane.

Pour résumer, la croissance des couches minces ou vitesse de dépôt dépend de plusieurs paramètres qu'il faut maîtriser tels que :

- Le matériau pulvérisé : chaque matériau a son propre rendement.
- Le gaz de décharge utilisé : plus la masse moléculaire du gaz est élevée, plus l'effet de pulvérisation est grand. En pulvérisation réactive, d'autres gaz que l'argon sont utilisés (l'oxygène de masse 16 pour les dépôts d'oxydes et l'azote de masse 14 pour les nitrures). La vitesse de dépôt est plus faible avec ces gaz.
- La distance cible-substrat.
- La pression : la vitesse décroît lorsqu'elle augmente.
- La densité de puissance électrique appliquée à la cible.

2.1.1. Appareillage utilisé et conditions d'élaboration

2.1.2. Le dispositif de dépôt

Les dépôts de couches minces de TiO_2 , ont été réalisés dans l'installation de pulvérisation présentée en figure 2-11(a) et 2-11(b), qui a été conçue au Laboratoire de Céramique de l'Université Mentouri - Constantine. Celle-ci comprend essentiellement :

- Ü une enceinte de dépôt équipée pour la pulvérisation.
- Ü un groupe de pompage à deux étages (primaire + secondaire) capable d'atteindre une pression $\leq 10^{-3}$ Pa et de pomper efficacement à 1 Pa.
- Ü une armoire d'alimentation électrique, haute tension (1 à 5 kV) continue ou haute fréquence suivant le procédé.

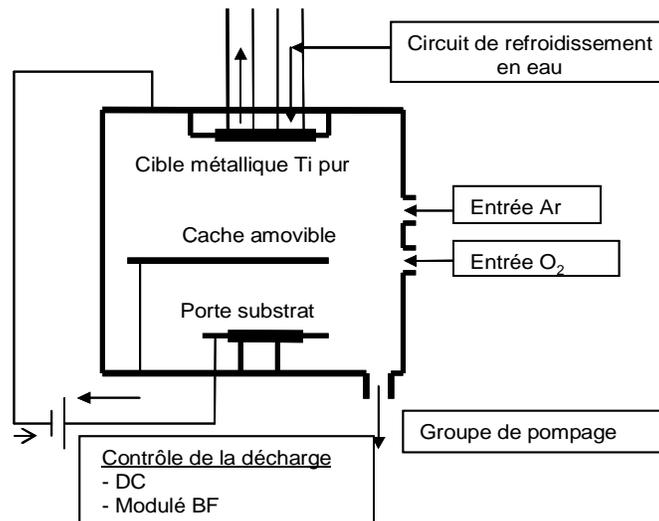


figure 2-11 (a) : représentation schématique du dispositif de pulvérisation utilisé.

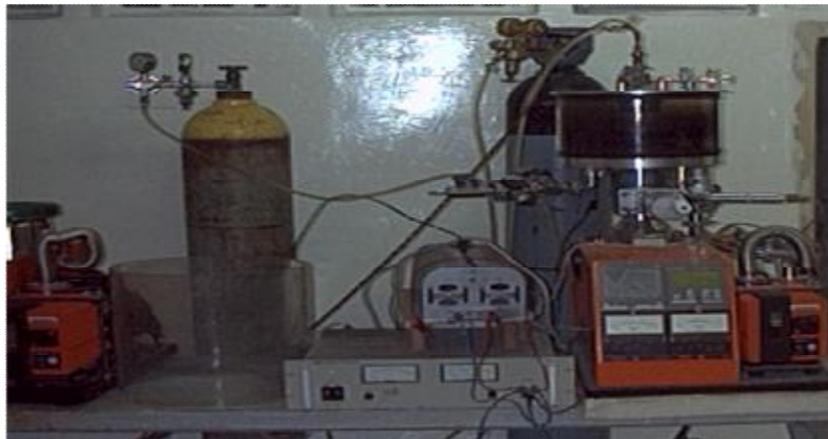


figure 2-11 (b) : photographie du dispositif expérimental de pulvérisation utilisé.

2.1.2.1. Les conditions expérimentales

Le gaz de décharge que nous avons utilisé est celui qui est le plus couramment employé, soit l'argon.

Les différents types de substrats utilisés sont:

- Ø verre de silice ordinaire (sodo-calcique) de dimensions 10 mm x 10mm x 2mm , et d'une épaisseur de 3 mm.
- Ø lames de verre pour microscope de dimensions 10 mm x 10 mm x 2 mm et 10 mm x 10 mm x 3 mm.
- Ø silicium monocristallin de type p.
- Ø verre ITO.

L'oxyde d'indium-étain (ou oxyde d'indium dopé à l'étain) ou ITO (pour l'appellation anglaise : Indium tin oxide) est un mélange d'oxyde d'indium (III) (In_2O_3) et d'oxyde d'étain (IV) (SnO_2), dans la proportion massique typique de 90 % du premier et 10 % du second. Ce composé, sous forme massique, est incolore et transparent en couches minces. Il est généralement jaunâtre à gris en fonction de son degré d'oxydation.

Dans le cadre de cette étude, nous avons utilisés des substrats en verre ITO commercial qui se présentent sous forme de films ITO déposés sur verre de silice.

Les propriétés optiques et électroniques des films ITO sont tributaires de facteurs tels que les paramètres de dépôt et les matières premières. L'augmentation de la concentration de porteurs de charges induit une hausse de conductivité du matériau, mais une perte de sa transparence. Le film doit, lors du dépôt, répondre au compromis d'une bonne combinaison de conductivité électrique et de transparence optique.

Le dépôt ITO est produit selon des résistances de surfaces de 10 à 1500 ohm^2 et des dimensions allant jusqu'à 1000 x 1000 mm. La transmission de lumière en crête pour un dépôt de 20 ohm^2 , dans la bande de longueur d'onde de 525 à 600 nm, est de 87% sur le verre.

Comme revêtement il est communément déposé par des méthodes telles que l'évaporation par faisceau d'électrons ou d'un éventail de techniques de pulvérisation.

Avant chaque dépôt les substrats nettoyés avec de l'éthanol sont placés sur le porte-substrat à l'intérieur de l'enceinte de pulvérisation qui est ensuite fermée.

On effectue un vide primaire (entre 10^{-1} et 10^{-2} mbar) pendant une durée d'environ 4 heures, ensuite le vide secondaire est lancé pour atteindre, au bout de 2 heures, une pression de l'ordre de 10^{-5} à 10^{-6} mbar.

On introduit successivement les gaz argon et oxygène aux pressions partielles voulues et dès que la pression totale nécessaire à l'allumage du plasma est atteinte (celle-ci se situe à environ 10^{-2} mbar), on procède à l'allumage du plasma en faisant varier simultanément la tension (U en volt) et le courant (I en ampère) du générateur DC. La puissance électrique maximale ($P_{el} = U \times I$) de dépôt est ajustée en fonction de la stabilité du plasma.

Après allumage du plasma, la cible est également nettoyée en disposant un cache entre la cible et le substrat (cette opération dure environ 1mn).

Pendant toute la durée du dépôt, les deux pompes primaire et secondaire sont maintenues en marche pour conserver dans l'enceinte de pulvérisation un flux de gaz constant.

Pour éviter le claquage de la cible de titane, sous l'effet de la température élevée, elle est refroidie grâce à un refroidisseur installé à cet effet.

La durée t_d du dépôt varie en fonction de l'épaisseur voulue pour la couche mince. Une fois le temps de dépôt fixé atteint, le dispositif de pulvérisation est arrêté et après un temps de refroidissement de l'échantillon (environ 30 mn), on sort l'échantillon de l'enceinte pour lui faire subir un recuit sous atmosphère libre dans un four programmé à la température voulue.

Les conditions expérimentales de dépôt sont résumées dans le tableau 2-2.

Dimensions de l'enceinte de pulvérisation de forme cylindrique	<ul style="list-style-type: none"> • hauteur = 40 cm. • diamètre = 23 cm.
Dimensions de la cible de titane	<ul style="list-style-type: none"> • diamètre = 4 cm, épaisseur = 3mm
Distance cible substrat	<ul style="list-style-type: none"> • $D_{C-S} = 6$ cm.
Pression totale de travail $P_t = P_{ar} + P_{o_2}$	<ul style="list-style-type: none"> · $P_t = 10^{-2}$ mbar
Pression partielle d'O ₂	<ul style="list-style-type: none"> · 10%, 20 %, 30%, 40% x P_t
Puissance électrique P_{el}	<ul style="list-style-type: none"> · $P_{el} \approx 150$ watts

tableau 2-2 : conditions expérimentales utilisées pour l'élaboration de dépôts.

2.2. Les techniques de caractérisation

Dans cette partie seront présentés les principes des principales techniques utilisées afin d'accéder à une caractérisation des couches minces à la fois morphologique, structurale et chimique. Les appareillages utilisés ainsi que les conditions de travail propres à nos caractérisations seront également présentés.

2.2.1. La microscopie électronique à balayage (M.E.B)

La microscopie électronique à balayage a essentiellement été utilisée afin d'étudier la morphologie des dépôts. Elle a également permis la détermination de l'épaisseur des films par observation des tranches après clivage des couches minces.

2.2.1.1. Principe du M.E.B

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie basée sur des interactions électrons-matière. Un faisceau très fin d'électrons, monocinétique, balaie la surface d'un échantillon à analyser qui, en réponse, est le siège de divers phénomènes : émission d'électrons secondaires et électrons Auger ; émission de photons...etc. Chacun de ces effets peut donner lieu à la formation d'une image, si on dispose d'un détecteur, capable de transformer l'effet objet en signal électrique.

Le signal électrique d'un détecteur sélectionné, après amplification, sert à moduler le faisceau d'un tube image, dont le balayage est synchrone avec celui de l'objet; l'intensité de ce faisceau est proportionnelle à l'intensité du signal du détecteur, donc à l'intensité du phénomène correspondant dans l'objet. Pour un type d'information choisi, capté par le détecteur respectif, il y a donc une correspondance ponctuelle entre un point de l'objet et un point de l'image sur l'écran à un moment donné. Dans le mode émission d'électrons secondaires, par exemple, un point de l'image est d'autant plus brillant que le point correspondant de l'objet émet plus d'électrons. L'image est retransmise point par point et ligne par ligne; elle ne devient complète qu'après une période de balayage entière.

Typiquement, comme le schématise la figure 2-12, un microscope électronique à balayage est constitué des éléments indiqués ci-dessous.

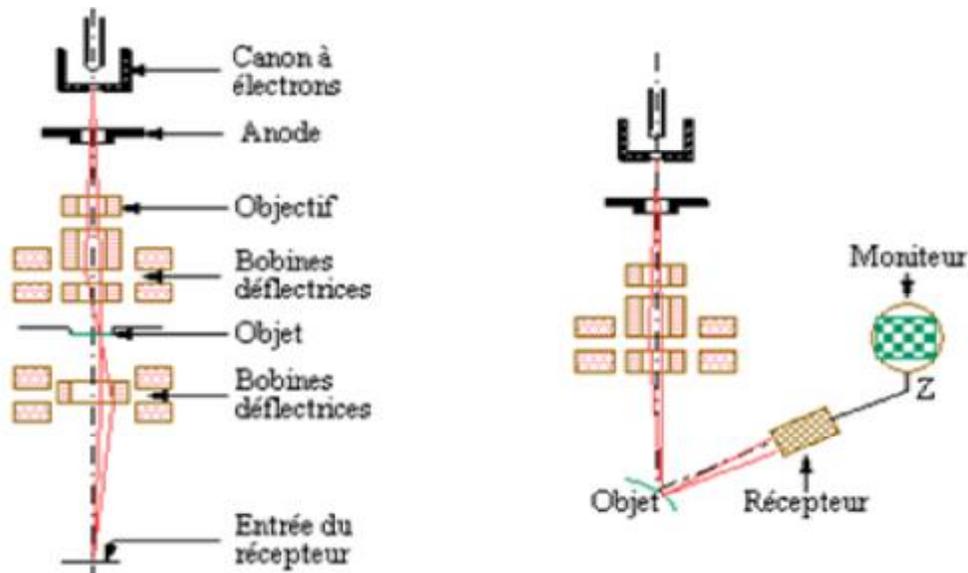


figure 2-12 : Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage.

- Ü une colonne maintenue sous un vide suffisant (secondaire et éventuellement ionique au niveau du canon) ;
- Ü une source d'électrons ;
- Ü un dispositif de haute tension, accélérateur des électrons ;
- Ü un ensemble de lentilles électroniques (les condenseurs) destiné à former un pinceau fin et intense ;
- Ü un condenseur final (appelé généralement « objectif ») et un diaphragme de petit diamètre qui permet de focaliser sur la surface à examiner un fin pinceau d'électrons presque parallèle ;
- Ü un dispositif de déflection piloté par un générateur de balayage ;
- Ü une platine porte-objet mobile ;
- Ü des détecteurs d'électrons (principalement secondaires) et de photons X ainsi qu'un dispositif d'amplification du signal, rapide et à faible bruit ;
- Ü un système de visualisation d'image couplé de manière synchrone au même générateur de balayage.

Couramment, dans un microscope électronique à balayage sont détectés les électrons secondaires et les électrons retrodiffusés résultant de l'interaction du faisceau d'électrons primaires d'énergie de quelques dizaines de keV avec la matière. Ceci permet d'observer la

topographie de la surface d'un échantillon massif, en donnant l'impression d'une vision en relief avec :

- un pouvoir de résolution latéral de l'ordre de 3 à 10 nm (et même voisin ou inférieur à 1 nm avec les sources d'électrons par émission de champ) ;
- un grandissement efficace de 10 000 à 40 000 (et au-delà de 100 000 en émission de champ) ;
- une profondeur de champ pouvant varier de plusieurs centimètres à faible grandissement à quelques micromètres au grandissement maximal.

De plus, la détection des photons X de désexcitation permet une analyse de l'échantillon avec des volumes analysés de l'ordre du μm^3 (technique EDX).

2.2.1.2. Equipements utilisés et conditions d'analyse

Les analyses morphologiques ont été réalisées avec un microscope JEOL JSM 6400F travaillant, le plus souvent, avec un faisceau d'électrons de 20 keV. Dans certains cas la tension d'accélération a été abaissée à 5 keV pour augmenter la sensibilité aux détails morphologiques de surface.

L'observation des couches minces de TiO_2 déposées sur verre, électriquement isolant, se fait grâce à un dépôt préalable d'une fine couche conductrice de carbone transparente aux électrons.

Des analyses de la composition chimique de certains échantillons ont également été réalisées à l'aide d'une microsonde électronique dispersive en énergie (EDX) Oxford EXLII couplée à ce microscope. Dans les conditions expérimentales utilisées (tension d'accélération pour les électrons incidents de 20 kV et distance de travail de 15 mm), le volume analysé est de l'ordre de $1 \mu\text{m}^3$.

2.2.2. La Diffraction des Rayons X (DRX) sous faible angle d'incidence

La diffraction de rayons X a été utilisée pour caractériser la structure cristallographique des échantillons et mettre en évidence les différentes phases cristallines présentes dans les films élaborés. De plus, l'épaisseur des couches étant en général inférieure à 500 nm, les expériences ont été conduites en incidence rasante de façon à s'affranchir des raies de diffraction du substrat et d'avoir une plus grande sensibilité au film mince.

2.2.2.1. Principe général

Cette méthode d'analyse classique repose sur l'interaction élastique d'un mince faisceau monochromatique de photons X avec la matière cristallisée. La diffraction des rayons X (DRX) est une diffusion cohérente élastique des photons X du faisceau incident.

On représente l'équation fondamentale, régissant la diffraction par les cristaux, par la loi de Bragg (figure 2-13). Cette loi est décrite en considérant des plans (hkl) du réseau direct. L'angle θ du faisceau incident avec la famille des plans (hkl) est aussi l'angle de réflexion.

La condition de diffraction de Bragg s'obtient comme suit:

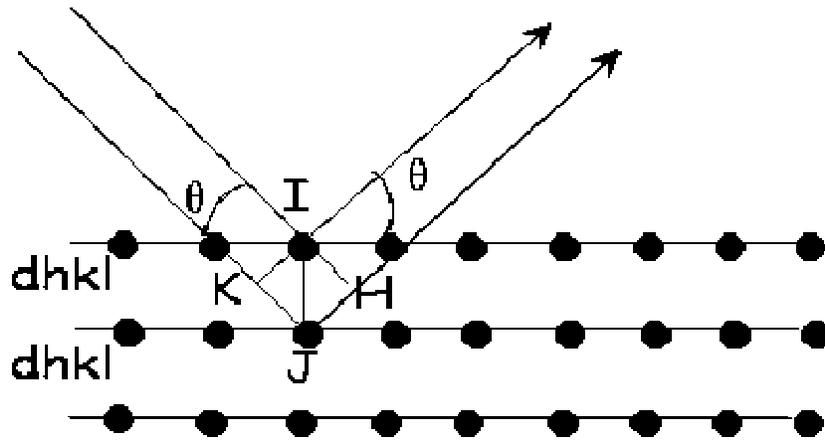


figure 2-13 : Loi de Bragg

Quand la différence de marche δ entre les rayons incidents et les rayons diffractés par les atomes est égale à un nombre entier de fois la longueur d'onde, il y a interférence constructive. Soit 2θ l'angle entre la direction des rayons incidents et celle des rayons diffractés. Soit $\delta = KJ + JH$ or $KJ = JH = 2 d_{hkl} \sin\theta$ donc $\delta = 2 d_{hkl} \sin\theta$

Il y a interférence constructive et donc observation d'intensités diffractées quand la loi de Bragg est vérifiée

$$2 d_{hkl} \sin\theta = n \lambda$$

d_{hkl} : distance entre 2 plans d'indice de Miller hkl.

θ : angle de Bragg.

λ : longueur d'onde du rayonnement.

La répartition spatiale des intensités diffractées dépend donc de la distribution spatiale des atomes diffuseurs et de l'existence d'un ordre à longue distance par rapport aux distances interatomiques. Dans la matière cristallisée, les atomes sont organisés dans un réseau

périodique ordonné dans lequel il peut y avoir, selon certaines directions, une interférence constructive conduisant à une onde diffractée. Dans un matériau amorphe, l'absence d'ordre à longue distance conduit à un phénomène incohérent et il en résulte une diffusion continue.

2.2.2.2. Appareillage et conditions expérimentales

Les analyses par diffraction des rayons X en incidence rasante (GIXRD, pour Grazing Incidence X-Ray Diffraction) ont été réalisées sur une installation équipée d'un compteur courbe à localisation CPS120 INEL. Le rayonnement incident est fourni par la raie K_{α} d'une anticathode de cuivre ($\lambda = 0,154$ nm). Les diffractogrammes obtenus dans ce travail ont été réalisés avec des angles d'incidence inférieurs à $0,5^{\circ}$ par rapport à la surface de l'échantillon. La reconnaissance des phases a été réalisée avec le logiciel EVA, DiffracPlus – BRÜKER.

2.2.3. La spectroscopie Raman

Cette technique permet d'obtenir des informations structurales complémentaires de celles fournies par la DRX, principalement lorsque l'échantillon n'est pas bien cristallisé. De plus, elle est non destructive et ne demande aucune préparation de l'échantillon. Réalisée sous microscope optique, la spectroscopie micro-Raman peut atteindre une résolution spatiale de l'ordre du micromètre. Ceci permet de travailler sur des microéchantillons ou d'analyser différentes zones d'un échantillon hétérogène en focalisant le faisceau laser sur une zone choisie de l'échantillon observé au microscope optique.

2.2.3.1. Principe de la spectroscopie Raman

Lors de l'interaction de la lumière avec la matière, différents phénomènes peuvent se produire comme l'absorption, la réflexion, la diffusion ou la luminescence (suite à un phénomène d'absorption). Dans le cas particulier de la diffusion de la lumière deux situations peuvent se produire :

- Ø la diffusion élastique (Rayleigh), conduisant à une lumière diffusée de même longueur d'onde que le faisceau incident ; cette composante représente la contribution majoritaire au faisceau diffusé ;
- Ø la diffusion inélastique ou diffusion Raman (ou Brillouin), qui donne lieu à une composante du faisceau diffusé de longueur d'onde différente de celle du faisceau incident; cette composante est très minoritaire par rapport à la diffusion élastique.

La diffusion Raman met en jeu un couplage entre les vibrations de la matière et le vecteur champ électrique de l'onde lumineuse excitatrice, par le biais de la polarisabilité de la molécule ou du solide. La spectrométrie Raman permet d'accéder à l'étude de ce couplage et donc des modes de vibration du système.

Dans un édifice polyatomique, les vibrations des atomes dépendent de leur nature, de la distance qui les sépare et de la force des liaisons interatomiques. L'ensemble des vibrations est caractéristique de l'édifice. A chacune de ces vibrations (modes de vibration) correspond une énergie caractéristique qui correspond à l'écart entre un ensemble de niveaux vibrationnels.

La figure 2-14 schématise les phénomènes de diffusion élastique et inélastique dans une description quantique de la matière dans laquelle le niveau fondamental électronique est éclaté dans un ensemble de niveaux vibrationnels correspondants à un mode de vibration donnée. Lorsque les niveaux vibrationnels initial et final sont différents, les photons incidents et diffusés ont une énergie différente, inférieure ou supérieure selon les niveaux impliqués, et cet écart correspond à la différence d'énergie entre deux niveaux vibrationnels consécutifs.

Les deux processus possibles sont les suivants:

- diffusion Raman Stokes : l'énergie du photon diffusé est inférieure à celle du photon incident; elle correspond à la différence d'énergie entre l'état électronique excité virtuel (atteint par l'interaction avec le photon incident) et le premier niveau vibrationnel excité E_1 ($v=1$) du niveau fondamental électronique. La perte d'énergie du photon incident correspond à une excitation de la vibration, autrement dit à la création d'un phonon (quantum d'énergie associée à un mode de vibration).

- diffusion Raman anti-Stokes : l'énergie du photon diffusé est supérieure à celle du photon incident ; elle correspond à la différence d'énergie entre l'état électronique excité virtuel, atteint par l'action du photon incident sur l'état fondamental électronique, et le niveau vibrationnel fondamental E_0 ($v=0$) du niveau fondamental électronique. Le gain d'énergie par rapport au photon incident correspond à l'annihilation d'un phonon.

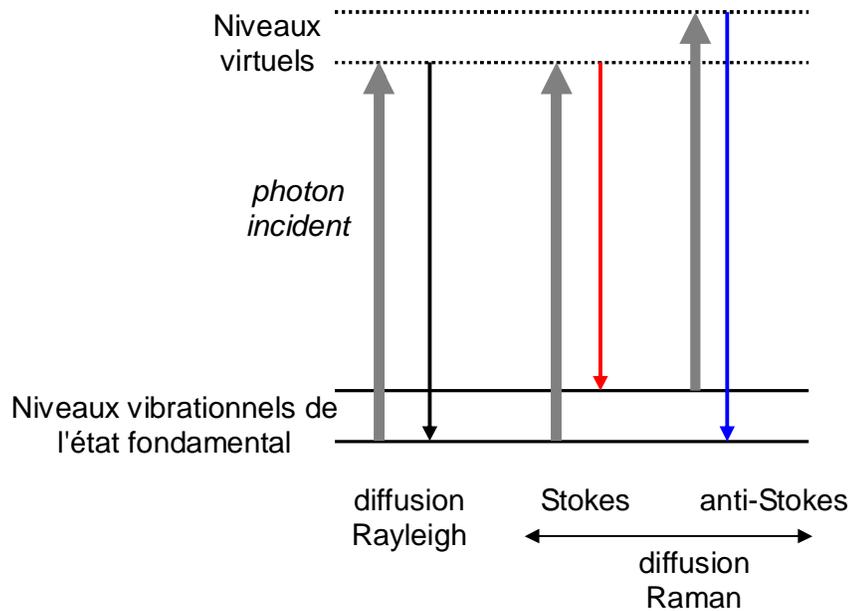


figure 2-14 : schéma descriptif des phénomènes de diffusion élastique (Rayleigh) et inélastique de la lumière : Raman Stokes et anti-Stokes.

Le spectre de diffusion (figure 2-15) comporte une bande centrale intense à la même fréquence que l'onde lumineuse excitatrice ou incidente, la diffusion Rayleigh, et de part et d'autre, symétriques par rapport à la bande centrale, les raies Raman Stokes et anti-Stokes, de très faible intensité par rapport à la diffusion Rayleigh. De plus l'intensité des raies anti-Stokes est inférieure à celle des raies Stokes qui sont donc beaucoup plus utilisées. La position de pics Raman s'exprime en général en nombre d'ondes (en cm^{-1}), rapportée à la raie Rayleigh, d'où des grandeurs caractéristiques de la molécule et indépendantes de la raie excitatrice choisie.

La mesure de l'intensité du rayonnement diffusé conduit à un spectre sur lequel la position des bandes est reliée aux énergies des modes de vibration du matériau analysé. Celles-ci ne dépendent pas seulement de la composition du matériau analysé, mais aussi de la structure cristalline ou pas, des contraintes, de la température, etc. Dans le cas des matériaux désordonnés, on observe en général des bandes larges à la place des raies fines, mais la

spectroscopie Raman a été utilisée dans des très nombreux travaux pour l'étude des verres organiques ou inorganiques.

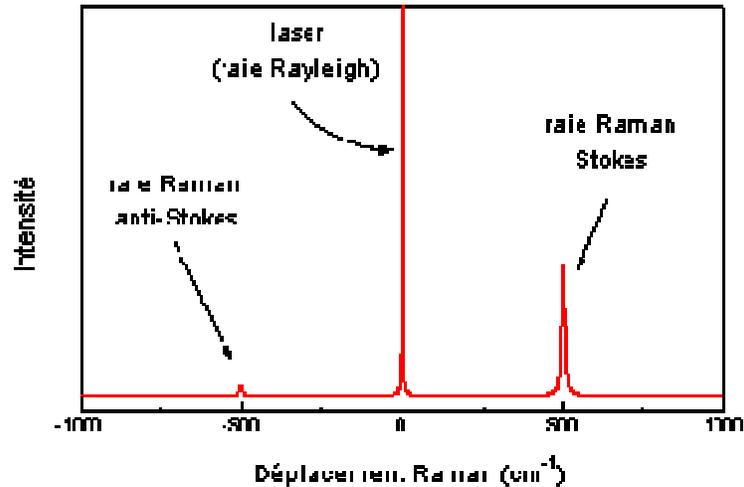


figure 2-15: exemple d'un spectre de diffusion Raman.

2.2.3.2. Le dispositif Raman utilisé

Les spectres Raman ont été obtenus avec un dispositif disposant d'un spectromètre dispersif à triple monochromateur Jobin-Yvon T64000, en configuration de rétrodiffusion (figure 2-16). Il est équipé d'un microscope associé à une optique confocale qui garantit une résolution spatiale de l'ordre du micron. Un laser Ar-Kr délivrant une raie à une longueur d'onde de 514,5 nm a été utilisé comme source excitatrice. Dans tous les cas, le faisceau a été appliqué à une puissance suffisamment faible sur l'échantillon pour éviter tout échauffement. La détection du signal est assurée par un détecteur CCD refroidi.



figure 2-16: Dispositif micro- Raman utilisé.

2.2.4. Spectroscopie de photoélectrons XPS

La spectroscopie de photoélectrons XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*) a été utilisée afin d'étudier la composition et l'état électronique des couches superficielles des films déposés. Elle permet de déterminer la nature des atomes en surface, leurs états chimiques et leurs concentrations et ainsi d'accéder à la présence éventuelle de contaminants ainsi qu'à la stoechiométrie de surface de l'échantillon. La profondeur d'analyse définie à partir du libre parcours moyen des photoélectrons est de l'ordre de quelques nanomètres (au maximum de 10 nm) dans les conditions de travail utilisées ici.

Le rayonnement X incident, lorsqu'il interagit avec un atome de la cible peut provoquer son ionisation en lui cédant la totalité de son énergie $h\nu$. Une partie de cette énergie sert à arracher l'électron à l'atome ; il s'agit de l'énergie de liaison E_L . Le reste est transmis à l'électron sous forme d'énergie cinétique : $E_0 = h\nu - E_L$. L'électron qui atteint l'extrême surface du solide avec cette énergie E_0 est émis dans le vide. Il atteindra l'analyseur (ou spectromètre) avec une énergie cinétique $E_c = E_0 - W$, où W est le travail de sortie du spectromètre, évalué par étalonnage.

L'énergie cinétique E_c mesurée par le spectromètre permet donc d'accéder à l'énergie de liaison E_L caractéristique du niveau électronique (couche et sous-couche) dont le photoélectron est issu (figure 2-17) :

$$E_L = h\nu - E_c - W$$

et par conséquent à la nature de l'atome et à son environnement chimique.

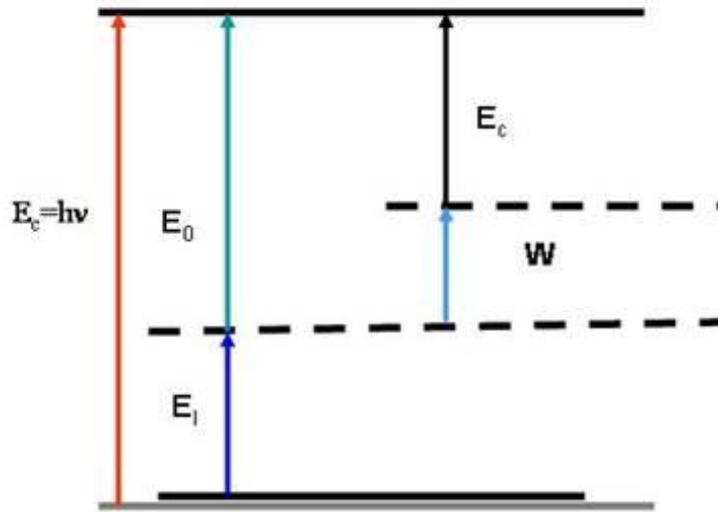


figure 2-17: diagramme énergétique du processus de photoémission.

L'analyse d'un spectre en énergie cinétique permet ainsi d'accéder directement aux énergies de liaison des photoélectrons. Celles-ci étant caractéristiques de l'atome émetteur, elles permettent ainsi une analyse élémentaire de tous les éléments (sauf H et He).

L'obtention d'un spectre XPS consiste en l'enregistrement de courbes $N = f(E)$ représentant la variation du nombre de photoélectrons émis en fonction de leur énergie de liaison. Dans la pratique, la détection consiste en un filtrage en énergie cinétique des électrons émis.

Les pics XPS sont caractérisés par :

- Leur position en énergie (tableau 2-3). Elle permet l'identification des éléments constituant l'échantillon mais également de déterminer l'état d'oxydation et d'identifier des espèces chimiques par mesure du déplacement chimique.
- Leur largeur à mi-hauteur qui dépend de leur largeur naturelle, de paramètres instrumentaux et de l'état chimique de l'espèce étudiée.
- Leur intensité liée au nombre de photoélectrons émis.

Eléments	Pics	Energie de liaison (eV)	ΔE (Ti2p ^{1/2} - Ti2p ^{3/2}) (eV)
C (contamination)	1s	284,5	
Carbure	1s	281-283	
O	1s	531,0	
Ti	2p ^{3/2}	454,1	6,17
Ti (TiO ₂)	2p ^{3/2}	458,8	5,54
Ti (TiO)	2p ^{3/2}	455,0	

tableau 2-3 : références pour l'identification des pics XPS

On peut schématiquement classer les photoélectrons en deux catégories (figure 2-18):

- Photoélectrons (I) émis par l'atome A avec l'énergie cinétique E₀. Les pics bien définis sont dus à ces électrons n'ayant pas perdu d'énergie lors de leur parcours vers la surface.
- Photoélectrons (II) émis par l'atome A avec l'énergie cinétique E₀ mais ayant subi une perte d'énergie du fait d'interactions avec d'autres atomes. Ces électrons qui ont une énergie cinétique inférieure à E₀ sont responsables du fond continu.

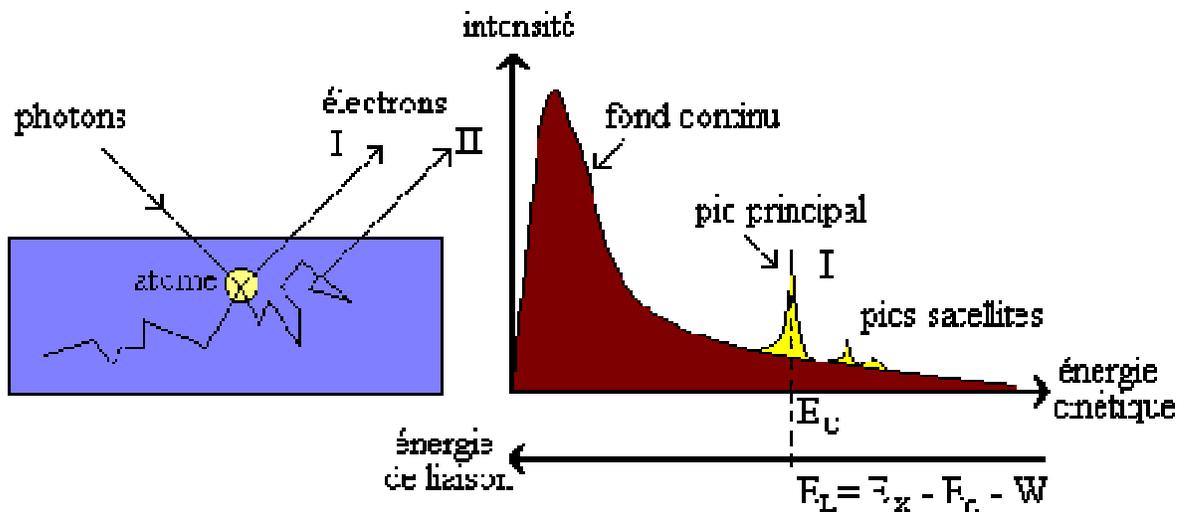


figure 2-18 : représentation schématique de la contribution des photoélectrons de type I et II au fond continu et pics principal, respectivement, d'un spectre XPS.

De plus la source X utilisée n'est pas parfaitement monochromatique : par exemple la source X à anode de magnésium délivre une raie principale d'énergie 1253,6 eV et des raies satellites (1258,1 eV ; 1262,0 eV et 1263,6 eV) beaucoup moins intenses (respectivement 1 % ; 9,2 % et 5,1 % de l'intensité de la raie principale). Cela a pour conséquence de faire apparaître dans le spectre XPS, à côté de chaque pic principal, des pics satellites. Le traitement informatique permet de soustraire aisément ces pics satellites qui pourraient induire des erreurs d'interprétation.

Il y a globalement peu d'interférence entre les pics des différents éléments. Même lorsqu'un pic peut correspondre à plusieurs éléments, il y a en général moyen de lever l'ambiguïté en étudiant l'ensemble du spectre élémentaire. La position en énergie des pics de photoélectrons va donc permettre de retrouver la nature des éléments présents dans l'échantillon. Il faut noter de plus que, dans le cas d'un isolant électrique, des phénomènes de charges interviennent qu'il faut prendre en compte dans l'attribution des pics.

De plus, et c'est un des grands avantages de la technique, ces positions vont pouvoir nous renseigner sur l'environnement chimique d'un élément, dans la mesure où cet environnement va influencer la position des niveaux énergétiques.

Le spectre XPS est ainsi décrit par une succession de pics qui correspondent à une énergie E_i donnée d'où la possibilité de réaliser une analyse élémentaire.

Pour déterminer la composition chimique de la surface (ou plus exactement de la couche superficielle analysée), il est indispensable par un traitement informatique de soustraire le fond continu pour ne conserver que les pics correspondant aux photoélectrons. L'aire d'un pic est proportionnelle à l'abondance de l'élément chimique considéré. Le signal sous chaque pic/raie de l'élément A étant proportionnel au nombre d'atomes de type A, l'analyse XPS est quantitative.

Enfin, l'intensité du signal en fonction de l'épaisseur de l'échantillon est amortie par un facteur $\exp(-t/\lambda)$ avec λ , libre parcours moyen des électrons dans la matière : plus on s'éloigne de la surface, moins les électrons éjectés auront de chance d'être détectés, c'est-à-dire plus leur contribution au signal total est faible. C'est ainsi que 70 % du signal détecté provient d'une profondeur de l'ordre de λ , et qu'au delà de 3λ , la contribution est négligeable. λ étant de l'ordre de 1 à 2 nm, la profondeur d'analyse est donc de 3 à 5 nm, c'est pourquoi la technique XPS est une technique d'analyse de surface.

2.2.4.1. Les phénomènes (ou effets) de charge

C'est un des grands problèmes qui se manifeste lors de l'analyse d'échantillons isolants. En effet, l'émission de photoélectrons et la création de trous laissent des charges positives résiduelles à la surface du matériau. Dans le cas des isolants, ce potentiel de surface ralentit tous les photoélectrons et déplace l'ensemble des pics vers des énergies de liaisons mesurées plus grandes. Cet artefact induit non seulement de fausses valeurs de déplacements chimiques mais peut aussi provoquer l'élargissement des pics ou bien des dédoublements qui peuvent être attribués de façon erronée à l'existence de plusieurs formes chimiques dans le matériau.

Pour pallier à cette difficulté il existe plusieurs possibilités. Une première solution est basée sur la compensation de l'effet de charge en irradiant l'échantillon pendant l'analyse par un faisceau d'électrons de faible énergie qui neutralisent l'excès de charges positives afin de ramener les pics de photoélectrons à une position correcte en énergie. Cette méthode est appelée neutralisation par "flood gun". Il est également possible de minimiser les erreurs commises sur les déplacements chimiques en déterminant la position du pic photoélectrique d'un élément connu afin de mesurer le déplacement provoqué par les effets de charges. Il est alors facile de corriger la position énergétique de l'ensemble des pics. Le pic C1s du carbone de pollution adsorbé en surface est généralement pris comme référence à 284,5 eV.

2.2.4.2. Le déplacement chimique

Notons E_L (réf), l'énergie de liaison d'un photoélectron provenant d'un atome A dans le corps simple solide de référence (A est donc lié uniquement à des atomes A).

L'énergie de liaison E_L du même photoélectron dans un environnement chimique différent (A lié à B par exemple), sera légèrement différente.

Cette variation d'énergie de liaison est appelée « déplacement chimique » :

$$\Delta E = E_L - E_L (\text{réf}).$$

Des règles très simples permettent une interprétation des spectres XPS : $\Delta E > 0$ si B est plus électronégatif que A ; $\Delta E < 0$ si B est moins électronégatif que A. Les effets des différents voisins B de l'atome A sont additifs.

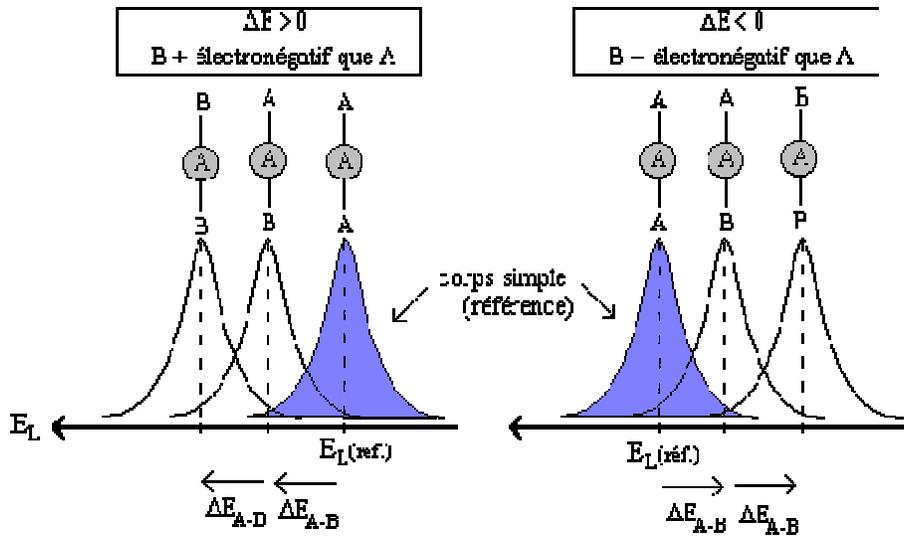


figure 2-19 : schéma descriptif du phénomène de déplacement chimique

Cette notion de déplacement chimique permet donc d'obtenir, en plus des informations élémentaires, des renseignements sur l'environnement chimique des atomes.

2.2.4.3. La désomation des pics XPS

Lorsque l'élément considéré présente différents états chimiques au sein de l'échantillon les pics de photoélectrons doivent faire l'objet d'une décomposition spectrale afin de déterminer les différentes composantes. Le massif total est ainsi décomposé en pics élémentaires correspondant aux photoélectrons caractéristiques d'un environnement chimique ou d'un état d'oxydation donné. Dans ce type de désomation il est nécessaire de définir un certain nombre de paramètres, tels que :

- Ø la position énergétique de chaque composante,
- Ø la largeur à mi-hauteur (FWHM),
- Ø la forme générale du pic, qui est la combinaison d'une gaussienne (fonction de l'appareillage) et d'une lorentzienne (dépendant de la durée de vie du trou),
- Ø la fonction d'asymétrie, notamment pour les éléments de transition.

Dans le cadre de notre étude des couches minces de TiO_2 la désomation des massifs XPS a été réalisée lorsqu'elle était nécessaire à l'aide du logiciel SPECTRUM.

2.2.4.4. Les conditions expérimentales utilisées

Notre dispositif expérimental est constitué d'une source de R.X à double anode (Al et Mg) et d'un spectromètre d'électrons du type MAC2 (système RIBER SIA 100).

L'ensemble source - échantillon - spectromètre est maintenu sous un vide de l'ordre de 5.10^{-10} Torr.

La source de RX à double anode (Al et Mg) délivre les énergies correspondant aux raies K_{α} de Al et Mg, respectivement 1486.6 eV et 1253.6 eV.

Les conditions d'acquisitions pour le tube à RX sont les suivantes :

Ø pour la source aluminium, tension d'accélération = 12 KeV, courant d'émission = 25 mA, soit une puissance de 300 W,

Ø pour la source magnésium, tension d'accélération = 12 KeV, courant d'émission = 20 mA, soit une puissance de 240 W.

De plus, de façon à avoir une sensibilité suffisante quelques expériences de photoémission ont été réalisées en utilisant le rayonnement synchrotron : au lieu d'exciter les photoélectrons avec les radiations X provenant d'une source à rayons-X classique aluminium ou magnésium, des photons issus du rayonnement synchrotron sont utilisés. En effet les sources synchrotrons possèdent une brillance de plusieurs ordres de grandeur supérieure à celle des sources à rayons-X classiques. Ces expériences ont ainsi été réalisées en utilisant le rayonnement synchrotron d'ISA au Danemark (Institute for Storage Ring Facilities in Aarhus) sur la ligne SX700.

2.2.5. La spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS)

2.2.5.1. Principe général

La spectrométrie de masse d'ions secondaires (S.I.M.S.) est une technique d'analyse de surface basée sur le bombardement sous vide de l'échantillon par un faisceau d'ions primaires (de quelques keV d'énergie). Elle peut être qualifiée de méthode de microanalyse au sens où le volume analysé instantanément possède une de ses dimensions bien inférieure au micromètre.

L'interaction du faisceau incident avec le matériau se traduit par une cascade de collisions, conduisant à la fois à l'implantation des particules primaires et à la pulvérisation

d'atomes de la surface de l'échantillon, qui a lieu lorsque l'énergie cinétique transférée par les ions à certains atomes superficiels est supérieure à leur énergie de liaison et que la quantité de mouvement transmise a une composante normale à la surface. La pulvérisation génère des espèces chargées ou neutres, élémentaires ou moléculaires. L'ionisation peut avoir lieu après la pulvérisation, de même que des phénomènes de recombinaison.

Ces ions secondaires émis, positifs ou négatifs, qui ont des rapports masse/charge (m/z), caractéristiques des éléments, sont détectés par un spectromètre de masse. Leur analyse par ce dernier permet de connaître la nature des éléments et éventuellement d'en déterminer la concentration.

Cette méthode sert non seulement à l'analyse des surfaces, mais également à l'établissement de profils de concentration d'éléments en fonction de la profondeur, en utilisant l'abrasion ionique des couches atomiques superficielles successives.

Il existe trois modes de fonctionnement du SIMS, dépendant de la densité d'ions primaires utilisée :

1. Mode spectre :

Comme les ions secondaires ont une profondeur d'échappement faible on peut déterminer la composition superficielle de l'échantillon en traçant un spectre de masse (nombre d'ions comptés en un temps donné en fonction du nombre de masse m/z).

2. Mode profil :

En outre, comme la pulvérisation érode la surface, en suivant le nombre d'ions d'une certaine masse en fonction du temps on peut reconstituer un profil de distribution en profondeur de l'élément correspondant si l'on connaît la vitesse d'érosion.

3. Mode image :

On peut aussi obtenir des images de répartition latérale des éléments sur une surface en fonctionnant en microsonde ionique (analogue au microscope électronique à balayage) ou en microscope ionique (analogue au microscope optique)

L'analyse par Spectrométrie d'Emission d'Ions Secondaires « SIMS dynamique » utilisant des intensités de courant primaire fortes (de l'ordre de plusieurs $\mu\text{A}/\text{cm}^2$), l'abrasion

de l'échantillon par pulvérisation est alors importante (quelque $\mu\text{m/h}$). Au cours d'une analyse, en régime dynamique, l'évolution des intensités des ions est suivie en fonction du temps d'érosion, qui correspond à une profondeur érodée depuis la surface. La relation entre le temps d'érosion et la profondeur atteinte dans l'échantillon au même moment doit être établie. Ceci permet de préciser le profil de composition, c'est à dire l'évolution des concentrations des espèces en fonction de la profondeur.

Les performances générales propres de l'analyse par émission secondaire des matériaux solides peuvent se résumer comme suit :

- une très sensibilité (de très faibles limites de détection) pour la quasi-totalité des éléments de la classification périodique (analyse de traces),
- l'accès à l'analyse isotopique élémentaire (emploi de traceurs isotopiques),
- la détermination, en régime dynamique, de profils de concentration à partir de la surface sur des profondeurs très réduites (analyse de couches minces ou de profils de diffusion).

2.2.5.2. Instrumentation et analyse

Le dispositif RIBER MIQ 256 utilisé est équipé d'un spectromètre de masse quadrupolaire. Il a été utilisé en mode dynamique afin d'obtenir des profils de concentration des espèces. Les pulvérisations ont été effectuées par un faisceau d'ions Ar^+ avec un angle d'incidence de 45° . L'énergie et la densité de courant du faisceau primaire ont été optimisées pour chaque film analysé en fonction de son épaisseur. Pour les résultats présentés ici les conditions étaient les suivantes : bombardement avec des ions Ar^+ d'énergie $E = 4 \text{ keV}$ avec un courant $I = 5 \text{ nA}$.

2.2.6. Ellipsométrie des couches minces UV-Visible

2.2.6.1. Principe de l'ellipsométrie

L'ellipsométrie est une méthode optique d'analyse, basée sur la mesure du changement de l'état de polarisation d'une lumière polarisée, après réflexion en incidence oblique, sur la surface à étudier.

Les champs d'application, très divers, concernent aussi bien le domaine des semi-conducteurs et de la micro-électronique, que les revêtements protecteurs de polymères ou de métaux, etc.

Le principe de l'ellipsométrie, qui a été découvert il y a plus d'un siècle, a trouvé un essor récent grâce à l'utilisation des micro-ordinateurs et de la commande électronique de moteurs, permettant l'automatisation et l'optimisation des mesures, ainsi que leur exploitation de plus en plus complexe. Les points forts de l'ellipsométrie sont : son caractère non destructif, sa large gamme de mesure (mesure d'épaisseur depuis une fraction de couche monoatomique jusqu'à quelques micromètres), sa possibilité de contrôle in-situ permettant la mesure d'épaisseur de couches pendant leur croissance en temps réel.

Le principe de mesure de l'ellipsomètre utilise les propriétés de l'interaction de la lumière polarisée avec les surfaces pour déterminer des indices de réfraction et épaisseurs de l'ordre de quelques Å jusqu'au micromètre.

Les phénomènes lumineux peuvent, selon la théorie électromagnétique, être considérés comme liés à la propagation simultanée d'un champ électrique \vec{E} et d'un champ électromagnétique \vec{B} , constamment perpendiculaires entre eux, ainsi qu'à la direction de propagation, et dont les valeurs sont des fonctions sinusoïdales du temps t .

En ne raisonnant que sur le seul champ électrique \vec{E}_i de l'onde incidente (figure 2-20), celui-ci a deux composantes : l'une (\vec{E}_{ip}) parallèle au plan d'incidence, l'autre (\vec{E}_{is}) perpendiculaire au plan d'incidence [indices: (i) pour incident, (p) pour parallèle et (s) pour perpendiculaire].

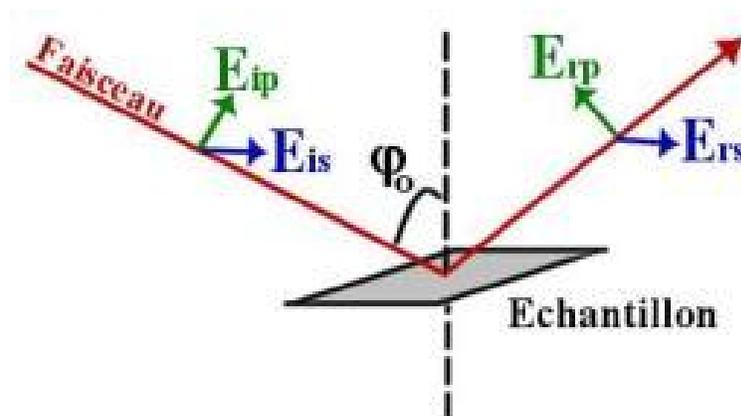


figure 2-20 : décomposition du champ électrique incident après réflexion.

Après réflexion sur la surface de l'échantillon à analyser, ces composantes changent et seront représentées par deux coefficients agissant sur chacune d'elles. Ces coefficients sont définis comme suit:

• le coefficient de réflexion de l'échantillon pour une polarisation parallèle au plan d'incidence :

$$r_p = \frac{E_{rp}}{E_{ip}} = |r_p| \exp(j\delta_p)$$

• le coefficient de réflexion de l'échantillon pour une polarisation perpendiculaire au plan d'incidence :

$$r_s = \frac{E_{rs}}{E_{is}} = |r_s| \exp(j\delta_s)$$

Les deux coefficients r_p et r_s ont des valeurs complexes. Leurs modules $|r_p|$ et $|r_s|$ représentent la modification apportée à l'amplitude de la composante du champ, et leurs phases δ_p et δ_s , le retard introduit par la réflexion.

Lors de leur recombinaison les composantes p et s résulteront en un faisceau polarisé elliptiquement.

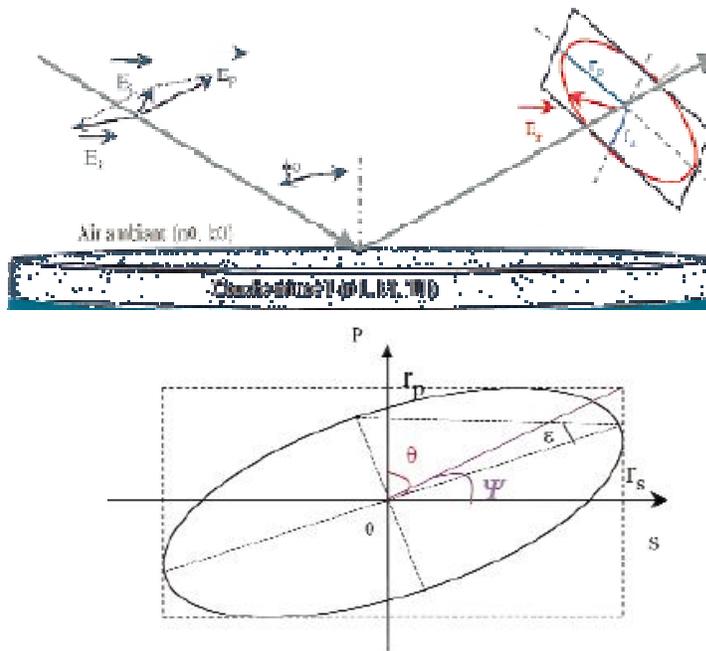


figure 2-21 : polarisation du champ électrique incident.

La mesure de la variation de polarisation entre l'onde incidente et l'onde réfléchie permet de déduire des informations sur la nature physique de l'échantillon (épaisseur et indice de réfraction). Les données issues de la mesure sont appelées les angles ellipsométriques Ψ et Δ .

L'équation fondamentale de l'ellipsométrie s'écrit alors:

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan\Psi \cdot \exp(j\Delta)$$

Par conséquent, $\tan\Psi$ correspond à la variation d'amplitude après réflexion, et Δ à la différence de phase introduite par la réflexion sur l'échantillon. Puisque l'ellipsométrie mesure le rapport de deux valeurs (plutôt que la valeur absolue de chacune), cette technique est très fiable, précise (apporte une résolution de l'ordre de l'Angstrom), et de grande reproductibilité. Elle est notamment insensible aux fluctuations de la source, et ne nécessite ni échantillon standard, ni calibration. Ψ et Δ sont en rapport avec l'épaisseur et l'indice de réfraction du film.

L'ellipsomètre ne mesure pas directement l'indice de réfraction (n) ou l'épaisseur (e) de la couche intéressée. Un algorithme doit être utilisé pour trouver une solution pour (n) et (e) qui est consistante avec les valeurs Ψ et Δ mesurées. L'algorithme que nous avons utilisé est basé sur le formalisme matriciel d'Abeles [88-91]. La rugosité des films a été considérée négligeable par rapport à l'épaisseur du film, ainsi que le coefficient d'absorption du film.

2.2.6.2. Dispositif utilisé

Le dispositif utilisé est un ellipsomètre à modulation de phase Uvisel Jobin Yvon. La source de lumière polarisée, dans le plan parallèle ou perpendiculaire à la surface de l'échantillon analysée, est une lampe de Xénon de 75W qui génère un faisceau de diamètre compris entre 100 μm et 2,5 mm. Les mesures ont été réalisées dans l'intervalle 250 – 800 nm avec un angle de réflexion de 60°.

Chapitre 3

Caractérisation de films déposés sur des substrats de verre et de silicium

Après avoir décrit, dans le chapitre 2, la technique utilisée pour l'élaboration de couches minces de dioxyde de titane et les différentes techniques expérimentales que nous avons utilisées pour les caractériser, nous allons, dans le présent chapitre, présenter les résultats concernant les propriétés physicochimiques et structurales des dépôts réalisés sur des substrats de verre et de silicium.

Le but de notre recherche est d'étudier l'influence des conditions d'élaboration [91-97] sur les propriétés physicochimiques et structurales des dépôts de TiO_2 . Deux paramètres ont fait l'objet de cette étude. D'une part, la durée du dépôt [98], qui conditionne l'épaisseur de la couche déposée, mais qui peut aussi induire une modification de sa microstructure. D'autre part, la température d'un traitement thermique de recuit [21, 96, 99], réalisé après l'étape de dépôt, dans le but de modifier la cristallinité du film.

L'influence d'autres paramètres, comme la pression partielle d'oxygène dans l'enceinte, a été soulignée dans de nombreuses études [85,100-102]. Une étude préalable destinée à optimiser la valeur de ce paramètre pour l'obtention de films de TiO_2 , dans les conditions spécifiques de notre système d'élaboration, sera présentée dans le chapitre 4. Dans ce but, nous avons fait varier la pression partielle d'oxygène entre de 10 et 40 % de la pression totale de travail ou d'allumage du plasma $P_t = 10^{-2}$ mbar. Comme conclusion de cette étude, nous avons fixé la valeur optimale de la pression partielle d'oxygène $P_{O_2} = 2 \times 10^{-3}$ mbar, soit l'équivalent de 20% de P_t [103], pour l'élaboration des films étudiés dans ce chapitre. La puissance électrique a été maintenue dans tous les cas autour de 150 Watts.

3.1. Morphologie des films de TiO_2

L'observation par microscope électronique à balayage (MEB) des films de TiO_2 déposés a permis d'étudier l'évolution de leur morphologie en fonction du temps de dépôt, t_d , et de la température de recuit, T_r .

La figure 3-1 montre les images obtenues par MEB de la surface des films déposés sur des substrats de verre avant tout traitement thermique de recuit [72]. On peut souligner les points suivants :

- Pour les valeurs les plus basses de t_d , jusqu'à 20 minutes, on observe une surface régulière sans aucun relief (figure 3-1 a). En fait, la formation d'un dépôt de TiO_2 sera mise en évidence par les analyses EDX.
- A partir de $t_d = 30$ min on commence à observer une structure granulaire dont la taille des grains est inférieure à 100 nm (figure 3-1 b).
- Pour les temps de dépôt les plus longs, cette structure granulaire couvre entièrement le substrat et la taille des grains croît jusqu'à environ 160 - 200 nm avec l'augmentation de t_d de 60 min à 90 minutes (figure 3-1 c, d) [104].

Les modifications induites sur la morphologie des films par un traitement thermique de recuit [105-108] sont illustrées par la figure 3-2 pour une température de recuit de 450 °C et des temps de dépôt de 30 et 60 min. Les recuits ont été réalisés à l'air, avec une durée d'une heure.

Pour un temps de dépôt de 30 min, le traitement de recuit à 450 °C ne change pas sensiblement la rugosité du dépôt. Comme pour le film non recuit, on devine une structure granulaire dans le film recuit.

Pour un temps de dépôt de 60 min, le film recuit montre une structure granulaire très compacte avec des petits grains plus facettés que dans le film non recuit.

Des dépôts ont également été réalisés sur silicium [109-112] dans les mêmes conditions afin de permettre des traitements thermiques à des températures plus élevées. Pour ces couches déposées sur silicium avec un temps de dépôt de 60 min, la morphologie de la surface des films est montrée dans la figure 3-3.

Nous constatons qu'avant le recuit, les films déposés sont très compacts. La rugosité de surface semble être plus faible que dans le cas des films déposés sur verre [103].

Le traitement de recuit à des températures allant de 600 à 900 °C montre la formation de grains facettés avec une taille croissante qui passe d'environ 250 nm pour $T_r = 600$ °C à environ 450 nm pour le recuit à 900 °C [113].

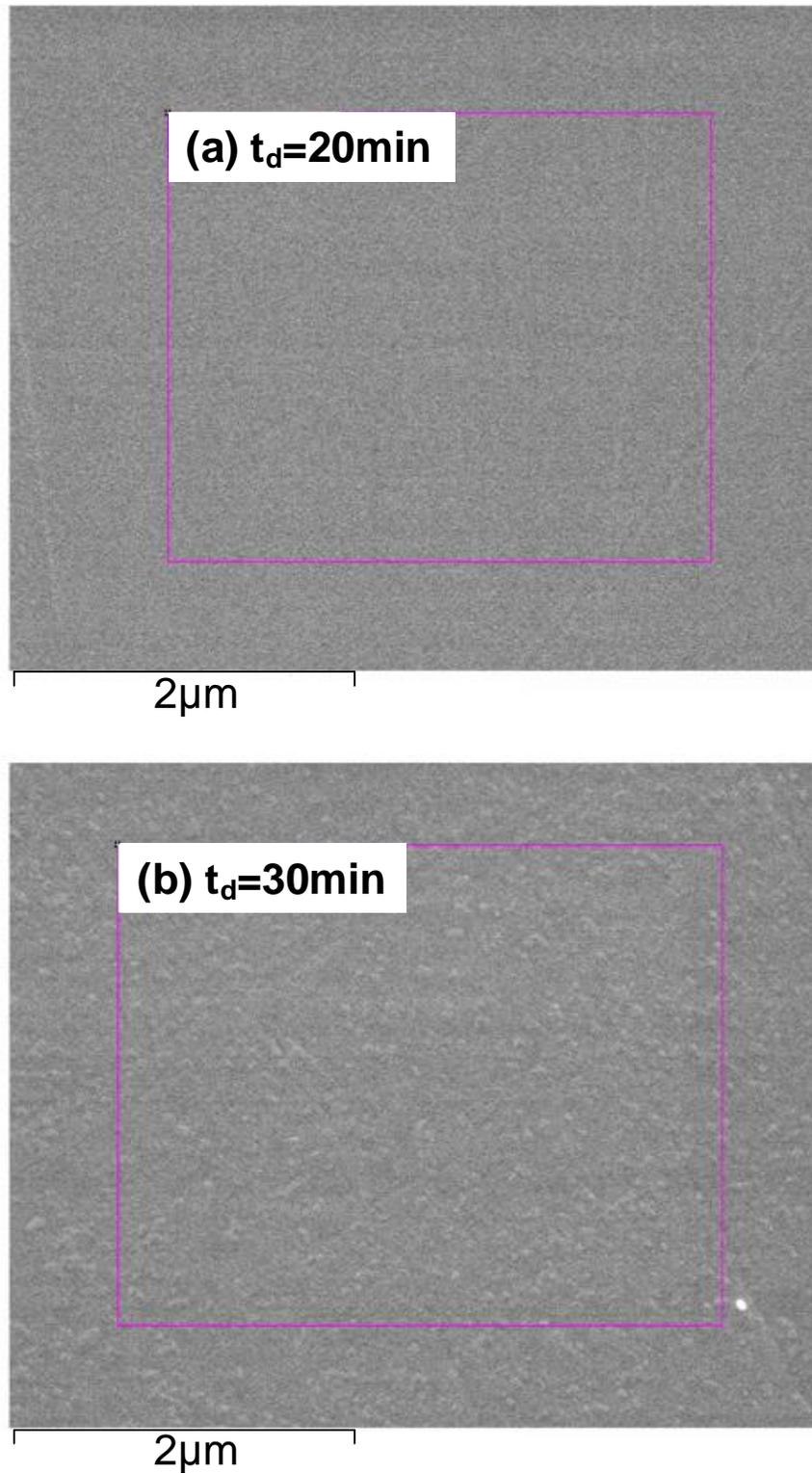


figure 3-1: images MEB de la surface de couches minces de TiO_2 déposées sur verre avec différents temps de dépôt : (a) 20 min, (b) 30 min, (c) 60 min et (d) 90 min, sans traitement thermique après dépôt.

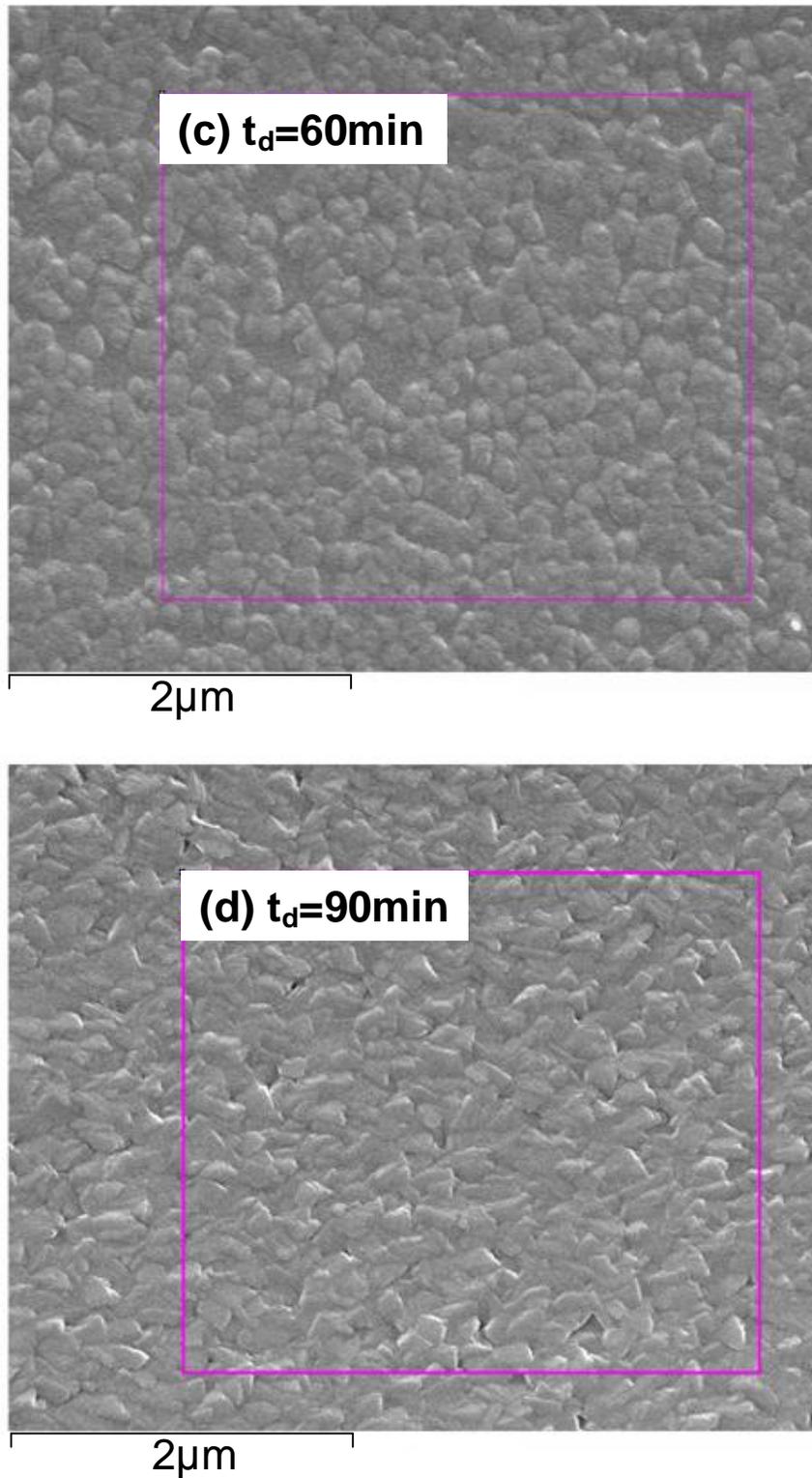


figure 3-1: images MEB de la surface de couches minces de TiO_2 déposées sur verre avec différents temps de dépôt : (a) 20 min, (b) 30 min, (c) 60 min et (d) 90 min, sans traitement thermique après dépôt.

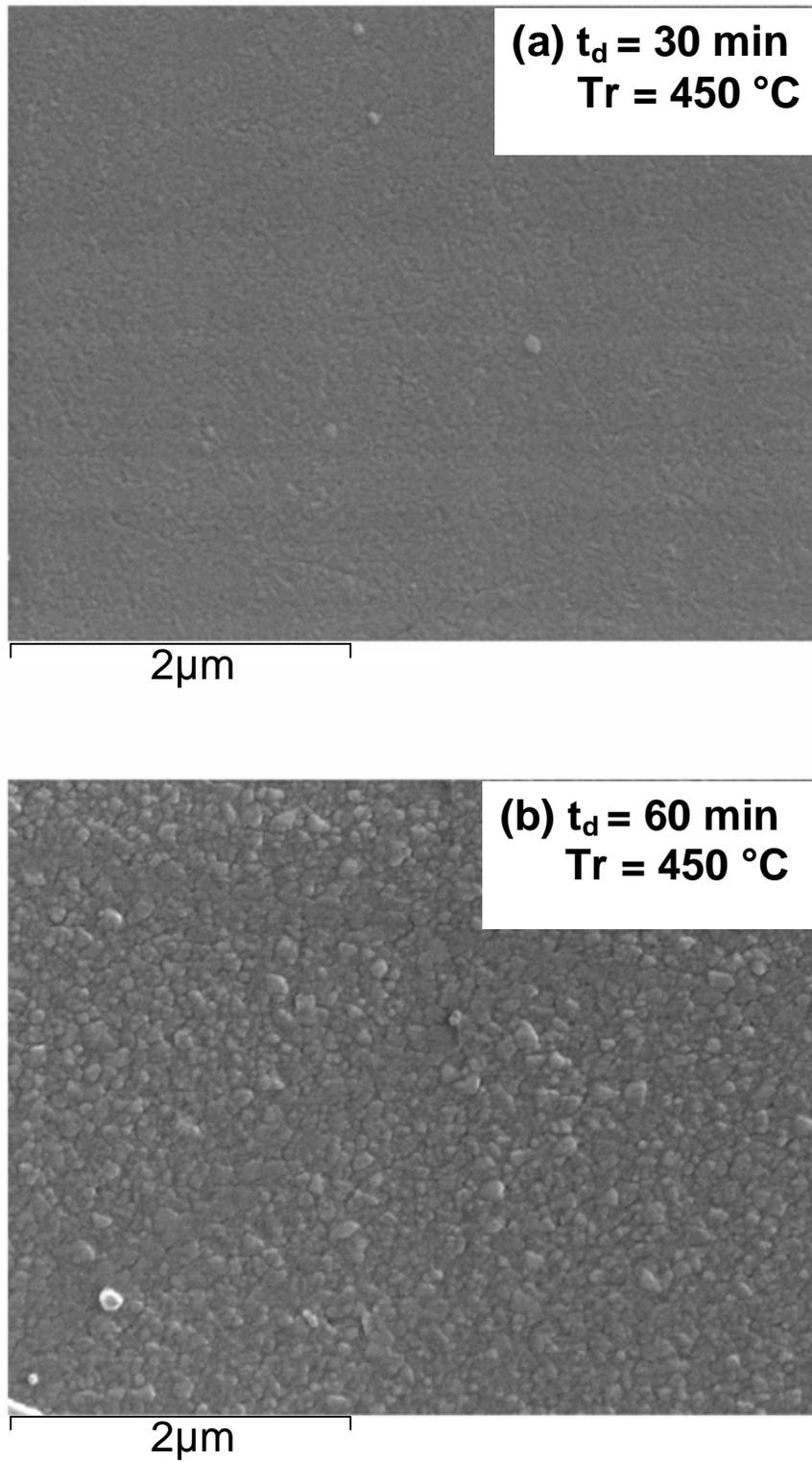


figure 3-2: images MEB de la surface de couches de TiO_2 déposées sur verre avec un temps de dépôt de (a) 30 min et (b) 60 min, puis soumises à un traitement de recuit d'une heure à 450°C à l'air.

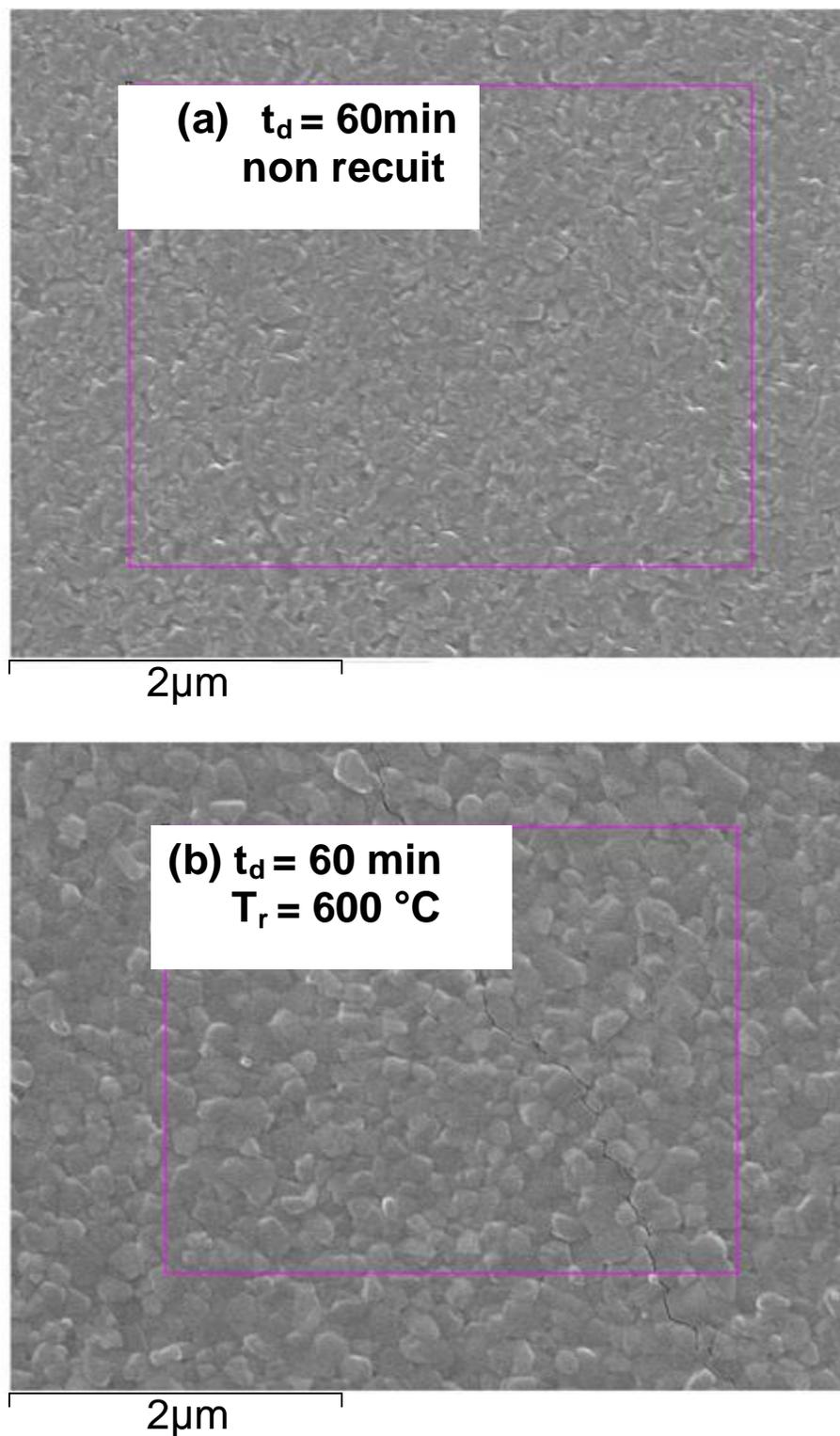


figure 3-3 : images MEB de la surface de couches de TiO_2 déposées sur silicium avec un temps de dépôt de 60 min. (a) Film avant traitement thermique. (b,c,d) Films soumis à un traitement de recuit d'une heure à l'air à une température de 600, 800 et 900 °C, respectivement.

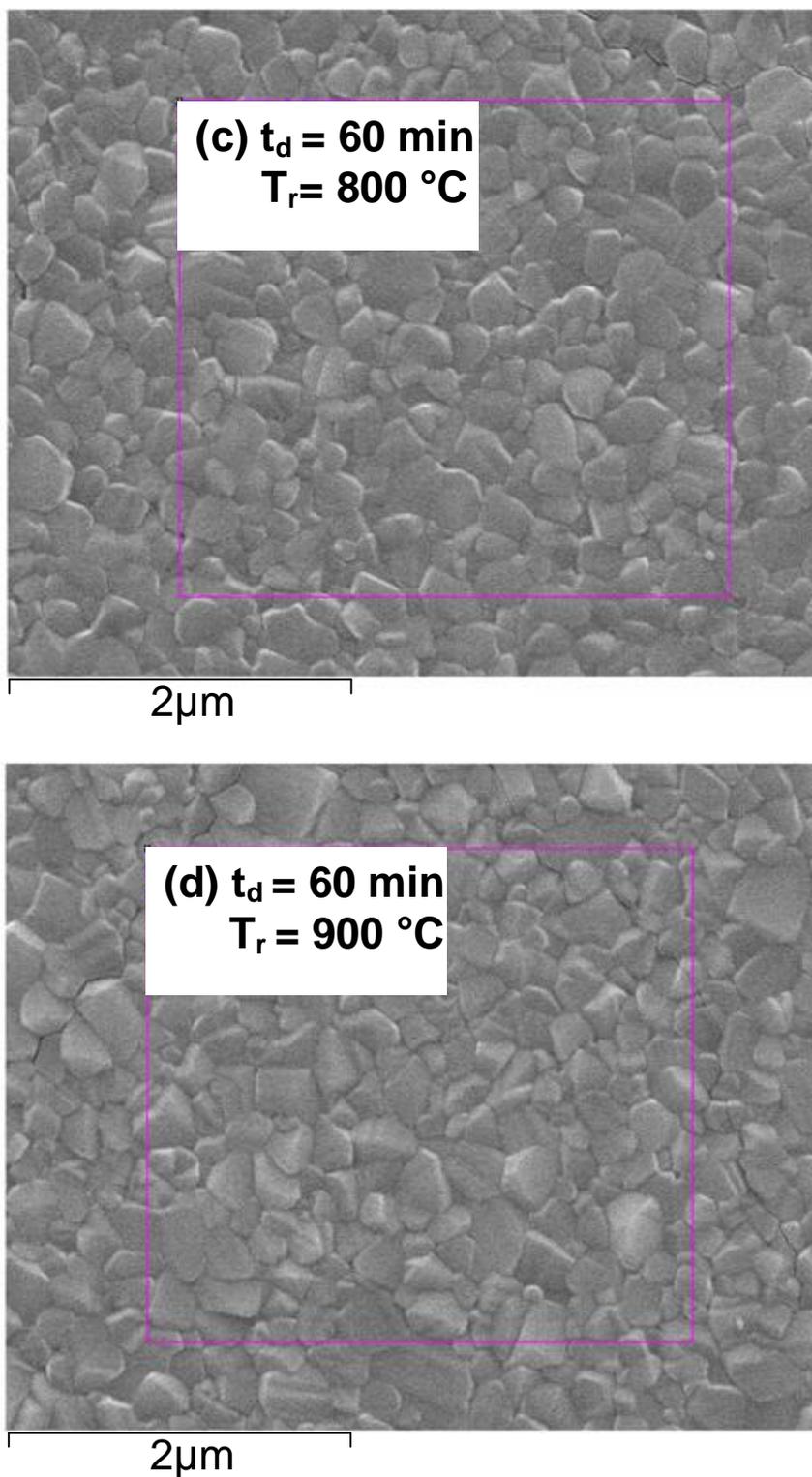


figure 3-3 : images MEB de la surface de couches de TiO_2 déposées sur silicium avec un temps de dépôt de 60 min. (a) Film avant traitement thermique. (b,c,d) Films soumis à un traitement de recuit d'une heure à l'air à une température de 600, 800 et 900 °C, respectivement.

En complément aux observations MEB précédentes, différentes sections transversales de couches de TiO_2 déposées sur verre et silicium ont été observées (figure 3-4) [114]. On peut constater la structure très homogène et compacte de ces films.

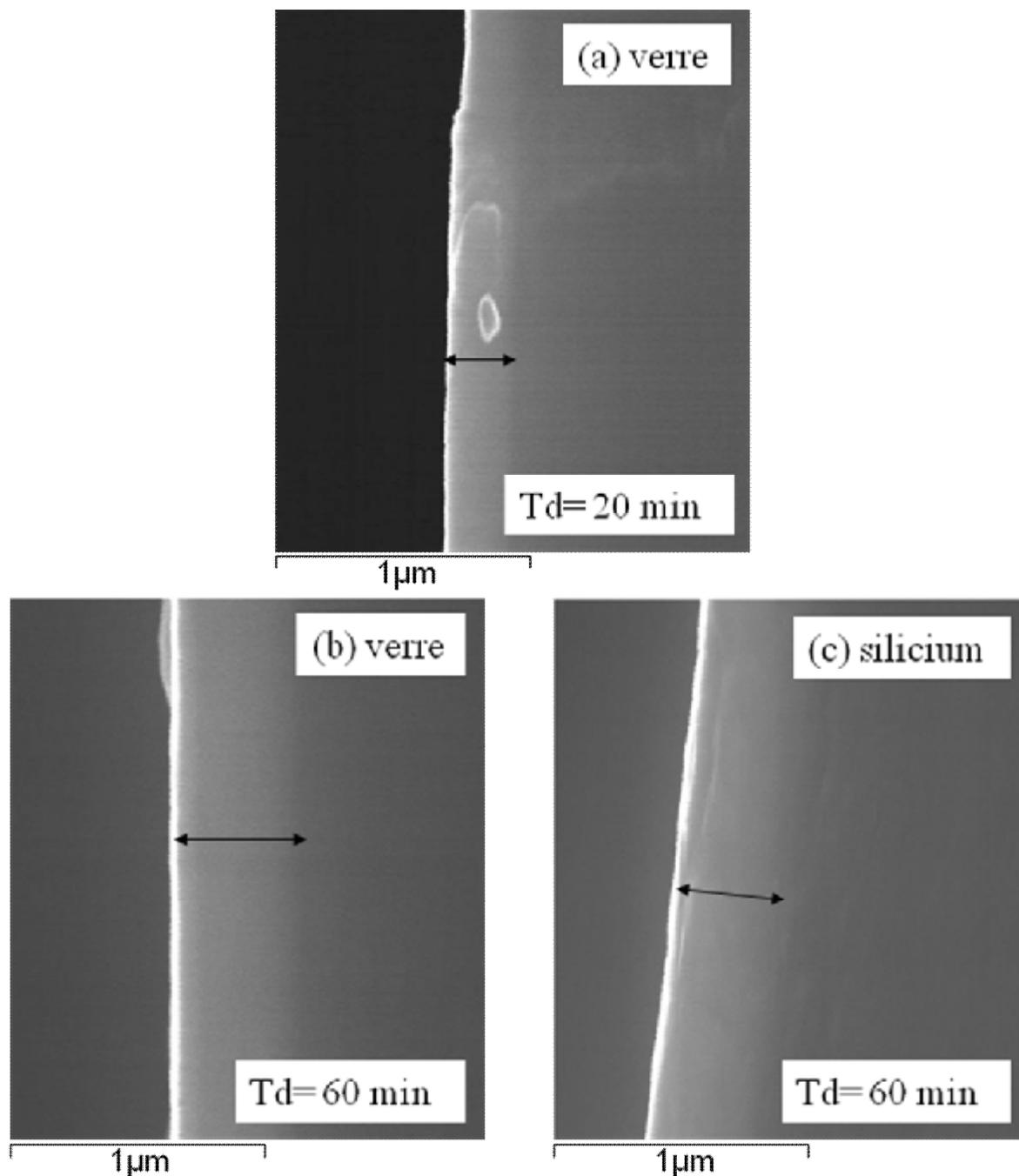


figure 3-4: images MEB de la section transversale de couches de TiO_2 déposées sur des substrats de verre (a,b) ou de silicium (c) avec différents temps de dépôt.

Épaisseur indiquée par la flèche: (a) 175 nm; (b, c) 510 nm.

3.2. Analyse chimique des films par EDX

En complément aux observations précédentes par MEB, les échantillons ont été analysés par EDX [115,116], ce qui a permis l'identification de la nature chimique des couches. La présence du Ti et de O en surface des échantillons a été détecté même pour les plus courts temps de dépôt soit $t_d = 20$ min (figure 3-5 a), ce qui confirme la formation d'un film même pour ce court temps de dépôt.

On observe aussi dans les spectres EDX des pics associés à d'autres éléments comme Si, K, Ca, Na, Mg et Al. Ces éléments sont présents dans le substrat de verre sodo-calcique. Une éventuelle diffusion de certains de ces éléments vers le film, lors de la croissance du film, ne peut pas être exclue.

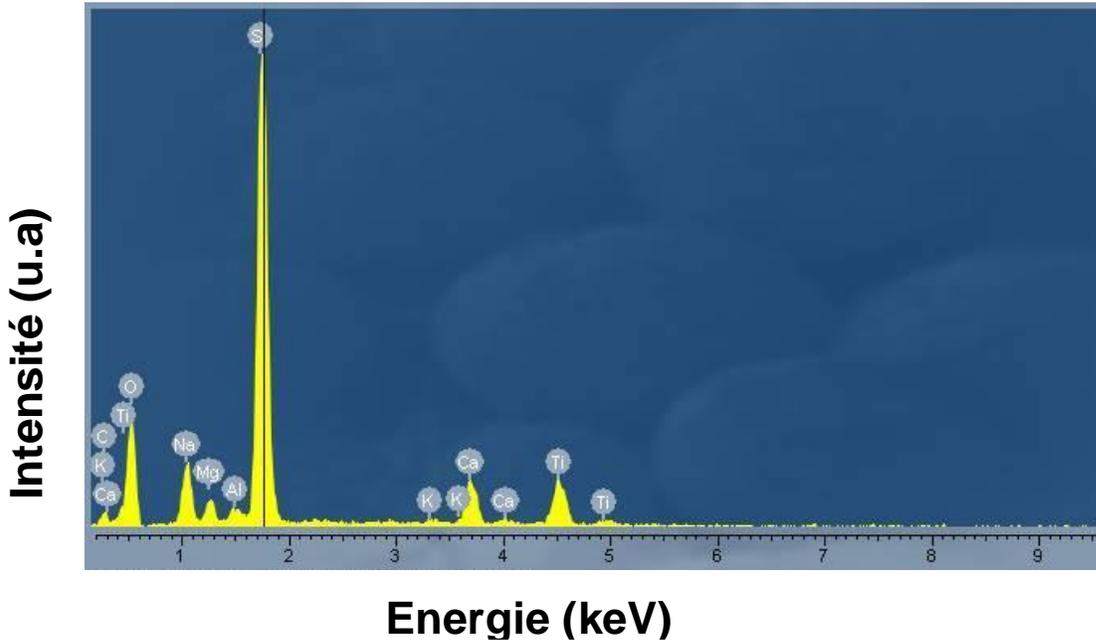


figure 3-5 (a) : spectre EDX d'un film de TiO_2 déposé sur verre.

Temps de dépôt, $t_d = 20$ min. Film non recuit

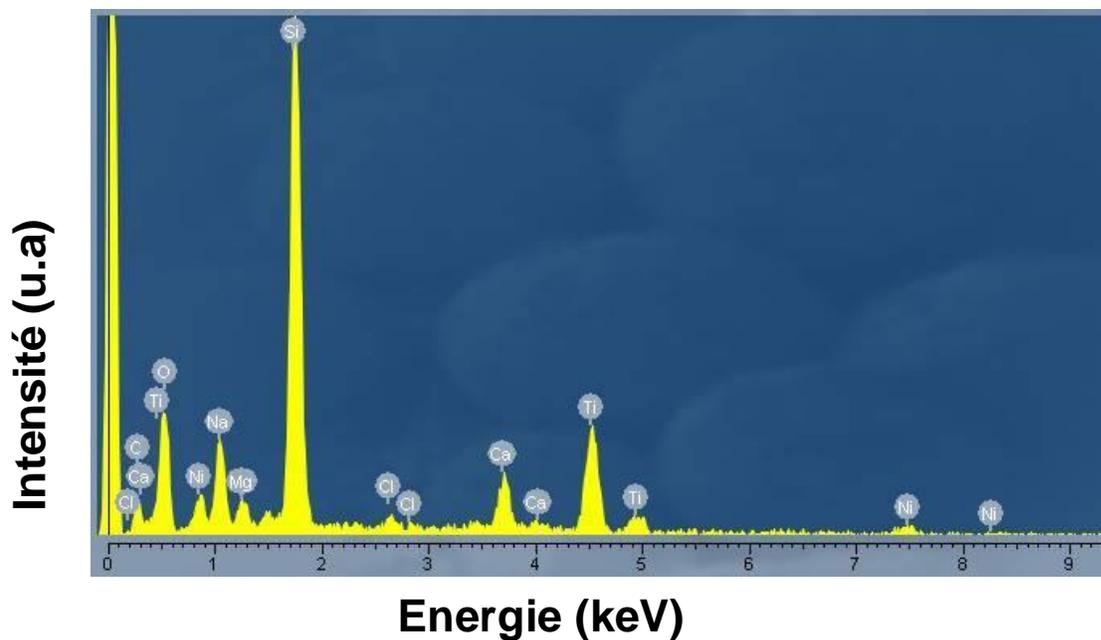


figure 3-5 (b) : spectre EDX d'un film de TiO_2 déposé sur verre.

Temps de dépôt, $t_d = 30$ min. Film recuit à 350 °C

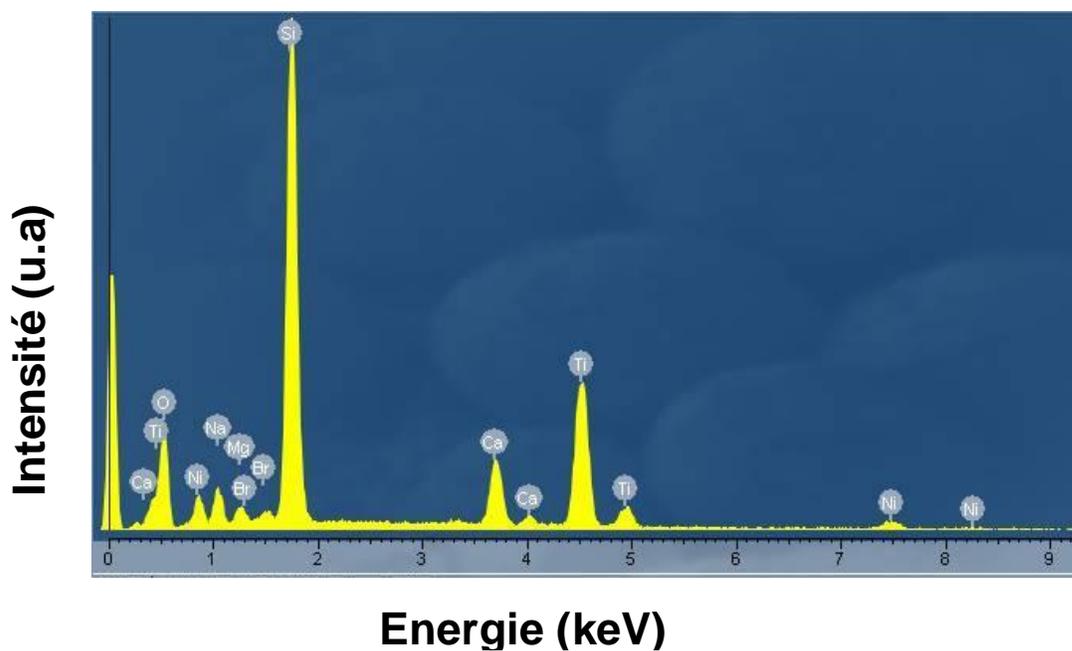


figure 3-5 (c) : spectre EDX d'un film de TiO_2 déposé sur verre.

Temps de dépôt, $t_d = 30$ min. Film recuit à 450 °C

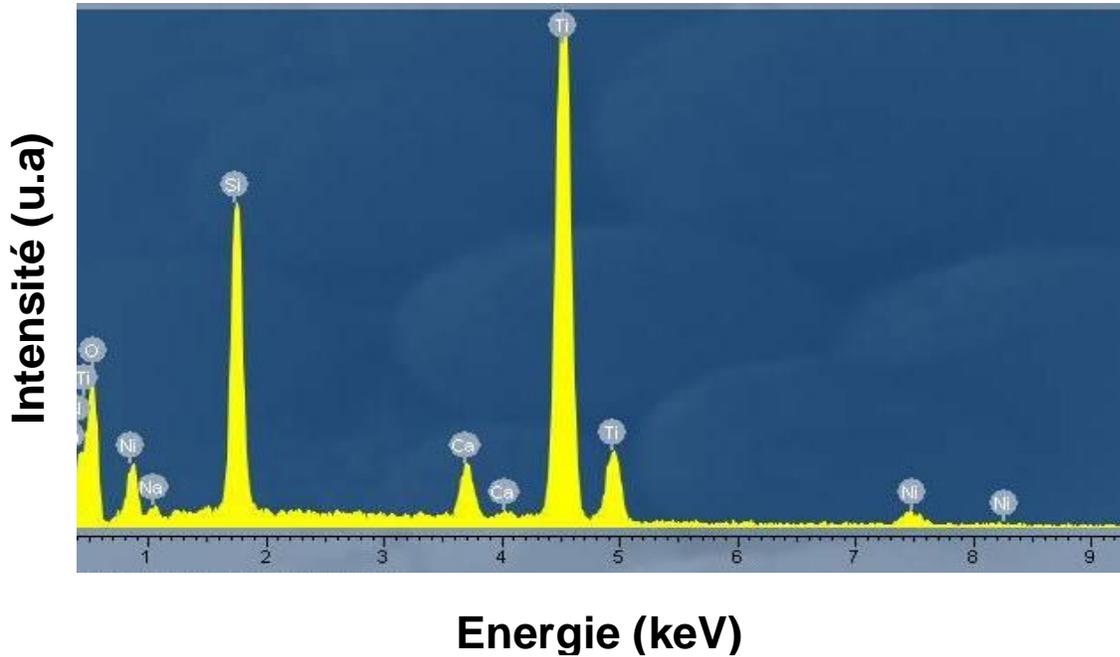


figure 3-5 (d) : spectre EDX d'un film de TiO_2 déposé sur verre.
Temps de dépôt, $t_d = 60$ min. Film recuit à 450 °C

Les compositions chimiques des films minces analysés sont résumées dans les tableaux 3-1 et 3-2.

Les raies caractéristiques du titane sont présentes à 0.5, 4.5 et 5 keV. Pour toutes les couches analysées on observe une évolution de leur intensité en fonction du temps de dépôt t_d . La température de traitement thermique T_r a très peu d'effet sur l'évolution du taux de titane.

L'oxygène (pic à 0.5 keV) est également présent dans toutes les couches et son intensité ne semble pas très sensible aux paramètres de dépôts étudiés.

En conclusion,

- la température de recuit a peu d'effet sur la variation des taux d'oxygène et de titane.
- l'oxyde de titane est présent dans les différentes couches analysées dans des rapports essentiellement influencés par le temps de dépôt t_d .

Echantillons	Conditions d'élaboration	% at.							
		O	Na	Mg	Si	K	Ca	Ti	Total
E1(V)	$t_d = 20$ min non recuit	41	7	2	38	0	8	6	100.00
E2(V)	$t_d = 30$ min non recuit	37	6	2	36	0	6	13	100.00
E3(V)	$t_d = 60$ min non recuit	40	2	1	21	0	4	32	100.00
E4(V)	$t_d = 90$ min non recuit	41	2	1	17	1	3	35	100.00

tableau 3-1 : composition élémentaire (at. %) des couches déposées sur verre à différents temps de dépôts t_d et sans recuit.

Echantillons		Conditions d'élaboration	% at.		
			O	Si	Ti
(a)	E3(V)	$t_d = 60$ min non recuit	40	21	32
	E1(Si)	$t_d = 60$ min non recuit	25	53	22
(b)	E2(Si)	$t_d = 60$ min $T_r = 700^\circ\text{C}$	27	48	25
	E3(Si)	$t_d = 60$ min $T_r = 800^\circ\text{C}$	27	47	26
	E4(Si)	$t_d = 60$ min $T_r = 900^\circ\text{C}$	24	54	22
(V) = verre, (Si) = silicium, t_d = temps de dépôt, T_r = température de recuit					

tableau 3-2 : composition élémentaire (% at.) des couches; (a) pour un même temps de dépôt ($t_d = 60$ min) sur verre et silicium, (b) pour un même temps de dépôt ($t_d = 60$ min) sur silicium à différentes températures T_r de recuit.

3.3. Analyse par ellipsométrie de l'épaisseur et de l'indice de réfraction des films

La figure 3-6 présente la dépendance spectrale de l'indice de réfraction obtenu pour différents temps de dépôt (t_d) et températures de traitements thermiques (T_r) des films. Notons que les indices de réfraction mesurés ont des valeurs élevées comparées à celle du verre. Pour les films non recuits, l'augmentation de t_d de 30 à 60 min fait croître l'indice de réfraction de 2.33 jusqu'à 2.56 à 500 nm (a, b). La valeur obtenue pour $t_d = 60$ minutes est en bon accord avec la littérature des monocristaux et des couches minces de TiO_2 anatase [117-120].

Il faut noter une grande augmentation de l'indice de réfraction pour le film déposé sur un substrat de silicium avec un temps de dépôt $t_d = 60$ min et recuit à 900°C . Sa valeur est égale à 2.87 à 500 nm (figure 3-6 (c)). Cette valeur est très proche de celle donnée pour la phase rutile des monocristaux [121] et des couches minces [119]. Comme il sera discuté plus tard, les analyses par spectroscopie Raman et diffraction de rayons X montrent clairement la conversion totale de la phase anatase vers la phase rutile à ces températures [122].

L'ajustement des angles ellipsométriques permet de déterminer l'épaisseur du film en fonction du temps de dépôt t_d (figure 3-7). Les résultats résumés dans le tableau 3-3 sont conformes aux valeurs des épaisseurs mesurées par profilométrie mécanique pour plusieurs échantillons. Ils montrent une augmentation linéaire de l'épaisseur du film avec le temps de dépôt menant à un taux de dépôt de $8.5 \pm 0.5 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ (figure 3-7).

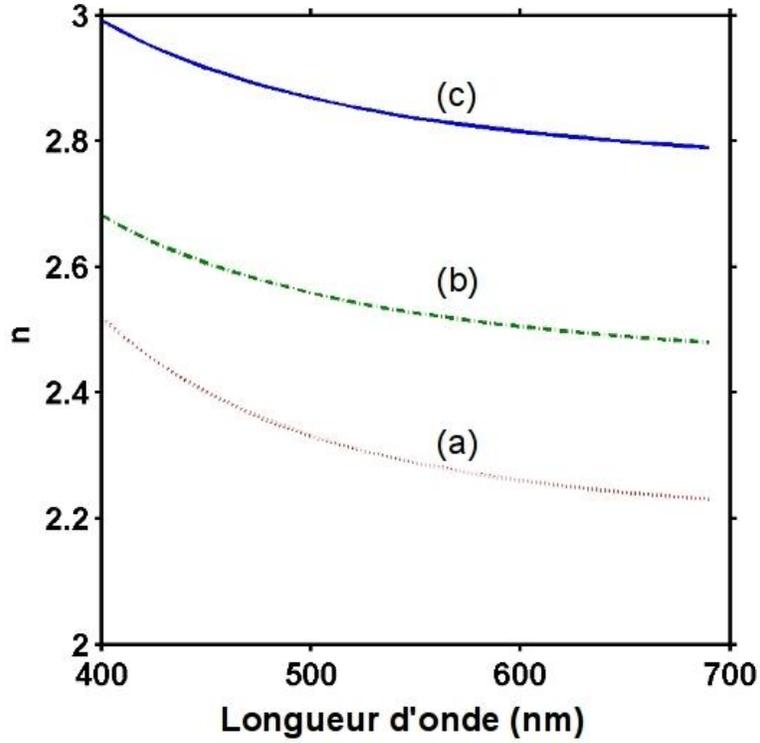


figure 3-6 : variation spectrale de l'indice de réfraction, (a,b) films non recuits déposés sur verre avec $t_d = 30$ min et $t_d = 60$ min, respectivement, et (c) un film déposé sur silicium avec un temps de dépôt $t_d = 60$ min et recuit à 900°C .

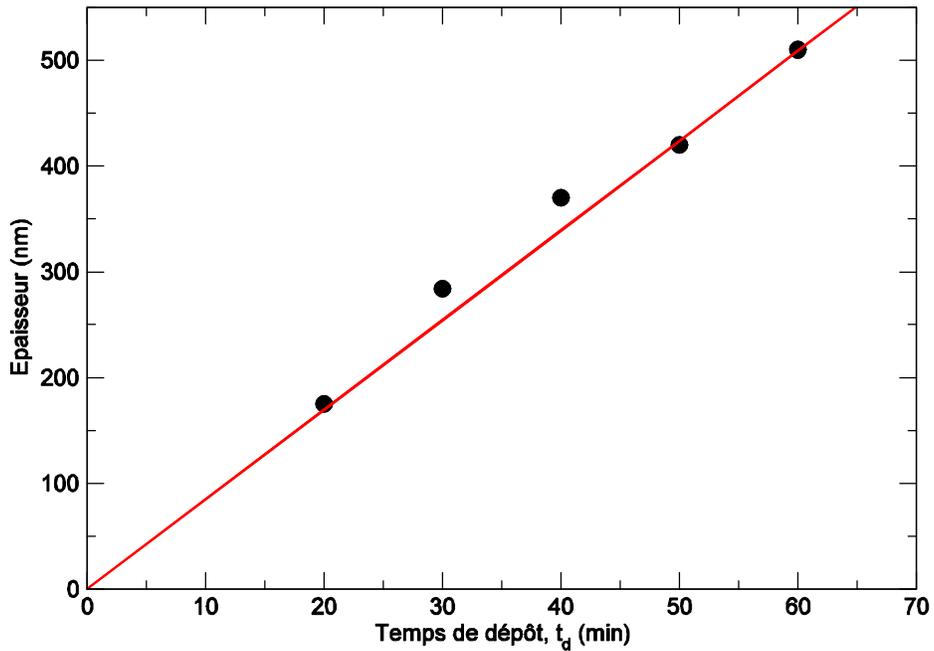


figure 3-7 : variation de l'épaisseur, e , des couches en fonction du temps de dépôt, t_d .

3.4. Analyse par spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

La spectrométrie de photoélectrons XPS [123] a été utilisée pour obtenir des informations sur la composition chimique de surface des couches et sur leur stœchiométrie. Afin de pouvoir clairement identifier les différents pics présents dans les spectres XPS, nous avons enregistré les spectres avec la source aluminium, puis avec la source magnésium : en changeant de source, il est alors facile de différencier les transitions Auger dont l'énergie cinétique est indépendante de l'énergie du rayonnement incident et les photoélectrons dont l'énergie cinétique est fonction de l'énergie du rayonnement incident. Un exemple de spectre ainsi obtenu en utilisant les deux anticathodes est montré dans la figure 3-8.

Il faut noter que, sur ces spectres, apparaissent clairement les pics de photoémission O1s, Ti2p^{1/2} et Ti2p^{3/2} correspondant à la présence d'oxygène et de titane dans la couche ainsi que les transitions Auger de ces éléments. Les seuls pics additionnels sont ceux du carbone et du sodium lorsque le dépôt est fait sur verre. Ces pics disparaissent après quelques minutes de bombardement par des ions Ar⁺, montrant l'absence de contaminants dans la couche.

En addition à l'information sur l'absence de contaminants dans la couche la spectrométrie XPS permet d'accéder à la stœchiométrie des films minces. Les spectres sont référencés par rapport au pic carbone C1s à une énergie de liaison de 285 eV : ceci est nécessaire en raison des effets de charges qui entraînent des déplacements de l'ensemble des spectres. Les pics O1s, Ti2p^{1/2} et Ti2p^{3/2} sont alors aux énergies de liaison de 531, 464 et 458 eV, respectivement [124]. Ces énergies de liaison correspondent au dioxyde de titane stœchiométrique. Ce résultat est d'ailleurs confirmé par la quantification des surfaces des pics O1s et Ti2p. Il faut signaler de plus que, comme cela est montré dans la figure 3-9, le pic Ti2p ne présente qu'un doublet Ti2p^{1/2} - Ti2p^{3/2} dont le rapport entre les pics et l'écartement spin-orbite sont caractéristiques de la présence d'une seule composante, Ti⁴⁺ [125]. Aucun épaulement n'est visible vers les basses énergies de liaison qui serait caractéristique de la présence de titane à des degrés d'oxydation inférieurs et par là même de sous oxydes [126].

Puisque l'oxydation de la surface du film peut résulter de l'exposition à l'air, les échantillons ont été analysés après quelques dizaines de minutes de décapage par des ions Ar⁺ de façon à s'affranchir d'une éventuelle couche d'oxyde localisée exclusivement à la surface. La variation observée de la forme du massif Ti2p, liée à la réduction de la surface par

pulvérisation préférentielle de l'oxygène, est caractéristique de TiO_2 stoechiométrique [126,127].

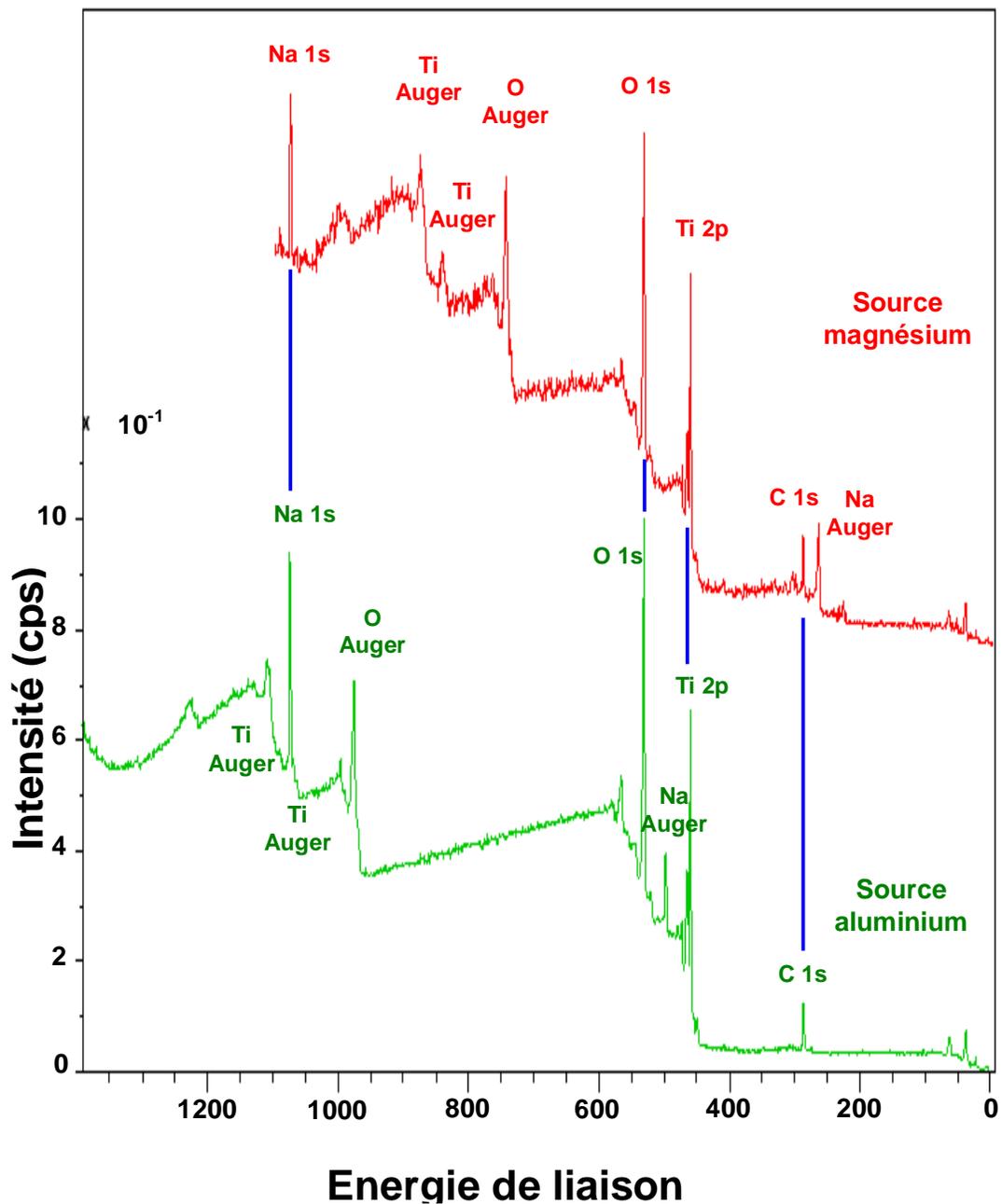


figure 3-8 : spectres XPS d'un film de TiO_2 déposé sur Si obtenus avec des photons Al K α et Mg K α .

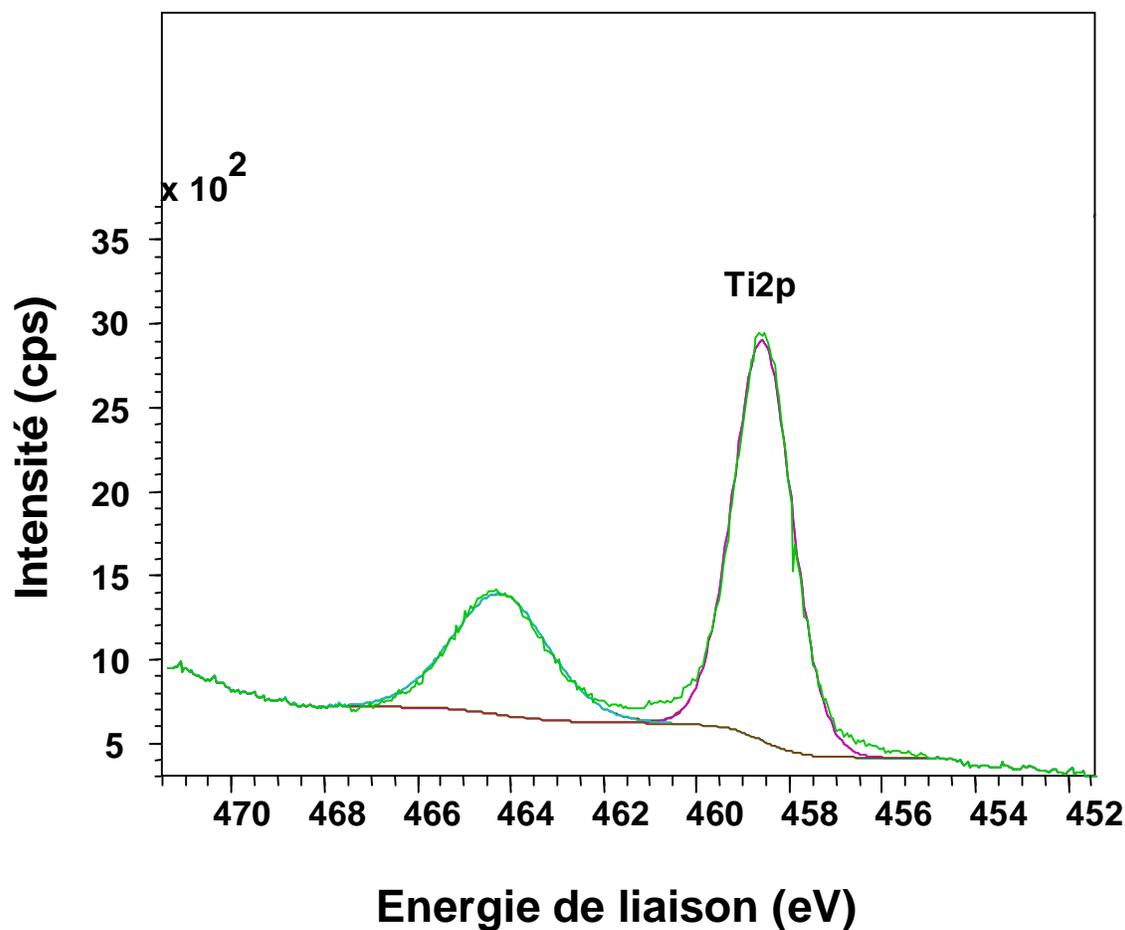


figure 3-9 : massif Ti2p du titane

Enfin des expériences de photoémission ont été réalisées sur des films recuits à 350 °C et 450 °C (figure 3-10). Aucun changement n'est alors observé dans la composition des couches : aucune impureté n'est mise en évidence et les films conservent quelle que soit la température du recuit la stœchiométrie TiO_2 .

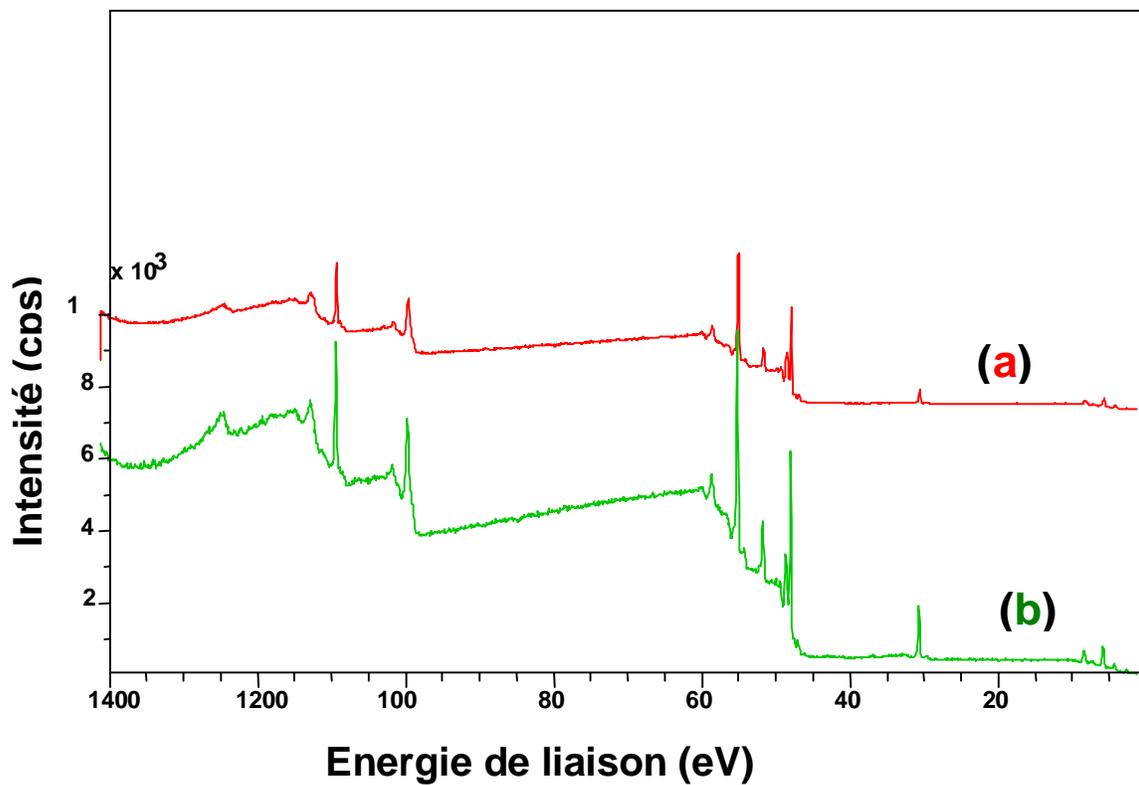


figure 3-10 : spectres XPS des films de TiO₂ recuits à (a) $T_r = 350^\circ\text{C}$, (b) $T_r = 450^\circ\text{C}$
(anticathode Al)

3.5. Analyse par SIMS

L'analyse par spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS) en mode dynamique [105,128] des couches de TiO₂ déposées sur les substrats de verre a permis d'obtenir les profils de concentrations de différentes espèces caractéristiques en fonction du temps de pulvérisation. Un exemple de ce type de profil est présenté dans la figure 3-11. Dans cette figure sont présentées les évolutions des intensités ioniques secondaires Ti⁺, Na⁺, K⁺, Ca⁺ et Si⁺ obtenues au cours de l'analyse de la couche de TiO₂.

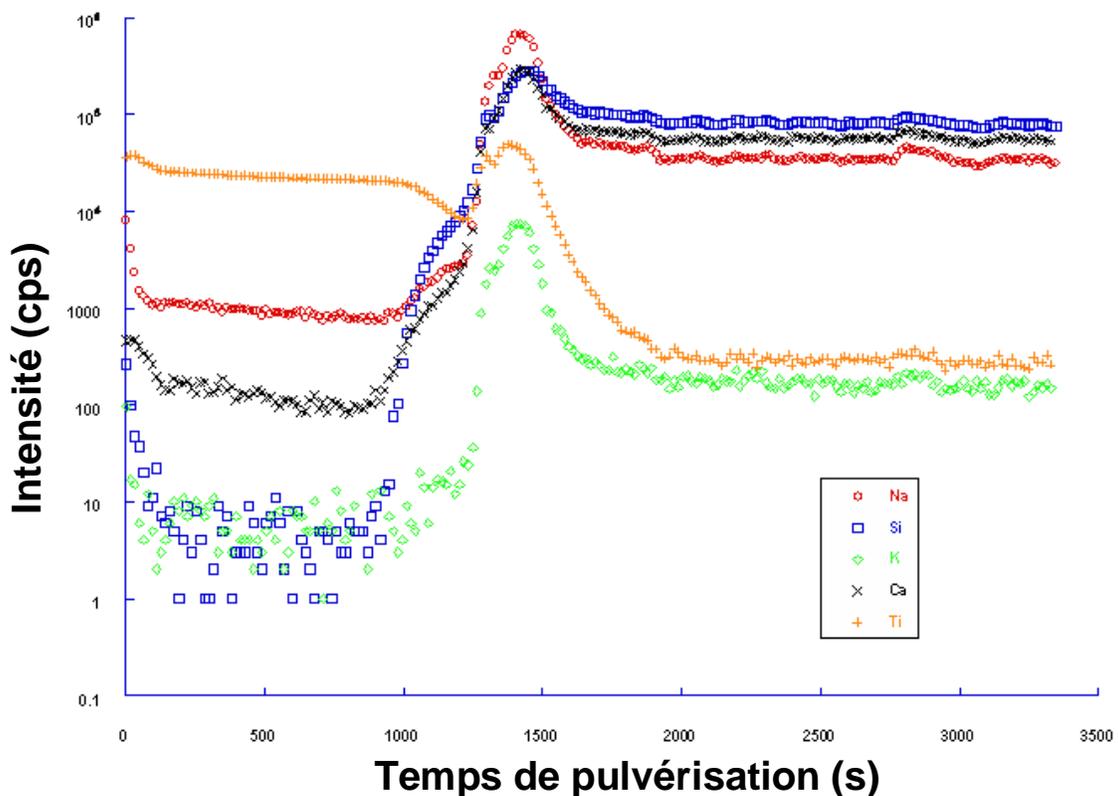


figure 3-11 : évolution du signal des différentes espèces chimiques en fonction du temps de pulvérisation

Au début de la pulvérisation de petites variations des signaux sont observées qui peuvent être attribuées à la pulvérisation de la couche de pollution et à la non atteinte de l'équilibre de pulvérisation.

La présence d'une forte intensité de l'ion Ti⁺ est constatée pendant environ les 20 premières minutes du profil, correspondant à la pulvérisation de la couche de TiO₂. Il faut

noter l'absence de silicium au début de l'analyse et la valeur constante de l'intensité du titane. Ceci prouve que la couche déposée est bien couvrante et de composition homogène. En addition on peut observer des intensités non nulles pour Na^+ et Ca^+ . Ceci peut s'expliquer par le fort rendement ionique positif et donc la grande sensibilité du SIMS à ces espèces. En addition il faut noter que l'isotope $^{46}\text{Ti}^{2+}$ ($m/z=46/2=23$) interfère avec le sodium de masse atomique $m=23$ ($m/z=23$), augmentant ainsi le signal à $m/z=23$.

L'atteinte de l'interface couche substrat est mise en évidence par une brutale variation de l'ensemble des intensités ioniques secondaires [129]: les intensités des espèces caractéristiques du substrat verre (Si^+ , Ca^+ et Na^+) augmentent beaucoup à l'interface (facteur environ 10^4 pour Si^+). Des mesures de profilométrie en fond de cratère montrent que l'épaisseur de la couche est, dans le cas présenté ici, d'environ 150 nm. L'épaisseur ainsi déterminée est en bon accord avec les conditions de dépôt de la couche analysée. Ces mesures permettent également de transformer les temps de pulvérisation en épaisseur pulvérisée, permettant l'obtention de profils comme celui présenté dans la figure 3-12.

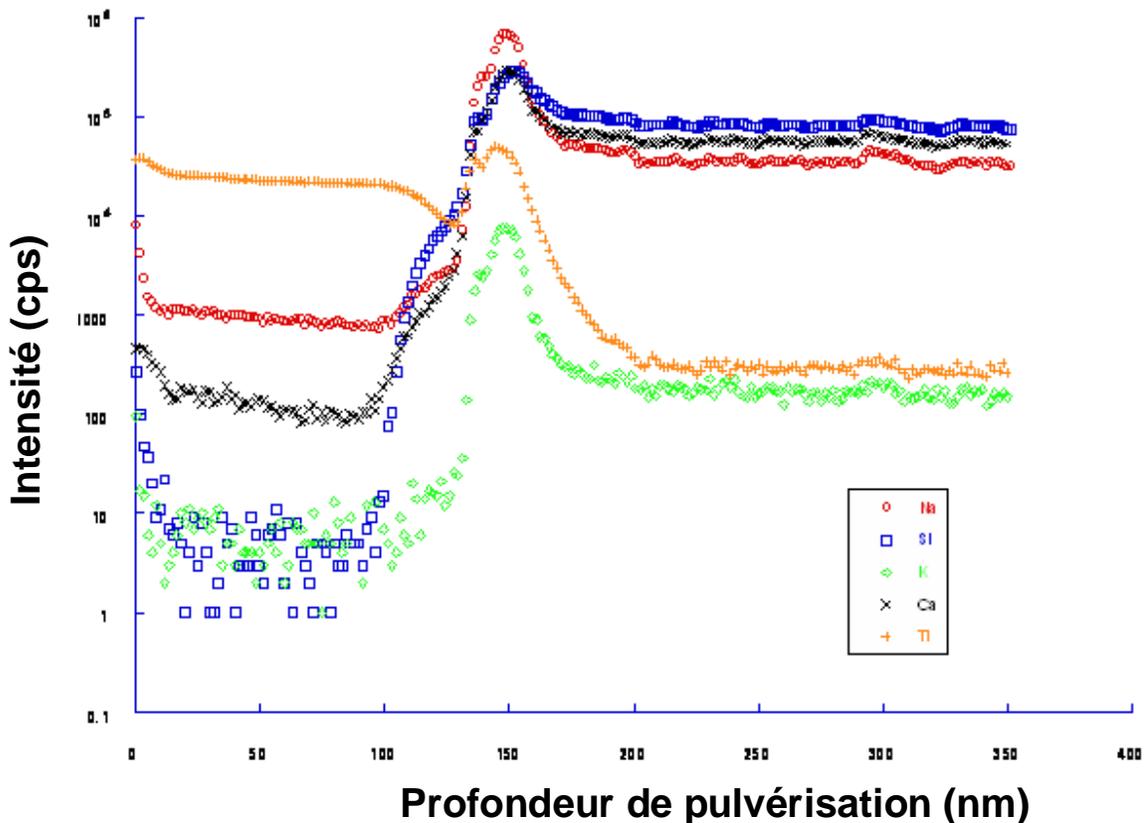


figure 3-12 : évolution du signal des différentes espèces chimiques en fonction de la profondeur de pulvérisation à partir de la surface de l'échantillon

3.6. Etude structurale par diffraction de rayons X et spectroscopie micro-Raman

La structure cristalline des films déposés et les changements structuraux induits par les postérieurs traitements thermiques ont été étudiés par diffraction de rayons X et par spectroscopie micro-Raman.

3.6.1. Analyses par DRX

La structure des films a été analysée par DRX utilisant le rayonnement $CuK\alpha$. Afin d'être aussi sensible que possible à la couche, des angles correspondant à l'incidence rasante ont été employés, généralement 0.5° par rapport la surface du film.

La figure 3-13 présente les diagrammes de diffraction obtenus pour les films non recuits (a) et recuits (b), élaborés avec des temps de dépôt croissants de 15 à 60 min [103]. Pour les temps de dépôt, t_d , les plus courts les diagrammes après dépôt ne montrent aucun pic de diffraction de rayons X indiquant une structure amorphe. Quand t_d augmente, plusieurs pics de diffraction apparaissent aux positions angulaires correspondant aux positions angulaires des pics de diffraction des phases anatase et rutile de TiO_2 . Donc la couche formée est au moins partiellement cristallisée. On peut souligner que pour un temps de dépôt de 30 min le pic de diffraction le plus intense, situé à 27.4° , correspond à la réflexion (110) de la phase rutile [95]. La largeur de ce pic est cependant supérieure à celle qu'on observe pour une couche de rutile parfaitement cristallisé (figure 3-13 (a) courbe d). Cet élargissement peut être dû à une mauvaise cristallinité du film et/ou à la formation de grains de taille nanométrique dans ce film. Un pic de très faible intensité situé à environ $25,2^\circ$ permet de mettre en évidence la coexistence de TiO_2 cristallisé dans la phase anatase. L'augmentation du temps de dépôt inverse le rapport d'intensités entre ces deux pics. Pour une durée de dépôt de 60 minutes, le diagramme de diffraction est clairement dominé par les pics de diffraction de la phase d'anatase qui ont fortement gagné en intensité. La présence d'un pic de faible intensité à $27,4^\circ$ indique la formation minoritaire de rutile [104].

L'effet sur la cristallinité des films d'un traitement thermique de recuit dans le domaine $450 - 900^\circ C$ a également été étudiée par diffraction de rayons X (figure 3-13 (b)). Il

faut tout d'abord noter que les pics de diffraction ont une intensité beaucoup plus élevée pour les films recuits. Quelle que soit la valeur de t_d , le recuit à 450 °C améliore la cristallisation du film. Pour cette température de recuit les films sont très majoritairement constitués de la phase anatase de TiO_2 dont les pics de diffraction dominent les diffractogrammes. Un pic de faible intensité à 27,4 ° met en évidence la coexistence d'une faible proportion de phase rutile, comme observé avant recuit pour un temps de dépôt de 60 minutes [130,131].

Le recuit à 900 °C induit la totale conversion de la phase anatase en rutile, comme prévu pour cette température de recuit [113,122]. Le diagramme de diffraction montre uniquement les pics associés à cette phase. De plus, le pic (110) présente une largeur inférieure à celle mesurée pour les films avant recuit ou recuits à 450 °C. Ceci pourrait être interprété comme dû à la formation d'une phase rutile mal cristallisée dans les films non recuits ou recuits à 450 °C. En fait, la figure 3-13 (a) montre que cette phase rutile mal cristallisée coexiste avec du TiO_2 amorphe dans les films obtenus avec un temps de dépôt de 30 min. Cependant, ni l'augmentation du temps de dépôt ni le recuit à 450°C ne favorisent la croissance de la phase rutile, mais celle de la phase anatase.

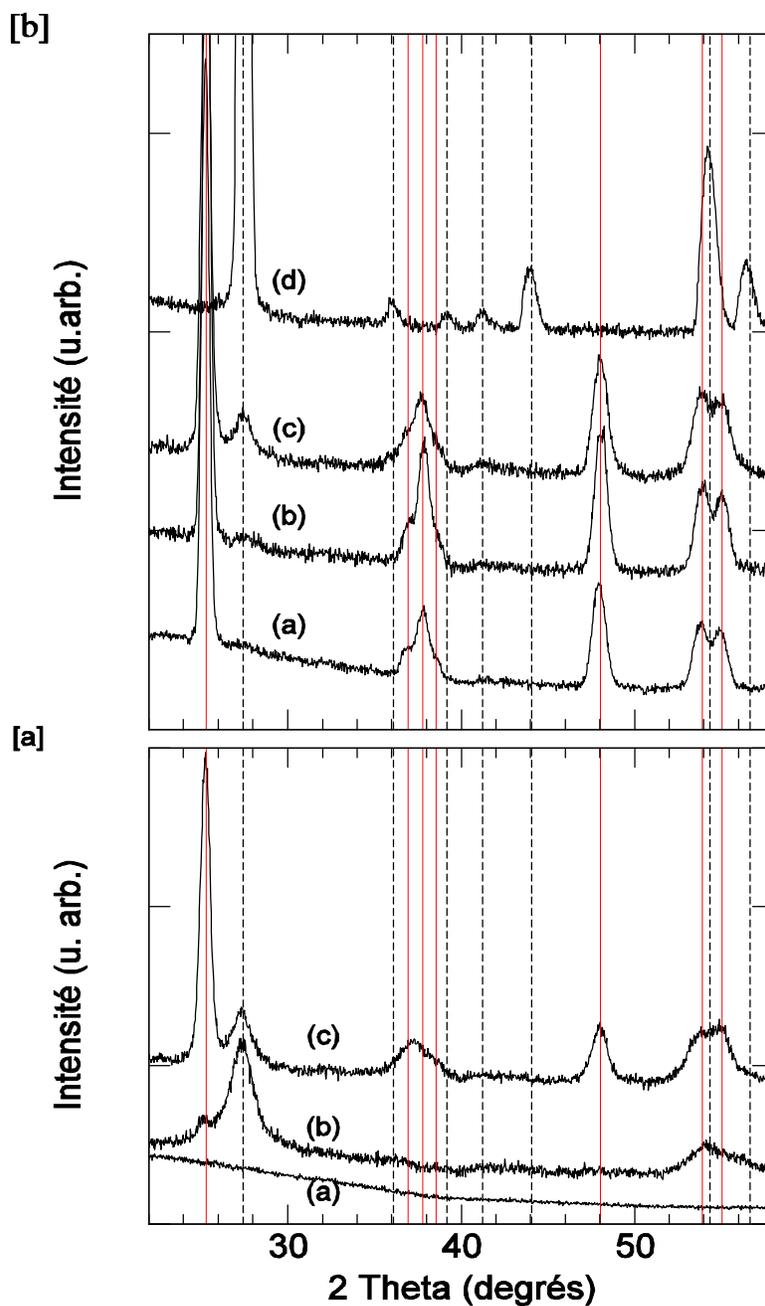


figure 3-13 : [a] diffractogrammes des films de TiO_2 sans traitement de recuit, déposés sur des substrats de verre (a,b,c). Temps de dépôt: (a) 15 min, (b) 30 min, (c) 60 min.

[b] diffractogrammes des films de TiO_2 après recuit à 450 °C pour les films déposés sur des substrats de verre (a,b,c,) et à 900 °C pour le film déposé sur silicium (d). Temps de dépôt: (a) 15 min, (b) 30 min, (c) 60 min.

La position des pics de diffraction caractéristiques des phases anatase et rutile de TiO_2 est indiquée par des lignes verticales continues et discontinues, respectivement [132]. Les diffractogrammes ont été déplacés verticalement dans un souci de clarté.

3.6.2. Analyses par spectroscopie micro-Raman

La structure des films a été également étudiée par spectroscopie micro-Raman qui est sensible aussi à la présence de phases amorphes. Par ailleurs, la grande sensibilité de cette technique pour détecter TiO_2 dans la phase anatase est bien connue [133-135].

La figure 3-14 présente les spectres correspondant aux mêmes échantillons précédemment étudiés par diffraction de rayons X (figure 3-13). Dans le cas des films non recuits (figure 3-14(a)), le spectre Raman obtenu pour le temps de dépôt le plus court, 15 minutes, présente des bandes larges de très faible intensité. La comparaison avec le spectre dû au substrat de verre dans les mêmes conditions permet de mettre en évidence le signal Raman associé au film de TiO_2 malgré sa faible intensité. Ce signal correspondrait à un TiO_2 amorphe, en bon accord avec les résultats de DRX.

Pour un temps de dépôt de 30 minutes, l'augmentation du signal Raman permet de discerner plusieurs bandes, à environ 142, 450 et 610 cm^{-1} , au-dessus d'un grand signal de fond. Il faut noter que la première bande de Raman à 142 cm^{-1} s'accorde avec la position de la bande Raman la plus intense de la phase d'anatase de TiO_2 [136]. D'autre part, les autres contributions autour de 450 et 610 cm^{-1} correspondent plutôt aux modes de vibration de la phase rutile [137]. Par contre, toutes ces bandes sont très fortement élargies dans le spectre de film obtenu avec $t_d=30$ min. Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus par DRX. Ils indiquent le début de la cristallisation de TiO_2 amorphe pour un temps de dépôt de 30 min. avec la formation d'anatase et de rutile mal cristallisées.

L'augmentation du temps de dépôt jusqu'à 60 minutes mène à un spectre de Raman où les bandes correspondant à la phase anatase sont clairement identifiées à 142, 196, 400, 520 et 640 cm^{-1} [138,139] au-dessus d'un faible signal de fond qui peut être associé à TiO_2 amorphe. Ainsi, en augmentant le temps de dépôt la croissance de la phase anatase domine sur celle de la phase de rutile.

L'intensité du signal Raman est plus nettement élevée pour les films recuits à 450 °C, ce qui est expliqué par la cristallisation de TiO_2 amorphe. Les spectres Raman montrent clairement les bandes correspondant à la phase anatase de TiO_2 . Pour comparaison, le spectre Raman du film recuit à 900 °C est également présenté en haut de la figure 3-14(b). Il présente seulement les modes de vibration correspondant à la phase rutile de TiO_2 et un pic très intense à 520 cm^{-1} associé au substrat de silicium. Ce résultat confirme la conversion totale de l'anatase en rutile pour cette température de recuit [127] montrée aussi par diffraction de rayons X.

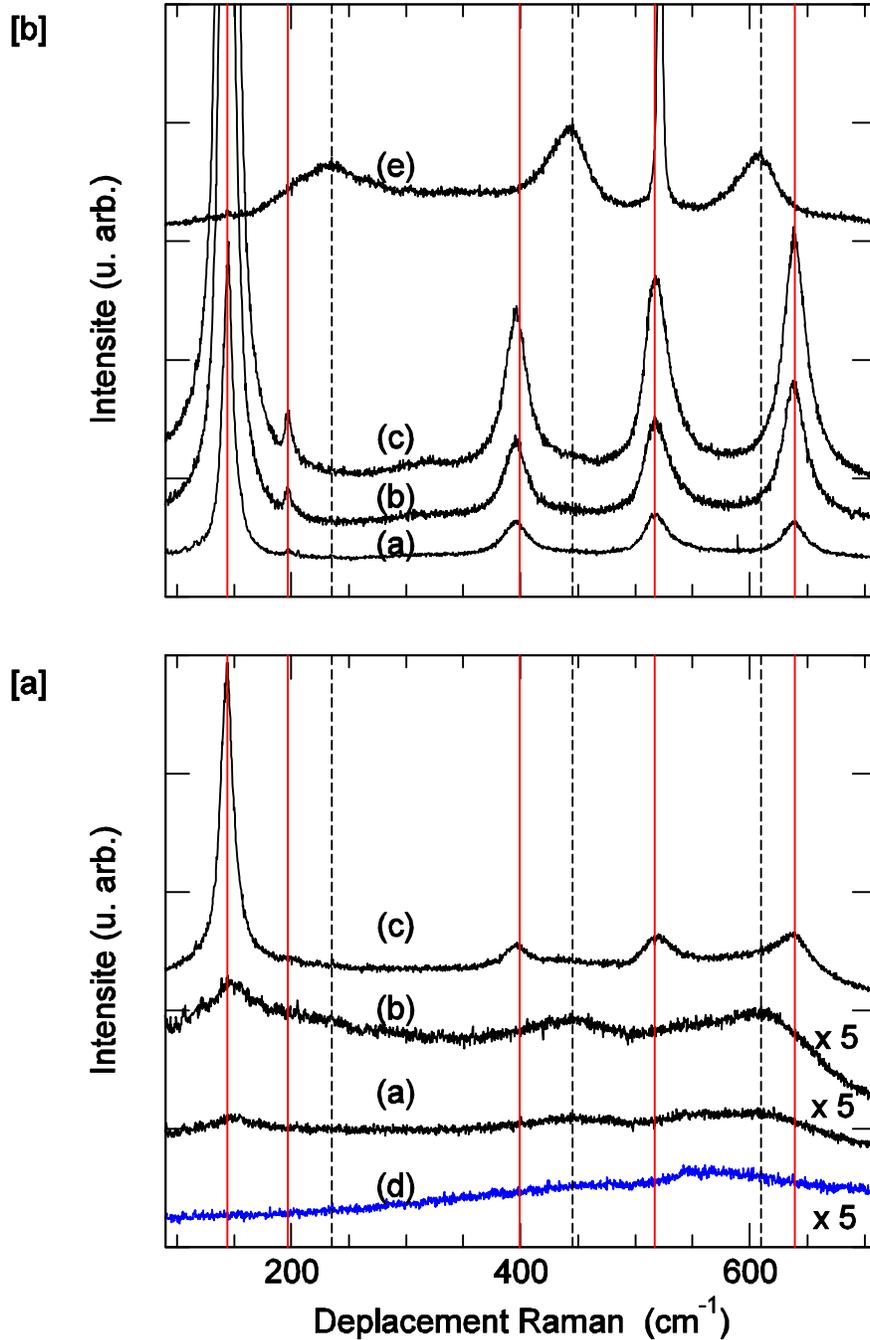


figure 3-14 : [a] spectres Raman des films de TiO₂ sans traitement de recuit, déposés sur des de substrat de verre (a,b,c). Temps de dépôt: (a) 15 min, (b) 30 min, (c) 60 min. Le spectre du substrat de verre (d) a été ajouté pour comparaison.

[b] spectres Raman des films de TiO₂ après recuit à 450 °C pour les films déposés sur des substrats de verre (a,b,c,) et à 900 °C pour le film déposé sur silicium (e). Temps de dépôt: (a) 15 min, (b) 30 min, (c) 60 min.

3.7. Conclusions

Dans ce chapitre les résultats de l'ensemble des caractérisations physicochimiques réalisées sur les couches minces de TiO₂ élaborées par pulvérisation réactive magnétron sur des substrats de verre et de silicium ont été présentés. L'influence de la durée du temps de dépôt et de la température d'un traitement de recuit postérieur sur les caractéristiques structurales et chimiques des couches minces de TiO₂ a été plus particulièrement étudiée.

Il a ainsi été montré qu'il était possible d'obtenir des couches de quelques centaines de nanomètres d'épaisseur, exemptes d'impuretés et stoechiométriques.

De plus, les caractérisations structurales menées à la fois par diffraction de rayons-X et par spectroscopie micro-Raman et dont les résultats sont résumés dans le tableau 3-3 ont permis de montrer que la structure de ces couches était très dépendante du choix des conditions de croissance : il est ainsi possible de choisir le temps de dépôt et la température de recuit de la couche pour obtenir un film mince de dioxyde de titane amorphe ou de structure anatase ou rutile. Ceci est extrêmement important car cela permet d'optimiser la structure en fonction des applications envisagées pour ces couches.

t _d (min)	T _r (°C)	Epaisseur de la couche (nm)	Structure cristalline
15	-	-	amorphe
15	450	-	anatase
20	-	175	amorphe
30	-	284	amorphe, anatase ⁽¹⁾ , rutile ⁽¹⁾
30	450	-	anatase, rutile ⁽²⁾
40	-	370	-
50	-	420	-
60	-	510	amorphe, anatase, rutile ⁽²⁾
60	450	-	anatase, rutile ⁽²⁾
60	900	-	rutile
(1) phase mal cristallisée, (2) phase cristalline minoritaire			

tableau 3-3 : épaisseurs des films et phases détectées en fonction du temps de dépôt, t_d, et de la température de recuit, T_r.

Chapitre 4

Études complémentaires

Cette partie récapitule quelques études complémentaires dont le but a été soit d'optimiser les conditions de dépôt de films de TiO_2 sur des substrats de verre ordinaire, utilisés dans la réalisation des films étudiés dans le chapitre 3, soit d'explorer l'influence de la nature du substrat sur les propriétés des films ou de modifier leurs propriétés par l'introduction de dopants.

Ainsi, dans un premier temps, nous aborderons l'étude de l'influence de la pression partielle d'oxygène dans l'enceinte d'élaboration sur les propriétés physico-chimiques des films. Il faut noter que ces résultats ont conduit au choix de la gamme de pressions partielles utilisées pour l'élaboration des films présentés dans la partie 3 de ce mémoire. Puis, l'influence du type de substrat a été étudiée par la réalisation de dépôts sur des substrats ITO (mélange d'oxydes d'Indium et d'étain) particulièrement intéressants pour des applications électrochimiques. Enfin, la possibilité de doper les films de TiO_2 par des ions cobalt, intéressants pour leurs propriétés ferromagnétiques et pour les propriétés photocatalytiques des films, a été explorée.

4.1. Influence de la pression partielle d'oxygène

La pression partielle d'oxygène [85,100-102] dans l'enceinte est un paramètre de grande importance lors de l'élaboration de films de TiO_2 par pulvérisation magnétron DC d'une cible en titane. Il faut souligner que l'utilisation d'une pression partielle d'oxygène trop élevée peut représenter un risque important. Au contraire, avec une faible pression partielle d'oxygène, plus sécuritaire, on peut attendre à priori une forte diminution de la vitesse de croissance du dépôt. Pour étudier l'influence de la pression partielle d'oxygène sur les propriétés des films déposés sur des substrats de verre ordinaire, des dépôts ont été réalisés pour des valeurs de la pression partielle de 10, 20, 30 et 40 %. L'état de surface de ces films a été tout d'abord observé au microscope optique, puis la structure de ces films a été étudiée par spectroscopie Raman.

Pour les films élaborés à basse pression partielle d'oxygène, un bon état de surface est en général obtenu (figure 4-1a), tandis que de nombreux défauts, allant même jusqu'à des craquelures, sont souvent visibles à la surface des films obtenus aux pressions les plus élevées (figure 4-1b).

La figure 4-2 montre le spectre Raman des films de TiO₂ déposés sur des substrats de verre avec une pression partielle d'oxygène de 10 % et un temps de dépôt de 30 minutes.

Avant tout traitement thermique, le spectre du film déposé est caractéristique d'une structure désordonnée. On observe en effet une bande très faible et très élargie vers 142 cm⁻¹, position caractéristique de la vibration E_g de la phase anatase de TiO₂ [138]. Puis, vers 600 cm⁻¹, une bande très large qui contient certainement une contribution provenant du substrat de verre.

Le spectre du film recuit 1 heure à 350 °C montre une très forte augmentation du signal Raman qui révèle la cristallisation du film lors du traitement de recuit. Les bandes détectées sont caractéristiques de la phase anatase de TiO₂ parfaitement cristallisée [138]. Aucune contribution associée à la phase rutile n'a été détectée [133].

Pour les films obtenus avec une pression d'oxygène de 40 %, on constate la faible intensité du signal Raman même après les recuits à 350 et 450 °C. La figure 4-3 montre, avant traitement thermique, la formation d'une phase anatase mal cristallisée si on tient compte de l'élargissement de la bande à 142 cm⁻¹. La coexistence de la phase rutile est mise en évidence par des bandes de faible intensité à 450 et 610 cm⁻¹ [133]. Les traitements thermiques améliorent la cristallinité de ces phases, mais l'intensité des bandes augmente relativement peu. L'anatase reste majoritaire, mais la coexistence de rutile est clairement observée pour le film recuit à 450 °C.

Entre ces valeurs extrêmes de pression partielle d'oxygène, des pressions dans le domaine 20 - 30 % [103] permettent d'obtenir des films de TiO₂ de bonne qualité, constitués très majoritairement de la phase anatase après un recuit à 450 °C. Ceci a déterminé le choix de cette gamme de pressions partielles d'oxygène pour l'étude approfondie des films qui fait l'objet de la partie 3 de ce mémoire.

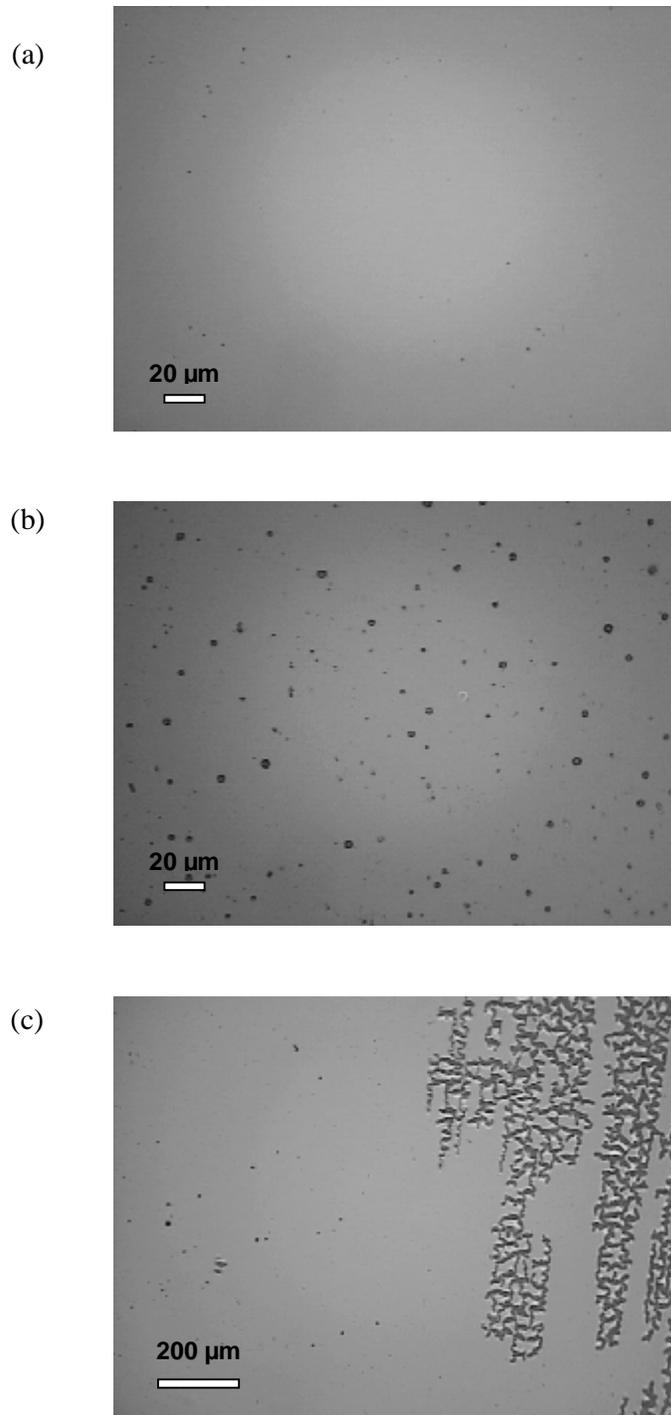


figure 4-1 : observation par microscopie optique de la surface des films de TiO₂ déposés sur des substrat de verre avec une pression partielle d'oxygène de (a) 20 % et (b,c) 40 %. Temps de dépôt : 30 minutes.

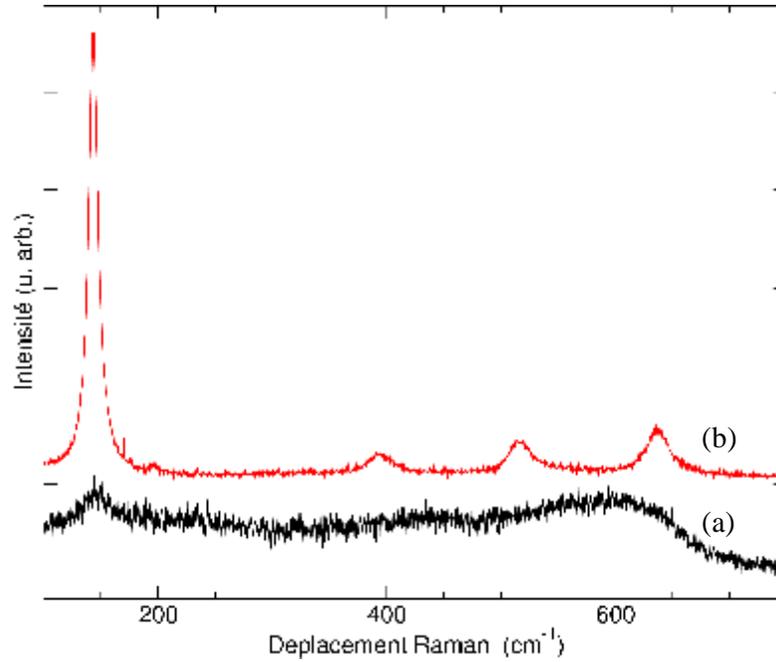


figure 4-2 : spectres Raman des films de TiO_2 déposés sur des substrats de verre avec une pression partielle d'oxygène de 10 % et un temps de dépôt de 30 minutes. (a) film après dépôt (non recuit); (b) film recuit 1 heure à 350 °C.

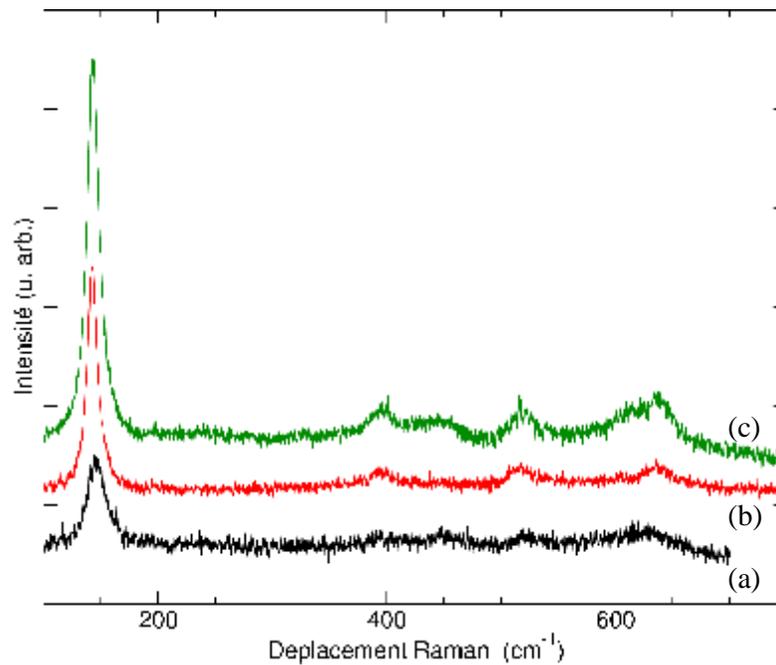


figure 4-3 : spectres Raman des films de TiO_2 déposés sur des substrats de verre avec une pression partielle d'oxygène de 40 % et un temps de dépôt de 30 minutes (a) film après dépôt; (b) film recuit 1 heure à 350 °C; (c) film recuit 1 heure à 450 °C.

4.2. Films de TiO₂ déposés sur des substrats ITO

De nombreuses applications en électronique et/ou en optoélectronique nécessitent l'utilisation de matériaux possédant la caractéristique d'être à la fois conducteurs électriques et transparents dans le domaine du visible (écrans plats, afficheurs à cristaux liquides, cellules solaires...). Ce type d'applications implique, dans la majorité des cas, la mise en œuvre de ces matériaux sous forme de couche mince sur un substrat. Une possibilité est d'utiliser des matériaux dotés d'une large bande interdite (supérieure à 3 eV) et d'une conduction électronique élevée comme la famille des oxydes semiconducteurs à large bande interdite (OTC : oxydes transparents conducteurs) tels que : SnO₂, In₂O₃, ZnO...

Des dépôts d'oxyde d'indium In₂O₃, dopé à l'étain (ITO: Indium Tin Oxide)[140-142], peuvent être obtenus par différentes techniques, pulvérisation cathodique radiofréquence, etc. L'utilisation de ce type de substrats pour le dépôt de films de TiO₂ permet d'envisager des applications en électrochimie. De plus, d'un point de vue fondamental, il est intéressant d'étudier l'influence de la nature du substrat sur les propriétés des films. Dans ce but, des films de TiO₂ ont été déposés sur des substrats commerciaux d'ITO dans les mêmes conditions que celles utilisées pour les dépôts de TiO₂ sur verre ordinaire de silice ou sur silicium étudiés dans la partie 3 de ce mémoire.

Les films obtenus ont été caractérisés par spectroscopie Raman. Les figures 4-4 et 4-5 montrent les spectres Raman obtenus pour des films déposés sur des substrats ITO, et des temps de dépôt de 60 et 90 minutes, respectivement avec une pression partielle d'oxygène égale à 20 %. Dans les deux cas, le spectre des films avant recuit révèle la formation majoritaire d'anatase pas très bien cristallisée, vu la largeur de la bande à 142 cm⁻¹, avec une plus faible proportion de rutile révélée par les bandes à 235, 445 et 610 cm⁻¹.

Après les traitements thermiques à 350 et 450 °C, l'intensité des bandes Raman, notamment d'anatase, augmente et la largeur de bandes se réduit, ce qui montre la cristallisation des films de TiO₂. La coexistence de la phase rutile est toujours révélée par les bandes à 235, 445 et 610 cm⁻¹ qui changent relativement peu. Cette phase est minoritaire par rapport à la phase anatase, mais les bandes Raman indiquent pour ces films une proportion de rutile un peu plus élevée que dans le cas des films déposés sur verre ordinaire ou sur silicium.

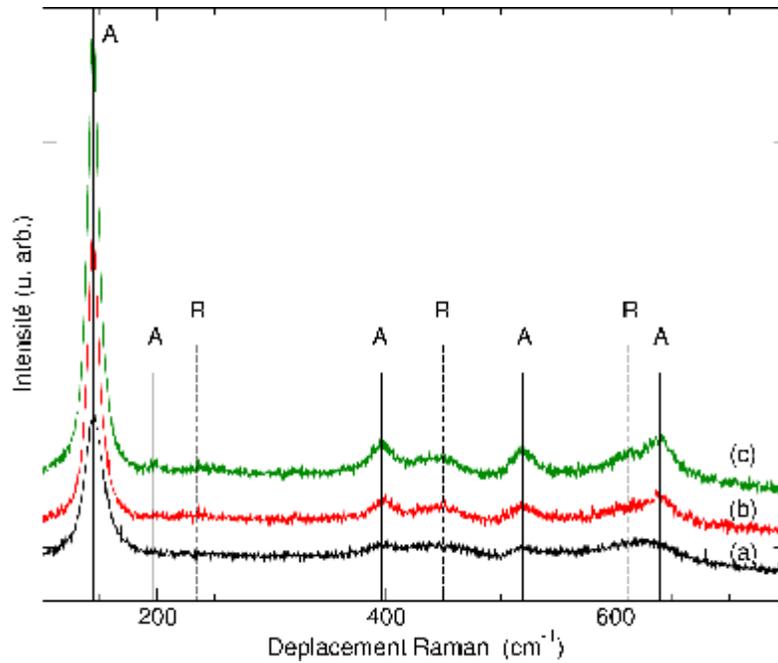


figure 4-4 : spectres Raman des films de TiO_2 déposés sur un substrat ITO pour un temps de dépôt de 60 minutes. (a) film après dépôt; (b) film recuit 1 heure à $350\text{ }^\circ\text{C}$; (c) film recuit 1 heure à $450\text{ }^\circ\text{C}$.

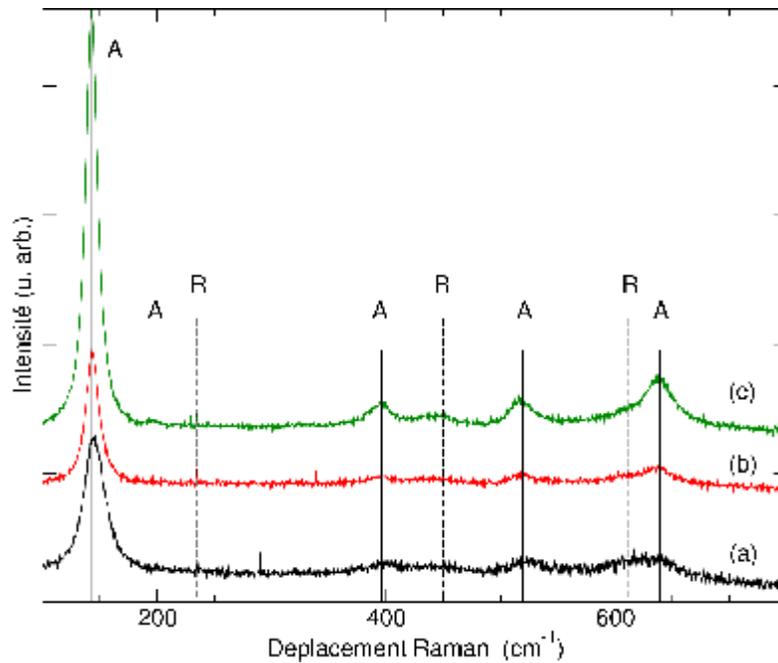


figure 4-5 : spectres Raman des films de TiO_2 déposés sur un substrat ITO pour un temps de dépôt de 90 minutes. (a) film après dépôt; (b) film recuit 1 heure à $350\text{ }^\circ\text{C}$; (c) film recuit 1 heure à $450\text{ }^\circ\text{C}$.

4.3. Films de TiO₂ dopés par des ions cobalt

4.3.1. Motivation et conditions d'élaboration des films

La possibilité de modifier les propriétés des films à base d'oxydes métalliques par l'introduction de dopants a été largement démontrée dans la littérature. Dans le cas particulier du dioxyde de titane, différents types de dopage ont été testés pour modifier les propriétés des films. Il a été montré par exemple que le dopage avec des métaux nobles induit une amélioration de l'activité photocatalytique et photoélectrochimique des films de TiO₂ [143-144]. De même les propriétés optiques sont modifiées par le dopage avec des ions de terres rares permettant des applications dans le domaine des télécommunications. Le dopage avec du cobalt des films de TiO₂ a, quant à lui un grand intérêt grâce à leur ferromagnétisme à température ambiante qui permet d'envisager une utilisation en spintronique [145-147]. D'intéressantes propriétés photocatalytiques dans le domaine visible ont également été soulignées [148-150].

L'élaboration de films minces de TiO₂ dopés au cobalt a été abordée par différentes techniques dans la littérature [151-156]. La possible formation de clusters de cobalt a été objet de controverse entre différents auteurs [145,151]. La possibilité d'élaborer des suspensions colloïdales de nanoparticules de TiO₂ dopés au cobalt sans formation d'oxyde de cobalt ou d'un oxyde mixte a été montrée par [146,155].

Dans ce contexte, nous avons exploré brièvement la possibilité d'obtenir des films de TiO₂ dopés au cobalt par pulvérisation cathodique DC magnétron avec notre dispositif expérimental. Dans ce but un ou deux fils de cobalt métallique ont été placés directement sur la cible de titane afin de permettre la pulvérisation simultanée des deux métaux. La structure des films obtenus a été analysée par spectroscopie Raman. De plus, l'état chimique du cobalt inséré dans les films de TiO₂ a été étudié des spectroscopie de photoémission.

4.3.2. Caractérisations par spectroscopie Raman

Les figures 4-6, 4-7 et 4-8 montrent les spectres Raman des films obtenus avec un et deux fils de cobalt, ainsi que l'effet d'un recuit d'une heure à 450 °C. Avant recuit, le spectre Raman du film obtenu avec un fil de cobalt dans la cible présente des bandes larges centrées à environ 135, 248, 445, et 613 cm⁻¹. Les trois bandes à plus hautes fréquences correspondent

aux bandes de la phase rutile de TiO_2 , peut-être pas très bien cristallisée [133,139,157]. La contribution vers 135 cm^{-1} suggère une phase amorphe. Pour le film obtenu avec deux fils de cobalt, le signal Raman détecté correspond majoritairement au substrat de verre avec une très faible contribution d'une phase amorphe dans le film.

Après recuit, le spectre Raman du film obtenu avec un fil de cobalt présente une nouvelle bande centrée à environ 675 cm^{-1} , peut-être constituée de deux composantes différentes, et un léger affinement des bandes à 445 et 610 cm^{-1} que nous avons associée au TiO_2 rutile dans le spectre du film non recuit. La bande à 675 cm^{-1} pourrait être associée à un oxyde mixte de titane et cobalt. Pour le film obtenu avec deux fils de cobalt, le recuit fait apparaître un spectre Raman similaire à celui du film obtenu avec un fil, mais avec une bande plus intense vers 690 cm^{-1} .

En conclusion, ces premières tentatives d'obtenir des films de TiO_2 dopés au cobalt ont mis en évidence la difficulté de maîtriser le contenu de cobalt incorporé dans les films et d'obtenir une parfaite incorporation du cobalt dans la structure de TiO_2 .

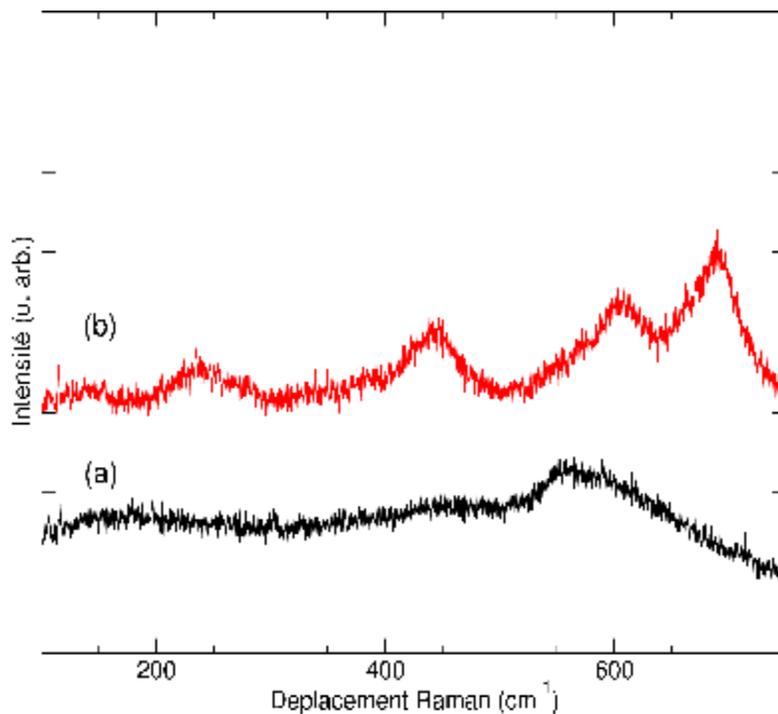


figure 4-6 : spectre Raman des films obtenus avec 1 fil de cobalt dans la cible. Temps de dépôt 30 minutes. (a) film après dépôt; (b) film recuit 1 heure à $450 \text{ }^\circ\text{C}$.

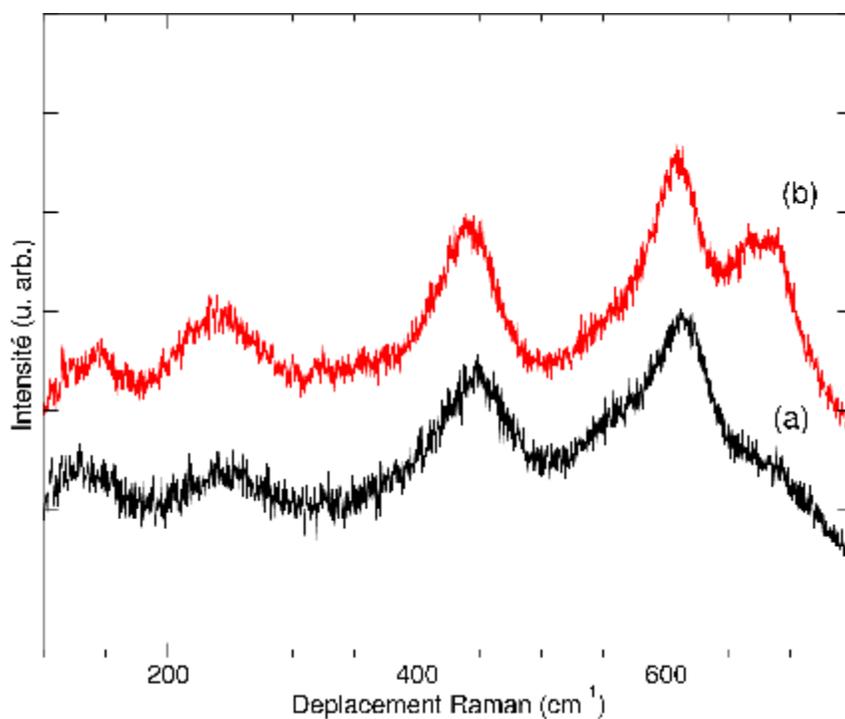


figure 4-7: spectre Raman des films obtenus avec 1 fil de cobalt dans la cible. Temps de dépôt : 30 minutes. (a) Film après dépôt; (b) film recuit 1 heure à 450 °C.

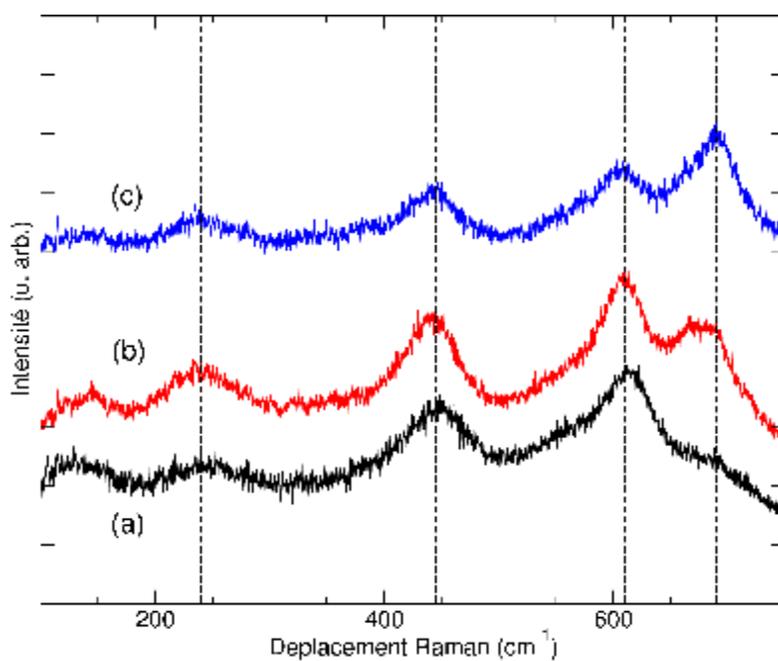


figure 4-8 : spectre Raman des films obtenus avec 1 fil de cobalt (a) non recuit et (b) recuit à 450 °C ; et (c) 2 fils de cobalt après recuit à 450 °C. Temps de dépôt 30 minutes.

4.3.3. Analyses par spectroscopie de photoémission

En plus de la structure cristallographique des films, une information importante à obtenir est l'état chimique du cobalt inséré dans les films de TiO_2 car cela détermine leurs propriétés photocatalytiques. Pour ce faire, des expériences de photoémission ont été réalisées sur trois échantillons (E1, E2 et E3) présentant des concentrations différentes en cobalt.

Les taux de dopage étant faibles, la détection et la caractérisation du cobalt sont délicates. De façon à avoir une sensibilité suffisante les expériences de photoémission ont été réalisées en utilisant le rayonnement synchrotron : au lieu d'exciter les photoélectrons avec les radiations X provenant d'une source à rayons-X classique, des photons issus du rayonnement synchrotron sont utilisés. Ceci permet d'adapter l'énergie des photons au niveau analysé et donc d'augmenter la sensibilité à un élément donné en jouant sur la section efficace des phénomènes. De plus, les sources synchrotrons possèdent une brillance de plusieurs ordres de grandeur supérieure à celle des sources à rayons-X classiques.

Ces expériences ont ainsi été réalisées en utilisant le rayonnement synchrotron d'ISA au Danemark (Institute for Storage Ring Facilities in Aarhus) sur la ligne SX700.

Des études de photoémission de la bande de valence ont tout d'abord été réalisées sur des échantillons référence. En premier lieu, une plaque de cobalt métallique a été préalablement nettoyée sous ultra-vide (UHV) par des cycles de bombardements avec des ions Ar^+ - chauffages à 1000 K et des spectres de photoémission de la bande de valence enregistrés pour une énergie de photons variant de 35 eV à 135 eV. La même procédure a été employée pour caractériser la bande de valence pour une plaque de cobalt préalablement oxydé. Il a été ainsi montré, pour ces deux échantillons, que le signal de valence associé au cobalt était maximal pour des énergies de photons primaires de l'ordre de 110 eV. La bande de valence du dioxyde de titane a par ailleurs été déjà beaucoup étudiée pour différents teneurs en défauts et il est connu que la résonance associée aux états 3d du titane a lieu pour une énergie de photons primaires de 45 eV [158].

Nous avons donc utilisé deux énergies de photons, 45 eV (figure 4-9) et 110 eV (figure 4-10) afin de mettre en évidence les uns ou les autres des états du titane ou du cobalt dans la bande de valence des échantillons dopés. Ces résultats sont présentés sur les figures 4-

9 et 4-10 pour trois échantillons avec différentes concentrations nominales de cobalt. Les bandes de valence de ces couches minces de TiO₂ dopées aux cobalt sont présentées pour les deux énergies de photons primaires choisies : 45 eV (figure 4-9) et 110 eV (figure 4-10). Dans tous les cas, la présence du cobalt se traduit par l'apparition des états situés à des énergies de liaison entre 2 et 3 eV (figures 4-9 et 10).

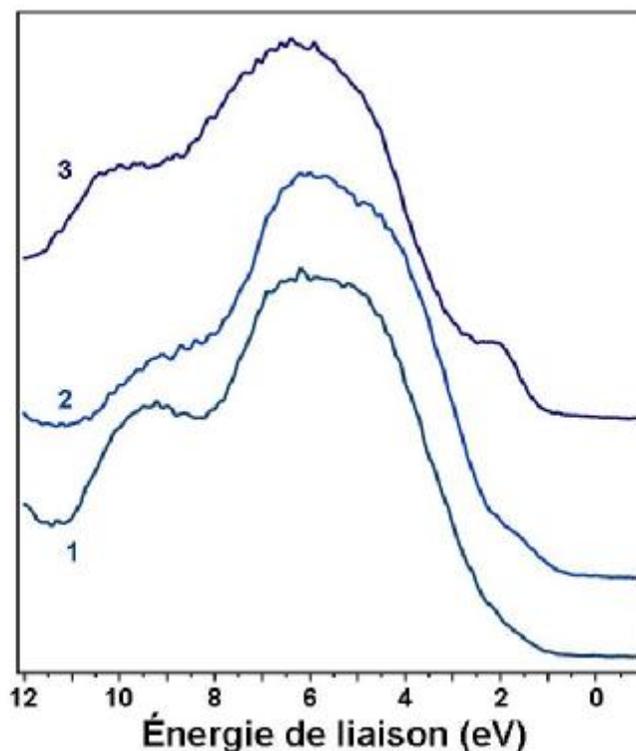


figure 4-9 : spectres de photoémission pour 3 couches minces présentant différentes concentrations en cobalt (énergie des photons : $h\nu = 45$ eV)

Cependant, il apparaît clairement que les états associés à la présence du cobalt apparaissent avec une intensité notablement plus grande pour une énergie de photons primaires de 110 eV (figure 4-10) contrairement, par exemple, à la large bande qui s'étend entre 4 et 8 eV et qui correspond aux orbitales O2p de TiO₂ et qui est maximale pour une énergie de photons de 45 eV (figure 4-9). Aussi, peut-on attribuer les états apparus du fait de la présence du cobalt à des électrons portés directement par cet élément et non pas à des électrons transférés sur des atomes de titane.

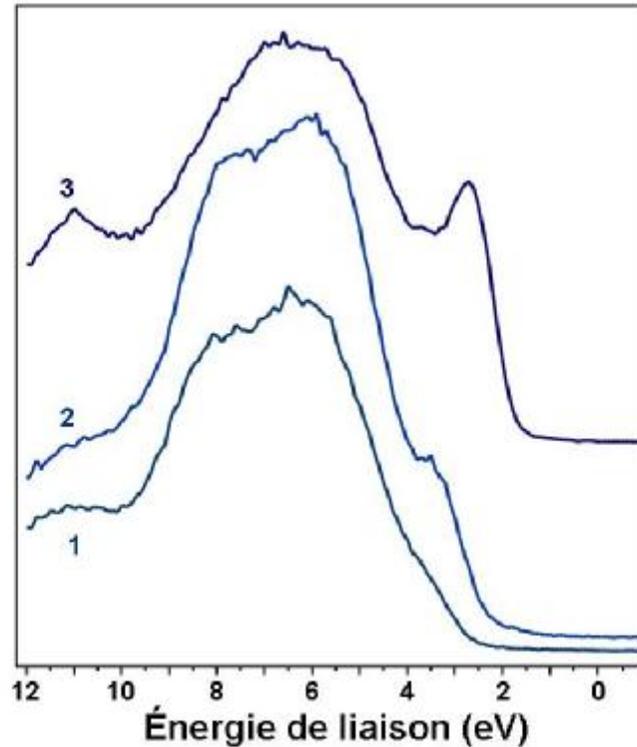


figure 4-10 : spectres de photoémission pour 3 couches minces présentant différentes concentrations en cobalt (énergie des photons : $h\nu = 110$ eV)

Ces études qui permettent d'augmenter relativement les signaux provenant des atomes de cobalt par rapport à ceux provenant du titane montrent donc qu'aucune interaction n'intervient entre le cobalt et TiO_2 .

Par contre, si on s'intéresse à des couches de TiO_2 dopées par du cobalt et déposées sur substrat silicium ayant subi un traitement thermique à 450 °C (figure 4-11), un pic apparaît vers $0,5$ eV et présente une forte résonance pour une énergie de photons de 45 eV [158]. Les états associés à ce pic ne sont donc pas des états du cobalt mais des états du titane. Lors du traitement thermique, un transfert électronique est manifestement intervenu entre le cobalt et le dioxyde de titane.

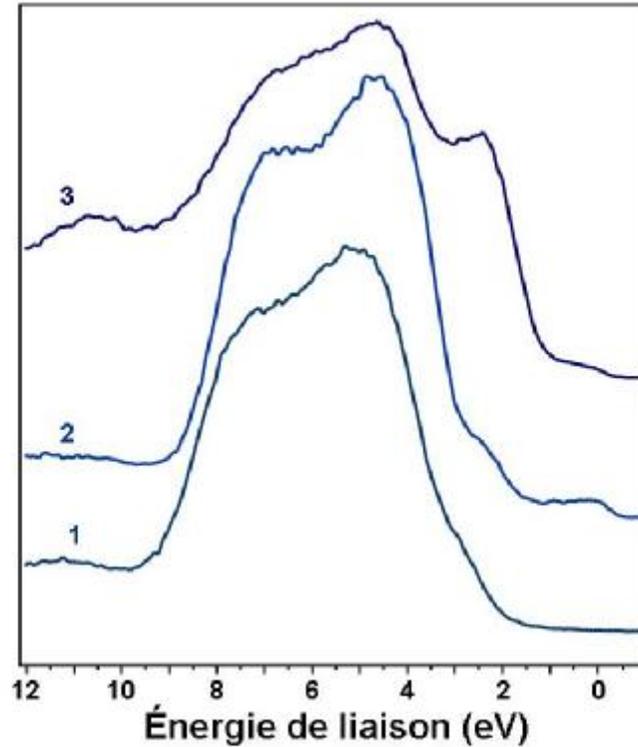


figure 4-11 : spectres de photoémission pour 3 couches minces présentant différentes concentrations en cobalt ayant subi un recuit à 450 °C (énergie des photons : $h\nu = 110$ eV).

Même si de nombreuses expériences complémentaires seraient nécessaires afin d'obtenir l'ensemble des propriétés structurales et chimiques de ces couches de dioxyde de titane dopées par du cobalt, les résultats obtenus à la fois par spectroscopie micro Raman et par photoémission ont permis de montrer qu'il était possible, en utilisant la technique de pulvérisation cathodique magnétron de modifier des films de dioxyde de titane en y insérant du cobalt. En outre, la présence du cobalt induit, même en l'absence de traitement thermique ultérieur, l'apparition d'états dans le gap de TiO_2 . Ceci laisse espérer l'obtention de couches spécialement adaptées à certaines applications notamment photocatalytiques.

4.4. Conclusions

Trois études complémentaires de celle présentée dans le chapitre 3 de ce mémoire ont été présentées dans celui-ci. Tout d'abord, l'influence de la pression partielle d'oxygène dans l'enceinte d'élaboration sur les propriétés physico-chimiques des films de TiO_2 a été étudiée dans la gamme de pressions partielles 10 – 40 % de la pression totale. Cette étude a montré le domaine 20 - 30 % comme celui permettant d'obtenir des films de TiO_2 de bonne qualité, constitués très majoritairement de la phase anatase après un recuit à 450 °C. En conséquence, la pression partielle d'oxygène a été fixée à 20 % pour tous les films destinés à l'étude physico-chimique et structurale approfondie qui fait l'objet du chapitre 3 de ce mémoire.

Puis, nous avons montré la possibilité de déposer des films de TiO_2 sur des substrats commerciaux de verre ITO avec des conditions d'élaboration et des propriétés similaires à celles des films déposés sur des substrats de verre et de silicium étudiés dans le chapitre 3.

En fin, nous avons montré la possibilité d'obtenir de films de TiO_2 dopés par du cobalt en utilisant la technique de pulvérisation cathodique magnétron. Les résultats obtenus à la fois par spectroscopies micro-Raman et de photoémission ont permis de montrer qu'il était possible, en utilisant la technique de pulvérisation cathodique magnétron de modifier des films de dioxyde de titane en y insérant du cobalt. Ceci laisse espérer l'obtention de couches spécialement adaptées à certaines applications notamment photocatalytiques.

Sommaire

Conclusion générale	107
---------------------------	-----

Conclusion générale

Le dioxyde de titane est actuellement un matériau de choix pour de nombreuses applications, particulièrement dans le domaine de la photocatalyse. Ce travail a été consacré à l'élaboration de couches minces de TiO_2 et à leur caractérisation structurale et physicochimique. Le but était d'obtenir des dépôts de TiO_2 de structure cristalline contrôlée pouvant être utilisés ultérieurement pour des applications en photocatalyse comme la dépollution des eaux usées, etc.

La pulvérisation cathodique réactive DC magnétron est un procédé largement utilisé dans la recherche, mais aussi dans l'industrie, pour l'élaboration de couches minces et revêtements. Le Laboratoire de Céramiques de l'Université Mentouri de Constantine est équipé d'un dispositif expérimental de ce type qui a permis d'élaborer les films minces objets de cette étude.

L'étude morphologique, structurale et physico-chimique de ces couches a été réalisée à l'Institut Carnot de Bourgogne (ICB) de l'Université de Bourgogne (France). Différentes techniques de caractérisation, adaptées à l'étude de couches minces de quelques centaines de nanomètres d'épaisseur, ont été employées. En particulier, la morphologie des films a été observée par microscopie électronique à balayage (MEB). La diffraction des rayons X sous faible angle d'incidence et la spectroscopie micro-Raman ont permis d'étudier la cristallinité des films et les modifications de la structure cristalline induites par les traitements de recuit. La composition chimique et la stœchiométrie du dioxyde de titane ont été analysées par microsonde électronique EDS, spectroscopie de photoélectrons (XPS) et spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS). L'épaisseur des films a été estimée par ellipsométrie spectroscopique pour différents temps de dépôt.

Le premier objectif de ce travail était donc de maîtriser la technique PVD pour l'obtention de couches minces de TiO_2 . Ainsi, la première étape accomplie a été l'optimisation des paramètres expérimentaux comme la pression totale du mélange argon-oxygène, la pression partielle d'oxygène dans l'enceinte, le temps de dépôt et la puissance

électrique nécessaire à l'allumage du plasma. En particulier, pour une pression totale dans l'enceinte de 10^{-2} mbar, la pression partielle d'oxygène optimale a été déterminée comme étant égale à environ 20 % de la pression totale. Il a en effet été montré que, dans ces conditions, des films homogènes de TiO_2 sont obtenus, aussi bien sur des substrats de verre sodocalcique que de silicium, avec une vitesse de dépôt d'environ $8,5 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$.

Les films ainsi élaborés ont été soumis à des traitements thermiques de recuit à l'air à différentes températures, allant de 350 à 550 °C pour les films déposés sur des substrats de verre et jusqu'à 900 °C dans le cas des substrats de silicium. Le but était de modifier la structure cristalline des films pour obtenir des couches minces de TiO_2 dans toute sa gamme de structures cristallines.

L'ensemble des résultats de caractérisation physicochimique a permis de montrer que, les deux paramètres, temps de dépôt et température de recuit étaient déterminants pour le contrôle de la structure cristalline des films de TiO_2 . Leur influence sur les propriétés des films déposés sur des substrats de verre et de silicium a alors été étudiée en détail.

Il a été trouvé qu'avant tout traitement de recuit, les couches de TiO_2 déposées sont majoritairement amorphes, et ce, quel que soit le substrat. L'augmentation du temps de dépôt induit une augmentation progressive de la cristallinité des films, mise clairement en évidence par spectroscopie micro-Raman et par diffraction de rayons X. Ainsi, pour des temps de dépôt supérieurs à environ 30 min, on a constaté la coexistence de la phase amorphe, majoritaire, avec les phases cristallines anatase et rutile de TiO_2 . L'augmentation du temps de dépôt de 30 à 60 min induit la croissance de la phase anatase, tandis que la phase rutile reste très minoritaire.

Les traitements thermiques ultérieurs induisent non seulement une augmentation de la taille des grains, observée par MEB, mais aussi une modification de la cristallinité des films.

Un recuit d'une heure à une température de 450 °C induit ainsi la cristallisation totale de la phase amorphe de TiO_2 dans la phase anatase. La présence de rutile est pratiquement négligeable dans ces films. Il faut augmenter fortement la température de recuit pour provoquer la conversion totale de la phase anatase en phase rutile. Ceci a été observé pour des films déposés sur des substrats de silicium soumis à un traitement de recuit à 900 °C.

On peut donc conclure qu'il est possible de contrôler la cristallinité des films de TiO_2 par l'action des deux paramètres, le temps de dépôt et la température de recuit. Ce résultat qui permet de faire varier les proportions relatives des phases amorphe, anatase et rutile dans les

films en fixant précisément leurs conditions d'élaboration est extrêmement important pour les applications envisagées pour ces couches minces.

Nous avons montré également la possibilité de déposer des films de TiO_2 sur des substrats commerciaux de verre ITO avec des conditions d'élaboration similaires à celles des films déposés sur des substrats de verre et de silicium. Les propriétés physicochimiques des couches minces obtenues sur ITO sont les mêmes que celles des couches réalisées sur les autres substrats dans les mêmes conditions. Ceci est important car l'utilisation de ce type de substrats pour le dépôt de films de TiO_2 permet d'envisager des applications en électrochimie puisque ITO est un matériau à la fois conducteur électrique et transparent dans le domaine du visible.

Enfin, nous avons montré la possibilité d'obtenir de films de TiO_2 dopés par du cobalt en utilisant la technique de pulvérisation cathodique magnétron. Les résultats obtenus à la fois par spectroscopies micro-Raman et de photoémission ont permis de montrer qu'il était possible de modifier des films de dioxyde de titane en y insérant du cobalt. Ceci laisse espérer l'obtention de couches spécialement adaptées à certaines applications notamment photocatalytiques.

En conclusion, la maîtrise de ~~la structure cristalline des films de TiO_2 atteinte dans ce travail est un atout fondamental pour envisager ensuite l'application de ces films dans des applications photocatalytiques.~~

Sommaire

Conclusion générale 107

Annexes

Bibliographie générale

- [1] Fabien Baillon, Procédé de synthèse du dioxyde de titane : analyse et modélisation des solutions titane-sulfate ; Influence des ultrasons sur la précipitation, thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris, 2002.
- [2] Chun Li, Bin Liang, Ling-hong Guo, *Hydrometallurgy* 89 (2007) 1-10.
- [3] Mark C. Barnes, Sunil Kumar, Len Green, Nong-Moon Hwang, Andrea R. Gerson, *Surf. Coat. Technol.* 190 (2005) 321-330.
- [4] R. J. G. Clark, "The chemistry of titanium and vanadium", Elsevier, New York, 1968, p 266.
- [5] M. Horn, C. F. Schwerdtfeger, P. E. Meagher, *Z. Kristallogr* 136 (1972) 273.
- [6] L. Forro, O. Chauvet, D. Emin, *J. Appl. Phys.* 75 (1994) 63.
- [7] R. Sanjinés, H. Tang, H. Berger, F. Gozzo, G. Margaritondo, F. Lévy, *J. Appl. Phys.* 75 (1994) 2945.
- [8] J. R. de Vore, *J. Amer. Opt. Soc.* 41 (1951) 416.
- [9] A. Von Hippel, J. Kalnajs, W. B. Westphal, *J. Phys. Chem. Solids* 23 (1962) 779-796.
- [10] T. A. Saaki, T. Soga, *Physica B* 111 (1981) 304.
- [11] S. C. Abraham, J. L. Bernstein, *J. Chem. Phys.* 55 (1971) 3206.
- [12] L. B. Lin, S. D. Mo, D. L. Lin, *J. Phys. Chem. Solids* 54 (1993) 907-912.
- [13] L. Pauling, J. H. Sturdivant, *Z. Kristallogr.* 68 (1928) 239.
- [14] D. W. Hewak, J. H. Lit, *Can. J. Phys.* 66 (1988) 861.
- [15] Ya-Qi Hou, Da-Ming Zhuang, Gong Zhang, Ming Zhao, Min-Sheng Wu, *Applied Surface Science* 218 (2003) 97-105.
- [16] P. Babelon, Obtention de couches minces à base de titane par les techniques sol-gel et MOCVD, thèse de doctorat, Université de Bourgogne, 1997.
- [17] C. J. Taylor, D. C. Gilmer, D. G. Colombo, G. D. Wilk, S. A. Campbell, J. Roberts, W. L. Gladfelter, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) pp. 5220–5229.
- [18] François Fabreguette , Caractérisation de couches minces et de multicouches nanométriques à base d'oxyde de titane élaborées par LP-MOCVD, thèse de doctorat, Université de Bourgogne, 2000.
- [19] P. Pascal, "Nouveau traité de chimie minérale", Tome IX, Masson, 1963.
- [20] I. Lee Burtrand, Xinyu Wang, Radhika Bhave, Michael Hu, *Materials Letters* 60 (2006) 1179-1183.

- [21] Dongsun Yoo, Ilgon Kim, Sangsoo Kim, Chang Hie Hahn, Changyu Lee, Seongjin Cho, *Applied Surface Science* 253 (2007) 3888–3892
- [22] A. Di Paola, M. Addamo, M. Bellardita, E. Cazzanelli, L. Palmisano, *Thin Solid Films* 515 (2007) 3527-3529.
- [23] K. Tiefenthaller, V. Briguet, E. Buser, *Proc. Soc. Photo. Opt. Instrum. Eng.* 401 (1983) 165.
- [24] P. P. Hermann, D. Wildmann, *IEEE J. Quant. Electron.* QE-19 (1983) 1735.
- [25] M. Bathat, J. Mugnier, C. Bovier, J. Serughetti, J. Mugnier, L. Lou, *Mater. Chem. Phys.* 32 (1992) 203-206.
- [26] J. Szczyrbowski, G. Bräuer, M. Ruske, H. Schilling, A. Zmelty, *Thin solid films* 351 (1999) 254-259.
- [27] J. Szczyrbowski, G. Bräuer, M. Ruske, J. Bartella, J. Schroeder, A. Zmelty, *Surf. Coat. Technol.* 112 (1999) 261-266.
- [28] B.H. Chen, J. M. White, *J. Phys. Chem.* 86 (1982) 3534-3541.
- [29] J. F. Marucco, B. Poumellec, J. Gautron, P. Lemasson, *J. Phys. Chem. Solids* 46 (1985) 709-717.
- [30] W. Göpel, J. A. Anderson, D. Frankel, M. Jaehnig, K. Phillips, J. A. Schäfer, G. Rocker, *Surf. Sci.* 139 (1984) 333-346.
- [31] R. C. Weast, M. J. Astle, "CRC Handbook of Chemistry and Physics", CRC Press, Boca-Raton, Florida, 63^{ème} édition (1982/1983).
- [32] Wenli Yang, Colin A. Wolden, *Thin Solid Films* 515 (2006) 1708 -1713.
- [33] Hervé Nusbaumer, *Alternative redox systems for the dye-sensitized solar cell*, thèse de doctorat, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2004.
- [34] J.L. Lucas Vaz, A. Boussaoud, Y. Ait Ichou, M. Petit-Ramel, *Analisis* 26 (1998) 83-87.
- [35] J. P. Percherancier, R. Chapelon, B. Pouyet, *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.* 87 (1995) 261-266.
- [36] L. Amalric, C. Guillard, P. Pichat, *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.* 85 (1995) 257-262.
- [37] H. R. Eisenhauer, *Water Research* 5 (1971) 467-473.
- [38] N. Serpone, G. Sauve, R. Koch, H. Tahiri, P. Pichat, P. Piccinini, E. Pelizzetti, H. Hidaka, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 94 (1996) 191-203.
- [39] A. P. Davis, C. P. Huang, *Water Research* 25 (1991) 1273-1278.

- [40] M. Muneer, S. Das, V. B. Manilal, A. Haridas, J. Photochem. Photobiol., A: Chem. 63 (1992) 107-114.
- [41] A. Mills, P. Sawunyama, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 84 (1994) 305-309.
- [42] H. Y. Chen, O. Zabraa, M. Bouchy, F. Thomas, J. Y. Bottero, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 85 (1995) 179-186.
- [43] K. Hustert, R. G. Zepp, Chemosphere 24 (1992) 335-341.
- [44] D. F. Ollis, E. Pelizetti, N. Serpone, Environmental Sci. Tech. 25 (1991) 1522-1529.
- [45] K. Chiang, R. Amal, T. Tran, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 193 (2003) 285-297.
- [46] P. K. D. Duleepa, P. Pitigala, M. K. Indika Senevirathna, V. P. Susira Perera, Kirthi Tennakone, Comptes Rendus Chimie 9 (2006) 605-610.
- [47] B. O' Regan, M. Grätzel, Nature 353 (1991) 737-740.
- [48] Youl-Moon Sung, Hee-Je Kim, Thin Solid Films, 515 (2007) 4996-4999.
- [49] K. Deb Satyen, Solar Energy Materials & Solar Cells 88 (2005) 1-10.
- [50] J. Bisquert, D. Cahen, G. Hodes, S. Rühle, A. Zaban, Journal of Physical Chemistry B 108 (2004) 8106-8118.
- [51] J. Bisquert, A. Zaban, P. Salvador, Journal of Physical Chemistry B 106 (2002) 8774-8782.
- [52] K. K. Saini, Sunil Dutta Sharma, Chanderkant, Meenakshi Kar, Davinder Singh, C. P. Sharma, Journal of Non-Crystalline Solids 353 (2007) 2469-2473.
- [53] Hyun-Wook Ryu, Jin-Seong Park, Kwang-Joon Hong, Kyu-Seog Hwang, Bo-An Kang, Jeong-Sun Oh, Surf. Coat. Technol. 173 (2003) 19-23.
- [54] N. Ozer, F. Tepehan, N. Bozkurt, Thin Solid Films 219 (1992) 193-198.
- [55] B. Roy, J.D. Perkins, T. Kaydanova, D.L. Young, M. Taylor, A. Miedaner, C. Curtis, H.-J. Kleebe, D.W. Readey, D.S. Ginley, Thin Solid Films 516 (2008) 4093-4101.
- [56] N. N. Dinh, N. Th. T. Oanh, P. D. Long, M. C. Bernard, A. Hugot-Le Goff, Thin Solid Films 423 (2003) 70-76.
- [57] Gang Zou, Xian You, Pingsheng He, Materials Letters 62 (2008) 1785-1788.
- [58] M. S. Bhuiyan, M. Paranthaman, K. Salama, Supercond. Sci. Technol. 19 (2006) R1.
- [59] J. N. Hart, D. Menzies, Yi-Bing Cheng, G. P. Simon, L. Spiccia, Comptes Rendus Chimie 9 (2006) 622-626
- [60] B. Sorli, J. Podlecki, P. Combette, R. Arinero, F. Pascal-Delannoy, A. Giani, Journal of Crystal Growth 304 (2007) 383-387.

- [61] Changhoon Lee, Hanshin Choi, Changee Lee, Hyungjun Kim, Surf. Coat. Technol. 173 (2007) 192-200.
- [62] L. C. Sun, P. Hou, Thin Solid Films 455/456 (2004) 525-529.
- [63] Jérôme Guillot, Couches minces d'oxy-nitru de titane : la réactivité comme moyen original de caractérisation physico- chimique, thèse de doctorat, Université de Bourgogne, 2002.
- [64] Aude Brevet, Les premiers instants de la croissance de films minces d'oxydes métalliques par MOCVD : caractérisation physico-chimique de l'interface film/substrat, thèse de doctorat, Université de Bourgogne, 2006.
- [65] Hervé Hidalgo, Dépôt chimique en phase vapeur de couches minces d'alumine dans une post-décharge micro-onde, thèse de doctorat, Université de Limoges, 2003.
- [66] J. Müller, M. Schierling, E. Zimmermann, D. Neuschütz , Surf. Coat. Technol. 120-121 (1999) 16-21
- [67] Simon Springer, Free carriers in nanocrystalline titanium dioxide thin films, thèse de doctorat, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2004.
- [68] Florent Goldberg, Fabrication de couches minces à mémoire de forme et effets de l'irradiation ionique, thèse de doctorat, Université Laval, Mars 1998.
- [69] R. F. Bunshah, Deposition technologies for films and coatings: developments and applications. 1st ed., Noyes Publications, Park Ridge, 1982.
- [70] R. A. Häfer, Oberflächen- und Dünnschicht-Technologie. 1st ed., Springer-Verlag, Berlin, 1987.
- [71] D. L. Smith, Thin-film deposition: principles and practice, International ed., McGraw-Hill Inc., 1995.
- [72] M. C. Barnes, A. R. Gerson, S. Kumar, Nong-Moon Hwang, Thin Solid Films 446 (2004) 29-36.
- [73] S. J. Nadel, P. Greene, Thin Solid Films 392 (2001) 174-183.
- [74] P. Zeman, S. Takabayashi, Thin Solid Films 433 (2003) 57-62.
- [75] P. Sigmund, Theory of sputtering, Phys. Rev. 184 (1969) 383
- [76] A. Billard, F. Perry, Pulvérisation cathodique magnétron, Techniques de l'ingénieur, 2005
- [77] S. Agouram, Comparaison de dépôts par PVD de couches minces de CrxNy et CrxNyOz en présence d'azote et d'air, mémoire de DEA, Laboratoire d'analyses par réactions nucléaires (LARN) Namur, juillet 2001
- [78] Z. Wroński, Vacuum 63 (2001) 535-539

- [79] M. Ohring, *Materials Science of Thin Films (Second Edition)*, 2002, Pages 145-202.
- [80] R.J. Seeböck, *Surface and Coatings Technology* 116–119 (1999) 564–567
- [81] B. Lesiak, J. Zemek, P. Jiricek, *Applied Surface Science* 252 (2006) 2741–2746
- [82] S.M. Lee, Y.S. Seo, J.K. Lee, *Computer Physics Communications* 177 (2007) 132
- [83] E.E. Granda-Gutiérrez, R. López-Callejas, R. Peña-Eguiluz, J.S. Benítez-Read, J.O. Pacheco-Sotelo, R. Valencia A., A. Mercado-Cabrera, S.R. Barocio, *Surface and Coatings Technology* 201 (2007) 5454–5457.
- [84] Y. Nunes, A. Wemans, P.R. Gordo, M. Ribau Teixeira, M.J.P. Maneira, *Vacuum* 81 (2007) 1511–1514.
- [85] V. Vancoppenolle, P. Y. Jouan, M. Wautelet, J. P. Dauchot, M. Hecq, *Surface and Coatings Technology* 116-119 (1999) 933-937.
- [86] G. Buylea, W. De Bosscher, D. Depla, K. Eufinger, J. Haemers, R. De Gryse, *Vacuum* 70 (2003) 29–35.
- [87] B. Kułakowska-Pawlak, J. Walkowicz, *Surface & Coatings Technology* 201 (2006) 3571–3576
- [88] F. Abélès, *Recherche sur la propagation des ondes électromagnétiques sinusoïdales dans les milieux stratifiés. Applications aux couches minces. Annales de Physique*, 1950, Vol.5, p596-706.
- [89] G. E. Jellison Jr., *Thin Solid Films* 234 (1993) 416-422.
- [90] O. Hunderi, *Surface Science* 61 (1976) 515-520.
- [91] F. Lapostolle, A. Billard, J. von Stebut, *Surface and Coatings Technology* 135 (2000) 1-7.
- [92] N. Martin, A.M.E Santo, R. Sanjinés, F. Lévy, *Surface and Coatings Technology* 138 (2001) 77-83.
- [93] J. O'Brien, P.J. Kelly, *Surface and Coatings Technology* 142 -144 (2001) 621-627.
- [94] Li-jian Meng, M. Andritschky, M. P. dos Santos, *Applied Surface Science* 65-66 (1993) 235-239
- [95] Arturo I. Martínez, Dwight R. Acosta, Alcides A. López, *J. Phys.: Condens. Matter* 16 (2004) S2335-S2344.
- [96] C.J. Tavares, J. Vieira, L. Rebouta, G. Hungerford, P. Coutinho, V. Teixeira, J.O. Carneiro, A.J. Fernandes, *Materials Science and Engineering B* 138 (2007) 139–143
- [97] Le Chen, Michael E. Graham, Gonghu Li, Kimberly A. Gray, *Thin Solid Films* 515 (2006) 1176–1181.
- [98] Kee-Rong Wu, Ting-Pin Cho, *Applied Catalysis B: Environmental* 80 (2008) 313–320

- [99] B. Karunakaran, Kyunghae Kim, D. Mangalaraj, Junsin Yi, S. Velumani, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 88 (2005) 199–208
- [100] Sung-Hwa Kim, Chang Kwon Hwangbo, *Thin Solid Films* 475 (2005) 155–159.
- [101] Baoshun Liua, Xiujian Zhao, Qingnan Zhao, Chunling Li, Xin He, *Materials Chemistry and Physics* 90 (2005) 207–212.
- [102] J. Šícha, J. Musil, M. Meissner, R. Čerstvý, *Applied Surface Science* 254 (2008) 3793–3800.
- [103] Seon-Hwa Kim, Yong-Lak Choi, Yo-Seung Song, Deuk Yong Lee, Se-Jong Lee, *Materials Letters* 57 (2002) 343–348.
- [104] Makiko Yamagishi, Sina Kuriki, P.K. Song, Yuzo Shigesato, *Thin Solid Films* 442 (2003) 227–231.
- [105] Satoshi Takeda, Susumu Suzuki, Hidefumi Odaka, Hideo Hosono, *Thin Solid Films* 392 (2001) 338–344.
- [106] Wenjie Zhang, Ying Li, Shenglong Zhu, Fuhui Wang, *Surface and Coatings Technology* 182 (2004) 192–198.
- [107] Chen Yang, Huiqing Fan, Yingxue Xi, Jin Chen, Zhuo Li, *Applied Surface Science* 254 (2008) 2685–2689.
- [108] I.N. Kuznetsova, V. Blaskov, L. Znaidi, *Materials Science and Engineering B* 137 (2007) 31–39
- [109] Q. Ye, P.Y. Liu, Z.F. Tang, L. Zhai, *Vacuum* 81 (2007) 627–631.
- [110] O. Zywitzki, T. Modes, H. Sahn, P. Frach, K. Goedicke, D. Glöß, *Surface and Coatings Technology* 180–181 (2004) 538–543
- [111] R. Wasielewski, J. Domaradzki, D. Wojcieszak, D. Kaczmarek, A. Borkowska, E.L. Prociow, A. Ciszewski, *Applied Surface Science* 254 (2008) 4396–4400.
- [112] Sang-Hun Jeong, Jae-Keun Kim, Bong-Soo Kim, Seok-Ho Shim, Byung-Teak Lee, *Vacuum* 76 (2004) 507–515.
- [113] Chu-Chi Ting, San-Yuan Chen, Dean-Mo Liu, *Thin Solid Films* 402 (2002) 290–295.
- [114] Cheol Ho Heo, Soon-Bo Lee, Jin-Hyo Boo, *Thin Solid Films* 475 (2005) 183–188.
- [115] H.D. Mansilla, A. Mora, C. Pincheira, M.A. Mondaca, P.D. Marcato, N. Durán, J. Freer, *Applied Catalysis B: Environmental* 76 (2007) 57–63.
- [116] A.M. Tonejc, I. Djerdj, A. Tonejc, *Materials Science and Engineering B* 85 (2001) 55–63.
- [117] K. Eufinger, E.N. Janssen, H. Poelman, R. De Gryse, G.B. Marin, *Thin Solid Films* 515 (2006) 425–429.

- [118] N. Hosaka, T. Sekiya, C. Satoko, S. Kurita, *J. Phys. Soc. Japan* 66 (1997) 877.
- [119] S. Tanemura, L. Miao, P. Jin, K. Kaneko, A. Terai, N. Nabatova-Gabain, *Appl. Surf. Sci.* 212 (2003) 654.
- [120] Teresa M.R. Viseu, M. Isabel C. Ferreira, *Vacuum* 52 (1999) 115-120.
- [121] G.E. Jellison, F.A. Modine, L.A. Boatner, *Opt. Lett.* 22 (1997) 1808.
- [122] B. Hunsche, M. Vergöhl, A. Ritz, *Thin Solid Films* 502 (2006) 188.
- [123] S. Contarini, P.A.W. van der Heide, A.M. Prakash, Larry Kevan, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 125 (2002) 25-33.
- [124] Hisashi Ohsaki, Yuko Tachibana, Akira Mitsui, Toshihisa Kamiyama, Yasuo Hayashi, *Thin Solid Films* 392 (2001) 169-173.
- [125] Masahiko Hiratani, Masaru Kadoshima, Tatsumi Hirano, Yasuhiro Shimamoto, Yuichi Matsui, Toshihide Nabatame, Kazuyoshi Torii, Shinichiro Kimura, *Applied Surface Science* 207 (2003) 13-19.
- [126] S. Petigny, H. Mostefa-Sba, B. Domenichini, E. Lesniewska, A. Steinbrunn, S. Bourgeois, *Surf. Sci.* 410 (1998) 250.
- [127] J. Guillot, F. Fabreguette, L. Imhoff, O. Heintz, M.C. Marco de Lucas, M. Sacilotti, B. Domenichini, S. Bourgeois, *Appl. Surf. Sci.* 177 (2001) 268.
- [128] Mark Dowsett, Annemie Adriaens, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 226 (2004) 38-52.
- [129] A. Brevet, F. Fabreguette, L. Imhoff, M.C. Marco de Lucas, O. Heintz, L. Saviot, M. Sacilotti, S. Bourgeois, *Surface and Coatings Technology* 151-152 (2002) 36-41.
- [130] B. Karunakaran, R.T. Rajendra Kumar, V. Senthil Kumar, D. mangalaraj, Sa. K. Narayandass, G. Mohan Rao, *Materials Science in Semiconductor Processing* 6 (2003) 547-550.
- [131] M.H. Suhail, G. Mohan Rao, S. Mohan, *J.App.Phys.* 71 (1992) 1421.
- [132] Powder Diffraction Files, PDF-2 database, International Centre for Diffraction Data, 2006 JCPDS Cards 21-1272 and 21-1276.
- [133] M.P. Moret, R. Zallen, D.P. Vijay, S.B. Desu, *Thin Solid Films* 366 (2000) 8.
- [134] W.F. Zhang, Y.L. He, M.S. Zhang, Z. Yin, Q. Chen, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 33 (2000) 912.
- [135] C. Pighini, D. Aymes, N. Millot, L. Saviot, *J. Nanopart. Res.* 9 (2007) 309.
- [136] Guang-Rui Gu, Ying-Ai Li, Yan-Chun Tao, Zhi He, Jun-Jie Li, Hong Yin, Wei-Qin Li, Yong-Nian Zhao, *Vacuum* 71 (2003) 487-490.

- [137] T. Mazza, E. Barborini, P. Piseri, P. Milani, D. Cattaneo, A. Li Bassi, C.E. Bottani, C. Ducati, *Phys. Rev. B* 75 (2007) 045416.
- [138] T. Ohsaka, F. Izumi, Y. Fujiki, *J. Raman Spectrosc.* 7 (1978) 321.
- [139] S.P.S. Porto, P.A. Fleury, T.C. Damen, *Phys. Rev.* 154 (1967) 522.
- [140] V. Teixeira, H.N. Cui, L.J. Meng, E. Fortunat, R. Martins, *Thin Solid Films* 420–421 (2002) 70–75.
- [141] Li-Jian Meng, Frank Placido, *Surface and Coatings Technology* 166 (2003) 44–50.
- [142] Li-Jian Meng, M.P. dos Santos, *Thin Solid Films* 289 (1996) 65–69.
- [143] J. W. Chai, J. S. Pan, S. J. Wang, C. H. A. Huan, *Applied Physics Letters* 86 (2005) 222505.
- [144] G. Zhao, H. Kozuka, T. Yoko, *Thin Solid Films* 277 (1996) 147.
- [145] Y. Matsumoto, M. Murakami, T. Shono, T. Hasegawa, T. Fukumura, M. Kawasaki, P. Ahmet, T. Chikyow, S.-Y. Koshihara, H. Koinuma, *Science* 291 (2001) 854.
- [146] J. Daniel Bryan, S.M. Heald, S.A. Chambers, D.R. Gamelin, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 11640.
- [147] J. R. Simpson, H. D. Drew, S. R. Shinde, R. J. Choudhary, S. B. Ogale, T. Venkatesan, *Physical Review B* 69 (2004) 193205.
- [148] Bunjerd Jongsomjit, Chitlada Sakdamnusun, Piyasan Praserttham, *Materials Chemistry and Physics* 89 (2005) 395–401.
- [149] Mitsunobu Iwasaki, Masayoshi Hara, Hiromi Kawada, Hiroaki Taday Seishiro Ito, *Journal of Colloid and Interface Science* 224 (2000) 202–204.
- [150] M. Iwasaki, M. Hara, H. Kawada, H. Tada, S. Ito, *J. Colloid Interface Sci.* 224 (2000) 202.
- [151] S.A.Chambers, C.M.Wang, S. Thevuthasan, T.Droubay, D.E.McCready, A.S. Lea, V. Shutthanandan, C.F. Windisch Jr., *Thin Solid Films* 418 (2002) 197.
- [152] W.K. Park, R.J. Ortega-Hertogs, J.S. Moodera, A. Punnoose, M.S. Seehra, *J. Appl. Phys.* 91 (2002) 8093.
- [153] S.R. Shinde, S.B. Ogale, S.D. Sarma, J.R. Simpson, H.D. Drew, S.E. Lo, C. Lanci, V.N. Kulkarni, J. Higgins, R.P. Sharma, R.L. Greene, T. Venkatesan, *Phys. Rev., B* 67 (2003) 115211.
- [154] J.-K. Lee, H.S. Jung, J.A. Valdez, M.F. Hundley, J.D. Thompson, K.E. Sickafus, M. Nastasi, D.W. Hamby, D.A. Lucca, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., B Beam Interact. Mater. Atoms* 250 (2006) 279.

- [155] R. Suryanarayanan, V.M. Naik, P. Kharel, P. Talgala, R. Naik, *Solid State Commun.* 133 (2005) 439.
- [156] M. Subramanian, S. Vijayalakshmi, S. Venkataraj, R. Jayavel, *Thin Solid Films* 516 (2008) 3776 – 3782.
- [157] J.W. Chai, J.S. Pan, S.J. Wang, C.H.A. Huan, G.S. Lau, Y.B. Zheng, S. Xu, *Surface Science* 589 (2005) 32–41.
- [158] S. Bourgeois, B. Domenichini, Z. Li, P.J. Møller, *Appl. Surf. Sci.* 244 (2005) 399-402.

Sommaire

Bibliographie générale	110
-------------------------------------	------------