

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE CONSTANTINE 1
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° d'ordre :

Série :

THESE PRESENTEE POUR OBTENIR
LE DIPLOME DE DOCTORAT EN SCIENCES
EN PHYSIQUE

**Contribution à l'élaboration de l'oxyde de titane par le procédé
sol-gel: Effet du dopage et des conditions expérimentales**

Présentée par :

Yassine BOUACHIBA

Devant le Jury :

Président :	K. Mirouh	Prof. Université Constantine 1
Rapporteur :	A. Bouabellou	Prof. Université Constantine 1
Examineurs:	M. Benkerri	Prof. Université Sétif 1
	M. Boudissa	Prof. Université Sétif 1
	R. Ayache	Prof. Université de Batna

Soutenu le 08 /05 /2014

Remerciements

Je tiens à exprimer ma gratitude à mon encadreur, Monsieur le Professeur A. Bouabellou, pour m'avoir initié à la recherche et dirigé cette thèse en me faisant partager toute son expérience. Je le remercie pour le soutien et la confiance qu'il m'a manifestés tout au long de ce travail et pour m'avoir accueilli au sein de son équipe de recherche au niveau du Laboratoire Couches Minces et Interfaces (LCMI) de l'Université Constantine 1.

Je tiens à exprimer tous mes remerciements à Monsieur K. Mirouh, Professeur à l'Université Constantine 1, pour m'avoir fait l'honneur de présider ce jury de thèse.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Messieurs M. Benkerri et M. Boudissa, Professeurs à l'Université de Sétif 1, et R. Ayache, Professeur à l'Université de Batna, pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Enfin, je dois remercier mes proches qui m'ont toujours encouragé, en particulier mes parents. Mon séjour au laboratoire LCMI m'a permis de me faire beaucoup d'amis qui ont contribué d'une façon ou d'une autre à la réalisation de ce travail, et j'en suis très reconnaissant envers eux.

Sommaire :	Page
Introduction générale	8
CHPITRE I: ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....	11
I.1. Le dioxyde de titane TiO ₂	12
I.1.1 Généralité.....	12
I.1.2. Les structures cristallographiques de TiO ₂	13
I.1.2.1. La structure rutile.....	13
I.1.2.2. La structure anatase.....	14
I.1.2.3. La structure brookite.....	15
I.1.3. La stabilité thermodynamique des phases cristallines.....	16
a. L'influence de la taille des cristallites	16
b. L'influence de la nature du substrat et de la température de dépôt	17
c. Le rôle du brookite.....	17
I.1.4. Les propriétés de dioxyde de titane.....	18
I.1.5. Les caractéristiques de TiO ₂	20
I.1.5.1. Les caractéristiques structurales, thermodynamiques et physiques.....	20
I.1.5.2. Les caractéristiques optiques et électroniques.....	21
I.1.6. Les applications du dioxyde de titane.....	22
I.1.6.1. Les applications en photovoltaïque.....	22
I.1.6.2. Les applications photocatalytiques du TiO ₂	24
I.1.6.3. Les phénomènes de super-hydrophilie.....	26
I.1.6.4. Les applications dans les systèmes électrochromes	26
I.1.6.5. Les applications dans l'optique. Les guides d'ondes	27
I.1.7. Le dopage du dioxyde de titane.....	28
I.1.7.1. Le dopage cationique avec métaux de transition.....	28
I.1.7.2. Le dopage anionique avec les non métaux.....	29
I.1.8. Les méthodes de dépôt des couches minces de TiO ₂	29
I.1.8.1. Les méthodes de dépôts par voie chimique.....	29
I.1.8.1.1. La déposition chimique en phase vapeur.....	29
I.1.8.1.2. La pyrolyse.....	31
I.1.8.2. Les méthodes de dépôts par voie physique.....	31

I.1.8.2.1. L'ablation laser pulsé (PLD).....	31
I.1.8.2.2. La pulvérisation.....	32
I.2. Le procédé sol-gel.....	33
I.2.1. Les principes physico-chimiques.....	34
I.2.1.1. Les précurseurs	35
I.2.1.2. les mécanismes réactionnels	35
I.2.1.2. 1. L'hydrolyse	35
I.2.1.2.2. La condensation.....	36
a) Alcoxolation.....	36
b) Oxolation.....	36
I.2.2. La transition sol-gel.....	37
I.2.3. Les paramètres influant sur la cinétique des réactions.....	38
a) La température.....	38
b) Le choix de l'alkoxyde et de sa concentration.....	38
c) Le solvant.....	38
d) Le pH du sol (choix du catalyseur).....	39
I.2.4. Le dépôt de couches minces par voiesol-gel.....	39
I.2.4.1. La méthode de trempage-tirage (dip-coating).....	40
I.2.4.2. L'influence de différents paramètres sur la couche mince.....	42
I.2.4.3. les paramètres influant sur la microstructure de la couche.....	43
I.2.4.4. Le séchage des couches minces	43
I.2.4.5. Le recuit des couches minces.....	44
I.3. L'interaction lumière matière.....	45
I.3.1. La polarisation et la susceptibilité électrique dans un matériau diélectrique.....	45
I.3.2. La constante diélectrique	45
I.3.3. Les pertes diélectriques.....	46
I.3.4. L'indice de réfraction.....	46
CHAPITRE II: PROCEDURES EXPERIMENTALES	48
II.1. Les procédures expérimentales de fabrications des films TiO ₂	49
II.1.1. La préparation de la solution de dépôt.....	49
II.1.2. L'élaboration des films minces de TiO ₂ et les conditions de dépôt.....	50
II.1.2.1. Le choix des substrats et des couches inférieures.....	51

II.1.2.2. Le nettoyage des substrats.....	52
II.2. Les techniques de caractérisation.....	53
II.2.1. La diffraction des rayons X (DRX).....	53
II.2.2. La spectroscopie Raman.....	53
II.2.3. La spectroscopie FTIR.....	54
II.2.4. La microscopie à force atomique (AFM).....	55
II.2.5. L'hydrophilie.....	56
II.2.6. La spectroscopie UV-Visible.....	57
II.2.7. L'ellipsométrie spectroscopique.....	57
II.2.7.1. Le principe de l'ellipsométrie.....	58
II.2.7.2. L'exploitation des angles ellipsométriques.....	59
II.2.7.3. La méthode de modulation de phase.....	60
II.2.7.4. La description de l'ellipsomètre.....	61
II.2.8. La Spectroscopie des lignes noires : coupleur à prisme.....	64
CHAPITRE III: RESULTATS ET DISCUSSION.....	69
III.1. La transition de phases dans les films de TiO ₂ amorphe-anatase	70
III.1.1. Les propriétés structurales.....	71
III.1.2. Les propriétés morphologiques.....	71
III.1.3. Les propriétés optiques.....	72
III.1.3.1. Les mesures ellipsométriques.....	72
a) le modèle semi-infini.....	72
b) Les indices optiques.....	74
c) La densité de remplissage.....	76
d) La détermination du gap optique.....	76
III.1.3.2. Les mesures de guidage optique.....	78
III.1.4. Les propriétés diélectriques.....	79
a) Les constantes diélectriques.....	79
b) La détermination du gap optique.....	81
c) Le facteur de dissipation.....	82
III.2. L'influence de la température de recuit sur les films de TiO ₂	83
III.2.1. Les propriétés structurales.....	83
III.2.2. Les propriétés morphologiques.....	85

III.2.3. Les propriétés optiques.....	86
III.2.3.1. Les mesures UV-Visible.....	86
a) La transmittance.....	86
b) La détermination du gap optique.....	87
III.2.3.2. Les mesures de guidage optique.....	88
III.3. La transformation de phases dans les films de TiO ₂	90
III.3.1. Les propriétés structurales.....	90
III.3.1.1. L'analyse Raman.....	90
III.3.1.2. L'analyse FTIR.....	92
III.3.2. les propriétés optiques.....	93
a) Le choix de l'empilement.....	93
b) Le modèle de Forouhi–Bloomer.....	93
c) L'approximation du milieu effectif de Bruggeman (EMA).....	94
d) La simulation des paramètres opto–géométriques.....	94
III.4. L'influence de l'atmosphère de recuit sur les films de TiO ₂	101
III.4.1. L'analyse FTIR.....	101
III.4.2. Les propriétés morphologiques.....	102
III.4.2. Les propriétés optiques.....	103
a) Les indices optiques.....	103
c) La densité de remplissage	105
b) La détermination du gap	105
III.5. L'influence de l'épaisseur sur les films de TiO ₂	106
III.5.1. Les propriétés structurales	107
III.5.2. Les propriétés morphologiques.....	109
III.5.3. Les propriétés optiques.....	110
III.5.3.1. Les mesures UV–Visible	110
a) La transmittance.....	110
b) La détermination du gap optique.....	110
III.5.3.2. Les mesures de guidage optique.....	112
III.6. L'influence des couches intermédiaires sur les films de TiO ₂	115
III.6.1. La structure TiO ₂ /SnO ₂	115
III.6.1.1. Les propriétés structurales.....	115
III.6.1.2. Les propriétés morphologiques.....	116
III.6.1.3. Les mesures de guidage optique.....	118

III.6.2. La structure TiO ₂ /ZnO.....	121
III.6.2.1. Les propriétés structurales.....	121
III.6.2.2. Les propriétés optiques.....	122
III.6.2.2.1. Les mesures UV-Visible.....	122
a) La transmittance.....	122
b) La détermination du gap optique.....	123
III.6.2.2.2. Les mesures de guidage optique.....	124
III.6.2.3. Les mesures de l'hydrophilie.....	125
III.7. L'influence de dopage sur les films de TiO ₂	126
III.7.1. Les propriétés structurales.....	127
III.7.2. Les propriétés morphologiques.....	129
III.7.3. Les propriétés optiques.....	130
a) Les indices optiques.....	130
b) La détermination du gap optique.....	131
III.7.4. Les propriétés diélectriques.....	132
a) Les Constantes diélectriques.....	132
b) La détermination du gap optique.....	133
c) Le facteur de dissipation.....	134
Conclusion générale.....	135
Références.....	138

Introduction générale

Introduction générale

Ce travail a porté sur l'élaboration de l'oxyde de titane TiO_2 en couches minces par la méthode sol-gel. Nous avons étudié l'effet des différentes conditions expérimentales et du dopage sur les propriétés structurales, morphologiques, optiques, diélectriques et chimiques des films TiO_2 .

Les couches minces solides représentent une classe de matériaux qui suscite un intérêt tant du point de vue fondamental que technologique de plus en plus grandissant depuis le début des années 80. Elles peuvent être élaborées à partir de matériaux conducteurs, isolants, semi-conducteurs et polymères. L'épaisseur des films déposés sur des substrats peut varier d'un plan atomique (quelques Angströms) à plusieurs micromètres. Leurs propriétés physiques sont étroitement liées aux paramètres de dépôt. Actuellement, l'un des oxydes qui est très étudié sous forme de couches minces est l'oxyde de titane (TiO_2) à cause de ses propriétés très intéressantes.

Le dioxyde de titane (TiO_2) est un solide blanc réfringent, thermostable (point de fusion 1800°C) et non toxique, cristallin sous deux formes allotropiques principales : l'anatase (densité 3.90) et le rutile (densité 4.23). Il est insoluble dans l'eau, les acides faibles, l'alcool, mais soluble dans l'acide sulfurique, l'acide fluorhydrique ou les bases concentrées.

Les films minces de l'oxyde de titane possèdent de grandes potentialités technologiques grâce à leurs propriétés spécifiques (grande stabilité chimique, indice de réfraction élevé, constante diélectrique élevée, transparence dans le visible et opacité dans l'ultra violet...etc). C'est pourquoi, cet oxyde trouve diverses applications, notamment la photocatalyse, les capteurs de gaz, les revêtements antireflets et les guides d'ondes optiques.

La méthode sol-gel est connue comme une méthode peu coûteuse, simple et très diversifiée. Elle permet de d'élaborer différents matériaux d'une grande pureté et d'une bonne homogénéité sous diverses formes (films, gels, poudres, monolithes,...). En particulier, elle est utilisée pour la préparation des oxydes métalliques (TiO_2 , ZnO ,... etc) sous forme de couches minces.

L'étude entreprise dans le cadre de cette thèse porte principalement sur l'analyse des effets des conditions expérimentales (la température et l'atmosphère de recuit, l'épaisseur, les couches interfaciales, la nature des substrats, le dopage) sur les différentes propriétés physico-chimiques des couches minces TiO_2 .

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

Le premier chapitre renferme une étude bibliographique consistante sur le dioxyde de titane ainsi que ses propriétés et ses applications technologiques. Le procédé chimique de dépôt sol-gel y est décrit avec suffisamment de détails.

Le deuxième chapitre est consacré au protocole de préparation des couches minces de l'oxyde de titane et les conditions adoptées, ainsi que les différentes techniques utilisées pour la caractérisation des couches minces TiO_2 ainsi fabriquées.

Les résultats expérimentaux obtenus font l'objet du troisième chapitre. Ils concernent les propriétés structurales, morphologiques, optiques, diélectriques et chimiques obtenues en fonction des différents paramètres pratiques d'élaboration des couches minces de TiO_2 .

Enfin, la conclusion générale de ce manuscrit donne un récapitulatif global sur l'ensemble des résultats obtenus dans le cadre de cette thèse, et dégage les principales perspectives envisagées quant à la poursuite et le développement de ce thème de recherche.

CHAPITRE I :

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Le dioxyde de titane TiO_2

I.1.1. Généralité

Le dioxyde de titane a été découvert en 1791 par un prêtre britannique nommé William Gregor dans le sable noir, désigné ultérieurement par l'appellation '*minéral ilménité*'. Il a été séparé du sable de rivière à l'aide d'un aimant. Après l'élimination du fer par un traitement avec l'acide chlorhydrique, un oxyde qui n'est soluble que dans de l'acide sulfurique concentré est obtenu. En 1795, Indépendamment de Gregor, la présence de dioxyde de titane a été confirmée dans le rutile par M. H. Klaproth. Plus de cent ans après, A. J. Rossi, un chimiste français, établissait les propriétés pigmentaires du dioxyde de titane.

Le nombre de travaux consacrés à la synthèse et à la caractérisation du dioxyde de titane en couches minces est considérable et montre donc que c'est un matériau d'actualité à cause de ses très larges applications technologiques. Le TiO_2 possède cet intérêt de plus en plus croissant du fait qu'il soit bon marché, non toxique et biodégradable. Dans la nature on rencontre le TiO_2 essentiellement sous forme de minerai de rutile. Comme les propriétés du dioxyde de titane dépendent de sa structure cristallographique, de sa microstructure, de sa stœchiométrie et ainsi que pour d'autres raisons, il paraît évident que l'importance de TiO_2 ne peut provenir que dans l'état synthétisé. En effet, 95% de la production mondiale de TiO_2 est de synthèse.

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

A l'instar des autres métaux de transition, les ions de titane peuvent se présenter sous différents états d'oxydation. En effet, le transfert d'un électron de l'état de valence à l'état de conduction donne au matériau des propriétés semi-conductrices. Le dioxyde de titane est donc un bon semi-conducteur et ce comportement est de plus en plus utilisé dans les différentes applications [1-4].

L'oxyde de titane possède plusieurs formes allotropiques. On lui connaît trois phases à basse pression: la brookite, l'anatase et le rutile [5]. En outre, il possède quelques phases, encore mal connues, à haute pression. Pour ajouter à cette complexité, le TiO_2 peut encore se présenter sous des formes non stœchiométriques.

I.1.2. Les structures cristallographiques de TiO_2

L'oxyde de titane sous les conditions de la pression et de la température, peut se présenter sous différentes formes allotropiques [6]. L'oxyde le plus répandu est le TiO_2 qui existe sous différentes formes cristallines: le rutile, l'anatase, la brookite. Le TiO_2 peut se présenter sous les formes non stoechiométriques dont les plus importantes sont les phases de MAGNELI $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ ($1 \leq n \leq 9$) comme les oxydes Ti_3O_5 et Ti_2O_3 . La couleur de ses phases évolue vers le bleu et prend la couleur bronze dans le TiO .

I.1.2.1 .La structure rutile

Le rutile trouve son nom du latin rutilus. La maille élémentaire de la phase est de symétrie tétragonale où chaque atome de titane est au centre d'un octaèdre, légèrement distordu, d'atomes d'oxygène avec quatre liaisons équatoriales Ti–O courtes (1.945 Å) et deux liaisons apicales plus longues (1.979 Å). L'enchaînement de ces octaèdres se fait soit par des arêtes soit par des sommets. Les atomes d'oxygène sont, quant à eux, tous liés à trois atomes de titane (deux liaisons courtes et une liaison longue) [7]. Bien que le rutile soit un isolant, sa conductivité électrique peut être induite par l'ajout de petites quantités de Ti^{3+} [8].

Le rutile admet la forme cristallographique la plus stable [9] du dioxyde de titane et est produit à haute température [10].

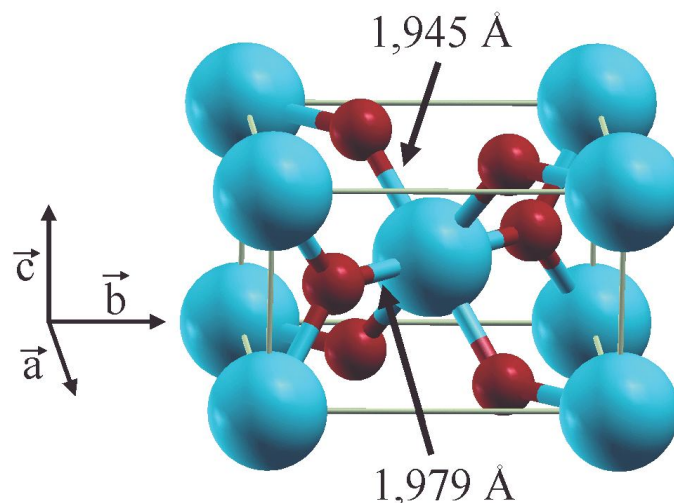


Figure I. 1. Dioxyde de titane de forme rutile [11].

I.1.2.2. La structure anatase

La maille élémentaire est également tétragonale (Figure I. 2), mais la structure de la phase anatase est plus complexe que celle de la phase rutile. Les distances interatomiques dans le cristal sont très légèrement raccourcies toujours par rapport au rutile: quatre liaisons quasi-équatoriales courtes (1,933 Å) et deux liaisons apicales longues (1,978 Å) pour chaque atome de titane. Les atomes d'oxygène sont trivalents avec deux liaisons courtes et une liaison longue [12].

L'anatase partage plusieurs propriétés avec le rutile, en particulier la dureté et la densité. La structure anatase disparaît totalement à une température supérieure à 700°C suite à une transformation de phases irréversible anatase-rutile. Cette transformation peut avoir lieu à des températures inférieures ou supérieures à 700°C suivant le type et le pourcentage d'impuretés que contient la matrice du TiO₂ et aussi les conditions expérimentales [13–15].

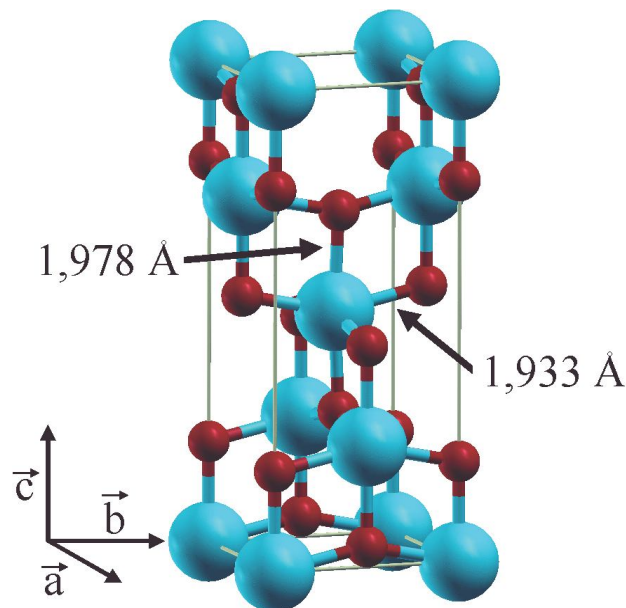


Figure I. 2. Dioxyde de titane de forme anatase [11]

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

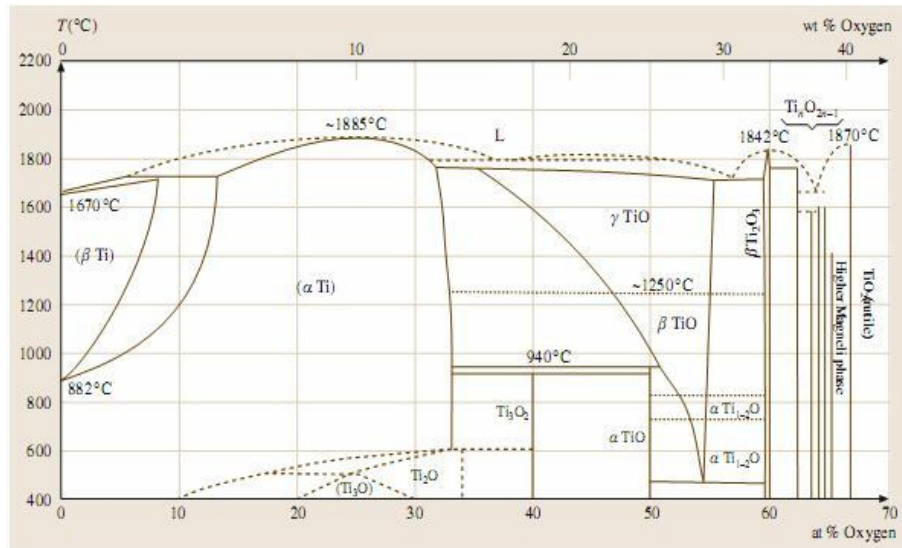


Figure I. 3. Diagramme d'équilibre binaire Titane–Oxygène.

I.1.2.3. La structure brookite

La troisième forme cristalline du TiO_2 est la brookite qui est métastable et de structure orthorhombique (figure I. 4). Ses paramètres de maille sont: $a = 5.46$, $b = 9.18$ et $c = 5.14 \text{ \AA}$.

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

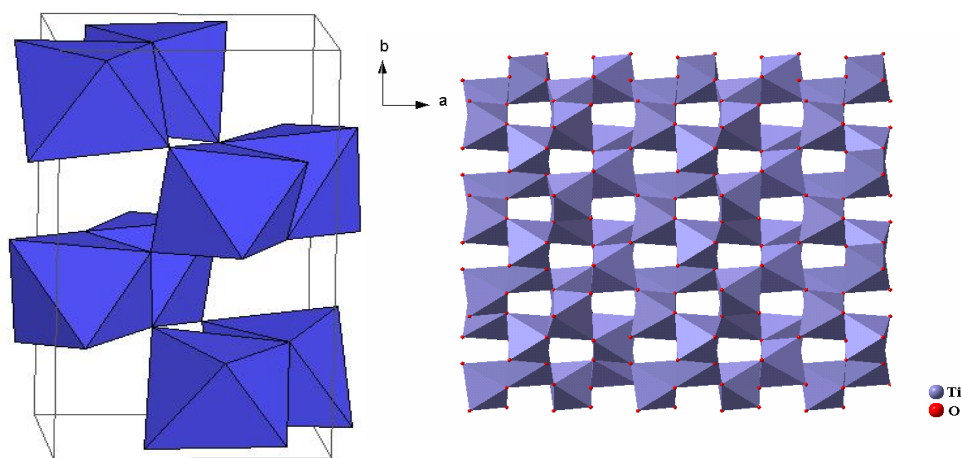


Figure I. 4. Dioxyde de titane de forme brookite.

I.1.3. Stabilité thermodynamique des phases cristallines

a. Influence de la taille des cristallites

La transition de phases peut être affectée par plusieurs facteurs comme la présence d'impuretés (le dopage), la taille des grains, la température, la méthode de synthèse, et autres.

Du point de vue thermodynamique, le rutile est la forme de dioxyde de titane la plus stable dans les conditions standard. La stabilité des deux phases rutile et anatase peut s'inverser quand les cristaux sont de taille nanométrique. En effet, Zhang et al. [15] ont montré que l'anatase est plus stable que le rutile quand la taille des grains est inférieure à 15 nm. Des analyses expérimentales et des calculs thermodynamiques et des calculs de structure confirment que quand la taille des cristallites diminue suffisamment, l'énergie libre de formation du rutile devient plus grande que celle de l'anatase.

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

D'après Amy et al. [16], l'anatase présente une énergie de surface inférieure de 15% à celle du rutile et devient donc la forme la plus stable de TiO_2 . Lorsque les cristaux sont de taille nanométrique une inversion du même type a été observée entre les phases de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ de l'oxyde de l'aluminium [17].

La figure I. 5 [18] montre l'évolution de l'enthalpie de l'anatase (trait noir gras), du rutile (trait rouge fin) et de la brookite (pointillés verts) en fonction de la taille des nanocristaux.

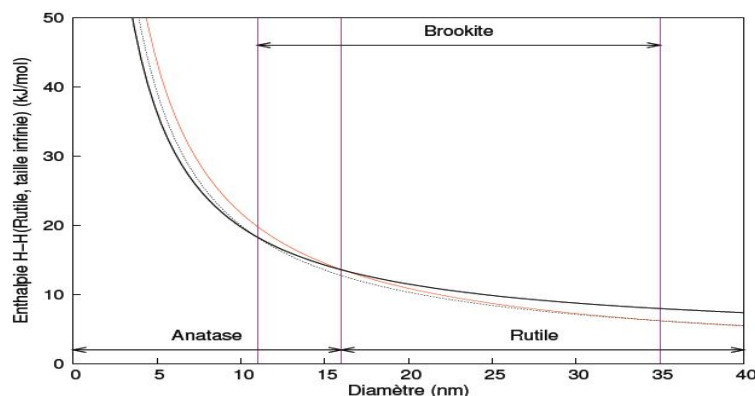


Figure I. 5. Evolution de l'enthalpie de l'anatase (trait noir gras), du rutile (trait rouge fin) et de la brookite (pointillés) en fonction de la taille des nanocristaux.

Les traits verticaux correspondent à la transition brookite-anatase pour un diamètre de 11 nm, à la transition anatase-rutile pour un diamètre de 16 nm et la transition brookite-rutile à 35 nm.

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

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

Comme exemple, la figure I. 6 montre l'influence de la nature du substrat sur la température de formation des phases de TiO_2 en fonction de la fraction molaire du précurseur (TTIP) [19]. Les courbes mettent en évidence les domaines de stabilité des phases anatase et rutile et des mélanges anatase-rutile, indiqués respectivement par les lettres *A*, *R* ou *A + R* suivant que les teneurs relatives sont fortes ou faibles. La fraction molaire du précurseur (TTIP) et la température de dépôt ont un effet significatif sur la composition allotropique des couches minces.

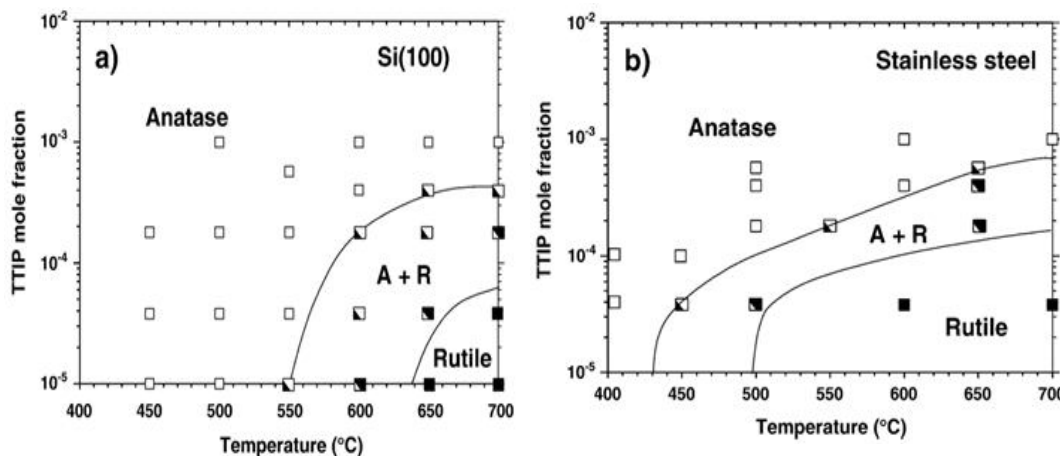


Figure I. 6. Domaines de stabilité des phases allotropiques de TiO_2 en fonction de la température et de la fraction molaire des films minces déposés sur Si (100) (a) et acier (b) par la voie MOCVD [20].

c. Le rôle du brookite

Les travaux effectués par Saranto Polos [21] sur les films de TiO_2 ont montré que:
- lors des dépôts de l'anatase, des germes de brookite peuvent se former aux joints des grains orientés.

- la brookite se transforme en rutile plus rapidement que l'anatase [22]. La phase rutile apparaît aux environs de 550°C et croît de plus en plus quand la température augmente.

La formation de la brookite et la taille de ses grains jouent un rôle essentiel dans la transition anatase-rutile. En effet, l'étude a mis en évidence une taille des grains critique (D_c) déterminée par une analyse thermodynamique. Cette taille critique est donnée par l'équation [23]

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

D_a désigne la taille des grains d'anatase.

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

I.1.4. Les propriétés du dioxyde de titane

Le TiO_2 est extrêmement stable chimiquement, comme pigment, et il n'est pas affecté par la chaleur ni par la lumière ou le sulfure d'hydrogène. De même, il ne réagit pas avec les solvants organiques ni avec les liants [24]. Il possède un indice de réfraction relativement élevé [25].

Les principales propriétés de TiO_2 utilisées dans les polymères (par exemple les plastiques) sont la couleur mais aussi la dispersion, la durabilité et le pouvoir opacifiant.

La surface de TiO_2 présente des propriétés photocatalytiques excellentes quand elle est irradiée par la lumière UV [26]. Le TiO_2 connaît aussi un élargissement de ses applications technologiques dans les piles solaires [27], les miroirs anti-buée autonettoyants [25], la purification de l'air [28].

Les recherches sur la photocatalyse ont beaucoup progressé pendant les années 70. Les premiers travaux concernant le comportement photoélectrochimique des semiconducteurs d'oxydes métalliques à large bande interdite ont été initiés par Fujishima et Honda [29].

Deux formes cristallines de TiO_2 ont une activité photocatalytique: L'anatase et le rutile [30, 31]. L'anatase a un gap de 3.20 eV (384 nm) et le rutile 3.03 eV (411 nm) [32]. Il a été montré que l'anatase est la forme la plus active [33]. Cependant, un bon rutile est souvent plus efficace qu'un mauvais anatase. Le spectre d'action pour l'anatase montre une diminution très rapide de l'activité après au-delà de 385 nm.

En raison de son indice optique et de sa transparence dans le visible et le proche IR [25], l'oxyde de TiO_2 sous forme de couches minces est appliqué dans les verres ophtalmiques (anti-reflets) ou dans les filtres optiques (télécommunication) [34].

Le TiO_2 est ininflammable, chimiquement inerte et non toxique. Il est stable dans les milieux acides et basiques, non volatile, insoluble dans l'eau. Il est facile de le fabriquer à la taille voulue [35]. La résistance électrique du dioxyde de titane est sensible à l'environnement gazeux, si bien qu'il peut être utilisé comme détecteur d'oxygène.

Actuellement, le matériau est utilisé avec succès comme catalyseur pour l'élimination des oxydes d'azote à la sortie des centrales électriques. Ses propriétés trouvent beaucoup d'applications pratiques (Figure I. 7).

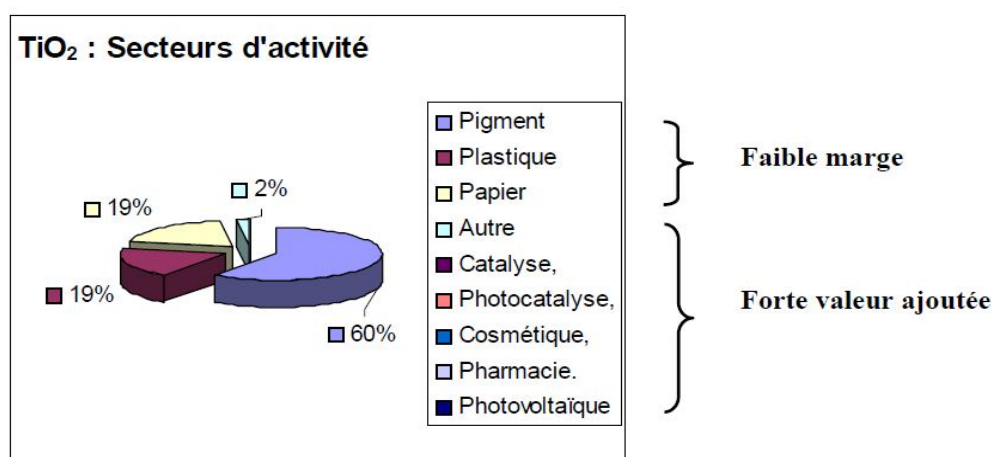


Figure I. 7. Le marché mondial de TiO_2 : 4.5 millions de tonnes/an

I.1.5. Les caractéristiques de TiO₂

I.1.5.1. les caractéristiques structurales, thermodynamiques et physiques

Les caractéristiques structurales, thermodynamiques et physiques de l'oxyde de titane sont regroupées dans le tableau I.1:

Tableau I.1: Comparaison des propriétés structurales, thermodynamiques et physiques des différentes phases du dioxyde de titane [36].

Phase Propriété	Rutile	Anatase	Brookite
Système	quadratique	quadratique	orthorhombique
Nombre de molécule de TiO ₂ par maille	2	4	8
Paramètres de maille (Å)	a = b = 4.594 c = 2.958	a = b = 3.785 c = 9.514	a = 9.184 b = 5.447 c = 5.145
Rayons atomiques (Å)	r(Ti ⁴⁺) = 0.605 r(O ²⁻) = 1.36	r(Ti ⁴⁺) = 0.605 r(O ²⁻) = 1.36	r(Ti ⁴⁺) = 0.605 r(O ²⁻) = 1.36
d (Ti ⁴⁺ - O ²⁻) (Å)	1.95 – 1.99	1.93 – 1.98	1.86 – 2.04
Coordinance	[Ti ⁴⁺] = 6 [O ²⁻] = 3	[Ti ⁴⁺] = 6 [O ²⁻] = 3	[Ti ⁴⁺] = 6 [O ²⁻] = 3
Compacité	0.705	0.645	0.655
Masse volumique (g.cm ⁻³)	4.24	3.89	4.12
Enthalpie de formation ΔfH° (298.15K) (kJ.mol ⁻¹)	-944.50±0.96	-939.27±1.26	-941.00
Entropies de formation ΔfS° (298.15K) (J.mol ⁻¹)	50.37±0.21	49.95±0.42	-
Energie de surface (si nanocristallin)	15% supérieure à celle de l'anatase	Faible	-

I.1.5.2. Les caractéristiques optiques et électroniques

Les caractéristiques optiques et électroniques de TiO_2 sont résumées dans le tableau I.2.

Tableau I.2: Comparaison des propriétés optiques et électroniques des différentes phases du dioxyde de titane [37].

Phase / Propriété	Rutile	Anatase	Brookite
Constante diélectrique	89	31	78
Gap d'énergie (eV)	3.03	3.20	3.14
Indice de réfraction	2.70	2.57	2.55
Mobilité des porteurs de charge	moins mobiles	plus mobiles	-

Le TiO_2 présente pour le spectre UV-Visible un coefficient de transmission élevé dans la gamme visible (Figure I.8).

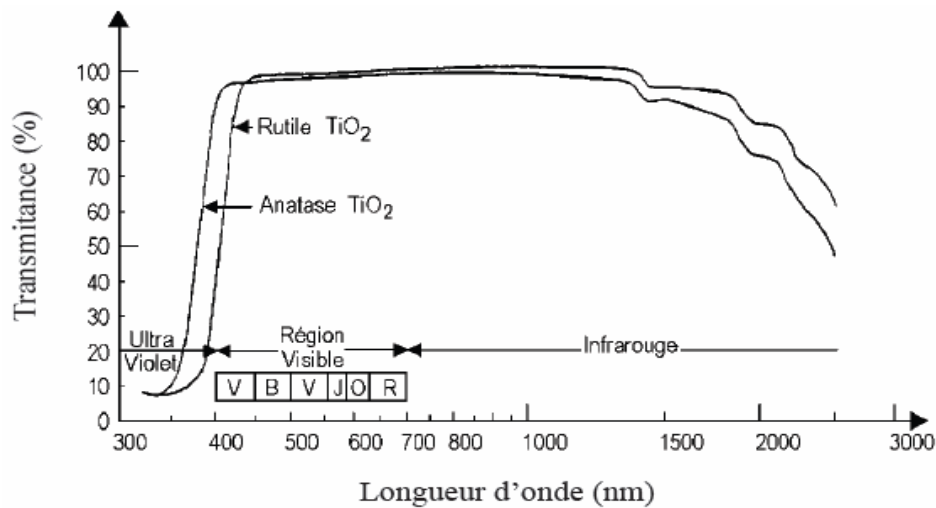


Figure I.8: Transmittance du dioxyde de titane [38].

I.1.6. Les applications du dioxyde de titane

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

Tableau I. 3. Indice de réfraction de quelques matériaux réputés réfringents.

Matériau	Indice de réfraction
TiO_2 rutile	2.70
TiO_2 anatase	2.57
diamant	2.45
ZrO_2 , Zircon	2.40
ZnO	2.02
Carbonate de calcium	1.57

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

- les systèmes photovoltaïques
- les systèmes photocatalytiques
- les phénomènes super-hydrophilie
- les systèmes électrochromes
- les guides d'ondes

I.1.6.1. Les applications photovoltaïques

Dans le contexte mondial de développement des énergies renouvelables, la conversion photovoltaïque se positionne comme une alternative prometteuse aux énergies fossiles en raison d'une ressource potentiellement inépuisable. Il s'agit de la conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique et l'exploitation de l'effet photovoltaïque qui apparaît à la jonction d'un semi conducteur. Ce dernier remplit deux fonctions: l'absorption de l'énergie solaire et la séparation des charges électriques par la création d'une paire électron-trou. Pour cela, le semi conducteur doit être de grande pureté et exempt de défauts de réseau, faute de quoi la recombinaison

de la paire est immédiate avant même la séparation de l'électron du trou. Le coût de la synthèse de ce type de matériau est donc assez élevé.

Depuis les travaux de Grätzel en 1980 [27], le domaine des cellules solaires à colorant (DSCs) a attiré un grand intérêt, résultant de leur faible prix de revient, la compatibilité avec l'environnement et la haute efficacité photovoltaïque en comparaison avec les cellules solaires de silicium [39].

L'absorption de la lumière est assurée par une mono-couche de colorant adsorbé chimiquement à la surface du semi-conducteur. Après avoir été excité par l'absorption d'un photon de lumière, un colorant de propriétés bien choisies, généralement un complexe organique [40], peut transférer un électron au semi-conducteur (injection). Le champ régnant au sein du matériau permet l'extraction de cet électron. La charge positive est transférée au colorant du médiateur (redox) présent dans la solution dont est remplie la cellule (interception) et elle est par son intermédiaire acheminée à la contre-électrode. Par ce dernier transfert d'électron, qui voit le médiateur retourner à l'état réduit, le circuit est bouclé (Figure I. 9).

La phase anatase de TiO_2 , de structure nanocristalline, poreuse et de taille de grains la plus petite, constitue la meilleure photo-électrode dans les matériaux DSCs. Cette structure possède une surface spécifique importante, ce qui permet d'adsorber une grande quantité du colorant [41].

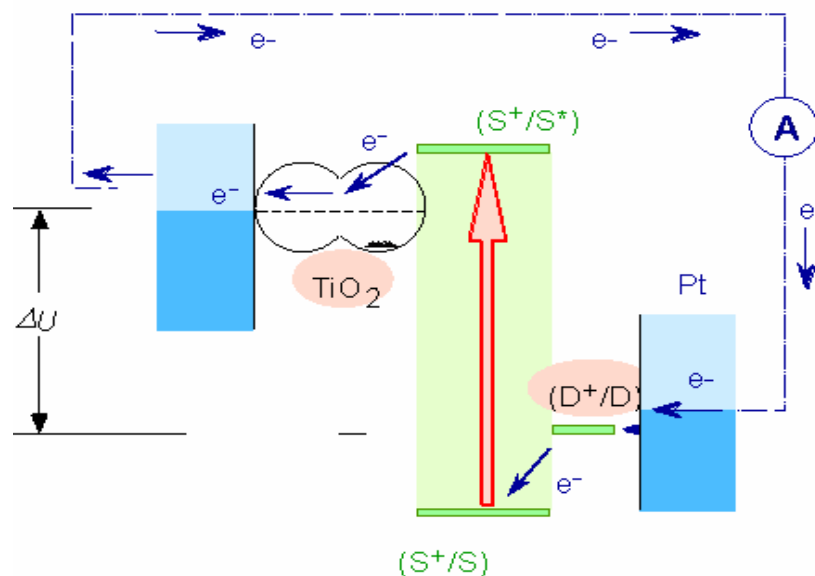
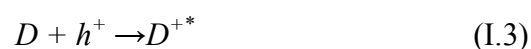


Figure I. 9. Cellule photovoltaïque nanocristalline de Grätzel.

I.1.6.2. Les applications photocatalytiques de TiO₂

L'activité photocatalytique de TiO₂ est un processus bien connu et largement employé, le plus souvent pour dégrader ou transformer chimiquement des composés organiques (voire inorganiques) en substances moins nocives pour l'environnement ou la santé. Parmi les très nombreuses familles de substances dégradables photocatalytiquement, on peut par exemple citer les composés aromatiques (benzène, toluène...), les composés halogénés, les hydroxylés (méthanol, propanol...), les sulfures, les azotes, les éthers, les acides (acide benzoïque, formique...) [42, 43]. Il a été observé que le taux de dégradation est sensiblement le même pour une très grande part des molécules photocatalytiquement dégradables. Cette absence de sélectivité est plutôt un avantage car elle permet une très forte dégradation de tous les polluants quelque soit leur degré de toxicité.

Un système photocatalytique hétérogène est constitué de matériaux semi-conducteurs (photocatalyseurs) en contact avec un fluide, c'est à dire une phase liquide ou gazeuse. Lorsque le photocatalyseur est irradié par un flux de photons d'énergie supérieure ou égale à celle du gap du semi-conducteur, les électrons et les trous sont excités et permettent d'amorcer les processus des réactions redox. Dans les semi-conducteurs, les paires électron-trou photoexcitées diffusent partiellement vers la surface du matériau photocatalytique et réagissent chimiquement avec des molécules donneuses (**D**) ou accepteuses (**A**) d'électrons. Les photoélectrons peuvent réduire les molécules accepteuses (équation I.2), tandis que les trous peuvent oxyder les molécules donneuses (équation I.3) [43].



Le principe simplifié de la photocatalyse est schématisé dans la figure I.10. Les molécules donneuses et accepteuses sont respectivement modélisées par O₂ et H₂O qui sont les deux principaux éléments adsorbés à la surface d'un photocatalyseur sous atmosphère ambiante ou en milieu aqueux.

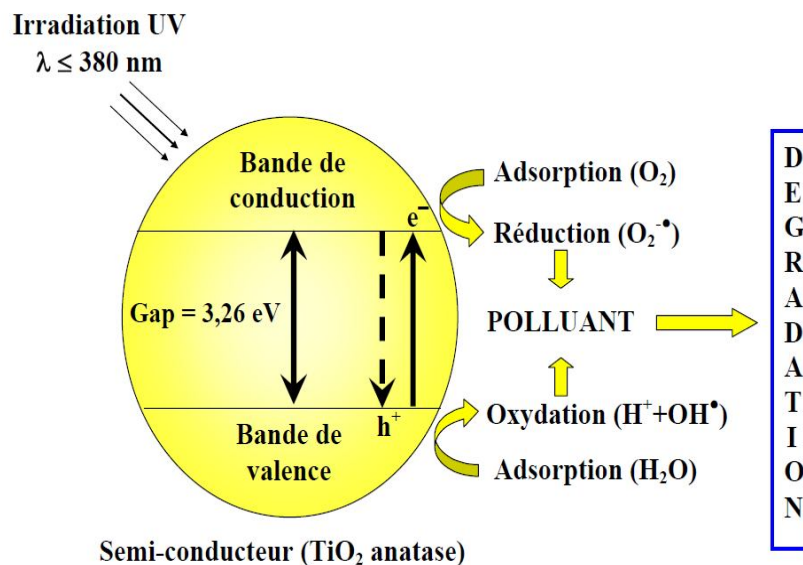
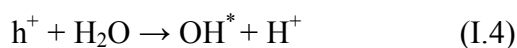
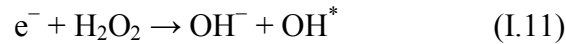
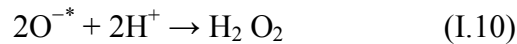


Figure I.10. Schéma du processus photocatalytique dans une particule de TiO₂ anatase.

Une propriété caractéristique des oxydes métalliques semi-conducteurs est le fort pouvoir oxydant de leurs trous (h^+). Ceux-ci peuvent réagir pour produire des radicaux hydroxyles très réactifs (OH^*) via une simple oxydation de l'eau adsorbée ou de groupes hydroxyles superficiels (Figure I.10, équations I.4 et I.5). Par ailleurs, les photoélectrons piégés par l'oxygène moléculaire présent à la surface du TiO₂ peuvent également former des ions super-oxydés (O_2^{*-}) (Figure I.10 et équation I.6) qui sont eux aussi des radicaux très réactifs. Les trous, ainsi que les radicaux OH^* et O_2^{*-} , sont des oxydants très puissants qui vont à leur tour être utilisés pour décomposer la pollution organique adsorbée à la surface du TiO₂ ou pour former de nouveaux types d'éléments oxydants, comme par exemple ceux découlant des réactions décrites par les équations I.7 - I.11.





Le principal facteur limitant l'activité photocatalytique est la recombinaison des paires électron-trou. En fonction des caractéristiques physico-structurales du photocatalyseur, ces recombinaisons auront lieu dans le volume ou à la surface des particules de TiO_2 . Cependant, la recherche en termes d'amélioration de l'activité photocatalytique semble prendre deux grandes orientations :

- Elargissement de la partie du spectre solaire utilisable, par le dopage du semi-conducteur par d'autres métaux [44]. Ceci permettrait de réduire le gap d'énergie et par conséquent un élargissement de la partie active du spectre solaire.
- Augmentation de la durée de vie de la paire active (h^+ / e^-), par l'addition en milieu réactionnel d'accepteurs d'électrons tels que l'ozone, peroxyde d'hydrogène, et autres.

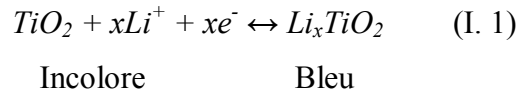
I.1.6.3. Les phénomènes de "super-hydrophilie"

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

I.1.6.4. Application dans les systèmes électrochromes

Soumis à un champ électrique, les matériaux électrochromes ont la propriété de changer de couleur et ce de manière réversible. Ces systèmes permettent donc de moduler la transmission du flux lumineux. Cette propriété résulte du changement d'état d'oxydation des cations métalliques qui composent l'oxyde. Selon que la structure de la couche mince de TiO_2 est amorphe ou cristalline, la transmission lumineuse sera modulée soit par absorption soit par réflexion. En fait, la structure des

dispositifs électrochromes est complexe. Ils sont formés par la superposition de trois revêtements pris en sandwich entre deux plaques de verre conductrices. La variation de la transmission optique est généralement due à la coloration de la couche électrochrome lors de l'insertion de cations H^+ ou Li^+ [45], ce qui correspond à un oxyde de valence mixte selon la réaction :



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

I.1.6.5. Application dans l'optique : Guides d'ondes

L'optique intégrée, plus particulièrement la fabrication de guides d'ondes actifs, constitue l'un des plus grands champs d'application des couches minces. Le fort confinement de la lumière dans les guides permet d'atteindre de fortes intensités lumineuses et d'accroître ainsi l'efficacité d'interaction entre les ions actifs et les photons. Le principe du guidage optique est de contraindre un champ électromagnétique à se propager dans une direction bien précise tout en gardant ce champ confiné dans un espace restreint. Pour cela, on utilise le fait qu'il peut y avoir réflexion totale du champ électromagnétique à l'interface entre deux milieux d'indices différents. Par exemple, dans une fibre optique la lumière se propage dans le cœur de la fibre d'indice n_c . Ce milieu de cœur est entouré d'un autre milieu que l'on appelle gaine d'indice $n_g < n_c$ de telle sorte que la lumière soit en condition de réflexion totale à l'interface entre les deux milieux (Figure I.11 a). Ce concept a été transposé à l'optique intégrée : on obtient un confinement du champ dans une direction avec un guide plan (Figure I.11 b) et dans deux directions avec un guide confiné (Figure I.11 c).

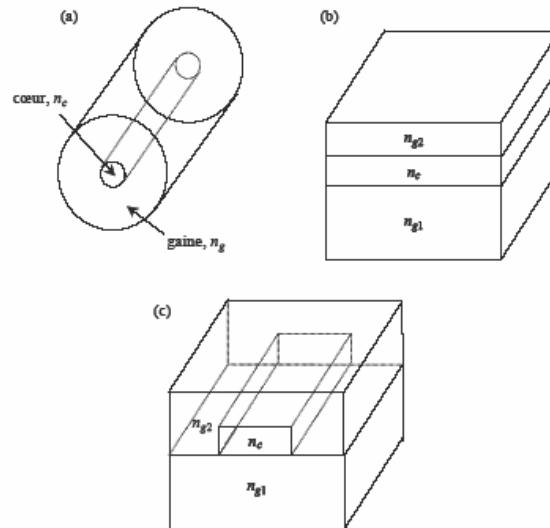


Figure I.11 . Schéma d'une fibre optique (a), d'un guide plan (b) et d'un guide confiné (c).

I.1.7. Le dopage du dioxyde de titane

Plusieurs études ont été consacrées au dopage et à son influence sur les propriétés structurales des couches minces des oxydes métalliques obtenues par différentes méthodes. La modulation de ces propriétés ne dépend pas seulement du type de dopant mais aussi de sa concentration.

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

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

I.1.7.1. Dopage cationique avec métaux de transition

Le dopage de l'oxyde de TiO_2 avec des métaux de transition est l'une des plus importantes approches [46] et plusieurs travaux de dopage ont été réalisés avec différents métaux: le fer, le zirconium, le cérium, le manganèse, le chrome, le cobalt, le tungstène et l'argent [47-52]. Les auteurs rapportent que ce type de dopage

cationique diminue le seuil énergétique du TiO₂ en réduisant la largeur de sa bande interdite [53].

I.1.7.2. Dopage anionique avec les non métaux

C'est à la fin des années 80 que le premier rapport sur le dopage anionique a été réalisé par Sato et al. [54] en utilisant l'azote. Il a fallu attendre les travaux d'Asahi et al. en 2001 [55] qui ont rapporté l'activité photocatalytique suite au dopage à l'azote. Cette étude a stimulé la recherche afin de produire une seconde génération de TiO₂, qui soit à la fois active dans l'UV, et encore plus dans la région du visible. L'engouement des scientifiques pour ce challenge se traduit par le nombre de publications croissant sur ce type de dopage. Les études relatives à la photocatalyse hétérogène établissent que le dopage anionique est un prélude à une nouvelle génération de nanomatériaux photocatalytiques actifs sous le rayonnement visible. L'activité photocatalytique dans le visible a été rapportée dans plusieurs études portant sur le dopage anionique de TiO₂ par l'azote, le carbone, le soufre, le fluor et le chlore [56, 57].

I.1.8. Les méthodes de dépôt des couches minces de TiO₂

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

Après une brève description de ces techniques, nous présentons de manière assez détaillée la méthode sol-gel la qui a été utilisée dans le cadre de cette thèse.

I.1.8.1. Les méthodes de dépôt par voie chimique

I.1.8.1.1. La déposition chimique en phase vapeur

La technique CVD consiste à élaborer un matériau sous forme de couche mince, en transportant en phase vapeur des molécules et en les faisant réagir sur la surface de substrat.

Cette réaction chimique fournit comme produit solide le matériau désiré. Les autres produits de réaction doivent être gazeux afin d'être éliminés hors du réacteur.

Les molécules contenant les éléments du matériau à déposer sont appelées précurseurs et la pièce sur la surface de laquelle la réaction chimique doit avoir lieu est appelée substrat.

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

Un modèle cinétique global caractérisé par les étapes élémentaires indiquées sur la figure I.12 et commentées ci-après permet de décrire un procédé CVD :

1. transport du précurseur au-dessus du substrat;
2. diffusion du précurseur vers la surface du substrat;
3. adsorption du précurseur sur la surface du substrat;
4. diffusion des espèces sur la surface du substrat;
5. réaction de surface : formation du matériau et des espèces gazeuses;
6. désorption des espèces produites;
7. diffusion des résidus gazeux à travers la couche limite.

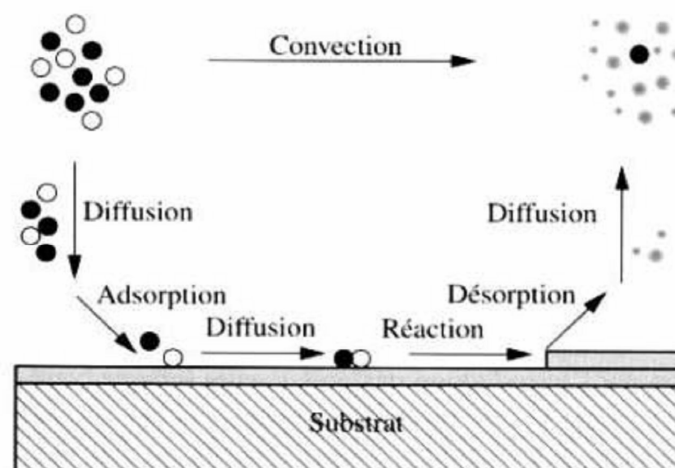


Figure I.12. Illustration des diverses étapes du procédé CVD

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

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

I.1.8.1.2. La pyrolyse

On peut également obtenir des couches de TiO_2 par la technique de dépôt SPD (Spray Pyrolysis Deposition). Dans la technique SPD la solution qui contient des composés réactifs est atomisée à l'aide d'un atomiseur et puis projetée sur un substrat chauffé (Figure I.13). La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique. Ainsi, l'expérience peut être réalisée à l'air à l'inverse du procédé CVD qui nécessite un vide.

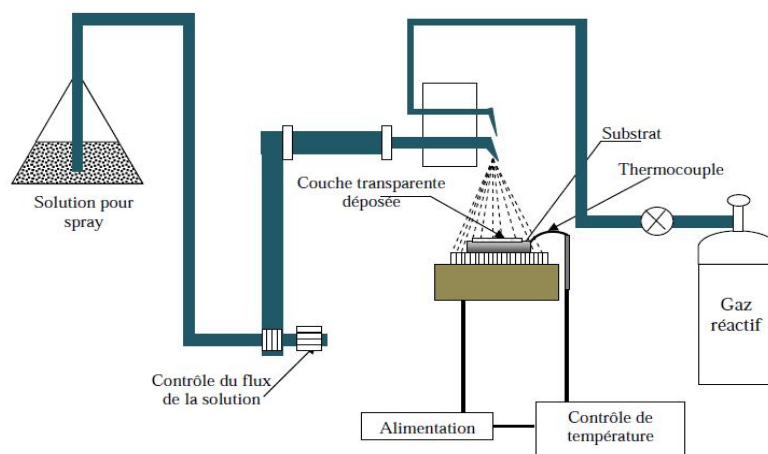


Figure I.13. Schéma du dispositif spray.

I.1.8.2. Les méthodes de dépôt par voie physique

I.1.8.2.1. L'ablation laser pulsé (PLD)

La méthode d'ablation laser pulsé dite PLD (Pulsed Laser Deposition) consiste à focaliser un faisceau laser sur une cible placée dans une enceinte d'ablation (sous vide

ou sous atmosphère gazeuse) dans le but de vaporiser ou "d'ablater" (suivant les conditions expérimentales dont sont principalement la focalisation et l'énergie de sortie du laser) une partie de cette cible puis de condenser les espèces éjectées sur un substrat chauffé ou non chauffé (Figure I.14). Ainsi, on dépose des couches minces de différents matériaux à l'aide de lasers dont les longueurs d'onde vont de l'ultra violet à l'infrarouge.

Les principaux avantages de cette technique sont la simplicité de la préparation de la cible et le transfert stoechiométrique de cette cible au substrat.

Les conditions de dépôt (exemple : pression d'oxygène, température du substrat) peuvent influencer sur les propriétés de l'échantillon. Généralement, on utilise deux types d'atmosphère :

- O₂ (100 %),
- O₂+Ar (pourcentages variables)

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

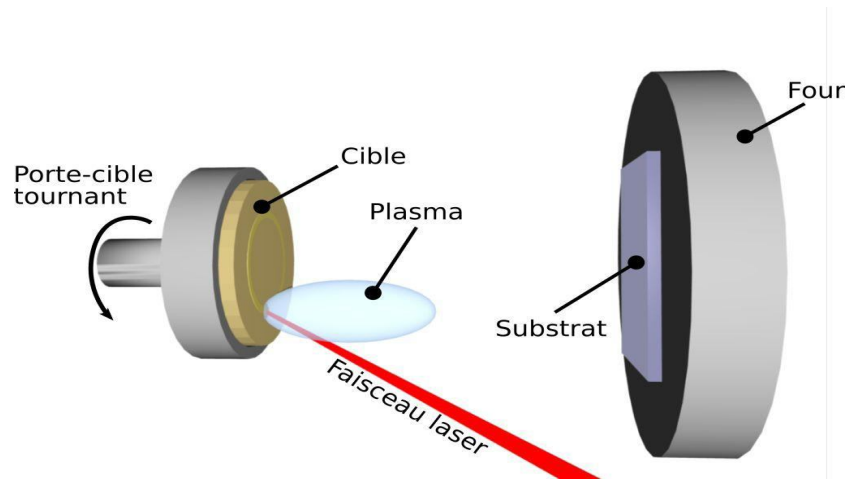


Figure I.14. Principe de l'ablation par faisceau laser pulsé.

I.1.8.2.2. La pulvérisation

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

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

En première approximation, ce processus mécanique ne dépend donc que de la quantité de mouvement, cédée au moment du choc, de l'ion incident avec l'atome du matériau bombardé (cible).

L'effet de la pulvérisation est dû essentiellement au transfert d'énergie des ions incidents aux atomes de la surface du matériau bombardé (Figure I.15). L'arrachage d'atomes superficiels se produira lorsque l'énergie effectivement transférée dépassera l'énergie de liaison des atomes.

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

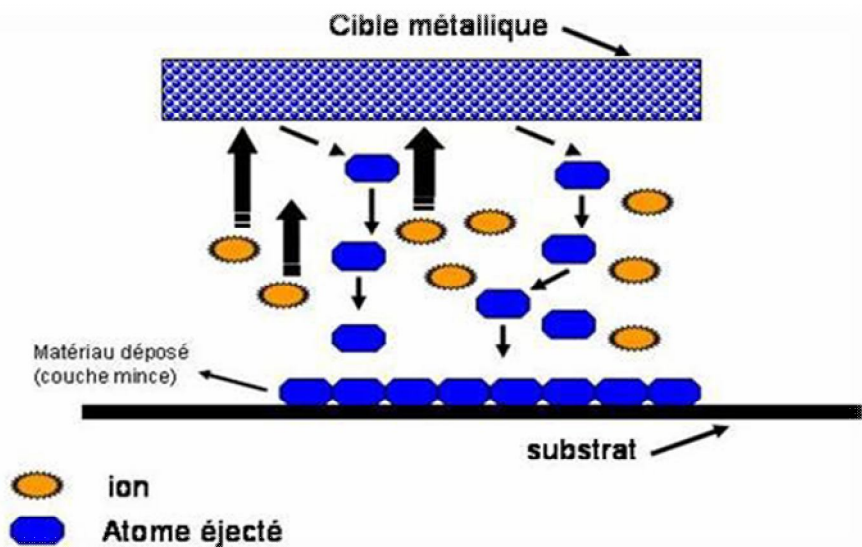


Figure I.15. Schéma du processus de pulvérisation.

I.2. Le procédé sol-gel

La méthode sol-gel permet la fabrication d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (monolithes, films minces, fibres, poudres) (Figure I.16). Cette grande diversité, tant de matériaux que de mises en forme, a rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques comme l'optique, l'électronique, la photochimie et les biomatériaux. Elle présente, en outre, l'avantage d'utiliser une

chimie douce et de pouvoir conduire à des matériaux très purs et stœchiométriques. Le principe de base du procédé sol-gel (correspondant à l'abréviation de «solution-gélification») est le suivant: une solution à base de précurseurs en phase liquide se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques de type polymérisation à température ambiante.

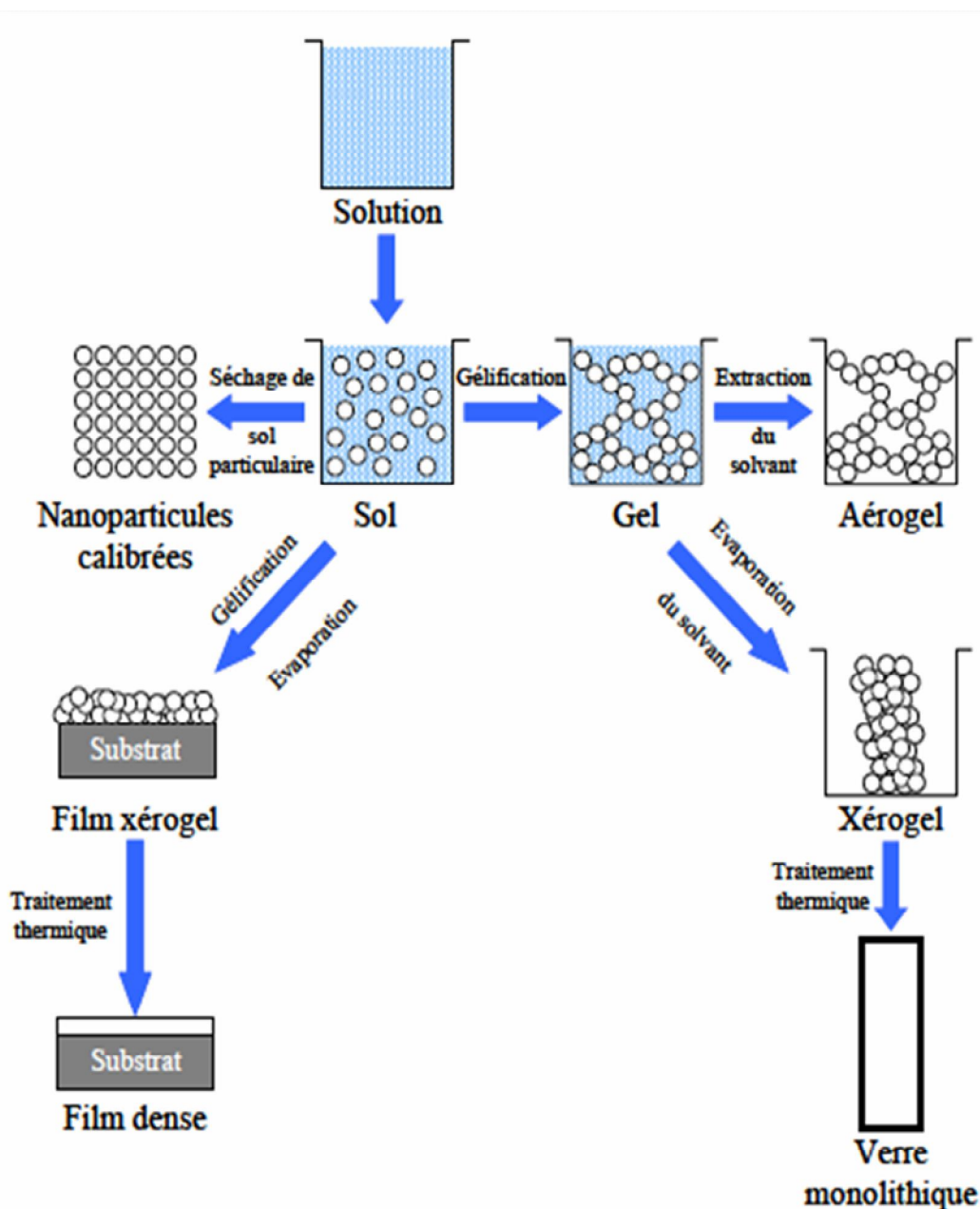


Figure I.16. Etapes et potentiel de la chimie sol-gel.

I.2.1. Principes physico-chimiques

La solution de départ est constituée en général d'un précurseur, un solvant (en général un alcool), parfois un catalyseur (acide ou basique) et de l'eau. Chaque

composé est dosé de façon très précise car les propriétés du gel en dépendent. La nature du matériau souhaité impose le précurseur. Le choix du solvant et du catalyseur est alors dicté par les propriétés chimiques du précurseur. Ce dernier constitue le composé central de la solution.

I.2.1.1. Les précurseurs

Les précurseurs constituant 'le sol' peuvent être de deux natures. Ce sont, soit des particules colloïdales dispersées dans un liquide, soit des précurseurs organométalliques en solution dans un solvant. Quelle que soit sa nature, le précurseur est dissout avant d'être hydrolysé. C'est la polymérisation de ces précurseurs qui conduit à un réseau solide tridimensionnel interconnecté et stable par la formation de liaisons M-O-M. Le système est alors dans l'état gel [58].

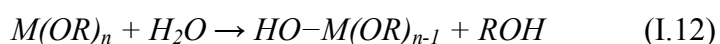
- Les précurseurs inorganiques : Ce sont des sels de type cation métallique. Dans ce cas l'hydrolyse se réalise via la modification du pH de la solution aqueuse.
- Les précurseurs métal-organiques: les précurseurs métal-organiques les plus couramment utilisés sont les alkoxydes métalliques de la formule générale $M(OR)_n$ où M désigne un métal de valence n et R une chaîne d'alkyle de type (C_nH_{2n+1}) , dispersés dans un solvant organique (généralement l'alcool parent de l'alkoxyde). L'hydrolyse consiste à remplacer les ligands alkoxydes (-OR) par des ligands hydroxyles (-OH). Les réactions de condensation des ligands hydroxyles produisent des oligomères ou des polymères composés de liaisons de type M-O-M.

I.2.1.2. Mécanismes réactionnels

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

I.2.1.2.1. L'hydrolyse

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



La figure I.17 montre les étapes d'hydrolyse pour un alkoxyde métallique; une substitution nucléophile (étape 1) sur l'atome métallique avec transfert de proton (étape 2) et départ du groupe partant (étape 3).

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

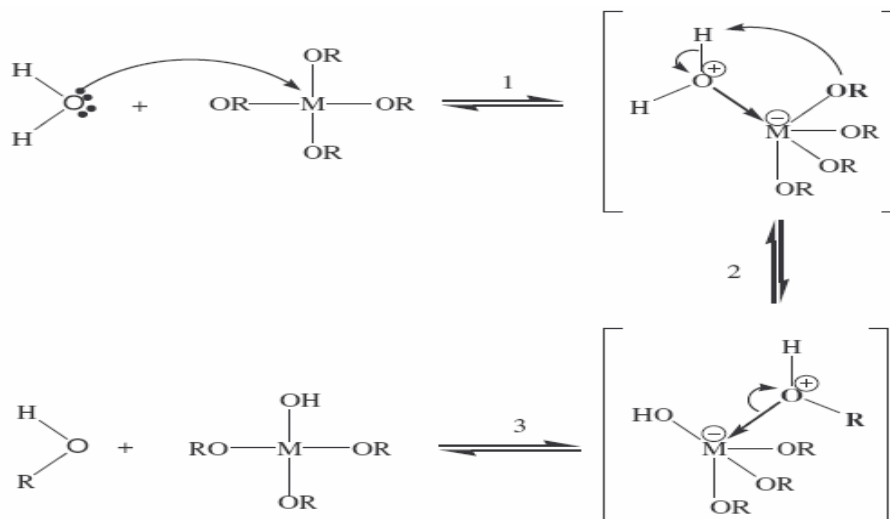


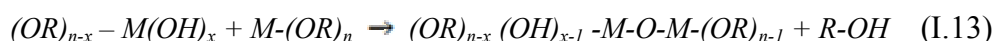
Figure. I.17. Mécanisme d'hydrolyse des alkoxydes métalliques.

I.2.1.2.2. La condensation

Le groupement hydroxyle formé lors de l'hydrolyse est bien meilleur nucléophile que le groupement alkoxyde. Il s'ensuit que le groupement hydroxyle réagit par substitution nucléophile avec un mécanisme analogue à l'hydrolyse. Il va se former un pont M-O-M avec une augmentation provisoire de la coordinence du métal. Deux mécanismes entrent alors en concurrence : l'alcoxolation et l'oxolation [59].

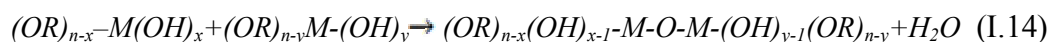
a) Alcoxolation

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



b) Oxolation

La réaction se produit entre deux alkoxydes partiellement hydrolysés :



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

I.2.2. La transition sol-gel

Le schéma généralement adopté pour la gélification est celui de chaînes polymériques en croissance qui s'agglomèrent par condensation et forment des amas. Au cours de l'avancement des réactions d'hydrolyse et de condensation, des amas polymériques, dont la taille croît avec le temps, sont créés. Lorsque l'un de ces amas atteint une dimension infinie (c'est à dire de façon pratique la taille du récipient), la viscosité devient également infinie: c'est le point de transition sol-gel. A partir de cet instant, l'amas infini appelé «fraction gel » continue à grossir en incorporant les groupements polymériques plus petits. Lorsque toutes les liaisons ont été utilisées, le gel est formé. D'un point de vue macroscopique, la transition peut être suivie par le comportement mécanique de la solution.

Elle se traduit alors par la divergence de la viscosité de la solution et d'une croissance de la constante élastique en phase gel G (ou module de Coulomb) [60]. L'évolution de la viscosité d'un sol et celle de son module de Coulomb en fonction du temps sont ainsi présentées schématiquement sur la figure I.18. A la formation complète du gel, la viscosité devient infinie, alors que la constante élastique tend vers sa valeur maximale. L'amas solide formé à partir de la solution de base peut alors être vu comme une imbrication des chaînes polymériques formant une structure solide désordonnée. Cette structure contient encore des masses liquides emprisonnées [61]. Leur élimination se fait par chauffage thermique.

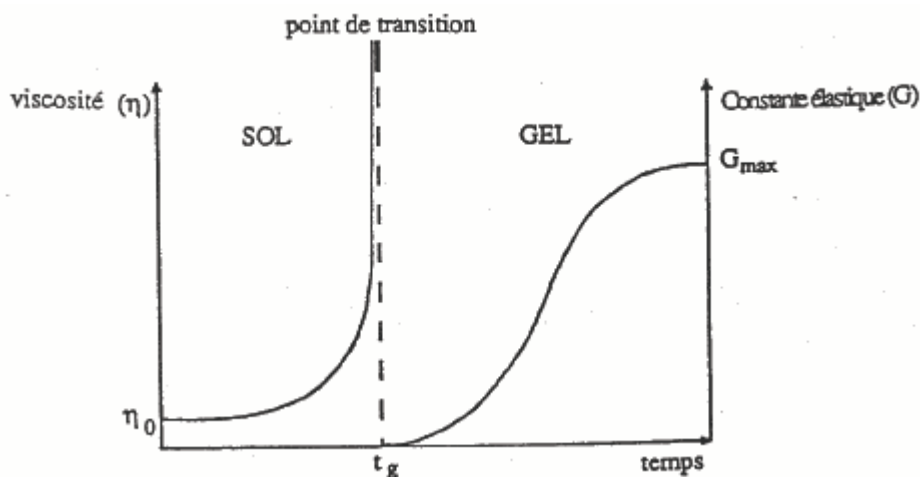


Figure I.18. Evolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel ; t_g correspond au temps au bout duquel la transition sol-gel est atteinte.

I.2.3. Les paramètres influant sur la cinétique des réactions

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

a) La température: C'est le premier paramètre à considérer, du fait qu'elle intervient dans toute réaction chimique. Dans le cas du procédé sol-gel, elle a une influence sur les vitesses d'hydrolyse et de condensation dès la préparation du sol.

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

c) Le solvant : Les alkoxydes ne sont pas miscibles dans l'eau. Par conséquent, il est nécessaire de mélanger les précurseurs, l'eau et éventuellement le catalyseur, dans un solvant commun. Il est alors préférable d'utiliser l'alcool correspondant au ligand – OR de l'alkoxyde, ceci afin d'éviter d'éventuelles réactions entre les différents

composants du mélange susceptibles de modifier les cinétiques de réactions. Le sol de départ est donc généralement une solution alcoolique.

d) Le pH du sol (choix du catalyseur) : Etant donnés les mécanismes mis en jeu lors de la gélification, il semble évident que le pH va jouer un rôle important dans l'évolution des réactions. En effet, les ions H_3O^+ et OH^- n'ont pas la même influence sur les deux types de réaction : le cation H_3O^+ , attiré par l'oxygène, facilite la substitution des groupes OR par OH^- (hydrolyse), tandis que l'anion OH^- , attiré par le métal M électro-négatif, privilégie la formation de liaison M-O-M (condensation). En résumé, on peut dire qu'un milieu acide favorise l'hydrolyse et conduit à la formation d'amas longitudinaux, alors qu'un milieu basique accélère la condensation et mène à des amas caractérisés par une forme sphérique (Figure I.19). La catalyse agit donc directement sur la forme du matériau élaboré. Ce facteur interviendra également de façon importante sur la porosité du matériau final, ce qui conditionnera partiellement les propriétés physiques.

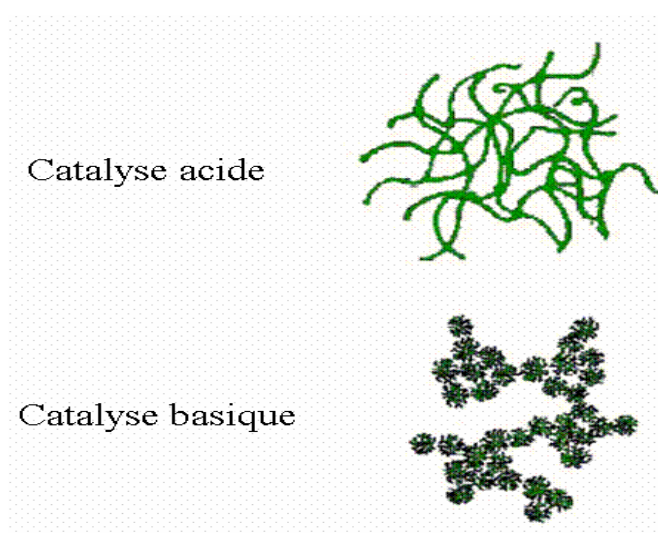


Figure I.19. Différents assemblages possibles des amas polymériques suivant le type de catalyse

I.2.4. Le dépôt de couches minces par voie sol-gel

L'utilisation de solutions aptes à subir une transition sol-gel, décrite ci-dessus, permet l'élaboration de couches minces dont les épaisseurs peuvent être comprises entre 1 et 100 nm. Cette caractéristique géométrique est notamment possible grâce à la souplesse du procédé qui sera détaillé ci-dessous.

I.2.4.1. La méthode de trempage–tirage ou dip–coating

La méthode de trempage-tirage consiste à immerger le substrat dans la solution et à le retirer dans des conditions parfaitement contrôlées et très stables pour obtenir un film d'épaisseur régulière (Figure I.20).

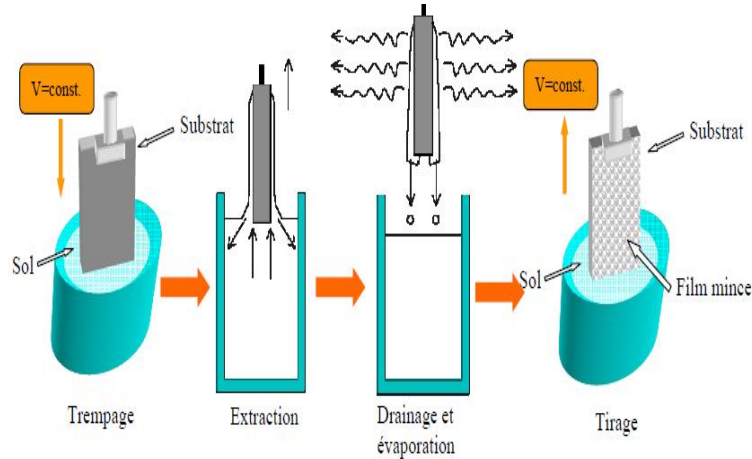


Figure I.20. Dépôt de couches minces par trempage–tirage : le substrat est immergé dans la solution puis remonté à une vitesse constante.

Lors de la remontée, le liquide va s'écouler sur le substrat. A la fin de l'écoulement, le substrat est recouvert d'un film uniforme et très poreux. La figure I. 21 montre les changements structuraux du film déposé par dip-coating. Ces changements sont produits par le drainage de la solution, l'évaporation des solvants, la condensation et les forces capillaires. Tous ces phénomènes physico-chimiques sont simultanés.

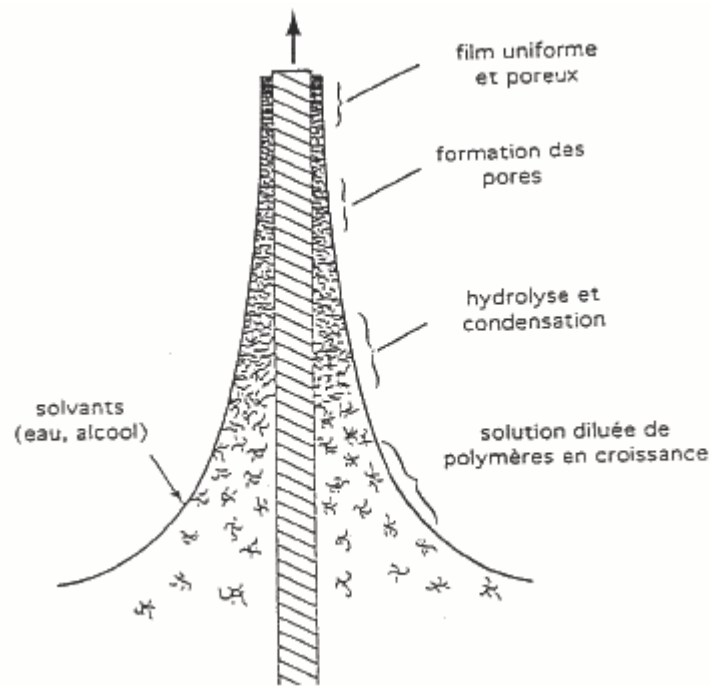


Figure I. 21. Les changements structuraux du film déposé par la voie dip-coating.

Il est possible d'ajuster certains paramètres pour obtenir l'épaisseur désirée de la couche déposée. Lorsque la viscosité du liquide, notée η , et la vitesse de tirage v_0 du substrat sont assez importantes pour minimiser la courbure du ménisque, l'épaisseur du film déposé, notée h , est donnée par la relation :

$$h = c \left(\frac{\eta v_0}{\rho g} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{I.15})$$

où ρ est la densité, g est la constante de gravité, et c est une constante qui est égale à 0.8 pour les liquides considérés comme newtoniens [62].

Quand la vitesse de tirage du substrat et la viscosité sont faibles (ce qui est souvent le cas dans le procédé sol-gel), la relation précédente est modifiée afin de tenir compte de la tension de surface γ_{lv} , et on obtient alors [63]:

$$h = 0.94 \left(\frac{(\eta v_0)^{\frac{2}{3}}}{\gamma_{lv}^{\frac{1}{6}} \rho g^{\frac{1}{2}}} \right) \quad (\text{I.16})$$

Dans ce cas, la deuxième relation semble donc mieux adaptée. De ces relations, on peut conclure qu'il suffit de modifier par exemple la vitesse de tirage du substrat

pour faire varier l'épaisseur du film déposé. Cet ajustement de la vitesse peut être couplé à une dilution de la solution, pour diminuer la concentration, et ainsi abaisser la quantité de matière emportée par le liquide. Pour des vitesses de remontée de l'ordre du décimètre par minute, on peut élaborer de couches minces dont les épaisseurs sont de quelques dizaines de nanomètres.

I.2.4.2. L'influence de différents paramètres sur la couche mince

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

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

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

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

$$C_p = \frac{2\gamma \cos\theta}{r} \quad (\text{I. 17})$$

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

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

I.2.4.3. les paramètres influant sur la microstructure de la couche

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

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

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

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

I.2.4.4. Le séchage des couches minces

Le séchage de la couche déposée est une étape très importante dans l'obtention de matériaux de qualité. Cette étape consiste en l'évaporation des solvants résiduels par diffusion à travers les pores. Cette évaporation s'accompagne d'un effondrement de la

structure provenant des forces capillaires P induites à l'interface liquide-vapeur à l'intérieur des pores, comme l'illustre la figure I.22. Les forces capillaires sont données par l'équation (I. 17).

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

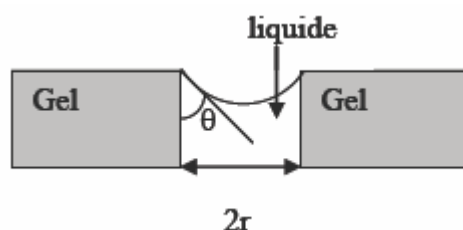


Figure I. 22. Schéma de principe de l'apparition des contraintes lors du séchage.

I.2.4.5. Le recuit des couches minces

Le traitement thermique, ou recuit, est séparé de la phase de séchage. Cette étape est primordiale dans la formation du matériau. Le recuit a deux objectifs principaux : l'élimination des espèces organiques présentes dans la solution de départ et la densification du matériau. C'est uniquement après ce recuit que l'on peut obtenir le matériau désiré. En effet, après le séchage, les groupements organiques de type Alkyles (-OR-) sont toujours présents dans le film déposé. Seul le recuit peut les éliminer. Les recuits, dits conventionnels, sont généralement réalisés à des températures comprises entre 300 et 700 °C. Pour des températures supérieures, ces recuits seront appelés recuits à hautes températures. Afin d'accélérer l'élimination des espèces carbonées, pour une température donnée, l'oxygène gazeux est souvent injecté dans le four lors du recuit. La seconde caractéristique du recuit est la contraction du matériau. Comme le séchage, ce phénomène est responsable de l'apparition de contraintes mécaniques dans le film mince déposé. La fermeture des pores va s'accélérer lors du recuit; cette contraction s'accompagne d'une réduction du

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

I.3. L'interaction lumière - matière

I.3.1. La polarisation et la susceptibilité électrique dans un matériau diélectrique

La polarisation dans un matériau diélectrique, est le moment dipolaire par unité de volume. Les différents mécanismes de polarisation qui apparaissent à l'intérieur d'un matériau sous l'effet du champ électrique sont:

- la déformation des nuages électroniques (polarisation électronique),
- l'orientation des dipôles dans le sens du champ (polarisation dipolaire),
- le déplacement relatif de charges ioniques (polarisation atomique),

Le champ macroscopique (champ total) \vec{E} ou champ de Maxwell, résulte de la somme du champ appliqué \vec{E}_0 et du champ de polarisation \vec{E}_{pol} induit par \vec{E}_0 :

$$\vec{E} = \vec{E}_{pol} + \vec{E}_0 \quad (\text{I. 18})$$

On définit la polarisation induite \vec{P} , qui est souvent proportionnelle au champ électrique \vec{E} qui l'a créée, par:

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi \vec{E} \quad (\text{I. 19})$$

ε_0 est la permittivité du vide et χ représente la susceptibilité électrique du matériau qui caractérise sa polarisation créée par le champ électrique.

I.3.2. La constante diélectrique

Les propriétés électromagnétiques de la matière sont décrites par l'intermédiaire de la permittivité diélectrique (ou la constante diélectrique) et de la perméabilité magnétique. Le vecteur de déplacement électrique et le vecteur d'induction magnétique sont donnés par:

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad \text{et} \quad \vec{B} = \mu \vec{H} = \mu_0 \vec{H} + \vec{M} \quad (\text{I. 20})$$

où \vec{P} et \vec{M} sont respectivement la polarisation et l'aimantation. La permittivité ϵ_0 et la perméabilité μ_0 du vide déterminent la vitesse de propagation de la lumière dans le vide.

Le plus souvent en optique, on ne s'intéresse qu'à la permittivité diélectrique ϵ qui détermine les propriétés optiques des matériaux.

En combinant les équations (I.19) et (I.20), on obtient:

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} = \epsilon_0 (1 + \chi) \vec{E} \quad (\text{I. 21})$$

Soit $\epsilon_r = 1 + \chi$ la permittivité diélectrique relative du matériau. Alors, on obtient :

$$\epsilon = \epsilon_0 (1 + \chi) = \epsilon_0 \epsilon_r$$

La constante diélectrique est généralement complexe et est exprimée comme suit:

$$\tilde{\epsilon} = \epsilon' + i\epsilon'' \quad (\text{I. 22})$$

I.3.3. Les pertes diélectriques

La polarisation induite dans le matériau par un champ électrique sinusoïdal ($\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i\omega t}$) est le résultat de plusieurs mécanismes de déplacement et d'orientation de charges qui mettent un certain temps à s'établir. Du fait de cette durée d'établissement de la polarisation, un déphasage δ peut apparaître entre le champ électrique appliqué et la polarisation induite. La relation entre δ et les parties réelle et imaginaire de la permittivité (ϵ' , ϵ'') est donnée par:

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (\text{I. 23})$$

Cette grandeur est appelée coefficient de pertes ou pertes diélectriques et traduit l'absorption d'énergie par le matériau, ou l'écart que présente ce matériau par rapport à un isolant parfait.

I.3.4. L'indice de réfraction

En utilisant les équations de Maxwell dans un matériau diélectrique isotrope, l'équation de propagation du champ électrique peut se réécrire de la façon suivante:

$$\frac{\epsilon_0 \epsilon \partial^2 \vec{E}}{c^2 \partial t^2} = \vec{\nabla}^2 \vec{E} \quad (\text{I. 24})$$

La solution de cette équation est de la forme : $\vec{E} = E_0 e^{i(\omega t - kz)} \vec{u}_x$, conduisant à une onde polarisée selon x et se propageant dans la direction des z croissants, où :

$$\omega = \frac{c}{\sqrt{\varepsilon_0 \varepsilon_r}} k \quad (\text{I. 25})$$

Cette relation de dispersion, permet d'obtenir la vitesse de l'onde v , définie par :

$$v = \frac{c}{\sqrt{\varepsilon_0 \varepsilon_r}} \quad (\text{I. 26})$$

L'indice de réfraction complexe est lié à la constante diélectrique par la relation suivante :

$$\tilde{n} = \sqrt{\varepsilon_0 \varepsilon_r} = \sqrt{\tilde{\varepsilon}} \quad (\text{I. 27})$$

Il a la forme complexe $\tilde{n} = n + ik$, où n est l'indice de réfraction usuel et k est le coefficient d'extinction.

Les relations qui lient n , k , ε' et ε'' peuvent s'écrire de la façon suivante :

$$\varepsilon' = n^2 - k^2 \quad \text{et} \quad \varepsilon'' = 2nk \quad (\text{I. 28})$$

Et inversement, on a :

$$n = \sqrt{\frac{\sqrt{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} + \varepsilon'}{2}} \quad \text{et} \quad k = \sqrt{\frac{\sqrt{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} - \varepsilon'}{2}} \quad (\text{I. 29})$$

Par conséquent, la détermination expérimentale des constantes diélectriques est une lecture directe des propriétés optiques (n , k) du matériau et inversement.

En réalité, l'écriture complexe des constantes optiques se base sur les relations de Kramers-Kronig [64-66]. L'utilisation de ces relations pourrait donc permettre de vérifier la validité des spectres ellipsométriques. Cependant, on observe souvent un écart plus ou moins important entre le spectre expérimental et le spectre obtenu par les relations de Kramers-Kronig. Par contre, si l'on pose un modèle qui décrit l'évolution de n (ou de k) dans toute la gamme de longueurs d'onde, on pourra déduire aisément n (ou k) se rapprochant au mieux aux spectres expérimentaux.

Chapitre II:

Procédures expérimentales

Dans le présent travail, nous visons essentiellement l'élaboration et la caractérisation des couches minces d'oxyde de titane, obtenues par la méthode sol-gel à partir de l'isopropoxide de titane. Nous étudions en particulier les caractéristiques structurales, optiques, diélectriques et morphologiques de ces couches. Nous recherchons les conditions optimales de préparation des couches minces de TiO_2 de qualité. Aussi, afin d'obtenir des couches minces de TiO_2 reproductibles et ayant une bonne adhérence, nous évaluons l'influence de certaines conditions expérimentales.

Ce chapitre est consacré à la description des différentes étapes relatives à l'élaboration des échantillons soumis à l'étude et à la présentation des différentes techniques expérimentales de caractérisation mises en œuvre.

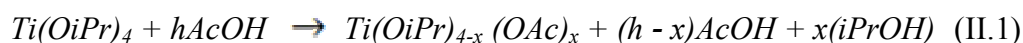
II.1. Les procédures expérimentales de fabrication des films TiO_2

II.1.1. La préparation de la solution de dépôt

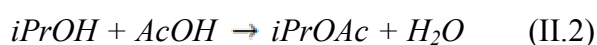
Les couches minces de TiO_2 sont élaborées par le procédé sol-gel de trempage-tirage (dip-coating), qui est basé sur l'hydrolyse des alkoxydes dans des solvants organiques en présence d'un catalyseur acide.

Le sol de l'oxyde de titane TiO_2 est élaboré à partir du précurseur d'isopropoxyde de titane $Ti(OCH(CH_3)_2)_4$ 97% (ALDRICH). Pour l'élaboration du sol de TiO_2 sept étapes sont nécessaires :

1. On verse dans un bêcher, sous agitation, de l'isopropoxyde de titane.
2. On ajoute goutte à goutte l'isopropanol $CH_3CHOHCH_3$ afin de diluer le précurseur précédent.
3. On mélange pendant dix minutes.
4. On ajoute goutte à goutte l'acide acétique CH_3COOH pour stabiliser l'isopropoxyde de titane en le complexant. L'isopropoxyde de titane ($Ti(OiPr)_4$) est alors hydrolysé par l'acide acétique ($AcOH$) de la façon suivante :



En plus, l'acide acétique permet la libération des molécules de l'eau par une réaction d'estérification avec l'isopropanol ($iPrOH$) de manière progressive et homogène:



Les molécules de l'eau jouent un rôle essentiel dans la formation du film sol-gel. Elles conduisent à l'hydrolyse et à la condensation des molécules d'isopropoxyde de titane.

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

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

Le dopage de TiO_2 en phase liquide dans le procédé sol-gel favorise une bonne homogénéité à l'échelle moléculaire entre la matrice hôte et le dopant. Nous avons utilisé le précurseur de chlorure de fer ($Fe_2Cl_3 \cdot 6H_2O$) pour doper la solution de TiO_2 au fer à différentes concentrations atomiques (non dopé et dopé à 3 et 7% at.)

En jouant sur les quantités de méthanol et de l'acide acétique, on peut aussi préparer des solutions de différentes viscosités, ce qui influe sur les épaisseurs des couches minces de TiO_2 .

II.1.2. L'élaboration des films minces de TiO_2 et les conditions de dépôt

Le dépôt des couches minces de TiO_2 par la voie sol-gel est réalisé grâce à un dispositif de trempage-tirage conçu et réalisé au sein du laboratoire Couches Minces et Interfaces (LCMI) de l'Université Constantine 1 (Figure II. 1). Le substrat est soigneusement disposé au-dessus de la solution contenue dans un récipient. On trempe alors dans la solution le substrat, qui fixé à une tige à l'aide d'une pince, à une vitesse constante choisie grâce à un réglage approprié. Une fois le substrat immergé, on laisse quelques secondes se stabiliser la surface du liquide et on le remonte à vitesse constante. La stabilité de la surface est primordiale pour éviter la formation de stries sur l'échantillon. Ces dernières sont généralement dues à la présence de petites vaguelettes à la surface du liquide. On laisse le substrat recouvert à nouveau maintenu immobile hors de la solution pour permettre l'évaporation des solvants les plus volatiles. L'ensemble de ces opérations est effectué sous une boîte en verre transparent, ce qui évite la contamination des couches par les poussières extérieures. Le dispositif permet éventuellement l'injection de gaz lors du tirage, notamment de

l'air sec, pour favoriser l'évaporation des solvants les plus volatiles et pour contrôler l'humidité.

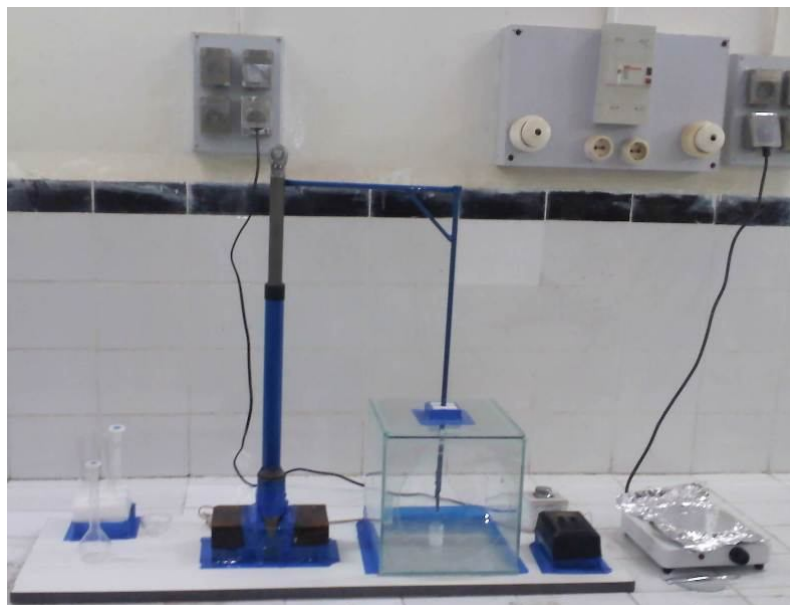


Figure II.1. Dispositif expérimental de tirage (sol-gel) des couches fabriquées.

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

Une procédure monocouche et multicouche a été adoptée afin d'obtenir un dépôt final. Nous évaluons l'influence de certains paramètres expérimentaux:

- la température de recuit,
- l'atmosphère de recuit (sous air et sous oxygène),
- le nombre des couches trempées (l'épaisseur),
- la combinaison de TiO_2 avec d'autres oxydes (couches de ZnO et SnO_2),
- le dopage en fer (non dopé et dopé à 3 et 7% at.).

II.1.2.1. Le choix des substrats et des couches intermédiaires

Des lames de verre, dont l'indice de réfraction est de 1.513 pour une longueur d'onde de 632.8 nm, ont été utilisées comme substrats et qui sont mieux adaptés à la caractérisation optique des couches élaborées. Leur température de ramollissement est de 520°C. D'autres dépôts ont été obtenus sur des substrats de silicium monocristallin

Si(100). Ces substrats s'adaptent bien pour la caractérisation optique et structurale de nos couches. Les substrats Si présentent un excellent état de surface et, de plus, ils permettent d'effectuer des recuits à des températures plus élevées. Le silicium est complètement opaque dans le domaine visible, ce qui complique parfois la caractérisation optique des films dans certaines gammes de longueur d'onde.

Notre travail a également porté sur l'élaboration de bicouches d'oxydes ZnO/TiO₂ et SnO₂/TiO₂. Le dépôt d'une couche mince de SnO₂ ou de ZnO peut faciliter la cristallisation et permet de contrôler les propriétés optiques. Par exemple, la phase cassitérite de SnO₂ possède la même structure cristallographique que TiO₂ rutile, c'est à dire la structure tétragonal. Cela facilite la formation de la phase rutile de TiO₂ à basse température. La valeur de l'indice de réfraction optique du substrat peut jouer un rôle important. En effet, les mesures de guidage optique imposent que l'indice du substrat (ou de la couche tampon entre le substrat et la couche guidante) doit être plus faible que celui de la couche au contact avec l'air.

La couche tampon SnO₂ est préalablement synthétisée sur du verre par la voie sol-gel, alors que la couche ZnO est synthétisée par la voie de spray ultrasonique.

II.1.2.2. Le nettoyage des substrats

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

- Nettoyage dans un bain d'acétone sous ultra-son pendant 5 min à la température ambiante.
- Nettoyage avec du méthanol sous ultra-son pendant 5 min.
- Séchage.
- Décapage chimique dans de l'acide fluorhydrique (HF) pour les substrats de silicium

II.2. Les techniques de caractérisation

II.2.1. la diffraction des rayons X (DRX)

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

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

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n\lambda \quad (\text{II.3})$$

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

Le diffractomètre utilisé dans le cadre de ce travail est de type Panalytical X'PERT avec un détecteur XCELERTOR du Département de Génie des Procédés de l'Université Abderrahmane Mira-Béjaia. La source des rayons X est une anticathode de cuivre ($\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1.5418 \text{ \AA}$) alimentée par un générateur tension-courant de 40 kV-30 mA. Les diffractogrammes ont été enregistrés dans l'intervalle angulaire de 20–80°. La nature des phases présentes dans les échantillons est déterminée par la comparaison des spectres DRX expérimentaux avec ceux de références dans les bases de données (fiches ASTM).

II.2.2. La spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est basé sur l'effet Raman, phénomène de diffusion inélastique de la lumière. Lorsqu'une molécule irradiée par une onde électromagnétique de fréquence ν_0 , une partie de la lumière est absorbée et une autre partie est diffusée ν_{diff} . Cette diffusion a lieu soit avec la même fréquence, c'est la diffusion élastique ou Rayleigh, soit avec une fréquence différente, c'est la diffusion Raman. Si $\nu_{diff} < \nu_0$ on a la diffusion Raman Stokes. Si $\nu_{diff} > \nu_0$ on a la diffusion Raman anti-Stokes d'intensité beaucoup plus faible.

La spectroscopie Raman met en jeu les états d'énergie vibrationnels et rotationnels d'une molécule et donne des renseignements sur la structure des composés: nature et environnement des atomes, symétrie, structures cristallines...etc. Un spectre Raman est donc une empreinte vibrationnelle et rotationnelle du composé analysé au niveau moléculaire et/ou cristallin. Il se présente comme un ensemble de raies d'intensité variables dont les positions correspondent aux fréquences de vibrations existantes et dont l'observation est permise par les règles de sélection de la symétrie moléculaire.

Dans notre étude, les spectres Raman sont enregistrés à la température ambiante à l'aide d'un microscope Renishaw invia.

II.2.3. La spectroscopie FTIR

Il existe de nombreuses interactions entre un rayonnement infrarouge (IR) incident et une molécule. Un phénomène de résonance peut intervenir lorsque le rayonnement IR traverse la molécule. Si la fréquence de résonance du rayonnement est différente de celle des vibrations moléculaires rencontrées, la radiation n'est pas absorbée. Dans le cas contraire, la radiation perd une partie de son énergie et la molécule (ou partie de molécule) dont les atomes sont animés d'un mouvement de fréquence identique, absorbe cette énergie. A chaque mode de vibration correspond une fréquence propre qui est la signature d'une liaison chimique et de son environnement. Cette absorption se traduit par un accroissement de l'amplitude de la vibration de la molécule dans le réseau. Le domaine infrarouge entre 4000 et 400 cm^{-1} correspond au domaine d'énergie de vibrations des molécules. L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui consiste à envoyer sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesurer les intensités du rayonnement transmis. Les spectres obtenus représentent pour chaque longueur d'onde le rapport des intensités, avec ou sans échantillon. Ce rapport est appelé transmittance T. Il est ensuite possible de déterminer l'absorbance A puis l'absorption.

On peut modéliser la molécule comme un ensemble d'oscillateurs liés les uns aux autres, donc couplés mécaniquement. L'excitation par l'infrarouge d'un des oscillateurs se traduit donc a priori par l'excitation simultanée de tous les oscillateurs, aussi bien en élongation qu'en déformation. Tous les atomes de la molécule vibrent donc avec une même fréquence ν autour de leur position d'équilibre. Chacune de ces vibrations d'ensemble de la molécule est appelée mode normal de vibration.

Dans le cadre de cette thèse, les mesures ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre Nicolet Avatar 360 du Laboratoire Microsystèmes et Instrumentation-Université Constantine 1). Cet appareil est doté d'un laser de type He-Ne de longueur d'onde 633 nm, fonctionnant dans la gamme de nombre d'ondes allant de 4000 à 400 cm^{-1} , et est caractérisé par une résolution spectrale de 4 cm^{-1} . La figure II. 2 montre le schéma général d'un spectromètre à transformée de Fourier (FTIR).

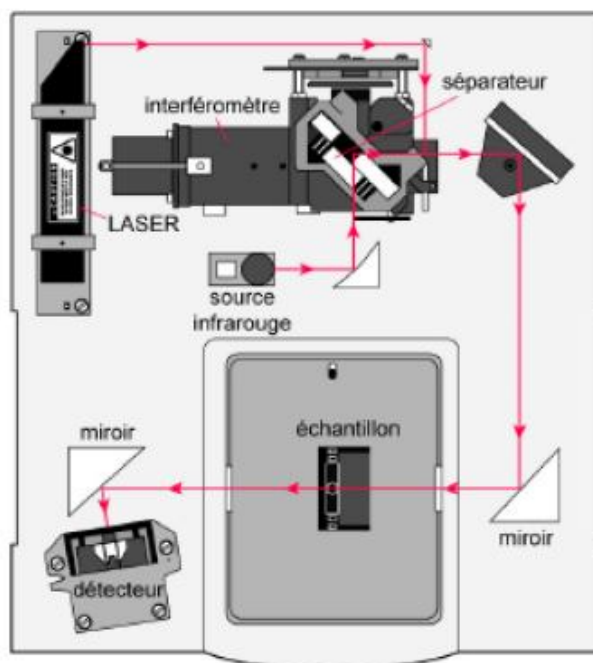


Figure II.2. Schéma d'un spectromètre FTIR

II.2.4. La microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique doit son invention en 1985 à G. Binnig et H. Rohrer (prix Nobel de physique en 1986). Cette technique permet d'obtenir des images tridimensionnelles et d'étudier d'autres phénomènes à l'échelle nanométrique indépendamment de la nature des échantillons (biologiques, organiques, minérales, oxydes). Le principe du microscope AFM repose sur la mesure des forces atomiques qui s'exercent entre une pointe d'un levier et la surface de l'échantillon. Ces forces sont très faibles, de 10^{-12} à 10^{-6} N selon les cas, et elles sont de différentes natures: Van der Waals, coulombiennes et autres. Quand le système détecte un changement dans la force entre la pointe et la surface, une tension est appliquée sur une céramique piézoélectrique, située sous l'échantillon, pour conserver une force constante et mesurer ainsi la topographie de la surface. La force qui apparaît entre la pointe et la surface de l'échantillon détermine la déflexion du levier. La lecture de cette déflexion

s'effectue par la mesure de la déviation d'un faisceau laser réfléchi par l'extrémité du levier (Figure II.3). Alors, cela permet ainsi d'imager la morphologie de la surface balayée et d'en déterminer sa rugosité R_{ms} (Root mean square) avec une résolution en hauteur Z de l'ordre de l'angström. Cette rugosité est définie comme étant la déviation standard des valeurs en Z mesurées par rapport au plan moyen de côté Z_0 :

$$RMS = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (Z_i - Z_0)^2} \quad (\text{II. 4})$$

où N est le nombre de pixels de l'image. Cette technique est adaptée à l'étude des matériaux conducteurs ou isolants.

La morphologie de surface des échantillons élaborés a été analysée à l'aide d'un microscope à force atomique (PACIFIC NANOTECHNOLOGY) du Laboratoire d'Optique Appliquée-Université de Sétif. Le microscope AFM opérant en mode contact (tapping) est équipé de pointes en silicium dont le rayon de courbure est environ 20 nm.

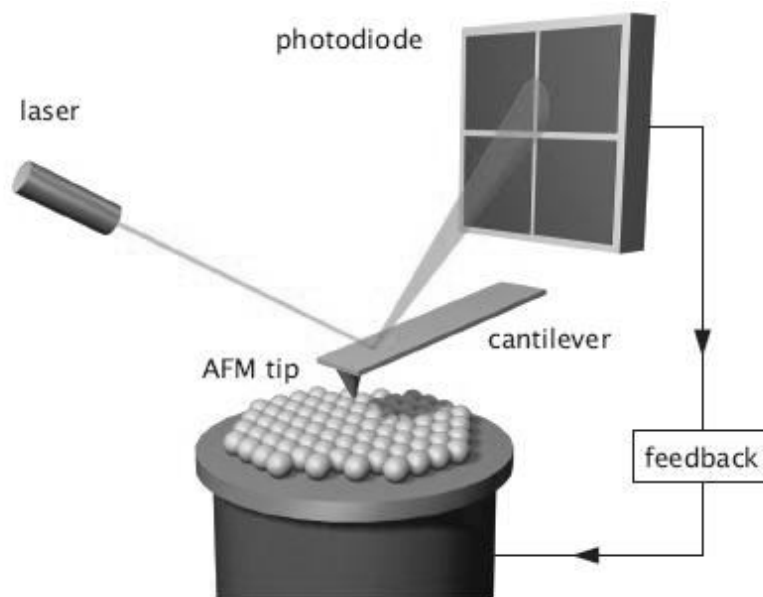


Figure II. 3. Schéma expliquant la mesure de la déviation du levier.

II.2.5. L'hydrophilie

Le caractère hydrophile de la surface a été évalué par la mesure de l'angle de contact de l'eau avec la surface de la couche TiO_2 . Cette mesure a été réalisée dans les conditions ambiantes. L'illumination UV a été effectuée en utilisant une lumière fluorescente de 8 W (UVItech-LF104L) avec une longueur d'onde de 350 nm. La

distance entre la lumière UV et l'échantillon est de 10 cm. La durée de l'irradiation est 10 minutes.

II.2.6. La spectroscopie UV-Visible

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

Les courbes expérimentales de transmission et d'absorption ont été enregistrées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible SHUMAZU (UV 3101PC) à double faisceau sur la gamme de longueur d'onde allant de 290 jusqu'à 900 nm. Les cellules utilisées sont en quartz. Le spectrophotomètre est piloté par un micro-ordinateur doté d'un logiciel UVPC.

II.2.7. L'ellipsométrie spectroscopique (E.S.)

L'ellipsométrie est une technique non destructive permettant d'accéder aux propriétés optiques des matériaux pendant ou après leur élaboration. C'est une technique optique basée sur l'analyse du changement de l'état de polarisation de la lumière après réflexion sur la surface d'un matériau. Elle permet la détermination des propriétés optiques des matériaux (indice de réfraction, coefficient d'extinction, parties réelle et imaginaire de la constante diélectrique) [67, 68]. Elle donne aussi accès aux informations liées à l'épaisseur des couches minces, l'anisotropie des matériaux, leur cristallinité et la constitution des matériaux en multicouches [69].

II.2.7.1. Le principe de l'ellipsométrie [69]

Une onde plane arrivant sur une surface plane se décompose en deux parties : une partie de l'onde est transmise ou absorbée à travers la surface et une autre partie de l'onde est réfléchiée par cette surface. Le champ électrique \vec{E}_i de l'onde incidente peut donc se décomposer suivant deux axes (Figure II.4) :

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

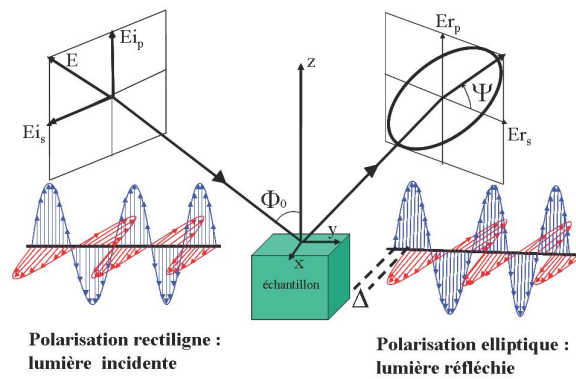


Figure II.4. Lumière réfléchiée de polarisation elliptique et paramètres ellipsométriques Ψ et Δ .

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

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

$$\tilde{r}_p = \frac{E_{pr}}{E_{pi}} = |\tilde{r}_p| e^{i\delta_p} \quad (\text{II. 5})$$

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

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

$$\tilde{r}_s = \frac{E_{sr}}{E_{si}} = |\tilde{r}_s| e^{i\delta_s} \quad (\text{II. 6})$$

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

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

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

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

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

$$\tilde{\rho} = \frac{\tilde{r}_p}{\tilde{r}_s} = \tan \Psi \times e^{i\Delta} \quad (\text{II. 7})$$

où Ψ et Δ sont appelés angles ellipsométriques.

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

réflexion suivant p et s par la relation: $\tan \Psi = \frac{|\tilde{r}_p|}{|\tilde{r}_s|}$ qui représente le rapport

d'atténuation de l'onde suivant p et s après réflexion à travers la surface de l'échantillon.

L'angle Δ est le déphasage entre les composantes E_{rp} et E_{rs} après réflexion sur l'échantillon tel que $\Delta = \delta_p - \delta_s$.

II.2.7.2. L'exploitation des angles ellipsométriques

Les angles ellipsométriques Ψ et Δ peuvent être utilisés pour déterminer les grandeurs optiques de l'échantillon à l'aide d'un modèle adapté à l'échantillon étudié.

Dans le cas des couches minces, la technique d'ellipsométrie permet non seulement d'analyser les propriétés optiques mais aussi d'en déterminer l'épaisseur. En considérant l'équation fondamentale de l'ellipsométrie (Equation II.7), on peut établir une relation entre les angles (Ψ , Δ) et les quantités (\tilde{r}_p , \tilde{r}_s).

Pour parvenir aux constantes optiques et des caractéristiques physiques des films minces, plusieurs méthodes possibles peuvent être utilisées.

On mesure les propriétés ellipsométriques du substrat tout seul en premier. Une telle mesure permet de réduire le nombre de paramètres inconnus et rend possible la détermination des propriétés optiques du film mince en supposant abrupte l'interface substrat-film mince.

On peut utiliser une méthode semi-empirique en se basant sur le modèle semi-infini (l'échantillon couche mince-substrat est considéré comme un milieu semi-infini). Ce modèle peut déterminer uniquement l'indice de réfraction complexe.

L'application de l'approximation des milieux effectifs (ME) permet d'évaluer par exemple la composition du film, sa porosité, sa rugosité.

En utilisant des modèles de lois de dispersion, basés sur les propriétés diélectriques, on détermine les propriétés de conduction et de transport permettant la reproduction des spectres des paramètres optiques de l'échantillon.

Ces modélisations sont basées sur des calculs itératifs utilisant différents algorithmes. Les constantes optiques n et k qui dans ce cas deviennent respectivement pseudo indice de réfraction et pseudo coefficient d'extinction, ou encore la pseudo fonction diélectrique ϵ . Les interférences sur les spectres de Ψ et Δ ou sur les spectres n et k , dues aux réflexions multiples, permettent l'affinement des calculs en vue d'obtenir l'épaisseur du film.

Pour nos investigations, nous avons utilisé un ellipsomètre de type UVISEL HORIBA-Jobin Yvon du Laboratoire GEMAC de l'Université de Versailles (France). C'est un ellipsomètre spectroscopique à modulation de phase.

II.2.7.3. La méthode de modulation de phase

Dans ce cas, le montage optique est constitué de la source, du polariseur, de l'analyseur, du détecteur et d'un modulateur de phase. Ce dernier est placé après le polariseur ou avant l'analyseur. Pour cette méthode aucune caractéristique particulière n'est requise au niveau de la polarisation de la source et du détecteur.

Cette méthode offre l'avantage, d'une acquisition rapide car la fréquence de modulation (assurée par un barreau photoélastique) est très élevée (~ 50 kHz); en plus d'une excellente précision sur Δ . Par ailleurs, cette méthode donne des résultats reproductibles et fiables, car tous les composants optiques sont fixes durant les mesures.

L'utilisation d'un modulateur de phase sur une large gamme spectrale nécessite cependant des précautions d'utilisation. La saisie du signal E.S. et son traitement à une fréquence compatible avec la modulation à 50 kHz exige un dispositif électronique spécialement adapté. Le modulateur devra aussi être calibré en fonction de la longueur d'onde, et la tension d'excitation asservie à celle-ci. La régulation de la température à laquelle est exploité l'appareil est impérative pour le bon fonctionnement du modulateur.

II.2.7.4. La description de l'ellipsomètre

L'ellipsomètre spectroscopique UVISEL à modulation de phase qui utilise la configuration Source – Polariseur – Echantillon – Modulateur photoélastique – Analyseur – Détecteur – Monochromateur couvre une partie de l'UV, toute la gamme du visible et une partie de l'infrarouge.

Les figures II.5 et II.6 montrent le schéma de principe et les différents éléments constituant l'ellipsomètre UVISEL.

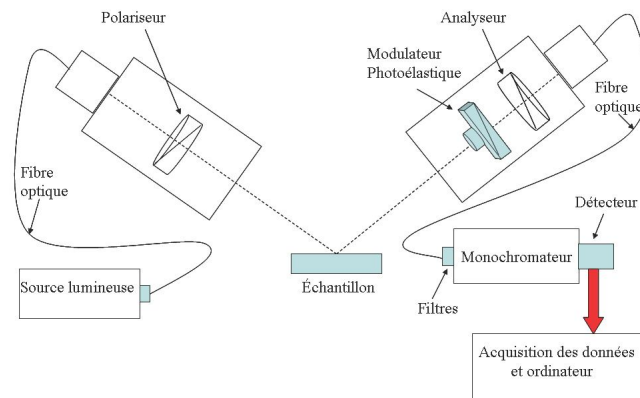


Figure II.5. Configuration de l'ellipsomètre spectroscopique à modulation de phase

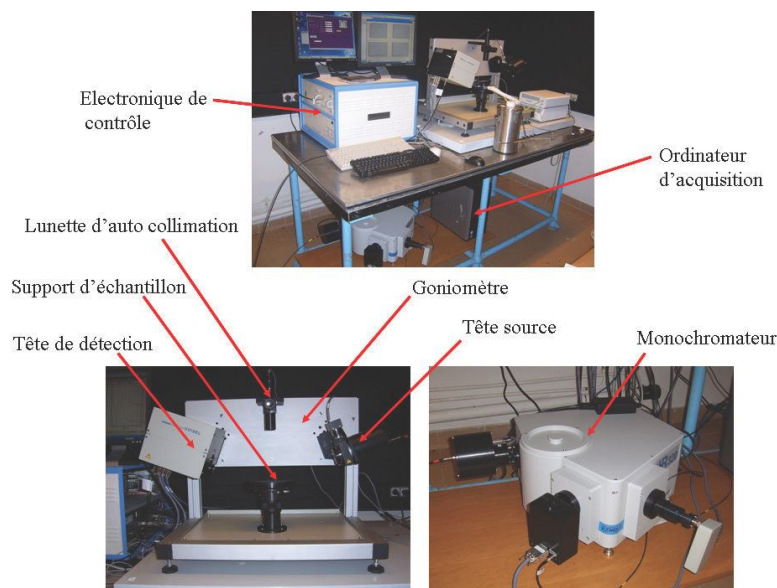


Figure II.6. Ellipsomètre spectroscopique UVISEL à modulation de phase

L'ellipsomètre spectroscopique est essentiellement constitué des éléments suivants :

- Goniomètre :

Les bras de l'ellipsomètre sont montés sur un goniomètre fixe, à angle variable allant de 55 à 90° par pas de 5° ; la précision sur l'angle est de $\pm 0,01^\circ$. Il contient en outre une lunette autocollimatrice escamotable permettant d'ajuster la surface de l'échantillon au plan horizontal, afin de bien définir le plan d'incidence.

- Source :

La source utilisée est une lampe de 75 W à arc court au xénon à haute pression, stabilisée, à polarisation résiduelle très faible. Elle émet dans tout le spectre visible, le proche ultraviolet et le proche infrarouge (typiquement de 180 à 1700 nm). Le faisceau issu de l'arc, de faible diamètre : 0.05 mm , 0.1 mm , 1 mm (sélection manuelle), est collimaté par un système micro-spot (optique de couplage), constitué d'un miroir de grande distance focale permettant d'obtenir un faisceau très peu divergent (0.5 mrad), nécessaire à la bonne définition de l'angle d'incidence.

- Polariseur :

Le polariseur en calcite de type Glan-Taylor est monté sur une platine de rotation automatique avec une précision de positionnement de 0.05 degré. Le polariseur a un fort taux d'extinction, de l'ordre 10^{-5} ; Il est positionné avant l'échantillon, dans la tête d'excitation. Après collimation et passage à travers le polariseur, le faisceau ainsi

obtenu est polarisé rectilignement. L'axe de passage du polariseur est orienté de 45° en général, par rapport au plan d'incidence.

- Support d'échantillon :

Pour les manipulations à température ambiante, l'échantillon est posé sur un support à surface plane, horizontale et circulaire de 6 pouces avec possibilité de réglage de l'assiette et ajustable manuellement en hauteur.

- Modulateur photoélastique :

La modulation de phase qui définit la particularité de l'ellipsomètre mis en œuvre dans notre étude est produite par un modulateur photoélastique qui est constitué d'un barreau de silice soumis à une contrainte produite par un transducteur piézoélectrique oscillant à une fréquence de 50KHz. La contrainte crée une anisotropie optique dans le barreau, car la densité électronique du barreau de silice varie suivant la direction de la contrainte. La lumière polarisée qui passe à travers le modulateur est donc affectée par la biréfringence modulée, d'où un retard de phase entre les deux composantes du champ. Le modulateur photoélastique est thermiquement stabilisé et monté sur une platine de rotation automatique avec une précision de positionnement de 0.05° .

Lorsqu'un faisceau lumineux polarisé à 45° pénètre dans le modulateur photoélastique, une différence de phase δ relative aux directions x et y est générée à la sortie du faisceau. Cette différence de phase varie de façon continue dans un modulateur photoélastique en fonction du temps, et elle est exprimée par :

$$\varphi(t) = Am\sin(\omega t) \quad (\text{II.8})$$

avec $\omega = 2\pi\nu$ et $\nu = 50$ KHz, Am est l'amplitude de phase, elle est proportionnelle au rapport V/λ , V est la tension appliquée au transducteur piézoélectrique et λ représente la longueur d'onde de la lumière incidente.

Ainsi, pour obtenir un déphasage constant, la tension doit être ajustée, pour cela on procède à la détermination de la courbe $V = f(\lambda)$.

- Analyseur :

Comme le polariseur, l'analyseur est en calcite de type GLAN, monté sur une platine de rotation automatique avec une précision de positionnement de 0.05 degré et ayant un fort taux d'extinction (10^{-5}). Contrairement au polariseur, l'analyseur est positionné après l'échantillon.

- Détecteur :

Le détecteur utilisé est un photomultiplicateur multicanal à haute sensibilité pour les domaines UV-visible et proche infrarouge. La lampe, les différents éléments optiques et la transmission de l'air limitent le spectre à la gamme 193-2000 nm.

- Monochromateur :

Le monochromateur est de type M200, ayant une distance focale $F = 200$ mm et une ouverture de $F/3.5$. Il est constitué d'un réseau de 1200 tr/mm. Sa dispersion typique est de 4 nm/mm à 500 nm.

II.2.8. La spectroscopie des lignes noires : coupleur à prisme

Cette technique permet de déterminer l'épaisseur du film et son indice de réfraction. Le principe consiste à coupler un faisceau laser dans le guide à étudier par l'intermédiaire d'un prisme (isocèle ou droit) placé à proximité de la surface du guide. L'indice n_p du prisme est supérieur à l'indice n du guide. Une pression est exercée à l'arrière du substrat à l'aide d'un piston pneumatique afin d'optimiser le gap d'air entre le guide et le prisme. Le faisceau incident converge sur la base du prisme où il est réfléchi avec un angle θ_m qui est directement lié par la loi de Descartes à l'angle d'incidence externe i_m . Cette réflexion totale est accompagnée au point de couplage (où le gap d'air est ajusté) d'une onde évanescente qui est couplée dans le guide par effet tunnel optique (Figure II.7).

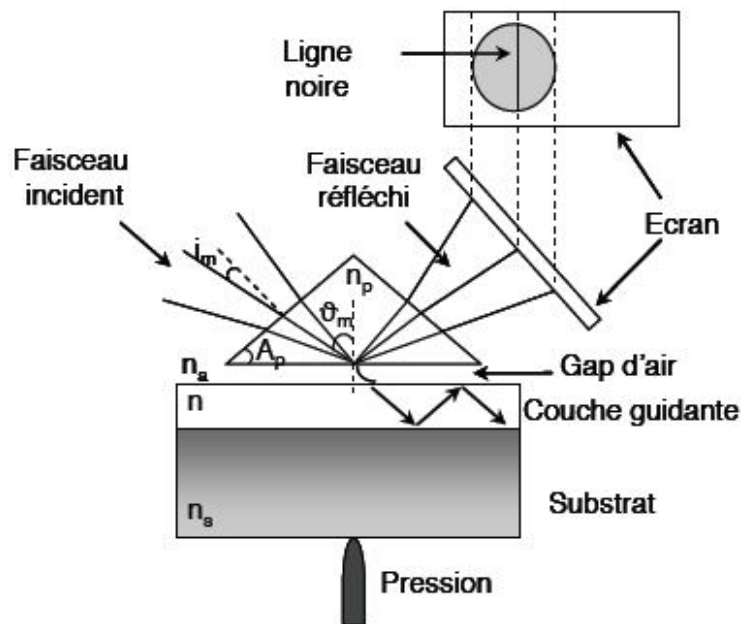


Figure II.7. Couplage optique par prisme.

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

$$N_m = n_p \sin \theta_m = n_p \sin \left[A_p + \arcsin \left(\frac{\sin i_m}{n_p} \right) \right] \quad (\text{II.9})$$

avec :

n_p : l'indice du prisme

A_p : l'angle du prisme exprimé en degré

θ_m : l'angle synchrone du mode d'ordre m

A partir de cette relation on peut déterminer les indices effectifs des modes guidés par simple connaissance des angles d'incidence i_m qui sont facilement mesurables. Ces indices effectifs seront ensuite utilisés dans l'équation de dispersion (II.10) pour extraire les valeurs des indices et de l'épaisseur.

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

$$2kd\sqrt{(n^2 - N_m^2)} = 2 \arctan \left(\left(\frac{n^2}{n_a^2} \right) \sqrt{\frac{N_m^2 - n_a^2}{n^2 - N_m^2}} \right) + 2 \arctan \left(\left(\frac{n^2}{n_s^2} \right) \sqrt{\frac{N_m^2 - n_s^2}{n^2 - N_m^2}} \right) + 2m\pi \quad (\text{II.10})$$

avec:

m : ordre du mode

d : épaisseur du guide

n_s : indice du substrat

n_a : indice de l'air

Les modes TE et TM dans un guide d'onde plan

Les couches minces que nous avons considérées dans notre travail entrent dans la catégorie des guides d'onde plans. Un guide d'onde est un matériau diélectrique homogène et transparent d'indice n et d'épaisseur d , limité d'une part par un substrat d'indice n_s et d'autre part par un superstrat (généralement l'air) d'indice n_a (Figure

II.8). La condition essentielle à vérifier pour qu'il y ait guidage optique, concerne l'indice du guide qui doit être supérieur aux indices des deux milieux adjacents ($n > n_s, n_a$)

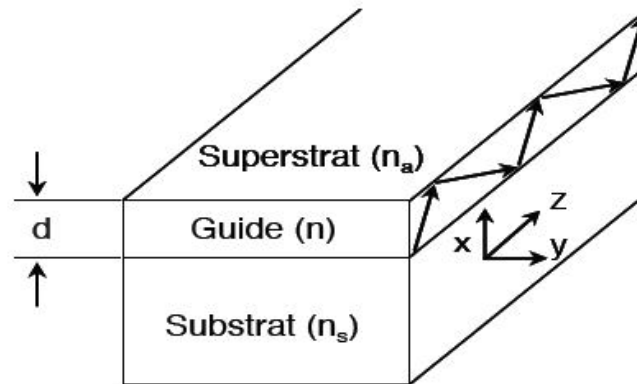


Figure II.8 : Schéma d'un guide d'onde plan

Le traitement de la propagation d'une onde électromagnétique dans un guide d'onde plan peut être effectué en utilisant deux approches :

- La première utilise l'optique géométrique;
- La seconde est basée sur les équations de Maxwell.

Seule la deuxième approche permet de déterminer les expressions des champs électromagnétiques associés aux modes guidés ainsi que leurs distributions dans le guide.

Soit une structure guidante formée de trois milieux diélectriques, homogènes, isotropes et sans pertes avec une perméabilité magnétique constante et supposée égale à celle du vide ($\mu = \mu_0$). La structure du guide est supposée infinie suivant Oz et de propriétés invariantes suivant la direction Oy (Figure II.8).

L'onde électromagnétique dans chaque milieu est décrite par les équations de Maxwell:

$$\begin{aligned}
 \vec{\nabla} \wedge \vec{E} &= -\mu_0 \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \\
 \vec{\nabla} \wedge \vec{H} &= \varepsilon_0 n^2 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \\
 \vec{\nabla} \cdot \vec{E} &= 0 \\
 \vec{\nabla} \cdot \vec{H} &= 0 \\
 \vec{B} &= \mu_0 \vec{H} \quad \text{et} \quad \vec{D} = \varepsilon \vec{E}
 \end{aligned}
 \tag{II.11}$$

Supposons que le champ électromagnétique se propage selon la direction z et qu'il s'écrive sous la forme (une onde plane):

$$\begin{aligned}\vec{E}(x, y, z) &= \vec{E}_0 \exp i(\omega t - \vec{k}\vec{r}) = \vec{E}(x, y) \exp i(\omega t - \beta z) \\ \vec{H}(x, y, z) &= \vec{H}_0 \exp i(\omega t - \vec{k}\vec{r}) = \vec{H}(x, y) \exp i(\omega t - \beta z)\end{aligned}\quad (\text{II. 12})$$

$\beta = kn \sin \theta = k n_{\text{eff}_m}$ est la constante de propagation dans le guide, n_{eff_m} (ou bien N_m) représente l'indice effectif pour un mode donné m , et $k = \omega \sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}$ est le module du vecteur d'onde dans le vide.

Les équations de Maxwell s'écrivent alors sous la forme de l'équation d'Helmholtz suivante:

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + (k^2 n^2 - \beta^2) \varphi = 0 \quad (\text{II.13})$$

avec $\varphi = E_y$ ou H_y selon la polarisation de l'onde électromagnétique.

D'après la géométrie considérée, Les solutions de ces équations sont de type transverses électriques TE (E_y ou \vec{E} parallèle à Oy) ou transverses magnétiques TM (H_y ou \vec{H} parallèle à Oy), qui sont orthogonales entre elles.

La solution de cette équation et la prise en compte des relations de continuité aux interfaces du champ électromagnétique transversal conduit à l'équation de dispersion (II.10), et on appelle mode guidée un champ électromagnétique dont la constante de propagation β_m est solution de cette équation. On associe généralement à cette constante l'indice effectif n_{eff_m} (ou bien N_m).

La figure II.9 illustre un exemple de modes guidés (TE_0 et TM_0) pour un film mince de l'oxyde TiO_2 déposé par sol-gel sur du verre et recuit à 500°C .

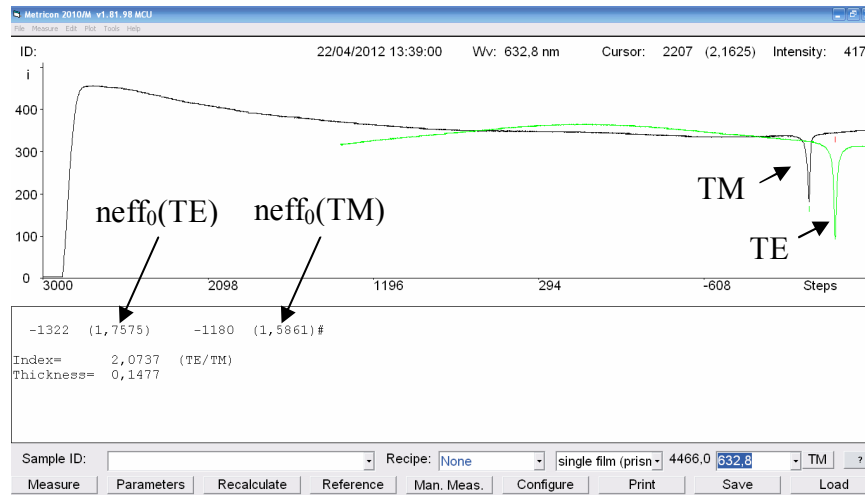


Figure II. 9. les modes guidés (TE_0 et TM_0) pour un film mince de TiO_2 préparé sur verre et recuit à $500^\circ C$.

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

CHAPITRE III :

RESULTATS

ET DISCUSSION

III.1. La transition dans les films de TiO₂ amorphe–anatase

L'objectif principal de cette partie est d'établir les meilleures conditions de synthèse des films de TiO₂ par la voie sol–gel, et montrer la possibilité d'élaboration des films ayant des structures variant de l'état amorphe à la phase polycristalline d'anatase ayant d'excellentes propriétés optiques.

III.1.1. Les propriétés structurales

Les spectres DRX des films de TiO₂ préparés sur verre et recuits à 500°C sont présentés dans la figure III.1. Le film TiO₂ mono–couche est amorphe puisque un large pic (bosse) attribué à cette couche et le substrat en verre est enregistré dans la région des faibles angles allant de 15 à 35° [70]. Ce fait peut s'expliquer à la fois par la diffusion des atomes du substrat en verre vers le film et la faible quantité de TiO₂. Le film bi–couche présente un large pic associé à la phase anatase. Comme il a été suggéré par Shang et al. [71], la diffusion du verre dans la couche de TiO₂ est inévitable pendant le recuit de l'échantillon à 500°C, mais avec l'augmentation de l'épaisseur du film, cette diffusion atomique disparaît. Ainsi, l'effet de la diffusion du verre sur la cristallisation n'est pas assez significatif dans le cas de couches de TiO₂ plus épaisses. Selon Shinde et al. [72], la formation de la phase anatase est dépendante de l'épaisseur du film de TiO₂.

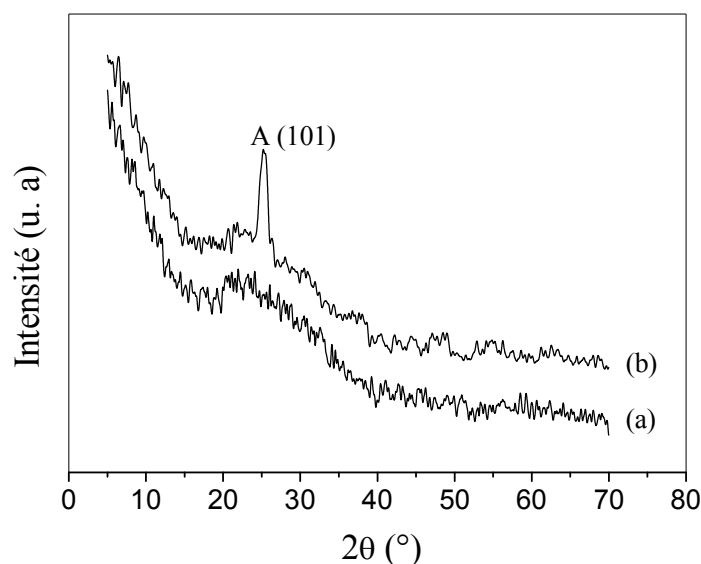


Figure III.1. Diagrammes de diffraction des rayons X des films de TiO₂ préparés sur verre et recuits à 500°C: (a) mono–couche et (b) bi–couche.

Les spectres Raman donnés par la figure III.2 confirment le caractère amorphe du film mono-couche et la nature cristalline du film bi-couche. Le spectre Raman de film bi-couche présente des bandes localisées à : 144 (E_g), 197 (E_g), 398 (B_{1g}), 520 (B_{1g}) et 639 (E_g) cm^{-1} . Ces signaux sont caractéristiques de la phase anatase de l'oxyde TiO_2 [73]. La faible bande à 570 cm^{-1} est attribuée à certaines espèces du substrat en verre.

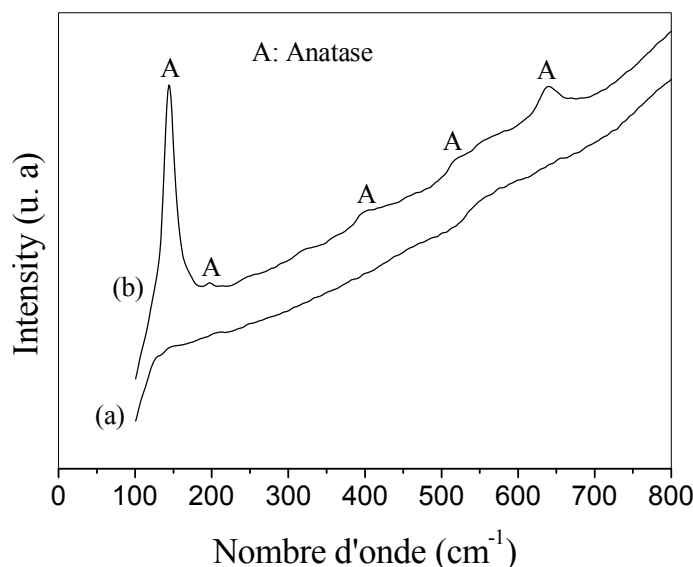
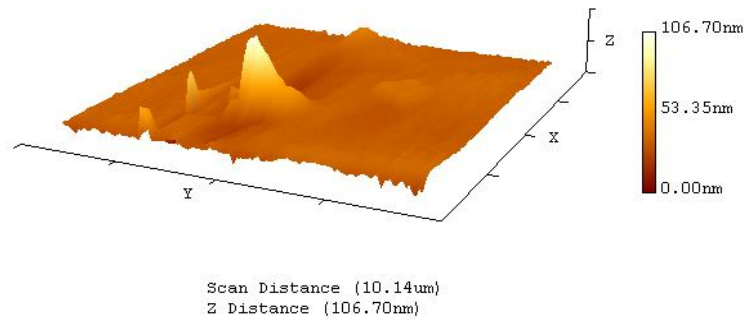


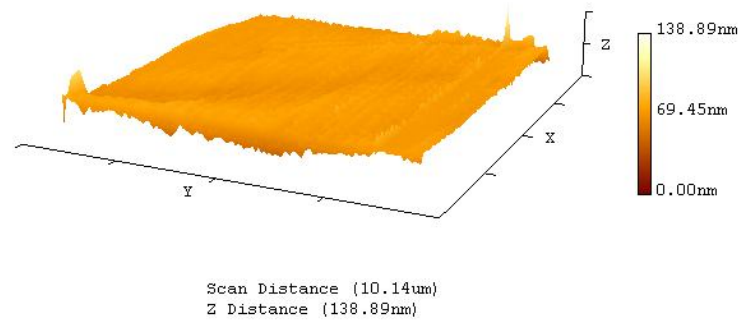
Figure III.2. Spectres Raman des films de TiO_2 préparés sur verre et recuits à 500°C: (a) mono-couche et (b) bi-couche.

III.1.2. Les propriétés morphologiques

Les images AFM des films mono et bi-couche recuits à 500°C sont montrées dans la figure III.3. On observe que la surface du film mono-couche est relativement homogène, alors que celle du bi-couche est plus homogène sur toute la surface. Le paramètre de la rugosité révèle une diminution avec l'épaisseur. Les valeurs Rms pour les échantillons mono-couche et bi-couche sont respectivement 5.5 et 4 nm. Dans leur étude, Euvananont et al. [74] ont également remarqué une diminution de Rms en fonction de l'épaisseur. Il convient de souligner le fait que la rugosité de la surface est un facteur dominant qui influe sur les propriétés optiques.



(a)



(b)

Figure III.3. Images AFM des films de TiO_2 préparés sur verre et recuits à 500°C : (a) mono-couche et (b) bi-couche.

III.1.3. Les propriétés optiques

III.1.3.1. Les mesures ellipsométriques

a) Le modèle semi-infini

La détermination des grandeurs optiques de l'échantillon à partir des mesures des spectres expérimentaux de Ψ et Δ se fait à travers un modèle adapté à l'échantillon étudié.

Dans notre étude, on applique une méthode semi-empirique dans laquelle l'ensemble couche mince-substrat peut être considéré comme un milieu semi-infini. Donc, on étudie d'abord les propriétés du substrat nu et son effet sur les courbes spectrales Ψ et Δ qui permettront par la suite de déduire les caractéristiques optiques du film mince.

Considérant un échantillon semi-infini, c'est-à-dire suffisamment épais pour qu'aucune réflexion du faisceau ne survienne à la face arrière (Figure III.4).

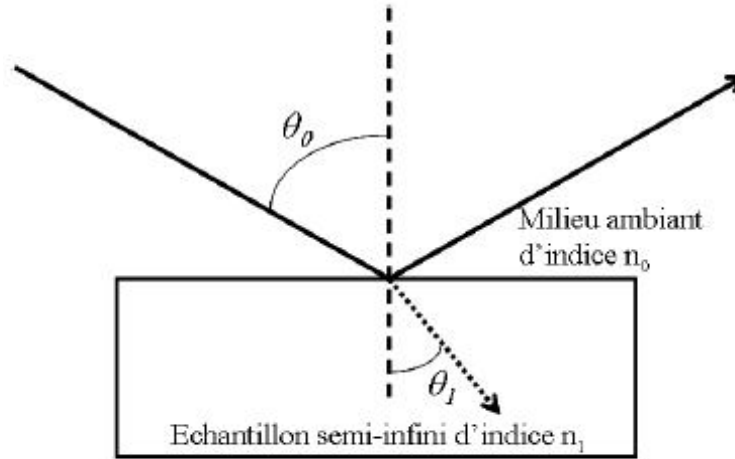


Figure III.4. Réflexion d'un faisceau lumineux sur un échantillon semi-infini.

Les faisceaux incident et réfléchi se propagent dans un milieu ambiant (pour le vide et l'air, $n_0 = 1$). L'angle d'incidence θ_0 du faisceau incident est une grandeur fixée pour l'appareil utilisé.

L'échantillon semi-infini a un indice complexe \tilde{n}_1 et se trouve être le lieu de propagation d'une onde réfractée d'un angle θ_1 . La loi de Snell-Descartes impose:

$$n_0 \sin \theta_0 = n_1 \sin \theta_1 \quad (\text{III.1})$$

Si les milieux ambiant et semi-infini sont parfaitement transparents, alors n_0 , n_1 , θ_0 et θ_1 seront réels. Sinon, on doit tenir compte de l'absorption incluse dans les grandeurs complexes (également pour les angles d'incidence et de réfraction).

Dans le cas général, la continuité des composantes parallèles au plan d'incidence des champs électrique \vec{E} et magnétique \vec{H} à l'interface permet de déterminer les coefficients complexes de réflexion en amplitude des composantes parallèle \tilde{r}_p et perpendiculaire \tilde{r}_s . En incidence oblique, on définit deux indices effectifs pour chaque milieu :

$$\tilde{\eta}_{is} = n_i \cos \theta_i \quad \text{et} \quad \tilde{\eta}_{ip} = \frac{n_i}{\cos \theta_i} \quad \text{avec } i=0, 1 \quad (\text{III.2})$$

Les coefficients complexes \tilde{r}_p et \tilde{r}_s s'expriment alors en fonction de $\tilde{\eta}_{is}$ et η_{ip} comme suit:

$$\tilde{r}_p = \frac{\tilde{\eta}_{1p} - \tilde{\eta}_{0p}}{\tilde{\eta}_{1p} + \tilde{\eta}_{0p}} \quad \text{et} \quad \tilde{r}_s = \frac{\tilde{\eta}_{0s} - \tilde{\eta}_{1s}}{\tilde{\eta}_{0s} + \tilde{\eta}_{1s}} \quad (\text{III.3})$$

En reportant les expressions de $\tilde{\eta}_{is}$ et η_{ip} , on obtient:

$$\tilde{r}_p = \frac{n_1 \cos \theta_0 - n_0 \cos \theta_1}{n_1 \cos \theta_0 + n_0 \cos \theta_1} \quad \text{et} \quad \tilde{r}_s = \frac{n_0 \cos \theta_0 - n_1 \cos \theta_1}{n_0 \cos \theta_0 + n_1 \cos \theta_1} \quad (\text{III.4})$$

La loi de Snell-Descartes permet de réécrire ces équations uniquement en fonction des angles de réflexion θ_0 et de réfraction θ_1 sous les formes suivantes :

$$\tilde{r}_p = \frac{\tan(\theta_0 - \theta_1)}{\tan(\theta_0 + \theta_1)} \quad \text{et} \quad \tilde{r}_s = \frac{-\sin(\theta_0 - \theta_1)}{\sin(\theta_0 + \theta_1)} \quad (\text{III.5})$$

Sachant que le rapport ellipsométrique $\tilde{\rho} = \frac{\tilde{r}_p}{\tilde{r}_s} = \tan \psi e^{i\Delta}$ est obtenu expérimentalement par la mesure des spectres de Ψ et Δ . Il devient donc possible, dans le cadre de ce modèle, de remonter à l'indice de réfraction de l'échantillon à l'aide de la relation suivante :

$$n_1 = n_0 \sin \theta_0 \sqrt{1 + \left[\frac{1 - \tilde{\rho}}{1 + \tilde{\rho}} \right]^2 \tan^2 \theta_0} \quad (\text{III.6})$$

Il faut noter que cette relation est également valable pour les milieux absorbants pour lesquels on emploie les indices complexes au lieu des indices réels. Dans ce cas, θ_1 est alors complexe et ce n'est plus l'angle de réfraction, mais juste une valeur intermédiaire de calcul qui n'intervient pas dans la formule finale).

Le spectre de l'indice de réfraction complexe est donc obtenu directement à partir des spectres de Ψ et Δ .

b) Les indices optiques

L'indice de réfraction n et le coefficient d'extinction k des films mono et bi-couche ont été calculés à partir des mesures ellipsométriques en utilisant le modèle semi-infini dans lequel l'effet de la rugosité de la surface a été négligé. Les valeurs de n et k en fonction de la longueur d'onde sont données dans la figure III.5.

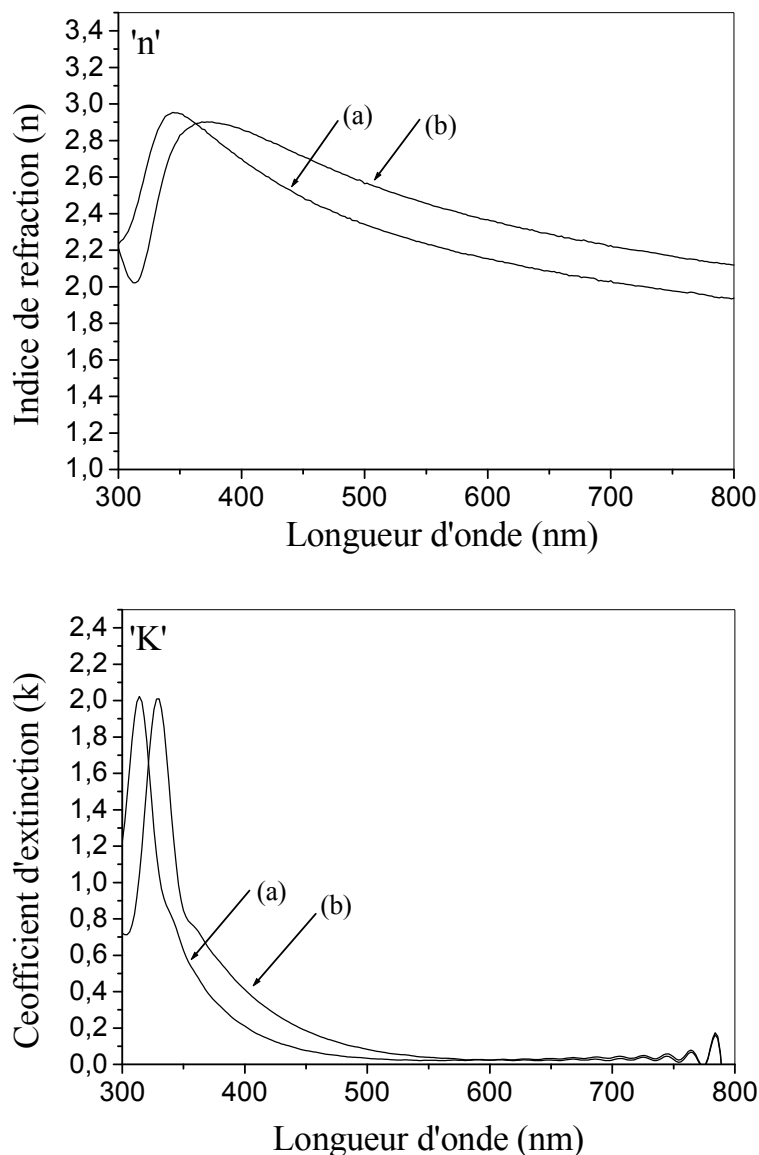


Figure III.5. Indice de réfraction n et coefficient d'extinction k des films de TiO_2 : (a) mono-couche et (b) bi-couche.

Les courbes expérimentales enregistrées pour n et k sont très semblables à celles décrites pour l'état massif [75]. La figure montre clairement qu'une tendance similaire est observée pour les courbes de l'indice de réfraction et du coefficient d'extinction. Ces caractéristiques croissent progressivement avec la diminution de la longueur d'onde et puis subissent une forte augmentation pour le seuil d'absorption fondamentale où la longueur d'onde correspond au gap optique du cristal massif de TiO_2 . Les valeurs représentatives de n à 550 et 633 nm ainsi que les densités de remplissage sont données dans le tableau III.1.

Tableau III.1

Valeurs des indices de réfraction et densité de remplissage.

Echantillon TiO ₂ /verre	Indice de réfraction (à 550 nm)	Indice de réfraction (à 633 nm)	Densité de remplissage (à 550 nm)
Mono-couche	2.23	2.10	0.87
Bi-couche	2.45	2.30	0.95

On constate que l'augmentation de l'épaisseur du film est accompagnée d'une augmentation de l'indice de réfraction de la phase anatase détectée. L'augmentation de l'épaisseur indique aussi une modification dans la structure de sorte que l'indice de réfraction à 550 nm soit relativement proche de celui de TiO₂ anatase des couches minces préparées par le procédé sol-gel [76, 77] mais il reste inférieur à celui de l'anatase massif [78]. Il convient de souligner que les constantes optiques de films de TiO₂ dépendent énormément des conditions de dépôt et des méthodes de leur élaboration (méthode chimique ou méthode physique). Les mesures ellipsométriques, opérées par Miao et al. [79], ont montré que les films de TiO₂ déposés par le procédé de la pulvérisation possèdent des indices de réfraction plus élevés par rapport à ceux cités dans la littérature, ce qui est attribué évidemment à la compacité et à la fine cristallinité des films.

c) La densité de remplissage

Le comportement de l'indice de réfraction est confirmé par le calcul de la densité de remplissage par la relation de Clausius-Mossotti [80]:

$$d = \left(\frac{n_f^2 - 1}{n_f^2 + 2} \right) \left(\frac{n_b^2 + 2}{n_b^2 - 1} \right) \quad (\text{III.7})$$

où n_f et n_b sont les indices de réfraction de TiO₂ en couche mince et massif respectivement. Dans la présente étude, n_b est pris égal à 2.57 [78]. Il faut rappeler que la densité de remplissage des films croît avec l'augmentation de l'épaisseur (Tableau III.1). Nous pensons qu'il existe moins de pores dans la couche de TiO₂ après la volatilisation des matières organiques lorsque l'épaisseur augmente. Il est bien connu que dans le procédé sol-gel, les produits organiques des précurseurs et solvants influent également sur la cristallinité ainsi que sur les propriétés optiques.

d) La détermination du gap optique

La détermination de l'énergie de la bande interdite (E_g) est souvent nécessaire pour décrire la structure de la bande électronique d'un matériau en film mince. Dans la

région d'absorption élevée, le coefficient d'absorption α est lié à l'énergie $h\nu$ du photon incident par la relation de Tauc [81]:

$$\text{Const}(h\nu - E_g)^p = \alpha h\nu \quad (\text{III.8})$$

$\alpha = 4\pi k / \lambda$: le coefficient d'absorption, k : le coefficient d'extinction et p est un indice qui caractérise le processus d'absorption optique ; p est théoriquement égal à 1/2, 2, 3/2 ou 3 pour les transitions directes permises, indirectes permises, directes interdites et indirectes interdites, respectivement. Le meilleur ajustement des données d'absorption optique obtenues pour de nombreux films d'oxyde est obtenu pour $p = 2$. Dans la présente étude, la valeur de p est donc prise égale à 2. La valeur du gap optique est déduite en confondant l'intersection de la partie linéaire de la courbe $(\alpha h\nu)^{1/2}$ et l'axe des énergies, juste au-dessus du seuil de l'absorption fondamentale.

Un exemple du tracé $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de $h\nu$, ainsi que l'extrapolation de la courbe linéaire, est illustré dans la figure III.6. Le film mono-couche a un gap optique de 3.42 eV. Le film bi-couche, de structure anatase, a un gap optique de 3.29 eV. L'évolution du gap optique est liée à la cristallinité [82]. La diminution du gap est une conséquence de l'augmentation de l'épaisseur qui, à son tour, induit également une bonne cristallinité.

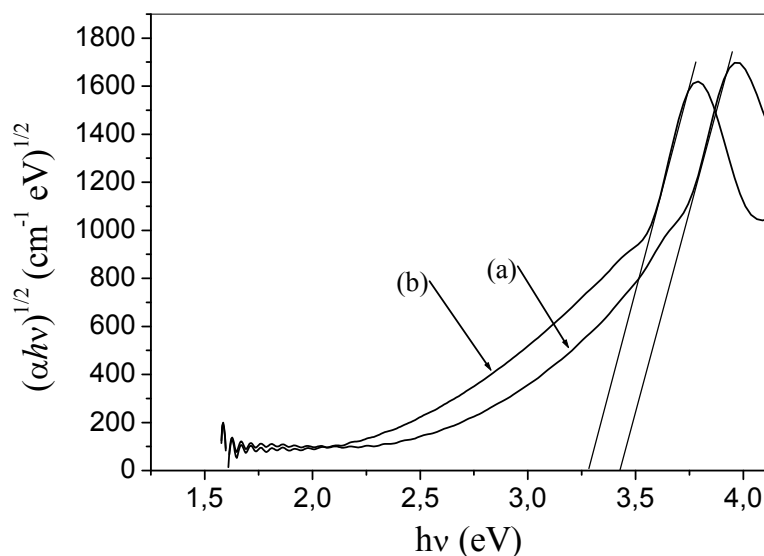


Figure III.6. Tracé $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de $h\nu$ pour des films de TiO_2 : (a) mono-couche et (b) bi-couche.

III.1.3.2. Les mesures de guidage optique

Les mesures effectuées sur le film bi-couche (Figure III.7) montre la présence des mono-modes TE_0 et TM_0 à partir desquels nous pouvons mesurer l'indice de réfraction et l'épaisseur du film.

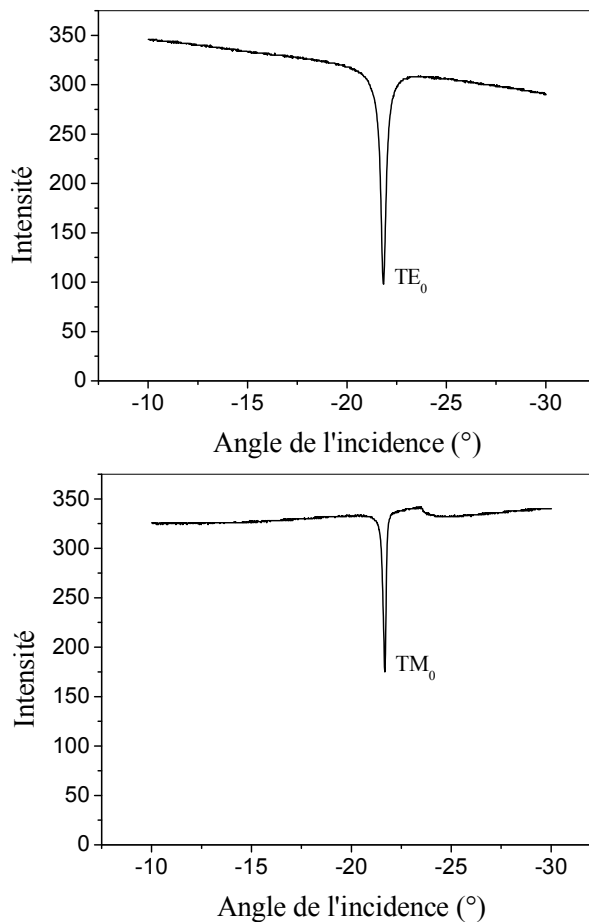


Figure III.7. Modes guidés de film bi-couche de TiO_2 .

Les résultats sont présentés dans le tableau III.2. Avec cette approche, les deux paramètres opto-géométriques du film (l'épaisseur et l'indice) sont mesurés en utilisant les mono-modes TE_0 et TM_0

Tableau III.2

Paramètres opto-géométriques de film bi-couche de TiO_2

Epaisseur d (nm) (± 0.1)	Indice effectif n (TE_0) ($\pm 10^{-4}$)	Indice effectif n (TM_0) ($\pm 10^{-4}$)	Indice de réfraction ($\pm 10^{-4}$)
118.8	1.7311	1.5381	2.1282

Cette approche demeure valable tant que le film n'est pas biréfringent. Autrement dit, l'indice du film est isotrope. Il est évident que la valeur de l'indice de réfraction obtenue par cette approximation est inférieure à celle obtenue à l'aide de mesures ellipsométriques à 633 nm. Cependant, la valeur de n obtenue par la spectroscopie m -lines est en bon accord avec les valeurs rapportées par plusieurs auteurs [83, 84]. Dans le procédé sol-gel, les valeurs de n sont toujours inférieures à celles du matériau massif plus dense.

Mechiakh et al. [85] ont rapporté l'absence des modes TM dans les couches minces de TiO_2 préparés par le procédé sol-gel à partir de la solution de tétrabutyl-orthotitanate comme précurseur et le butanol comme solvant. Il a été suggéré que l'absence des modes TM pourrait être due à la rugosité de la surface des films. Cependant, Mugnier et al. [86] ont obtenu des guides d'onde monomodes en TE et TM à partir d'une seule couche de TiO_2 et multi-modes à partir des multicouches (4 couches) de TiO_2 . Dans notre étude, l'étalement des profils obtenus est synonyme d'un bon confinement de la lumière dans la couche, ce qui confirme que le procédé sol-gel s'avère être un moyen intéressant pour fabriquer des guides d'ondes à base de TiO_2 . En effet, Les premiers essais ouvrent de larges perspectives quant à l'investigation du comportement des films de TiO_2 dans le guidage de la lumière en fonction des paramètres expérimentaux.

III.1.4. Les propriétés diélectriques

a) Les constantes diélectriques

Lorsqu'une onde électromagnétique se propage dans un milieu, elle interagit avec les particules chargées de ce milieu. Les charges sont accélérées par les forces des champs électrique et magnétique du rayonnement. Cependant, nous devons distinguer les matériaux isolants des matériaux conducteurs. Dans un isolant, les charges sont liées alors que dans un conducteur il existe des charges libres. Les milieux diélectriques ne conduisent pas le courant mais ils présentent de nombreuses caractéristiques électriques. En effet, les atomes qui constituent le matériau peuvent présenter des dipôles électrostatiques qui sont susceptibles d'interagir avec un champ électrique.

La constante diélectrique ε dépend en général de la fréquence et du vecteur d'onde. C'est une grandeur tensorielle (la réponse du matériau peut dépendre de

l'orientation de l'axe cristallographique du matériau). Elle se réduit à un scalaire dans les milieux isotropes. Elle est généralement complexe (Equation I.22).

La partie réelle ε' est liée à la dispersion du champ électrique dans le matériau (vitesse de l'onde dans le matériau); alors que la partie imaginaire ε'' est liée au phénomène d'absorption du champ électromagnétique par le matériau (perte diélectrique).

A partir de l'indice de réfraction réel n et du coefficient d'extinction, on peut aisément remonter aux parties réelles et imaginaires ($\varepsilon_r, \varepsilon_i$) de la constante diélectrique en exploitant les relations de l'équation I.28.

Les spectres de ε' et ε'' en fonction de l'énergie du photon sont montrés dans la figure III.8.

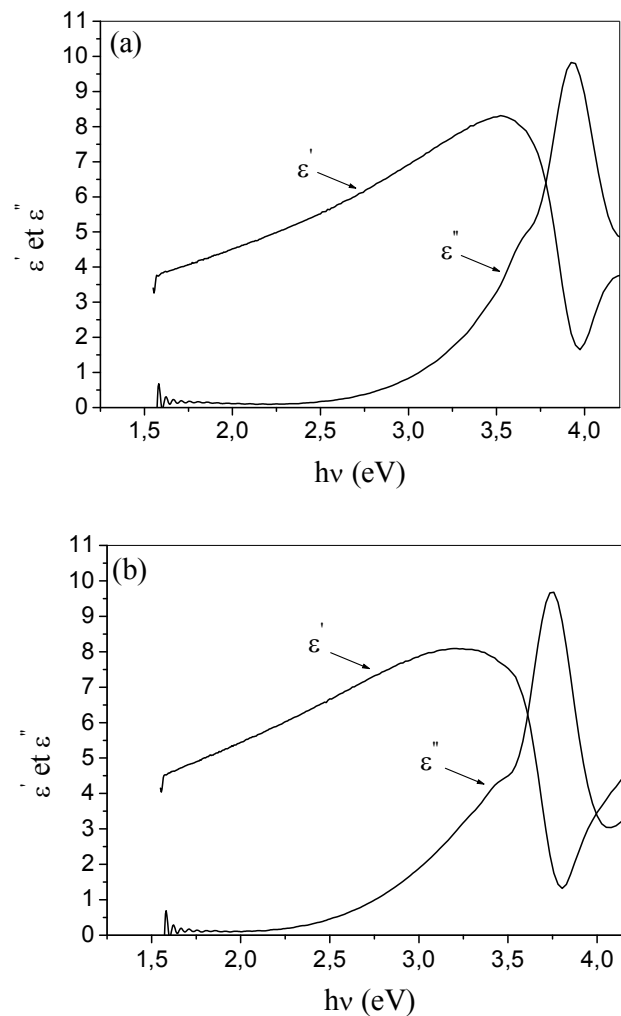


Figure III.8. Spectres de ε' et ε'' en fonction de $h\nu$ des films de TiO₂:

(a) mono-couche et (b) bi-couche.

L'allure de ces spectres est presque similaire à celle de l'indice de réfraction et du coefficient d'extinction. D'après la figure III.8, les pics principaux de ε' et ε'' correspondent à des énergies du photon 3.53 et 3.92 eV respectivement pour le film mono-couche, 3.20 et 3.76 eV respectivement pour le film bi-couche. Le tableau III.3 permet de faire une comparaison entre ces valeurs obtenues dans notre étude et celles d'autres auteurs. Il est évident que les valeurs des constantes diélectriques que nous avons déduites se rapprochent parfaitement de celles des autres travaux. On peut donc conclure que l'approche qui se base sur l'analyse de Kramers-Kronig et les équations de Maxwell est acceptable si on le compare avec d'autres modèles connus comme le modèle de Drude et l'approximation du milieu effectif de Bruggeman (BEMA).

Tableau III.3

Confrontation des valeurs obtenues des pics principaux de la constante diélectrique avec celles de la littérature.

	ε'	ε''	modèle
Notre étude			Notre modèle
Mono-couche	8.3	9.9	
Bi-couche	8.2	9.8	
Su et al. [87]	8.5	6.5	Drude
Sundari et al. [88]	12.0	9.0	BEMA
Park et al. [89]	10.5	8.0	-
Tanemura et al. [90]	10.0	6.5	Drude

On observe que les valeurs que nous avons obtenues sont presque indépendantes de l'épaisseur. Cependant, plusieurs travaux notent une augmentation dans la constante diélectrique avec l'épaisseur. Par exemple, Rausch et al. [91], dans leur étude concernant des films minces de TiO₂, ont montré que la permittivité (pic de la constante diélectrique) croît de 7 à 58 lorsque l'épaisseur augmente de 7 à 90 nm.

b) La détermination du gap optique

Dans les spectres de ε'' , on observe une forte augmentation dans la région de l'absorption fondamentale. Cela est attribué à l'absorption du gap optique.

On peut exploiter la partie imaginaire ε'' pour calculer le gap optique de TiO₂ en utilisant la relation suivante [92]:

$$h^2\nu^2\varepsilon'' \approx (h\nu - E_g)^2 \quad (\text{III.9})$$

Les valeurs du gap optique sont déduites par l'extrapolation du tracé $h\nu\sqrt{\varepsilon''}$ en fonction de $h\nu$ (Figure III.9). Les valeurs déduites sont regroupées dans le tableau III.4. Ces valeurs sont en bon accord avec celles obtenues par la relation de Tauc.

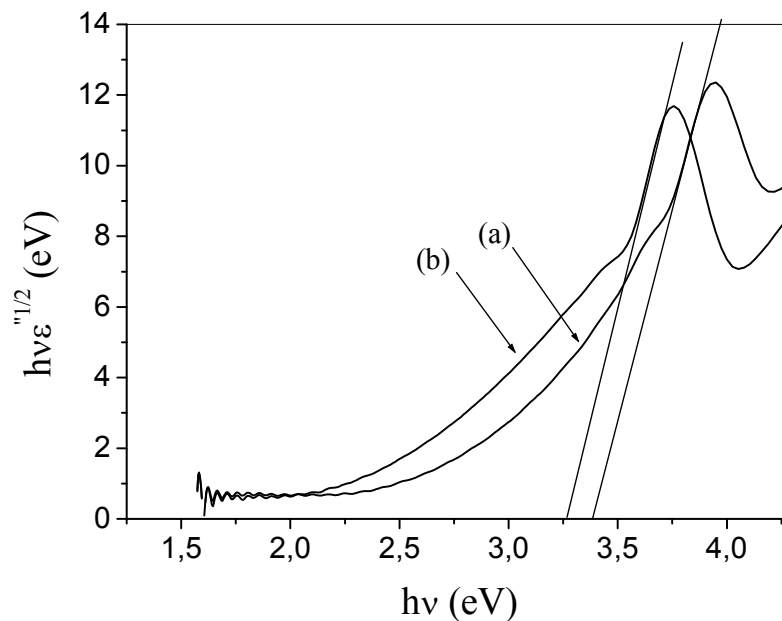


Figure III.9. Tracé $h\nu\sqrt{\varepsilon''}$ en fonction de $h\nu$ des films de TiO_2 : (a) mono-couche et (b) bi-couche.

Tableau III.4

Comparaison entre les valeurs du gap déduites en utilisant l'équation (III.9) et l'équation de Tauc (III.8).

Echantillon	Equation (III.9)	Equation de Tauc (III.8)
Eg (eV) (Film mono-couche)	3.40	3.42
Eg (eV) (Film bi-couche)	3.27	3.29

c) Le facteur de dissipation

Les spectres de la permittivité électrique montrent que les valeurs de la constante diélectrique réelle (ε') sont supérieures à celles de la constante imaginaire (ε'') sur une gamme d'énergie (fortes énergies), puis la tendance est inversée pour les faibles énergies. Ceci peut être attribué à la variation brutale du coefficient d'extinction k et, donc, aux phénomènes des pertes diélectriques. En effet, le facteur de dissipation $\tan \delta$ peut être calculé à l'aide de l'équation (I. 23).

L'exemple de la variation du facteur de dissipation de film bi-couche est présenté dans la figure III.10. Le facteur de dissipation augmente avec l'élévation de l'énergie du photon [93]. Aux alentours de la région de l'absorption fondamentale, l'augmentation devient brutale. Il s'agit alors de véritables pertes diélectriques qui sont inévitables et contribuent grandement aux pertes totales à haute fréquence (haute énergie) pour tout matériau isolant.

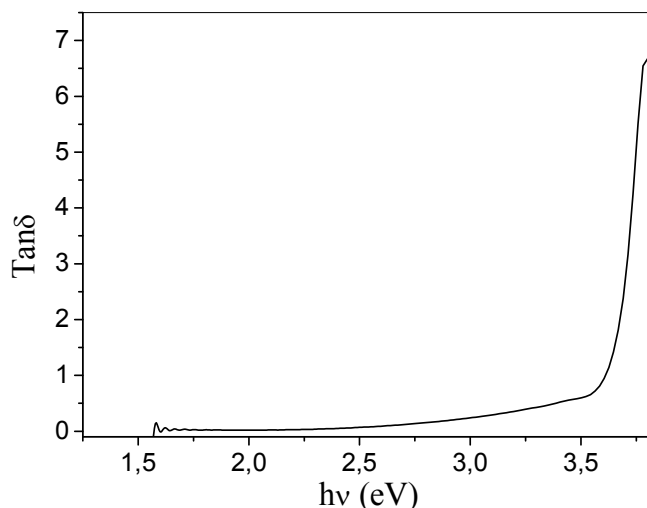


Figure III.10. Variation du facteur de dissipation de film de TiO₂ bi-couche.

III.2. L'influence de la température de recuit sur les films de TiO₂

Pour les films non traités qui sont en principe amorphes, le recuit thermique est destiné à modifier la structure. Donc, le rôle du recuit thermique est essentiel pour atteindre les meilleures propriétés optiques possibles des couches minces de TiO₂. Dans cette partie, on essaiera d'établir la relation entre d'une part l'indice de réfraction, l'épaisseur du film et sa porosité et, d'autre part, l'effet du recuit thermique.

III.2.1. Les propriétés structurales

La figure III.11 montre les spectres Raman des échantillons de TiO₂ préparés sur verre et recuits à différentes températures : 300, 400 et 500°C.

D'après cette figure, il est évident que la structure obtenue à 300°C est amorphe. Avec l'augmentation de la température du recuit thermique, on observe l'apparition des modes Raman caractéristiques de la phase anatase 143 (E_g) et 639 (E_g) cm⁻¹ à partir

de la température de recuit de 400°C. L'élévation de la température de recuit à 500°C conduit à l'augmentation de l'intensité de la bande principale et à l'apparition des autres bandes caractéristiques de la même phase (143 (E_g), 198 (E_g), 399 (B_{1g}), 516 (A_{1g}) et 639 (E_g) cm^{-1}).

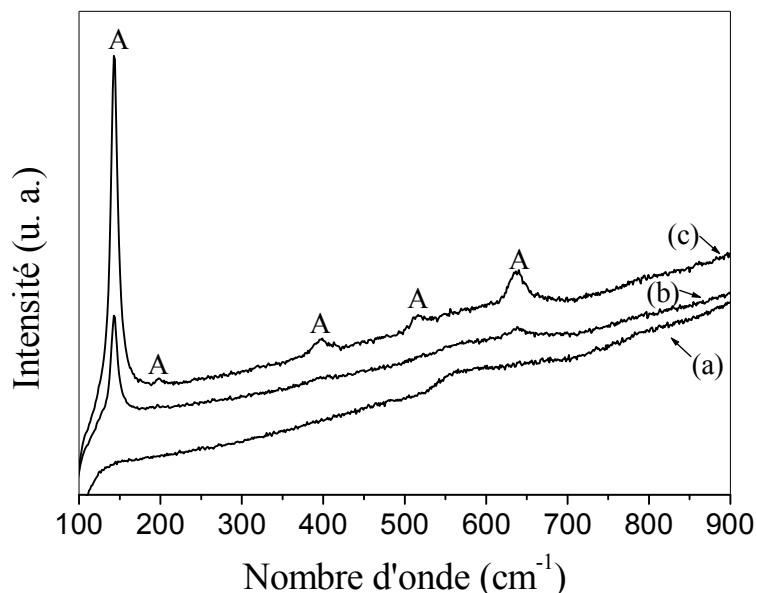


Figure III.11. Spectres Raman des films de TiO_2 préparés sur verre et recuits à différentes températures: (a) 300, (b) 400 et (c) 500°C.

Cette augmentation dans l'intensité des bandes signifie que la proportion de la phase anatase a augmenté. Effectivement, pour développer la structure cristalline, les atomes devraient avoir une énergie suffisante. Alors, les atomes acquièrent une mobilité suffisante pour se positionner dans les sites de faible énergie et former la phase cristalline. Les températures élevées peuvent aider les atomes à atteindre une énergie suffisante pour générer les phases cristallines. Ces résultats sont en bon accord avec des travaux précédents relatifs à l'analyse du développement structural en fonction de la température [94-96].

La figure III.12 représente le diagramme de diffraction des rayons X du film de TiO_2 recuit à 500°C. Ce spectre confirme la présence de la phase anatase dans cet échantillon avec les raies de diffraction (101) et (200).

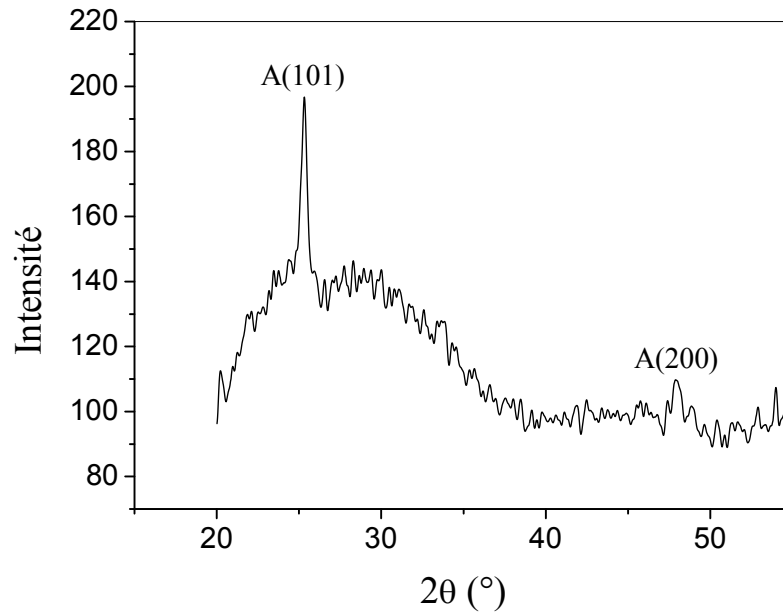


Figure III.12. Diagramme de diffraction des rayons X de film de TiO_2 préparé sur verre et recuit à 500°C .

III.2.2. Les propriétés morphologiques

La figure III.13 montre les images AFM des films de TiO_2 préparés sur verre et recuits à différentes températures. Après l'analyse des images AFM, on constate que la rugosité (Rms) de la surface augmente avec le recuit thermique. Elle est estimée égale à 3, 3.6 et 4.6 nm pour les films recuit à 300, 400 et 500°C respectivement.

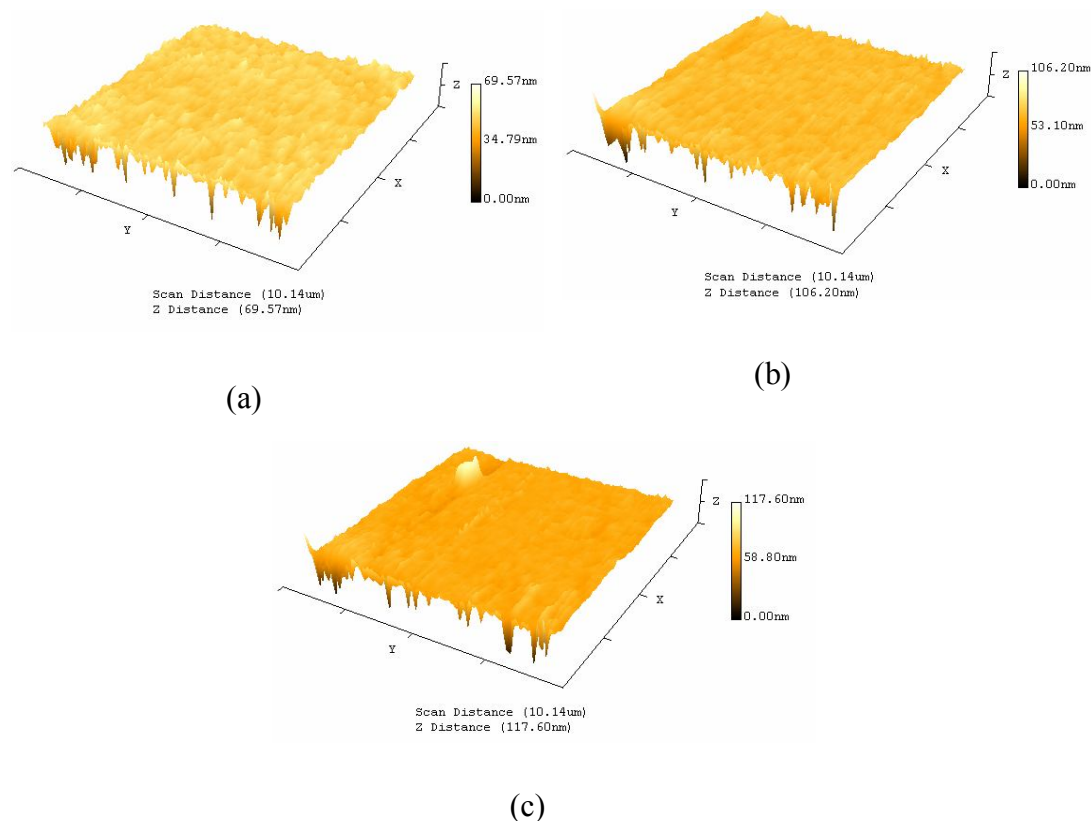


Figure III.13. Images AFM des films de TiO_2 préparés sur verre et recuits à différentes températures: (a) 300, (b) 400 et (c) 500°C.

III.2.3. Les propriétés optiques

III.2.3.1. les mesures UV-Visible

a) La transmittance

La figure III.14 présente les spectres de transmission des couches minces de TiO_2 traitées à 300 et 500°C. L'échantillon recuit à 300°C montre une transmittance relativement inférieure dans l'intervalle spectral $\sim 500 - 800 \text{ nm}$ par rapport à celle mesurée dans l'échantillon recuit à 500°C. Il est tout à fait légitime de suggérer que ce comportement de la transmittance peut être lié aux composés organiques qui ne sont pas encore totalement évaporés et/ou décomposés à cette température de recuit. Zhao et al. [97] ont rapporté une diminution dans la transmittance des films de TiO_2 quand la température de recuit augmente. Ils ont expliqué ce comportement par l'augmentation des pertes par dispersion avec l'amélioration dans la cristallinité. Wang et al. [98] ont rapporté une transmittance dans le domaine visible de valeur supérieure

dans les films de TiO₂ anatase. Ils ont également observé une variation significative dans la transmittance en fonction de la température.

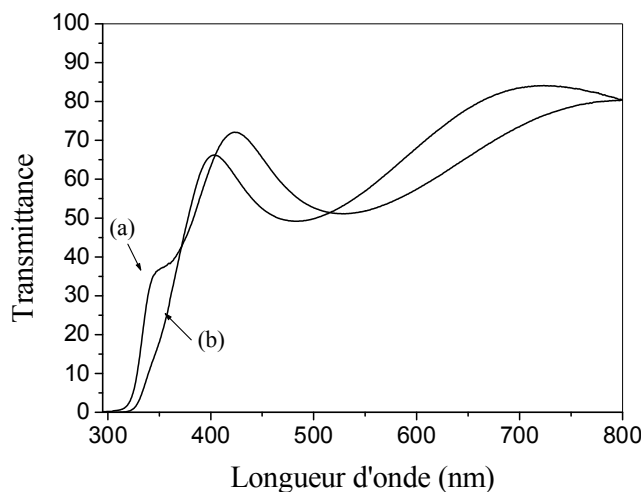


Figure III.14. Spectres de transmission des films de TiO₂ recuits à deux différentes températures: (a) 300 et (c) 500°C.

b) La détermination du gap optique

On constate que la transmittance des couches minces de l'oxyde de titane se décale vers les grandes longueurs d'onde. Cela est attribué au changement structural et à la variation du gap optique (l'absorption fondamentale).

Le gap optique E_g des films de TiO₂, déduit à partir des courbes spectrales $(\alpha h\nu)^{1/2}$ avec $\alpha = (1/d) \cdot \ln(1/T)$ (Figure III.15), varie en fonction du recuit thermique. En effet, avec l'élévation de la température du recuit, le gap optique diminue de 3.44 à 3.33 eV.

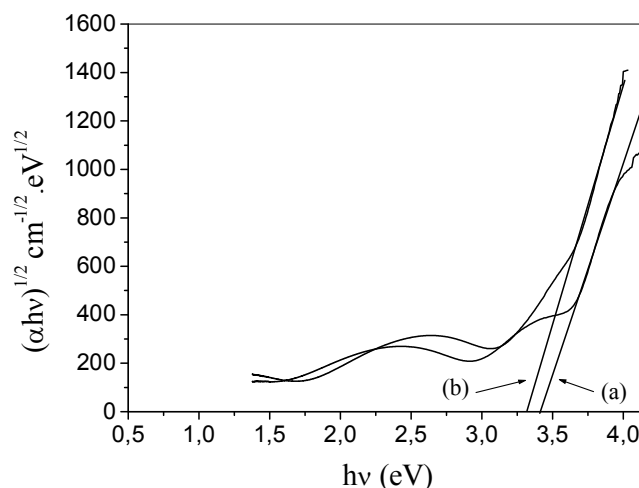


Figure III.15. Tracé $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de $h\nu$ des films de TiO₂ préparés sur verre et recuits à différentes températures: (a) 300 et (b) 500°C.

III.2.3.2. Les mesures de guidage optique

La figure III.16 montre les spectres de guidage optique des échantillons de TiO_2 recuits à différentes températures. Les films sont caractérisés par un mode de propagation dans chaque polarisation (TE_0 et TM_0). Dans l'hypothèse d'un film non biréfringent, l'indice de réfraction et l'épaisseur du film sont déterminés.

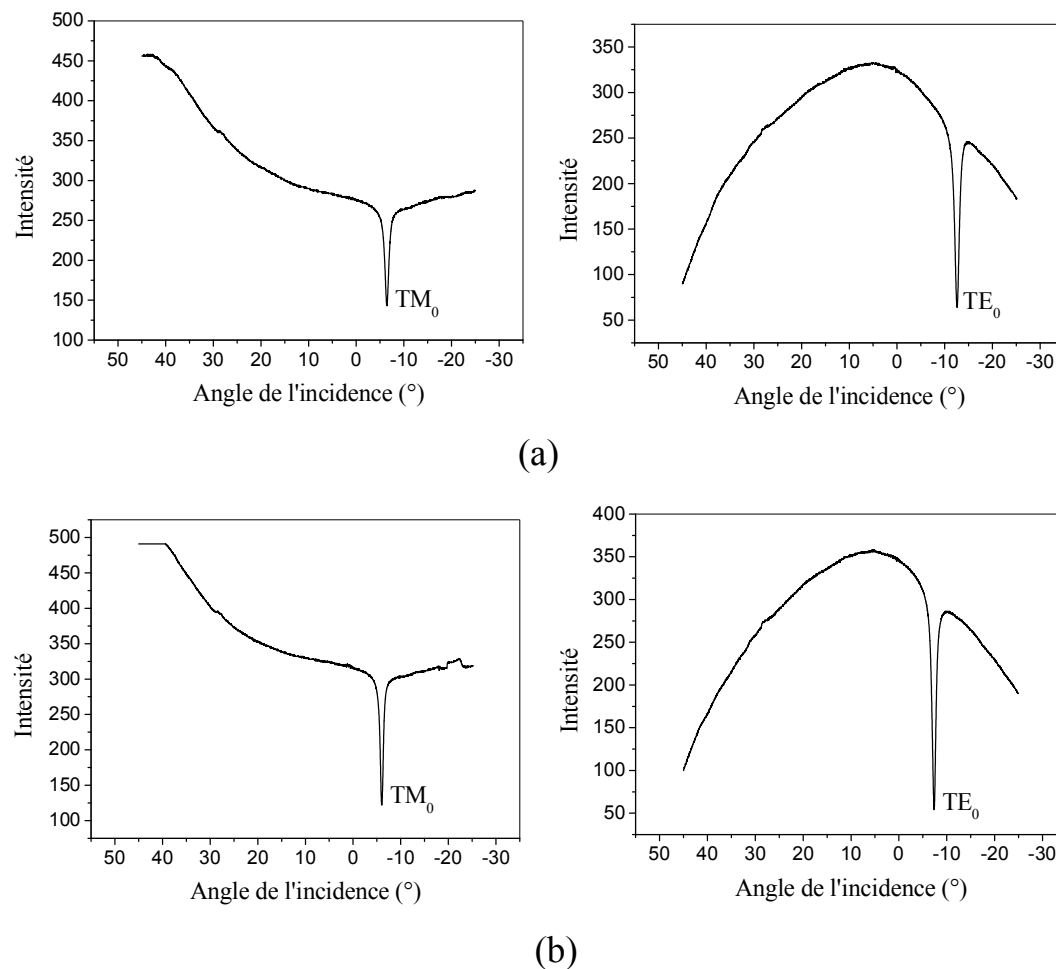


Figure III.16. Les modes guidés des films TiO_2 recuits à différentes températures: (a) 300 et (b) 500°C.

Les valeurs obtenues sont présentées dans le tableau III.5.

On observe que lorsque la température de recuit augmente de 300 à 500°C, l'indice de réfraction augmente de ~ 2 à 2.14 et en même temps l'épaisseur diminue de ~ 200 à 170 nm. Ce comportement peut être attribué à l'augmentation de la densité (la diminution de la porosité) et la cristallinité des films. Hassanpour et al. [99] ont rapporté qu'avec l'augmentation de la température du recuit thermique, l'énergie apportée devient suffisante pour faciliter le déplacement des atomes et des ions

favorisant ainsi la formation d'un film plus dense. Ils ont conclu également que la cristallisation favorise la densification du film, fait augmenter son indice de réfraction et réduit son épaisseur. Selon une autre étude réalisée par Mathews et al. [84], les valeurs de l'indice de réfraction et de l'épaisseur des films de TiO₂ varient respectivement de 2.0 à 2.1 et de 30 à 20 nm lorsque la température de recuit passe de 300 à 600°C

Tableau III.5

Paramètres opto-géométriques des films de TiO₂ recuits à différentes températures.

Échantillon	Épaisseur du film d (nm) (± 0.1)	Indice effectif n (TE ₀) (± 10 ⁻⁴)	Indice effectif n (TM ₀) (± 10 ⁻⁴)	Indice de réfraction (± 10 ⁻⁴)
300°C	198.5	1.7896	1.6683	2.0150
400°C	192.9	1.8193	1.6849	2.0553
500°C	168.2	1.8549	1.6769	2.1372

- La porosité

La porosité est calculée grâce à l'équation suivante [99, 100]:

$$P = 1 - \left(\frac{n_f^2 - 1}{n_b^2 - 1} \right) = 1 - \frac{d_f}{d_b} \quad (\text{III.10})$$

où n_f et n_b représentent les indices de réfraction de TiO₂ en couches minces et de l'état massif respectivement. d_f et d_b sont les densités massiques de TiO₂ en couches minces et de l'état massif respectivement. Dans la présente étude, on a pris $n_b = 2.52$ [101] et $d_b = 3.830$ [102]. La figure III.17 présente les variations de l'indice de réfraction et de la porosité en fonction de la température. En effet, le film de TiO₂ est moins poreux (plus dense) lorsque la température de recuit augmente.

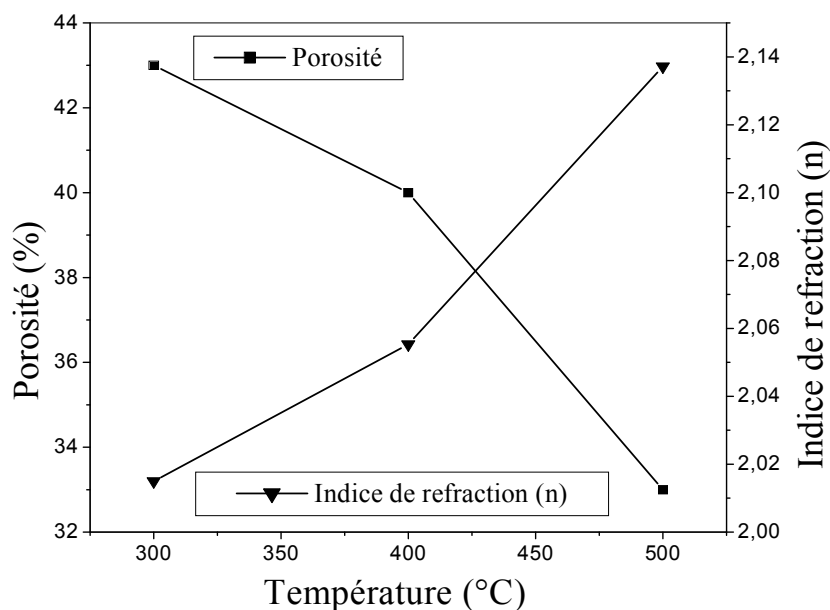


Figure III.17. Variation de la porosité et de l'indice de réfraction en fonction de la température de recuit.

III.3. La transformation de phases dans les films de TiO₂

Il est bien établi que les propriétés physiques de TiO₂ dépendent fortement de la méthode de dépôt et des paramètres de recuit. Comme mentionné précédemment, les films de TiO₂ se transforment de l'état amorphe à la phase anatase polycristalline pour des températures basses. A des températures plus élevées, l'anatase se transforme en rutile qui constitue la phase la plus stable.

III.3.1 Les propriétés structurales

III.3.1.1. L'analyse Raman

La figure III.18 montre les spectres Raman des films de TiO₂ préparés sur des substrats en silicium et recuits à différentes températures: 500, 650 et 800°C.

À 500°C, le spectre montre les modes de vibration de la phase anatase localisés à 144 (E_g), 398 (B_{1g}), et 640 cm⁻¹ (E_g). Les bandes observées à 520 et 300 cm⁻¹ sont caractéristiques des modes de vibration du substrat de silicium. On observe une large bande centrée à 950 cm⁻¹. Cette bande est attribuée à la formation de complexe silicium-oxygène-titane [103], ce qui indique une forte interaction entre le film de l'oxyde de titane et le substrat de silicium. Lorsque la température de recuit atteint 650°C, l'intensité des bandes de la phase anatase augmente. Dans ce cas l'intensité de la bande principale est nettement élevée. A 800°C, on observe un mélange de phases

anatase–rutile. Les bandes de faibles intensités de la phase anatase disparaissent et l'intensité de la bande principale diminue et se déplace vers les grands nombres d'onde. Le faible déplacement peut être expliqué par la présence de contraintes mécaniques dans le film de TiO_2 à cause de la différence des coefficients de dilatation thermique entre le film de TiO_2 et le substrat en silicium. La phase rutile est représentée par deux modes de vibrations localisés à 447 et 612 cm^{-1} .

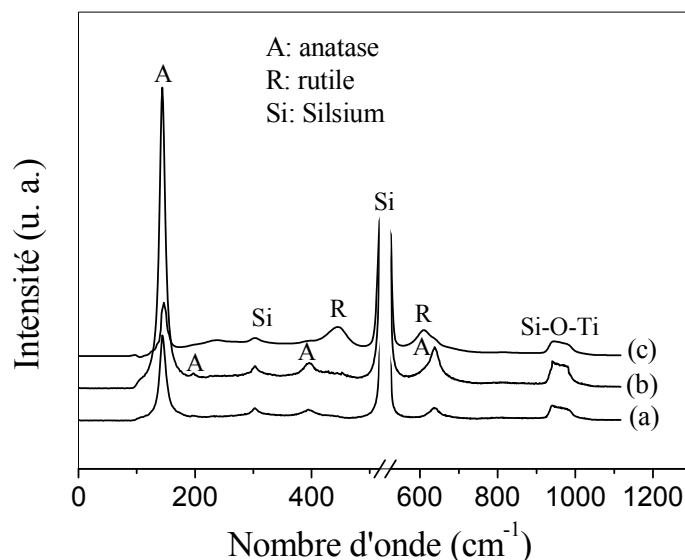


Figure III.18. Spectres Raman des films de TiO_2 préparés sur des substrats en silicium et recuits à différentes températures: (a) 500, (b) 650 et (c) 800°C.

Dans leur étude, Mechiekh et al. [104] ont mis en évidence la transformation de phases anatase-rutile à 1000°C dans des films de TiO_2 déposés par sol-gel sur des substrats en saphir en utilisant une solution de tétrabutyl-orthotitanate (précurseur) et le butanol (solvant). Ben Naceur et al. [105] ont également montré la formation de la phase de rutile à 1000°C dans le cas des substrats de silicium (100) en utilisant une solution de l'isopropoxide de titane et le méthanol comme solvant. Djaoued et al. [106] ont noté la présence de la phase rutile à 800°C lorsque le diéthanamine (DEA) est utilisé comme catalyseur, alors que cette phase se forme à 900°C lorsqu'on utilise le polyéthylenglycol (PEG) [107]. Par conséquent, les propriétés structurales des films de TiO_2 dépendent des conditions expérimentales et des produits de départ dans le procédé sol-gel. Dans notre cas, le recuit à 800°C a donné lieu à la formation de la phase rutile.

III.3.1.2. L'analyse FTIR

La formation des phases de TiO_2 a été confirmée par les mesures FTIR (figure III.19). Dans les spectres FTIR, les bandes principales ont été observées dans les positions suivantes: $\sim 2930, 2860, 1635, 1520, 1075, 650 \text{ cm}^{-1}$. Les bandes localisées à $2930, 2860$ et 1520 cm^{-1} correspondent aux liaisons C-H des composés organiques. Les deux premières bandes disparaissent aux hautes températures. La bande à 1635 cm^{-1} est associée à la rotation des liaisons de H_2O et de Ti-OH . La bande observée à 650 cm^{-1} peut être due à la liaison Ti-O-O [108]. La bande à 1075 cm^{-1} est attribuée à la formation de la liaison Si-O [109]. Cette bande gagne en intensité graduellement avec l'élévation de la température.

Ces résultats expriment aussi les liaisons qui correspondent aux phases cristallines anatase et rutile de TiO_2 . A 500°C , les courbes FTIR indiquent la présence d'un signal dominant centré à 438 cm^{-1} qui est caractéristique de la phase anatase. L'intensité de ce pic augmente à 650°C , ce qui atteste d'une bonne cristallisation de film de TiO_2 . A 800°C , la position de ce pic se déplace vers les grands nombres d'ondes (445 cm^{-1}). En même temps, on observe l'apparition d'un deuxième signal à 484 cm^{-1} qui est attribué à la phase rutile de TiO_2 [106].

Les mesures FTIR sont en bonne corrélation avec les mesures Raman.

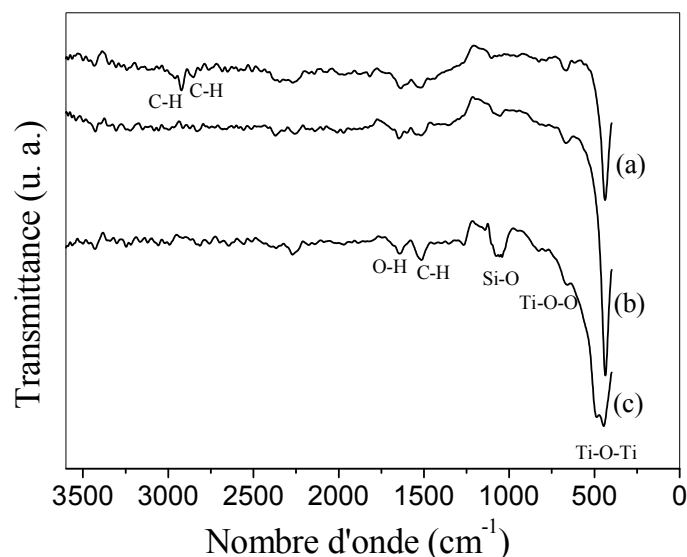


Figure III.19. Spectres FTIR des films de TiO_2 préparés sur des substrats en silicium et recuits à différentes températures: (a) 500°C , (b) 650°C et (c) 800°C .

III.3.2. les propriétés optiques

Comme mentionné précédemment, l'ellipsométrie spectroscopique détermine le rapport complexe de la réflectance qui est définie en fonction des paramètres ellipsométriques standards ψ et Δ selon l'équation II. 7.

a) Le choix de l'empilement

Le modèle ellipsométrique digne de confiance appliqué dans ce travail correspond à la configuration d'échantillon comme une structure formée de trois phases et du substrat. Dans ce cadre, deux empilements ont été considérés (Figure III.20):

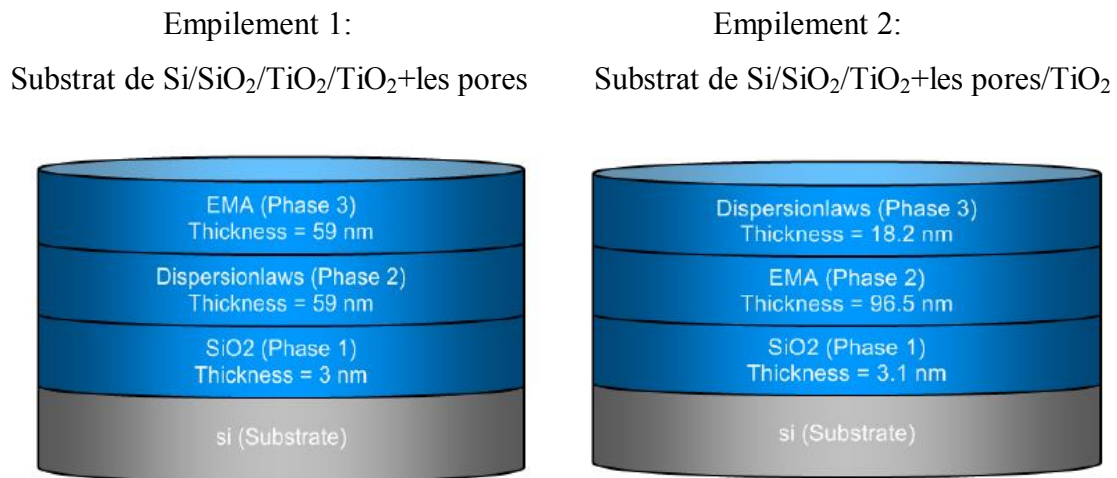


Figure III.20. Empilements successifs de couches.

b) Le modèle de Forouhi–Bloomer

Le modèle de Forouhi–Bloomer [110] est basé sur la théorie quantique de l'absorption. La formule est applicable pour les semi-conducteurs et les diélectriques aussi bien amorphes que cristallins. Ce modèle de dispersion est cohérent avec l'analyse de Kramers–Kronig. Les valeurs de n et k sont données par les expressions suivantes:

$$n(E) = N_{\infty} + \sum \frac{B_q E + C_q}{(E - B_q)E + C_q}$$

$$K(E) = \sum \frac{A(E - E_g)^2}{(E - B_q)E + C_q} \quad (\text{III.11})$$

où N_∞ est l'indice de réfraction à haute énergie, B_q est un paramètre intermédiaire calculé à l'aide de l'expression: $(A/Q)(-(B^2/2) + E_g B - E_g^2 + C)$, $Q = 0.5\sqrt{4C - B^2}$, C_q étant un paramètre intermédiaire calculé en utilisant l'expression: $A/Q((E_g^2 + C)(B/2) - 2E_g C)$. A, B, C, N_∞ et E_g sont traités comme des paramètres d'ajustement.

c) L'approximation du milieu effectif de Bruggeman (EMA)

L'approximation du milieu effectif de Bruggeman [111] (ou EMA : Effective Medium Approximation) consiste à mélanger le matériau TiO_2 avec les pores, c'est à dire on considère un milieu de nanoparticules de TiO_2 (le milieu hôte) recevant des inclusions sphériques (les pores). Dans cette approximation, le mélange supposé peut décrire la rugosité à la surface. Cette procédure permet aussi de mesurer l'épaisseur avec une grande précision.

L'approximation EMA est utilisée pour extraire les paramètres physiques tels que la porosité, la rugosité, l'épaisseur et les indices de réfraction des films minces. Dans cette approximation, la fonction diélectrique effective du matériau est obtenue par la résolution de l'équation suivante:

$$f_A \frac{\varepsilon_A - \varepsilon}{\varepsilon_B + 2\varepsilon} + f_B \frac{\varepsilon_B - \varepsilon}{\varepsilon_B + 2\varepsilon} = 0 \quad (\text{III.12})$$

avec la condition:

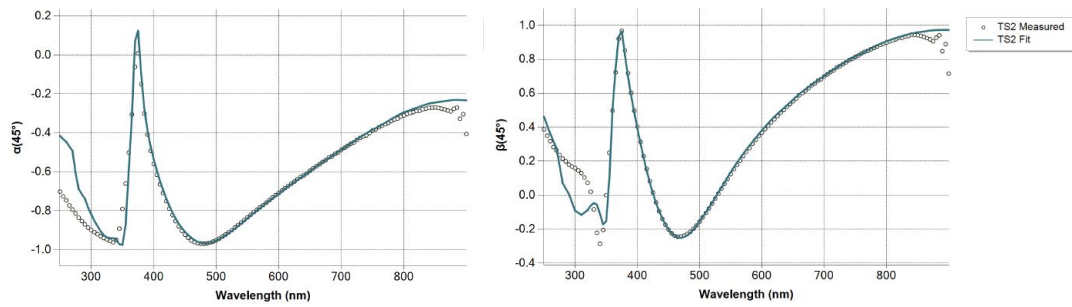
$$\varepsilon = f_A \varepsilon_A + f_B \varepsilon_B \quad (\text{III.13})$$

où ε est la fonction diélectrique complexe effective du matériau, ε_A et ε_B sont les fonctions diélectriques complexes des constituants A (les nanoparticules de TiO_2 sans pores) et B (les pores). Les fractions volumiques des deux constituants sont f_A et f_B . Il convient de noter que $f_A + f_B$ est égal à l'unité.

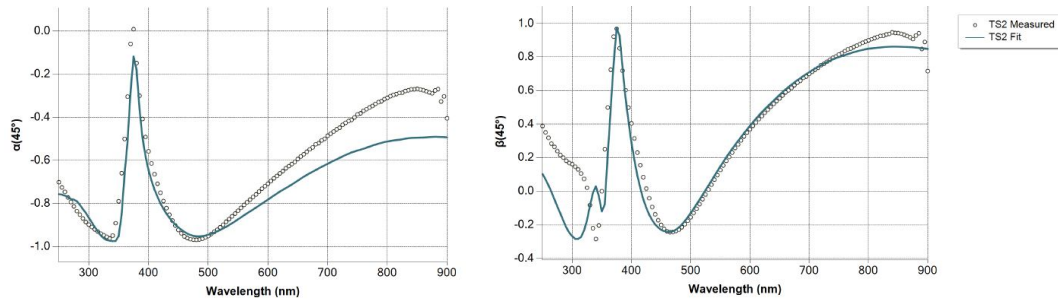
d) La simulation des paramètres opto-géométriques

Après avoir établi la meilleure loi de dispersion, la procédure d'ajustement consiste à modifier les différents paramètres et considérer ceux qui minimisent la déviation standard σ .

La figure III.21 montre les mesures expérimentales d'ellipsométrie (lignes discrètes) et la modélisation (lignes continues), dans le cas des deux empilements, des paramètres α ($\tan\psi$) et β ($\cos\Delta$) en fonction de la longueur d'onde pour le film de TiO_2 déposé sur du silicium et recuit à 650°C .



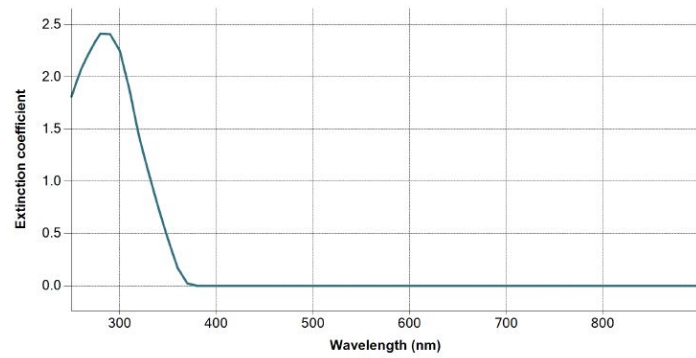
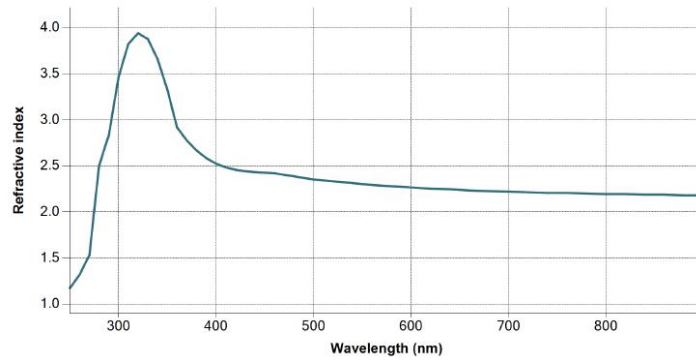
Empilement 1



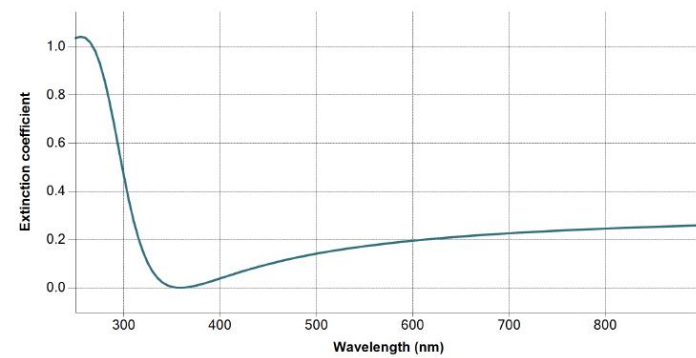
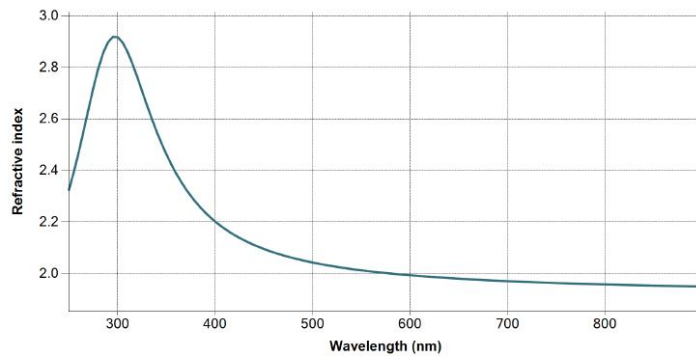
Empilement 2

Figure III.21. Paramètres α ($\tan\psi$) et β ($\cos\Delta$) mesurés expérimentalement (lignes discrètes) et modélisés (lignes continues) des deux empilements en fonction de la longueur d'onde pour le film de TiO_2 déposé sur du silicium et recuit à 650°C .

Les figures III.22 et III.23 montrent les résultats de l'analyse par ellipsométrie des indices de réfraction (n) et des coefficients d'extinctions (k) en fonction de la longueur d'onde de film de TiO_2 déposé sur du silicium et recuit à 650°C pour les deux empilements.

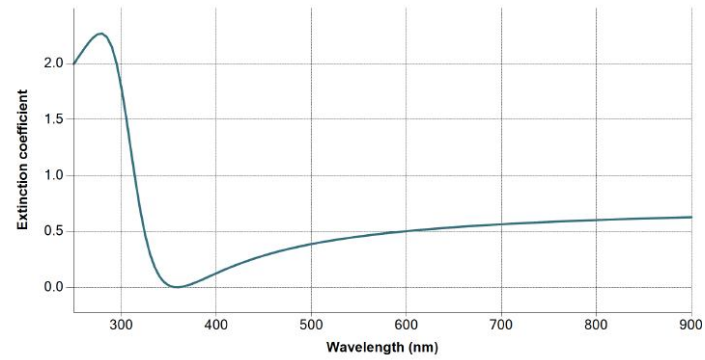
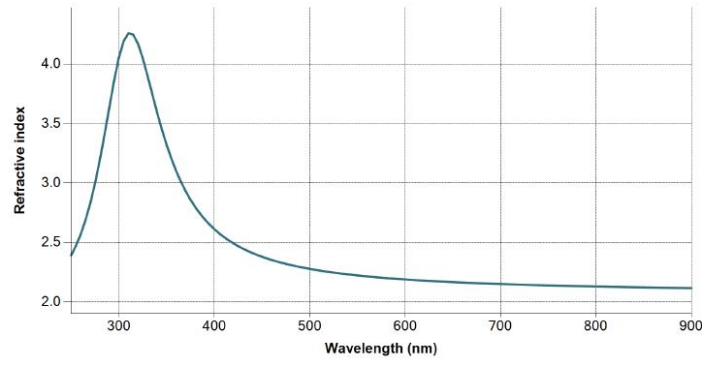


Le modèle EMA (phase 3)

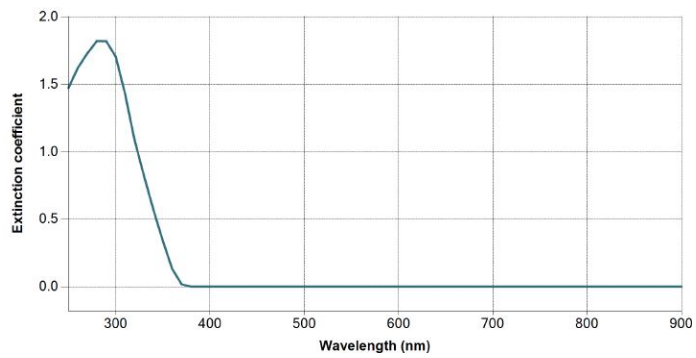
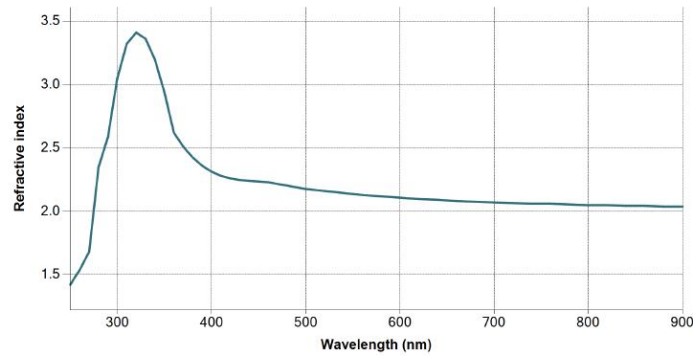


Le modèle de Forouhi-Bloomer (phase 2)

Figure III.22. Indice de réfraction complexe en fonction de la longueur d'onde du film de TiO₂ déposé sur du silicium et recuit à 650°C : cas de l'empilement 1.



Le modèle de Forouhi–Bloomer (phase 3)



Le modèle EMA (phase 2)

Figure III.23. Indice de réfraction complexe en fonction de la longueur d'onde du film de TiO₂ déposé sur du silicium et recuit à 650°C : cas de l'empilement 2.

Les valeurs des indices de réfraction et les meilleurs paramètres d'ajustement sont regroupées dans le tableau III.6. Il est important de noter les faibles valeurs de σ (inférieures à 3 %), ce qui dénote d'une bonne procédure d'ajustement.

Tableau III.6.

Valeurs des indices de réfraction et des meilleurs paramètres d'ajustement

Empilement 1	Paramètres d'ajustement et dérivés		Empilement 2	Paramètres d'ajustement et dérivés	
Phase 3	Epaisseur (nm)	59	Phase 3	Epaisseur (nm)	18.20
	Porosité (%)	30		n (à 633 nm)	2.17
	n (à 633 nm)	2.25		N_{∞}	2
Phase 2	Epaisseur	59	Phase 2	E_g	3.45
	n (à 633 nm)	1.98		A	1.03
	N_{∞}	1		B	8
	E_g	3.4		C	16.24
	A	2		Epaisseur (nm)	96.50
	B	8.37		Porosité (%)	31
C	18	n (à 633 nm)	2.09		
σ		0.013	σ		0.03

Les valeurs des indices de réfraction déduites dans cette étude peuvent être comparées avec les valeurs rapportées par d'autres auteurs et regroupées dans le tableau III.7.

Tableau III.7.

Confrontation des valeurs des indices de réfraction obtenues dans notre étude avec celles de la littérature.

Référence	Technique de synthèse	Température de synthèse (°C)	Les valeurs de n	Porosité (%)	Modèle
Présente étude	sol-gel	650	2.09–2.17	31	EMA - F-B
Mardare et al. [112]	Pulvérisation	250	2.43	5	EMA
Eiamchai et al. [113]	Evaporation par faisceau électronique	500	2.5		EMA
Jiang et al. [114]	sol-gel	700	2.09–2.13		Cauchy
Duyar et al. [115]	Evaporation par faisceau électronique	200	2.25–2.34		F-B
Mechiakh et al. [104]	sol-gel	800	2.18	29	F-B et EMA

La valeur de n rapportée par Mardare et al. [112] est plus importante par rapport à celle obtenue dans notre étude (~ 2.43). Cette valeur élevée est attribuée à la faible fraction de vide de ces films (5 %). Dans notre expérience, le taux de vide calculé à partir du modèle EMA est plus élevé (30%), ce qui conduit à des valeurs des indices de réfraction plus faibles. Les valeurs des indices de réfraction que nous avons obtenues sont aussi inférieures à ceux rapportées par Eiamchai et al. [113].

Jiang et al. [114] ont déposé des films minces de TiO_2 par le procédé sol-gel sur des substrats en silicium. Les films sont recuits à 700°C sous air pendant 3 heures. Ils ont trouvé que l'indice de réfraction de ces films varie dans la gamme de 2.09–2.13. Ces valeurs sont comparables avec celles obtenues dans notre étude.

Duyar et al. [115] ont déposé des couches minces de TiO_2 en utilisant la voie de l'évaporation par faisceau électronique sur des substrats en silicium recuits à 200°C . L'indice de réfraction obtenu à la suite d'une procédure d'ajustement des données d'ellipsométrie entre 2.25 et 2.34, ce qui s'avère proche de nos résultats.

Dans leur étude, Mechiakh et al. [104] ont utilisé les mêmes modèles de simulation (Forouhi-Bloomer et EMA) pour des films minces de TiO_2 préparés par la voie sol-gel. Pour l'échantillon recuit à 800°C , ils ont montré que la valeur de l'indice de réfraction est environ 2.18 et que la porosité avoisine 30%.

En effet, les données obtenues par ellipsométrie spectroscopique donnent également la possibilité de calculer la porosité des films en exploitant l'équation III.10. Dans ce cas, les valeurs de l'indice de réfraction des films minces utilisées dans cette équation représentent les valeurs obtenues par le modèle EMA. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III.8. On remarque que la porosité calculée grâce à l'équation III.10 est relativement élevée, toutefois elle demeure plus ou moins comparable avec la valeur de la porosité relative au modèle EMA.

Tableau III.8.

Comparaison des valeurs de la porosité déduites du modèle EMA et de l'équation (III.10)

	Empilement 1	Empilement 2
Porosité (%) (EMA)	30	31
Porosité (%) (Equation (III.10))	26	35

Dans le cas de l'empilement 1, on constate que la valeur de l'indice de réfraction n obtenue en utilisant le modèle de Forouhi–Bloomer est très basse (1.98), alors que la valeur obtenue à l'aide du modèle EMA est relativement élevée (2.25).

Dans le cas de l'empilement 2, les valeurs de n pour les deux modèles sont relativement proches (2.17 et 2.09).

Les valeurs moyennes de l'indice de réfraction associé à chaque empilement sont déduites à partir de la relation suivante:

$$n_{\text{moy}} = (n_{F-B} + n_{EMA}) / 2 \quad (\text{III.14})$$

Les valeurs moyennes de n sont 2.12 et 2.13 pour le premier et le deuxième empilement respectivement (Tableau III.9). On constate que l'indice de réfraction moyen ne change presque pas dans les deux structures.

Tableau III.9

Valeurs des indices de réfraction et des épaisseurs des deux structures.

	n_{F-B} (à 633 nm)	n_{EMA} (à 633 nm)	n_{Moy} (à 633 nm)	d_{F-B} (nm)	d_{EMA} (nm)	d_{Totale} (nm)
Empilement 1	1.98	2.25	2.12	59	59	118
Empilement 2	2.17	2.09	2.13	18	96	114

En ce qui concerne les gaps optiques, la simulation dans le cas des deux empilements donne des valeurs élevées que celles de TiO_2 massif. Un tel résultat est typique à la méthode sol–gel.

Les valeurs des épaisseurs totales sont 118 et 114 nm pour les premier et deuxième empilements respectivement (Tableau III.9). Les épaisseurs totales ajustées se rapprochent parfaitement de l'épaisseur déduite par la spectroscopie m-lines pour des films de TiO_2 préparés dans les mêmes conditions mais sur des substrats en verre (118.8 nm).

III.4. L'influence de l'atmosphère de recuit sur les films de TiO₂

Cette partie du travail porte sur l'étude des effets de la nature de l'atmosphère dans lequel est effectué le recuit thermique sur la formation des phases de TiO₂ et leurs propriétés.

III.4.1. L'analyse FTIR

La figure III.24 montre les spectres FTIR des films de TiO₂ déposés sur des substrats en silicium (100), non recuits et recuits sous différentes atmosphères (à l'air, sous oxygène).

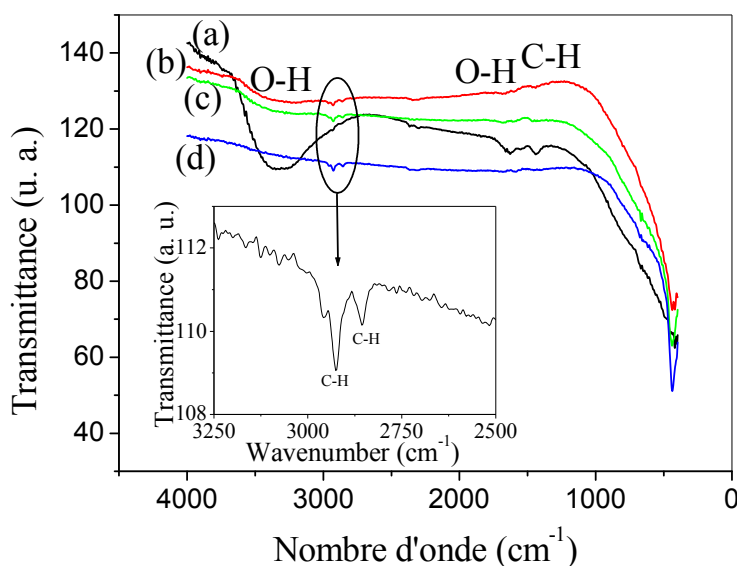


Figure III.24. Spectres FTIR des films de TiO₂ déposés sur du silicium : (a) non recuits, (b) recuits à 300°C sous air, (c) recuits à 500°C sous air et (d) recuits à 500°C sous oxygène.

Comme on peut le constater sur cette figure, les bandes principales sont observées à ~ 3400, 2930, 2860, 1620 et 1433 cm⁻¹ [116-118]. Les bandes localisées à 3400 et 1620 cm⁻¹ représentent les vibrations d'élongation et de rotation des groupes hydroxyle OH (libres ou liés). Le pic à 1620 cm⁻¹ est provoqué par la vibration et rotation de H₂O ainsi que de la liaison Ti-OH. Ces bandes pourraient être normalement réduites par le procédé de calcination à des hautes températures, ce qui atteste qu'une certaine quantité des groupes OH dans les films de TiO₂ a été éliminée au cours du recuit thermique. Les bandes enregistrées à 2930, 2860 et 1433 cm⁻¹ sont dues à des liaisons

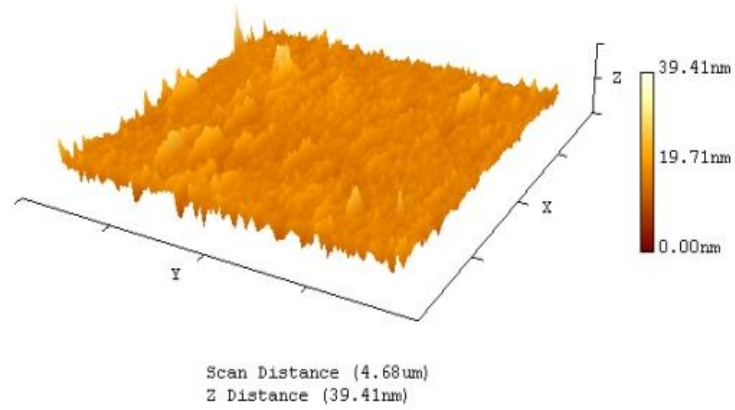
CH des composés organiques. Ces résultats indiquent également une trace dominante centrée autour de 438 cm^{-1} qui est caractéristique de l'anatase [119] lorsque le film a été recuit. Ce pic est très faible pour l'échantillon recuit à 350°C sous air. Il devient relativement intense pour l'échantillon recuit à 500°C sous air. Cette raie est encore plus intense et très abrupte quand l'échantillon est recuit à 500°C sous atmosphère d'oxygène, indiquant que le film est bien cristallisé.

Zhang et al. [120] ont étudié l'influence de la température de recuit. Ils ont remarqué que le pic centré autour de 438 cm^{-1} augmente avec la température. Les bandes d'absorption autour de 610 et 480 cm^{-1} , correspondant au composé Ti_2O_3 et au rutile TiO_2 respectivement, n'ont pas été observées [121].

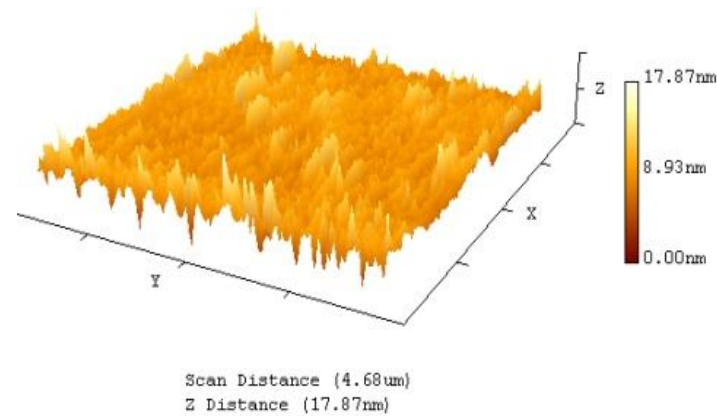
III.4.2. Les propriétés morphologiques

Les images AFM des films de TiO_2 préparés sur des substrats en silicium à 500°C sous air et sous oxygène sont présentées dans la figure III.25. Nous observons une surface uniforme. La rugosité moyenne de la surface (Rms) de ces films est assez faible. Elle est de l'ordre de 1-2 nm pour des films recuits à l'air ou sous oxygène.

La mobilité des adatoms sur la surface du substrat dépend de la nature de ce dernier et elle est dans une grande mesure responsable de l'état de surface, comme il a été suggéré par Battiston et al. [122] et Mardare et al. [123]. Il est donc supposé que les sites de nucléation sont susceptibles d'augmenter dans le cas des substrats de silicium, et les adatoms énergétiques favorisent une diminution de la taille des grains et de la rugosité et augmentation de l'uniformité de la surface.



(a)



(b)

Figure III.25. Images AFM des films de TiO_2 déposés sur du silicium: (a) recuits à 500°C sous air et (b) recuits à 500°C sous oxygène.

III.4.3. Les propriétés optiques

a) Les indices optiques

En utilisant le modèle semi-infini, les variations de l'indice de réfraction n et le coefficient d'extinction k en fonction de la longueur d'onde des films minces de TiO_2 recuits à 500°C sous air et sous oxygène sont déterminés et tracés dans la figure III.26. La relation de dispersion de l'indice de réfraction des films TiO_2 est assez semblable à celle de TiO_2 massif [124]. L'indice augmente d'une façon monotone, ensuite il subit une élévation abrupte dans la région de la bande interdite. La relation de dispersion du coefficient d'extinction est similaire à celle obtenue par Domaradzki

[125]. k décroît progressivement avec la diminution de la longueur d'onde jusqu'à la limite de la région de l'absorption fondamentale où il subit une forte augmentation.

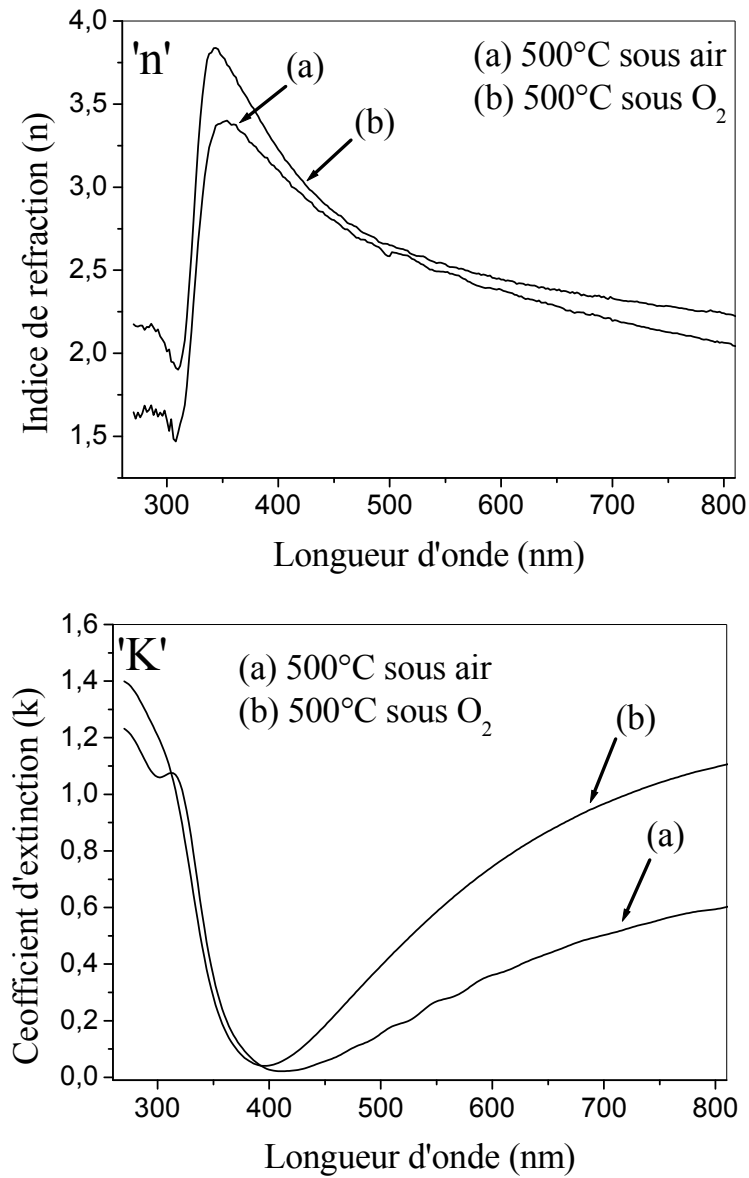


Figure III.26. Indice de réfraction n et coefficient d'extinction k des films de TiO_2 : (a) recuits à 500°C sous air et (b) recuits à 500°C sous oxygène.

Les valeurs représentatives des indices de réfraction à 550 et 633 nm sont données dans le tableau III.10.

En comparant les valeurs des indices de réfraction du film traité sous oxygène et de celui traité sous air, on voit clairement que le film traité sous oxygène est caractérisé par une valeur plus élevée et plus proche de celle de TiO₂ anatase massif [78]. Les indices de réfraction obtenus à 550 nm montrent des valeurs plus élevées par rapport à celles citées dans des travaux récents [126]. Des valeurs élevées de l'indice de réfraction donnent une preuve de la bonne cristallinité des films élaborés, ce qui est en bon accord avec les résultats déduits des mesures FTIR.

b) La densité de remplissage

La densité de remplissage est calculée en utilisant la relation de Clausius-Mossotti (III.7) et les valeurs obtenues sont aussi rassemblées dans le tableau III.10.

Tableau III.10.

Valeurs des indices de réfraction, des densités de remplissage et des gaps optiques des couches minces de TiO₂ recuites à 500°C sous air et sous oxygène.

Echantillon	Indice de réfraction (à 550 nm)	Indice de réfraction (à 633 nm)	Densité de remplissage (à 550 nm)	Gap optique Eg (eV)
TiO ₂ traité à l'air	2.47	2.3	0.96	3.29
TiO ₂ traité sous oxygène	2.53	2.4	0.98	3.24

c) la détermination du gap

Le gap optique E_g de TiO₂ est déterminé à partir de l'équation (III.8) (avec $\alpha = 4\pi k / \lambda$). Un exemple du tracé de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de l'énergie des photons, avec une extrapolation de la partie linéaire de la courbe, est illustré dans la figure III.27. Les valeurs des énergies de la bande interdite déduites sont également présentées dans le tableau III.10. Le film recuit sous air possède un gap optique plus élevé, 3.29 eV. Cependant, l'échantillon recuit sous oxygène admet un gap optique égal à 3.24 eV. Ces valeurs sont également en bon accord avec les mesures FTIR. Cela veut dire que le gap d'énergie diminue quand les films deviennent plus cristallins. Il convient de rappeler que la valeur du gap optique pour l'anatase massif est 3.18 eV [127]. La comparaison de ces valeurs montre des valeurs de gap élevées

par rapport à celles de l'état massif. Cela pourrait être principalement dû à une distorsion du réseau produite par le désaccord de maille entre le film et le substrat, comme a été déjà mentionné pour des films de ZnO [128]. Tanemura et al. [81] ont rapporté une autre raison, celle de la variation de la densité des porteurs des charges, néanmoins cette supposition nécessite à l'avenir plus de détails.

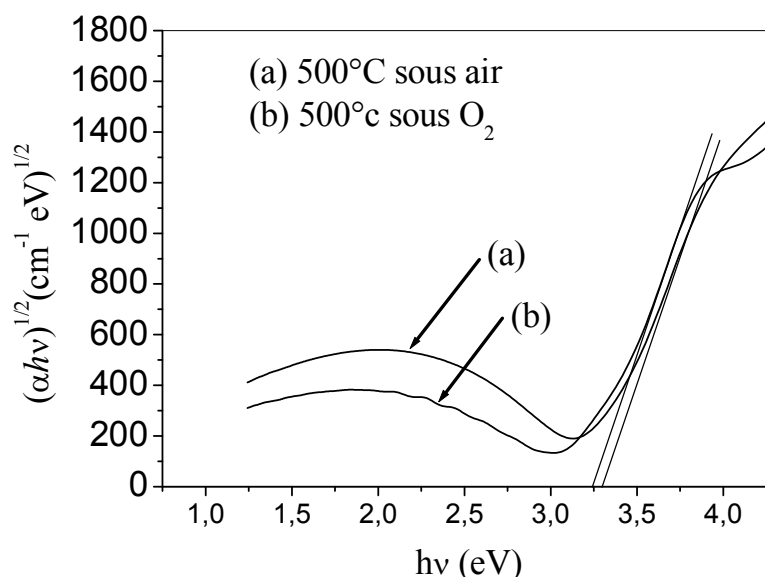


Figure III.27. Tracé $(\alpha hv)^{1/2}$ en fonction de $h\nu$ pour des films de TiO_2 : (a) recuits à 500°C sous air et (b) recuits à 500°C sous oxygène.

III.5. L'influence de l'épaisseur sur les propriétés des films de TiO_2

La détermination des constantes optiques de films minces comme l'indice de réfraction et l'énergie de la bande interdite est un sujet d'une importance majeure dans la technologie. L'épaisseur du film est également un facteur important qui peut influencer sur les propriétés des couches minces de TiO_2 .

Dans cette partie, on rapporte l'étude des propriétés structurales et optiques des films minces de TiO_2 déposées sur des substrats en verre en fonction du nombre de couches déposées (épaisseur). L'évolution de la structure cristalline est étudiée par la diffraction des rayons X et est confirmée par la spectroscopie Raman. Les valeurs du gap optique des films sont extrapolées par le tracé de Tauc et elles sont discutées. Les valeurs de l'indice de réfraction sont déterminées par les spectroscopies E.S. et m-lines et elles sont confrontées à celles de la littérature.

III.5.1. Les propriétés structurales

Pour étudier l'effet de l'épaisseur des films de TiO₂ sur leurs propriétés, nous avons déposé des films de TiO₂ avec des épaisseurs variant de 120 à 220 nm. L'épaisseur du film varie avec le nombre de tirage-trempage (nombre de couches). Les spectres DRX des films de TiO₂ préparés sur verre, en opérant avec 3 - 5 fois de trempage-tirage, et recuits à 500°C sont montrés dans la figure III.28.

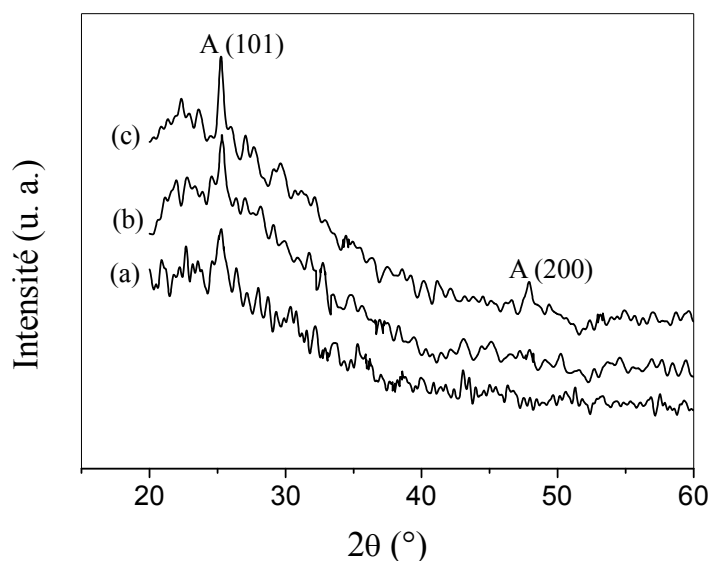


Figure III.28. Diagramme de diffraction des rayons X des films de TiO₂ déposés sur du verre et recuits à 500°C: (a) trois couches, (b) quatre couches et (c) cinq couches.

L'analyse DRX indique que les spectres présentent le pic de diffraction (101) qui est la raie principale de la phase polycristalline de l'anatase. Ce pic devient plus intense et plus étroit lorsque l'épaisseur augmente, ce qui suggère que l'épaisseur du film ainsi que la taille des grains ont augmenté [129]. Par ailleurs, le spectre de diffraction relatif au film obtenu avec 5 trempages présente, en plus du pic attribué au plan (101), un autre pic, de faible intensité, attribué au plan (200).

La taille des grains des films peut être estimée par la formule de Scherrer [130]:

$$D_{(nm)} = \frac{0.90\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{III.15.})$$

où D est la taille des grains, λ la est longueur d'onde des rayons X ($\text{Cu K}\alpha = 1.5406 \text{ \AA}$), β est la largeur à mi-hauteur et θ représente l'angle de diffraction de Bragg. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III.11. On remarque clairement que

les valeurs de la taille des grains augmentent presque linéairement lorsque l'épaisseur du film augmente.

Tableau III.11.

Taille des grains des films de TiO₂ pour différentes couches

Échantillon	Taille des grains (nm)	(hkl)
3 couches	14	(101)
4 couches	17	(101)
5 couches	22	(101)

Pour confirmer les résultats des mesures DRX, la spectroscopie Raman a été utilisée pour quantifier les modes de vibration des couches minces de TiO₂. La figure III.29 montre les spectres Raman enregistrés dans l'intervalle de nombres d'onde variant de 100 à 800 cm⁻¹.

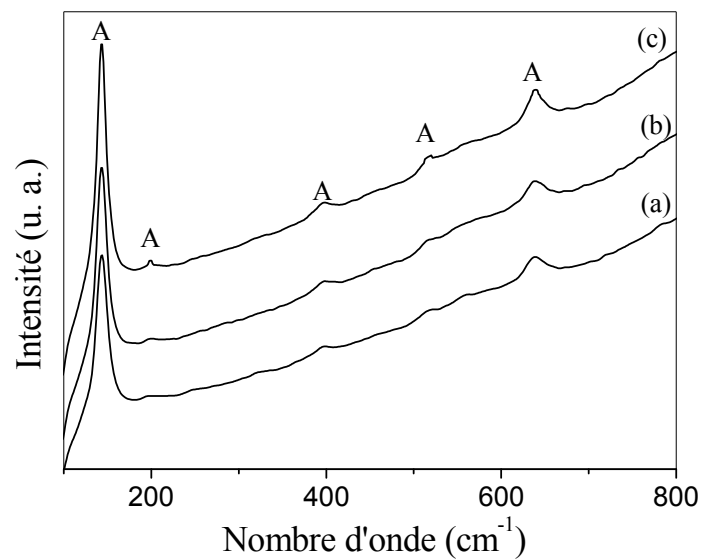


Figure III.29. Spectres Raman des films de TiO₂ déposés sur du verre et recuits à 500°C: (a) trois couches, (b) quatre couches et (c) cinq couches.

Généralement, il est bien établi que la phase anatase de TiO₂ est caractérisée par six modes Raman: A_{1g} + 2B_{1g} + 3B_{1g}. Le spectre Raman pour l'anatase de TiO₂ a été identifié par Ohsaka et al. [131] à 144 (E_g), 197 (E_g), 399 (B_{1g}), 513 (A_{1g}), 519 (B_{1g}) et 639 (E_g) cm⁻¹.

Les spectres enregistrés dans le cas des échantillons de cette étude montrent cinq modes de vibrations localisés à 144 (E_g), 198 (E_g), 399 (B_{1g}), 516 (B_{1g}), et 639 (E_g) cm^{-1} . Nous n'observons pas des pics relatifs à la phase rutile dans les spectres Raman, ce qui indique une structure anatase pur des films.

III.5.2. Les propriétés morphologiques

La figure III.30 montre les images AFM des films de TiO_2 . L'analyse des images AFM montre que la rugosité quadratique moyenne (Rms) des films de trois, quatre et cinq couches est environ 1.2, 1.7 et 2.1 nm respectivement. La croissance relativement uniforme sur une surface de $10 \mu\text{m}^2$ et la faible rugosité de la surface observée dans ces échantillons permet de s'attendre à des propriétés optiques satisfaisantes.

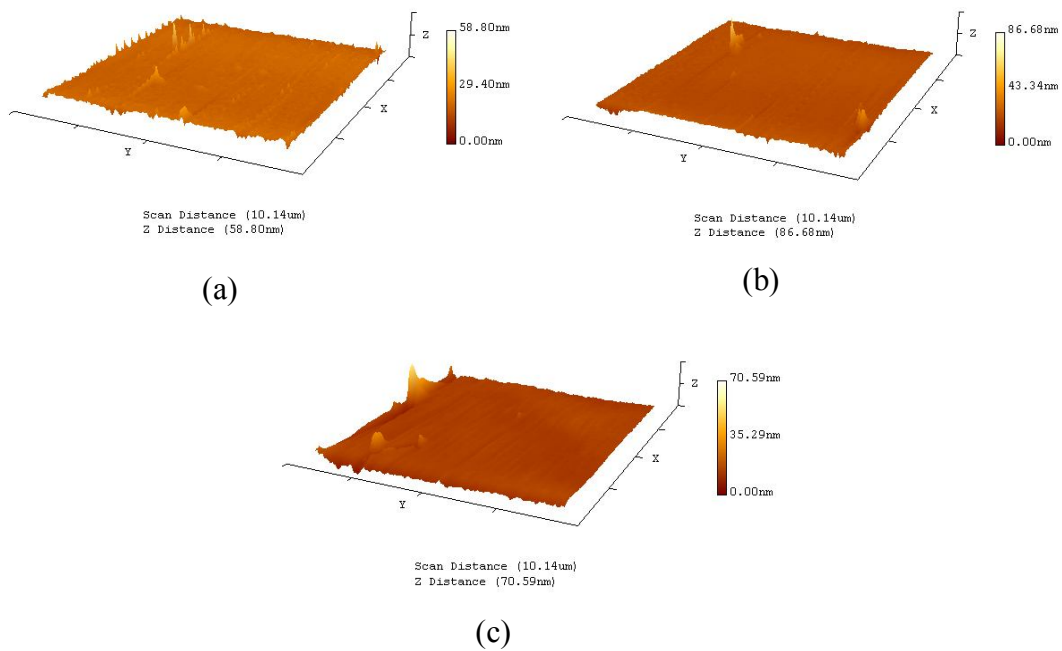


Figure III.30. Images AFM des films de TiO_2 déposés sur du verre et recuits à 500°C :

(a) trois couches, (b) quatre couches et (c) cinq couches.

III.5.3. Les propriétés optiques

III.5.3.1. Les mesures UV–Visible

a) La transmittance

Les spectres de transmission UV–Vis des films de TiO_2 sont présentés dans la figure III.31. Les résultats indiquent que tous les films préparés possèdent une bonne transmission de la lumière dans le domaine visible. Comme caractéristique générale bien connue, les spectres des films montrent des ondulations lorsque l'épaisseur augmente, ce qui est caractéristique de l'interférence de la lumière [132].

En raison de l'absorption fondamentale au voisinage de la bande interdite, la transmission décroît fortement lorsque la longueur d'onde atteint le domaine UV. On constate aussi que la limite d'absorption se déplace vers les grandes longueurs d'onde avec l'augmentation de l'épaisseur. Ce résultat corrèle bien avec la variation dans le gap optique.

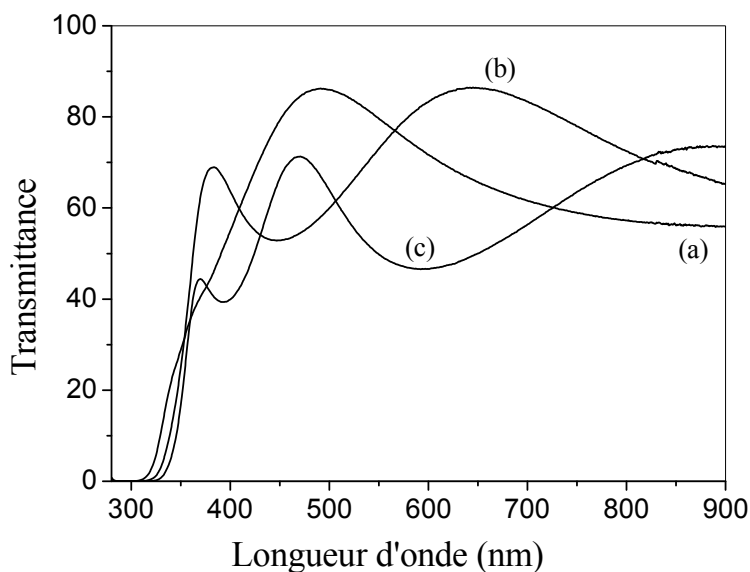


Figure III.31. Spectres de transmission des couches minces de TiO_2 déposées sur du verre et recuites à 500°C : (a) trois couches, (b) quatre couches et (c) cinq couches.

b) La détermination du gap optique

L'absorption est principalement influencée par deux facteurs: les pertes par diffusion et l'absorption fondamentale. Dans la région des très courtes longueurs d'ondes, proches du gap optique, l'influence de l'absorption fondamentale est la plus importante ($\alpha = (1/d) \cdot \ln(1/T)$).

La courbe $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de $h\nu$ (Figure III.32) montre une région de Tauc linéaire juste au-dessus de la limite de l'absorption, ce qui nous permet de déterminer le gap optique de TiO_2 . Comme nous pouvons l'observer, le tracé de Tauc montre graphiquement comment la limite de l'absorption se déplace vers les faibles énergies lorsque l'épaisseur augmente. Les valeurs déterminées de la bande interdite sont 3.41, 3.32 et 3.28 eV pour les films de trois, quatre et cinq couches respectivement. Ces valeurs sont élevées par rapport à celles de TiO_2 massif [127] et même en couches minces [133].

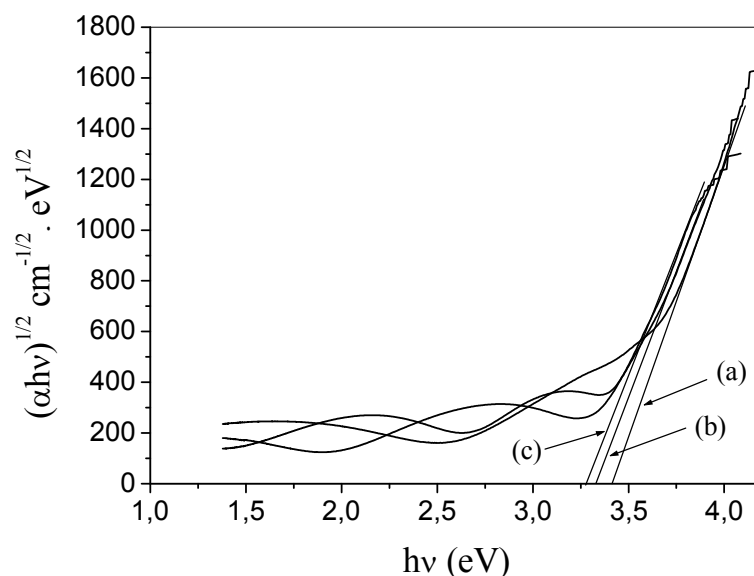


Figure III.32. Tracé $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de $h\nu$ des films de TiO_2 déposés sur du verre et recuits à 500°C : (a) trois couches, (b) quatre couches et (c) cinq couches.

Les valeurs relativement élevées du gap optique, observées dans notre cas, peuvent être associées à la nature nanocristalline des films (la taille des grains). Cependant, aucun effet quantique n'est évident. Si l'augmentation ΔE_g de l'énergie de la bande interdite est due à l'effet quantique, on obtiendra une relation linéaire entre l'inverse de la taille des grains au carré et ΔE_g [134]:

$$\Delta E_g = E_g - E_g^{bulk} = E_b \left(\frac{\pi a_b}{R} \right)^2$$

où E_g : la valeur de gap optique mesurée, E_g^{bulk} : le gap optique de l'état massif, E_b : l'énergie d'excitation, a_b : le rayon de Bohr et R : la taille des grains.

ΔE_g est tracée en fonction de $1/R^2$ (Figure III.33). Puisque le tracé ne correspond pas à une relation linéaire, la possibilité de l'effet quantique est automatiquement exclue.

Yildirim et al. [135], ont noté aussi une diminution dans la valeur du gap en fonction de l'épaisseur. Cette diminution pourrait être due aux défauts de la structure (les sites vacants d'oxygène et /ou les atomes interstitiels de Ti...etc). Ces défauts de structure peuvent donner lieu à des états quantiques permis à proximité de la bande de conduction dans la bande interdite, ce qui conduira à la réduction de la largeur de la bande interdite. Il est possible que ces défauts augmentent avec l'épaisseur.

Ces résultats sont en bon accord avec les résultats de travaux précédents portant sur la variation absorption-épaisseur [136].

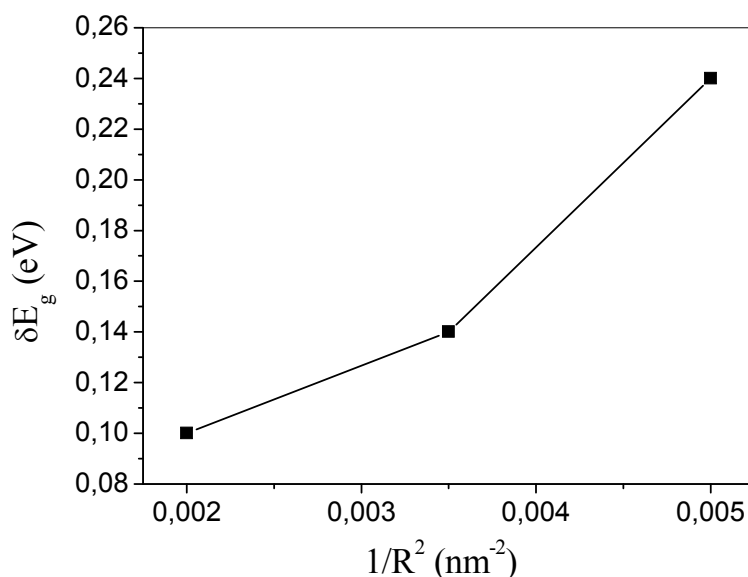


Figure III.33. Tracé ΔE_g en fonction de $1/R^2$ des films de TiO_2 pour différentes épaisseurs.

III.5.3.2. Les mesures de guidage optique

Les films minces de TiO_2 présentent un seul mode de propagation de la lumière pour chacune des deux polarisations (un mode transverse électrique : TE_0 et un mode transverse magnétique : TM_0). Comme un exemple, la figure III.34 présente les modes guidés des films de TiO_2 de trois et cinq couches.

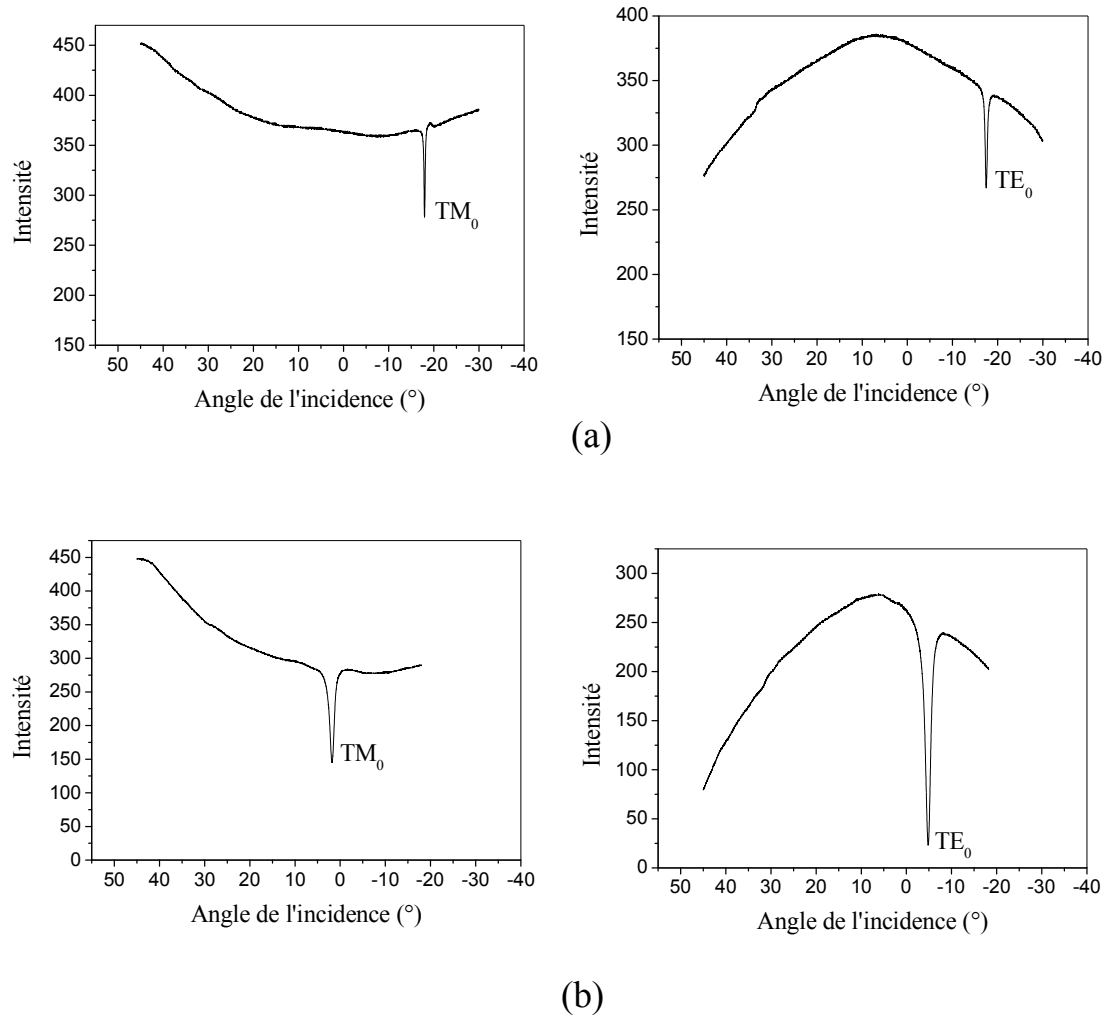


Figure III.34. Modes guidés des films TiO_2 déposés sur du verre et recuits à 500°C :

(a) trois couches et (b) cinq couches.

Dans l'hypothèse d'un film non biréfringent optiquement, l'indice de réfraction et l'épaisseur du film sont déterminés en utilisant la combinaison des monomodes TE/TM. Les valeurs obtenues sont présentées dans le tableau III.12.

Tableau III.12.

Paramètres opto-géométriques des films de TiO_2 pour différentes couches

Echantillon	Épaisseur du film d (± 0.1 nm)	Indice effectif n (TE_0) ($\pm 10^{-4}$)	Indice effectif n (TM_0) ($\pm 10^{-4}$)	Indice de réfraction ($\pm 10^{-4}$)
3 couches	122.3	1.7074	1.5363	2.0820
4 couches	161.6	1.7975	1.6285	2.0876
5 couches	222.9	1.8908	1.7776	2.0907

Comme le montre le tableau III.12, aucun changement significatif n'est observé dans les valeurs de n en fonction de l'épaisseur du film. Ces valeurs sont comprises dans la gamme ~ 2.08 – 2.09 pour les films de TiO_2 dont l'épaisseur varie respectivement de 120 à 220 nm.

Les valeurs déduites de l'indice de réfraction sont en bon accord avec celles obtenues pour des films TiO_2 fabriqué par la méthode sol–gel [137, 138]. Selon Hu et al. [137], les indices de réfraction des films de TiO_2 préparés par le procédé sol–gel à 500°C varient de 2.08 à 2.17. Selon Sreemany et al. [138], n peut prendre des valeurs comprises entre 2.03 et 2.13. L'indice de réfraction des films de TiO_2 est trouvé légèrement supérieure à 2.06 par les mesures de la spectroscopie des lignes noires de Mechiakh et al. [85].

Dans notre étude, le faible changement observé dans les valeurs de n en fonction de l'épaisseur peut trouver son explication très probablement par le fait que la densification des films est largement saturée. Par conséquent, après trois trempages (couches), l'indice de réfraction du film de TiO_2 reste presque inchangé avec l'augmentation du nombre de couches.

- La densité massique

Ce constat est confirmé par le calcul de la densité massique des films en utilisant l'équation (III.10). Les valeurs déterminées de la densité massique sont: 2.3860, 2.4040 et 2.4130 g/cm^3 pour les films de TiO_2 constitués de trois, quatre et cinq couches respectivement.

III.6. L'influence des couches intermédiaires sur les propriétés des films de TiO₂

La transformation de phases dans les films de TiO₂ est étroitement liée aux conditions expérimentales de synthèse. Par exemple, la cristallinité peut également être modifiée par l'introduction d'une autre couche intermédiaire entre le substrat et le film. Récemment, l'utilisation des couches intermédiaires ont été utilisées dans le but d'améliorer non seulement les propriétés structurales des films de TiO₂ mais aussi leurs propriétés optiques et chimiques. Plusieurs tentatives ont été entreprises pour analyser les propriétés des couches minces de TiO₂ sous l'effet d'autres oxydes tels que le ZnO [139], le WO₃ [140] et le SnO₂ [141].

Dans cette partie de la thèse, nous présentons certains résultats préliminaires relatifs à la préparation et à la caractérisation des couches minces de TiO₂ déposés sur des couches tampon SnO₂ et ZnO.

III.6.1. La structure TiO₂/SnO₂

III.6.1.1. Les propriétés structurales

Les effets de la couche tampon SnO₂ sur la structure des films de TiO₂ ont été discutés par comparaison avec les films de TiO₂ déposés directement sur du verre (les films sont recuits sous air et sous oxygène à 500°C). La figure III.35 montre les spectres Raman des échantillons TiO₂/verre et TiO₂/(SnO₂/verre) recuits sous différents flux.

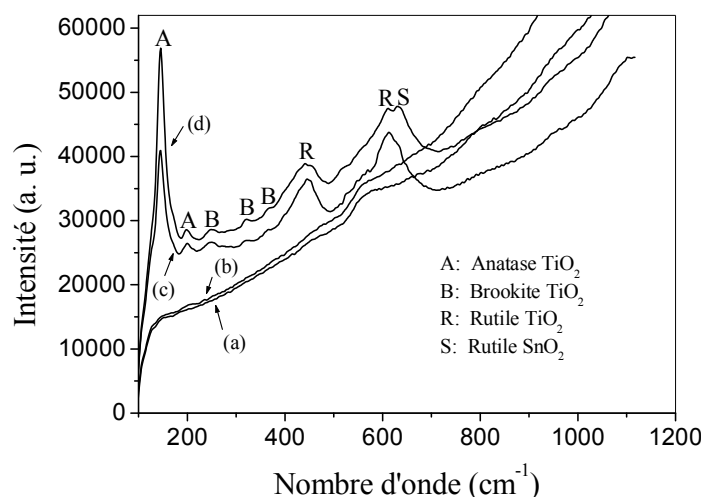


Figure III.35. Spectres Raman des échantillons : -TiO₂/verre recuits sous air (a) et sous oxygène (b), -TiO₂/(SnO₂/verre) recuits sous air (c) et sous oxygène (d).

Comme on peut le voir sur la figure III.35 (a, b), les spectres enregistrés pour les deux échantillons $\text{TiO}_2/\text{verre}$ recuits sous air et sous oxygène indiquent que la structure est amorphe. Cela peut être dû à la diffusion de quelques espèces du substrat en verre vers la couche [71]. La bande détectée à 570 cm^{-1} est attribuée au substrat en verre. Le fait que la phase soit amorphe révèle que le flux d'oxygène a une influence négligeable sur la cristallisation de la couche de TiO_2 .

Dans le cas de l'échantillon $\text{TiO}_2/(\text{SnO}_2/\text{verre})$ traité sous air, le spectre Raman (courbe c) montre la présence d'un mélange des phases de TiO_2 : rutile, brookite et anatase. Les bandes d'émission attribuées à la phase anatase apparaissent à $145 (E_g)$ et $199 (E_g) \text{ cm}^{-1}$, tandis que celles qui associées à la phase rutile apparaissent à $446 (E_g)$ et $613 (A_{1g}) \text{ cm}^{-1}$ [105]. Cela suggère que la couche intermédiaire de SnO_2 peut favoriser la croissance de la phase rutile à basse température, et en raison probablement de la similarité des structures entre le SnO_2 et le TiO_2 en phase rutile. Dans la publication de Okada et al. [142], il a été rapporté la formation de TiO_2 rutile sur des substrats de $(\text{SnO}_2/\text{verre})$ pour des épaisseurs relativement minces.

En examinant l'effet de recuit sous oxygène, la figure III.35 (d) montre également deux modes Raman actifs observés à 145 et 199 cm^{-1} qui sont attribués au TiO_2 anatase et deux autres à 443 et 611 cm^{-1} caractéristiques de TiO_2 rutile. Cependant, l'intensité de la bande principale de la phase de l'anatase augmente significativement par rapport à celle de l'échantillon recuit sous air. Le pic localisé à 631 cm^{-1} est attribué au mode A_{1g} du film SnO_2 dans sa structure rutile [143].

Les bandes Raman de faible intensité enregistrées pour les nombres d'onde 248 , 322 et 363 cm^{-1} peuvent être attribuées à la contribution d'une petite fraction de la phase brookite de TiO_2 [144].

Des études précédentes ont déjà montré que la formation de la phase rutile de TiO_2 dépend de la méthode de synthèse et des conditions expérimentales [105, 145] Dans notre étude expérimentale, le traitement thermique sous oxygène à 500°C s'avère être suffisant pour former la phase rutile dans l'échantillon $\text{TiO}_2/(\text{SnO}_2/\text{verre})$.

III.6.1.2. Les propriétés morphologiques

La figure III.36 montre les images AFM des films de TiO_2 déposés sur des substrats de verre et sur $(\text{SnO}_2/\text{verre})$ et recuits sous différents flux. Comme on peut le constater sur l'image (a), l'échantillon $\text{TiO}_2/\text{verre}$ recuit sous air présente une surface relativement homogène. La valeur de la rugosité R_{ms} de la surface du film est estimée

égale à 5.5 nm. La figure III.36 (b) représente la photo AFM de la morphologie de la surface de l'échantillon $\text{TiO}_2/\text{verre}$ recuit sous oxygène. En dépit de l'absence de l'ordre cristallographique dans l'échantillon (comme il a été mis en évidence par la spectroscopie Raman), des grains séparés avec différentes tailles et formes sont observés sur la surface. La valeur Rms du film est environ 5.7 nm. Pour l'échantillon $\text{TiO}_2/(\text{SnO}_2/\text{verre})$ recuit sous air (courbe c), la surface est plus homogène avec des gros grains. La valeur Rms augmente sensiblement et atteint 14 nm.

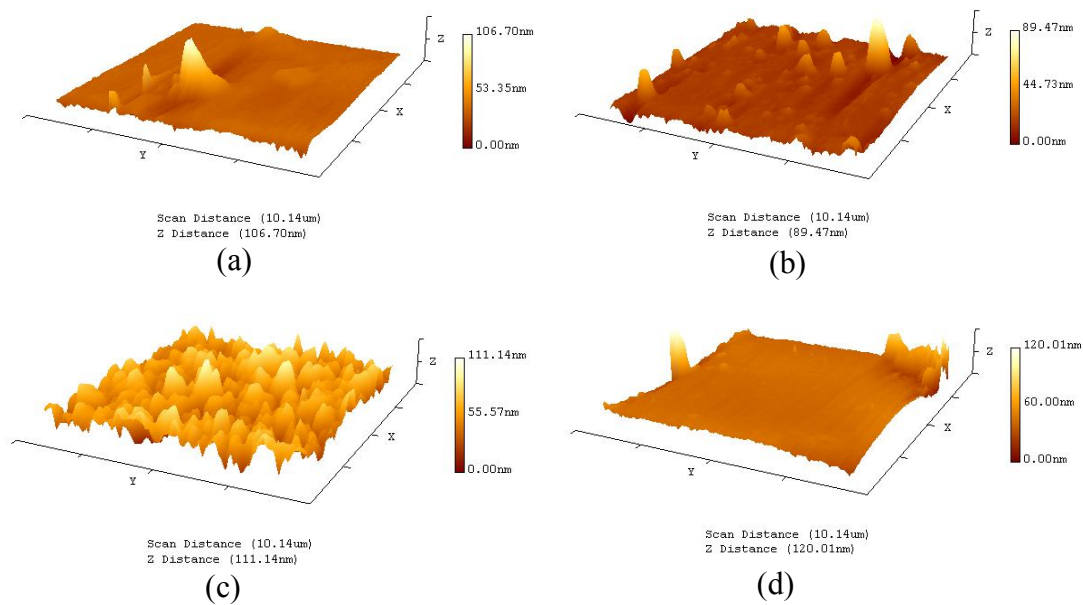


Figure III.36. Images AFM des échantillons : - $\text{TiO}_2/\text{verre}$ recuits sous air (a) et sous oxygène (b), - $\text{TiO}_2/(\text{SnO}_2/\text{verre})$ recuits sous air (c) et sous oxygène (d).

L'augmentation de la rugosité peut être une conséquence de plusieurs paramètres. Une des causes est évidemment le changement de la structure et la croissance de la taille des grains. Il y a lieu aussi de tenir compte d'une part de la différence des coefficients de la dilatation thermique des films de TiO_2 et de SnO_2 et, d'autre part, de la rugosité des films de SnO_2 déposés sur des substrats en verre. Dans le cas de l'échantillon $\text{TiO}_2/(\text{SnO}_2/\text{verre})$ recuit sous oxygène (Figure III.36 (d)), l'image révèle une croissance relativement uniforme du film déposé. La valeur Rms de la surface du film est environ 6.1 nm.

On peut constater aussi que lorsqu'on effectue le traitement thermique sous flux d'oxygène de l'échantillon $\text{TiO}_2/(\text{SnO}_2/\text{verre})$, on remarque un changement évident

dans la morphologie de la surface. Nous suggérons que le recuit sous oxygène peut rendre les adatoms plus énergétiques, et par conséquent leur mobilité sera suffisamment élevée pour former une surface plus lisse par rapport à l'échantillon $\text{TiO}_2/(\text{SnO}_2/\text{verre})$ recuit sous air.

III.6.1.3. Les mesures de guidage optique

La figure III.37 montre les modes guidés des échantillons $\text{TiO}_2/\text{verre}$ et $\text{TiO}_2/(\text{SnO}_2/\text{verre})$ recuits sous différents flux.

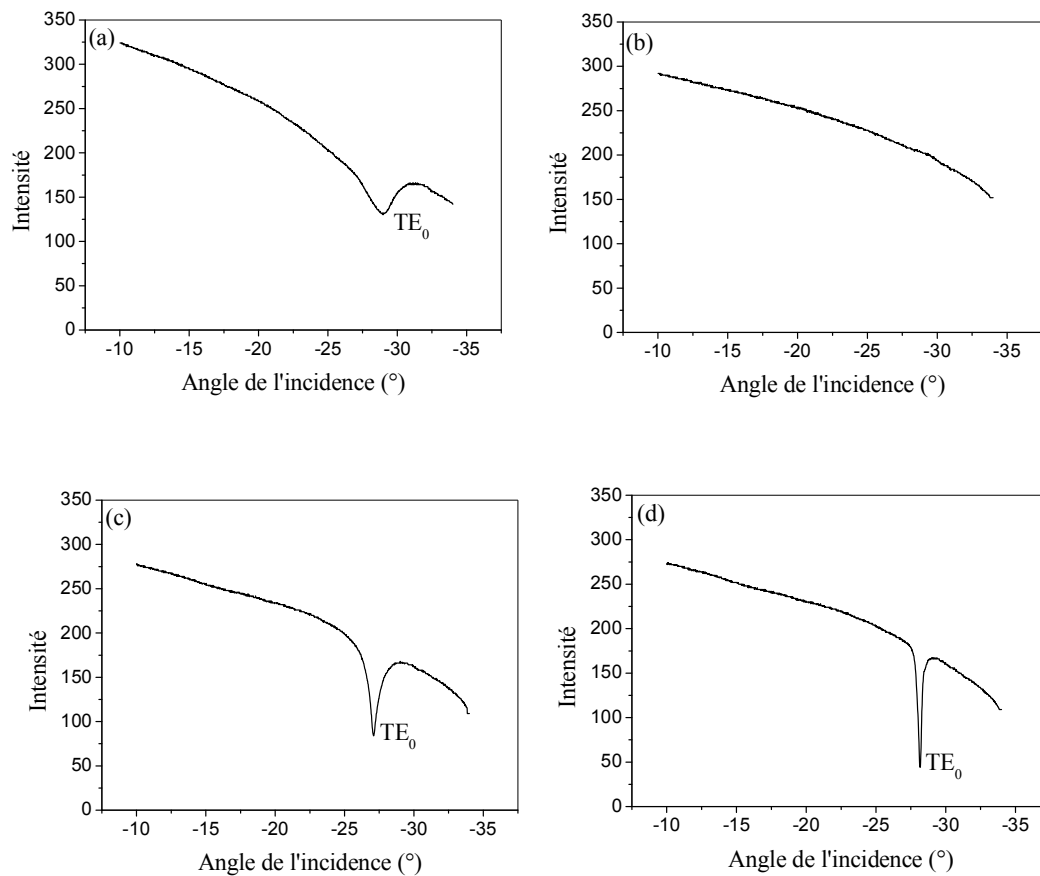


Figure III.37. Modes guidés TE_0 des échantillons : - $\text{TiO}_2/\text{verre}$ recuits sous air (a) et sous oxygène (b), - $\text{TiO}_2/(\text{SnO}_2/\text{verre})$ recuits sous air (c) et sous oxygène (d).

Puisque le TiO_2 a un indice de réfraction plus élevé que le SnO_2 , le guidage optique est réalisé uniquement dans le film de TiO_2 .

Il est clair que l'analyse du couplage optique révèle que seulement le mode fondamental TE_0 est observé. Cependant, aucun mode guidé n'est détecté dans

l'échantillon $\text{TiO}_2/\text{verre}$ recuit sous oxygène (Figure III.37 (b)). Cela peut être dû à la diffusion des atomes du substrat en verre vers la couche mince de TiO_2 et à la qualité de la surface caractérisée par des grains de différentes tailles et formes. L'échantillon $\text{TiO}_2/(\text{SnO}_2/\text{verre})$ recuit sous oxygène (Figure III.37 (d)) montre un bon confinement de la lumière puisque un profil très intense et étroit de la ligne noire est observé. Les larges profils associés aux échantillons $\text{TiO}_2/\text{verre}$ et $\text{TiO}_2/(\text{SnO}_2/\text{verre})$ recuits sous air (Figures III.37 (a, c)) indiquent une mauvaise qualité optique de ces échantillons. Cela signifie que les pertes de la propagation du mode guidé seront plus importants par rapport à celles de l'échantillon $\text{TiO}_2/(\text{SnO}_2/\text{verre})$ recuit sous oxygène.

Il est utile de noter que la propagation optique est fortement influencée par certains facteurs tels que la rugosité des surfaces et interfaces. Juodkazis et al. [146] ont rapporté que la contamination en carbone résiduel est l'une des principales raisons de la forte atténuation dans les guides d'onde préparés par la voie sol-gel. Le carbone à l'interface des couches de la structure de guidage optique empêche le TiO_2 à se sceller et à s'agglomérer sur la couche tampon de SnO_2 , ce qui conduit à l'augmentation de la rugosité. De cette façon, la surface lisse de l'échantillon $\text{TiO}_2/(\text{SnO}_2/\text{verre})$ recuit sous oxygène peut également être expliquée par l'élimination des résidus de carbone en présence de l'oxygène. L'excitation des modes TM est infructueuse. Cela peut être dû à la rugosité de la surface. En plus l'excitation des modes TM est déjà très difficile.

L'échantillon $\text{TiO}_2/\text{verre}$ traité sous air possède un seul mode guidé (TE_0) qui permet de remonter à la mesure de l'indice effectif. En utilisant cette valeur et celle de l'indice de réfraction, mesurée par l'ellipsométrie spectroscopique, dans l'équation de la dispersion du mode guidé, la valeur de l'épaisseur du film de TiO_2 peut être déterminée.

La variation de l'indice de réfraction n en fonction de la longueur d'onde de l'échantillon $\text{TiO}_2/\text{verre}$ recuit sous air, obtenue par ellipsométrie, est tracée sur la figure III.38. L'indice de réfraction à 633 nm est égal à 2.10.

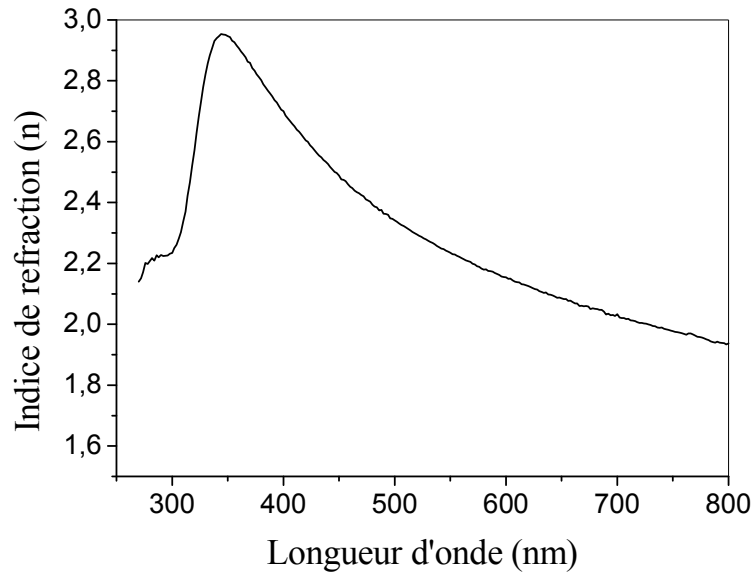


Figure III.38. Indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde de l'échantillon $\text{TiO}_2/\text{verre}$ recuit sous air.

Par conséquent, la valeur obtenue de l'épaisseur est environ ~ 77.5 nm. En utilisant cette valeur de l'épaisseur dans l'équation de dispersion, les indices de réfraction des échantillons $\text{TiO}_2/(\text{SnO}_2/\text{verre})$ sont déduits. Les résultats sont présentés dans le tableau III.13. Les valeurs des indices de réfraction et la forme des profils des modes guidés corrélient parfaitement avec les propriétés structurales et morphologiques.

Tableau III.13.

Paramètres opto-géométriques des échantillons $\text{TiO}_2/(\text{SnO}_2/\text{verre})$ recuits sous air et sous oxygène

Echantillon	Épaisseur (± 0.1 nm)	Indice effectif $n_{\text{eff}}(\text{TE}_0)$ ($\pm 10^{-4}$)	Indice de réfraction ($\pm 10^{-4}$)
$\text{TiO}_2/(\text{SnO}_2/\text{verre})$ (recuit sous air)	77.5	1.6024	2.1448
$\text{TiO}_2/(\text{SnO}_2/\text{verre})$ (recuit sous oxygène)	77.5	1.5891	2.1198

Généralement, les couches des guides d'ondes élaborés par la voie sol-gel sont déposées directement sur un substrat en verre. Un film tampon entre le film de TiO_2 et le substrat permet de réduire les pertes de propagation et de protéger la couche de guidage. Tenant compte de son indice de réfraction, l'oxyde SnO_2 semble être une couche intermédiaire prometteuse pour déposer des guides d'onde de TiO_2 . Le meilleur résultat de guidage optique est obtenu pour des films minces de TiO_2 déposées sur ($\text{SnO}_2/\text{verre}$) et recuits sous oxygène, ce qui met en évidence l'importance du traitement thermique sous atmosphère d'oxygène.

III.6.2. La structure TiO_2/ZnO

III.6.2.1. Les propriétés structurales

La figure III.39 montre les spectres Raman des échantillons $\text{TiO}_2/\text{verre}$ et $\text{TiO}_2/(\text{ZnO}/\text{verre})$ recuits à 500°C . Pour l'échantillon $\text{TiO}_2/\text{verre}$, le spectre montre les modes de vibration de la phase anatase identifiés pour les nombres d'onde 144, 197, 396 et 640 cm^{-1} . Pour l'échantillon $\text{TiO}_2/(\text{ZnO}/\text{verre})$, les bandes de TiO_2 sont plus intenses, ce qui indique que la qualité cristalline est améliorée par l'introduction de la couche intermédiaire de ZnO [147]. Il est bien connu que le ZnO a une structure de wurtzite hexagonale. La bande localisée à 438 cm^{-1} est attribuée à la couche de ZnO .

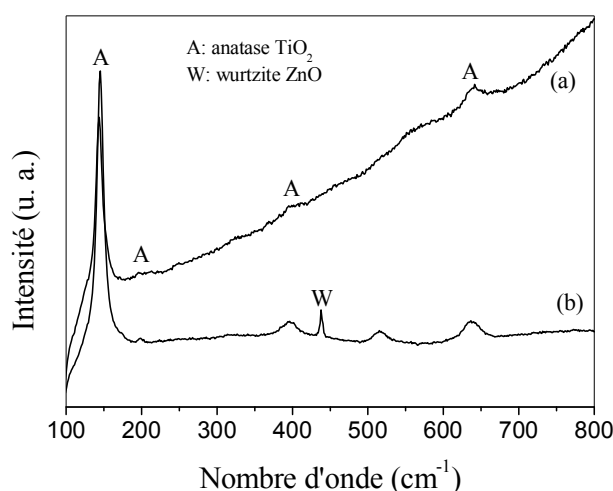


Figure III.39. Spectres Raman des échantillons recuits à 500°C : (a) $\text{TiO}_2/\text{verre}$ et (b) $\text{TiO}_2/(\text{ZnO}/\text{verre})$

III.6.2.2. Les propriétés optiques

III.6.2.2.1. Les mesures UV-Visible

a) La transmittance

La figure III.40 illustre les spectres de la transmittance des échantillons $\text{TiO}_2/\text{verre}$ et $\text{TiO}_2/(\text{ZnO}/\text{verre})$ recuits à 500°C . La transmittance diminuée brutalement dans la région UV. La limite de l'absorption maximale de l'échantillon $\text{TiO}_2/\text{verre}$ est 312 nm. Dans l'échantillon $\text{TiO}_2/(\text{ZnO}/\text{verre})$, en plus de la limite d'absorption de TiO_2 à 315 nm, on observe un déplacement vers les grandes longueurs à 370 nm (red shift) qui est caractéristique de la couche de ZnO. Shi et al. [148] ont, de leur côté, observé aussi un déplacement analogue lorsque le ZnO est utilisé comme une couche tampon entre le TiO_2 et le substrat.

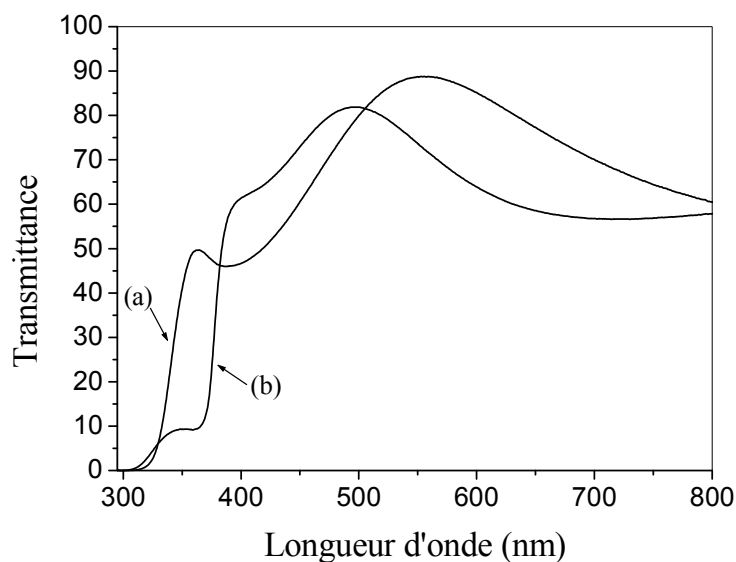


Figure III.40. Spectres de transmission des échantillons recuits à 500°C : (a) $\text{TiO}_2/\text{verre}$ et (b) $\text{TiO}_2/(\text{ZnO}/\text{verre})$.

b) la détermination du gap optique

Le gap optique peut être estimé à partir de la transmittance (Figure III.41) et en appliquant l'équation (III.8).

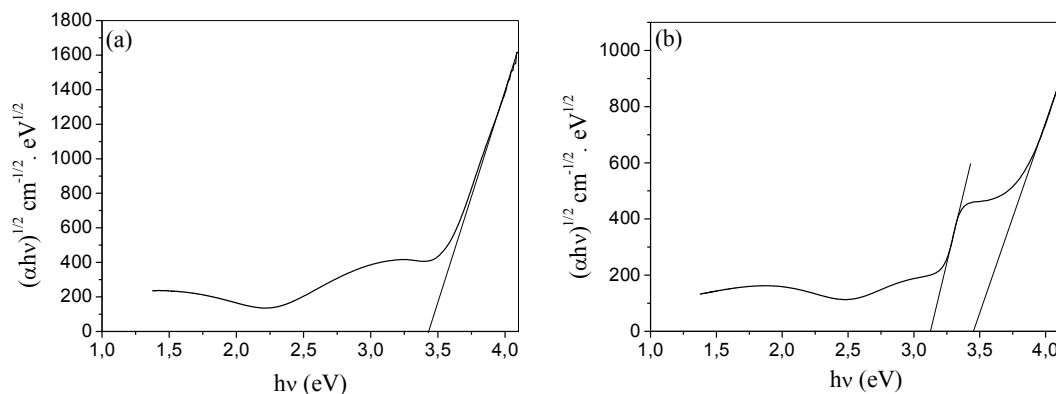


Figure III.41. Tracé $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de $h\nu$ des échantillons de TiO_2 recuits à 500°C : (a) $\text{TiO}_2/\text{verre}$ et (b) $\text{TiO}_2/(\text{ZnO}/\text{verre})$.

Les valeurs sont données dans le tableau III.14.

Tableau III.14.

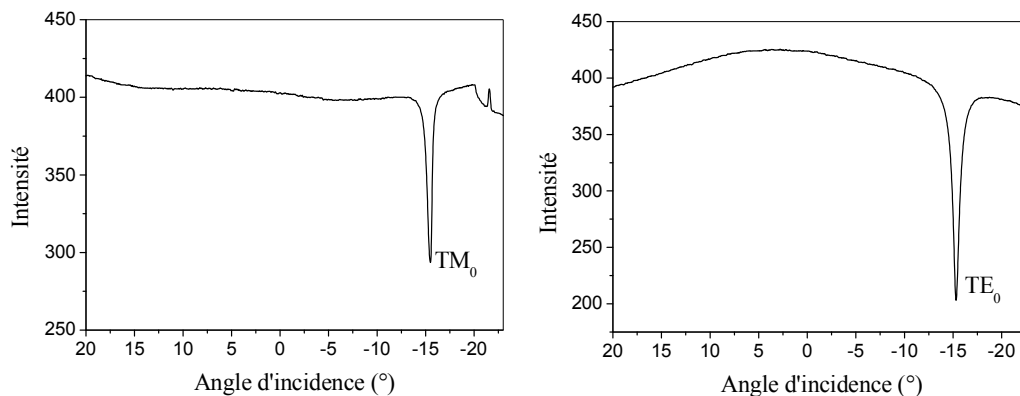
Valeurs du gap optique des films de TiO_2 et de ZnO des échantillons $\text{TiO}_2/\text{verre}$ et $\text{TiO}_2/(\text{ZnO}/\text{verre})$

Échantillon	$E_g (\text{TiO}_2)$ (eV)	$E_g (\text{ZnO})$ (eV)
$\text{TiO}_2/\text{verre}$	3.44	-
$\text{TiO}_2/(\text{ZnO}/\text{verre})$	3.46	3.15

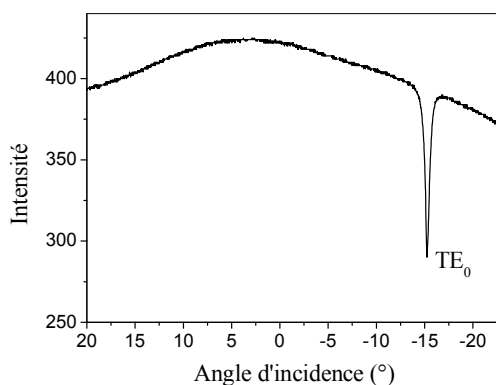
La valeur du gap de l'échantillon $\text{TiO}_2/\text{verre}$ est 3.44 eV, alors que les valeurs pour l'échantillon $\text{TiO}_2/(\text{ZnO}/\text{verre})$ sont 3.46 et 3.15 eV pour les films de TiO_2 et ZnO respectivement. La valeur de gap de ZnO massif est 3.3 eV [149]. Il est clair que la valeur du gap de ZnO obtenue est inférieure à celle de ZnO massif.

III.6.2.2.2. Les mesures de guidage optique

La figure III.42 présente les modes optiques guidés des échantillons $\text{TiO}_2/\text{verre}$ et $\text{TiO}_2/(\text{ZnO}/\text{verre})$ recuits à 500°C .



(a)



(b)

Figure III.42. Modes guidés des échantillons: (a) $\text{TiO}_2/\text{verre}$ et (b) $\text{TiO}_2/(\text{ZnO}/\text{verre})$ recuits à 500°C .

L'échantillon $\text{TiO}_2/\text{verre}$ présente un mode de propagation pour chaque polarisation (un mode transverse électrique : TE_0 et un mode transverse magnétique: TM_0). L'échantillon $\text{TiO}_2/(\text{ZnO}/\text{verre})$ présente uniquement le mode TE_0 . Dans ce cas, il devient impératif de connaître l'épaisseur de la couche TiO_2 pour pouvoir déduire la valeur de l'indice de réfraction. Les valeurs de l'indice de réfraction et de l'épaisseur sont regroupées dans le tableau III.15.

Tableau III.15.

Paramètres opto-géométriques des échantillons TiO₂/verre et TiO₂/(ZnO/verre)

Échantillon	Épaisseur du film TiO ₂ d (± 0.1 nm)	Indice effectif n (TE ₀) (± 10 ⁻⁴)	Indice effectif n (TM ₀) (± 10 ⁻⁴)	Indice de réfraction (± 10 ⁻⁴)
TiO ₂ /verre	125.8	1.7773	1.7544	2.1378
TiO ₂ /(ZnO/verre)	125.8 (supposé)	1.7783	-	2.1391

Les deux échantillons admettent presque le même indice de réfraction. Cela indique que la couche de ZnO n'a aucune influence sur la densification du film de TiO₂ dans la structure TiO₂/(ZnO/verre). Il faut rappeler que le guidage optique s'effectue uniquement dans le film de TiO₂ qui a un indice de réfraction plus élevé que celui de ZnO.

III.6.2.3. Les mesures de l'hydrophilie

Malgré la différence dans le mécanisme, les propriétés photocatalytiques et hydrophiles des films minces de TiO₂ sont bien corrélées et agissent dans le même sens. D'un côté, la propriété photocatalytique des films de TiO₂ consiste principalement en la capacité d'oxyder et dégrader les matières organiques sous l'effet des superoxydes (*O₂⁻) et des groupes hydroxyles (*OH) générés sur la surface par les photoélectrons et les trous. De l'autre côté, la propriété hydrophile est attribuée à la réduction des Ti⁴⁺ à Ti³⁺ grâce aux photoélectrons qui se produit simultanément avec l'oxydation de l'anion O⁻² en O₂ par les trous photo-générés. L'expulsion des anions d'oxygène des sites Ti³⁺ et l'apparition des lacunes d'oxygène favorisent l'apparition des groupes OH qui sont responsables de l'hydrophilie [150].

Le tableau III.16 regroupe les valeurs de l'angle de contact de nos mesures et de la littérature.

Tableau III.16.

Comparaison des résultats sur la mesure de l'angle de contact de l'eau avec ceux de la littérature.

Référence	Echantillon	Angle de contact (°)
Notre étude	TiO ₂ /verre	9
	TiO ₂ /(ZnO/verre)	13
Référence [147]	TiO ₂ /verre	10
	TiO ₂ /(ZnO/verre)	12

On constate à l'évidence que les deux échantillons TiO₂/verre et TiO₂/(ZnO/verre) montrent une nature super-hydrophile. De plus, les valeurs mesurées pour la même durée d'illumination se rapprochent énormément de celles avancées par Huang et al. [147].

La super-hydrophilie observée dans nos échantillons peut être attribuée aux groupes hydroxyles et à la rugosité de la surface de TiO₂. Les groupes hydroxyles de la surface peuvent combiner avec les molécules de l'eau pour former une liaison d'hydrogène, ce qui conduit à une bonne mouillabilité de la surface. Song et al. [151] suggèrent l'existence d'un lien entre le phénomène et la rugosité de la surface. Selon leur approche, la création de faibles espaces entre les nanoparticules permettent aux gouttes d'eau de se répandre sur la surface par les effets des phénomènes capillaires. Les mesures de l'angle de contact peuvent être sciemment exploitées pour évaluer indirectement l'efficacité photocatalytique des films minces de TiO₂ [152].

Par conséquent, on devrait s'attendre à des films de TiO₂ ayant des propriétés photocatalytiques très satisfaisantes.

III.7. L'influence du dopage sur les propriétés des films de TiO₂

Plusieurs études ont montré que le dopage de TiO₂ avec des métaux de transition peut améliorer les propriétés optiques et structurales des films de TiO₂ [153-155].

Cette partie de la thèse concerne justement une étude préliminaire accomplie en vue d'élucider les effets du dopage au fer sur les différentes propriétés des films de TiO₂. Nous commençons cette partie de l'étude par la présentation des résultats d'analyse des propriétés structurales et morphologiques des films minces de TiO₂ non dopés et dopés au fer à l'aide de la diffraction des rayons X et de la microscopie à force atomique. Ensuite, nous relatons les caractéristiques optiques déterminées à l'aide de

l'ellipsométrie spectroscopique et la mesure de la transmittance optique dans le domaine spectral UV-Visible.

III.7.1. Les propriétés structurales

La figure III.43 montre les spectres des rayons X des films minces de TiO_2 recuits à 500°C , non dopés et dopés au fer (3 et 7% at.). D'après les spectres enregistrés, nous remarquons clairement que l'incorporation du fer comme dopant dans le film de TiO_2 induit des modifications structurales. En effet, l'intensité du pic le plus intense (101) de l'anatase diminue au fur et à mesure que la teneur de Fe augmente. Pour la concentration du fer la plus élevée (7% at.), nous remarquons l'apparition d'une raie de diffraction supplémentaire aux alentours de $2\theta = 27.5^\circ$. Cette raie est associée au plan (110) de la phase rutile. Nous pensons que la transformation partielle de la phase cristalline de TiO_2 anatase en phase rutile sous l'effet d'un dopage relativement élevé peut être attribuée à un réarrangement interne de la cristallinité de l'anatase.

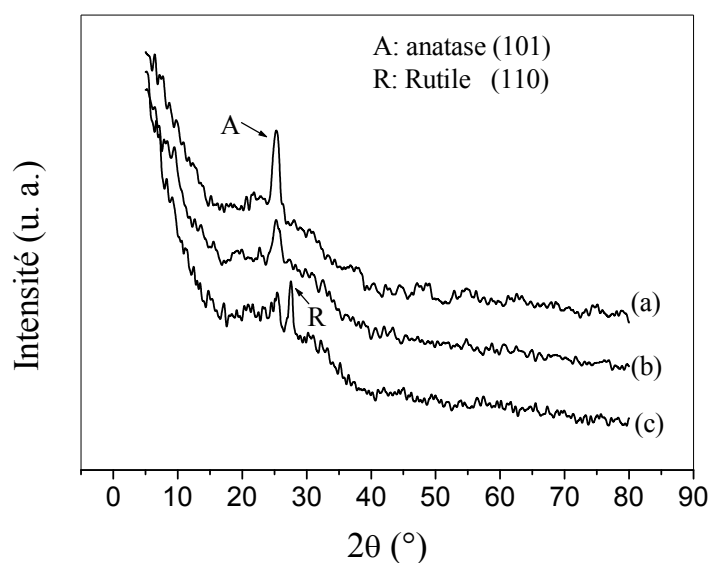


Figure III.43. Diffraction des rayons X des films de TiO_2 recuits à 500°C : non dopés (a), dopés 3 (b) et 7% at. (c) Fe.

Nous pensons aussi que la transition de phases anatase–rutile observée dans notre étude est en bon accord avec les rapports précédents de Wang et al [156] et Mi et al. [157]. Ces auteurs estiment que le changement structural est attribué à la grande tolérance de rutile par rapport à l'anatase vis-à-vis des défauts. Autrement dit, les

lacunes d'oxygène et/ou les cations interstitiels (Fe^{3+} , Ti^{3+} et Ti^{4+}) qui sont introduits sous forme d'ions de fer (Fe^{3+}) en substitution dans la matrice de TiO_2 .

Pour les deux phases rutile et anatase, la coordinence de l'atome de Ti est égal à six, mais le nombre des arrêtes octaédriques communes augmente de deux dans le cas du rutile et à quatre pour l'anatase, comme le montre la figure III.44. Les arrêtes communes conduisent à une répulsion cation–cation et, donc, à une perturbation de la structure. Par conséquent, le rutile ayant moins d'arrêtes communes montre plus de tolérance vis-à-vis des défauts par comparaison avec l'anatase. Il convient de noter que la transformation de l'anatase en rutile a lieu généralement à des températures plus élevées ($\sim 700\text{--}800^\circ\text{C}$). Ces résultats mettent donc en évidence l'effet du dopage (le fer dans notre cas) sur les propriétés structurales des couches de l'oxyde de titane préparées par le procédé chimique sol–gel.

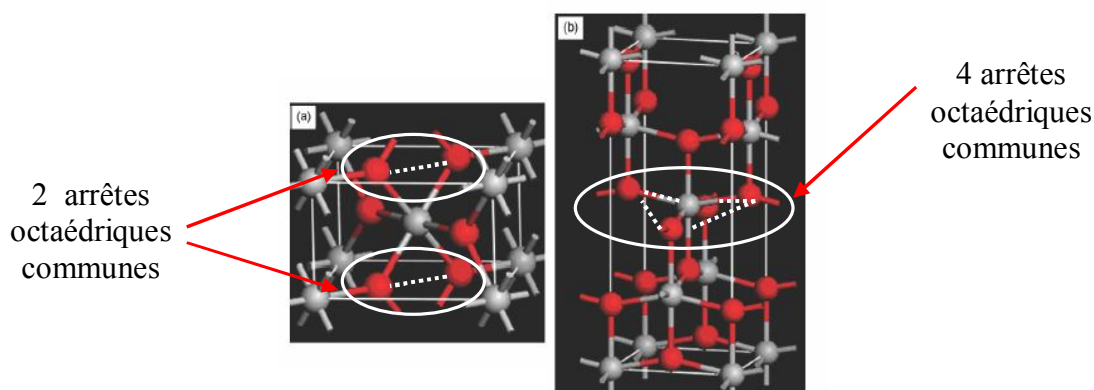


Figure III.44. Arrêtes octaédriques communes des deux phase de TiO_2 : (a) rutile et (b) anatase. Les sphères rouges représentent les ions de Ti et les sphères grises représentent les ions de l'oxygène

Par ailleurs, l'analyse DRX ne révèle la présence d'aucun pic caractéristique de l'oxyde de fer Fe_2O_3 . Comme rapporté dans la littérature [158], les ions de fer sont dispersés uniformément dans la matrice TiO_2 pour former une solution solide $\text{TiO}_2\text{--Fe}$. Les rayons ioniques Fe^{3+} sont légèrement inférieurs à ceux de Ti^{4+} et, par conséquent, les atomes de fer vont occuper des sites substitutionnels dans le réseau TiO_2 .

III.7.2. Les propriétés morphologiques

La figure III.45 illustre la morphologie de la surface des films de TiO_2 non dopés et dopés au fer. Les images AFM révèlent une surface relativement homogène et permettent d'observer une morphologie presque identique indépendamment du dopage. Ces observations traduisent le fait que les contraintes introduites par le dopage ne sont pas importantes au point de détériorer la continuité de la surface des couches minces. On constate aussi que les couches minces de TiO_2 non dopés admettent des valeurs de rugosité (Rms) environ 4.5 nm, qui sont tout de même légèrement supérieures à celles relatives aux minces de TiO_2 dopés : 2 et 3 nm pour les films TiO_2 dopés 3 et 7 % at. Fe respectivement.

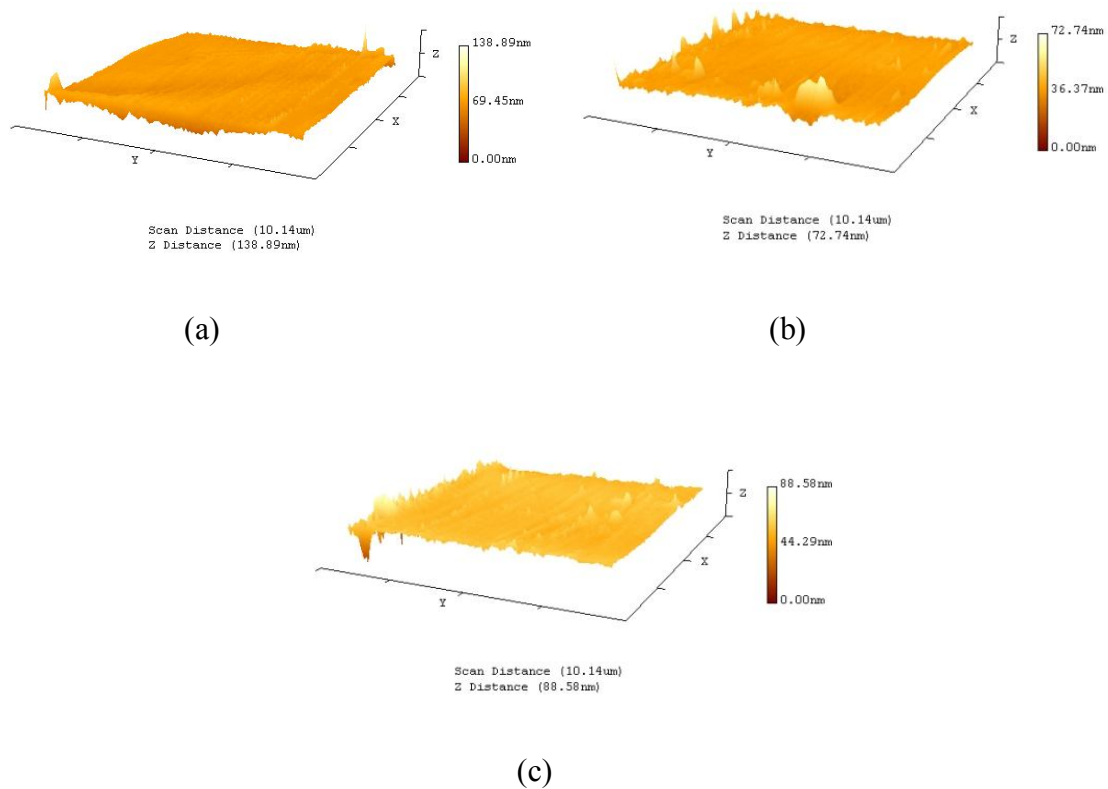


Figure III.45. Images AFM des films de TiO_2 recuits à 500°C : non dopés (a), dopés 3 (b) et 7% at. (c) Fer.

III.7.3. Les propriétés optiques

a) Les indices optiques

En utilisant le modèle semi-infini, les courbes n et k en fonction de la longueur d'onde pour les films minces de TiO_2 non dopés et dopés 3 et 7% at. Fe sont tracés dans la figure III.46.

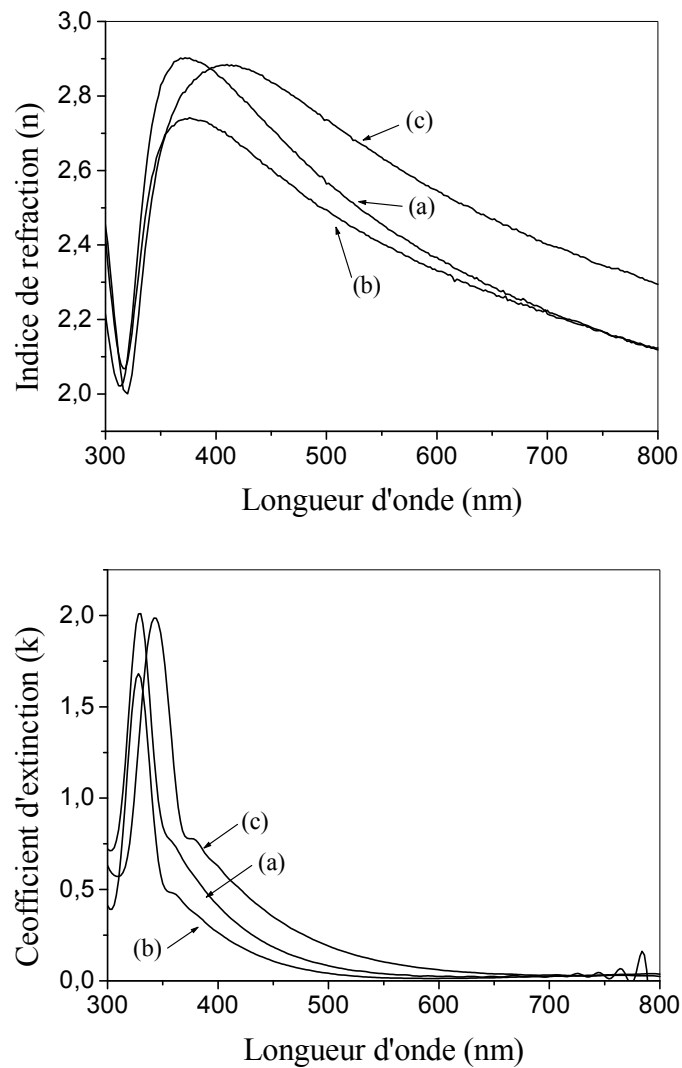


Figure III.46. Indice de réfraction n et coefficient d'extinction k des films de TiO_2 recuits à 500°C : non dopés (a), dopés 3 (b) et 7% at. (c) Fe.

Les valeurs de l'indice de réfraction à la longueur d'onde 633 nm sont données dans le tableau III.17.

Tableau III.17.

Valeurs des indices de réfraction des films de TiO₂ non dopés et dopés 3 et 7% at. Fe.

Echantillon TiO ₂ /verre	Indice de réfraction (à 633 nm)
non dopé	2.30
dopé 3% at. Fe	2.28
dopé 7% at. Fe	2.49

Nous observons une légère diminution dans la valeur de n dans l'échantillon dopé 3% at. Fe, puis une augmentation significative dans l'échantillon dopé 7% at. Fe. Cette variation dans les valeurs de l'indice réfraction semble être en bon accord avec le changement structural. Ces valeurs obtenues pour la longueur d'onde 633 nm sont comparables avec celles citées dans des références [77].

b) La détermination du gap optique

Les valeurs des gaps optiques des films de TiO₂ non dopés et dopés Fe (3 et 7% at.) sont déduites des courbes $(\alpha h\nu)^{1/2}$ de la figure III.47. E_g augmente d'abord

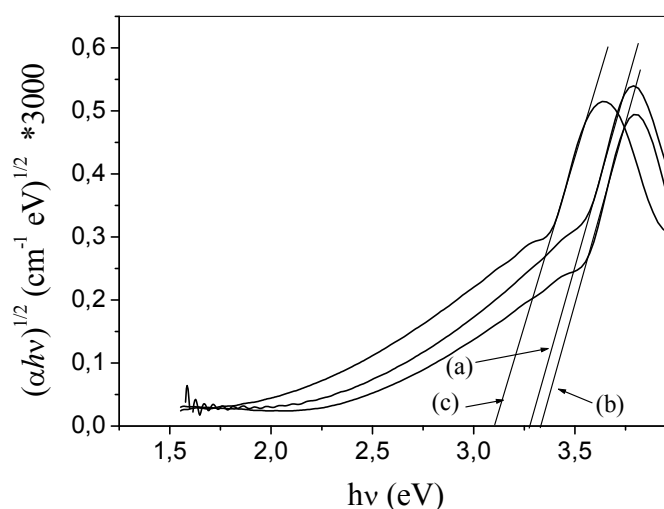


Figure III.47. Tracé $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de $h\nu$ pour des films de TiO₂ recuits à 500°C: non dopés (a), dopés 3 (b) et 7% at. Fe (c).

légèrement de 3.29 eV pour le film non dopé à 3.32 eV pour le film dopé 3% at. Fe. Cette augmentation du gap peut être attribuée à la transformation de la phase anatase pour ce taux de dopage (analyse par DRX). Lorsque la concentration du dopant augmente à 7% at., le gap optique diminue à 3.10 eV. Cette diminution du gap avec le dopage peut s'expliquer par la création des niveaux profonds dans le gap, ce qui modifie le potentiel cristallin et induit une diminution de l'énergie de la bande interdite, et donc un accroissement du nombre des électrons libres. Aussi, cette diminution dans la valeur du gap est en bon accord avec le changement structural. Il convient de rappeler que les valeurs du gap des phases de TiO₂ massif sont 3.18 et 3.03 eV pour l'anatase et le rutile respectivement [127]. La différence de gap évaluée dans notre étude à 0.19 eV entre le TiO₂ non dopé (anatase) et le TiO₂ dopé 7% Fe (anatase+rutile) est inférieure à la valeur 0.5 eV obtenue par Park et al. [159].

III.7.4. Les propriétés diélectriques

a) Les constantes diélectriques

Les spectres de ε' et ε'' en fonction de l'énergie des photons d'excitation sont tracés dans la figure III.48.

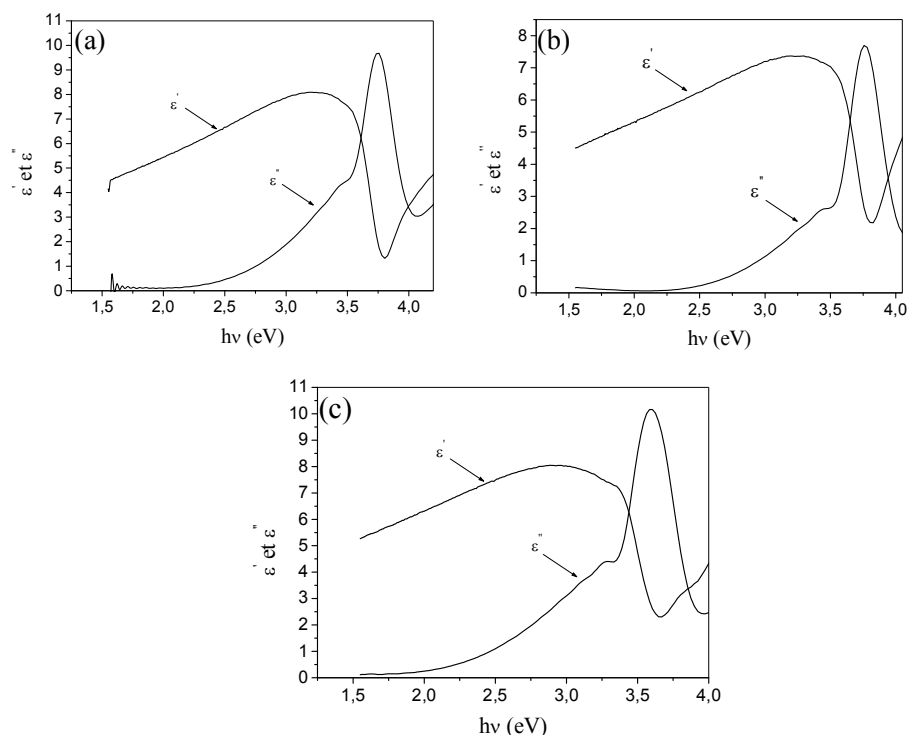


Figure III.48. Spectres de ε' et ε'' en fonction de $h\nu$ pour des films de TiO₂ recuits à 500°C: non dopés (a), dopés 3 (b) et 7% at. Fe (c).

Les pics principaux de ε' et ε'' correspondent aux énergies (3.20 et 3.76 eV), (3.24 et 3.77 eV) et (2.94 et 3.60 eV) respectivement pour les films non dopés et dopés 3 et 7% at. fer.

Les constantes diélectriques sont en bon accord avec celles des autres travaux. On constate aussi que ces valeurs évoluent avec le changement de la structure cristalline.

Les valeurs de la permittivité sont présentées dans le tableau III.18.

Tableau III.18

Valeurs de la permittivité (pics principaux)

Echantillon	ε'	ε''
TiO ₂ /verre		
non dopé	8.10	9.70
dopé 3% at. Fe	7.40	7.70
dopé 7% at. Fe	8.10	10.20

b) La détermination du gap optique

Les valeurs du gap optique déduites à partir du tracé $h\nu\sqrt{\varepsilon''}$ de l'équation (III.9) (Figure III.49) sont rassemblées dans le tableau III.19. Ces valeurs sont en bon accord avec celles obtenues à l'aide de la relation de Tauc.

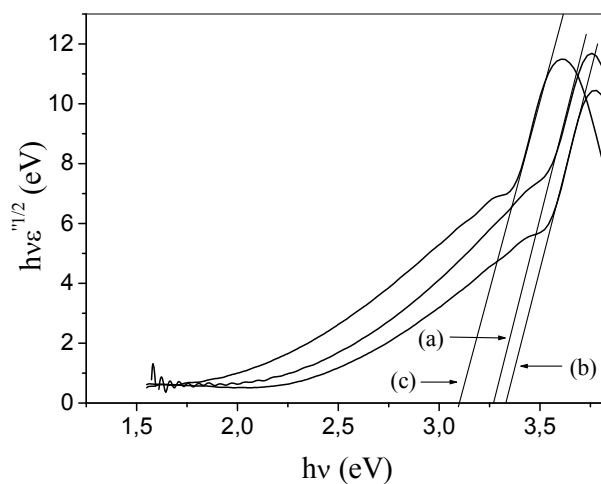


Figure III.49. Tracé $h\nu\sqrt{\varepsilon''}$ en fonction de $h\nu$ pour des films de TiO₂ recuits à 500°C: non dopés (a), dopés 3 (b) et 7% at. Fe (c).

Tableau III.19

Comparaison entre les valeurs du gap déduites par application de l'équation (III.9) et de la relation de Tauc (III.8).

Echantillon TiO ₂ /verre	Equation (III.9)	Relation de Tauc (III.8)
Eg (eV) (non dopé)	3.27	3.29
Eg (eV) (dopé 3% at. Fe)	3.34	3.32
Eg (eV) (dopé 7% at. Fe)	3.11	3.10

c) Le facteur de dissipation

La figure III.50 représente les spectres du facteur de dissipation $\tan \delta$. Le facteur de dissipation croît avec l'augmentation de l'énergie du faisceau incident. On voit qu'un taux de dopage de 7% at. en fer a pour effet le décalage du facteur de dissipation vers les faibles énergies.

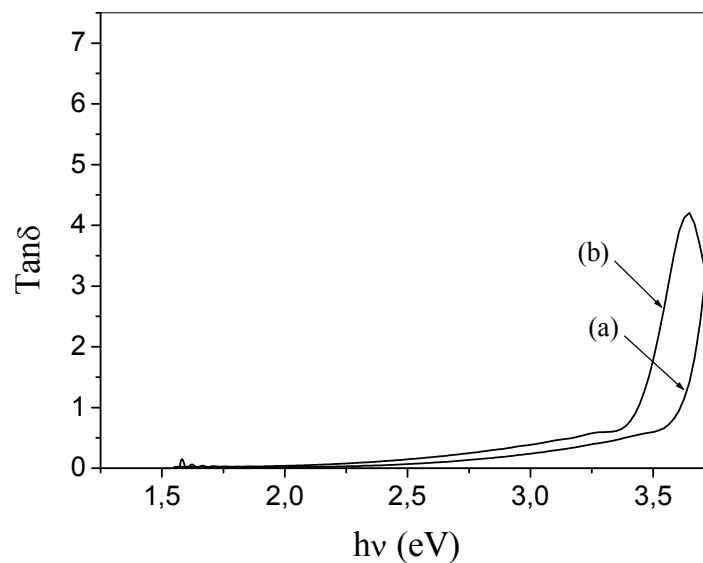


Figure III.50. Variation du facteur de dissipation des films de TiO₂ recuits à 500°C :

(a) non dopés et (b) dopés 7% at. Fe.

Conclusion générale

Conclusion

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à la caractérisation des couches minces de l'oxyde de titane TiO_2 élaborées par la voie sol-gel. Nous avons étudié l'influence de la température, l'atmosphère de recuit, l'épaisseur, les couches interfaciales et le dopage sur les propriétés structurales, morphologiques, optiques, diélectriques et chimiques des couches TiO_2 .

Plusieurs techniques ont été utilisées pour la caractérisation des échantillons: la diffraction des rayons X (DRX), La spectroscopie Raman, La spectroscopie FTIR, la spectroscopie à force atomique (AFM), l'ellipsométrie spectroscopique, la spectroscopie UV-Visible, la spectroscopie m-lines, la mesure de mouillage du substrat (l'hydrophilie).

L'étude structurale a permis de mettre en évidence les conditions nécessaires pour obtenir des couches TiO_2 de bonne cristallinité. Nous avons constaté que la cristallisation des dépôts a lieu pour des épaisseurs critiques. Le recuit thermique sous différentes atmosphères (air et oxygène) s'est avéré être un facteur important pour modifier et améliorer la structure. En effet, à partir de 400°C , on observe l'apparition de la phase anatase dans les films de TiO_2 préparés sur un substrat en verre. Le recuit sous oxygène conduit à améliorer la cristallinité des films de TiO_2 préparés sur du silicium. L'utilisation d'un film tampon ZnO entre TiO_2 et le substrat conduit au même effet. La transformation de phases est étroitement liée aux conditions expérimentales de la synthèse. A haute température (800°C), l'anatase commence à se transformer dans la phase rutile. La présence d'une couche interfaciale SnO_2 abaisse la température de cette transformation. Le dopage en fer agit dans le même sens. Un taux de dopage de 7% at. favorise la formation de la phase rutile à 500°C .

Généralement, la croissance est uniforme et la rugosité de la surface est relativement faible.

L'ellipsométrie spectroscopique montre que les valeurs des indices optiques dépendent fortement des conditions expérimentales. Les valeurs de ces indices sont déterminées par les modèles sem-infini, Fourouhi-Bloomer et EMA et elles sont en bon accord avec celles de la littérature. La valeur de gap optique est déduite à partir

du coefficient d'extinction. Elle se réduit de 3.42 eV pour le film mono-couche à 3.29 eV pour le film bi-couche et se réduit aussi de 3.29 eV pour le film non dopé à 3.11 eV pour le film dopé à 7% at. en Fe.

Les mesures par spectrométrie UV-Visible ont permis également d'évaluer le coefficient de la transmittance. La valeur du coefficient d'absorption est ensuite utilisée pour déterminer le gap optique des films. On constate que la valeur du gap dépend fortement de l'épaisseur du film et de la température de recuit.

Les mesures de guidage optique montrent que les films TiO_2 préparés sur du verre se comportent comme des guides d'ondes monomodes dans les deux polarisations (TE et TM). Lorsque des films SnO_2 ou ZnO sont utilisés comme des couches intermédiaires, on observe la disparition des modes TM.

Les constantes diélectriques sont déterminées en se basant sur l'analyse de Kramers–Kronig et sur les équations de Maxwell. Leurs valeurs sont comparables avec celles de la littérature qui déduites à partir d'autres modèles connus.

Les deux échantillons de $\text{TiO}_2/\text{verre}$ et $\text{TiO}_2/(\text{ZnO}/\text{verre})$ montrent une nature super-hydrophile.

En perspective, la poursuite de ce travail portera sur :

- l'élaboration des films TiO_2 multi-couches de haute qualité cristalline permettant de fabriquer des guides d'onde multi-modes dans chaque polarisation,
- la mesure des pertes optiques dans les guides fabriqués à base de films TiO_2 ,
- l'étude des propriétés photocatalytiques des couches minces TiO_2 et de leur comportement super-hydrophile en fonction des différentes conditions expérimentales.

Références

Références

- [1] P. Evans, T. English, D. Hammond, M.E. Pemble, D.W. Sheel, *Applied Catalysis A: General*, 321 (2007) 140.
- [2] Y. Tachibana, H.Y. Akiyama, S. Kuwabata, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91 (2007) 201.
- [3] W. Yang, C.A. Wolden, *Thin Solid Films*, 515 (2006)1708.
- [4] P.S. Patil, S.H. Mujawar, A.I. Inamdar, S.B. Sadale, *Applied Surface Science*, 250 (2005)117.
- [5] H. Leroux, L. Glasser, *Journal of Materials Chemistry*, 5 (1997) 843.
- [6] A.B. Stiles, "Catalyst Supports and Supported Catalysts", Butterworth Publishers, USA, (1987).
- [7] L. Smart, E. Moore, "Introduction à la Chimie du Solide". Ed. Masson, Paris, (1997).
- [8] J. B. Goodenough, *Physical Review*, 117 (1960) 1442
- [9] L. Börnstein, *Semiconductors Physics of Non-tetrahedrally Bonded Binary Compounds*, 179 (1984) 150.
- [10] L. Castañeda, J. C. Alonso, A. Ortiz, E. Andrade, J. M. Saniger, J. G. Bañuelos, *Materials Chemistry and Physics*, 77 (2002) 944.
- [11] U. Diebold, *Surface science reports*, 48 (2003) 53.
- [12] T. D. Corner, K. Heerington, *Journal of American Chemical Society*, 77 (1995) 4708.
- [13] K. N. P. Kumar, *SCr. Metall. Mater*, 32 (1995) 873.
- [14] X. Z. Ding, X. H. Lur., *J. Alloys Compd*, 248 (1997) 143.
- [15] H. Zhamg, J. F. Ban field, *J. Mater. Chem*, 8 (1998) 2073.
- [16] J. F. B. Amy, A. Gribb, *Am. Mineral*, 82 (1997) 717.
- [17] J. M. McHale, A. Auroux, A. J. Perrotta, A. Navrotsky, *Science*, 277 (1997) 788.
- [18] C. Pighini, Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne, (2006).
- [19] F. A. Grant, *Rev. Mod. Phys*, 31 (1959) 646.
- [20] F. Duminica et al, *Surface and Coatings Technology*, 201(2007) 9304.
- [21] C. Sarantopoulos, Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, (2007).
- [22] G. Zhao et al, *Journal of Materials Science*, 33(1998) 3655.
- [23] B.S. Jeong et al, *Solid-State Electronics*, 47 (2003) 2275.

- [24] K. N. P. Kumar, *Scr. Metall. Mater.*, 32 (1995) 873.
- [25] H. Selhofer, *Vacuum Thin Film*, 15 (1999) 454.
- [26] M. Hoffman, S. Martin, W. Choi, D. Bahnemann, *Chem. Rev.*, 95 (1995) 69.
- [27] B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature*, 353 (1991) 737.
- [28] M. A. Fox, M. T. Dulay, *Chem. Rev.*, 93 (1993) 341.
- [29] A. Fujishima, K. Honda, *Nature*, 238 (1972) 37.
- [30] R. Kajihara, T. Yao, *J. Sol-Gel. Sci, Technol*, 17 (2000) 173.
- [31] Y. M. Meytal, M. Sheintuch, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37 (1998) 309.
- [32] P. Suppan, "Chemistry and light, Royal Society of Chemistry", Cambridge, (1994).
- [33] K. Okamoto, A. Yamamoto, H. Tanaka, A. Itoya., *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 58 (1985) 2015.
- [34] H. J. Hovel, *J. Electrochem. Soc.*, 125 (1978) 983.
- [35] L. Kavan, M. Gratzel, *Electrochimica Acta*, 40 (5) (1995) 643.
- [36] A. Fujishima, K. Hoshimoto, W. Toshiya, Inc, (1999). Japon.
- [37] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, *Chem. Rev.*; 95 (1995) 69.
- [38] R. Azouani. Thèse de doctorat, Université de Paris 13 (2009).
- [39] H. Natsuhara, K. Matsumoto, N. Yoshida, T. Itoh ,S. Nonomura, M. Fukawa,K. Sato, *Solar Energy Materials & Solar Cells*,90 (2006) 2867.
- [40] B-Q. Liu, X-P. Zhao, W. Luo, *Dyes and Pigments*, 76 (2008) 327.
- [41] Xiao Tang , Jueshi Qian , Zhi Wang , Hua Wang, Qing Feng , Gaobin Liua, *Journal of Colloid and Interface Science*, 330 (2009) 386.
- [42] O. Carp, C. L. Huisman, A. Reller, *Prog. Solid State Chem*, 32 (2004) 177.
- [43] J. M. Herrmann, *Catal. Tod*, 53 (1999) 115.
- [44] V. Bresova and A. Blaskova, *Journal of Photochemistry and Photobiology: A Chemistry*, 109 (1997) 177.
- [45] A. Verma, S.A. Agnihotry, *Electrochimica Acta*, 52 (2007) 2701.
- [46] X.H. Wang, J.G. Li, H. Kamiyama, Y. Moriyoshi, *J. Phys. Chem. B*, 110(2006) 6804.
- [47] Z. Ambrus, N. Balázs, T. Alapi, N. Wittman, *Applied Catalysis B: Environmental*, 81(1-2) (2008) 27.

- [48] J. Lukác, M. Klementová, P. Bezdicka, S. Bakardjieva, *Applied Catalysis B: Environmental*, 74(1-2), (2007) 83.
- [49] C. Fan, P. Xue, Y. Sun, *Journal of Rare Earths*, 24(3) (2006) 309.
- [50] E. B. Gracien, J. Shen, X.R. Sun, D. Liu, *Thin Solid Films*, 515(13) (2007) 5287.
- [51] C. Garzella, E. Bontempi, L.E. Depero, A. Vomiero, *Sensors Actuators B*, 93 (2003) 495.
- [52] H.E. Chao, Y.U. Yun, H.U. Xingfang, A. Larbot, *Journal of the European Ceramic Society*, 23 (2003) 1457.
- [53] H. Yamashita, M. Harada, J. Misaka, M. Takeuchi, *J. Synchrotron Radiat*, 8 (2001) 569.
- [54] S. Sato, *Chemical Physics Letters*, 123 (1-2) (1986) 126.
- [55] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, *Science*, 293 (2001) 269.
- [56] T. Umebayashi, T. Yamaki, S. Tanaka, K. Asai, *Chem. Lett*, 32 (2003) 330.
- [57] D-G. Huang, S.J.L. Jun Min, L. Zhi, P. Leslie, *Journal of Photochemistry and Photobiology*, 184 (2006) 282.
- [58] J. Livage, *Journal of Solid State Chemistry*, 64 (1986) 322.
- [59] C.J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel processing*, Academic Press (1990).
- [60] M. Bathat, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard, Lyon 1 (1992).
- [61] T. Gacoin, L. Malier, J.P. Boilot, *J. Mater. Chem*, 7(1997) 859.
- [62] G.W. Sherer, *J. Am. Ceram. Soc*, 73 (1990) 3.
- [63] R.P. Spiers, C.V. Subbaraman, W. L. Wilkinson, *Ch. Eng. Sciences*, 29 (1974) 389.
- [64] R. Kronig, *J. Opt. Soc. Amer*, 12 (1926) 547.
- [65] H. A. Kramers, *Nature (London)*, 117(1926)775.
- [66] R. Kronig, *Ned. Tijdschr. Natuurk*, 9 (1942) 402.
- [67] K. Hinrichs, S.D. Silaghi, C. Cobet, N. Esser, D.R.T. Zahn, *Phys. Status Solidi B*, 24(2005) 2681.
- [68] K. Hinrichs, M. Gensch, N. Esser, *Appl. Spectrosc*, 59 (2005) 272.
- [69] R. M. A. Azzam and N. M. Bashara, *Ellipsometry and Polarized Light*, North-Holland, Amsterdam, 1977; E.D. Loutete-Dangui, Thèse de Doctorat, Université de Versailles (2008).
- [70] A. Verma, S.A. Agnihotry, *Electrochimica Acta*, 52 (2007) 2701.
- [71] J. Shang, W. Yao, Y. Zhu, N. Wu, *Applied Catalysis A: General*, 257 (2004) 25.

- [72] P.S. Shindea, S.B. Sadale, P.S. Patil, P.N. Bhosale, A. Bruger, M. Neumann Spallart, C.H. Bhosale, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 92 (2008) 283.
- [73] R. Mechiakh, N. Ben Sedrine, J. Ben Naceur, R. Chtourou, *Surface & Coatings Technology*, 206 (2011) 243.
- [74] C. Euvananont, C. Junin, K. Inpor, P. Limthongkul, C. Thanachayanont, *Ceramics International*, 34 (2008) 1067.
- [75] M. W. Ribalski, *Handbook of Optical Constants of Solids I*, Academic Press, San Diego, 1998.
- [76] R. Mechiakh, N. Ben Sedrine, R. Chtourou, *Applied Surface Science*, 257 (2011) 9103.
- [77] E. Haimi, H. Lipsonen, J. Larismaa, M. Kapulainen, J. Krzak-Ros, S. –P. Hannul, *Thin Solid Films*, 519 (2011) 5882.
- [78] A. Palik, *Handbook of Optical Constants*, Academic, New York, 1985.
- [79] L. Miao, P. Jin, K. Kaneko, A. Terai, N. Nabatova-Gabain, S. Tanemura, *Applied Surface Science*, 212–213 (2003) 255.
- [80] M. Subramanian, S. Vijayalakshmi, S. Venkataraj, R. Jayavel, *Thin Solid Films*, 516 (2008) 3776.
- [81] S. Tanemura, L. Miao, P. Jin, K. Kaneko, A. Terai, N. Nabatova-Gabain, *Applied Surface Science*, 212–213 (2003) 654.
- [82] P. Eiamchai, P. Chindaudom, A. Pokaipisit, P. Limsuwan, *Current Applied Physics*, 9 (2008) 707.
- [83] M. Sreemany and S. Sen, *Materials Chemistry and Physics*, 83 (2004) 169.
- [84] N.R. Mathews, E.R. Morales, M. A. Cortés-Jacome, J. A. Toledo Antonio, *Solar Energy*, 83 (2009) 1499.
- [85] R. Mechiakh, F. Meriche, R. Kremer, R. Bensaha, B. Boudine, A. Boudrioua, *Optical Materials*, 30 (2007) 645.
- [86] J. Mugnier, M. Bahtat, L. Lou, F. Sommer, C. Bovier, R. Perrin, *Fabrication des guides d'onde optiques par la méthode sol–gel*, JNOG Paris, 1995.
- [87] W. Su, K. Song, D. Huo, B. Li, *Current Applied Physics*, 13 (2013) 556.
- [88] S.T. Sundari, N.C. Raut, T. Mathews, P.K. Ajikumar, S. Dash, A.K. Tyagi, B. Raj, *Applied Surface Science*, 257 (2011) 7399.
- [89] Y.R. Park, K.J. Kim, *Thin Solid Films*, 484 (2005) 34.
- [90] S. Tanemuraa, L. Miao, H. Watanabe, Y. Mori, *Applied Surface Science*, 244 (2005) 546.

- [91] N. Rausch, E.P. Burte, *Microelectron. Eng*, 19 (1992) 725.
- [92] M.M. Abdel-Aziz, E.G. El-Metwally, M. Fadel, H.H. Labib, M.A. Afifi, *Thin Solid Films*, 386 (2001) 99.
- [93] M.M. Abdel-Aziz, I.S. Yahia, L.A. Wahab, M. Fadel, M.A. Afifi, *Applied Surface Science*, 252 (2006) 8163.
- [94] K. P. Biju, M. K. Jain, *Thin Solid Films*, 516 (2008) 2175.
- [95] R. Parnaa, U. Joosta, E. Nommiste, T. Kaambre, A. Kikas, I. Kuusik, M. Hirsimaki, I. Kink, V. Kisanda, *Applied Surface Science*, 257 (2011) 6897.
- [96] S. Vives, C. Meunier, N. Boubekeur, Y. Kersale, V. Giordano, *Applied Surface Science*, 253 (2007) 7131.
- [97] B. Zhao, J. Zhou, Y. Chen, Y. Peng, *Journal of Alloys and Compounds*, 509 (2011) 4060.
- [98] T.M. Wang, S.K. Zheng, W.C. Hao, C Wang, *Surf. Coat. Technol*, 155 (2002) 141.
- [99] Amir Hassanpour, Alireza Bananej, *Optik*, 124 (2013) 35.
- [100] B.E. Yoldas, P.W. Partlow, *Thin Solid Films*, 129 (1–2) (1985) 1.
- [101] W.D. Kingery, H.K. Bowen, D.R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, second ed., Wiley, New York, 1976.
- [102] S. Vives, C. Meunier, N. Boubekeur, Y. Kersale, V. Giordano, *Applied Surface Science*, 253 (2007) 7131.
- [103] R. Mechiakh, N. Ben Sedrine, M. Karyaoui, R. Chtourou, *Applied Surface Science*, 257 (2011) 5529.
- [104] R. Mechiakh, N. Ben Sedrine, R. Chtourou, R. Bensaha, *Applied Surface Science*, 257 (2010) 670.
- [105] J. Ben Naceur, M. Gaidi, F. Bousbih, R. Mechiakh, R. Chtourou, *Current Applied Physics*, 12 (2012) 422.
- [106] Y. Djaoued, S. Badilescu, P.V. Ashrit, D. Bersani, P.P. Iottici, J. Robichaud, J. Sol–Gel Sci. Technol, 24 (2002) 255.
- [107] Y. Djaoued, M. Thibodeau, J. Robichaud, S. Balaji, S. Priya, N. Tchoukanova, S.S. Bates, *J. Photochem. Photobiol, A: Chem.* 193 (2008) 271.
- [108] S. Maensiri, P. Laokul, J. Klinkaewnarong, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 302 (2006) 448.
- [109] M. Nakamura, M. Kobayashi, N. Kuzuya, T. Komatsu, T. Mochizuk, *Thin Solid Films*, 502 (2006) 121.

- [110] A.R. Forouhi, I. Bloomer, *Phys. Rev, B* 34 (1986) 7018.
- [111] A.G. Bruggeman, *Ann. Phys, (Liepzig)* 24 (1935) 636.
- [112] D. Mardare, P. Hones, *Mater. Sci. Eng, B* 68 (1999) 42.
- [113] P. Eiamchai, P. Chindaudom, A. Pokaipisit, P. Limsuan, *Curr. Appl. Phys*, 9 (2009) 707.
- [114] H.Q. Jiang, Q. Wei, Q.X. Cao, X. Yao, *Ceram. Int*, 34 (2008) 1039.
- [115] O. Duyar, F. Placido, H. Zafer Durusoy, *J. Phys. D: Appl. Phys*, 41 (2008) 295.
- [116] T. Lopez, R. Gomez, E. Sanchez, F. Tzompantzi, L. Vera, *J. Sol-Gel Sci, Tech*, 22 (2001) 99.
- [117] Y.F. Chen, C.Y. Lee, M.Y. Yeng, H.T. Chiu, *J. Cryst. Growth*, 247 (2003) 363.
- [118] C. Suresh, V. Biju, P. Mukundan, K.G.K. Warriar, *Polyhedron*, 17 (1998) 3131.
- [119] Yu Xu, Mingrong Shen, *Journal of materials processing technology*, 202 (2008) 301.
- [120] Jun-Ying Zhang, Ian W. Boyd, B.J. O’Sullivan, P.K. Hurley, P.V. Kelly, J.-P. Sénateur, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 303 (2002) 134.
- [121] V.G. Erkov, S.F. Devyatova, E.L. Molodstova, T.V. Malsteva, U.A. Yanovskii, *Appl. Surf. Sci*, 166 (2000) 51.
- [122] G.A. Battiston, R. Gerbasi, M. Porchia, *Thin Solid Films*, 239 (1994) 186.
- [123] D. Mardare, M. Tasca, M. Delibas, G.I. Rusu, *Appl. Surf. Sci*, 156 (2000) 200.
- [124] M.W. Ribalski, *Hand Book of Optical Constant of Solids*, Academic Press, New York, 1985, pp. 795–804
- [125] J. Domaradzki, *Thin Solid Films*, 497 (2006) 243.
- [126] M. Sreemany, S. Sen, *Materials Chemistry and Physics*, 83 (2004) 169.
- [127] P.M. Kumar, S. Badrinarayanan, M. Sastry, *Thin Solid Films*, 358 (2000) 122.
- [128] H.C. Ong, A.X.E. Zhu, *Appl. Phys. Lett*, 80 (2002) 941.
- [129] I.A. Al-Homoudi, J.S. Thakur, R. Naik, G.W. Auner, G. Newaz, *Applied Surface Science*, 253 (2007) 8607.
- [130] B.D. Culity, S.R. Stock, *Elements of X-Ray Diffraction*, Prentice Hall, Inc., New Jersey, 2001.
- [131] T. Ohsaka, S. Yamahoka, O. Shimomura, *Solid State Commun*, 30 (1979) 345.
- [132] M. Addamo, V. Augugliaro, A. Di Paola, E. García-López, V. Loddo, G. Marci, L. Palmisano, *Thin Solid Films*, 516 (2008) 3802.
- [133] Wang, Zhongchun, Helmersson, Ulf, Kall, Per-Olov, *Thin Solid Films*, 405 (2002)50.

- [134] A. Cortes, H. Gomez, R.E. Marotti, G. Riveros, E.A. Dalchiale, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 82 (2004) 21.
- [135] M. Ali Yıldırım, A. Ateş, *Optics Communications*, 283 (2010) 1370.
- [136] A.M. More, J.L. Gunjkar, C.D. Lokhande, R.S. Mane, S.-H. Han, *Micron*, 38 (2007) 500.
- [137] L. Hu, T. Yoko, H. Kozuka, S. Sakka, *Thin Solid Films*, 219 (1992) 18.
- [138] M. Sreemany and S. Sen, *Materials Research Bulletin* 42 (2007) 177.
- [139] M.H. Cho, G.H. Lee, *Thin Solid Films*, 516 (2008) 5877.
- [140] H. Shinguu, M.M.H. Bhuiyan, T. Ikegami, K. Ebihara, *Thin Solid Films*, 506–507 (2006) 111.
- [141] H. Natsuhara, K. Matsumoto, N. Yoshida, T. Itohb, S. Nonomura, M. Fukawa, K. Sato, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 90 (2006) 2867.
- [142] M. Okada, P. Jin, Y. Yamada, M. Tazawa, K. Yoshimura, *Surface Science*, 566–568 (2004) 1030.
- [143] R.S. Ningthoujam, S.K. Kulshreshtha, *Materials Research Bulletin*, 44 (2009) 57.
- [144] Y.-Q Hou, D.-M. Zhuang, G. Zhang, M. Zhao, M.-S. Wu, *Applied Surface Science*, 218 (2003) 97.
- [145] C. Hana, M. Pelaez, V. Likodimos, A.G. Kontos, P. Falaras, K. O’Shea, D.D. Dionysiou, *Applied Catalysis B: Environmental*, 107 (2011) 77.
- [146] S. Juodkazis, E. Bernstein, J.C. Plenet, C. Bovier, J. Dumas, J. Mugnier, J.V. Vaitkus, *Thin Solid Films*, 322 (1998) 238.
- [147] F. Huang, B. Xie, B. Wu, L. Shao, M. Li, H. Wang, Y. Jiang, Y. Song, *Applied Surface Science* 255 (2009) 6781.
- [148] L. Shi, H. Shen, L. Jiang, X. Li, *Materials Letters*, 61 (2007) 4735.
- [149] R. P-Casero, A. G-Llorente, O. P-YMoll, W. Seiler, R. Defourneau, D. Defourneau, E. Millon, J. Perrire, P. Goldner, B. Viana, *J. Appl. Phys.*, 97 (2005) 1.
- [150] M. Okada, P. Jin, Y. Yamada, M. Tazawa, K. Yoshimura, *Surface Science*, 566–568 (2004) 1030.
- [151] S. Song, L. Jing, S. Li, H. Fu, Y. Luan, *Materials Letters*, 62 (2008) 3503.
- [152] L. Sirghi, T. Aoki, Y. Hatanaka, *Thin Solid Films*, 422 (2002) 55.
- [153] T.L.M. Martinez, C. Montes de Correa, J.A. Odriozola, M.A. Centeno, *J. Mol. Catal, A* 253 (2006) 252.
- [154] M.M. Mohamed, I. Otoman, R.M. Mohamed, *J. Photochem. Photobiol, A* 191 (2007) 153.

- [155] I. Tsuyumoto, K. Nawa, *J. Mater. Sci.* 43 (2008) 985.
- [156] X.H. Wang, J.-G. Li, H. Kamiyama, T. Ishigaki, *Thin Solid Films*, 506–507 (2006) 278.
- [157] W.B. Mi, E.Y. Jiang, H.L. Bai, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 321 (2009) 2472.
- [158] S.I. Shah, W. Li, C.P. Huang, O. Jung, C. Ni, *Proc. Natl. Acad. Sci.*; 99, 6482(2002).
- [159] Y.R. Park, K.J. Kim, *Thin Solid Films*, 484 (2005) 34.

Liste des publications et communications

M^{er} BOUACHIBA Yassine

Articles

- [1] Y. Bouachiba, A. Bouabellou, F. Hanini, F. Kermiche, A. Taabouche, K. Boukheddaden, " Structural and optical properties of TiO₂ thin films grown by sol-gel dip coating process ", Materials Science-Poland, 32 (1) (2014) 1-6.
DOI: 10.2478/s13536-013-0147-z
- [2] Y. Bouachiba, F. Hanini, A. Bouabellou, F. Kermiche, A. Taabouche, M. Bouafia, S. Amara, S. Sahli, K. Boukheddaden, " TiO₂ thin films studied by FTIR, AFM and spectroscopic ellipsometry ", International Journal of Nanoparticles, 6 (2013) 169-177.
DOI: 10.1504/IJNP.2013.054992

Conférences

- [1] Y. Bouachiba, F. Hanini, A. Bouabellou, F. Kermiche, A. Taabouche, M. Bouafia, S. Amara, S. Sahli.
"Préparation de films TiO₂ sur des substrats en Si (100) par la méthode so-gel".
Journées nationales TCA, 25 et 26 octobre 2011. Khenchela, Algérie.
Communication par affiche.
- [2] Y. Bouachiba, F. Hanini, A. Bouabellou, F. Kermiche, A. Taabouche.
"Effect of annealing temperatures on sol-gel TiO₂ planar optical waveguides".
Journées internationales de physique, 16 et 17 décembre 2013. Constantine.
Communication par affiche.
- [3] Y. Bouachiba, F. Hanini, A. Bouabellou, F. Kermiche, A. Taabouche, M. Bouafia, S. Amara, S. Sahli, K. Boukheddaden.
"TiO₂ thin films studied by FTIR, AFM and spectroscopic ellipsometry".
Conférence BIAMS 11, 25-28 juin 2012. Annaba, Algérie.
Communication par affiche.
- [4] F. Hanini, Y. Bouachiba, A. Bouabellou, F. Kermiche, A. Taabouche.
"Structural and optical properties of transparent Al-doped TiO₂ thin films prepared by sol-gel technique".
Conférence LCATM, 19 et 20 octobre 2010. Oum El Bouaghi, Algérie.
Communication par affiche.
- [5] F. Hanini, Y. Bouachiba, A. Bouabellou, F. Kermiche, A. Taabouche.
"Effect of substrates on the structural and morphology of TiO₂ thin films grown by Nd-YAG laser annealing".
Conférence SIPP, 13-15 février 2011. Ouargla, Algérie.
Communication par affiche

العنوان : "مساهمة في تحضير اكسيد التيتان بواسطة طريقة سائل-جامد: تأثير التطعيم و الظروف التجريبية"

يتمثل هذا العمل في تطوير ودراسة الشرائح الرقيقة ل TiO_2 باستعمال طريقة سائل-جامد. نولي اهتماما خاصا لتأثير درجة الحرارة، جو التسخين ، السمك ، طبيعة المساند و التطعيم بعنصر الحديد على مختلف الخصائص البنيوية، الضوئية، المورفولوجية، العازلية و الكيميائية. العينات المختلفة تمت دراستها بواسطة: مطياف الأشعة السينية (XRD) ، مجهر القوى الذرية (AFM)، مطياف رامان (Raman)، مطياف الأشعة فوق الحمراء FTIR، المطياف الاهليجي ، مطياف خطوط الأشعة فوق البنفسجية و المرئية، مطياف الخطوط السوداء بالإضافة إلى القياسات الهيدروفيلية. تظهر الدراسة البنيوية الى ان التبلور يحدث عند سمك حرج. المعالجة الحرارية في ظروف مختلفة (الهواء والأكسجين) و وجود طبقات وسيطة بين الفيليم TiO_2 والركيزة من العوامل الهامة التي تؤثر على تكوين و تحسين بنية الطورين أناتاس و ريتيل. التحول الطوري أناتاس - روتيل يحدث عند درجة حرارة عالية (800 درجة مئوية) الطبقة البينية ل SnO_2 و مستوى التطعيم المرتفع (7 %)، عوامل لديها تأثير في خفض درجة حرارة هذا التحول.

تظهر الدراسة المورفولوجية، بصفة عامة، نموا منتظما و خشونة منخفضة مما يبشر بخصائص ضوئية ممتازة للأفلام التي تم الحصول عليها.

تظهر الدراسة الضوئية أن قيم قرائن الانكسار المشتقة من النماذج: Fourouhi-Bllomer ، semi-infini و EMA هي على توافق جيد مع قيم المراجع . دراسة طاقة النطاق الممنوع التي تم الحصول عليها باستعمال المطياف الاهليجي و مطياف خطوط الأشعة فوق البنفسجية و المرئية تكشف تغيرا ملحوظا بدلالة الشروط التجريبية. تظهر قياسات دليل الموجة ان شرائح TiO_2 المحضرة مباشرة على مساند من زجاج تتصرف كأدلة موجة وحيدة النمط (TE et TM). في حالة استعمال SnO_2 و ZnO كمساند تحتية لشرائح TiO_2 نلاحظ اختفاء الانماط TM.

الدراسة العازلية تبين أن نتائج النموذج القائم على تحليل Kramers-Kronig و معادلات Maxwell مقبولة بالمقارنة مع نماذج أخرى معروفة.

العينات $(TiO_2/(verre/ZnO))$ و $TiO_2/verre$ تظهر طبيعة هيدروفيلية فائقة.

الكلمات المفتاحية : TiO_2 , الشرائح الرقيقة ، سائل-جامد، الروتيل ، اناطاس، طاقة النطاق الممنوع ، الدليل الموجي.

Abstract

Title: "Contribution to the elaboration of titanium oxide by sol-gel process: Effect of doping and experimental conditions"

The present work consists in the elaboration and the characterization of TiO₂ thin films by sol-gel method. Particular attention is paid to the influence of temperatures, the annealing atmosphere, the thickness, the nature of the substrates and doping with Fe element on the different structural, morphological, optical, dielectric and chemical properties.

The different samples are characterized by the X-ray diffraction (XRD), atomic force microscopy (AFM), Raman spectroscopy, FTIR spectroscopy, spectroscopic ellipsometry, UV-Visible spectroscopy, m-lines spectroscopy and hydrophilic measurements.

The structural study shows that the crystallization of the films occurs for critical thicknesses. The thermal annealing under various atmospheres (air and oxygen) and the presence of buffer layers between the TiO₂ film and the substrate are important factors affecting the formation and improving the structure of anatase and rutile phases. The phase transformation anatase-rutile occurs at high temperature (800°C). The SnO₂ interfacial layer and the high doping level (7% at.) have the effect of decreasing the temperature of this transformation.

The morphological study shows, in general, a uniform growth with relatively low roughness, which bodes the optical quality of the films obtained.

The optical study shows that the values of the refractive indices derived using the semi-infinite, Fourouhi-Bloomer and EMA models are in good agreement with those of the literature. The study of the optical gap obtained by spectroscopic ellipsometry and the UV-visible spectroscopy reveals some variation depending on various parameters. The waveguiding measurements show that TiO₂ films deposited directly on the glass behave as single-mode waveguides in the two polarizations (TM and TE). When SnO₂ and ZnO films are used as buffer layers, we note the disappearance of TM modes.

The dielectric study shows that the approach based on the Kramers-Kronig analysis and Maxwell's equations is proved acceptable in comparison with other known models.

The analysis of wetting water shows the super-hydrophilicity of TiO₂/verre and TiO₂/(ZnO/glass) samples.

Keywords: TiO₂, thin films, sol-gel, anatase, rutile, optical band gap, waveguides.

Contribution à l'élaboration de l'oxyde de titane par le procédé sol-gel: Effet du dopage et des conditions expérimentales

Le présent travail consiste à l'élaboration et la caractérisation de couches minces de TiO_2 par la voie sol-gel. Une attention particulière a été accordée à l'influence de la température, l'atmosphère de recuit, l'épaisseur, les substrats, les couches inférieures et le dopage en Fe sur les différentes propriétés structurales, morphologiques, optiques, diélectriques et chimiques.

Les différents échantillons sont caractérisés par la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie à force atomique (AFM), La spectroscopie Raman, La spectroscopie FTIR, l'ellipsométrie spectroscopique, la spectroscopie UV-Visible et la spectroscopie m-lines en plus des mesures de l'hydrophilié.

L'étude structurale montre que la cristallisation des films se produit pour des épaisseurs critiques. Le recuit thermique sous différentes atmosphères (air et oxygène) et les couches inférieures sont des facteurs clés pour former et améliorer la structure de la phase anatase. La transformation de phase anatase-rutile se produit à haute température (800°C). La couche inférieure de SnO_2 et le taux de dopage élevé (7% at.) induisent cette transformation à base température.

L'étude morphologique montre, en général, une croissance relativement uniforme et faibles valeurs de rugosité. On prévoit des propriétés optiques satisfaisantes.

L'étude optique montre que les valeurs des indices optiques obtenus par les modèles sem-infini, Fourouhi-Bloomer et EMA sont en bon accord avec celles des littératures. L'étude du gap optique par l'ellipsométrie spectroscopique et la spectroscopie UV-Visible montre une diminution en fonction des différents paramètres. Les mesures de guidage optique montre que les films de TiO_2 préparés sur verre se comportent comme des guides d'ondes monomodes dans les deux polarisations (TE et TM). Lorsque le SnO_2 et le ZnO sont utilisés comme des couches inférieures, on observe l'absence des modes TM.

L'étude diélectrique montre que l'approche qui se base sur l'analyse de Kramers-Kronig et sur les équations de Maxwell est acceptable si on le compare avec les autres modèles connus.

L'étude chimique montre que les deux échantillons $\text{TiO}_2/\text{verre}$ et $\text{TiO}_2/(\text{ZnO}/\text{verre})$ présentent une nature super-hydrophile.