

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

UNIVERSITE MOHAMED SEDDIK
BEN YAHIA - JIJEL



FACULTE DES SCIENCES EXACTES ET INFORMATIQUE
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE



Série :

**Mémoire présenté pour obtenir le diplôme de
Master en physique**

Spécialité : Physique Des Matériaux

Par

Hamidi Nora

Intitulé

**Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de
titane dopé Sn**

Soutenu le : **17/07 /2019** devant le jury:

Président :	Z. Takkouk	Prof. Univ. de Jijel
Rapporteur :	F. Labrèche	MCB. Univ. de Jijel
Examineurs:	S. Boulanacer	MCB. Univ. de Jijel
	H. Afer	MAA. Univ. de Jijel

Remerciements

Avant tout, je dois remercier ALLAH le tout puissant qui m'a donné l'envie, la volonté et la force pour mener à terme ce travail;

Ce travail a été réalisé aux laboratoires études des matériaux (LEM), et physique de la matière condensée et nanomatériaux (PMCNM) de l'université de Jijel

Je tiens en premier lieu à remercier Monsieur F. LABRECHE, maître de conférences B département au physique de l'université de Jijel, qui a encadré ce mémoire, m'a accompagné dans la préparation de ce travail avec la plus grande assiduité ainsi qu'avec des qualités humaines remarquable.

J'exprime ma profonde gratitude à Mr Z. Takkouk professeur au département de physique de l'université de Jijel pour avoir accepté de présider le jury.

Je remercie vivement aussi Mme S. Boulanacer, maître de conférence B à l'université de Jijel, et Mme H. Afer maître assistante classe A à l'université de Jijel qui m'ont fait l'honneur d'être les membres de mon jury et d'évaluer ce travail

Je remercie également tous les enseignants de département de physique, de la faculté des sciences exactes et informatique de l'université de Jijel.

Mes remerciements vont également à toute personne ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire et surtout : M. Touati, doctorante en physique des matériaux de l'université de Jijel.

Sur un tout autre plan, mes remerciements les plus chaleureux vont à mes parents, mes frères et sœurs pour leur soutien précieux tout le long de la préparation de ce travail, sous oublier l'ensemble de mes compagnons de mémoire pour les bons moments.

Dédicaces

Je dédie ce travail :

A mes chers parents pour leurs soutient

A mes frères et mes sœurs

A toute ma famille

A tous mes collègues

A mes amis

*A tous les étudiants de physique des
matériaux 2018/2019*

Nora Hamidi

Table des matières

Liste des symboles et abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale	1
Chapitre I : Etude Bibliographique	
I. Introduction.....	3
I.1. propriétés Générales du TiO ₂	3
I.1.1. Introduction.....	3
I.1.1.1. Propriétés structurales.....	4
I.1.1.1.a. Les structures cristallographiques de TiO ₂	4
➤ TiO ₂ Rutile	4
➤ TiO ₂ Anatase	5
➤ TiO ₂ Brookite	6
I.1.1.1.b. Stabilité des phases cristallines à l' échelle nanométrique....	7
I.1.1.2. Propriétés électroniques du TiO ₂	8
I.1.1.3. Propriétés Optiques.....	9
I.1.1.4. Propriétés catalytiques.....	11
I.2. Dopage de dioxyde de titane.....	11
I.2.1. dopage cationique avec métaux de transition.....	12
I.2.2. Dopage anionique avec les non métaux.....	12
I.3. Les oxydes transparents conducteurs (TCO).....	12
I.4. Les applications du dioxyde de titane	13

I.4.1. Photocatalyse hétérogène.....	14
I.4.2. La photochimie.....	16
I.4.3. L'optique.....	16
I.4.4. Applications photovoltaïques.....	16
I.4.5. Protection solaire.....	17
I.4.6. Contacts ohmiques	17
I.4.7. Autres application des nanomatériaux TiO₂	17
I.2.7.1. Production de dihydrogène	18
I.2.7.2. Conversion de CO ₂	18
I.2.7.3. Inactivation des bactéries	18
I.4.8. Autres applications TiO ₂	19
Bibliographique	20

Chapitre II: Méthodes d'élaboration et Techniques de Caractérisation

II. Introduction	23
II.1. Généralités sur les couches minces.....	23
II.1.1. Mécanisme de formation d'une couche mince.....	24
II.1.2. Application des couches minces.....	24
II.1.3. Méthodes d'élaborations des couches minces.....	25

II.1.4. Méthode Sol-gel.....	25
II.1.4.1. Le principe de Sol-gel.....	26
II.1.4.2. voies du procédé Sol-gel.....	26
1. Voie inorganique (ou colloïdale).....	26
2. Voie métallo-organique (ou polymérique).....	27
II.1.4.3. Mécanismes réactionnels	27
a) L'hydrolyse.....	28
b) Condensation.....	28
II.1.4.4. La transition Sol-Gel.....	28
II.1.4.5. les différents dépôts de films minces par sol-gel.....	29
II.1.4.5.a. Centrifugation (Spin-coating)	29
II.1.4.5.b. Trempage –tirage ou dip-coating.....	31
II.1.4.6. Densification des couches minces.....	31
II.1.4.6.a. le séchage des couches minces.....	32
II.1.4.6.b. Traitement thermique	32
II.1.4.8. Les avantages et les limites du procédé sol-gel.....	32
• Les avantages.....	32
• Les limites.....	33
II.2. Procédures expérimentales.....	33
II.2.1. Préparation de la solution.....	33

II.2.1.1. Préparation de la solution de TiO ₂ pur.....	34
II.2.1.2. Préparation de la solution de TiO ₂ dopé	35
II.2.2. Choix des substrats	36
II.2.3. Procédure de nettoyage des substrats.....	36
II.2.4. Dépôt des couches minces.....	37
II.2.5. Influence de séchage sur la structure obtenue.....	38
II.2.6. Recuit thermique des couches minces.....	38
II.3. Techniques de caractérisation.....	39
II.3.2. Spectroscopie UV-Visible.....	39
II.3.2.1. Principe de fonctionnement.....	39
II.3.2.2. Energie du gap.....	41
II.3.3. La méthode des quatre pointes.....	42
Bibliographique	44
Chapitre III: Résultats et discussion	
III. Introduction.....	46
III.1. analyse par spectroscopie UV-Visible	46
III.1.2. Coefficient d'absorption.....	48
III.1.3. Coefficient Extinction.....	49
III.1.4. calcul de gap optique.....	50
III.1.5. L'indice de réfraction.....	52

III.1.6.Calcul de l'épaisseur.....	53
III.2. Caractérisation électrique de couches minces : Mesure de la résistivité électrique.....	55
III.2.1. Facteur de mérite.....	57
Bibliographique	59
Conclusion générale	60
Résumé	

Liste des symboles et abréviations

symboles	Signification
TiO ₂ :	Dioxyde de titane
Sn :	Etain
TCO :	Oxydes transparents conducteurs
t :	température
T :	Transmittance
λ	Longueur d'onde
α :	Coefficients d'absorption
K :	Coefficients d'extinction
E_g :	Energie de gap
$h\nu$:	Energie de photon
n :	Indice de réfraction
ρ :	Résistivité électrique
d :	Epaisseur
UV :	Ultra-Violet
R _■ :	La résistance

Liste des figures

Figure I.1 : Maille élémentaire du TiO ₂ Rutile (Ti en bleu, O en rouge).....	5
Figure I.2 : Maille élémentaire du TiO ₂ Anatase (Ti en bleu, O en rouge).....	6
Figure I.3 : Maille élémentaire du TiO ₂ Brookite (Ti en bleu, O en rouge).....	7
Figure I.4 : Evolution de l'enthalpie de l'Anatase (trait gras), du Rutile (trait fin) et de la Brookite (pointillés) en fonction de la taille des nanocristaux.....	8
Figure I.5: Structure électronique schématique du TiO ₂ anatase.....	9
Figure I.6: Transmittance du dioxyde de titane.....	10
Figure I.7: Spectre de la lumière avec la zone d'action du TiO ₂	11
Figure I.8: Schéma synoptique du processus de photocatalyse sur une particule de TiO ₂	15
Figure II.1: Structure des couches minces : (a) théorique, (b) réelle.....	24
Figure II.2: Classement des différentes méthodes d'élaboration des couches minces.....	25
Figure II.3. Etapes du procédé sol-gel.....	26
Figure II.4. Procédé Sol-gel.....	27
Figure II.5 : Évolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel en fonction du temps.....	29
Figure II.6 : Dépôt des couches minces par le procédé de centrifugation ou spincoating.....	30
Figure II.7: Les différentes étapes de la technique dip-coating (trempage-retrait).....	31
Figure II.8: Influence du séchage et traitement thermique sur la porosité des couches minces.....	31
Figure II.9: Schéma de principe de l'apparition des Contraintes Lors du séchage.....	32
Figure II.10: préparation de la solution de TiO ₂ pur.....	34
Figure II.11: préparation de la solution de TiO ₂ dopée à (Sn).....	35
Figure II.12: L'opération de nettoyage et séchage des substrats.....	37
Figure II.13: Dispositif de dépôt des couches minces par Spin-Coating.....	38
Figure II.14 : Four utilisée pour le recuit.....	39
Figure II.18: Représentation schématique d'un spectrophotomètre UV-VIS-NIR.....	40

Liste des figures

Figure. II.19 : (a) Spectres de transmittance d'un échantillon ITO ;	41
(b) dispositif expérimental UV-3100 PC utilisé pour les mesures UV-Visible.....	42
Figure II.20 : <i>Appareil des quatre pointes (laboratoire de LEM Université de Jijel)</i>	42
Figure II.21 : <i>Schéma de principe d'une mesure de résistivité 4 pointes</i>	43
Figure III.1. spectre de transmittance en fonction de longueur d'onde.....	47
Figure III.2. Coefficient d'absorption en fonction de la largeur d'onde.....	48
Figure. III.3. coefficient d'extinction en fonction de la longueur	59
Figure III.4. Courbe de premières dérivées des courbes de transmittances en fonction de l'énergie (eV).....	50
Figure III.5. Variation du gap optique des films minces du TiO ₂ en fonction de taux de dopage.....	51
Figure. III.6. Variation de l'indice de réfraction en fonction du dopage.....	53
Figure III.7. Méthode des franges d'interférence pour la détermination de l'épaisseur....	55
Figure. III.8. Variation de la Résistivité en fonction du taux de dopage.....	56
Figure. III.9. Facteur de mérite en fonction du taux de dopage.....	58

Liste des Tableaux

Tableau I.1: Quelques caractéristiques de la rutile.....	4
Tableau I.2: Quelques caractéristiques de l'anatase.....	5
Tableau I.3: Quelques caractéristiques de la brookite.....	6
Tableau I.4: Indices de réfraction des polymorphes de TiO ₂	10
Tableau I.5: domaines d'applications du TiO ₂ en photocatalyse.....	14
Tableau III.1: Les valeurs d'énergie de gap des films minces de TiO ₂ pur et dopée	51
Tableau III.2: Variation de l'indice de réfraction en fonction du dopage...	52
Tableau. III.3: Les valeurs de l'épaisseur des films minces de TiO ₂ pur et dopée.	54
Tableau III.4 : <i>les valeurs de la résistivité (conductivité) en fonction des films mince de TiO₂ pur et dopée Sn</i>	55
Tableau III.5 : <i>les valeurs du Facteur de mérite en fonction des films mince de TiO₂ pur et dopée Sn</i>	57

Introduction

Générale

Introduction général

Introduction générale

Les matériaux ont tout temps définis le niveau de développement de notre civilisation et ils jouent un rôle déterminant et critique dans toutes les mutations technologiques. Les matériaux évoluent de nos jours beaucoup plus vite qu'à tout autre moment de leur histoire.

Les études de caractérisation, d'élaboration et de fiabilité sont liées à la réduction constante des dimensions des dispositifs, et les exigences accrues de la technologie demandent une réduction d'échelle continue de la taille des composants de base. Les matériaux élaborés sous forme de films minces possèdent des propriétés physico-chimiques différentes en de nombreux points de celles des matériaux massifs. La nature chimique, la morphologie et la structure cristallographique du film sont liées fortement à l'interaction entre le matériau à déposer et le substrat, lors de l'élaboration du film. L'utilisation des films minces est particulièrement intéressante dans les domaines où la miniaturisation et la basse dimensionnalité des dispositifs sont indispensables, comme dans l'industrie microélectronique, dispositifs optoélectroniques et magnétiques, biotechnologie,....etc.

Le TiO_2 est un matériau unique en raison de ses propriétés remarquables qui englobent un indice de réfraction élevé, une large bande interdite (3.2 eV), et une résistance aux impacts chimiques et physiques. De plus, le dioxyde de titane possède de très bonnes propriétés semi-conductrices, ce qui a engendré un engouement important de la part des scientifiques pour des applications diverses, et notamment la photocatalyse, les revêtements antireflets, les guides d'ondes optiques, les cristaux photoniques, les dispositifs à base de structures métal / ferroélectrique / isolant / semi-conducteur.

Les impuretés dans les couches minces de TiO_2 peuvent jouer un rôle bénéfique sur la majorité de ces propriétés, quand leur concentration est maîtrisée. Parmi ces propriétés, nous pouvons citer l'activité photocatalytique, la conductivité électrique, les propriétés magnétiques et optiques, etc...

Introduction général

Les oxyde transparent conducteurs (TCO) constituent une classe de matériaux intéressant et combinant deux propriétés physiques ; une haute transparence dans le domaine visible et une conductivité électrique élevée conduisant à plusieurs applications dans les domaines de photovoltaïque et optronique.

Plusieurs méthodes ont été utilisées pour préparer des couches minces de TiO_2 , parmi ces techniques de dépôt, le procédé SOL-GEL nous a paru comme étant l'une des méthodes d'élaboration de couches minces la plus simple et la plus performante en termes de qualité de couches et de cout du prix de revient.

L'objectif ce travail est d'étudier l'effet du dopage des films minces d'oxyde de titane par l'étain sur les propriétés structurales, optique et électrique

Cette mémoire est organisée de la façon suivante :

Le premier chapitre consacre la plus grande partie à des généralités sur l'oxyde de titane. Sa structure cristalline et ses principales propriétés : optiques, électroniques et catalytiques, seront décrites ainsi que ses diverses applications

Le deuxième chapitre concerne la présentation des méthodes d'élaboration des dépôts et de caractérisation utilisées dans ce travail. Ce chapitre comprend une description détaillée sur le procédé Sol-Gel, et aussi sur les techniques de caractérisation utilisées dans ce travail, dont la diffraction des rayons x, la spectroscopie UV –Visible, et la méthode des quatre points.

Quant au troisième chapitre, lui est réservé aux résultats obtenus par les différentes techniques ainsi que leurs discussions.

Enfin, le mémoire se termine par une conclusion générale qui rassemble les principaux résultats obtenus durant ce travail.

CHAPITRE I :

Généralité

Sur

Le dioxyde de titane

I .Introduction

Au cours de ces dernières années les oxydes transparents conducteurs (TCO_s : Transparent conductive oxide) jouent un rôle de plus en plus important dans le domaine de nanotechnologie. Parmi ces matériaux, L'oxyde de titane (TiO₂) est actuellement l'un des oxydes les plus étudiés pour des domaines d'utilisation multiples et différents.

Le dioxyde de titane a été le sujet de nombreuses recherches, parce que c'est un matériau bon marché, non toxique et qui a une grande stabilité chimique et mécanique. En plus, il possède aussi un indice de réfraction élevé et une grande transmittance dans le domaine de la lumière visible ce qui en fait un composé fort attractif dans plusieurs d'un domaine d'applications optiques

Dans ce chapitre nous allons présenter des généralités sur les oxydes transparents conducteurs, en plus nous étudions bibliographique l'oxyde titane. Nous touchons dans cette partie les principales différentes propriétés particulier (cristallographiques, optiques, électriques, chimiques, mécaniques, encore magnétique), pour terminer enfin par quelques domaines d'application sur les oxydes de TiO₂

I .1.propriétés Générales du TiO₂

I .1.1.Introduction

Le dioxyde de titane est une substance composée d'oxygène (O) et de titane (Ti). Il est présent dans la nature sous forme de sel minéral naturel. C'est un composé chimique inorganique et ayant une coloration blanc. Le titane est un métal, corps simple réduit, son oxyde habituel est le dioxyde de titane de formule chimique TiO₂, appartenant à la famille des oxydes métalliques de transition, utilisé en toute sécurité depuis près de 100 ans dans un nombre incroyable de produits divers et variés. Il est valorisé pour ses propriétés inodores, incombustibles, non toxiques, non réactives et lumineuses. Il possède un indice de réfraction élevé et une insensibilité à la lumière visible en raison de sa large bande interdite 3.2 eV à la température ambiante, ce qui ne lui permet l'absorber que dans le proche ultraviolet [1, 2].

I .1.1.1. Propriétés structurales

I .1.1.1.a. Les structures cristallographiques de TiO₂

L'oxyde de titane possède plusieurs formes allotropiques. On lui connaît trois phases à basse pression : la brookite, l'anatase et le rutile [3]. Parmi ces formes cristallines, l'anatase et le rutile pour possèdent un grand nombre de travaux, aussi bien expérimentaux que théoriques ont été menés.

➤ TiO₂ Rutile

La maille élémentaire de TiO₂ rutile est quadratique ; se décrit comme un empilement hexagonal compact d'atome d'oxygène dont un site octaédrique sur deux est occupé par un ion Ti⁴⁺, le réseau de bravais est tétragonal; ses paramètre cristallins sont : a = b = 0,459 nm et c = 0,29nm. C'est la forme la plus dense du dioxyde de titane, stable à hautes températures et hautes pressions. Lorsqu'il est stœchiométrique, le TiO₂ rutile est isolant avec une bande interdite d'environ 3 eV à température ambiante [4]. Chaque atome de titane est entouré de six atomes d'oxygène suivant un octaèdre TiO₆. Ces octaèdres sont disposés en chaînes parallèles à l'axe c de la maille [5].

Le tableau 1.1. Résume Quelques propriétés de rutile.

Les paramètres de maille (A)	a = b = 4.593 ; c =2.959
La densité (g. cm ⁻³)	4.20 à 5.60
La masse moléculaire	79.7
Dureté (échelle de Mohs)	6.0 à 6.5
Coordinance : Z	2
Capacité calorifique C _P (J/kg.K)	18225
Conductivité thermique (w/mk)	2.5 à 5.0
Température de fusion (°C)	1830 à 1850

Tableau I.1. Quelques caractéristiques du rutile.

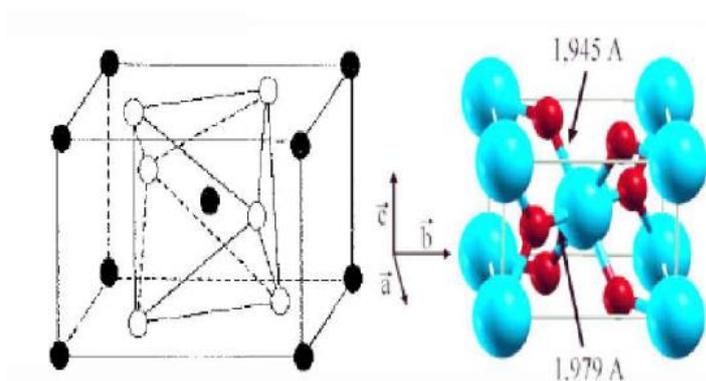


Figure. I.1. Maille élémentaire du TiO_2 Rutile (Ti en bleu, O en rouge) [6].

➤ TiO_2 Anatase

La maille élémentaire d'anatase est quadratique, La structure Anatase est une autre forme de dioxyde de titane cristallisant le réseau de bravais tétragonal; ses paramètres cristallins sont : $a = b = 0,375$ nm et $c = 0,953$ nm.

TiO_2 anatase est une phase métastable qui tend à évoluer vers structure la plus compacte du rutile. chaque atome de titane se trouve au centre d'octaédre. C'est un semi-isolant avec une bande interdite d'environ 3,2 eV à la température ambiante.

Cette structure est généralement formée à des températures plus basses que celles de la formation du rutile et encore plus du brookite. Entant que matériau massif, l'anatase se transforme de façon irréversible en rutile à une température d'environ 820 °C [7, 8].

Le tableau 1.2. Résume Quelques propriétés de la phase d'anatase.

Les paramètres de maille (Å)	$a = b = 3.75$; $c = 9.53$
La densité ($g. cm^{-3}$)	3.82 à 3.97
La masse moléculaire	79.9
Dureté (échelle de Mohs)	5.5 à 6.0
Coordinance : Z	4
La couleur	Burne ou noire, également jaune et bleue
La liaison, Ti-O (en Å)	1.933 à 1.978

Tableau I.1. Quelques caractéristiques de l'anatase.

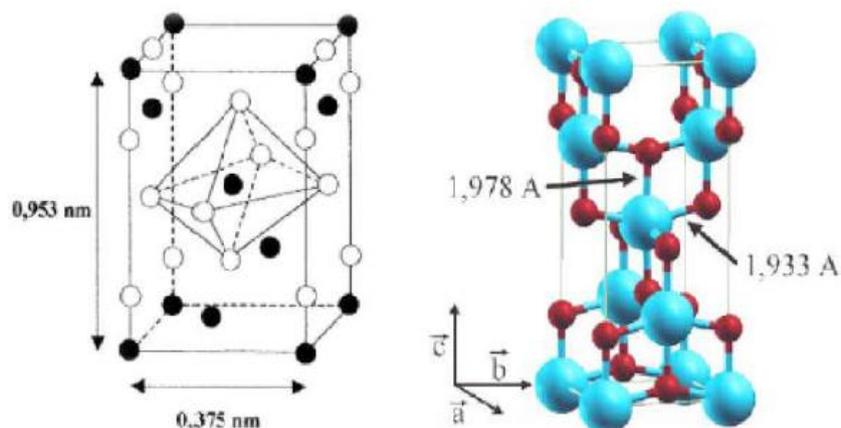


Figure. I. 2. Maille élémentaire du TiO_2 Anatase (Ti en bleu, O en rouge) [6].

➤ TiO_2 Brookite

Le brookite est orthorhombique avec une structure plus complexe (figure 1. 3). La structure de la brookite, autre forme métastable de TiO_2 , intermédiaire entre l'anatase et le rutile, cristallise quant à elle, dans la structure orthorhombique; ses paramètres de maille sont:

$a = 0,546 \text{ nm}$; $b = 0,918 \text{ nm}$ et $c = 0,514 \text{ nm}$.

A haute température, à partir de 750°C , la brookite se transforme en rutile [9].

Il est difficile de préparer le brookite pur sous les conditions de laboratoire, mais il est possible de le retrouver comme une phase secondaire avec l'anatase et le rutile.

Le tableau 1.3. Résume Quelques propriétés de brookite.

Les paramètres de maille (Å)	$a = 5.46$; $b = 9.18$; $c = 5.14$.
La densité (g. cm^{-3})	4.17
La masse moléculaire	79.7
Dureté (échelle de Mohs)	5.5 à 6.0
Coordinance : Z	8
La couleur	Brune foncée ou noir verdâtre
La liaison Ti-O (en Å)	1.9
L'indice de réfraction	2.586

Tableau I.3. Quelques caractéristiques de la brookite.

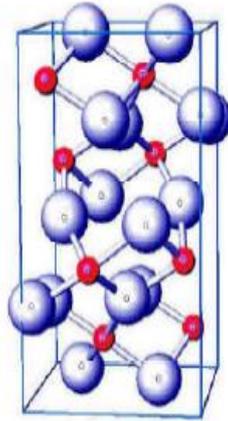


Figure. I.3. Maille élémentaire du TiO_2 Brookite (Ti en bleu, O en rouge) [6].

I .1.1.1.b. Stabilité des phases cristallines à l'échelle nanométrique

Du point de vue thermodynamique, le rutile est la forme la plus stable du dioxyde de titane dans les conditions standards. La stabilité respective des deux phases rutile et anatase peut s'inverser quand les cristaux sont de taille nanométrique. Zhang et al [10] ont montré que l'anatase est plus stable que le rutile quand la taille des grains est inférieure à 14 nm. Banfield et al [11] ont montré que pour des nanocristaux de taille inférieure à 11 nm, la phase anatase est la plus stable. Entre 11 et 35 nm, la phase la plus stable est la brookite et pour des tailles supérieures à 35 nm, le rutile est la plus stable (figure. I. 4).

Les analyses expérimentales ajoutées aux calculs thermodynamiques et aux calculs basés sur la structure confirment, que lorsque 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 Gribb et al [12], l'anatase présente une énergie de surface inférieure de 15% à celle du rutile et devient donc la forme stable de TiO_2 lorsque les cristaux sont de taille nanométrique.

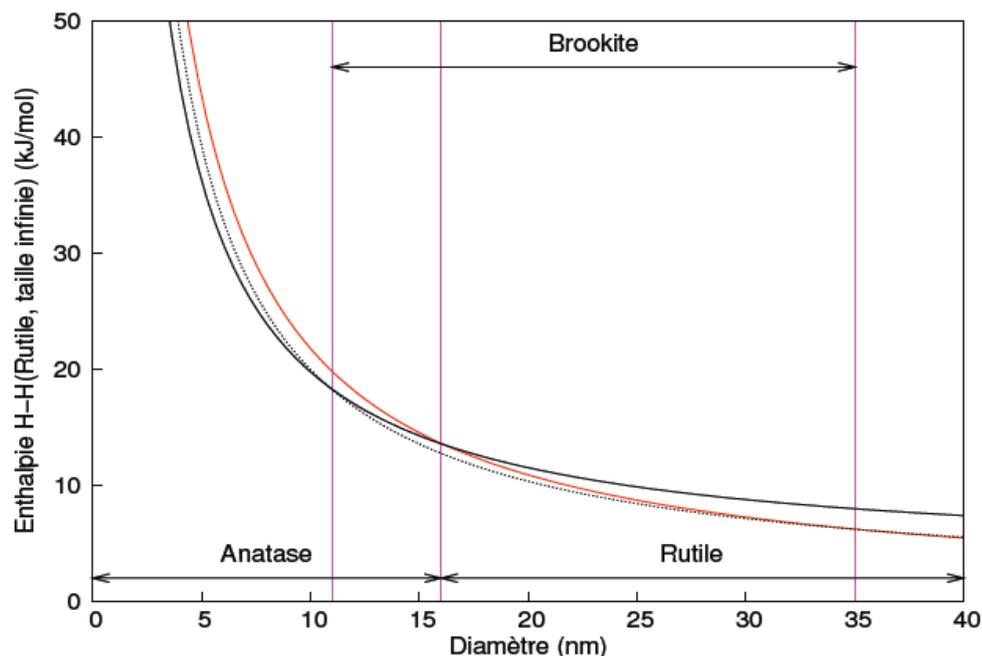


Figure. I. 4. Evolution de l'enthalpie de l'Anatase (noir), du Rutile (rouge) et de la Brookite (pointillés) en fonction de la taille des nanocristaux [12].

I.1.1.2. Propriétés électroniques du TiO_2

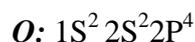
Le dioxyde de titane est considéré comme un semi-conducteur à transition indirecte. Pour la phase anatase, la bande de valence peut être décomposée en trois parties (Figure I.5) : une liaison σ venant principalement des états P_σ de l'oxygène, une liaison π et une liaison P_π venant des états P_π non liants de l'oxygène [13]. Par contre, la bande de conduction est formée par les états 3d du titane, notamment les états d_{xy} .

La structure électronique de bandes diffère d'une phase à une autre pour le dioxyde de titane, parce que la largeur de la bande interdite à température ambiante est de 3,2 eV (380 nm) pour l'anatase, alors que sous sa forme rutile la bande interdite est de 3,0 eV (407 nm) et enfin sous forme brookite elle est de 3,14 eV (395 nm).

TiO_2 est un matériau semi-conducteur, donc une absorption d'énergie lumineuse $h \geq E_g$ (par exemple $\text{TiO}_2 = 3,2$ eV, qui correspond à une longueur d'onde inférieure à 380 nm) génère des paires électron-trou.

En outre, La structure énergétique des bandes de TiO_2 se compose à des états de valence constitués par l'oxygène O et par des états de conduction constitués par le titane

Ti, on rappelle que la structure électronique de l'oxygène et de titane ont les configurations suivantes :



Le chevauchement des niveaux 2p, entièrement peuplé d'ions oxygène, conduit dans l'oxyde à la formation de la bande de valence, tandis que le chevauchement de l'orbitale 3d des ions titane conduit à la formation de la bande de conduction du solide (fig. I.5). Du point de vue microscopique, l'absorption intrinsèque de la lumière par ce solide correspond à une transition

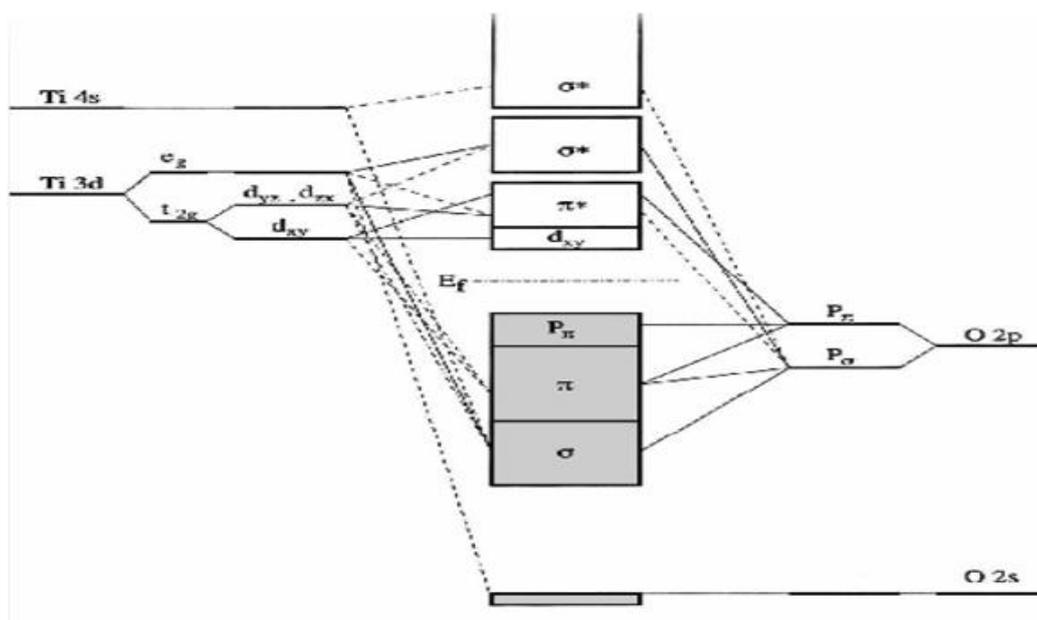
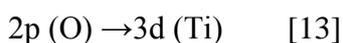


Fig. I.5. Structure électronique schématisée du TiO_2 anatase [14].

I.1.1.3. Propriétés Optiques

Parmi les trois phases cristallines du TiO_2 , le rutile a l'indice de réfraction le plus élevé (tableau I.4), en plus de son grand pouvoir couvrant, ce qui fait de lui un pigment de

Choix, massivement utilisé dans l'industrie des peintures.

Phase	Indice de réfraction
Rutile	2.67- 2.86
Anatase	2.48-2.56
Brookite	2.58-2.70

Tableau I.4: Indices de réfraction des polymorphes de TiO_2 .

La principale utilisation du dioxyde de titane est due à ses propriétés réfléchissantes de plus de 96% de la lumière visible (Figure. I.6). ce qui donne à l'œil humain l'impression de couleur blanche. Pour obtenir un pouvoir colorant et réfléchissant convenable, les particules de TiO_2 doivent posséder une forme, une taille et une distribution granulométrique fine permettant une réflexion maximale de la lumière: le diamètre moyen des particules doit être compris entre 0,15 et 0,30 μm [15].

La transmittance du TiO_2 est montrée sur la figure. I.6.

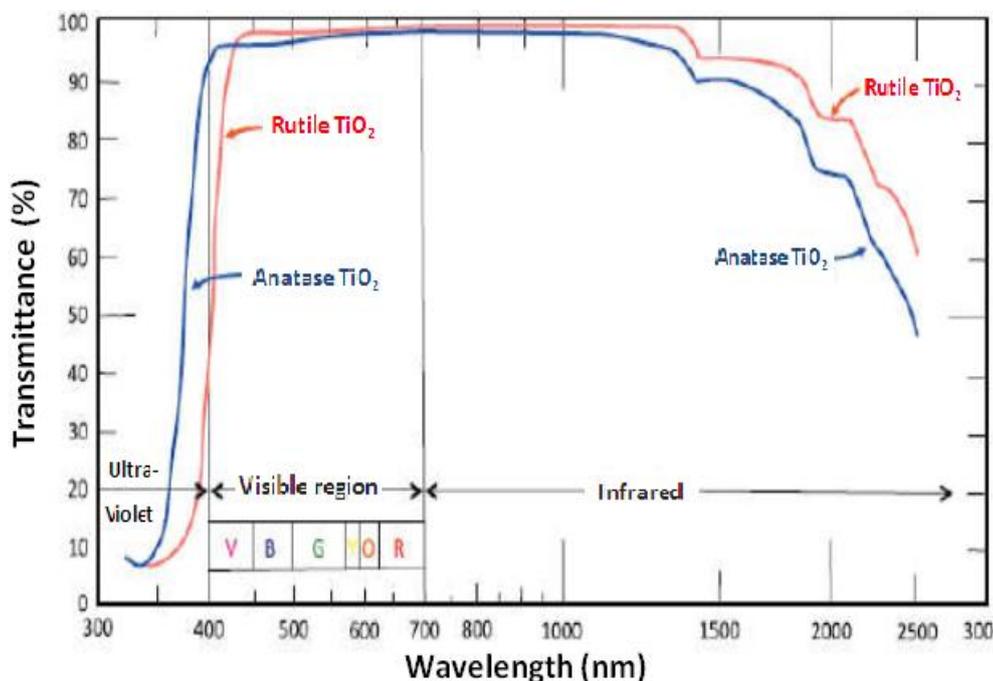


Figure I.6. Transmittance du dioxyde de titane [16].

I.1.1.4. Propriétés catalytiques :

Les propriétés photocatalytiques du TiO_2 dépendent fortement des propriétés structurales, notamment de la taille des cristallites, plutôt que des propriétés morphologiques.

La définition de la photocatalyse inclut le procédé de photosensibilisation par lequel une altération photochimique est réalisée sur une espèce chimique résultant de l'absorption initiale d'une radiation par d'autres espèces chimiques appelées photosensibilisateurs. La photocatalyse hétérogène met en jeu des photo-réactions à la surface du catalyseur. La photocatalyse hétérogène est un procédé complexe qui a fait l'objet de nombreuses études de recherche.

Les réactions photocatalytiques avec le TiO_2 , sont limitées à des longueurs d'ondes inférieures à 400 nm, c'est-à-dire dans l'ultraviolet UV (figure I.7).

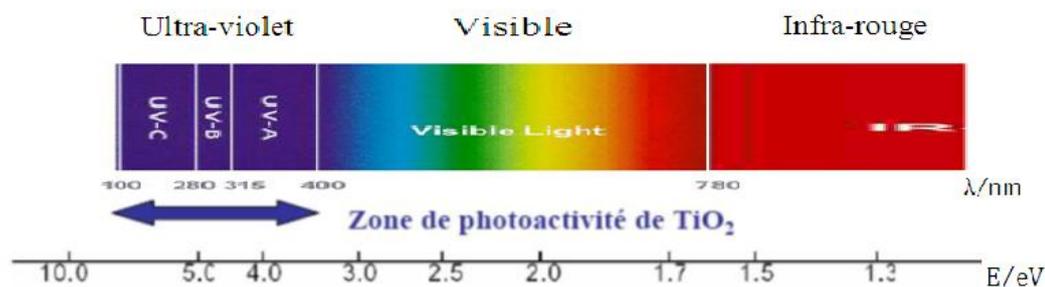


Figure I.7. Spectre de la lumière avec la zone d'action du TiO_2 [17].

Des matériaux pouvant travailler dans le visible sont plus souhaitables en termes d'utilisation de la lumière naturelle. En effet, seulement 5% de la lumière solaire est utilisée dans le cas de l'anatase. Pour cette raison, le dopage de TiO_2 anatase a été étudié pour déplacer son gap dans le visible. Il a été montré que le dopage par différents métaux de d'absorption du TiO_2 . Ce décalage dépend de la quantité de dopant introduite. Ceci permet d'utiliser la lumière solaire plus efficacement et ce jusqu'à 20% à 30% de mieux [18, 19].

I.2. Dopage de dioxyde de titane :

Dans le domaine des semi-conducteurs, le dopage est l'action d'ajouter des impuretés en petites quantités à une substance pure afin de modifier ses propriétés de conductivité ; La modification de ces propriétés dépend du type d'activateur, de sa concentration, de sa distribution dans le réseau de TiO_2 et des conditions techniques et de préparation. Le dioxyde de titane peut être utilisé pur ou dopé avec des métaux ou des oxydes métalliques, et avec des non métaux.

I.2.1. 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 [20] et plusieurs travaux ont été réalisés avec différents métaux : fer, zirconium, cérium, manganèse, chrome, cobalt, tungstène et argent [21-22]. Ce type de dopage a des effets positifs comme la diminution du seuil énergétique de TiO_2 par la réduction de la largeur de la bande interdite, et améliore aussi l'activité photo-catalytique. Le dopage par ces matériaux a aussi des inconvénients par ce que la présence des impuretés augmente la recombinaison des charges (électron, trou).

I.2.2. Dopage anionique avec les non métaux

C'est au début des années 1990 que le premier rapport sur le dopage anionique a été réalisé par Sato et al. [23] en utilisant de l'azote, qui a rapporté l'activité photocatalytique dans le visible suite au dopage à l'azote.

La propriété photo catalytique de TiO_2 est activée dans le domaine d'ultraviolet (290-380 nm), le dopage par l'azote fait activer cette propriété dans le visible.

L'activité photo catalytique dans le visible a été notée dans plusieurs études portant sur le dopage anionique du TiO_2 : azote N- TiO_2 , carbone C- TiO_2 , soufre S- TiO_2 , fluor, et du chlore [24-25]

I.3. Les oxydes transparents conducteurs (TCO)

Il existe une famille d'oxydes, qui en plus d'être transparents, peuvent devenir conducteurs s'ils possèdent un excès d'électrons dans leur réseau. Cet excès d'électrons peut être créé soit par des défauts de structure induisant un déséquilibre dans la stœchiométrie de l'oxyde, soit par un dopage approprié [26]. On appelle ces oxydes des oxydes transparents conducteurs (TCOs : Transparent Conductive Oxide).

- Historiquement, Les oxydes transparents conducteurs (Transparent Conducting Oxide: TCO) sont des matériaux prometteurs. Depuis la découverte au début du siècle de la double propriété de conductivité électrique et transparence dans le domaine du visible, la recherche s'est vraiment intensifiée à partir des années 80. De nombreux matériaux TCO sont apparus ensuite, citons en particulier: In_2O_3 , SnO_2 , ZnO , Cd_2SnO_4 , CdSnO_2 , $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO), $\text{ZnO}:\text{Al}$, $\text{SnO}_2:\text{Sb}$, $\text{SnO}_2:\text{Cd}$, $\text{SnO}_2:\text{F}$, $\text{In}_2\text{O}_3:\text{F}$...etc. L'obtention de tels matériaux, présentant un bon compromis entre transparence à la lumière visible et bonne conductivité électrique, constitue un enjeu industriel important [27]. Ces deux oxydes (In_2O_3 , SnO_2) métalliques parmi les plus étudiés car ils ont montré les meilleures propriétés.
- Néanmoins, de nombreux autres oxydes métalliques existent avec des propriétés plus ou moins similaires tel que le dioxyde de titane (TiO_2). Ce dernier qui a fait récemment l'objet de nombreux travaux de recherche, suscite actuellement beaucoup d'intérêt ou ses applications en photo-catalyse et en optique.
- Les semi-conducteurs possédant un large gap (supérieur à 3.1 eV correspondant à une longueur d'onde de 400 nm) sont théoriquement transparents dans le domaine du visible. Le dépôt en couches minces de ce type de matériau assure une faible absorption. Grâce au dopage du matériau, soit un apport d'impuretés qui augmente le nombre d'électrons libres, la conduction est accrue. Les oxydes métalliques sont en général des semi-conducteurs à grand gap [28].
- Pratiquement, plusieurs critères influencent les choix d'un TCO, tels que la méthode de dépôt, la non toxicité, la dureté des couche, l'adhérence, l'épaisseur, la température de dépôt, et le coût de fabrication.

I.4. Les applications du dioxyde de titane :

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

I.4.1. Photocatalyse hétérogène :

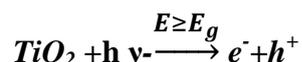
Depuis la découverte des propriétés photo-électrochimiques du TiO_2 , notamment la capacité à décomposer l'eau, en produisant de l'hydrogène en 1972 [29], la photocatalyse commence à avoir plus d'attention, les recherches s'accroissent, et les applications de cette technologie émergente se diversifient. Les propriétés électroniques du TiO_2 , son faible coût économique, sa stabilité chimique, et sa non toxicité, font de lui un catalyseur de choix pour cette technologie.

Le tableau I.5, résume les domaines d'applications du TiO_2 dans la photocatalyse [30].

Catégorie	Application	Propriétés
Matériaux de constructions	Ciment, tuiles, vitre, tentes, feuilles de plastique, panneaux en aluminium, enduits, rideau	Autonettoyant ; antibactérien Purification de l'air purification de l'eau
	Papier peint, abat-jour de fenêtre	
	Murs insonorisés, murs de tunnel, enduits, panneaux Signalétiques et réflecteurs, dépôt sur lampes de tunnels	
Système de purifications D'effluents	Purificateur d'air, climatiseur, système de purification pour l'eau usagée et eaux d'égout, système de purification pour des piscines	
Hôpitaux	Carrelage, murs de salle d'opération, outils, uniformes	Stérilisation ($\text{TiO}_2 - \text{Cu}$) autonettoyant

Tableau I.5. Domaines d'applications du TiO_2 dans la photocatalyse.

Le processus de la photocatalyse catalyseur est schématisé sur la (figure I.8). L'irradiation avec une énergie égale ou supérieure à la bande interdite (band-gap) du Semi-conducteur (TiO_2) a pour effet le passage d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction l'état excité se traduit par la création de deux espèces réactives, un électron sur la bande de conduction et un trou sur la bande de valence. Cette étape est représentée par la réaction :



Toutefois, seule une partie de ces couples sera réellement utilisée dans le processus de dégradation des polluants. En effet, de par leur énergie, ces espèces seront confrontées à plusieurs processus :

- ❖ Recombinaison, en libérant leur énergie sous forme de chaleur et/ou lumière (photons).
- ❖ Piégeage en surface ou en profondeur du semi-conducteur.
- ❖ Réaction avec les accepteurs d'électrons et les donneurs d'électrons adsorbés en surface du catalyseur pour former par exemple des radicaux hydroxyles OH.

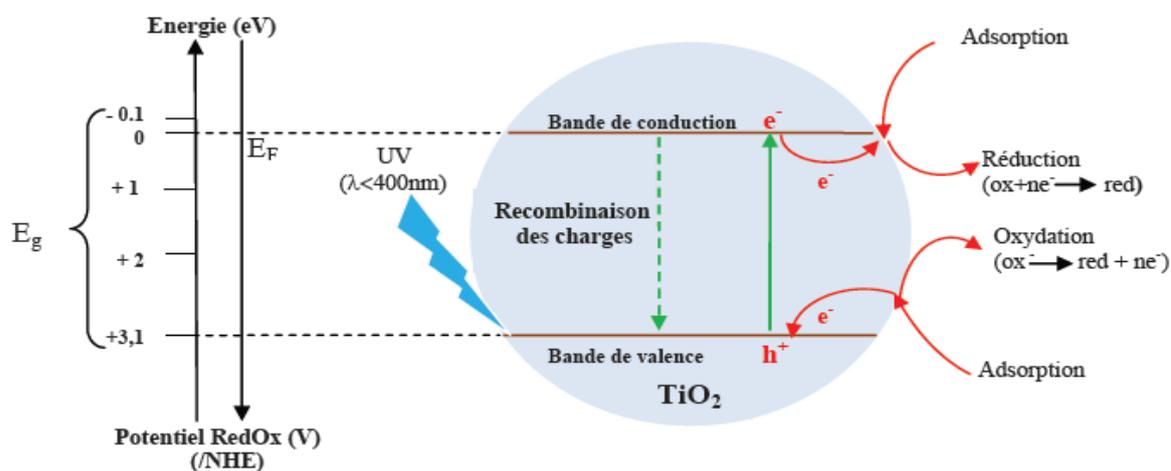


Figure I.8. Schéma synoptique du processus de photocatalyse sur une particule de TiO_2 [31]

Ces phénomènes sont en compétition : la recombinaison entre les charges créées avec leur piégeage, et la recombinaison des charges piégées avec leur transfert en surface

sur les donneurs ou accepteurs d'électrons. Serpone et al. [32] ont montré que les réactions de réduction se produisant à la surface du catalyseur sont dues aux électrons et aux trous piégés en surface plutôt qu'aux trous libres de la bande de valence et aux électrons libres de la bande de conduction.

L'anatase et le rutile, sont connus pour leur activité photocatalytique [31]. En effet, l'énergie de la bande interdite de l'anatase (3,23 eV, 384 nm) et du rutile (3,02 eV, 411 nm) [33] et la position de la bande de valence permet la formation de trous énergétiques et une oxydation facile des espèces adsorbées [34].

I.4.2. La photochimie :

Dans le domaine de la photochimie, le dioxyde de titane permet l'initiation de réactions telles que la photolyse de l'eau, la photo-réduction de l'azote, et la purification d'effluents liquides et gazeux. Ces phénomènes sont basés sur la création de paires électron-trou lorsque les photons utilisés ont une énergie supérieure à la bande interdite de TiO_2 , générant ainsi un système oxydo-réducteur [35].

I.4.3. L'optique :

Les revêtements de dioxyde de titane présentent des propriétés favorables pour le guidage optique, notamment pour amplifier des signaux dans des films dopés avec des ions de terre rare ou pour modifier l'indice de réfraction de la surface des verres. Les applications de TiO_2 concernent également la microélectronique, la conversion de l'énergie solaire et les capteurs de gaz [36].

I.4.4. Applications photovoltaïques :

Dans le contexte mondial de développement des énergies renouvelables, par conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique, Et pour exploiter l'effet photovoltaïque qui apparaît à la jonction d'un semi-conducteur. Ce dernier remplit deux fonctions: l'absorption de l'énergie solaire et la séparation des charges électriques par la création d'une paire électron-trou. Pour cela, le semi-conducteur doit être de grande pureté et exempt de défaut de réseau, faute de quoi la recombinaison de la paire est immédiate

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

La découverte importante de Michael Grätzel [37], concerne l'utilisation de TiO_2 en photovoltaïque. L'absorption de la lumière ne se fait que par la monocouche de molécules de colorant en contact avec TiO_2 . Dans le cas d'une surface plane, à peine 1 % de la lumière incidente est absorbée. Pour augmenter l'absorption, on utilise une couche de TiO_2 composée de nanoparticules de TiO_2 . La rugosité de la surface est beaucoup plus importante. Un nombre plus grand de molécules peuvent ainsi être adsorbées sur la surface TiO_2 tout en étant en contact avec l'électrolyte.

I.4.5. Protection solaire

Le TiO_2 peut absorber la lumière UV, ce qui lui a valu d'être utilisé dans les crèmes solaires. Jusque récemment, il n'y avait que peu de publications sur la toxicité du TiO_2 [38]. En 2008, une étude épidémiologique portant sur plus de 20 000 travailleurs dans l'industrie de la fabrication du dioxyde de titane en Amérique du Nord et en Europe n'indiquait aucune association avec un risque accru de cancer ou d'autres effets nocifs sur les poumons [39].

I.4.6. Contacts ohmiques

Les films minces de TiO_2 ont été utilisés pour la réalisation de contacts ohmiques dans les cellules solaires au Silicium. La procédure est de déposer le film de TiO_2 entre la couche d'aluminium et le silicium. Le film formé par l'alliage Titane/silicium (Ti_xSi_y) sous l'effet du recuit thermique (850°C pendant 5 – 30 min) réduit la résistivité électrique du contact à $13 \times 10^{-5} \Omega\text{cm}$ [40].

I.4.7. Autres applications des nanomatériaux C- TiO_2

En plus de la photodégradation des polluants organiques, les nanomatériaux C- TiO_2 ont d'autres applications en photocatalyse. Ils peuvent ainsi être utilisés dans le domaine biologique pour l'inactivation des micro-organismes ou dans le domaine de l'énergie pour la production d'hydrogène ou bien la conversion de CO_2 .

I.4.7.1. Production de dihydrogène

L'hydrogène peut être produit directement par stimulation optique par hydrolyse. Mais la production photocatalytique d'hydrogène présente certaines difficultés liées à l'utilisation de la lumière visible, l'efficacité quantique limitée et les problèmes de photodégradation du catalyseur. Bien que le TiO_2 soit l'un des photocatalyseurs les plus utilisés pour cette application de par sa valeur de bande de conduction appropriée, beaucoup reste à faire pour développer de nouveaux nanomatériaux photocatalytiques réellement efficaces pour la production d'hydrogène. Divers photocatalyseurs ont été envisagés pour effectuer la décomposition de l'eau en vue de produire de l'hydrogène [41-42]. Cependant, leur efficacité reste toujours trop faible. La combinaison de TiO_2 et de nanomatériaux de carbone pourrait aider à améliorer cette efficacité [43-44].

I.4.7.2. Conversion de CO_2

Les émissions de CO_2 contribuent à l'augmentation de la température globale de la Terre à travers effet de serre. Le stockage écologique par capture de CO_2 a été envisagé comme alternative à ce problème. Cependant, cette stratégie reste compliquée à mettre en œuvre et extrêmement coûteuse. C'est pourquoi, la valorisation des émissions de CO_2 par sa conversion en énergie a été envisagée notamment en utilisant l'approche photocatalytique. Anpo et al. [45,46] ont ainsi proposé un mécanisme conduisant à la conversion de CO_2 par TiO_2 . En fait, l'électron photogénéré serait transféré à la molécule de CO_2 adsorbée qui serait alors décomposée à la surface de TiO_2 formant des radicaux carbonés. De même, les trous photogénérés sur la bande de valence du TiO_2 décomposeraient la molécule H_2O générant H^+ et OH^- qui interagiraient avec les radicaux carbonés formant principalement CH_4 et CH_3OH . Le dioxyde de titane TiO_2 a été choisi comme l'un des semi-conducteurs les plus appropriés pour la conversion de CO_2

I.4.7.3. Inactivation des bactéries

L'inactivation des bactéries par photocatalyse a également été envisagée car elle permet de détruire une large gamme de microorganismes comme les bactéries, les virus [47]. Simon-Deckers et al [48], après mise en contact d'*Escherichia coli* avec différents types de TiO_2

(nanoparticules avec un diamètre $D < 25$ nm composées d'anatase ou de rutile) pendant 24 h. Il s'avèrerait que les agrégats TiO_2 -bactérie seraient préférentiellement formés pour des conditions opératoires où le pH est inférieur au point de charge nul ($\text{pH}=6$), par l'interaction des groupements phosphates et carboxyliques présents à la surface des bactéries avec les particules de TiO_2 (agrégats visualisés au TEM : TiOH_2^+).

I.4.8. Autres applications TiO_2 :

Le TiO_2 présente également une bonne résistance à la corrosion et une biocompatibilité qui conduisent à l'utiliser comme revêtement d'implants chirurgicaux. Il constitue le principal revêtement des prothèses osseuses [49]. Il a été utilisé même dans le traitement du cancer (destruction de cellules tumorales et désinfection en raison de ses propriétés bactéricides : TiO_2/UV). En fait, le titane est utilisé avec succès comme matériel d'implant pour des applications dentales, orthopédiques, ostéosynthèses et son oxyde natal est généralement constitué du dioxyde de titane.

Bibliographies :

- [1] S. HAYA, Elaboration d'un nanomatériau mésoporeux de type NANORODS à base de dioxyde de titane (TiO₂), et sa mise en oeuvre dans un procédé d'élimination photocatalytique des polluants organiques (PCP, MO, CV), Mémoire de Magister, Université Badji Mokhtar- Annaba, (2009).
- [2] S. MAHMOUDI, Etude des nanoparticules de dioxyde de titane élaborées par voies chimiques, Thèse de Doctorat, Université Constantine1, (2014).
- [3] H. LEROUX, L. GLASSER, Journal of Materials Chemistry; 7, 5, 843-851 (1997).
- [4] M.C. BENACHOUR, Elaboration et caractérisation des couches minces de TiO₂ dopées à l'erbium à différentes températures et épaisseurs, Thèse de Magister, Université Mentouri- Constantine, (2011).
- [5] C. KERTESZ, Structure et propriétés amphotères de gels de dioxyde de titane, Thèse de Doctorat, Université PARIS VI, (1991).
- [6] H. AZIZI, Effets de l'irradiation laser sur les propriétés de films minces d'oxyde de titane obtenus par la méthode sol gel, Mémoire de Master, Université Larbi Ben M'hidi d'OEB, (2013).
- [7] Y. BOUACHIBA, Synthèse de films TiO₂ et étude structurale et optique, Thèse de Magister, Université Mentouri Constantine, (2010).
- [8] D.E. BELFENNACHE, Elaboration et étude de nanoparticules Au/TiO₂ et Ag/TiO₂, Mémoire de Magister, Université Mentouri-Constantine, (2012).
- [9] Y. BOUACHIBA, Contribution à l'élaboration de l'oxyde de titane par le procédé sol-gel: Effet du dopage et des conditions expérimentales, Thèse de Doctorat, Université Constantine 1, (2014).
- [10] H. DEHDOUH, Propriétés physico-chimiques des couches minces de l'oxyde de titane. Effet de la concentration, Thèse de Magister, Université Mentouri-Constantine, (2009).
- [11] A.E. BOUTELALA, Elaboration et caractérisation de couches minces de TiO₂ dopé, Thèse de Magister, Université Mentouri – Constantine, (2012).
- [12] A.A. Gribb and J. F. Banfield, Particle size effects on transformation kinetics and phase stability in nanocrystalline TiO₂, American Mineralogist, volume. 82, (1997), pages717–728.
- [13] R. Asahi, Y. Taga, W. Mannstadt, and A. Freeman, Phys. Rev. B, 61 (2000) 7459–7465.

- [14] A. Hajjaji and M. Amlouk, M. Gaidi, B. Bessaiss and A.El Khakani, Chromium doped TiO₂ sputtered thin films, Synthesis, Physical Investigations and Applications, Series editor: Joao Paulo Davim, Aveiro, Portugal, (2015).
- [15] J. WANG, Nanoparticules à base d'oxyde de titane par pyrolyse laser: synthèse, propriétés et application au photovoltaïque, Thèse de Doctorat, Université PARIS-SUD, (2014)
- [16] R.Mechiakh, Thèse de doctorat, Université de Constantine, laboratoire decéramique, 2007.
- [17] R.Mechiakh, Thèse de doctorat, Université de Constantine, laboratoire de céramique, 2007.
- [18] Mills, S. Lehunte. Journal of photochemistry and photobiology, 108 (1997) 1.
- [19] F. Bosc, Thèse de Doctorat, UNIVERSITE MONTPELLIER II, (France), 2004.
- [20] M.Anpo, P. Tundo, P.Anastas, Eds.; In Green Chemistry; Oxford University Press, 2000.
- [21] L.Zang, W. Macyk, C. Lange, W. F. Maier, C.Antonius, D. Meissner, H.kisch, Chem. Eur. J. 6 (2000) 379.
- [22] X.H. Wang, J.G. Li, H. Kamiyama, Y. Moriyoshi et al., J.Phys.Chem. B; 110, 6804 (2006).
- [23] Ambrus, Z., Balázs, N., Alapi, T., Wittman, N., et al.,Applied Catalysis B: Environmental; 81(1-2), 27-37 (2008).
- [24] Chao, H.E., Yun, Y.U., Xingfang, H.U., and Larbot, A.,Journal of the European Ceramic Society; 23, 1457-1464 (2003).
- [25] Sato, S.,Chemical Physics Letters ; 123(1-2), 126-128 (1986).
- [26] Morikawa, T. Asahi, R., Ohwaki, T., Aoki, K., et al.,*Japanese Journal of Applied Physics Part 2: Letters*; 40 (6 A), 561-563(2001).
- [27] Yun, H., Li, J., Chen, H.B., and Lin, C.J.,*Electrochimica Acta* ; 52(24), 6679-6685 (2007).
- [28] K. Okuyama, I.Wuled Lenggorro,Chemical Engineering Science 58, 53 547, (2003).
- [29] K. Daoudi « Élaboration et caractérisation de films minces d'oxyde d'indium dopé à l'étain obtenus par voie Sol-Gel », Thèse de doctorat, université Claude Bernard-Lyon 1, (2002).
- [30] K. Daoudi, Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard-Lyon 1, (France), 2002.
- [31] A. Chelouche, Mémoire de Master, Université Mentouri-Constantine, (Algérie), 2012.

- [32] Fujishima A. Honda K., *Nature*, 1972. 238: p. 37-38.
- [33] M.C. BENACHOUR, Elaboration et caractérisation des couches minces de TiO dopées à l'erbium, à différentes températures et épaisseurs, Mémoire de Magister, Université Mentouri-Constantine, 2012, page : 13-21.
- [34] Herrmann, J.M., *Catalysis. Today*, 1999. 53: p. 115-129.
- [35] Serpone, N., Lawless, D. and Pellizzetti, E., E. Pelizzetti (ed), Kluwer Academics Publishers, 1996: p. 657-673.
- [36] Rajeshwar, K., *Journal of Applied Electrochemistry*, 1995. 25 (12): p. 1067-1082.
- [37] Litter, M.I., *Applied Catalysis B: Environmental*, 1999. 23: p. 89-114.
- [38] K. Menasria, Mémoire de Master, Université Larbi Tébessi – Tébessa, (Algérie), 2015.
- [39] A. R. Benmezdad, Mémoire de Master, Université Mentouri-Constantine, (Algérie), 2012.
- [40] B. S. Richards, " Novel Uses of Titanium Dioxide for Silicon Solar Cells", PhD thesis, University of New South Wales, 2002, Australia.
- [41] O'Regan, B. Gratzel, M. *Nature*; 353, 737(1991).
- [42] F. Boelter, C. Simmons, and P. Hewett, "Exposure data from multi-application, multi-industry maintenance of surfaces and joints sealed with asbestos-containing gaskets and packing." *J. Occup. Environ. Hyg*, vol. 8, no. 4, pp. 194–209, Apr. 2011.
- [43] A. V Ramanakumar, M.-E. Parent, B. Latreille, and J. Siemiatycki, "Risk of lung cancer following exposure to carbon black, titanium dioxide and talc: results from two case-control studies in Montreal." *Int. J. Cancer*, vol. 122, no. 1, pp. 183–9, Jan. 2008.
- [44] A. Kudo, Y. Miseki, *Chem. Soc. Rev.*, 38 (2009) 253-278.
- [45] M. Anpo, K. Chiba, *J. Mol. Catal.*, 74 (1992) 207-302.
- [46] M. Anpo, H. Yamashita, Y. Ichihashi, S. Ehara, *J. Electroanal. Chem.*, 396 (1995) 21-26.
- [47] A. Turki, H. Kochkar, I. García-Fernández, M.I. Polo-López, A. Ghorbel, C. Guillard, G. Berhault, P. Fernández-Ibáñez, *Catal. Today*, 209 (2013)147–152.
- [48] A. S. Deckers et al, Size-composition- and shape-dependent toxicological impact of metal oxide nanoparticles and carbon nanotubes toward bacteria, *Environ Sci Technol* 43, 2009 : 8423–8429.
- [49] G. Villatte et al, *International Journal of Nanomedicine*, 10 (1), 2015, 3367—3375.

CHAPITRE II :

Méthodes de dépôt

ET

Techniques de caractérisations

II. Introduction

Dans ce chapitre, nous donnerons des notions générales sur les couches minces, les méthodes d'élaboration et les techniques de utilisées dans la caractérisation des couche.

L'élaboration d'une couche mince est une étape décisive, car les propriétés physiques du matériau résultant en dépendent, il est donc important de choisir la méthode d'élaboration la plus appropriée à l'application recherchée et de contrôler au maximum les conditions d'élaboration. Il existe plusieurs méthodes d'élaboration des couches minces, ces dernières peuvent être classées en deux catégories, des méthodes physiques (PVD) et des méthodes chimiques (CVD)

Dans ce travail, la méthode utilisée pour l'élaboration des couches minces de TiO_2 est la voie sol-gel, c'est la technique que nous avons choisi pour la préparation de dioxyde de titane (TiO_2) purs et dopées à l'étain (Sn).

Nous exposons les différentes techniques de caractérisation des couches minces, tel que la diffraction des rayons X, UV-Visible et la technique de quatre pointes, pour étudier leurs propriétés structurales, optiques et électriques.

II.1. Généralités sur les couches minces

Par principe, une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions, qu'on appelle l'épaisseur, a été fortement réduite, de telle sorte qu'elle s'exprimera en nanomètres. Cette très faible distance entre les deux surfaces limites entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et à l'état de couche mince est en effet liée au fait que, dans l'état massif, on néglige généralement, le rôle des limites dans les propriétés, tandis que, dans une couche mince, ce sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui peuvent être prépondérants. Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible et plus cet effet de bi dimensionnalité sera aggravé, et, qu'inversement, lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil, l'effet de l'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif [1]. Une grande variété de matériau est utilisée pour produire des couches minces. A titre d'exemples, nous pouvons citer:

les métaux, les alliages métalliques, les composés réfractaires (oxydes, nitrures, carbures,...), les composés intermétallique et les polymères. La mise en œuvre des technologies de fabrication de couches minces a conduit à de nombreuses applications dans des domaines très divers. Aujourd'hui, les couches minces sont utilisées dans une logique de miniaturisation des composants dans de nombreux domaines tels que l'électronique, l'optique (couches réfléchissantes (miroirs)), la photonique (cellules photovoltaïques), le magnétisme dans ses applications pour les capteurs, les micro-actionneurs ou encore l'enregistrement magnétique (stockage de grande densité), mécaniques (couches résistantes à l'usure),...etc.

II.1.1. Mécanisme de formation d'une couche mince :

La microstructure des couches minces est extrêmement sensible aux propriétés chimiques et physiques du matériau mis en jeu lors de sa croissance, ainsi que des conditions physiques de dépôt [3].

En particulier, les propriétés des couches minces sont très sensibles à la nature du substrat sur lequel elles sont formées. Cela explique, par exemple, le fait que des couches minces d'un même matériau et d'une même épaisseur peuvent présenter des propriétés physiques différentes sur des substrats de nature différente [2].

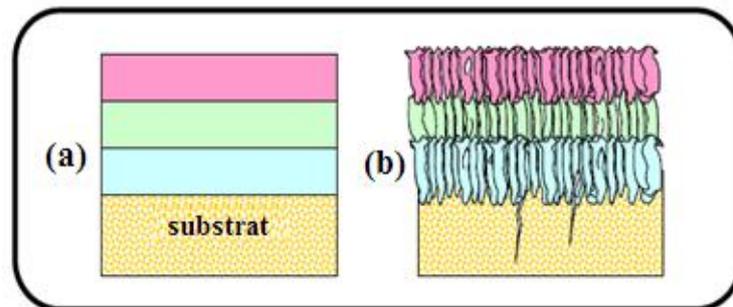


Figure II. 1. Structure des couches minces : (a) théorique, (b) réelle [3].

II.1.2. Méthodes d'élaborations des couches minces

Plusieurs méthodes existent et peuvent être utilisées pour déposer des couches minces pures ou sous forme d'alliage. Elles peuvent être classées en deux méthodes.

- Les méthodes physiques : La couche mince est obtenue par une condensation du matériau de sa phase vapeur.
- Les méthodes chimiques : La couches minces est obtenue par réaction chimique entre les produits gazeux en phase vapeur et le substrat au moyen d'une énergie d'activation.

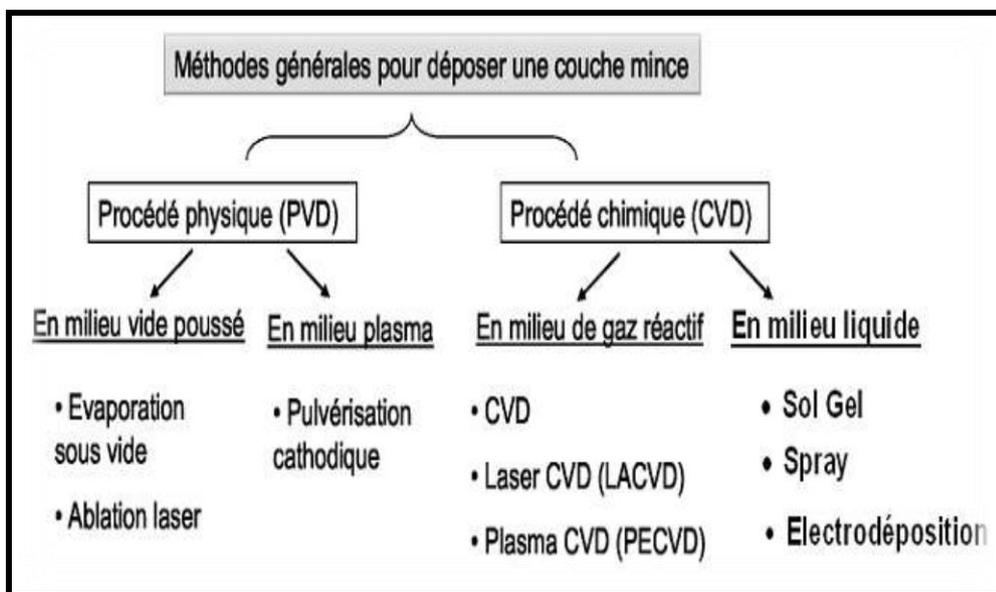


Figure II.2. Classement des différentes méthodes d'élaboration des couches minces

II.1.3. Méthode Sol-gel :

Dans ce travail, le choix des méthodes d'élaboration des couches minces de TiO_2 c'est porté sur la méthode sol-gel suite aux multiples avantages.

II.1.3.1. Le principe de Sol-gel

La méthode sol-gel est une méthode très intéressante pour fabriquer des matériaux céramiques, des poudres, des fibres et des films minces. L'idée de base du procédé sol-gel est simple : un mélange de précurseurs liquides se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimique relativement à basse température. Deux types de méthodes peuvent être mises en œuvre, conduisant soit à des gels colloïdaux, soit à des gels polymériques (figure II.3) Les précurseurs utilisés sont soit des sels inorganiques (chlorures, nitrates, etc...) soit des composés moléculaires (alcoolates, acétates, etc...). Ils sont dissous dans un solvant approprié. La solution obtenue est hydrolysée. On obtient soit une suspension

colloïdale de fines particules, soit la formation d'un réseau de type polymère. L'hydrolyse mène à un gel qui après dessiccation conduit à un solide (xérogel). Celui-ci peut être transformé en un matériau pulvérulent, fibre, film ou verre par un traitement thermique approprié.

La figure II.3 résume les différentes étapes du procédé Sol-gel [4]

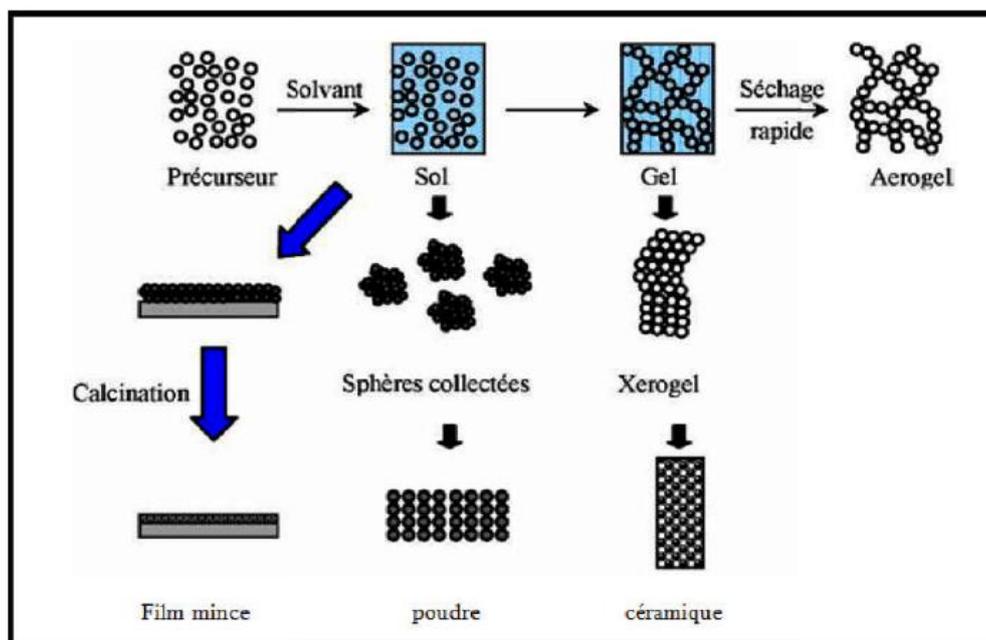


Figure II.3. Etapes du procédé sol-gel [4].

II.1.3.2. voies du procédé Sol-gel :

Il existe deux voies de synthèse par Sol-gel :

1. Voie inorganique (ou colloïdale) :

Menée à partir de sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures) en solution aqueuse. Cette voie est peu chère, mais difficile à contrôler ; raison pour laquelle elle est encore peu utilisée. Toutefois c'est la voie privilégiée pour obtenir des matériaux céramiques.

2. Voie métallo-organique (ou polymérique) :

Elle permet à partir d'alcoxydes métalliques en solution organique, d'obtenir des gels. Cette voie est relativement coûteuse mais permet un contrôle assez facile de la granulométrie.

Les précurseurs les plus souvent utilisés dans le procédé Sol-gel sont des alcoxydes métalliques de formule générale $M(OR)_n$ ou M : désigne un métal de valence n et R une chaîne alkyle de type $(-C_n H_{2n+1})$ [5].

Les précurseurs peuvent être d'une très grande pureté et présenter une solubilité élevée dans une grande variété de solvants organiques.

Dans les deux cas la réaction est initiée par hydrolyse, elle donne lieu à la formation des groupes $M-OH$, puis intervient la condensation permettant la formation de liaisons $M-O-M$.

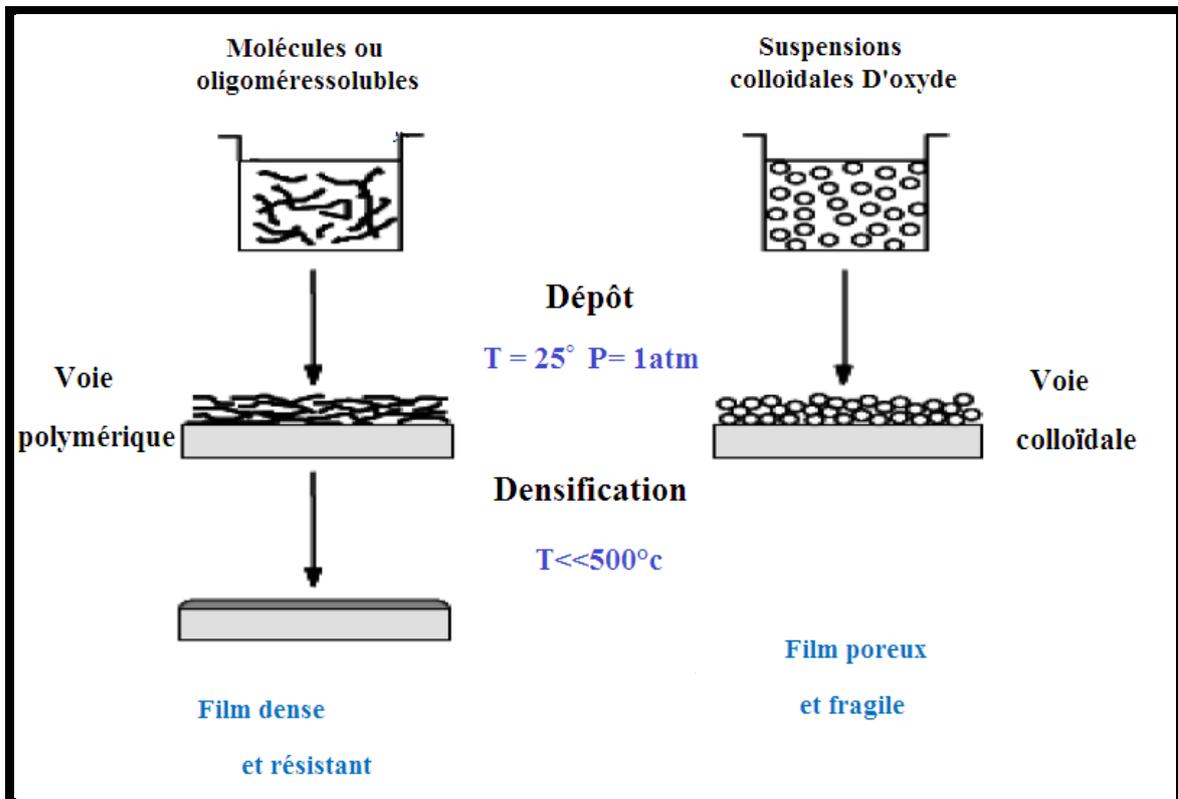


Figure II.4. Procédé Sol-gel.

II.1.3.3. Mécanismes réactionnels :

Le procédé sol gel repose sur deux réactions :

- l'hydrolyse qui correspond à la réaction d'activation.
- la condensation – polymérisation qui est l'étape de croissance des chaînes. [6].

a) L'hydrolyse

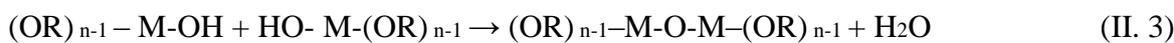
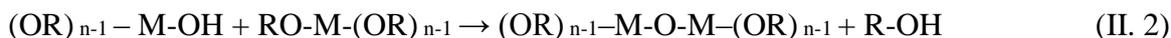
Il s'agit d'une réaction entre une molécule d'eau et un alcoxyde, permettant l'apparition d'une molécule d'alcool:



Cette réaction est initiée soit par ajout de l'eau ou un mélange alcool/eau à un alcoxyde métallique, soit par changement de PH de la solution ion [7].

b) condensation

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



Lorsque ces deux réactions sont achevées, on obtient un gel. La transformation de la solution en un amas polymérique solide est alors généralement appelée la transition sol-gel [8].

II.1.3.4. La transition Sol-Gel :

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 (fraction gel) continue à grossir en incorporant les groupements polymériques les plus petits. Lorsque toutes les liaisons ont été utilisées, le gel est formé.

D'un point de vue macroscopique, la transition peut être suivie par le comportement mécanique de la solution. Elle se traduit 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) [9]. L'évolution de la viscosité d'un sol et celle de son module de Coulomb,

sont ainsi présentées schématiquement sur la figure II. 5, en fonction du temps : à la formation complète du gel, la viscosité devient infinie, alors que la constante élastique tend vers sa valeur maximale. L'amas solide formé contient des masses liquides emprisonnées. Leurs éliminations se font par l'évaporation [10].

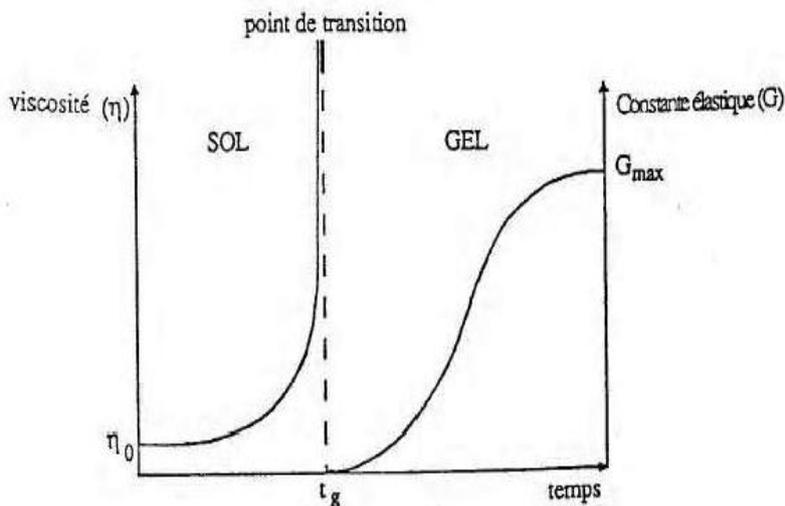


Figure II. 5: Évolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel en fonction du temps

II.1.3.5. Dépôts des films minces par Sol-gel

Plusieurs techniques peuvent être utilisées pour le dépôt de couches minces sur un substrat donné par voie sol-gel: le spin-coating, le drain-coating, et le dip-coating ayant chacune leurs caractéristiques propres.

Le choix de la méthode de dépôt dépend des caractéristiques des substrats tels que sa géométrie ou sa taille ainsi que les propriétés géométriques qu'on veut donner à la couche mince les deux méthodes présentées ci-dessous sont les plus utilisées.

II.1.3.5.a. Centrifugation (Spin-coating) :

La technique spin-coating consiste à réaliser, par centrifugation, une couche mince à partir d'une solution déposée en excès sur un substrat. La préparation d'une couche passe donc par quatre étapes essentielles : [11]

- Le dépôt de la solution : ce dépôt s'effectue goutte à goutte à l'aide d'une micropipette.

- Le début de la rotation : la phase d'accélération provoque l'écoulement du liquide vers l'extérieur de substrat.
- La rotation à vitesse constante: elle permet l'éjection de l'excès de liquide sous forme de gouttelettes et la diminution de l'épaisseur du film de façon uniforme.
- L'évaporation des solvants volatils : Cette étape élimine les solvants emprisonnés.

Ces 4 étapes de dépôt d'une couche mince sont schématisées sur la figure II.6 :

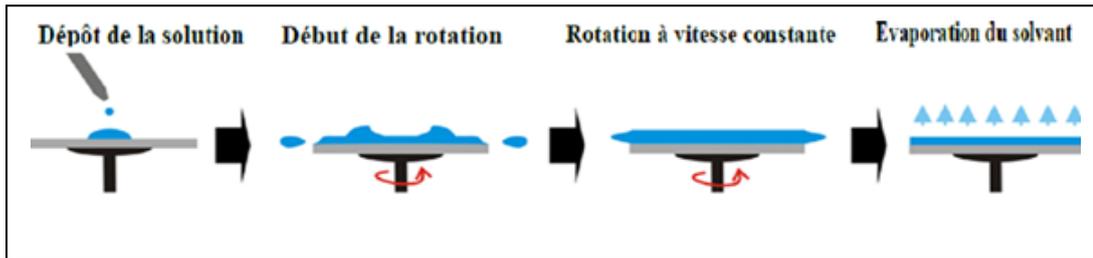


Figure II.6 : Dépôt des couches minces par le procédé de centrifugation ou spin-oating.

En contrôlant les paramètres de rotation, il est possible de calculer l'épaisseur du film déposée par la relation suivante :

$$h = c \left(\frac{3\eta e}{2\rho\omega} \right)^{1/3} \quad (\text{II.4})$$

Avec :

c : une constante.

e : la vitesse d'évaporation.

η : la viscosité de la solution.

ω : la vitesse de rotation.

ρ : la densité de la solution.

II.1.3.5.b. Trempage –tirage ou dip-coating :

Son principe est illustré sur la figure II.7, est consisté à immerger le substrat dans le sol et à le retirer dans des conditions très contrôlées et stables, pour obtenir une couche d'épaisseur régulière. En effet, lors du retrait le liquide va s'écouler sur le substrat. A la fin de l'écoulement, le substrat sera recouvert d'une couche uniforme [12].

En plus, de la facilité la mettre en œuvre, elle a la particularité de permettre des dépôts en couches sous champ magnétique, ce qui permet d'orienter les nanoparticules magnétiques au sein de la matrice ainsi formée.

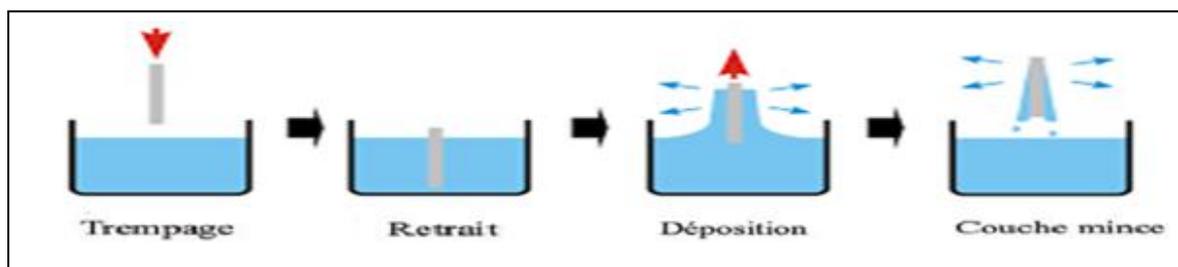


Figure II.7: Les différentes étapes de la technique dip-coating (trempage-retrait) [12].

II.1.3.6. Densification des couches minces :

Cette étape du dépôt et de la formation des gels est suivie par deux autres opérations : le séchage et le recuit. Le séchage s'effectue à 150°C, il a pour but d'éliminer la quasi-totalité du solvant. Après le séchage, le gel subit un traitement thermique de recuit destiné à le transformer en un film céramique dense.

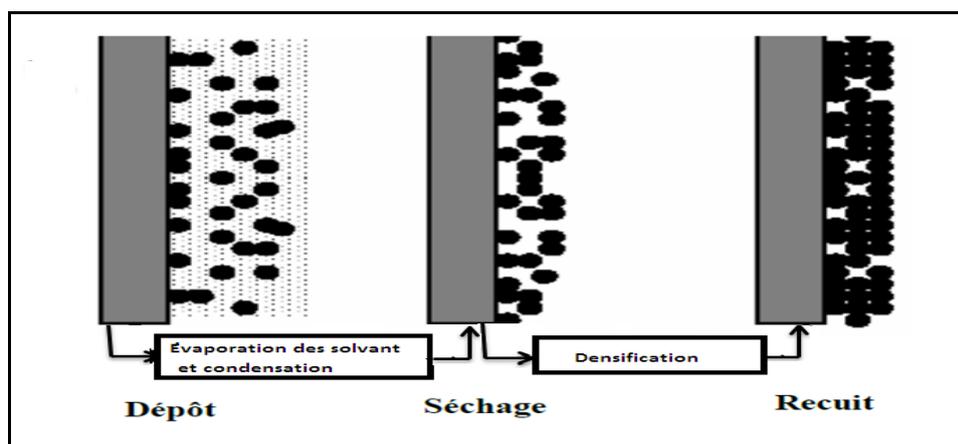


Figure II.8. Influence du séchage et traitement thermique sur la porosité des couches minces.

II.1.3.6.a. le séchage des couches minces :

Le séchage de la couche déposée correspond à la suppression des solvants les plus volatils contenus dans les pores. Cette évaporation s'accompagne d'un effondrement de la structure provenant des forces capillaires p [13] induites à l'interface liquide-vapeur à l'intérieur des pores, comme l'illustre la (figure II. 9). Les forces capillaires sont données par la relation suivante [14].

$$p = \frac{2\gamma \cos \theta}{r} \quad (\text{II.5})$$

Avec:

γ : la tension superficielle du sol.

θ : l'angle de mouillage.

r : le rayon moyen des pores.

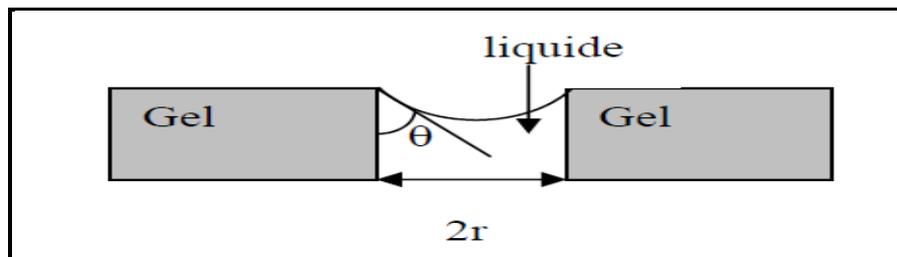


Figure II.9. Schéma de principe de l'apparition des contraintes lors du séchage.

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 [15].

II.1.3.6.b. Traitement thermique :

Traitement thermique est séparé de la phase de séchage ; cette phase est primordiale dans la formation du matériau. Le recuit a deux fonctions principales : l'élimination des espèces organiques présentes dans la solution de départ et la cristallisation et densification du matériau.

II.1.3.7. Les avantages et les limites du procédé sol-gel

- **Les avantages :** Le procédé sol-gel est souvent préféré aux autres voies traditionnelles pour ses avantages, à savoir [16]:
 - Faible coût énergétique: les gels secs peuvent être obtenus à basse température;

- Mise en œuvre simplifiée: la viscosité des sols et des gels permet d'élaborer directement les matériaux sous les formes les plus variées: couches minces, fibres, poudres fines et matériaux massifs;
- Des matériaux sur mesure: le contrôle des réactions de condensation en utilisant des complexants, des surfactants ou des dispersants, permet d'orienter la polymérisation et d'optimiser les caractéristiques du matériau en fonction de l'application envisagée ;
- Grande pureté et homogénéité du matériau.

- **Les limites**

- Coût élevé des précurseurs ;
- temps de processus longs ;
- Manipulation d'une quantité importante de solvants. ;
- Une étape de recuit est nécessaire et des résidus de carbones et autres composés peuvent persister. Certains précurseurs pouvant être dangereux pour la santé. (pour les matériaux Ultra purs, une étape de purification complexe est nécessaire).
- Faible épaisseur des couches, ainsi on doit effectuer plusieurs étapes de dépôt et de séchage afin d'obtenir une épaisseur de plusieurs centaines de nanomètres, ce qui multiplie les risques de craquelures car les premières couches déposées subissent toutes des séchages successifs.

II.2. Procédures expérimentales :

II.2.1. Préparation de la solution :

La solution conduisant au dépôt de couches minces de TiO_2 a été préparée à partir du précurseur d'isopropoxyde de titane : $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$, de l'isopropanol : $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$. Afin de diluer le composé précédent, de l'acide nitrique HNO_3 pour stabiliser l'isopropoxyde de titane en le complexant. Et enfin, on verse du méthanol dans la solution pour obtenir un sol moins visqueux. Cette solution est transparente de couleur jaunâtre et légèrement visqueuse. Pour doper la solution par l'étain (1%,3%,5%,7%) on a utilisé un précurseur adéquat : chlorure d'étain. On peut l'ajouter directement avant le méthanol.

II.2.1.1. Préparation de la solution de TiO_2 pur :

Une solution de TiO_2 pur a été préparée à partir de $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$, $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$, d'acide nitrique (HNO_3) et de méthanol (CH_3OH). L'organigramme suivant représentant les différentes étapes de préparations de cette solution (**Figure II.10**).

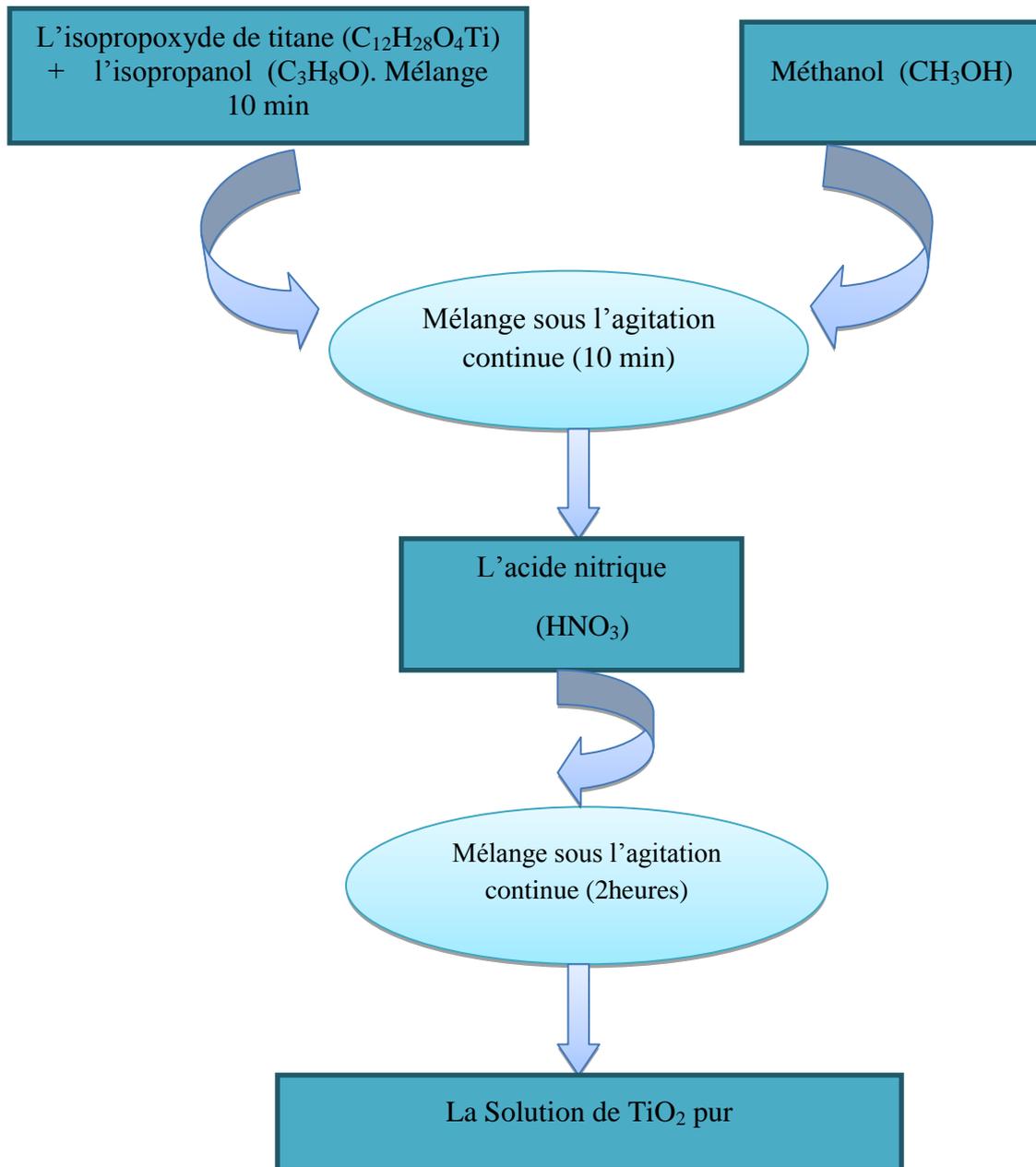


Figure II.10 : Préparation de la solution de TiO_2 pur.

II.2.1.2. Préparation de la solution de TiO_2 dopé :

La solution de TiO_2 dopé d'étain a été préparée à partir de Ti , $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4$, $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$, acide nitrique (HNO_3), Cl_2Sn et le Méthanol (CH_3OH). L'organigramme suivant représente les différentes étapes de préparations de cette solution (Figure II.11).

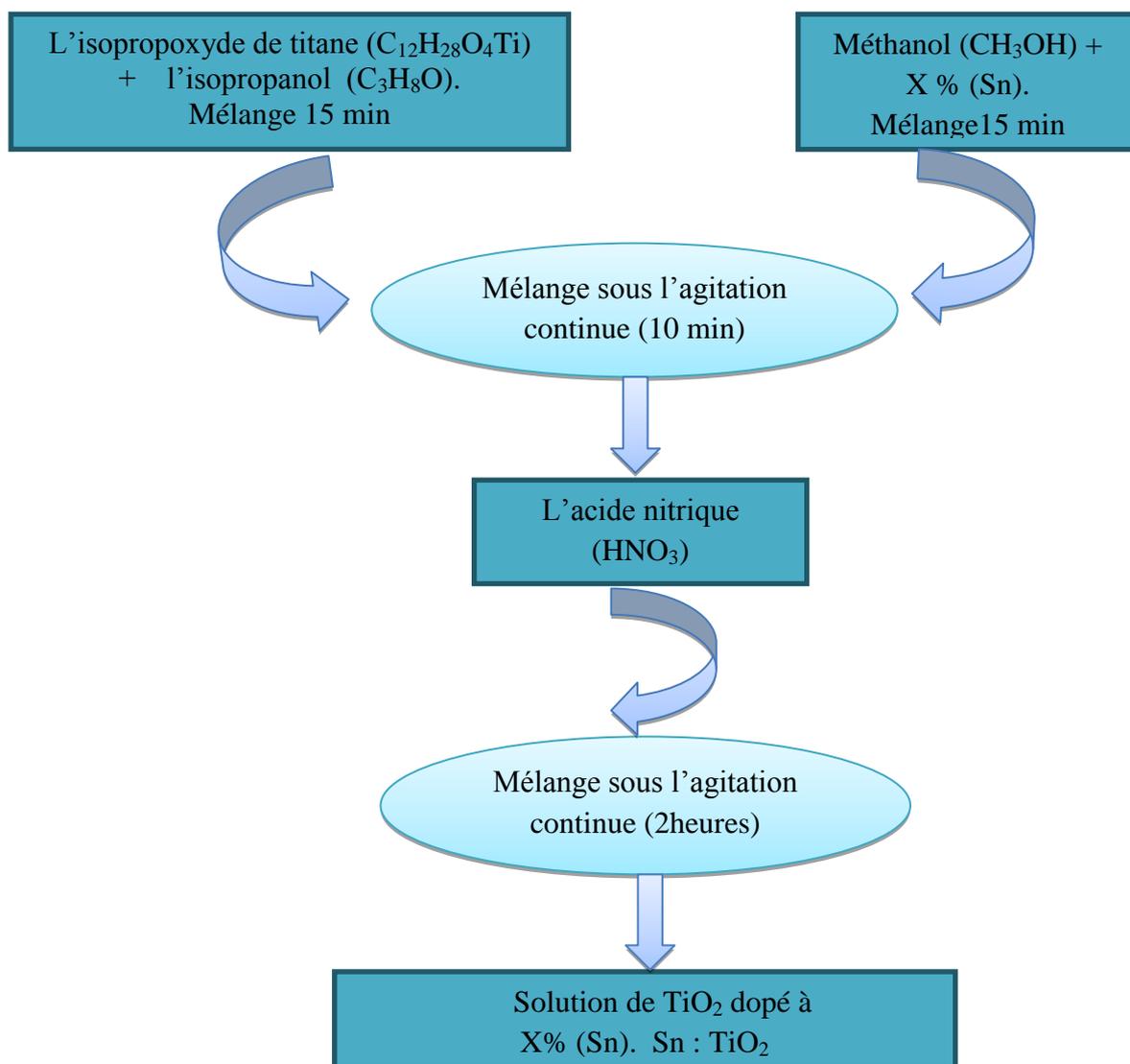


Figure II.11 : Préparation de la solution de TiO_2 dopée à (Sn).

II.2.2. Choix des substrats :

La nature chimique, la rugosité et la propreté de la surface du substrat sont des facteurs dont il faut tenir compte pour obtenir des films minces de haute qualité et avec une bonne adhérence. Il faut, bien entendu, que la mouillabilité du sol liquide sur le substrat soit bonne et que la composition chimique du substrat n'entraîne pas la contamination du film mince déposé. Ceci nous a amené à choisir les substrats en verre dans notre étude. D'autre part, il est bien connu que les substrats en verre s'adaptent bien pour la caractérisation optique de nos films.

II.2.3. Nettoyage des substrats :

Le nettoyage des substrats est une étape très importante car la moindre impureté peut engendrer la contamination et/ou le décollement des couches déposées : il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière. Il faut aussi vérifier l'état de la surface du substrat, qui ne doit comporter aucune rayure, ni défaut de planéité [17].

Le nettoyage de la surface du substrat en verre se fait comme suit (Figure II.12) :

- Immersion dans un bain savonneux sous ultrasons pendant 10 minutes ;
- Rinçage à l'eau distillée ;
- Immersion dans l'acétone pendant 10 minutes ;
- Rinçage à l'eau distillée;
- Lavage dans le méthanol dans un bain à l'Ultrason ensuite ils sont nettoyée dans un bain d'eau distillée ;
- Séchage à l'aide d'un séchoir et papier optique.

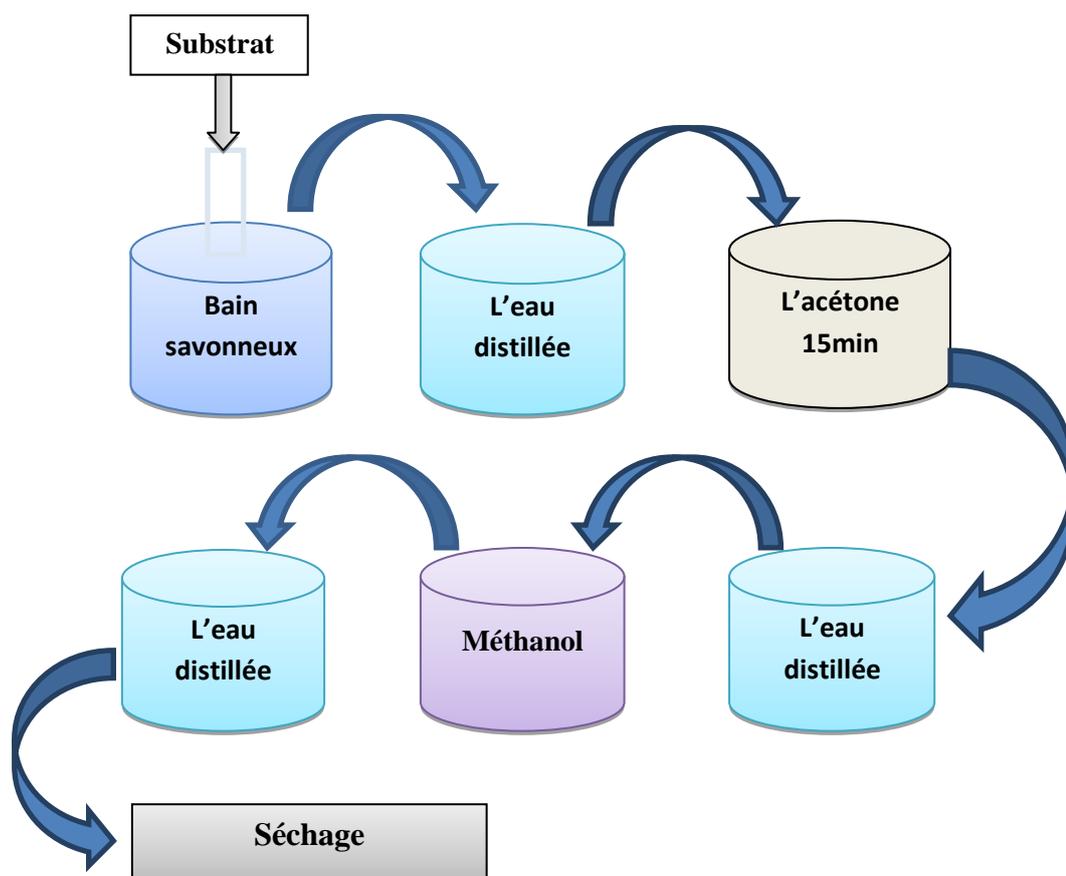


Figure .II.12 : *L'opération de nettoyage et séchage des substrats.*

II.2.4. Dépôt des couches minces :

Le dépôt des films minces de TiO_2 sur les substrats de verre par la voie sol-gel, s'effectue au laboratoire d'étude des matériaux et à l'aide d'un montage de spin-coating présentée sur la figure II.13.

Dans cette technique, quelques gouttes de la solution se distribuent de façon uniforme sur la surface du substrat placé sur le dispositif, puis la rotation du substrat entraîne l'étalement du liquide. la durée de rotation est environ 10 secondes, puis pour chaque couche on sèche l'échantillon sur une plaque chauffante à une température 150°C pendant 5 min.



Figure II.13. *Dispositif de dépôt des couches minces par Spin-Coating.*

II.2.5. Influence de séchage sur la structure obtenue

Le séchage est nécessaire (150°C) pour faire évaporer les solvants piégés dans la structure du gel humide et poursuivre les condensations entre groupes Ti-OH présents dans le gel.

II.2.6. Recuit thermique des couches minces

Les couches minces sont amorphes après l'opération de séchage. Vu que toutes les utilisations de ces matériaux se basent sur leurs propriétés à l'état cristallin, Il faudrait donc leur faire subir un traitement thermique approprié. Le traitement thermique ou recuit, est séparé de la phase de séchage ; cette phase est primordiale dans la formation du matériau. Il permet d'une part l'élimination des espèces organiques résiduelles après séchage et d'autre part cristalliser et densifier les couches minces, C'est uniquement après ce recuit que l'on peut obtenir le matériau désiré. Dans notre travail le recuit des couches a été réalisé dans un four à 525°C pendant 1h30min.



Figure II.14 : Four utilisé pour le recuit.

II.3. Techniques de caractérisation :

Il existe plusieurs techniques de caractérisation structurales, morphologique et optiques. Dans cette section nous présenterons les différentes techniques que nous avons utilisées pour la caractérisation des couches minces de l'oxyde de titane (TiO_2).

II.3.1. Spectroscopie UV-Visible

La spectrophotométrie UV-Visible repose sur l'interaction du rayonnement électromagnétique et de la matière dans le domaine spectral de l'UV-Visible et proche infrarouge. Cette technique permet la mesure de la transmittance (absorbance) et /ou de la réflectance optique du matériau et la détermination de l'énergie du gap (E_g) des couches minces.

II.3.2.1. Principe de fonctionnement

Les mesures expérimentales sont réalisées grâce à un spectrophotomètre UV-Vis de type UV 3100PC Shimadzu à double faisceau. C'est un système conçu pour l'analyse des

revêtements et couches minces, biologie, du verre de haute performance, et des composants à la recherche et à la fabrication.

Le principe du spectrophotomètre est schématisé sur la Figures. III.15.

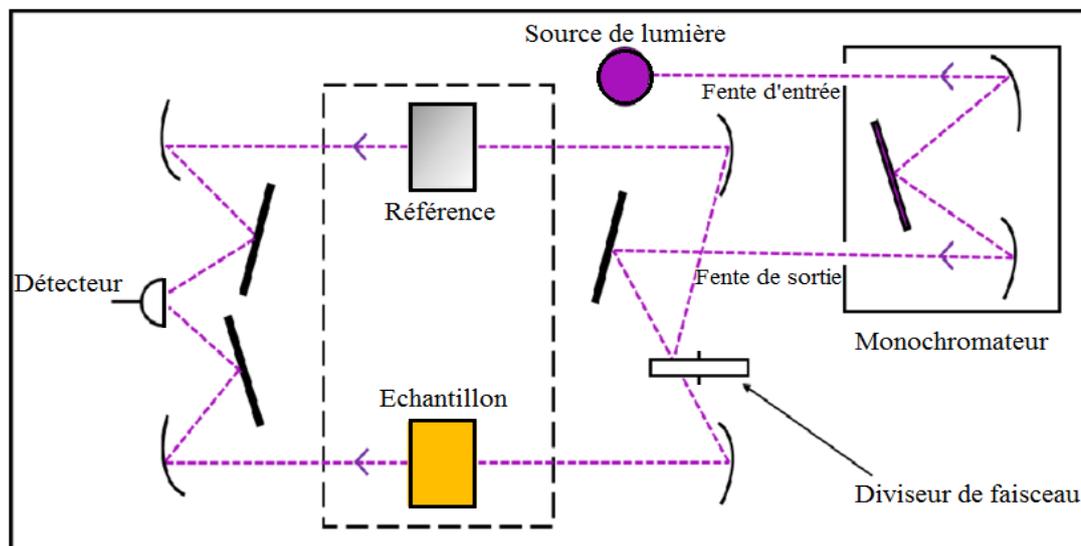


Figure. III.15. Représentation schématique d'un spectrophotomètre UV-VIS-NIR.

Nous avons enregistré des courbes représentant la variation relative de la transmittance (%) en fonction de la longueur d'onde (nm) dans le domaine de l'UV-visible. L'exploitation de ces courbes nous permet de déterminer certaines caractéristiques optiques du film analysé: le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, la largeur de la queue de bande de valence et l'indice de réfraction.

A partir du spectre de transmission d'une couche, on peut calculer le coefficient d'absorption α et le coefficient d'extinction k du matériau qui la constitue en utilisant la relation de Bouguer-Lambert-Beer, ou souvent appelée tout simplement la loi de Beer [18] :

$$T = e^{-\alpha d} \quad (\text{II.6})$$

Où :

d : épaisseur de la couche.

α : coefficient absorption.

II.3.2.2. Energie du gap

Pour déterminer la valeur du gap d'un matériau semi-conducteur, plusieurs approches sont possibles, lorsqu'il se présente sous forme d'une couche mince. Souvent, le spectre UV-Visible de l'échantillon est enregistré en mode transmission. Le gap optique est déterminé en appliquant le modèle de Tauc:

$$\alpha h\nu = D(h\nu - E_g)^n \quad (\text{II.7})$$

Où

$h\nu$: est l'énergie photonique ;

E_g : est le gap optique ;

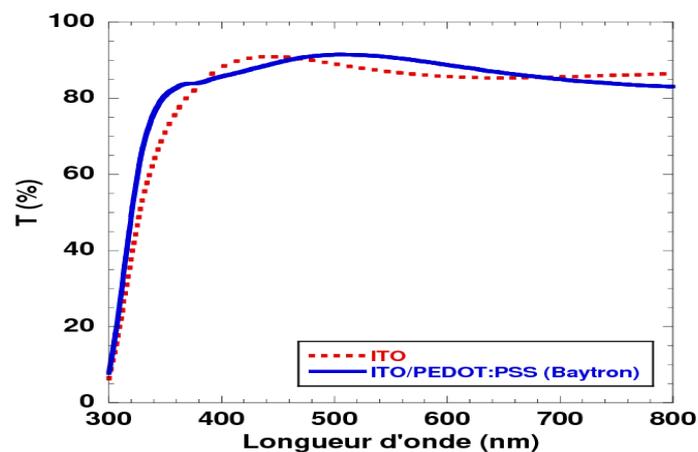
D : est une constante ;

Pour un matériau à gap direct $n = 1/2$ et pour un semi-conducteur à gap indirect $n = 2$. La conversion entre l'énergie du photon et la longueur d'onde est donné par la relation :

$$E = h\nu(\text{ev}) = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1240}{\lambda(\text{nm})} \quad (\text{II.8})$$

Où : $h = 6.62 \times 10^{-34} \text{ m}^2\text{kg/s}$

h : constant de Planck.



(a)



(b)

Figure. III.16: (a) Spectres de transmittance d'un échantillon ITO ;

(b) dispositif expérimental UV-3100 PC utilisé pour les mesures UV-Visible.

II.3.2. La méthode des quatre pointes

Nous allons étudier les propriétés électriques de nos couches à l'aide de la technique, des quatre pointes.

Pour connaître la résistance surfacique R_{\square} , nous avons employé un dispositif quatre pointes (figure II.17)



Figure II.17 : Appareil des quatre pointes (laboratoire de LEM Université de Jijel).

La méthode de quatre pointes la méthode simple et rapide qui mesure la résistivité des couches minces, Cette méthode nous permis d'avoir des valeurs plus précises pour nos échantillons. Ceci se fait en appliquant avec une pression égale quatre pointes espacées

d'une distance S en surface de l'échantillon. Les mesures électriques se font à l'aide d'un résistivimètre quatre pointes comme nous le montre la Figure (II.18) :

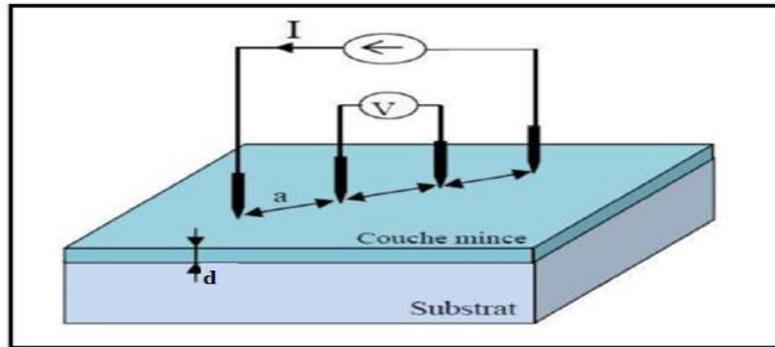


Figure II.18 : Schéma de principe d'une mesure de résistivité 4 pointes.

Une source de courant impose une intensité donnée entre les deux pointes externes et une différence de potentiel apparaît entre les deux pointes internes. Cette méthode permet de s'affranchir des résistances parasites de contact entre les pointes et le matériau. Par cette technique, on montre que dans le cas des couches minces, la résistance carrée R_{\blacksquare} exprimée en Ω et à partir de là déduire résistivité ρ (exprimées $\Omega.cm$) sont données par les relations :

$$\bullet R_{\blacksquare} = k * \frac{\Delta V}{I} \quad (II.9)$$

$$\bullet \rho = R_{\blacksquare} * d \quad (II.10)$$

R_{\blacksquare} : est la résistance carrée.

d : est l'épaisseur de la couche.

K : est un facteur correctif, $k = \frac{\pi}{\ln 2}$

Bibliographies :

- [1] A. Hafdallah, Mémoire de Magister, Université Mentouri-Constantine, (Algérie), 2007.
- [2] F. Hanini, Thèse de Doctorat, Université Mentouri-Constantine 1, (Algérie), 2014.
- [3] S. Ismat Shah, D. Glocker, "Handbook of Thin Film Process Technology", Institute of Physics Publishing Bristol & Philadelphia, (1995).
- [4] M. GUEMINI, Effets du dopage sur les propriétés de films minces du dioxyde de titane obtenus par le procédé sol-gel, Mémoire de Master, Université Larbi Ben M'Hidi Oum EL Bouaghi, (2013).
- [5] K. BENYOUCEF, Préparation de catalyseurs nanostructurés à base d'oxydes de (Co, Mo, Ti et Si) par pulvérisation supercritique du sol. Application dans la transformation du cyclohexane, Thèse de Magister, Université M'Hamed BOUGARA-BOUMERDES, (2011).
- [6] A. R. Benmezdad, Mémoire de Master, Université Mentouri-Constantine, (Algérie), 2012.
- [7] K. Menasria, Mémoire de Master, Université Larbi Tébessi – Tébessa, (Algérie), 2015.
- [8] S. Rabaste, Thèse de Doctorat, l'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD-LYON 1, (France), 2003.
- [9] F. Bosc, Thèse de Doctorat, UNIVERSITE MONTPELLIER II, (France), 2004
- [10] D. Adnane, Mémoire de Magister, Université Mentouri-Constantine, (Algérie), 2005.
- [11] C. J. Brinker, A. J. Hurd, G. C. Frye, P. R. Schunk, et C. S. Ashley. J. Ceram. Soc. Japan, 99 (1991) 862.
- [12] C. J. Brinker, A. J. Hurd, P. R. Schunk, G. C. Frye, et C. S. Ashley. J. Non Cryst. Sol., 147 (1992) 424-436.
- [13] C.J. Brinker, A.J. Hurd, K.J. Ward and U. Mackenzie, Fundamentals of Sol-gel. Thin films formation, Wiley, New York. (1988).
- [14] E.J. A. Pope and J.D. Mackenzie, J. of non crystalline solids. 87 (1986) 185.
- [15] A. Otmani, thèse de doctorat, Lyon (1994).
- [16] H. Dislich, Sol-gel - science, processes and products, Journal of Non-Crystalline Solids 80(1-3) (1986) 115-121

[17] Mohamed Cherif Benachour, "élaboration et caractérisation des couches minces de TiO₂ dopées à l'erbium, à différentes températures et épaisseurs", mémoire de magister, Constantine (2011).

[18] Charles S.Wiliams and Orvillea. Becklund 'A short course for Engineers and Scientists', John Wiley et sons (1972).

CHAPITRE III :

Résultats

Et

Discussions

III. Introduction

Dans ce chapitre, on va présenter l'essentiel des résultats obtenus par les différentes techniques de caractérisation microstructurale, optique et électronique des films minces d'oxyde de titane TiO_2 pur et dopé étain, élaborés par la méthode de spin coating.

On sait que le TiO_2 est un semiconducteur de type n avec une bande interdite de 3.2 eV

Les propriétés structurales et optiques des films minces à base de TiO_2 sont la clé de ces applications. Les films minces à base de TiO_2 sont fortement recommandés dans plusieurs applications, comme par exemple les détecteurs de gaz, les cellules solaires la photocatalyse... [1]

III.1. analyse par spectroscopie UV-V visible

L'analyse par spectroscopie UV-visible a été effectuée au laboratoire des couches minces et interfaces de l'université Constantine 1.

Les spectres de transmission optique des films minces de TiO_2 pur et dopés d'étain déposés sur des substrats de verre ont été réalisés et enregistrés en fonction de la longueur d'onde dans la gamme 200-800 nm. L'exploitation de ce type de spectres nous permet d'accéder à la détermination des caractéristiques optiques : coefficient d'absorption optique, coefficient d'extinction, gap optique et indice de réfraction.

La figure (III.1) montre les spectres de transmission des films minces de TiO_2 pur et dopés à différents taux de concentration en étain (1%,3%,5% et7%) en fonction de la longueur d'onde.

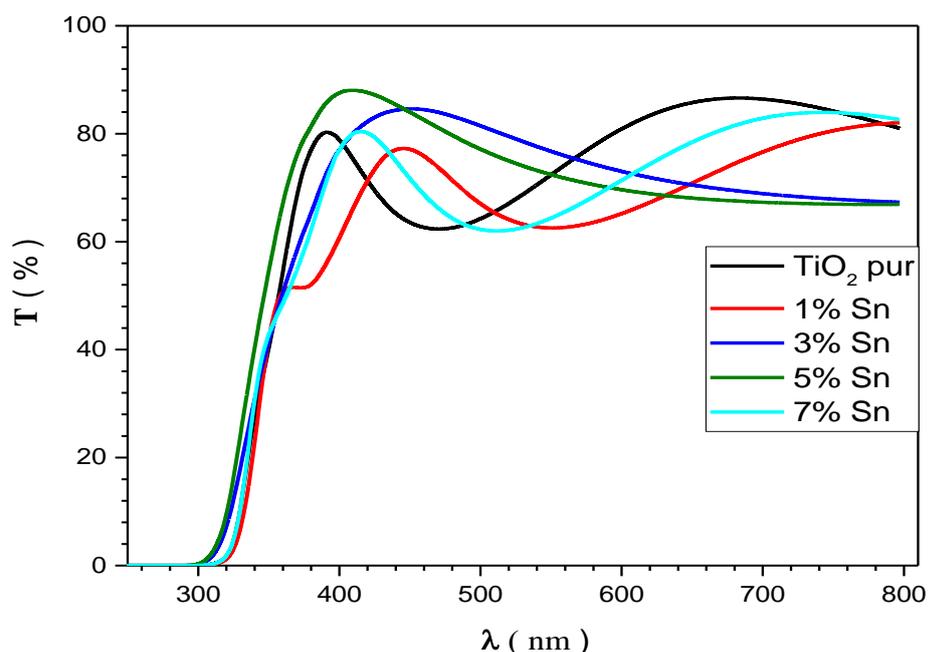


Figure III.1. Spectre de transmittance en fonction de longueur d'onde.

Les courbes montrent l'influence de la teneur du dopant sur les propriétés optiques des films minces de TiO_2 , ils sont composés de deux régions :

- une région caractérisée par une forte absorption située à $\lambda \leq 360 \text{ nm}$. Elle englobe le domaine de l'Ultra-Violet. Elle est due essentiellement à la transition électronique inter-band, ce qui justifie largement son utilisation dans la détermination du gap optique des films.
- une région d'une forte transparence. Elle englobe le domaine du Visible et de proche infrarouge, donc sur une large gamme de longueur d'onde de 400 à 800 nm, les valeurs de la transmission sont de l'ordre de 68 à 88%. Cette transparence élevée est l'intérêt porté aux films minces de TiO_2 .

Aussi, la transmittance est supérieure à 60% dans la région visible pour tous les échantillons et le maximum de la valeur moyenne de la transmittance dépasse 70%.

III.1.2. Coefficient d'absorption

Dans le domaine UV, la diminution abrupte de la transmittance des films pour les longueurs d'ondes inférieurs à 300 nm est due à l'absorption fondamentale de la lumière. Elle correspond à des transitions entre les bandes, par exemple l'excitation d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction. Au-delà du seuil d'absorption fondamentale [2], on peut calculer le coefficient d'absorption α du matériau qui la constitue en utilisant la relation de Bouguer-Lambert-Beer :

$$T = e^{-\alpha d} \quad (\text{III.1})$$

Une fois l'épaisseur d connue, le coefficient d'absorption α peut être calculé par la formule :

$$\alpha = \frac{1}{d} \times \ln \left(\frac{1}{T(\%)} \right) \quad (\text{III.2})$$

Où : d est l'épaisseur du film et T étant la transmittance.

La figure (III.2) montre la variation du coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde.

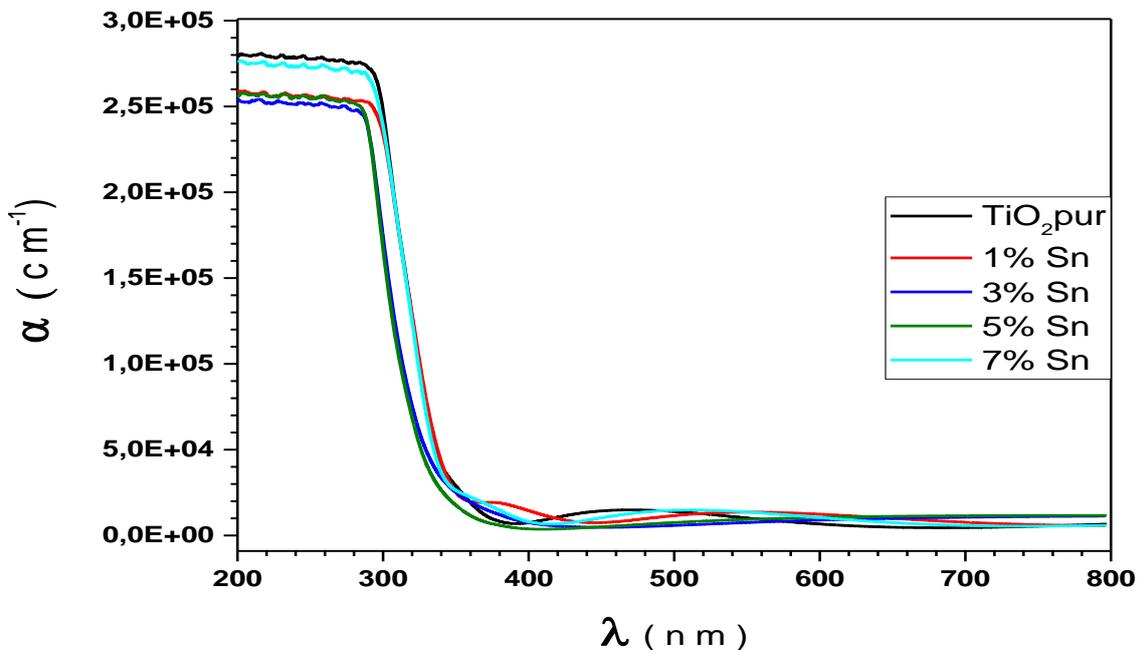


Figure III.2. Coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde.

On remarque que les valeurs du coefficient d'absorption sont de l'ordre de 10^5 cm^{-1} dans la région ultraviolette, tandis que dans la région visible, il est de l'ordre de 10^3 cm^{-1} . En plus l'échantillon dopé à 3% Sn présente le coefficient le plus faible.

III.1.3. Coefficient Extinction

Le coefficient d'extinction est définie une fraction d'énergie perdue par la diffusion et à l'absorption par unité d'épaisseur. Coefficient est calculé à partir de la relation [3] :

$$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \quad (\text{III.3})$$

L'évolution coefficient d'extinction est représentée sur la figure(III.3).

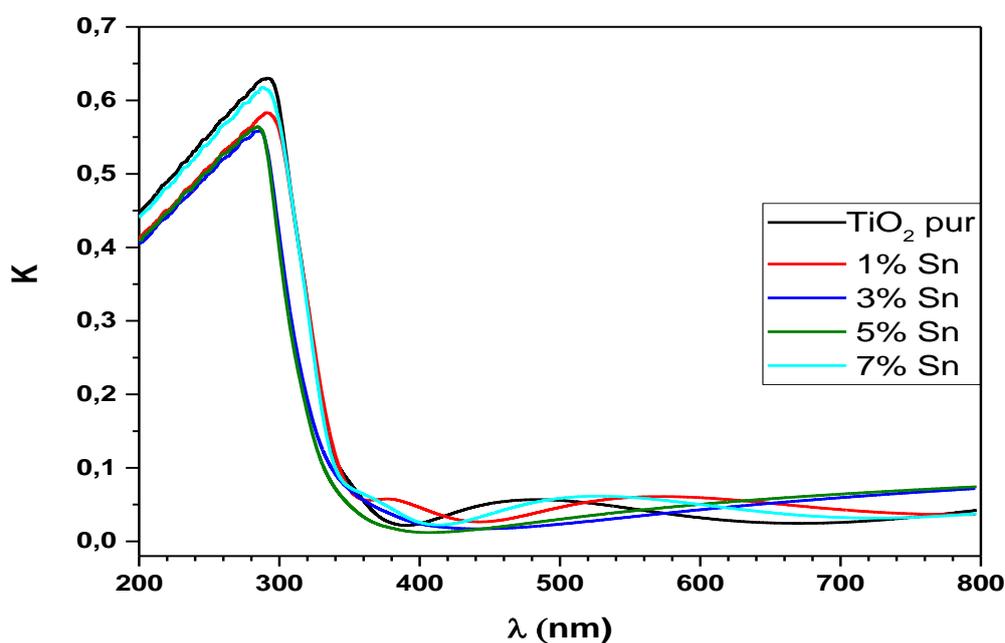


Figure. III.3. coefficient d'extinction en fonction de la longueur.

Il est clair que les valeurs moyennes du coefficient d'extinction $K(\lambda)$ dans la région visible sont faibles. La valeur maximale est obtenue pour l'échantillon dopé à 7% en Sn et vaut $K = 0.61$ tandis que la valeur minimale est obtenue pour le film dopé à 5 % et vaut $K = 0.012$.

III.1.4. Calcul du gap optique

A partir des spectres de transmittance dans le domaine UV-visible, on peut déterminer les gaps optiques E_g des couches minces de TiO_2 pur et dopé en Sn. Le traitement des spectres de transmittance est réalisé avec le logiciel Origin V8.5.

Le gap optique a été calculé à partir de la première dérivée par rapport à l'énergie, cette variation est illustrée sur la figure (III.4). La relation entre l'énergie en (eV) et longueur d'onde en (nm) est donnée par :

$$E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1240}{\lambda} \quad (III.4)$$

Où :

h : Constant de Planck.

c : vitesse de la lumière dans le vide (célérité).

λ : Longueur d'onde.

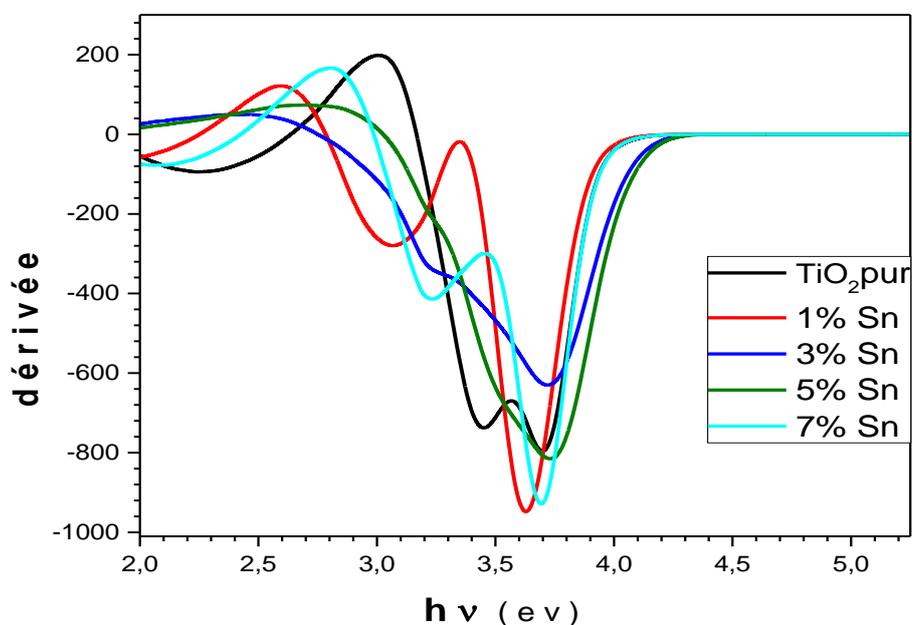


Figure III.4. Courbe de premières dérivées des courbes de transmittances en fonction de l'énergie (eV).

La tableau ci- dessous regroupe les valeurs du gap calculées à partir de première dérivée.

Taux de dopage en Sn	0	1	3	5	7
E_g (ev)	3.70	3.62	3.71	3.72	3.69

Tableau III.1: Valeurs d'énergie de gap des films minces de TiO_2 pur et dopée.

La figure(III.5) montre la variation du gap en fonction du dopage en étain (Sn). On remarque que la valeur du gap pour l'échantillon pur est égal à 3.7 eV, ensuite cette valeur a diminué pour le film dopé à 1% en étain et vaut 3.62 eV. Il est noté que Le dopage à 1% correspond à la valeur minimale du gap.

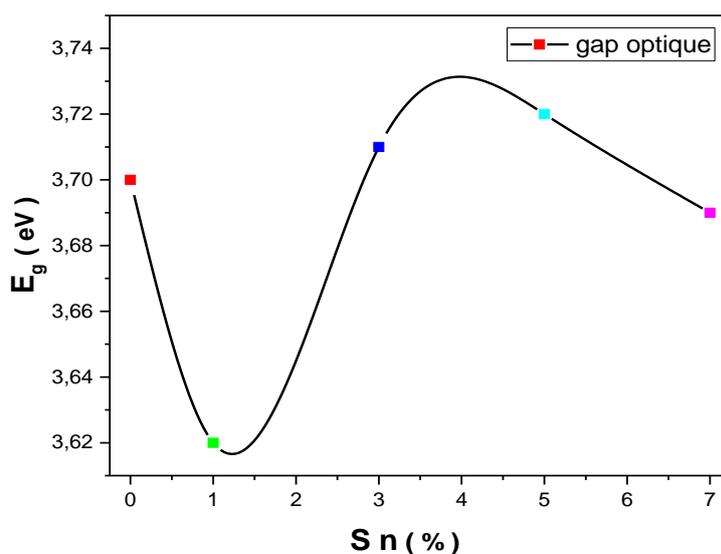


Figure III.5. Variation du gap optique des films minces du TiO_2 en fonction de taux de dopage.

Ceci est expliqué par la création des niveaux énergétiques près de la bande de valence conduisant à la diminution de la bande interdite.

Après, on remarque une augmentation de la valeur du gap pour l'échantillon dopé à 3% Sn. Cette augmentation est due au remplissage des états inférieurs de la bande de conduction par les électrons issus du dopant. La valeur maximale du gap est observée pour

l'échantillon dopé à 5% Sn. Par la suite, on remarque une deuxième diminution de la valeur du gap pour le dopage à 7% Sn.

III.1.5. L'indice de réfraction

L'indice de réfraction d'un milieu souvent noté, est une caractéristique physique décrivant le comportement de la lumière dans celui-ci. L'indice de réfraction d'une matière est le rapport entre la vitesse de la lumière dans le vide ($C = 3 \times 10^8$ m/s) et la vitesse de la lumière dans le milieu v : $n = c/v$. Plus la lumière est ralentie, plus la matière a un indice de réfraction élevé.

- Les indices de réfraction des couches minces de TiO_2 et dopées ont été calculés en utilisant les relations suivantes [4] :

$$n = K \times (E_g)^C \quad (\text{III.5})$$

Où :

$$K = 3.3668 \quad \text{et} \quad C = -0.32234$$

- La deuxième relation reliant l'indice de réfraction et l'énergie du gap est donnée par [5]

$$n = 4.084 - 0.62E_g \quad (\text{III.6})$$

- La troisième relation reliant l'indice de réfraction et l'énergie du gap est donnée par [6] :

$$n = -0.2463E_g + 3.4823 \quad (\text{III.7})$$

Les résultats obtenus sont énumérés dans le tableau ci-dessous

Dopage (%)	0	1	3	5	7
n (1)	2.208	2.223	2.206	2.204	2.21
n (2)	1.79	1.83	1.78	1.77	1.79
n (3)	2.57	2.59	2.568	2.566	2.57
n (moy)	2.189	2.214	2.184	2.180	2.19

Tableau III.2 : Variation de l'indice de réfraction en fonction du dopage.

La variation de la moyenne de l'indice de réfraction en fonction du taux de dopage en étain est représentée sur la figure (III.6).

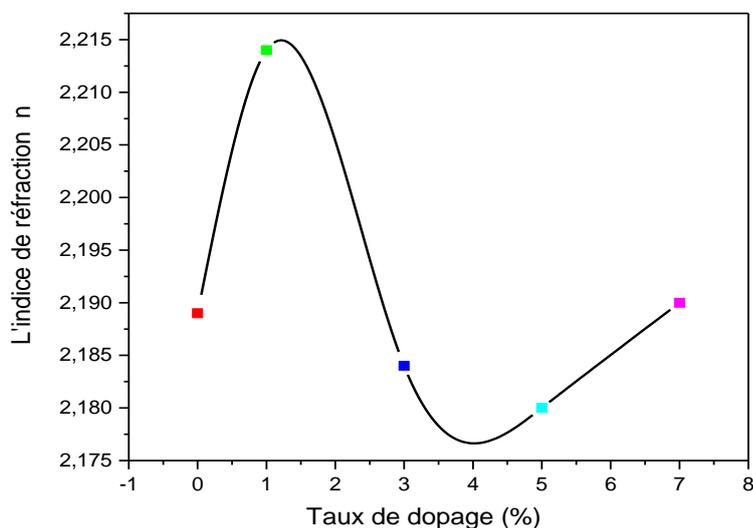


Figure. III.6. Variation de l'indice de réfraction en fonction du dopage.

On remarque que la valeur minimale de l'indice de réfraction est égale à 2.18 correspondantes à l'échantillon dopé à 5% Sn, ce qui montre la faible densité et la haute transparence de cet échantillon. La valeur maximale est obtenue pour l'échantillon dopé à 1%, ce qui indique la couche la plus dense.

III.1.6. Calcul de l'épaisseur

On peut déterminer l'épaisseur d'un échantillon par la méthode utilisant les franges d'interférences. Cette méthode repose sur la croissance des interfranges observées sur le spectre de transmission dans le domaine des faibles absorptions. D'où on considère la couche comme deux surfaces en parallèle.

Dans le cas d'une couche épaisse et lisse, des réflexions multiples de la lumière ont lieu entre la surface inférieure en contact avec le substrat et la surface libre de la couche. Il en résulte dans le spectre de transmission des franges d'interférences avec des minima et des maxima pour des longueurs d'onde données. Soient λ_1 et λ_2 les longueurs d'ondes de deux maxima consécutifs, T_{M1} et T_{M2} les transmissions respectives, T_m la transmission du

minima qui se trouve entre les deux maxima (figure III.7). L'épaisseur de la couche est déterminée à partir de la relation suivante [7]:

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)} \quad (III.8)$$

Les indices de réfraction n_1 et n_2 de la couche pour les longueurs d'onde λ_1 et λ_2 sont tirés de la relation

$$n_{1,2} = [N + (N^2 - S^2)^{1/2}]^{1/2} \quad (III.9)$$

S : indice de réfraction du substrat ; S = 1,45

Et $N_{1,2}$ calculé par la relation :

$$N_{1,2} = 2S \left[\frac{T_M - T_m}{T_M T_m} \right] + \left(\frac{S^2 + 1}{2} \right) \quad (III.10)$$

T_M : La transmittance maximale.

T_m : La transmittance minimale.

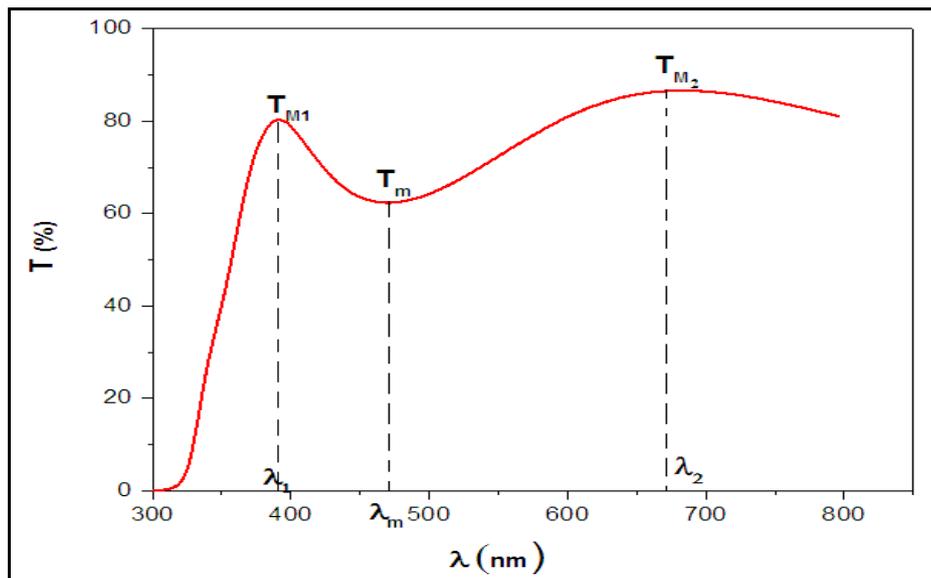


Figure III.7. Méthode des franges d'interférence pour la détermination de l'épaisseur.

Taux de dopage en Sn	0	1	3	5	7
d (nm)	315.92	343.78	349.1	342.9	321.78

Tableau. III.3 : Epaisseurs calculés des films minces de TiO_2 pur et dopée.

III.2. Caractérisation électrique de couches minces : méthode des quatre pointes

La résistivité est une caractéristique importante dans l'étude des semi-conducteurs. Nous avons étudié la résistivité en fonction de pourcentage du dopant Sn. Les propriétés électriques de nos échantillons sont mesurées à la température ambiante en utilisant un appareil à 4 pointes de type N-0272086.

La méthode des quatre pointes est utilisée pour mesurer la résistance des films minces. La résistance du film est définie par [8]

$$R_s = K \times (V/I) \quad (\text{III.11})$$

Où :

K : constant égal $\frac{\pi}{\ln 2} = 4.53$.

La résistivité ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$) du film est donnée par la relation [9] :

$$\rho = R_s \cdot d \quad (\text{III.12})$$

La conductivité σ ($\Omega \cdot \text{cm}$)⁻¹ du film est donnée par la relation :

$$\sigma = \frac{1}{\rho}$$

Echantillon	Epaisseur (nm)	Résistivité $\cdot 10^{-2}$ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Conductivité ($\Omega \cdot \text{cm}$) ⁻¹
pur	315.92	6.70	14.91
1%	343.78	4.88	20.49
3%	349.1	4.29	23.28
5%	342.9	5.14	19.45
7%	321.78	6.32	15.79

Tableau III.4 : Les valeurs de la résistivité (conductivité) en fonction des films minces de TiO_2 pur et dopé Sn.

La figure III.8: montre l'influence du dopage par l'étain sur les propriétés électriques (résistivité et conductivité) des films minces d'oxyde de titane

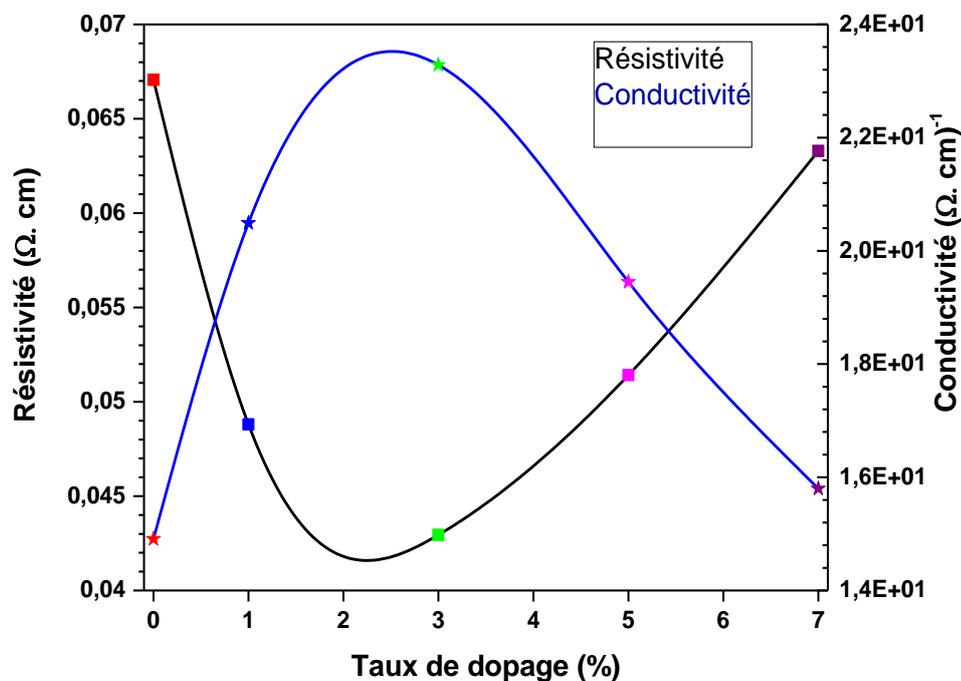


Figure. III.8. Variation de la résistivité (conductivité) en fonction des films mince de TiO_2 pur et dopé Sn.

On remarque la résistivité des échantillons diminue avec l'augmentation de pourcentage du dopant et atteint sa valeur minimale de $0,05 \Omega \cdot \text{cm}$ Pour un taux de 3% en étain. Cette diminution de la résistivité peut être interprétées par l'augmentation du nombre des porteurs de charges (électrons) provenant des ions donneurs Sn^{+2} incorporés dans les emplacements substitutionnels ou interstitiels des cations de Ti^{+4} .

Après, on remarque une augmentation de la résistivité pour le taux de 5%, et au-delà. Cette augmentation est du probablement à cause de la diminution de la mobilité des électrons. Il est à noter que la résistivité d'un semi-conducteur type n est donné par la relation [10].

$$\rho = \frac{1}{e \cdot \mu n} \quad (\text{III.13})$$

Où :

e: charge élémentaire 1.6×10^{-19} C.

n: concentrations des électrons par unité de volume.

μ : mobilité des électrons.

III.2.1. Facteur de mérite :

Les performances des films TCO peuvent être évaluées à travers deux paramètres cruciaux, à savoir la résistance de la feuille (R_s) et la transmittance optique (T). Il est toujours souhaitable d'avoir une faible résistance avec une élevée de la transmittance.

Afin de déterminer la combinaison optimale entre la transmittance optique, nous avons utilisé la figure de mérite définie par Hackee [11] :

$$\varphi = \frac{T^{10}}{R_s} \quad (\text{III.14})$$

Où :

T : Transmittance moyenne autour de 550 nm.

R_s : Résistance du film mince.

Les résultats obtenus sont énumérés dans le tableau ci-dessous

Taux de dopage en Sn	0	1	3	5	7
Facteur de mérite(qualité) φ $10^{-5} \Omega^{-1}$	1.860	0.646	5.765	2.655	0.620

Tableau III.5. Les valeurs du Facteur de mérite en fonction des films mince de TiO_2 pur et dopé Sn.

La variation du facteur de mérite (qualité) en fonction du taux de dopage en étain est représentée sur la figure (III.9).

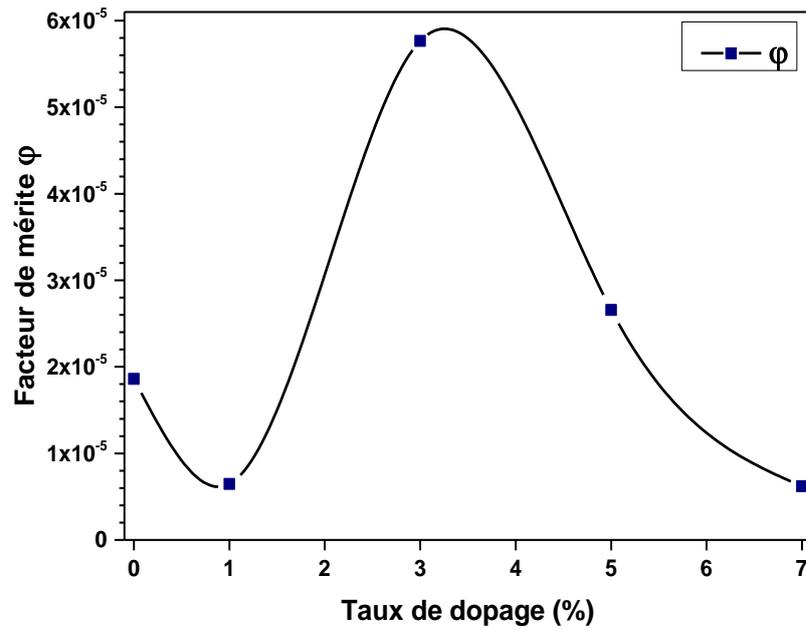


Figure. III.9. Facteur de mérite en fonction du taux de dopage.

On remarque que la valeur maximale du facteur de qualité correspondante à une meilleure corrélation entre la haute transmittance et la basse résistivité est celle du film dopé à 3%.

Bibliographies :

- [1] S. G. Pawar et al, Journal of Experimental Nanoscience, 8(4), 2013, 500-508.
- [2] A. Fujshima et K. Honda : Nature, 238 :37,1972.
- [3] A. Gultekin, Materials Science, Vol 20 (1), 2014, 10-14.
- [4] Kumar, V.; Singh, J.K.: Model for calculating the refractive index of different materials. Ind. J. Pure Appl. Phys. **48**, 571 (2010).
- [5] Ravindra, N.M.; Auluck, S.; Shrivastav, V.K.: On the Penn gap insemiconductors. Phys. Stat. Sol. (b) **93**, K 115 (1979).
- [6] L. E. Oloore and al, Modeling, Mesurement and Coutrol A, 91 (3), 2018, 95-103.
- [7] T. Gungor and H. Tolunay. Turk. J. phys (2002) 269-275.
- [8] M. I. Khan et al, Results in physics, 6, 2016, 156-160.
- [9] P.P. Tsai and R.R. Bresee, Journal of Applied Polymer Science, **82** (11), 2001, 2856-2862.
- [10] A. Hezabra, calcul de résistivité des semi-conducteurs irradiés, mémoire de magistère, Université Mohamed Khider-Biskra, 2005.
- [11] N. Manjula and al, International Journal of ChemTech Research, Vol 6(1), 2014, 705-718.

Conclusion

Générale

Conclusion générale :

Dans cette étude, on a étudié les propriétés structurales, optiques et électriques des films minces de dioxyde de titane pur et dopés étain élaboré par la méthode spin-coating, et déposés sur des substrats en verre.

Plusieurs techniques ont été utilisées pour la caractérisation des échantillons :

La spectroscopie UV-Visible et la méthode des quatre pointes. Les mesures UV-Visible montre une haute transparence dans le visible des films supérieur ou égal à 60% avec un maximum de transmittance plus de 90% pour l'échantillon dopé à 5% en étain. Aussi, les valeurs du gap optique varient entre 3.62 et 3.72 eV, et l'étude des propriétés électrique montrent que la résistivité électrique est de l'ordre de $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ avec un minimum de résistivité pour l'échantillon dopé à 3% Sn ($5,28 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$) et une meilleure corrélation entre la transmittance et la résistivité pour l'échantillon dopé à 7% en étain prouvée par la figure de mérite.

Abstract

The work of this thesis was devoted to the elaboration and the study of the properties of thin films of titanium dioxide (TiO₂) pure and doped with tin (Sn) with different concentrations. The thin layers were made on glass substrates by Spin-coating technique. The thin films were analyzed by the following techniques: UV-Visible spectroscopy to determine the optical properties of Sn-TiO₂ thin films, and the four-point method to study the electrical properties. The results obtained by UV indicate that the transmittance in the visible region of the thin films is between 65 and 95%. With regard to the electrical properties, we observe that the resistivity is low (of the order of $10^{-2} \Omega \cdot \text{Cm}$) with a minimum for the sample doped at 3% with tin, or its value equal to ($\Omega \cdot \text{cm}$), and merit factor equal to $f = 5.765 \cdot 10^{-5}$ for the sample doped with 3% with tin, which presents the best compromise between the transmittance and the electrical resistivity.

Key words: Thin layers, Sol-gel, Spin-coating, TiO₂, TCO.

Résumé

Le travail de ce mémoire a été consacré à l'élaboration et à l'étude des propriétés des couches minces de dioxyde de titane (TiO_2) pure et dopées à l'étain (Sn) avec différentes concentrations. Les couches minces ont été réalisées sur des substrats en verre par la technique Spin-coating. Les films minces ont été analysés par les techniques suivantes: la spectroscopie UV-Visible pour déterminer les propriétés optiques des couches minces Sn- TiO_2 , et la méthode des quatre pointes pour étudier les propriétés électriques. Les résultats obtenus par UV indiquent que la transmittance dans la région visible des films minces est comprise entre 65 et 95%. En ce qui concerne les propriétés électriques, nous observons que la résistivité est faible (de l'ordre de $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$) avec un minimum pour l'échantillon dopé à 3% avec l'étain, ou sa valeur égal à $\Omega \cdot \text{cm}$, et facteur de mérite égale à $f = 5.765 \cdot 10^{-5}$ pour l'échantillon dopé à 3% avec l'étain, ce qui présente le meilleur compromis entre la transmittance et la résistivité électrique.

Mots clés : Couches minces, Sol-gel, Spin-coating, TiO_2 , TCO.

المخلص

تم تكريس عمل هذه الأطروحة لإعداد ودراسة خواص الطبقات الرقيقة لثنائي أكسيد التيتانيوم (TiO_2) النقي و المطعم بالقصدير (Sn) بتركيزات مختلفة. صُنعت الطبقات الرقيقة على مساند زجاجية بواسطة تقنية الطلاء الدوراني. تم تحليل الطبقات الرقيقة بواسطة التقنيات التالية: التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية- المرئية لتحديد الخواص البصرية للطبقات الرقيقة Sn-TiO_2 ، وطريقة النقاط الأربعة لدراسة الخواص الكهربائية. تشير النتائج التي تم الحصول عليها بواسطة الأشعة فوق البنفسجية إلى أن النفاذية العالية للطبقات الرقيقة في المنطقة المرئية وتتراوح بين 65 و 95%. فيما يتعلق بالخواص الكهربائية ، نلاحظ أن المقاومة منخفضة (من رتبة $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$) مع حد أدنى للعينة المطعمه بنسبة 3 % بالقصدير ، قيمتها تساوي $\rho = 5.28 \cdot 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ ، ومعامل الكفاءة مساوي ل 10^{-5} . $f = 5.765$. للعينة المطعمه بنسبة 3% بالقصدير ، والذي يمثل أفضل حل وسط بين النفاذية الضوئية والمقاومة الكهربائية .

الكلمات المفتاحية: الشرائح الرقيقة- تدوير المحلول- سائد جامد- أكسيد التيتانيوم- أكاسيد شفافة