



Université Mohamed Khider de Biskra
Entrez votre faculté
Entrez votre département

MÉMOIRE DE MASTER

Sciences de la matière
Physique
Physique des matériaux

Réf. : Entrez la référence du document

Présenté et soutenu par :
Taklit Asma

Le : mardi 26 juin 2018

***Dopage et caractérisation des couches minces d'oxyde de Titane(TiO₂) élaborées
par voie sol-gel : L'effet du taux de chlorure d'Aluminium***

Jury :

M.	Attaf Abdallah	Pr	Université de Med Khider	biskra	Président
Mme.	Saidi Hanane	MCA	Université de Med Khider	biskra	Rapporteur
Mme.	Hamani Nadjette	MAA	Université de Med Khider	biskra	Examineur

DEDICACES

J'adresse mes sincères remerciements à mes très chers parents, qui ont toujours été là pour moi, « Vous avez tout sacrifié pour vos enfants n'épargnant ni santé ni efforts. Vous m'avez donné un magnifique modèle de labeur et de persévérance. Je suis redevable d'une éducation dont je suis fier ». Je remercie mes frères Abdel raouf, Wassim et Mansour, et mes sœurs Sarah et Manel pour leur encouragement. Je remercie très spécialement "B.D", et généralement Meriem, Sabrina et Khadija qui ont toujours été là pour moi. Je les remercie pour leur amitié, leur soutien inconditionnel et leur encouragement. Enfin, je remercie tous mes Amis (e) s Pour leur sincère amitié et confiance, et à qui je dois ma reconnaissance et mon attachement. À tous ces intervenants, je présente mes remerciements, Mon respect et ma gratitude.

REMERCIEMENT

Tout d'abord je tiens à remercier Dieu le tout puissant, de m'avoir permis d'arriver à ce niveau d'études, et aussi pour m'avoir donné beaucoup de patience et de courage.

J'adresse mes vifs remerciements à mon Encadreur Madame Saïdi Hanane, pour m'avoir constamment guidé tout long de mon projet et pour les précieux conseils qu'ils m'ont donnés, et pour leurs serviabilités, leurs disponibilités .

Je remercie très sincèrement, Monsieur Attaf Abdullah professeur à l'université de biskera qui m'a fait l'honneur de présider le jury.

Je dois également remercier Madame Himani Nadjette pour m'avoir fait l'honneur d'accepter d'être examinateur de ce travail.

J'associe à mes remerciements tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail et à l'élaboration de cette Mémoire, en particulier l'ensemble des membres du laboratoire de recherche de couche minces de l'université de biskera: enseignants, doctorants, magistrants pour l'ambiance chaleureuse de travail, les bons moments passés ensemble et les aides qu'ils m'ont apportées.

Enfin, nombreuses sont les personnes que je voudrais remercier pour leur aide scientifique, morale et leur amitié, que celles que je n'ai pas pu citer me pardonnent.

Sommaire

Dédicas.....	i
Remerciement.....	ii
Sommaire00000.....	iii
Introduction générale.....	01
Chapitre I : le dioxyde de titane et l'Aluminium un élément de dopage.....	03
I-1-Le dioxyde de titane.....	04
I-1-1historique	04
I-1-2détermination.....	04
I-1-3- Propriétés de l'oxyde de titane TiO_2 en couche mince	05
I.1-3-1- Propriétés électroniques de TiO_2	05
I-1-3-2-Propriétés optiques de TiO_2	05
I-1-3-3-Propriétés électriques.....	06
I-1-4-Les différents formes d'oxyde de titane	06
I-1-5-Les différents phases de TiO_2	06
I-1-5-1-La phase rutile	06
I-1-5-2-La phase anatase	07
I-1-5-3-La phase brookite	08
I-1-6-Diagramme d'équilibre de Ti-O	10
I-1-7_Types de défauts et leurs mobilités	10
I-1-8-Les applications du dioxyde de titane	11
I-1-8-1-Photocatalyse hétérogène	11
I-1-8-2- les cellules solaires à colorant.....	12
I-1-8-3-Capteur de gaz	13
I-1-9- Aluminium	14
I-1-10-Dopage de semi-conducteur	14
I-1-11-Dopage du dioxyde de titane	15
I-1-11-1-Dopage cationique	15
I-1-11-2-Dopage anionique	16
<u>Chapitre II</u> : Les oxydes transparents conducteurs , les techniques d'élaboration et caractérisation d'une couche mince.....	17

II.1. Introduction	18
II-2-Les oxydes transparents et conducteurs (OTC)	18
II-3-Propriétés des oxydes transparents conducteur.....	19
II-4- Définition d'une couche mince.....	19
II-5-Bref historique sur l'application des couches minces.....	20
II-6-Les différentes techniques de dépôt des couches minces.....	20
II-7-Methode sol-gel	21
II-7-1-Introduction	21
II-7-2-Sol-gel	21
II-7-2-1- Les précurseurs	22
II-7-2-2- . Réaction en phase liquide.....	23
II-7-2-3- Les mécanismes réactifs et non réactifs	24
II-7-2-3-1- L'hydrolyse	24
II-7-2-3-2- La polymérisation.....	25
II-7-2-4-La polycondensation.....	25
II-7-2-4-1-L'alcoxolation.....	25
II-7-2-4-2-L'oxolation	25
II-7-2-5-Formation du gel.....	25
II-7-2-5-1-La gélification	25
II-7-2-5-2-La synérèse	26
II-7-2-6-Méthodes de dépôt des couches minces par voie sol-gel	27
II-7-2-6-1-Dépôt en couches minces	27
II-7-2-6-2-Centrifugation « Spin-coating »	27
II-7-2-6-3-Trempage-retrait « Dip-coating »	28
II-7-2-7-Les avantage et les inconvénients et Les limites du procédé sol-gel	28
II-7-2-7-1-Les avantages du procédé sol-gel.....	28

II-7-2-7-2- Les inconvénients du procédé sol-gel	28
II-7-2-7-3-Les limites du procédé sol gel	29
II-8-Méthodes de caractérisation des couches minces	29
II-8-1-Diffractométrie des rayons X (DRX)	29
II-8-2-Spectroscopie UV-Visible	31
II-8-3-La méthode des deux pointes (coplanaire)	34
II-8-4-La méthode des quatre pointes	35
Chapitre III : Procédures expérimentales , résultats et discussions	36
III-1- Les solutions utilisées dans le dépôt	37
III-1-1 Le précurseur	37
III-1-2-Le solvant.....	38
III-1-3-La source de dopants	38
III-1-4-Le catalyseur.....	39
III-2-Préparation de la solution de dépôt.....	40
III-3- Les substrats	40
III-3-1- Choix des substrats	40
III-3-2- Nettoyage des substrats.....	41
III-4- Dépôt des couches minces	41
III-4.1- Montage expérimentale	41
III-4-2- Traitement thermique	42
III-4-2-1- Le séchage des couches minces	42
III-4-2-2- Recuit des couches minces	43
III-5-Caractérisation des couches minces de TiO ₂ dopée à l'Aluminium.....	45
III-5-1-L'épaisseur des couches minces de TiO ₂ dopées aluminium.....	45
III-5-2- Caractérisation structurale.....	45
III-5-2-1 Taille des grains D.....	48
III-5-2-2-Déformation et densité de dislocations.....	50

III-5-3- caractérisation optique.....	51
III-5-3-1- spectre de transmittance.....	51
III.5.3.2- L'énergie de gap (E_g) et l'énergie d'Urbach (E_{00}).....	52
III-5-4- Caractérisation électrique.....	53
Conclusion générale.....	55
Références bibliographique.....	57
Résumé	63

INTRODUCTION GENERAL

L'étude de la matière sous forme des couches minces est le sujet d'un nombre recherches croissant d'études depuis la seconde moitié du 20^{ème} siècle ; en raison des avancées technologique dans l'élaboration et la caractérisation de ces couches .les matériaux TCO a L'instar le TiO₂ sont de plus en plus utilisées dans le cadre de nouvelles application et occupent une place de plus en plus importante dans notre vie. Ils sont à la base d'une nouvelle révolution scientifique et technologique.

A la comparaison avec autres méthodes d'élaboration. Le procédé sol-gel est une méthode assez moins chère permettant de produire des matériaux oxydes (verres, céramique,...). Les avantages inhérents aux chimies sol-gel en ont fait une méthode très populaire, l'utilisation de réactifs chimiques très purs garantit à son tour la pureté des matériaux synthétisés. La faible viscosité (en général) permet d'obtenir une bonne homogénéité à l'échelle moléculaire .Ces différentes propriétés font du procédé sol-gel une méthode de choix pour l'élaboration de matériaux amorphe ou cristallins. Les réactions sol-gel prennent place à température ambiante. Des traitements thermiques sont généralement effectués après formation de la couche mince pour densifier et pyrolyse les impuretés résiduelles.

Ce travail porte sur l'élaboration et la caractérisation de l'oxyde de titane dopé par l'aluminium (TiO₂ : Al) en couche mince. Le but de ce travail est concerné à l'amélioration des propriétés structurales, optique et électrique des couches minces de TiO₂ au cours du dopage par l'aluminium pour l'application photovoltaïque.

Le manuscrit est composé des trois chapitres et d'une conclusion générale.

Dans le premier chapitre nous avons présentés premièrement l'oxyde de titane ; leurs propriétés et applications, puis on parle de l'aluminium et ses propriétés comme un élément de dopage.

Dans le deuxième chapitre on a fait une recherche bibliographique sur les oxydes transparents conducteurs d'une façon générale et sur les techniques d'élaboration précisément la technique sol-gel (spin-coating). On donne aussi une description des diverses techniques de caractérisation dans ce travail.

Le troisième chapitre st consacre sur la procédure expérimentale de la préparation de la couche, et la discussion et l'interprétation des résultats obtenus.

CHAPITRE I :LE DIOXYDE DE TITANE ET L'ALUMINIUM UN ELEMENT DE DOPAGE

Dans ce chapitre nous présentons le dioxyde de titane (TiO_2) et leurs propriétés et quelques applications. Nous avons également parlé au cours de ce chapitre sur l'aluminium comme un élément de dopage. [1]

I. 1 .le dioxyde de titane

I.1.1. Historique

Depuis leur découverte à partir de l'ilménite en 1791, par William Gregor dans la région des Cornouailles en Grande Bretagne, les composés du titane sont largement employés dans de nombreux domaines (figure). Déjà en 1936 on pouvait lire que le dioxyde de titane “ est de loin le composé du titane le plus important et le plus utile.” Depuis sa première commercialisation en 1923, et grâce à ses propriétés physiques (indice de réfraction et constante diélectrique élevés), sa stabilité chimique et sa biocompatibilité, le dioxyde de titane est impliqué dans une large gamme de procédés industriels. [2]

I.1.2. Détermination

Le dioxyde de titane est un semi-conducteur de type n'ayant des propriétés physico chimiques intéressantes de par sa stabilité chimique, son bas coût et de nombreux autres aspects présentés dans ce qui suit. Il est très stable chimiquement, non volatil, non toxique, ininflammable et il a à la fois un indice de réfraction très élevé et une constante diélectrique très élevée. Il est obtenu à partir du minerai de titane, environ 95% de la quantité de minerai extraite est utilisée pour la production du pigment et seulement 5% pour la préparation du métal. L'oxyde de titane a été le sujet de plusieurs études à cause de ses propriétés optiques et électriques qui dépendent de sa structure cristalline. Les propriétés de TiO_2 dépendent de plusieurs paramètres à savoir la nature de la phase, la microstructure, la cristallinité et la composition chimique. [3]

Le dioxyde de titane a un indice de réfraction particulièrement élevé et son insensibilité à la lumière visible, en raison de sa large bande interdite (3.2 eV) ne lui permet d'absorber que dans le proche ultraviolet. Il présente pour le spectre de la lumière visible un coefficient de diffusion très élevé sans zone d'absorption (figure.I.1) [4]

CHAPITRE I :LE DIOXYDE DE TITANE ET L'ALUMINIUM UN ELEMENT DE DOPAGE

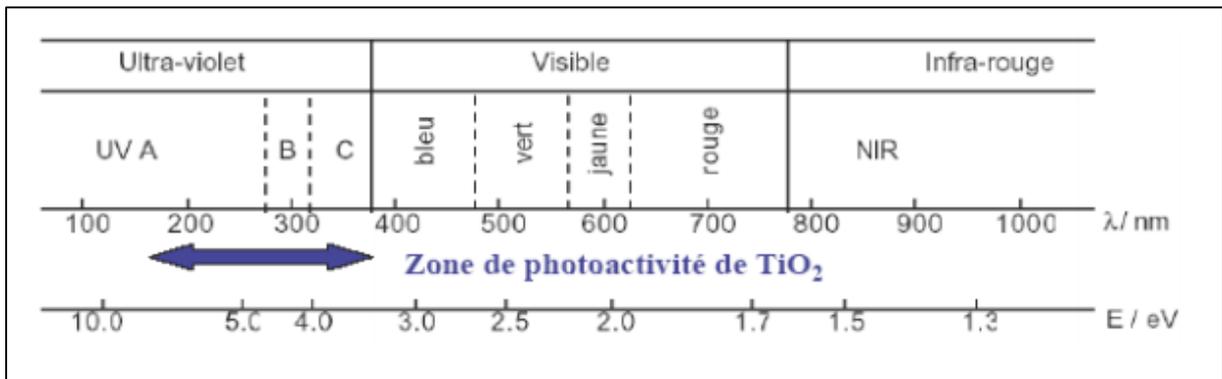


Figure I.1 : Spectre de la lumière avec la zone d'action du TiO₂.

I.1.3. Propriétés de l'oxyde de titane TiO₂ en couche mince

I.1.3.1. Propriétés électroniques de TiO₂

Le TiO₂ peut être considéré soit comme un semi-conducteur de type n à large bande interdite, soit comme un oxyde à band gap étroit. Il possède une bande interdite légèrement Supérieure à 3eV. Dans son état stœchiométrique, les états occupés dérivent principalement des atomes d'oxygène ; les états libres dérivent des atomes de Ti. Une fois réduit, le matériau contient des lacunes d'oxygène [5].

I.1.3.2 Propriétés optiques de TiO₂

A .gap de TiO₂

Le TiO₂ se présente ainsi comme un matériau semi-conducteur avec une large bande interdite (band-gap). Les gaps du Rutile, d'Anatase et de la Brookite ont pour valeur 3 eV, 3,2eV et 3,1 eV respectivement (E_g entre la bande de valence (correspondant à l'orbital O2p)) et la bande de conduction (correspondant au Ti3d orbital)). Ces valeurs de gap donnent lieu à des transitions correspondant à des photons se situant dans le domaine de l'ultraviolet. [6]

B. Indice de réfraction

Les différentes variétés d'oxyde de titane ont un indice de réfraction n élevé dans le visible. Parmi les trois phases cristallines stables, c'est le Rutile qui possède le plus grand indice (n~2,66) plus élevé que celui de la variété anatase (n ~ 2,54). Ceci combiné à un coefficient de diffusion de la lumière visible élevé, font de la phase Rutile un pigment blanc de choix pour l'industrie (peintures, colorant alimentaire ou pharmaceutique...) [7].

CHAPITRE I :LE DIOXYDE DE TITANE ET L'ALUMINIUM UN ELEMENT DE DOPAGE

I.1.3.3. Propriétés électriques

Le dioxyde de titane est un semi-conducteur de type n, les monocristaux de TiO_2 a une résistivité d'environ $10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ à température ambiante, et d'environ $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ à 250°C . Ces valeurs sont similaires à conductivités rapportés pour un monocristal de rutile : à 30°C la conductivité était $5 \times 10^{-14} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ tandis qu'à 260°C elle est diminuée à $3.3 \times 10^{-9} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Par conséquent, le TiO_2 est généralement considéré comme un isolateur à des températures inférieures à 200°C . Il existe un grand nombre d'applications pour les films très isolants de TiO_2 , dont son utilisation comme une "gâche" diélectrique dans des dispositifs MOSFET. Cependant, les propriétés électriques du film de TiO_2 peuvent être modifiées pour devenir très conductrice pour nombreuses applications tel que : humidité et capteurs de gaz [8].

I.1.4. Les différents formes d'oxyde de titane

Actuellement, onze variétés de dioxyde de titane sont répertoriées. Dont sept sont stables à température et à pression ambiante : la hollandite ($\text{TiO}_2(\text{H})$), le $\text{TiO}_2(\text{B})$, la ramsdellite ($\text{TiO}_2(\text{R})$), l'anatase, la brookite, le rutile et la columbite isotype à $\alpha\text{-PbO}_2$ (ou $\text{TiO}_2\text{-II}$, columbite) [2-11]; et quatre qui ne sont stables qu'à haute pression : la baddeleyite ($\text{TiO}_2\text{-III}$), le TiO_2 type OI, le TiO_2 type OII (cotunnite) et le c- TiO_2 (type CaF_2). Seul l'anatase et le rutile jouent un rôle important dans les applications industrielles [9].

I.1.5. Les différentes phases de TiO_2

I.1.5.1. La phase rutile

La structure TiO_2 rutile, dont la maille élémentaire est quadratique (figure I.2), se décrit comme un empilement hexagonal compact d'atomes d'oxygène dont un site octaédrique sur deux est occupé par un ion Ti^{4+} . Dans sa forme stœchiométrique, le réseau de Bravais est tétragonal et contient six atomes par maille. Ses paramètres cristallins sont $a = 0,45937 \text{ nm}$ et $c = 0,29581 \text{ nm}$. C'est la forme la plus dense du dioxyde de titane, stable à hautes températures et hautes pressions. Lorsqu'il est stœchiométrique, le TiO_2 rutile est isolant avec une bande interdite

CHAPITRE I :LE DIOXYDE DE TITANE ET L'ALUMINIUM UN ELEMENT DE DOPAGE

D'environ 3 eV. Cependant, des écarts à la stœchiométrie peuvent être obtenus par recuit à haute température (> 500 °C) sous ultraviolette ou sous atmosphère réductrice et par l'interaction avec un faisceau de particules chargées (électrons ou ions) [9].

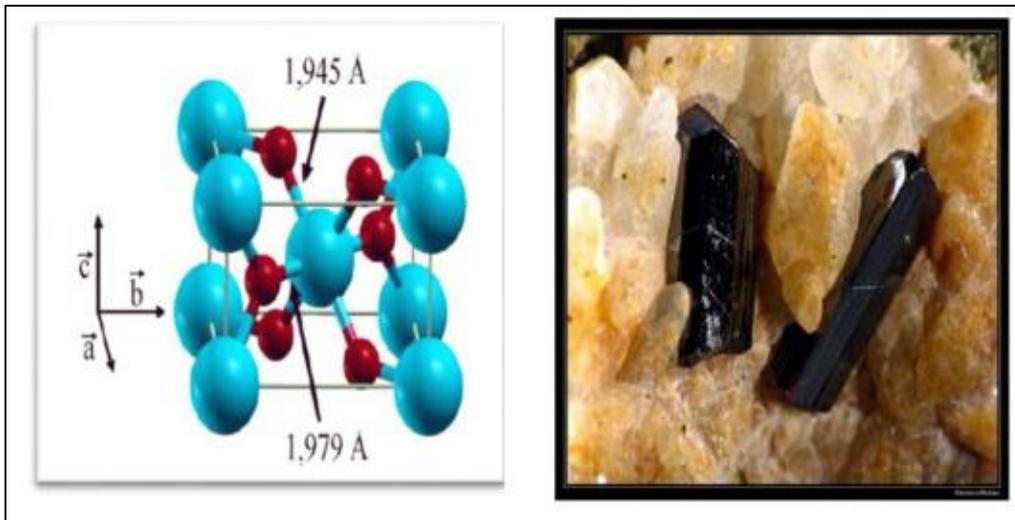


Figure I.2 : (a) Structure de la phase rutile de TiO_2 . (Ti en bleu, O en rouge)

I.1.5.2. La phase anatase

C'est un minéral tétragonal, elle a une densité théorique de 3,893, son indice de réfraction compris entre (2,55-2,75), chauffée au de la de 700 C° elle se transforme en rutile. La structure cristalline de l'anatase est nettement plus complexe que celle du rutile, les octaèdres y ont été « déformés ». La maille d'anatase est représentée sur la Figure II.4 [10].

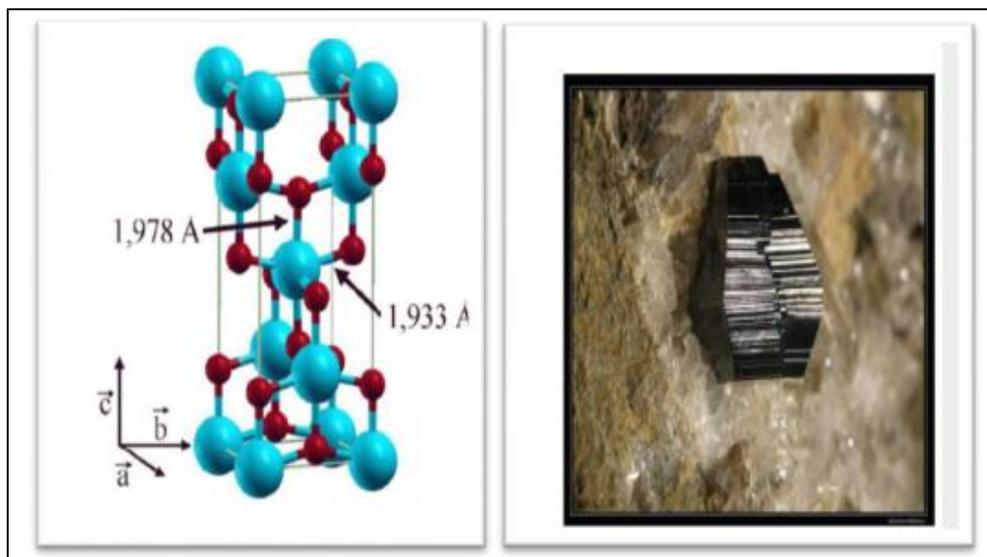


Figure I.3 : Structure de la phase anatase de TiO_2 . (Ti en bleu, O en rouge)

CHAPITRE I :LE DIOXYDE DE TITANE ET L'ALUMINIUM UN ELEMENT DE DOPAGE

L'anatase est également un isolant avec une bande interdite d'environ 3,2 eV [1,3]. Cette phase a été peu étudiée, bien qu'elle intéresse beaucoup de chercheurs, à cause de son utilisation en photo-catalyse et dans la technologie des cellules solaires. Récemment, des monocristaux d'anatase ont été synthétisés, et leurs études ont montrées des propriétés électriques complètement différentes de celles du rutile. Ces observations sont en accord avec l'étude des propriétés électroniques et optiques des films minces d'anatase [11].

I.1.5.3. La phase brookite

La troisième forme cristalline métastable du TiO_2 est la brookite de structure orthorhombique (figure I.5) ; ses paramètres de maille sont : $a = 0,546 \text{ nm}$; $b = 0,918 \text{ nm}$; $c = 0,514 \text{ nm}$ [11]. La phase brookite de TiO_2 est moins symétrique que les phases rutile et anatase ce qui engendre des surfaces plus compliquées ayant une plus grande activité intrinsèque des sites acido-basiques de surface. Récemment certaines études ont examiné le comportement photo catalytique du TiO_2 pure brookite en couches minces préparées par le procédé sol-gel et ont conclu sur une excellente performance photo catalytique pour la dégradation du propanol-2 gazeux [9].

La synthèse de la brookite pure est très difficile à réaliser. La plupart des études portant sur la synthèse du TiO_2 brookite montrent la présence simultanée des phases de brookite et du rutile et/ou de l'anatase. A hautes températures, à partir de $750 \text{ }^\circ\text{C}$, la brookite se transforme en rutile. Elle a une masse volumique $d_m = 4.12 \text{ g/cm}^3$, intermédiaire entre celle de l'anatase ($d_m = 3.89 \text{ g/cm}^3$) et du rutile ($d_m = 4.25 \text{ g/cm}^3$). [11].

CHAPITRE I :LE DIOXYDE DE TITANE ET L'ALUMINIUM UN ELEMENT DE DOPAGE

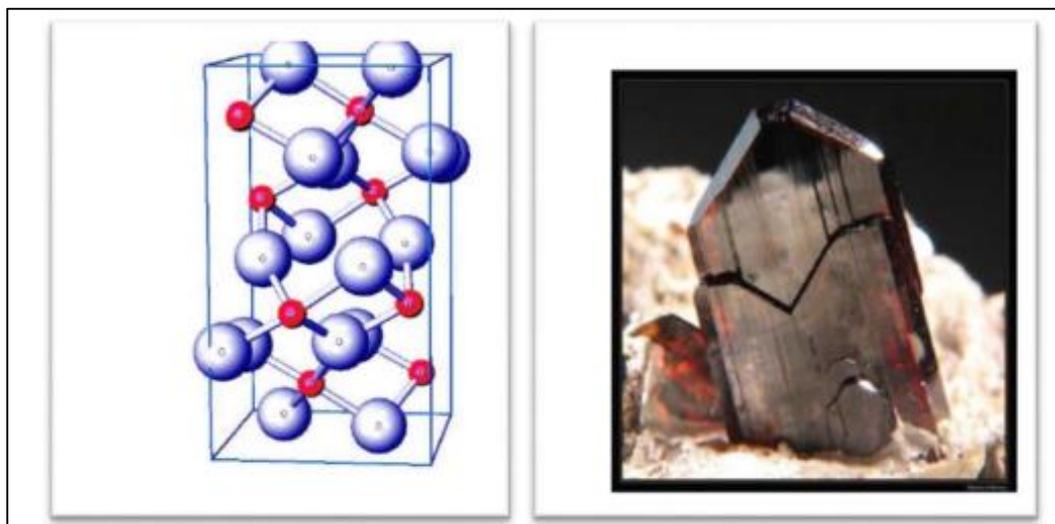


Figure I.4 : Structure de la phase brookite de TiO₂. (Ti en rouge, O en bleu)

propriétés	Anatase	rutile	brook ite
Taille moyenne de cristal	0.14 à 0.17 µm	0.17 à 0.24 µm	/
Couleur	bleu	Bleu à crème	Brun foncé au noir verdâtre
La masse volumique (g.cm ⁻³)	3.84	4.26	4.17
La masse moléculaire relative	79.9	79.9	79.9
dureté (échelles de mohs)	5.5 à 6.0	5.5 à 6.5	5.5 à 6.0
La liaison Ti- O(Å)	1.917	1.959	1.9
La liaison Ti- Ti(Å)	/	2.96	/
La structure	quadratique	quadratique	Orthorhombique
Les paramètres de maille (Å)	a = b = 3.784 C = 9.514	a = b = 4.549 C = 2.959	a = 9.184 b = 5.447 C = 5.145
Densité volumique (Kg/m ³)	3830	4240	4170

Tableau I.1 : Caractéristiques des différentes structures de TiO

CHAPITRE I : LE DIOXYDE DE TITANE ET L'ALUMINIUM UN ELEMENT DE DOPAGE

I.1.6. Diagramme d'équilibre de Ti-O

Le diagramme de phase du système Ti-O décrit par Murray et Wriedt en 1987 (figure I.6), présente un grand nombre d'oxydes différents entre le titane pur et le dioxyde de titane TiO_2 qui est la phase condensée stable la plus riche en oxygène. Le rutile peut exister au-dessous de 1800 °C température, à laquelle le dioxyde de titane devient liquide. Alors que pour des températures au-dessus de 700 °C l'anatase change de forme allotropique et devient rutile. La température de transformation peut être modifiée en ajoutant des impuretés dans le TiO_2 . Par exemple la phase d'anatase disparaît complètement à des températures d'environ 530 °C, 680 °C et 830 °C pour des échantillons de poudre contenant le vanadium, le molybdène et le tungstène respectivement [1].

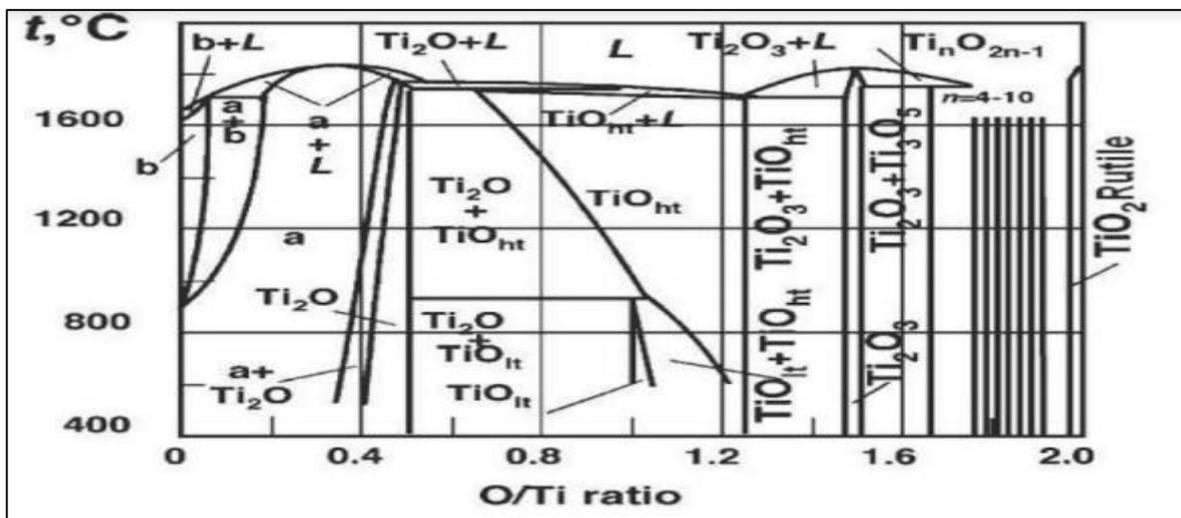


Figure I.5 : Diagramme d'équilibre de Ti-O

I.1.7. Types de défauts et leurs mobilités

Comme tout cristal, le TiO_2 peut être pollué par des impuretés, principalement le calcium. Ce dernier perturbe la reconstruction des surfaces terminales. Cependant ce sont les défauts intrinsèques du TiO_2 qui sont les plus intéressants pour comprendre ses propriétés. Ils se retrouvent aussi bien en surface que dans le volume et sont généralement créés lors d'un chauffage à haute température du cristal ($T > 850\text{K}$) [12].

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

* Atomes d'oxygène : lorsqu'un atome est voisin immédiat d'une lacune d'oxygène, il peut se déplacer sur ce site libre. A son tour, un nouvel atome peut agir de même, et ainsi de suite. La mobilité des atomes d'oxygène peut donc être vue comme une migration des lacunes [13].

CHAPITRE I :LE DIOXYDE DE TITANE ET L'ALUMINIUM UN ELEMENT DE DOPAGE

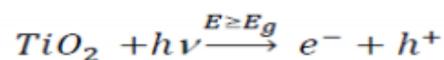
* Atomes de titane : dans le cas de la structure cristallographique rutile, les atomes de titane ont été observés migrant préférentiellement selon la direction [001] sous la forme de Ti interstitiels [5].

I.1.8. Les applications du dioxyde de titane

Comme tous les oxydes de métaux de transitions, le dioxyde de titane présente de nombreuses applications pouvant être classées en quatre catégories relatives à ses propriétés optiques, photo catalytiques, électriques. Etant facilement réductible, le dioxyde de titane occupe une place privilégiée parmi ces oxydes.

I.1.8.1. Photocatalyse hétérogène

La photo catalyse repose sur un processus électronique qui se produit à la surface du catalyseur (TiO_2), il est schématisé d'une façon succincte dans la figure II.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 et cet état excité se traduit par la création de deux espèces très réactives, un électron sur la bande de conduction et un trou sur la bande de valence. Cette étape initiale est représentée par cette réaction :



Toutefois, seule une partie de ces couples sera réellement utilisée dans un processus éventuel 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.

CHAPITRE I :LE DIOXYDE DE TITANE ET L'ALUMINIUM UN ELEMENT DE DOPAGE

* Réaction avec les accepteurs d'électrons et les donneurs d'électrons adsorbés en surface du catalyseur pour former par exemple des radicaux hydroxyles OH.

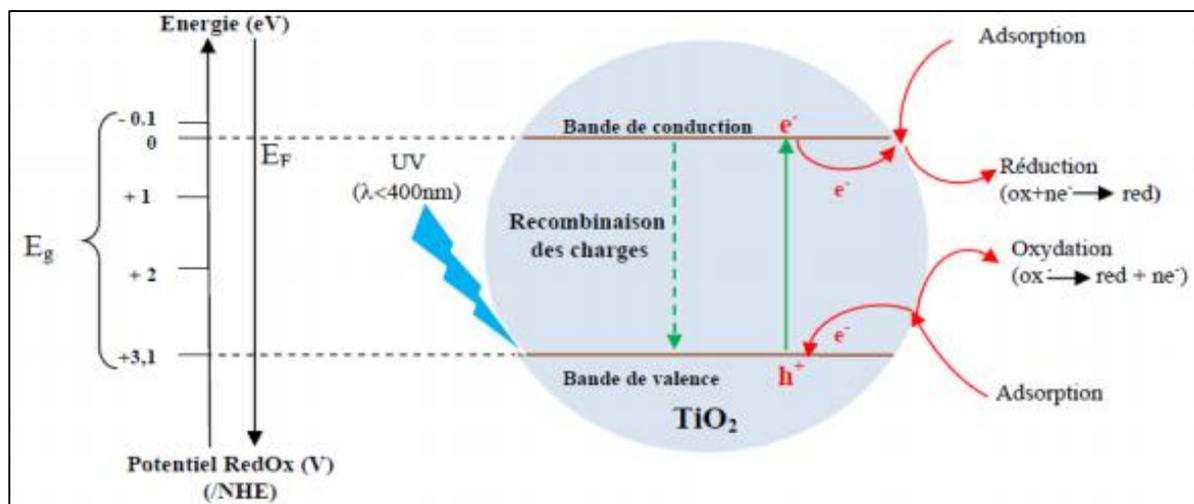


Figure I.6 : Schéma synoptique du processus de photocatalyse sur une particule de TiO_2 .

L'anatase et le rutile, sont connus pour leur activité photocatalytique. Cette activité est due aux propriétés électroniques des deux polymorphes. En effet, l'énergie de la bande interdite de l'anatase (3,23 eV, 384 nm) et du rutile (3,02 eV, 411 nm) et la position de la bande de valence permet la formation de trous énergétiques et une oxydation facile des espèces adsorbées. L'anatase a été identifié comme la variété la plus efficace des deux en photocatalyse. [11]

I.1.8.2. les cellules solaires à colorant

Depuis les travaux de Grätzel en 1980, le domaine des cellules solaires à colorant (DSCs) a attiré un grand intérêt, résultant de leur faible prix de revient, la compatibilité avec l'environnement et la haute efficacité photovoltaïque en comparaison avec les cellules solaires de silicium. L'absorption de la lumière est assurée par une mono-couche de colorant adsorbé chimiquement à la surface du semi-conducteur. Après avoir été excité par l'absorption d'un photon de lumière, un colorant de propriétés bien choisies, généralement un complexe organique[14] ; peut transférer un électron au semi-conducteur (injection). Le champ régnant au sein du matériau permet l'extraction de cet électron. La charge positive est transférée au colorant du médiateur (redox) présent dans la solution dont est remplie la cellule (interception) et est par son intermédiaire acheminée à la contre-électrode. Par ce dernier transfert d'électron, qui voit le

CHAPITRE I : LE DIOXYDE DE TITANE ET L'ALUMINIUM UN ELEMENT DE DOPAGE

Médiateur retourner à l'état réduit, le circuit est bouclé (Fig. I.7). La phase anatase de TiO_2 , dont la structure Nanocristalline, poreuse et la taille de grains la plus petite constitue la meilleure photo-électrode dans les matériaux DSCs, car cette structure possède une surface spécifique importante, ce qui permet d'adsorber une grande quantité du colorant [15].

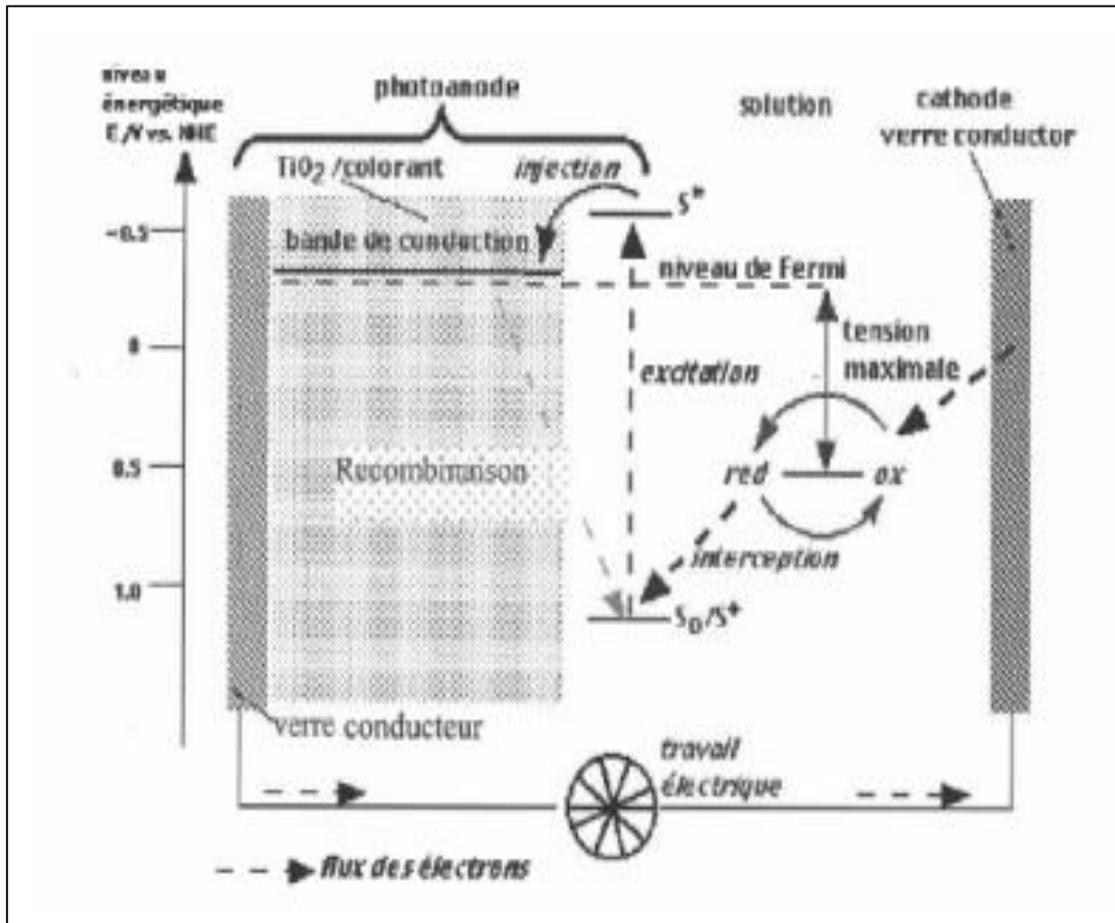


Figure. I.7 : Schéma énergétique de la cellule solaire à colorant

I.1.8.3. Capteur de gaz

La pollution de l'air est un problème qui a besoin de développement de détecteur de gaz surtout dans les pays industriels. Au début des années 60, il y a eu la découverte des oxydes semi-conducteurs qui sont capables de détecter des gaz. Le TiO_2 est un des oxydes semi-conducteurs utilisés pour sa meilleure sensibilité au gaz comme le gaz d'oxygène et particulièrement quand il est dopé avec des impuretés comme le niobium Nb.

Un capteur de gaz est défini comme un composant dont au moins une de ses propriétés physiques change quand il est soumis à un changement d'environnement gazeux. D'une manière générale un capteur est composé de deux éléments principaux : l'élément sensible sur lequel passe la réaction avec l'espace gazeux, et le transducteur, est un dispositif qui permet la conversion de

CHAPITRE I :LE DIOXYDE DE TITANE ET L'ALUMINIUM UN ELEMENT DE DOPAGE

résultat de la réaction entre le gaz et l'élément sensible en un signal qu'on peut mesurer facilement. Le principe de la détection repose sur la variation de la conductivité électrique d'un oxyde métallique quand celui-ci est mis en contact avec un nouvel environnement gazeux [16].

I.1.9. Aluminium

L'Aluminium est un métal blanc gris appartenant à la famille du Bore du groupe 13 du tableau périodique. L'Al élémentaire est un métal léger de densité $2,70 \text{ g.cm}^{-3}$, de numéro atomique 13 et de masse atomique 27 g/mol . Il a une configuration électronique $ns^2 npl$ de sa couche périphérique montrant qu'il possède trois électrons et leur perte donne naissance au cation Al^{3+} . Le degré d'oxydation (+III) est le seul que possède l'Al en solution (Atkins et Jones, 1998). Cette valence Al^{3+} est la seule valence la plus souvent rencontrée dans l'environnement et plus précisément dans les systèmes aqueux. Al^{3+} est considéré comme un petit ion dont le rayon ionique effectif pour une coordination 6 est de $0,5 \text{ \AA}$ (Martin, 1991). Au contact d'un acide fort, des ions Al^{3+} peuvent se détacher pour être libérés en solution (Reich! ,2002). À cause de son petit rayon ionique et son potentiel d'oxydation élevé ($+1,706 \text{ V}$), l'Al attire fortement les anions (Martin, 1991) [17].

I.1.10. Dopage de semi-conducteur

Le dopage des semi-conducteurs est un élément clef pour la fabrication des composants électroniques. En effet, un semi-conducteur pur (intrinsèque) est quasiment un isolant à la température ambiante, avec une bande de valence presque entièrement pleine, et une bande de conduction presque entièrement vide. A titre d'exemple, la densité intrinsèque de porteurs libres dans le silicium est seulement de l'ordre de 10^{10} cm^{-3} à 300 K . Les propriétés électroniques intéressantes sont donc liées à la possibilité de "doper" le matériau par l'introduction d'impuretés adéquates (les dopants) permettant d'introduire des porteurs libres. En fait, le fonctionnement de l'ensemble des composants électroniques actifs repose en grande partie, si ce n'est en totalité, sur la possibilité de former des jonctions P/N. C'est à dire de mettre en contact des zones dopées avec un accepteur (impureté ayant un déficit d'électrons par rapport à la matrice, entraînant une conduction par "trous" dans la bande de valence) et des zones dopées avec un donneur (impureté ayant un excès d'électrons par rapport à la matrice, entraînant une conduction par "électrons libres" dans la bande de conduction). Dans le silicium (élément de la colonne IV de la classification périodique), les donneurs sont les éléments de la colonne V (les plus utilisés étant le phosphore et l'arsenic), tandis que les accepteurs sont les éléments de la colonne III (le plus utilisé étant le bore). [18].

I.1.11.Dopage du dioxyde de titane

La réponse optique d'un matériau est déterminée par sa structure électronique, elle-même entièrement liée à la structure cristallographique, la composition chimique (du volume et de la surface) ainsi qu'à la dimension du matériau en question (confinement pour les dimensions nanométriques). Le dopage cationique (remplacement de l'ion Ti^{4+}) ou anionique (remplacement de l'ion O^{2-}) peut modifier les propriétés optiques du TiO_2 . Dans ce cas il est souhaitable de conserver la structure cristallographique initiale pour préserver les propriétés photocatalytiques du TiO_2 . Du fait du rayon ionique et de la charge de l'anion O^{2-} , il est plus facile de substituer le cation Ti^{4+} avec d'autres métaux de transition.

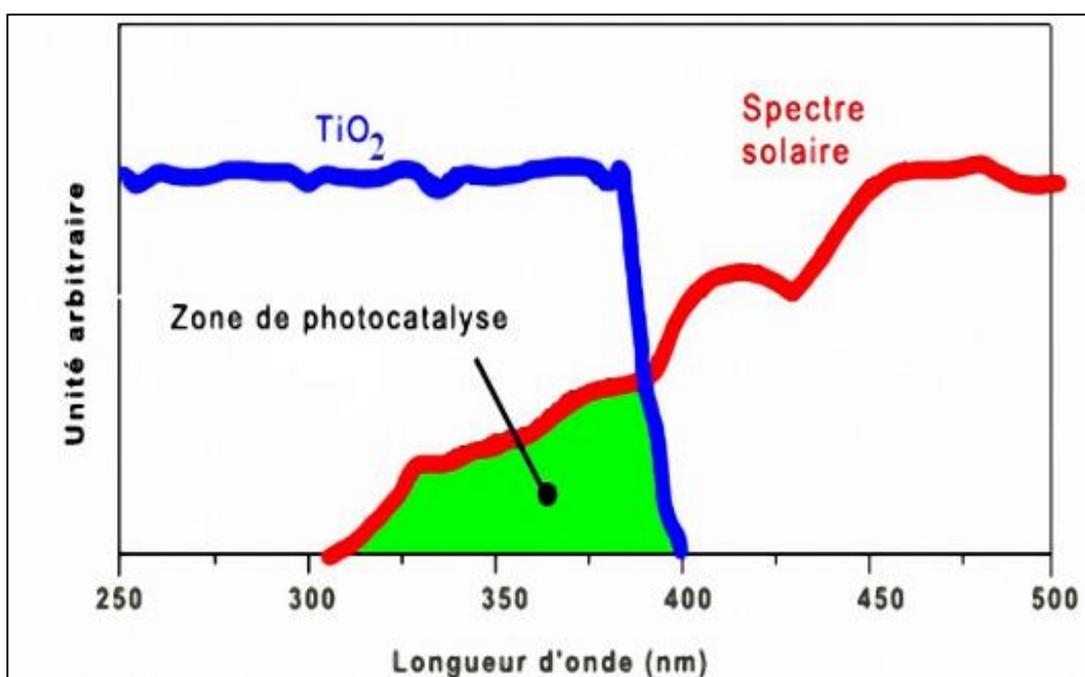


Figure I.8 : longueur d'onde (nm)

I.1.11.1.Dopage cationique

Différents métaux ont été employés pour doper le TiO_2 par des méthodes de chimie en voie humide [19], de traitements à haute température, ou d'implantation d'ions [20]. D'après la littérature, on peut citer des dopages avec les ions métalliques V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zr, Sn, W,... les lanthanides La, Ce, Nd,... [21] ou encore avec les alcalins Li, Na, K. Selon le pourcentage de cations substitués, plusieurs propriétés vont être modifiées : la photo réactivité et le taux de recombinaison des charges, la stabilité thermique, la taille des cristaux, la cristallinité, ou encore la concentration de défauts de surface. La structure électronique s'en trouve donc modifiée via la densité d'états. Des calculs de bandes basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

CHAPITRE I :LE DIOXYDE DE TITANE ET L'ALUMINIUM UN ELEMENT DE DOPAGE

ont montré la formation d'un niveau électronique occupé dans la bande interdite du TiO_2 dont la position varie selon le dopant et sa concentration. [22]

I.1.11.2. Dopage anionique

C'est au début des années 1990 que le premier rapport sur le dopage anionique a été réalisé par Sato et al. En utilisant de l'azote. Il a fallu attendre les travaux d'Asahi et al. En 2001, qui a rapporté l'activité photo catalytique dans le visible suite au dopage à l'azote ; cette étude a stimulé la recherche afin de produire une seconde génération de TiO_2 , qui soit à la fois active dans l'UV, et encore plus dans la région du visible ; l'engouement des scientifiques pour ce challenge se traduit par le nombre de publications croissant sur ce type de dopage. Les chercheurs en photo catalyse hétérogène considèrent que le dopage anionique est un prélude à une nouvelle génération de nanomatériaux photo catalytiques actifs sous rayonnement 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. [23].

CHAPITRE II : LES OTCS, LES TECHNIQUES D'ELABORATION ET CARACTERISATION D'UNE COUCHE MINCE

II.1. Introduction

Les semi-conducteurs transparents sont des oxydes qui, en plus d'être transparents, peuvent devenir conducteurs (de type n) s'ils possèdent un excès d'électrons dans leur réseau.

Cet excès d'électrons peut être créé soit par des défauts de structure induisant à un déséquilibre dans la stœchiométrie de l'oxyde, soit par un dopage approprié. On appelle ces oxydes des Oxydes Transparents Conducteurs (OTC) ou Transparent Conductive Oxide (TCO). Les OTC les plus connus sont les oxydes d'indium, de cadmium, d'étain, de zinc, de gallium et on a aussi les oxydes de titane TiO_2 .

L'oxyde de titane est un matériau chimiquement stable, non toxique et biocompatible que l'on retrouve dans de nombreuses applications car il possède plusieurs propriétés intéressantes [24]. Dans ce qui suit dans ce chapitre ; nous donnerons une présentation d'oxydes transparents conducteurs puis une étude bibliographique sur le dioxyde de titane.

II.2. Les oxydes transparents et conducteurs (OTC)

Un OTC est un semi-conducteur à large gap, qui est à la fois, transparent dans le domaine des ondes électromagnétiques visibles, et conducteur grâce à sa concentration de porteurs libres relativement élevée. En fait, il existe des semi-conducteurs théoriquement transparents dans le domaine visible, ce sont les oxydes ayant un gap supérieurs à 3.1 eV, ce qui correspond à une longueur d'onde de 400 nm. Dans ce cas, les photons du spectre visible avec des énergies entre 2 eV et 3.1 eV [400 nm-620 nm] ne peuvent pas exciter les électrons de la BV vers la BC, d'où ils sont transmis à travers le semi-conducteur. La conduction des OTCs est reliée à des niveaux d'énergie d'impuretés, qui résultent soit des défauts dans le matériau soit du dopage extrinsèque, situé proche de la BC (donneur d'électrons) pour un OTC de type-n ou de la BV (accepteur d'électrons) pour un OTC de type-p. Ainsi, un photon peut avoir suffisamment d'énergie pour exciter les électrons du niveau donneur vers la BC ou de la BV vers le niveau accepteur ; la Figure (II.1) illustre cette situation ci-après.

Les oxydes métalliques sont en général des semi-conducteurs à grand gap. Ils peuvent être symbolisés par MO_n (avec M désigne l'atome de métal et O un atome d'oxygène) [26].

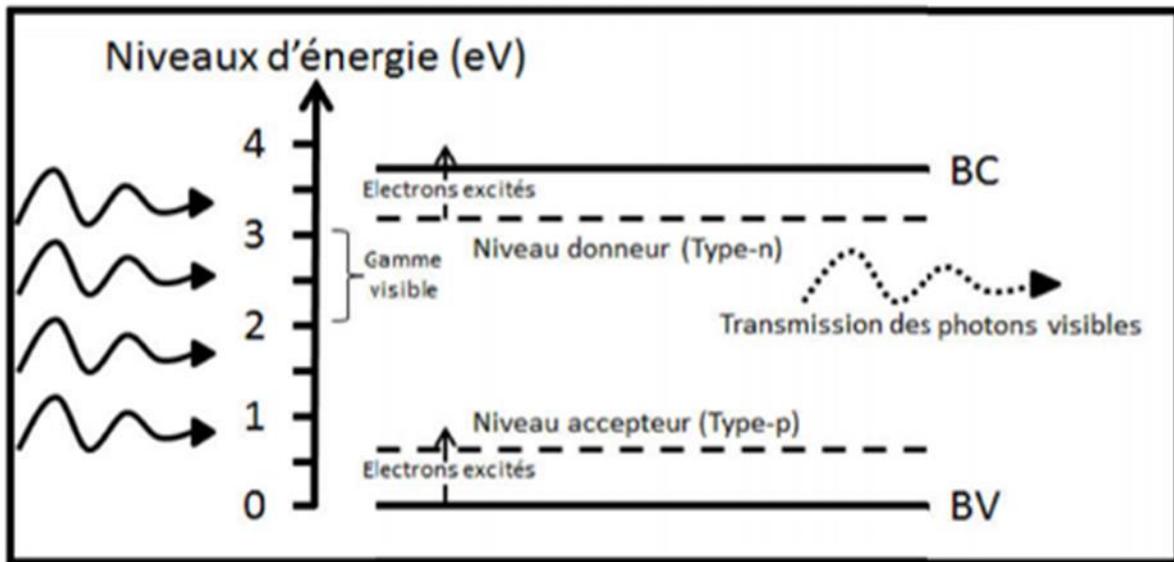


Figure II-1: gap optique d'un OTC.

II.3. Propriétés des oxydes transparents conducteurs

Si les OTC font l'objet de nombreuses recherches, c'est parce que d'une manière générale, les matériaux à la fois transparents et conducteurs sont rares. Les matériaux conducteurs connus ont tendance à être opaques (métaux, graphite...), tandis que les matériaux transparents courants sont isolants (verre, certains plastiques, céramiques transparentes telles que $MgAl_2O_4$...). Par ailleurs, dans le cas présent, puisque nous souhaitons à terme fabriquer des jonctions p-n transparentes, nous devons nous restreindre aux matériaux semi-conducteurs. En effet, les métaux en couches très fines (quelques nm maximum), ou encore les hétéro structures telles que les nano fils d'argent, peuvent potentiellement convenir pour des applications en tant qu'électrodes transparentes mais ne permettent pas de construire des jonctions p-n. C'est pourquoi nous nous intéressons ici aux céramiques semi-conductrices. Parmi celles-ci, nous nous focalisons sur les oxydes, plus facile à obtenir du fait de l'abondance terrestre et de la réactivité de l'oxygène. [27].

II.4. Définition d'une couche mince

Par principe, une couche mince d'un matériau donné est la matière déposée sur un support que l'on appelle substrat, l'une des dimensions (épaisseur) de ce dépôt a été fortement réduite. C'est cette quasi-bi dimensionnalité qui donne la première caractéristique de la couche mince. Par conséquent l'effet des interfaces joué à un rôle non négligeable sur les propriétés physiques du matériau. Le but de la couche mince est de donner des propriétés particulières à la surface de la pièce [28].

CHAPITRE II : LES OTCS, LES TECHNIQUES D'ELABORATION ET CARACTERISATION D'UNE COUCHE MINCE

II.5. Bref historique sur l'application des couches minces

Les couches minces sont utilisées depuis des centaines d'année dans des domaines d'applications variés que l'optique avec les couches réfléchissantes et antireflets, le domaine électrique avec les couches conductrices métalliques, la mécanique avec les couches abrasives ou résistantes à l'usure et la chimie avec les couches protectrices. Les couches minces ont connu un essor industriel important au milieu du 20^{ème} siècle, majoritairement dans les applications optiques, électroniques. Aujourd'hui, les couches minces sont utilisées dans une logique de miniaturisation des composants dans de nombreux domaines tels que l'électronique, l'optique, la photonique, le magnétisme dans ses applications pour les capteurs, les micro-actionneurs ou encore l'enregistrement magnétique (stockage).

II.6. Les différentes techniques de dépôt des couches minces

Il existe nombreuses techniques de dépôt des couches minces qui sont réparties en méthodes chimiques et méthodes physiques. Les méthodes chimiques se scindent en deux avec les dépôts en solution et les dépôts en phase vapeur. Pour les méthodes physiques, on retrouve les techniques de dépôts classiques comme la pulvérisation sous toutes ses formes, l'évaporation, l'ablation laser. La figure II.2 résumé le classement de toutes ces méthodes [29].

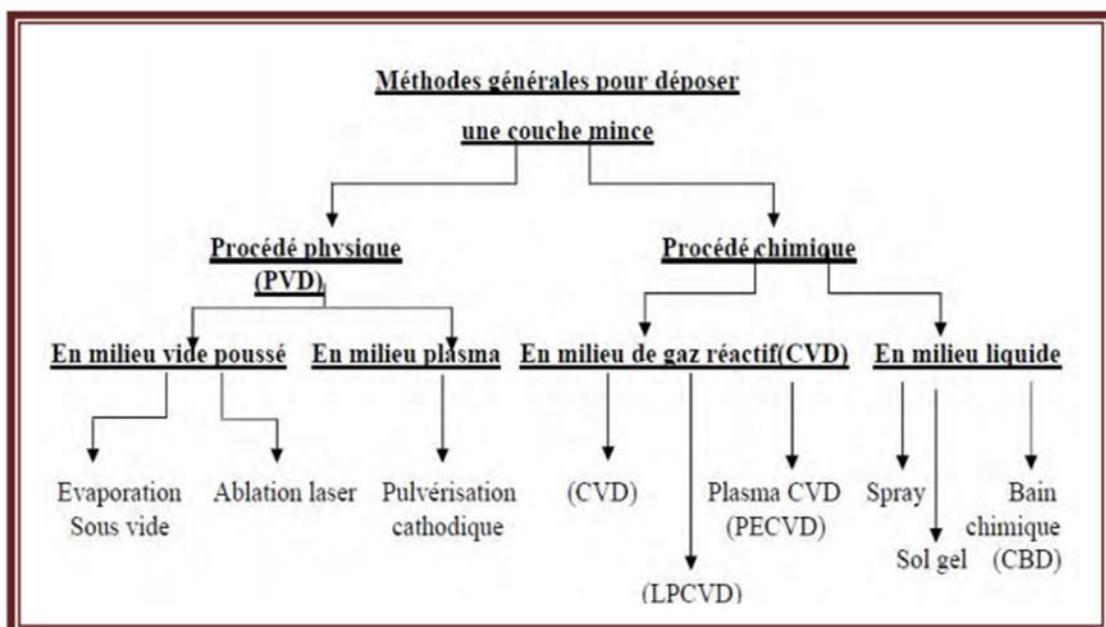


Figure II.2 : Présentation des principaux procédés de dépôt des couches minces.

II.7.Methode sol-gel

II.7.1.Introduction

De nos jours, les procédés de synthèse par la voie sol-gel désignent un nouveau type d'élaboration de matériaux en solution à partir de précurseurs moléculaires. Plus précisément, on appelle procédé sol-gel tout procédé qui permet d'élaborer un solide à partir d'une solution en utilisant un sol ou bien un gel dans l'étape intermédiaire. Cette méthode permet l'élaboration par exemple d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (monolithes, films minces, fibres, poudres). Cette grande diversité, tant de matériaux que de mise en forme, a rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques. Le principe de base du procédé sol-gel (correspondant à l'abréviation de «solution-gélification») est le suivant : une solution à base de précurseurs en phase liquide, se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques de type polymérisation à température ambiante [26].

II.7.2.Sol-gel

Le procédé sol-gel, correspondant à l'abréviation « solution-gélification » le procédé sol-gel est l'un des voies chimiques de préparation des matériaux de type oxyde métallique tels que les céramiques et les verres. Il consiste tout d'abord en la mise au point d'une suspension stable (SOL) à partir de précurseurs chimiques en solution. Ces " sols " vont évoluer au cours de l'étape de gélification par suite d'interactions entre les espèces en suspension et le solvant, pour donner naissance à un réseau solide tridimensionnel expansé au travers du milieu liquide. Le système est alors dans l'état " GEL ". Ces gels dits " humides" sont ensuite transformés en matière sèche amorphe par évacuation des solvants (on obtient alors un aérogel) ou par simple évaporation sous pression atmosphérique (xérogel) [30].

Il existe deux voies de synthèses sol-gel:

a- Voie inorganique ou colloïdale

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

CHAPITRE II : LES OTCS, LES TECHNIQUES D'ELABORATION ET CARACTERISATION D'UNE COUCHE MINCE

b- Voie métallo-organique ou polymérique

Obtenue à partir d'alkoxydes métalliques dans des solutions organiques. Cette voie est relativement coûteuse mais permet un contrôle assez facile de la granulométrie [1].

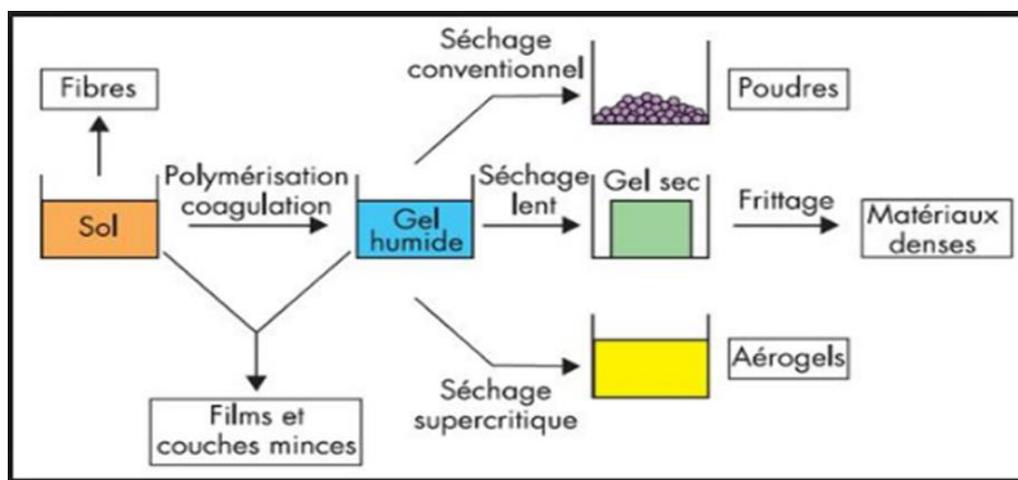


Figure II.3: Principales étapes de synthèse d'un matériau par la voie sol-gel.

II.7.2.1. Les précurseurs

Les précurseurs les plus couramment utilisés pour la fabrication d'oxydes par voie sol-gel sont des organométalliques hydrolysables, appelés alkoxydes et notés $M(OR)_x$ (M: métal, OR: groupe alkoxy). D'autres précurseurs tels que les nitrates et les chlorures hydratés sont aussi très utilisés. Le tableau suivant donne une vision des précurseurs généralement employés pour l'élaboration de couches minces dopées avec les terres rares.

Élément	Nom usuel	Formule
Silicium	Tétraéthoxysilane (TEOS)	$Si(OC_2H_5)_4$
Germanium	Tétraéthoxyde de germanium (TEOG)	$Ge(OC_2H_5)_4$
Titane	Isopropoxyde de titane (TIPT) ou Tétraisopropyl orthotitanate (TPOT)	$Ti(OC_3H_7)_4$
Aluminium	Butoxyde d'aluminium Nitrate d'aluminium hydraté	$Al(OC_4H_9)_3$ $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$
Terre Rare	Nitrate de terre rare hydraté Chlorure de terre rare	$La(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ $LaCl_3$

Figure II.4 : Précurseurs généralement employés pour l'élaboration de couches minces dopées Terre rare.

CHAPITRE II : LES OTCS, LES TECHNIQUES D'ELABORATION ET CARACTERISATION D'UNE COUCHE MINCE

II.7.2.3. Les mécanismes réactifs et non réactifs

La réactivité des précurseurs est due aux groupements alkoxy électroattracteurs qui renforcent le caractère électrophile du métal. Dans le cas des métaux de transition, la réactivité est aussi due aux instaurations de coordinance. Le mécanisme chimique de transformation se décompose en deux étapes :

- ✓ L'hydrolyse qui correspond à la réaction d'activation.
- ✓ La polymérisation qui est l'étape de croissance des chaînes.

II.7.2.3.1. L'hydrolyse

L'hydrolyse est définie par l'équation-bilan suivante :



Elle débute dès l'ajout d'eau ou d'un mélange eau/alcool dans la solution, par une substitution nucléophile (étape 1) sur l'atome de silicium avec transfert de proton (étape 2) et départ du groupe partant (étape 3), (figure II.5).

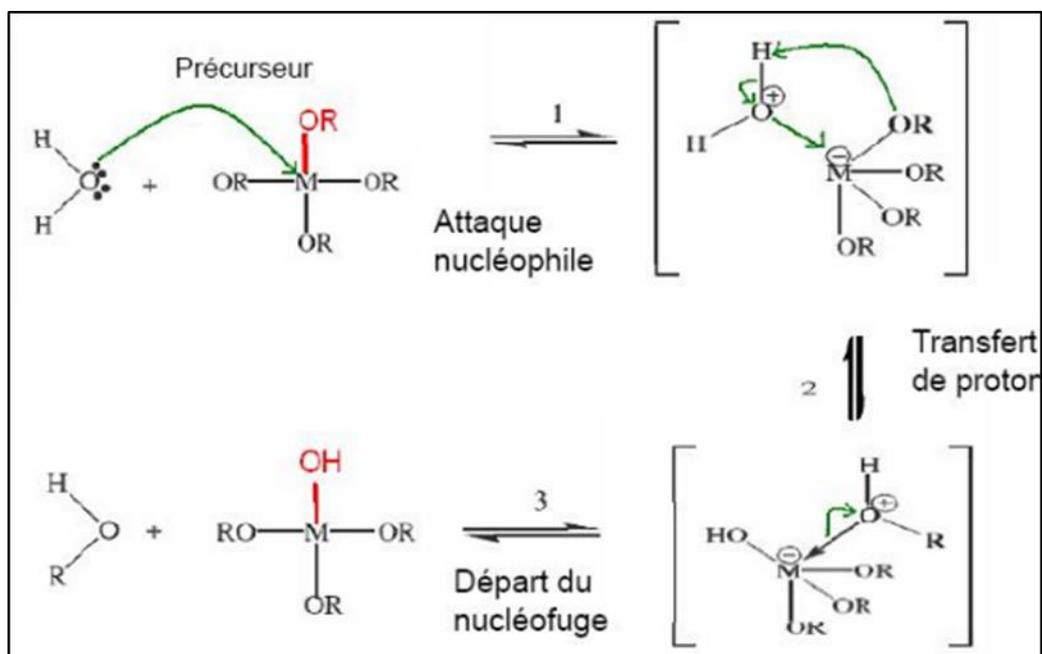


Figure II.5: Mécanisme d'hydrolyse des alkoxydes métalliques $M(OR)_n$

CHAPITRE II : LES OTCS, LES TECHNIQUES D'ELABORATION ET CARACTERISATION D'UNE COUCHE MINCE

II.7.2.3.2. La polymérisation

La polymérisation commence souvent avant que l'hydrolyse ne soit complètement achevée. Le phénomène est complexe car quatre mécanismes (l'alcoxolation, l'oxolation, l'alcoolation, et l'olation) peuvent être en concurrence pour la polymérisation. L'importance relative de chacun des mécanismes dépend des conditions expérimentales.

II.7.2.4. La polycondensation

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

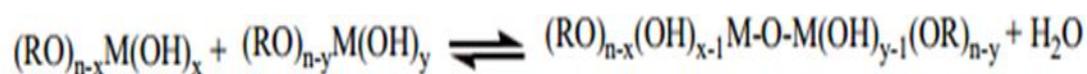
II.7.2.4.1. L'alcoxolation

Cette réaction se produit entre deux alkoxydes métalliques dont l'un seulement a été partiellement hydrolysé :



II.7.2.4.2. L'oxolation

Ce mécanisme se produit entre deux alkoxydes partiellement hydrolysés [9] :



II.7.2.5. Formation du gel

II.7.2.5.1. La gélification

Le point de gélification correspond au moment où la polymérisation est suffisamment avancée pour que le sol devienne un gel. Il s'établit alors des liaisons entre les particules du sol de façon à former un réseau tridimensionnel solide. Mais la gélification est très différente de la solidification classique d'un liquide puisque la structure solide reste extrêmement ouverte et imprégnée par la partie liquide restante du sol. La théorie thermodynamique de la gélification développée par Florey et Stock Mayer (théorie classique) montre que les réactions de condensation des monomères produisent des chaînes de polymères de longueur infinie. Ces chaînes sont limitées uniquement par la taille du réacteur où est effectuée la réaction, lorsque le degré d'avancement de

CHAPITRE II : LES OTCS, LES TECHNIQUES D'ELABORATION ET CARACTERISATION D'UNE COUCHE MINCE

la réaction atteint une valeur critique. Cet état critique très précis où se forme un polymère de dimension infinie, comparée à l'échelle moléculaire, définit le point de gélification. A ce stade, le produit résultant de la condensation polymérique se transforme brutalement d'un fluide visqueux en un solide doué d'élasticité. La figure II.6 représente l'évolution de la viscosité et du module d'élasticité en fonction du temps.

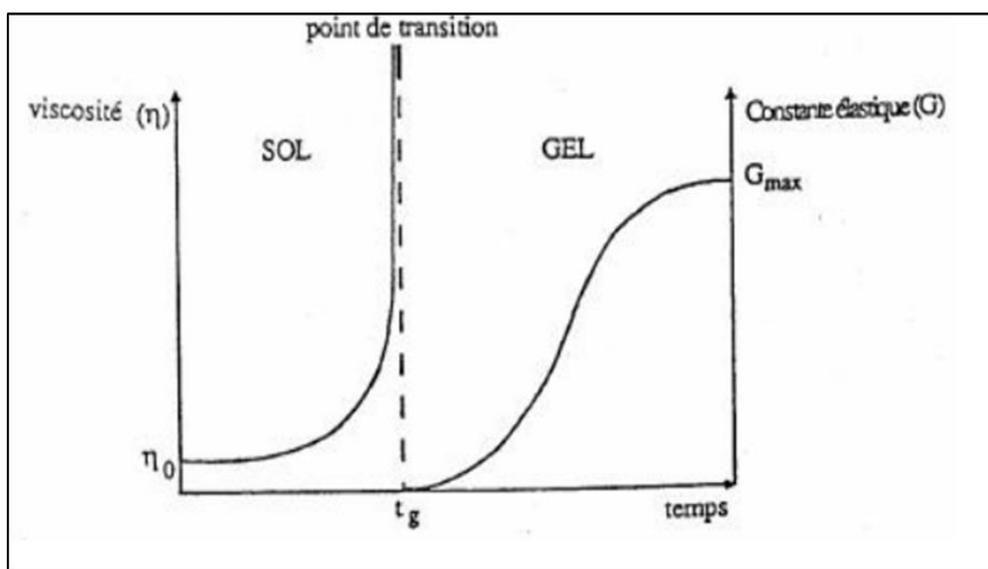


Figure II-6 : Evolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel ; t_g correspond au temps au bout duquel la transition sol-gel est atteinte

II.7.2.5.2. La synérèse

Tant que le gel n'est pas sec, les réactions d'hydrolyse et de condensation se poursuivent. Au cours de la gélification, l'expulsion hors des pores des sous-produits des réactions d'hydrolyse et de condensation entraîne une expansion du gel, c'est-à-dire un accroissement de son volume. Puis le gel commence à se contracter du fait de l'avancement des réactions de polycondensation, c'est la synérèse. Cette contraction se poursuit ensuite pendant le séchage des gels. D'une part, le solvant résiduel et les sous-produits de réaction (eau et alcools) s'évaporent, ce qui induit des forces capillaires importantes. D'autre part, les réactions de condensation se poursuivent bien après la gélification. Il reste en effet de nombreux groupements hydroxyle $-OH$ pendants qui peuvent encore se condenser entre eux. Dans le cas des couches minces, les étapes de gélification et de synérèse sont si rapides qu'elles ne peuvent être distinguées [31].

II.7.2.6.Méthodes de dépôt des couches minces par voie sol-gel

II.7.2.6.1.Dépôt en couches minces

La voie sol-gel permet l'élaboration de couches possédant une épaisseur comprise entre quelques nm et μm . Plusieurs techniques ont été développées pour le dépôt de couches minces sur un substrat donné. Le choix de la technique dépend des caractéristiques du substrat tel que sa géométrie ou sa taille ainsi que les propriétés géométriques qu'on veut donner à la couche mince. Nous allons passer en revue les plus couramment utilisées :

II.7.2.6.2.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 phases essentielles :

- ✓ Le dépôt de la solution sur le substrat.
- ✓ L'accélération : c'est le début de la rotation, cette étape provoque l'écoulement du liquide vers l'extérieur du substrat.
- ✓ La rotation uniforme : cette phase permet l'éjection de l'excès du sol sous forme de gouttelettes et la diminution de l'épaisseur de la couche de façon uniforme.
- ✓ L'évaporation : durant cette étape, le substrat tourne toujours à une vitesse constante et l'évaporation des solvants les plus volatils est dominante ce qui diminue l'épaisseur du couche déposé.

Ces 4 étapes de dépôt d'une couche mince sont schématisées sur la figure II.7

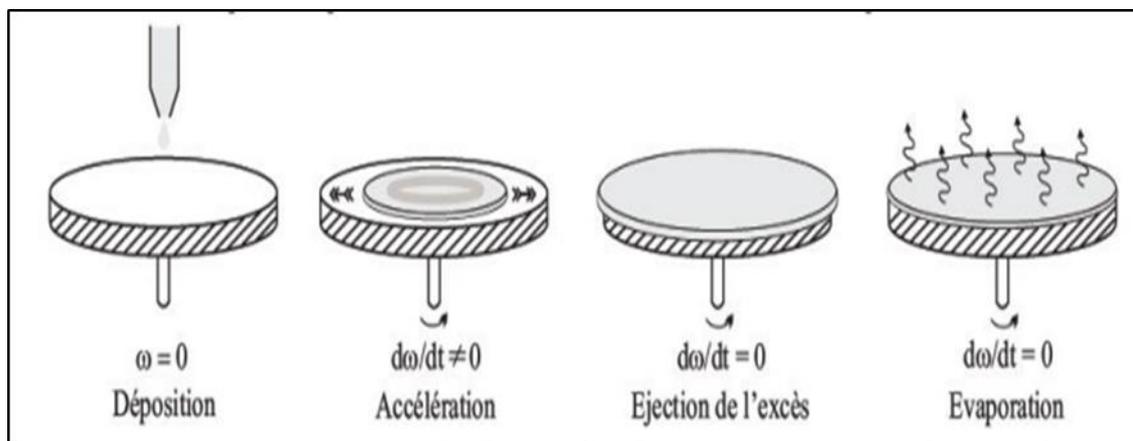


Figure II-7 : Les 4 étapes de dépôt par la technique spin-coating. ω est la vitesse de la rotation du substrat.

CHAPITRE II : LES OTCS, LES TECHNIQUES D'ELABORATION ET CARACTERISATION D'UNE COUCHE MINCE

Cette technique a l'avantage d'être facilement mise en œuvre. Elle permet également la réalisation des couches d'excellente qualité sur des substrats plans de dimensions de l'ordre de quelques cm^2 [32].

II.7.2.6.3. Trempage-retrait « Dip-coating »

Son principe est illustré sur la figure II.8, 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 [9].

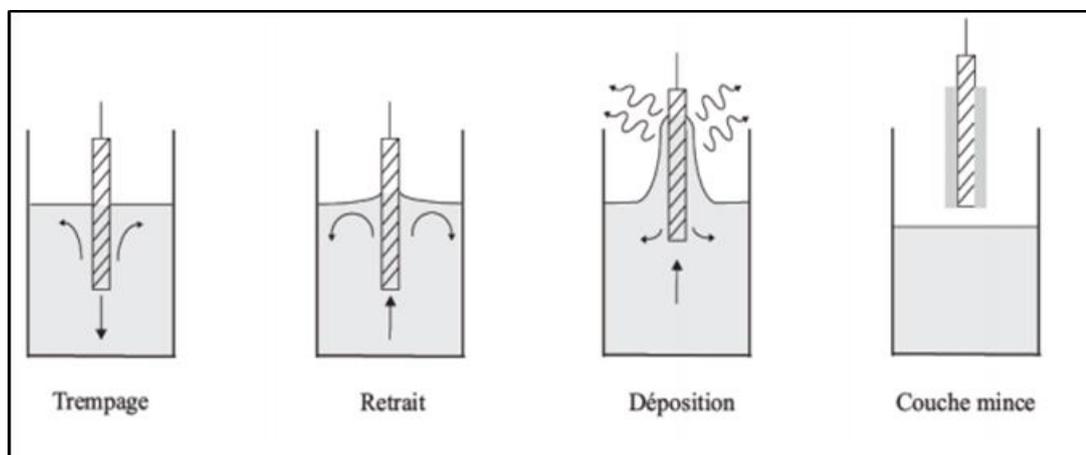


Figure II.8 : Les différentes étapes de la technique dip-coating (trempage-retrait)

II.7.2.7. Les avantages et les inconvénients et Les limites du procédé sol-gel

II.7.2.7.1. Les avantages du procédé sol-gel

- Faible coût énergétique : les gels secs peuvent être vitrifiés à une plus basse température que celle utilisée dans l'industrie pour les matières premières conventionnelles.
- Grande pureté et meilleure homogénéité du matériau.
- Dépôt de couches minces sur les deux faces du support en une seule opération [33].

II.7.2.7.2. Les inconvénients du procédé sol-gel

- Coût des précurseurs alkoxydes élevé.
- Maîtrise délicate du procédé et temps de processus longs.
- L'inconvénient majeur est la 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

CHAPITRE II : LES OTCS, LES TECHNIQUES D'ELABORATION ET CARACTERISATION D'UNE COUCHE MINCE

subissent toutes des séchages successifs ce qui augmente les risques de court-circuit lors des tests électriques [10].

II.7.2.7.3. Les limites du procédé sol gel

- Coût des précurseurs alkoxydes élevé.
- Maîtrise délicate du procédé et temps de processus longs.
- Manipulation d'une quantité importante de solvants.
- L'inconvénient majeur est la 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 ce qui augmente les risques de court-circuit lors des tests électriques [34].

II-8-Méthodes de caractérisation des couches minces

II-8-1-Diffractométrie des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est la technique essentielle utilisée dans l'étude cristallographique des solides ayant des structures ordonnées (cristaux) provoquent un phénomène discontinu (contrairement aux gaz, aux liquides et aux solides amorphes dont le comportement vis-à-vis des rayons X donne lieu à un phénomène de diffusion continue) en ne renvoyant le faisceau X incident que dans certaines directions privilégiées. Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique est dirigé sur un matériau poly-cristallin, il est en partie réfléchi par les plans atomiques de certains cristaux. Pour que la diffraction du photon X soit mesurée, l'incidence du faisceau par rapport aux plans atomiques doit avoir lieu sous un angle particulier. Il faut en effet que les ondes réfléchies soient en phase de sorte à l'interférer de manière constructive pour ensuite être mesurées par le détecteur, comme il est illustré à la Figure II.9

CHAPITRE II : LES OTCS, LES TECHNIQUES D'ELABORATION ET CARACTERISATION D'UNE COUCHE MINCE

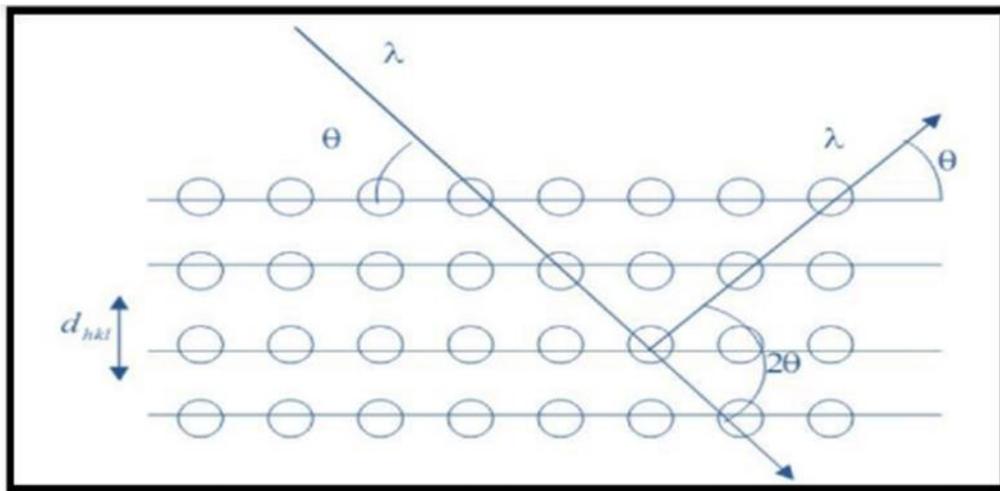


Figure II-9 : Famille de plans cristallins en condition de Bragg.

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

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \dots \dots \dots \text{II.1}$$

Où :

d_{hkl} : la distance inter-réticulaire séparant les plans définis par les indices de Miller (h, k, l) exprimé en (Å°).

θ : l'angle d'incidence et donc de réflexion par rapport à les plans (hkl) exprimé en degrés.

λ : la longueur d'onde des photons X exprimé en (Å°) [11].

L'étude du spectre de DRX permet de remonter à un grand nombre d'informations sur les caractéristiques structurales et microstructurales de l'échantillon telles que les structures cristallines, la taille des cristallites, les taux de défauts.

a-Détermination de La taille des gains

Les expériences de diffraction des rayons X fournissent une liste de pics (ou raies) de diffraction, chaque pic correspond à une famille de plans réticulaire d'indice (hkl). L'identification de la phase et de ces paramètres de maille est ensuite réalisée par comparaison avec les bases de données existantes sur les matériaux. Le calcul de la taille des grains se fait grâce à la méthode de Scherrer basée sur l'élargissement des pics de diffraction lié à la taille des cristallites.

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \dots \dots \dots \text{II.2}$$

D: La taille moyenne des cristallites.

CHAPITRE II : LES OTCS, LES TECHNIQUES D'ELABORATION ET CARACTERISATION D'UNE COUCHE MINCE

λ : Longueur d'onde des rayons X.

β : Représente la largeur à mi-hauteur du pic (FWHM).

θ : L'angle du pic de diffraction mesuré (rad).

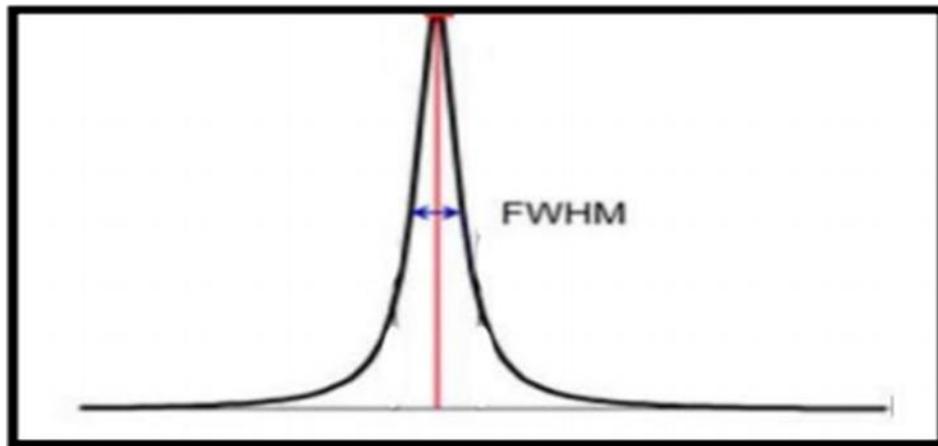


Figure II-10 : Illustration de la largeur des pics FWHM

A partir de la taille de grain on peut calculer la densité de dislocation δ en utilisant la relation suivante :

$$\delta = \frac{1}{D^2} \dots\dots\dots \text{II.3}$$

δ : la densité de dislocation

D : la taille de grains

b. La déformation(ϵ)

Pour calculé la déformation en utilisés la relation suivante [1] :

$$\epsilon = \frac{\beta \cos\theta}{4} \dots\dots\dots \text{II.4}$$

II.8.2.Spectroscopie UV-Visible

Un milieu homogène traversé par la lumière absorbe une partie de celle-ci; les différentes radiations constituant le faisceau incident sont différemment absorbées suivant leurs énergies, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons absorbent cette énergie pour sauter d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie. Les radiations transmises sont alors caractéristiques du milieu. En analyse spectrophotométrique, on utilise une lumière sensiblement monochromatique à l'aide d'un monochromateur. Ces méthodes d'analyses sont non destructrices vis-à-vis de l'échantillon.

CHAPITRE II : LES OTCS, LES TECHNIQUES D'ELABORATION ET CARACTERISATION D'UNE COUCHE MINCE



Figure II.11 : Spectrophotomètre UV-Visible.

a-Estimation de la valeur de la bande interdite

La bande interdite d'un semi-conducteur correspond à l'énergie minimale entraînant le phénomène d'absorption de photons. L'absorption fondamentale correspond à l'excitation d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction et ce seuil brutal de l'absorption peut être utilisé pour déterminer la valeur de la bande interdite (gap). Selon la théorie de l'absorption optique, dans les semi-conducteurs et en considérant les bandes de valence et de conduction comme paraboliques. Pour un grand nombre de semi-conducteurs, nous pouvons déterminer l'énergie de gap optique à partir de la relation de Bardeen, qui relie le coefficient d'absorption à l'énergie de la lumière incidente par :

$$(\alpha h\nu)^n = A (h\nu - E_g) \dots \dots \dots \text{II.5}$$

E_g : est l'énergie du gap optique, A est une constante.

b-Mesure de l'épaisseur par méthode des franges d'interférences

Par ailleurs, grâce aux interférences, nous pouvons déterminer les paramètres suivants : l'épaisseur de couche, gap optique, le coefficient d'absorption, le largeur de queue de bande de valence et l'indice de réfraction. Nous pouvons déterminer l'épaisseur de la couche comme suit :

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_2 n_1 - \lambda_1 n_2)} \dots \dots \dots \text{II.6}$$

n_1 et n_2 : sont des indices de réfraction de la couche pour les longueurs d'onde λ_1 et λ_2 .

CHAPITRE II : LES OTCS, LES TECHNIQUES D'ELABORATION ET CARACTERISATION D'UNE COUCHE MINCE

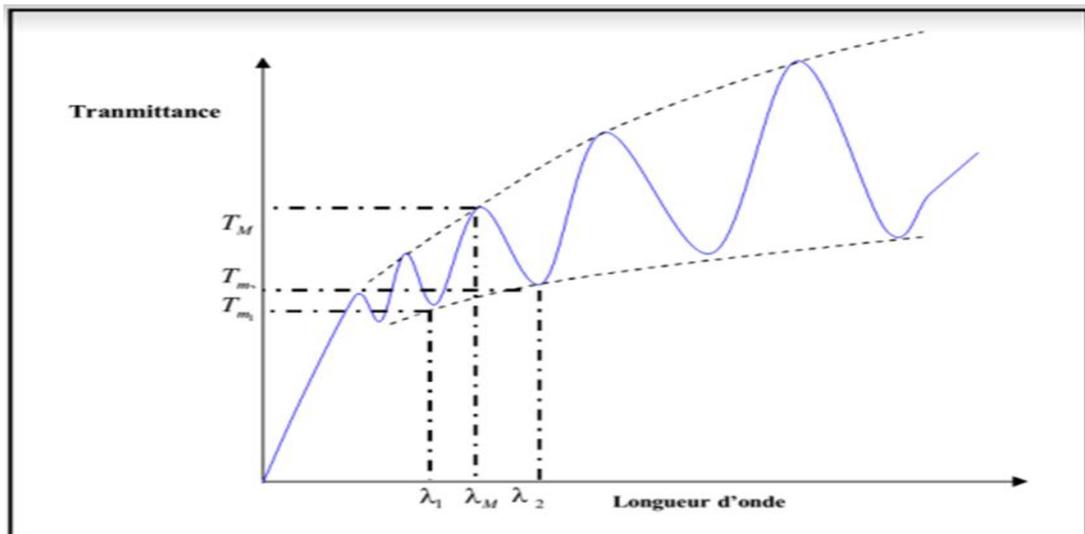


Figure II-12 : Méthode des franges d'interférences pour la détermination de l'épaisseur

c- détermination de l'énergie d'Urbach

Nous avons reporté en coordonnées semi-logarithmiques la variation du coefficient d'absorption, en fonction de l'énergie des photons. Dans cette région, appelée la région d'Urbach, le coefficient d'absorption peut être exprimé par la relation suivante :

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_u}\right) \dots \dots \dots \text{II.7}$$

α_0 : est constant.

E_u : l'énergie d'Urbach (ou tout simplement E_{00}).

En traçant $\text{Ln}(\alpha)$ en fonction de $h\nu$, on peut accéder la valeur de E_u . [34]

$$\text{Ln}(\alpha) = \text{Ln}(\alpha_0) + \frac{h\nu}{E_u} \dots \dots \dots \text{II.8}$$

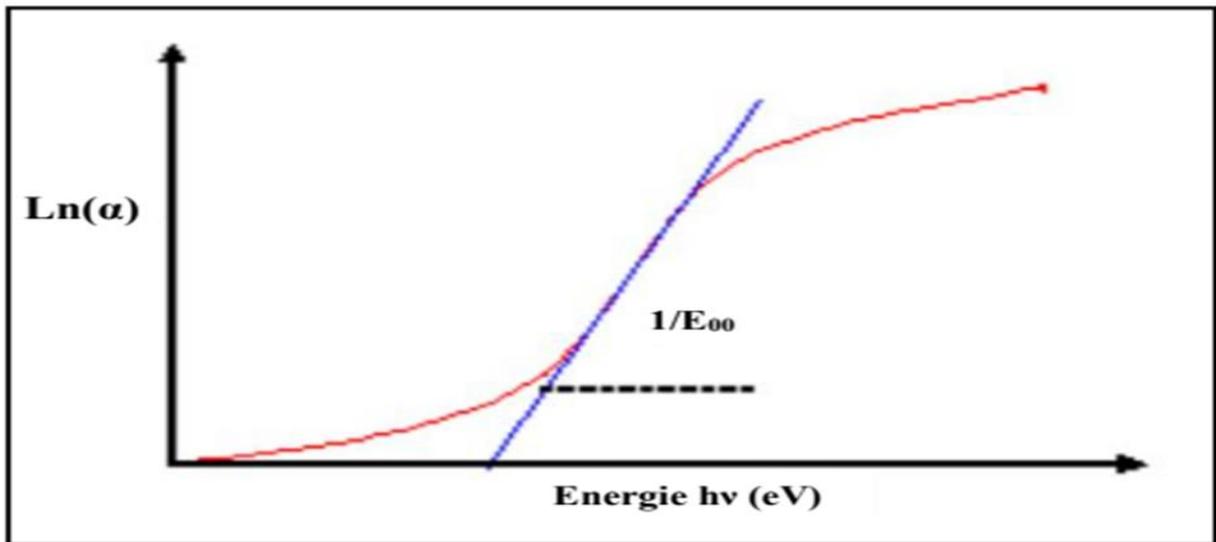


Figure II-13 : Détermination d'énergie d Urbach.

II.8.3. La méthode des deux pointes (coplanaire)

Pour cette méthode de mesure, nous avons réalisé deux contacts (électrode espace L déjà caché sur nos couches, on procédant à un dépôt par ou conductivité est déduite à partir de la relation résistance d'un échantillon en fonction de ses dimensions

$$\sigma = 1/\rho = (I_{12}/V_{12}) * L(h.w) = (1/R) * L(h.w) \dots \dots \dots \text{II.9}$$

ρ : la résistivité de la couche.

σ : la conductivité de la couche à caractériser.

R : la résistance de la couche à caractériser.

L : la distance entre les deux contacts.

d : l'épaisseur du film à caractériser.

w : la largeur du film.

CHAPITRE II : LES OTCS, LES TECHNIQUES D'ELABORATION ET CARACTERISATION D'UNE COUCHE MINCE

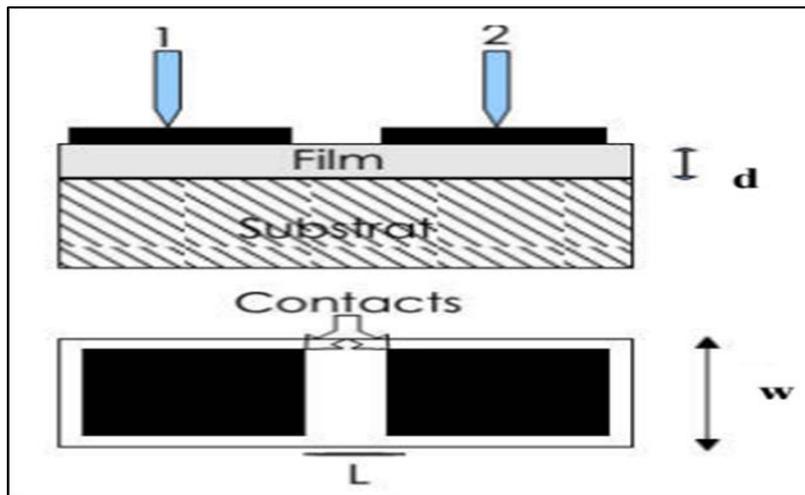


Figure II-14 : Méthode des deux pointes.

II-8-4-La méthode des quatre pointes

La méthode des quatre pointes est utilisable soit pour un matériau épais, soit pour une couche mince déposée sur un substrat isolant ou isolé par une jonction. On applique les quatre pointes alignées sur le film déposé sur le substrat isolant (verre) [25]. Dans la configuration des quatre pointes alignées, les deux pointes externes servent à amener le courant I tandis que les deux pointes internes permettent la mesure de la différence de potentiel V . Ces électrodes sont disposées de manière équidistante et possèdent une distance « a » [26].

Nous avons la formule pour déduire la résistivité de la mesure quatre pointes en connaissant l'épaisseur et leur conductivité :

$$\sigma = 1/\rho \quad \dots\dots\dots \text{II.10}$$

$$\rho = \left(\frac{\pi U}{Ln2.I} \right) . e \dots\dots\dots \text{II.11}$$

U : la tension

I : le courant

CHAPITRE II : LES OTCS, LES TECHNIQUES D'ELABORATION ET CARACTERISATION D'UNE COUCHE MINCE

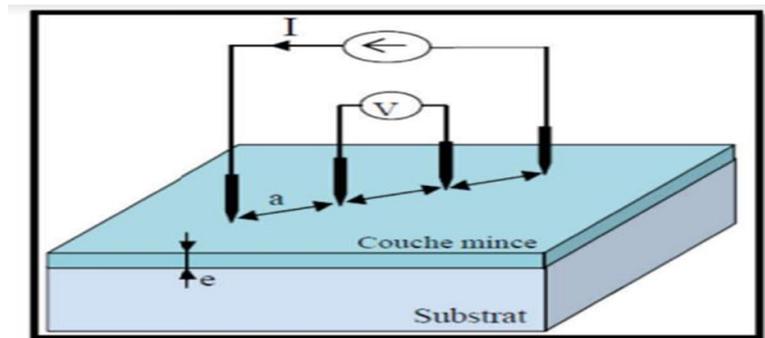


Figure II.15 :Schéma d'un dispositif quatre pointes alignées.

CHAPITRE III : PROCEDURES EXPERIMENTALES, RESULTATS ET DISCUSSION.

Dans ce chapitre, nous allons parler sur l'élaboration et les méthodes de calcul des paramètres des couches minces d'oxyde de titane dopée à l'aluminium ($\text{TiO}_2 : \text{Al}$) qui sont obtenues par voie sol-gel (spin coating) à partir de tétra-isopropoxide de titane.

III.1. Les solutions utilisées dans le dépôt

La solution utilisée pour préparer nos échantillons de TiO_2 est constituée en général par un précurseur, solvant et catalyseur et élément dopant.

III.1.1 Le précurseur

La qualité des films élaborés par la voie sol-gel dépend étroitement des propriétés des précurseurs utilisés. Ils doivent avoir une bonne réactivité avec la surface sur laquelle ils réagissent. Pour permettre une saturation uniforme de la surface, les précurseurs doivent aussi être stables thermiquement à la température de dépôt. Une décomposition du précurseur peut être la source d'une saturation incomplète de la surface ou de l'introduction d'impuretés dans le film.

Le précurseur moléculaire métal-organique utilisé dans cette étude est le tétra-isopropoxyde de titane (Titanium(IV) isopropoxide (TTIP)) est un composé chimique de la formule $\text{Ti} \{ \text{OCH}(\text{CH}_3)_2 \}_4$ (Figure III-1) d'une manière générale c'est l'un des précurseurs qui utilisé pour le dépôt des couche mince de TiO_2 par la méthode sol-gel.

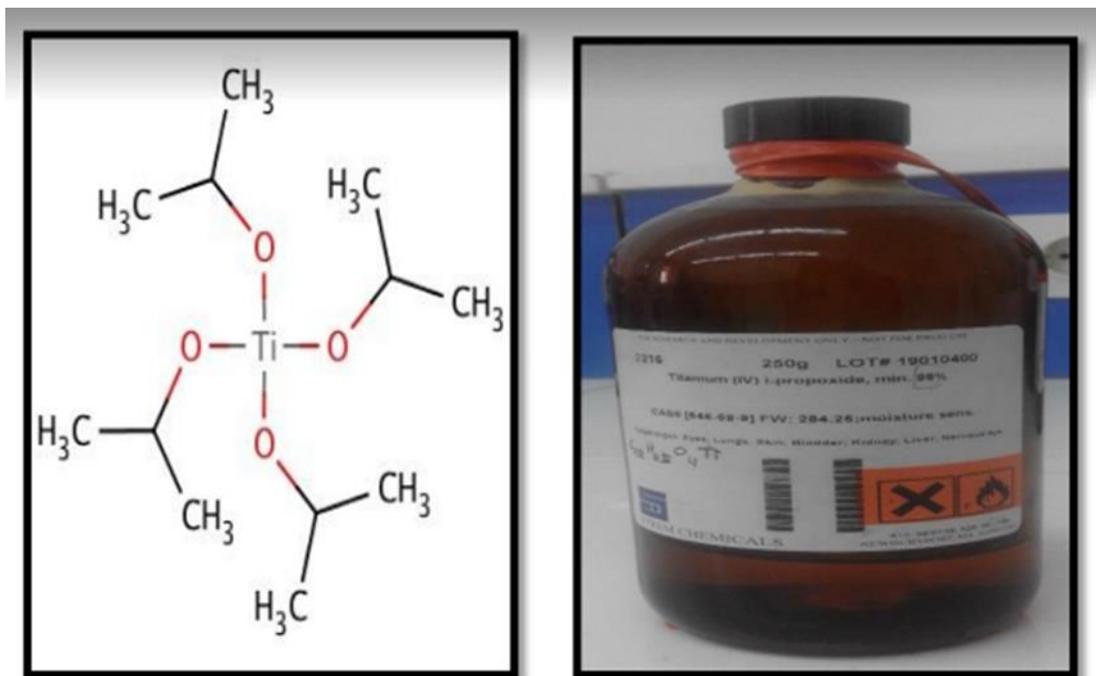


Figure III.1 : le tétra-isopropoxide de titane.

CHAPITRE III : PROCEDURES EXPERIMENTALES, RESULTATS ET DISCUSSION.

Tableau III.1 : Propriétés de tétra-isopropoxide de titane.

Formule	Ti [OCH(CH ₃) ₂] ₄
Masse molaire	284.25 g/mol
Température d'ébullition	232°C
Densité à 20°C	0.955 g/cm ³
Indice de réfraction	1.46
État physique	Liquide
Colore	Sans colore
La pureté	99.99%

III.1.2. Le solvant

Les alcoxydes (Tétra-isopropoxide de titane) ne sont pas miscibles dans l'eau, Alors, il faut qu'ajouter à ce mélange (précurseur et catalyseur) un solvant. Il est préférable d'utiliser l'éthanol correspondant au ligand –OR de l'alcoxyde, ceci afin d'éviter d'éventuelles réactions entre les différents composants susceptibles de modifier les cinétiques de réactions. Les propriétés de l'éthanol sont consignées dans le tableau III.2 :

Tableau III.2 : Propriétés de l'Ethanol.

La formule moléculaire	C ₂ H ₅ OH
La masse molaire	46.07 g/mole
Densité	0.789 g/cm ³ à 20 °C
État physique	Liquide
Point de fusion	78.37 °C

III.1.3.La source de dopants

La source des éléments de dopage qui est le chlorure d'aluminium sous forme de poudre ce qui a des caractéristiques résumées dans le tableau suivant :

CHAPITRE III : PROCEDURES EXPERIMENTALES, RESULTATS ET DISCUSSION.

Tableau III.3 : propriétés de chlorure d'aluminium

Formule	$AlCl_3 \cdot 6H_2O$
Masse molaire	241,43 g/mol
Température d'ébullition	180 °C
Densité relative à 20 °C	1,3
État physique	Solide
Couleur	Blanc
Point de fusion (°C)	178

III.1.4. Le catalyseur

L'acétylacétone (AcAc) est un très bon catalyseur pour le tétra-isopropoxyde de titane (TTIP). Les propriétés de l'acétylacétone sont consignées dans le tableau III.4 :

Tableau III.4 : Propriétés de l'acétylacétone.

La formule moléculaire	CH_3COCH_3
La masse molaire	100.12 g/mole
Densité	0.97 g/cm ³ à 20 °C
État physique	Liquide
La pureté	99.5%



Figure III. 2: L'acétylacétone.

III.2. Préparation de la solution de dépôt

Les procédures de la préparation de la solution comprend un mélange qui contient 20 ml d'éthanol [C_2H_5OH] a été employé comme solvant et 0.415 ml de L'acétylacétone [CH_3COCH] a été employés comme catalyseur, et 1.210 ml de Tétra-isopropoxide de titane

(Ti [$OCH(CH_3)_2$] $_4$) a été employé comme précurseur, et différent masse de chlorure d'aluminium comme un source de dopage par l'aluminium (de 1 at % à 5 at %), cette solution est de concentration toujours 0.2 mol/l. La solution est ensuite portée sous l'agitation magnétique à 50°C pendant 3h, dont la solution est devient claire, homogène et transparente de couleur jaunâtre et légèrement visqueuse.



Figure III.3 : La solution de dépôt.

III.3. Les substrats

III.3.1. Choix des substrats

Le choix des substrats est dicté par les propriétés physico-chimiques des couples substrat / sol et substrat / matériau à déposer. Pour le premier couple, il faut bien entendu que l'adhésion du sol liquide sur le substrat soit bonne. Pour le second couple, la première caractéristique à vérifier correspond au fait que la composition chimique du substrat ne doit pas entraîner la contamination du film mince déposé par diffusion d'espèces chimiques au cours des recuits. Suivant l'étude que l'on veut poursuivre après le dépôt, l'indice optique du substrat peut avoir son importance. Par exemple, les mesures d'optique guidée imposent que l'indice du substrat doit être plus faible que celui de la couche mince élaborée.

Le coefficient de dilatation thermique du substrat peut jouer un rôle important lors des recuits nécessaires à la densification du matériau [34].

Les substrats sont des lames de verre industriel de surface carrée (2.5×2.5) cm^2 et d'épaisseur égale à 1.2 mm, découpés par un stylo à pointe en diamant (Figure III.4).



Figure III.4 : Substrats en verre et stylo à pointe en diamant.

III.3.2. Nettoyage des substrats

La qualité du dépôt des échantillons dépend de la propreté et l'état de surface du substrat. Le nettoyage des substrats est une étape très importante qui s'effectue dans un endroit propre, car cette étape détermine les qualités d'adhérence et d'homogénéité des couches déposées. Le procédé qu'on a utilisé pour le nettoyage des substrats de verre est décrit par les étapes suivantes:

- Rinçage à l'eau distillé.
- Nettoyage à l'acétone pendant 5 min.
- Rinçage à l'eau distillé pendant 5 min.
- Nettoyage à l'alcool pendant 5 min.
- Rinçage à l'eau distillé pendant 5 min.
- Séchage

III.4. Dépôt des couches minces

III.4.1. Montage expérimentale

Le spin coating est une technique de déposition des couches minces sur des surfaces planes. Le substrat est posé et maintenu par du vide sur un plateau tournant à une vitesse constante afin d'étaler le matériau déposé (sous forme de gel) de façon uniforme par force

CHAPITRE III : PROCEDURES EXPERIMENTALES, RESULTATS ET DISCUSSION.

centrifuge. La machine utilisée pour cette opération est appelé spin coater et montré sur la figure III.5.

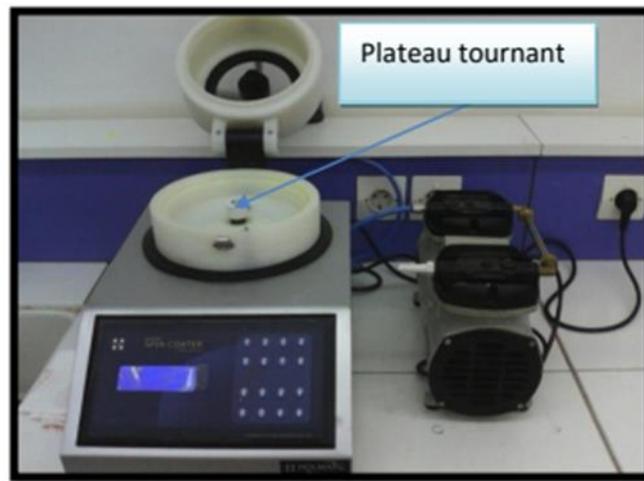


Figure III.5 : holmarc spin coater.

Les paramètres utilisés pour le dépôt de nos couches minces sont fixés et comme suit :

- La vitesse de rotation : 4000 t/min.
- L'accélération : 400 t/min/s.
- Temps de dépôt : 30 s.
- Température de séchage (Pré-recuit) : 250 °C
- Temps de séchage:10 min.
- Nombre de répétition (spin + séchage) : 5 fois.

Tout d'abord on prélève à l'aide d'une seringue une petite quantité ~250 μ l de la solution.

III.4.2. Traitement thermique

III.4.2.1. Le séchage des couches minces

Le séchage de la couche déposée est une étape très importante dans la réalisation de matériau de qualité. Elle correspond à l'évaporation des solvants résiduels à la surface de substrat. Une fois déposées, les couches minces ont subi un séchage à 250 °C pendant 10 min.

Le cycle : spin + séchage, est répété 5 fois pour l'obtention d'un film final.

III.4.2.2. Recuit des couches minces

Après le séchage, le dépôt subit à un traitement thermique de recuit destiné à sa transformation en un film dense. La densification finale est obtenue après un recuit dans un four à résistances (Figure III.6) pendant 2 heures à l'air, et à une température fixée à 600 °C. C'est uniquement après ce recuit que l'on peut obtenir le matériau désiré.



Figure III.6: Le four de recuit.

CHAPITRE III : PROCEDURES EXPERIMENTALES, RESULTATS ET DISCUSSION.

La procédure de dépôt de couche mince est illustrée dans le schéma suivant :

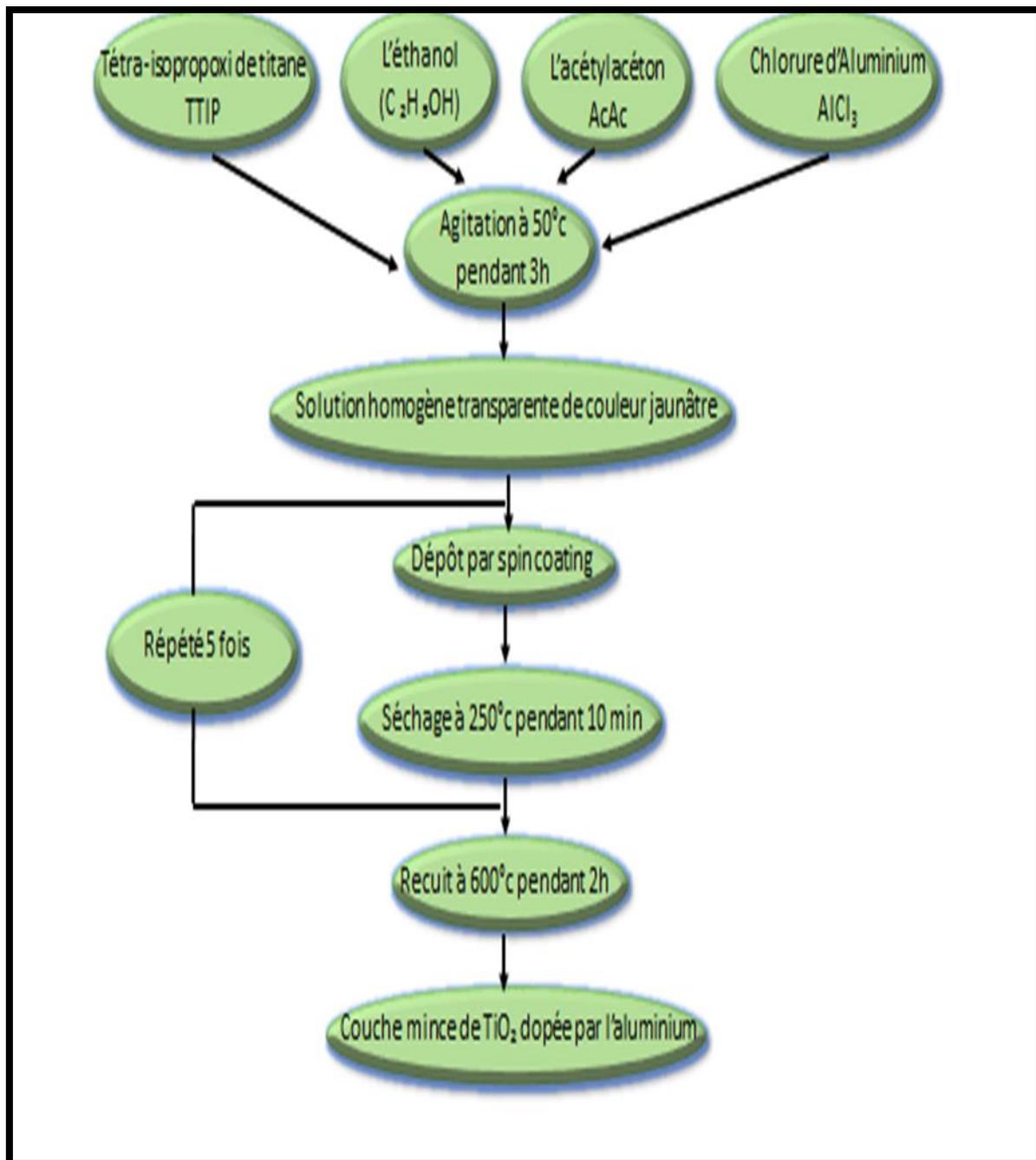


Figure III.7 : Schéma de la procédure de dépôt des couches minces de dioxyde de titane dopées à l'aluminium avec la méthode de sol-gel spin coating.

III.5. Caractérisation des couches minces de TiO₂ dopée à l'Aluminium

Pour étudier l'influence du dopage par l'aluminium sur les propriétés des couches obtenues, on a utilisé différentes techniques de caractérisations telles que DRX, UV-Vis, quatre points.

III.5.1. L'épaisseur des couches minces de TiO₂ dopées aluminium

Les valeurs de l'épaisseur de non couche mince de TiO₂ dopées aluminium sont présentées dans le tableau III.5 :

Tableau III.5: Evolution de l'épaisseur avec le dopage.

Taux de dopage (Al%)	L'épaisseur (nm)
1%	571.71
2%	488.00
3%	450.00
4%	422.73
5%	415.84

III.5.2. Caractérisation structurale

Pour étudier les propriétés structurales des films minces de TiO₂ dopées à l'aluminium élaborées par la méthode sol gel on a utilisé la diffraction des rayons X (XPERT-PRO), cette dernière nous a permis d'avoir les diffractogrammes des films de TiO₂ dopés à l'aluminium à partir de ses spectres, on peut déterminer la cristallinité des couches de TiO₂ dopées à l'aluminium, la nature des phases en présence ainsi que les plans (hkl).

Ces diffractogrammes sont comparés par un banc des données (fiche ASTM, JCPDS n° 21-1272) (Figure III.8).

CHAPITRE III : PROCEDURES EXPERIMENTALES, RESULTATS ET DISCUSSION.

21-1272		Wavelength= 1.54056									
TiO2		2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l
Titanium Oxide		25.281	100	1	0	1	118.434	4	2	1	9
Anatase, syn		36.946	10	1	0	3	120.099	2	2	2	8
Rad.: λ : Filter: d-sp:		37.80	20	0	0	4	121.720	<2	4	1	3
Cut off: Int.: I/ICor.: 3.3		38.575	10	1	1	2	122.331	2	4	0	4
Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 7, 82 (1969)		48.049	35	2	0	0	131.029	2	4	2	0
Sys: Tetragonal SG: I_4/amd (141)		53.890	20	1	0	5	135.991	<2	3	2	7
a: 3.7852 b: c: 9.5139 A: C: 2.5134		55.060	20	2	1	1	137.384	4	4	1	5
α : β : γ : Z: 4 mp:		62.119	4	2	1	3	143.879	2	3	0	9
Ref: Ibid.		62.688	14	2	0	4	150.028	4	4	2	4
Dx: 3.893 Dm: SS/POM: $F_{30} = 74(.0116, 35)$		68.760	6	1	1	6	152.622	2	0	0	12
Color: Colorless		70.309	6	2	2	0					
Pattern taken at 25 C. Sample obtained from National Lead Co., South Amboy, NJ, USA. Anatase and another polymorph, brookite (orthorhombic), are converted to rutile (tetragonal) by heating above 700 C. Pattern reviewed by Holzer, J., McCarthy, G., North Dakota State Univ, Fargo, ND, USA. ICDD Grant-in-Aid (1990). Agrees well with experimental and calculated patterns. O2 Ti type. PSC: 1112. Validated by calculated pattern. Mwt: 79.90. Volume[CD]: 136.31.		74.029	<2	1	0	7					
		75.029	10	2	1	5					
		76.017	4	3	0	1					
		80.725	<2	0	0	8					
		82.136	2	3	0	3					
		82.659	6	2	2	4					
		83.147	4	3	1	2					
		93.217	2	2	1	7					
		94.178	4	3	0	5					
		95.139	4	3	2	1					
		98.315	2	1	0	9					
		99.801	2	2	0	8					
		101.218	2	3	2	3					
		107.444	4	3	1	6					
		108.959	4	4	0	0					
		112.836	<2	3	0	7					
		113.857	2	3	2	5					
		114.904	2	4	1	1					

Figure III.8 : La fiche ASTM (n° 21-1272).[1]

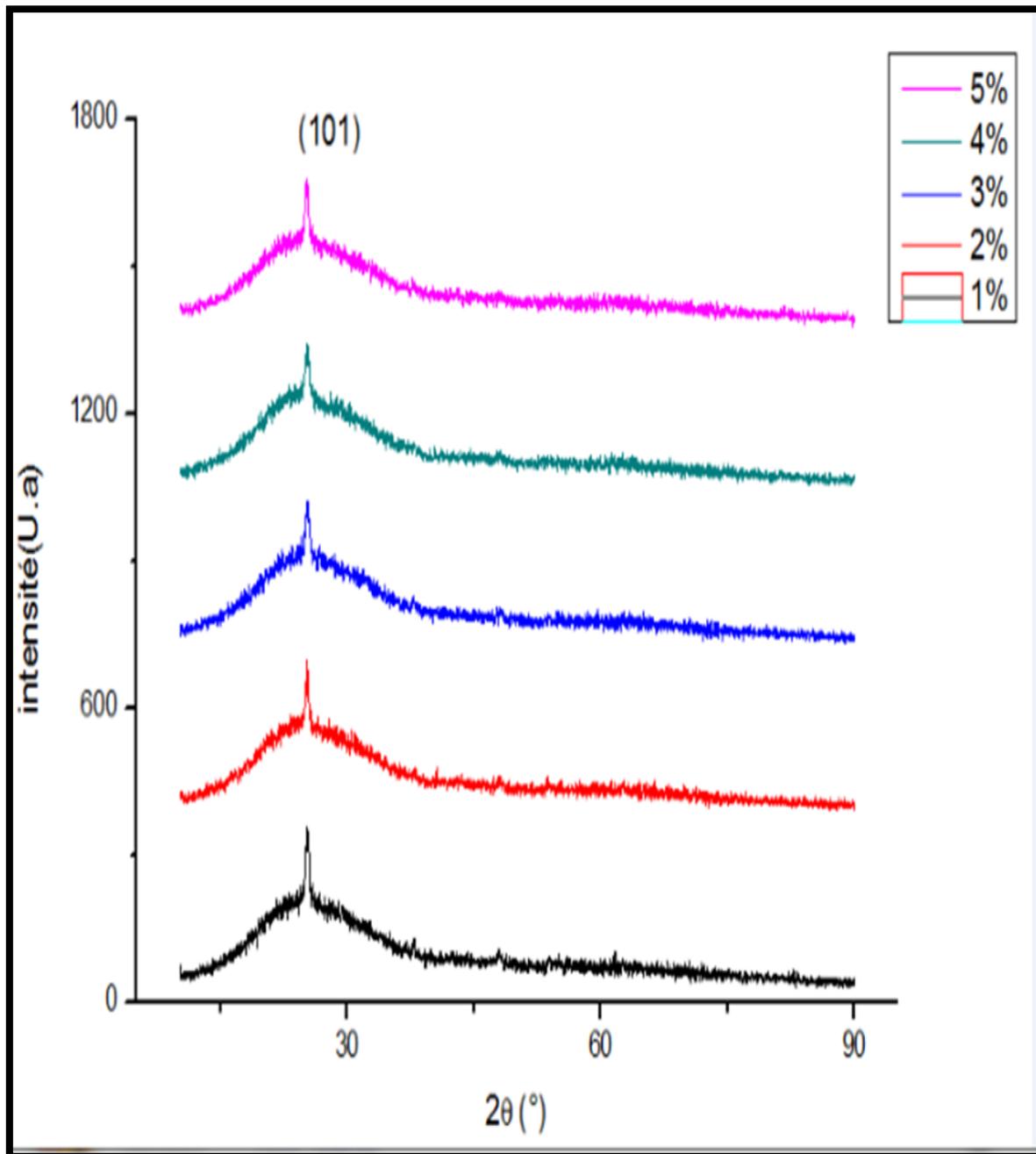


Figure III.9 : les diffractogrammes des couches de TiO₂ dopé aluminium à différentes pourcentage

D'après la Figure (III.9) on observe qu'il y a un plan correspondant à la phase anatase du structure tétragonale qui est (101), La présence de ce orientation dans les spectres de DRX confirme d'un côté que nos films minces sont polycristallines et d'autre coté indique qu'il y a plusieurs orientations possibles pour la croissance des cristallites du TiO₂ dopé à l'aluminium. Mais il faut noter que, nos films sont orientés préférentiellement selon le plan (101) et ça c'est logique parce qu'on a bien connu que ce plan est le moins énergie [35].

CHAPITRE III : PROCEDURES EXPERIMENTALES, RESULTATS ET DISCUSSION.

III.5.2.1 Taille des grains D

Nous avons exploité les diffractogrammes (Figure III.9) pour déduire la taille des grains de nos couches et on a utilisé la relation (I.9) pour le pique le plus intense (101) de chaque échantillon et les résultats sont représentés dans le tableau (III.6) et illustrés dans la figure(III.13)

Tableau III.6 : Taille des grains et FWHM.

taux de dopage (Al%)	1%	2%	3%	4%	5%
$2\theta(^{\circ})$	25.28	25.24	25.29	25.26	25.30
FWHM($^{\circ}$)	0.45	0.46	0.54	0.56	0.58
Taille des grains D (nm)	17.87	17.61	14.92	14.48	14.02

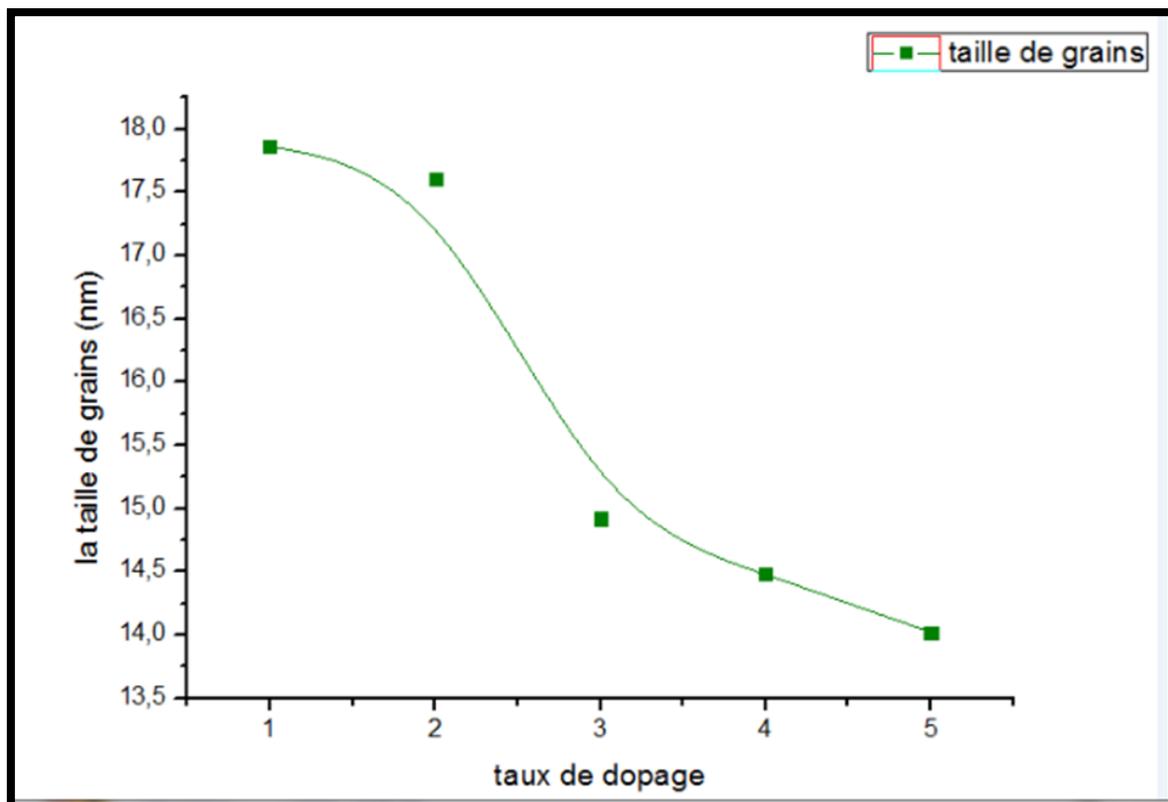


Figure III.10: La taille des grains en fonction de dopage.

CHAPITRE III : PROCEDURES EXPERIMENTALES, RESULTATS ET DISCUSSION.

A partir de la Figure III.10 la taille des grains est réduite avec l'augmentation de pourcentage de dopage, on peut expliquer cette réduction comme suit : l'ion Al^{3+} qui a un rayon ionique ($R_{Al}=0.5\text{\AA}$) plus petit par rapport à l'ion de titane Ti^{4+} ($R_{Ti}=0.68\text{\AA}$) occupe les sites substitutionnelles de titane [35].

III.5.2.2. Déformation et densité de dislocations

En réalité la déformation " ϵ " calculée est une grandeur sans unité, qui est proportionnelle aux contraintes structurales bien connues causées par la distorsion du réseau. En utilisant le pique le plus intense (101) pour calculer les différentes valeurs de déformation et de densité de la dislocation de nos couches de TiO_2 dopées à l'aluminium. Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau (III.7) et illustrés dans la Figure (III.11)

Tableau III.7 : La variation de la déformation et la densité de dislocations en fonction de dopage.

Taux de dopage (Al%)	1%	2%	3%	4%	5%
Déformation $\epsilon(x10^{-3})$	5.19	5.25	6.16	6.36	6.42
Densité de dislocations δ ($x10^{14}$) (ligne/m ²)	31.32	32.25	44.91	47.69	50.66

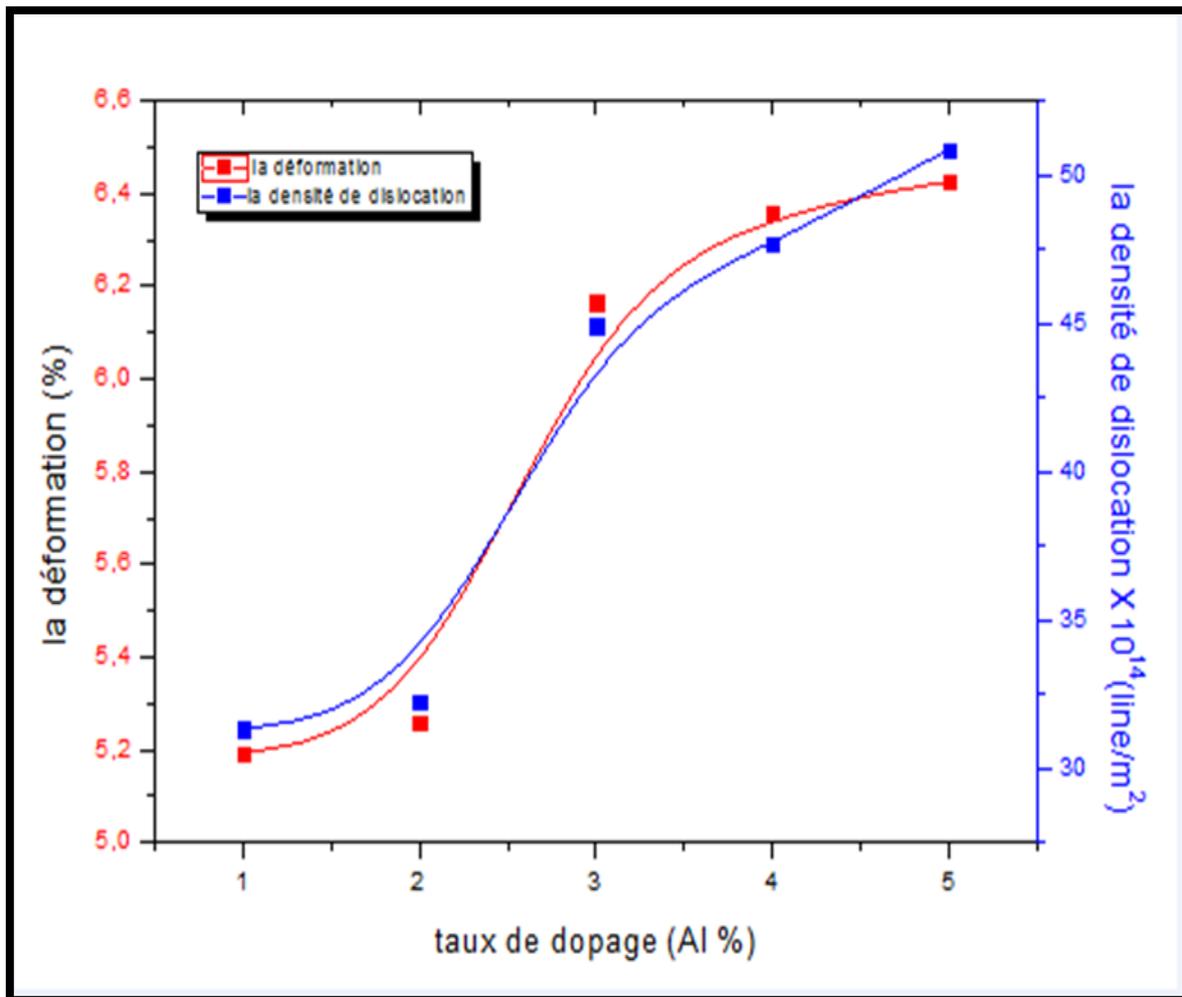


Figure III.11: les variations de déformation et de densité de dislocation en fonction de dopage

À partir de la Figure (III.11), on remarque la densité des dislocations augmente avec l'augmentation de dopage ce qui conduit à une déformation accrue à cause de la diminution du taille de grains qui engendre une augmentation des joints des grains, ces derniers vont augmenter les défauts dans le réseau cristallin [36].

III.5.3: caractérisation optique

III.5.3.1: spectre de transmittance

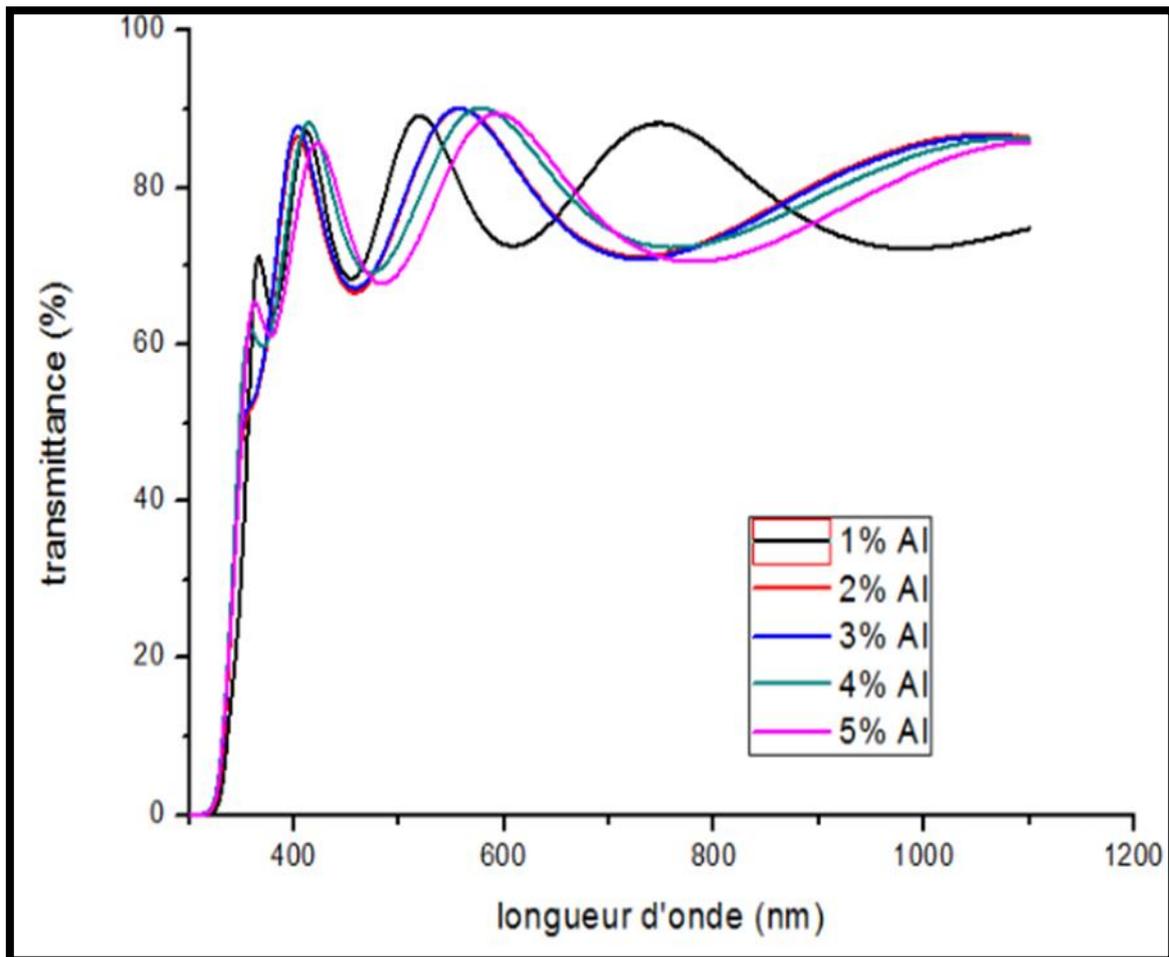


Figure III.12: spectres de transmittance de nos films de TiO₂ dopé à l'aluminium.

D'après la figure III.12 on peut spécifier deux zones:

- zone transparente entre 350 nm et 800 nm où on remarque une augmentation de la transmittance des films minces jusqu'à 90 % à 3at% de dopage puis une diminution pour 5% de dopage. L'augmentation de la transmittance peut être expliquée que le film est compacte et ça expliquer la diminution de la dispersion de la lumière [37].d'autre part on peut expliquer la diminution de la transmittance pour le pourcentage 5at% de dopage par l'occupation des sites interstitielle et il devient des center de diffusion de la lumière[38].
- Zone de forte absorption ($\lambda < 350$ nm) cette zone correspond à la transitions électronique entre la bande de valence et la bande de conduction. On note dans cette zone un décalage du seuil d'absorption vers les faibles longueurs d'onde.

CHAPITRE III : PROCEDURES EXPERIMENTALES, RESULTATS ET DISCUSSION.

Il faut noter la présence des franges d'interférences dans la région de forte transparence.

Ces franges sont dues aux réflexions multiples aux niveaux des interfaces film/substrat et film/air. La présence de telles franges traduit le fait que nos films sont suffisamment épais d'une part et présentent un aspect plus lisse à la surface libre d'autre part [1;39].

III.5.3.2: L'énergie de gap (E_g) et l'énergie d'Urbach (E_{00}):

On a estimé le gap optique et le désordre par les méthodes mentionnées dans le chapitre II. La figure (III.13) illustre la variation de l'énergie de gap et l'énergie d'Urbach en fonction du dopage.

Tableau III.8: les variations de gap optique et l'énergie d'urbach en fonction de dopage

Taux de dopage (%)	1	2	3	4	5
Energie de gap (eV)	3,73	3,74	3,74	3,76	3.76
Energie d'urbach (eV)	1,10	0,15	0,15	0,16	0,20

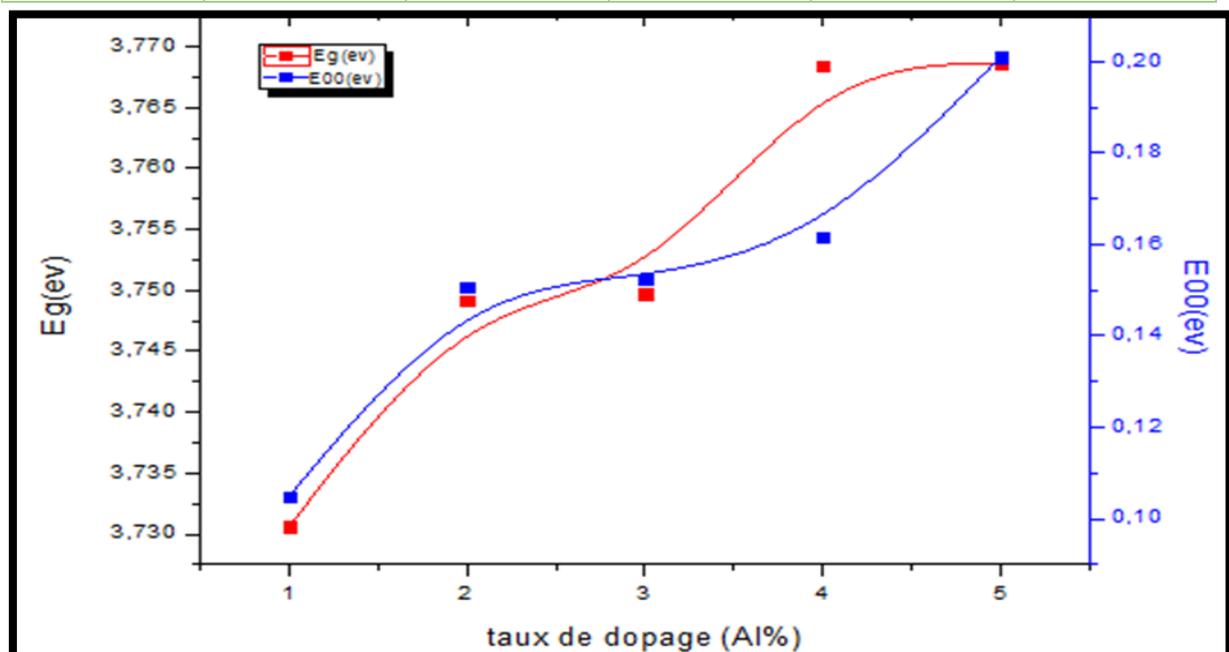


Figure III.13: les variations de l'énergie de gap et du désordre (l'énergie d'urbach) en fonction de dopage

CHAPITRE III : PROCEDURES EXPERIMENTALES, RESULTATS ET DISCUSSION.

D'après Figure III.13 on remarque une légère augmentation du gap optique avec l'augmentation de dopage de 1at % jusqu' à 5 at % on peut expliquer par la contribution des ions Al^{+3} qui sont en substitution des ions Ti^{+4} détermine l'élargissement de la largeur de bande interdite provoquée par l'augmentation de la concentration des porteurs de charge. Ce le bien connu «effet Burstein-Moss », et est due à déplacer le niveau de Fermi dans la bande de conduction en raison d'un blocage des états les plus basses de la bande de conduction par électrons en excès. Comme le dopage par l'aluminium augmente la concentration de porteurs dans la bande de conduction, l'énergie de la bande interdite augmente [37].

On remarque également l'augmentation de l'énergie d'urbach avec l'augmentation de dopage qu'est due avec l'augmentation des défauts dans le réseau cristallin

III.5.4:Caractérisation électrique:

Tableau III.9: évolution de résistivité électrique avec le dopage

Taux de dopage (%)	1	2	3	4	5
Résistivité ($\Omega.cm$) $\times 10^6$	6,47	6,36	5,80	5,33	5,26

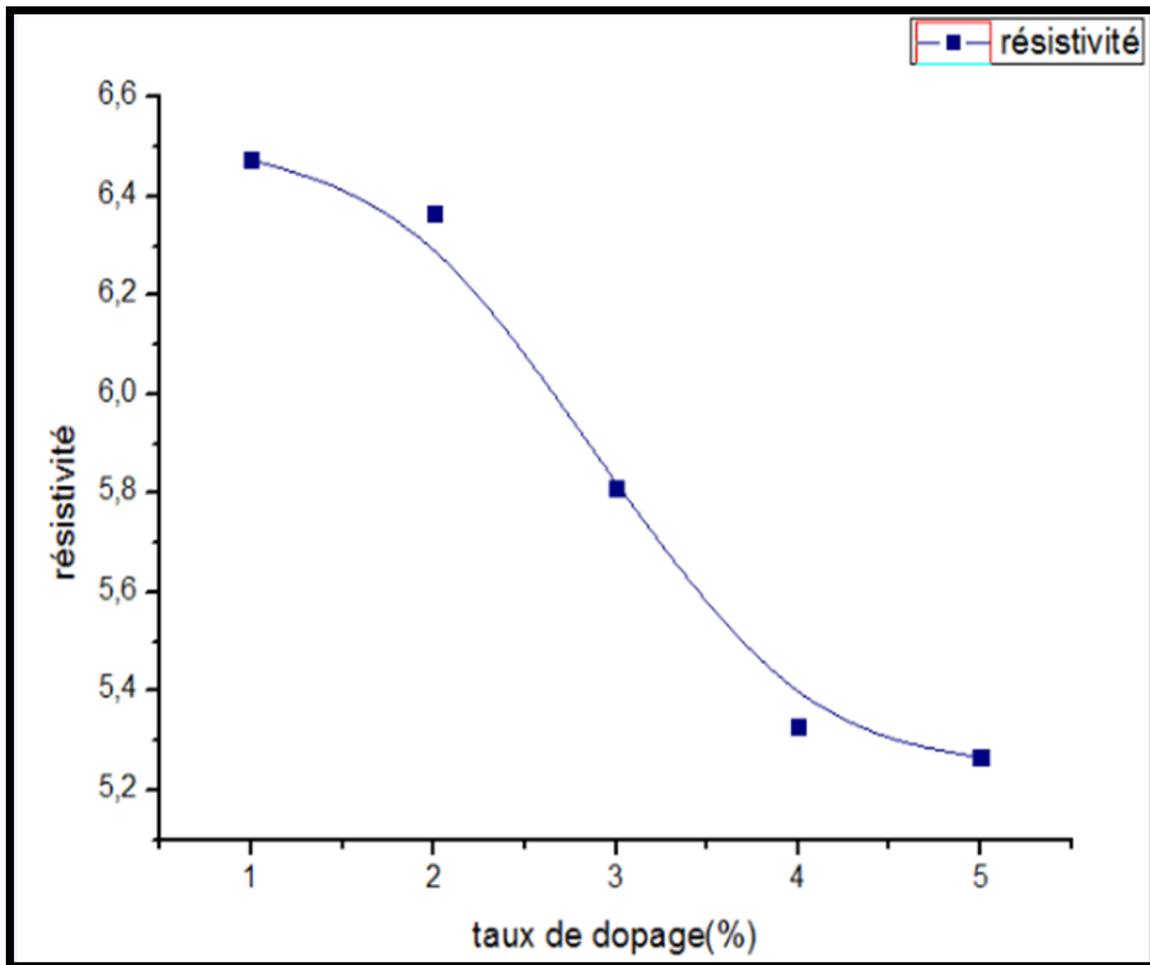


Figure III.14: variation de résistivité en fonction de dopage d'aluminium.

D'après la Figure III.14 on remarque que la résistivité diminue avec l'augmentation de dopage, on peut interpréter la diminution de la résistivité électrique par la substitution de Ti^{4+} avec Al^{3+} créant des lacunes d'oxygène et donnant des électrons, entraînant une augmentation des conductivités électriques [38].

CONCLUSION GENERALE

Au cours de ce travail, on s'est intéressé à l'élaboration et la caractérisation des couches minces de l'oxyde de titane dopées par l'aluminium, et obtenue par la méthode sol-gel (sping-coating), dans le but d'étudier l'effet de dopage sur les propriétés des couches préparées.

Dans un premier étape, nous avons élaboré une série des films à différents pourcentage de dopage de 1% à 5% à partir des solutions de dépôt préparées soigneusement.

Dans une seconde étape, nous avons caractérisé nos échantillons par les techniques suivantes :

*La diffraction des rayons X (DRX) pour l'étude structurale.

*le spectrophotomètre UV-Visible pour la caractérisation optique.

*la méthode quatre pointes pour déterminer la conductivité électrique.

La caractérisation structurale par DRX montre que tous les couches minces de TiO_2 dopées aluminium obtenus se cristallisent selon la structure tétragonal de phase anatase avec une orientation préférentielle vers le plan (101). La taille des grains varie en fonction de dopage de 15 nm jusqu'à 19 nm et la couche dopée à 1% présente la meilleur valeur de la taille des grains.

Les résultats de l'étude optique par la spectroscopie UV-Visible montrent que les couches obtenues ont une forte transmission dans le visible de l'ordre de (90%).avec l'augmentation de dopage jusqu'à 3% et diminution de 3% jusqu'à 5%.

A partir les résultats de transmittance on peut distinguer :

.L'énergie de gap variée entre **3.73ev** et **3.77ev** .

L'énergie d'urbach variée entre **0.1 ev** et **0.2ev**.

L'étude électrique montre que la résistivité électrique diminue avec l'augmentation de dopage par l'aluminium et prendre sa valeur minimale 0.16 Ω .cm pour le dopage 5 %.

Enfin, nous pouvons dire que nous avons réussi à élaborer des couches minces de TiO_2 dopées par l'aluminium par la méthode sol gel (sping-coating) avec de bonnes propriétés structurales et

optiques qui permettent les utiliser comme fenêtres optiques mais les valeurs de la conductivité restent faibles même après le dopage.

Nos perspectives sont d'améliorer les propriétés électriques des couches minces de TiO_2 pour les rendre applicables dans les domaines photovoltaïques en utilisant par exemple :

- * Quelques caractérisation complémentaires tels que : AFM et MEB pour étudier la morphologie des couches de TiO_2 dopées aluminium et l'EDS pour connaître la composition chimique.

- * changer le nombre de couche.

- * dopage avec un autre élément.

- * Co-dopage.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

- [1] : Chala Saadia, « L'effet de dopage par l'Aluminium sur les propriétés des couches minces du TiO_2 élaborée par voie sol-gel (spin coating) », Mémoire de Master Université Biskra (2017).
- [2] : Ammar Mouhoub Walid « Amélioration des propriétés thermique, mécanique et physiques d'un composite à base de polypropylène charge par du TiO_2 : Rôle du traitement thermique et de l'épaisseur », Mémoire Magister (U .F. A) Sétif 2014.
- [3] : F.Ben Souici « caractérisation des couches minces d'oxyde de titane obtenue par le procédé sol-gel » Thèse doctorat, université M'hamed Bougara de Boumerdes (2014).
- [4] : Subramanian M et Al « effet of cobalt doping on the structural and Optical properties of TiO_2 films prepared by sol-gel process » thins solid films 516.12(2008) :3776-3782.
- [5] : Boussoum Ouiza « étude de l'effet d'une couche mince de TiO_2 sur les paramètres d'une cellule solaire au Silicium » Mémoire de Magister, Université de Tizi Ouzou (2011).
- [6] : Medjaldi Farida « préparation et caractérisation de couches minces d'oxyde de titane (TiO_2) et du couple d'oxyde (TiO_2 / SnO_2) »Mémoire de Magister Université de Constantine (2012).
- [7] : B .Thomas »des nano titanés de soduimaux dioxyde de titane : électrode négative à base de TiO_2 (B) nanométrique pour accumulateur Lithium ion ».Thèse de doctorat, Université de Nantes (2009).
- [8] : B.S Richards. « Novel uses of Titanuim dioxyde for silicone solar cells ».Thèse de doctorat Université de New South wales Sydney .Australia (2002).
- [9] : Mohamed Cherif Ben Achour « élaboration et caractérisation des couches minces de TiO_2 dopées à l'Erbium, à différentes températures et épaisseurs », Mémoire de Magister Université de Constantine (2011).

- [10] : Haya Sihem « élaboration d'un nanomatériau mésoporeux de type NANORODS à base de TiO_2 et sa mise en œuvre dans un procédé d'élimination photocatalytique des polluants organiques (PCP, MO, CV) ».Mémoire Magister Université d'Annaba (2009).
- [11] : Messemèche Radhia « caractérisation des couches minces d'oxyde de Titane obtenue par sol-gel (spin coating) l'effet de la concentration de la solution » .Mémoire Master 2016.
- [12] : R.Vallton « étude des propriétés morphologique et catalytique d'agrégats d'or triés en taille ».Thèse de doctorat, Ecole polytechnique Fédérale de Lausanne (2009).
- [13] : R. Azouani « élaboration de nouveaux nanomatériaux photovatalytique actifs sous rayonnement visible »Université Paris 13 (2009).
- [14] : B.ao-qi-lui, xiao Peng Zhao weiluo, Dyes and Prigments ,76(2008) 327.
- [15] : Boutelala Abderrahmane « élaboration et caractérisation de couche minces de TiO_2 dope » Mémoire Magister Université Mentouri Constantine (2012).
- [16] : J.A cobos « métal additive distribution in TiO_2 and Sno_2 semi-conducteur gas sensor nanostructure material »Thèse de doctorat Université de Brchalona (2011).
- [17] : Imed Hasni « investigation des mécanismes de toxicité de l'Aluminium sur les propriétés fonctionnelles et structurales de l'appareil photosynthétique ».Thèse de doctorat Université Québec à trois –Rivières.
- [18] : Daniel Mathiot « dopage et diffusion dans le silicium »Institut d'électronique du solide et des systèmes. Strasbourg Cedex
- [19] : W.choi.A.termin and M .R Hoffman « the role of metal Ion dopants in quantum-sized TiO_2 :correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics » The jornal of physicalchemistry,vol 98.no.51.pp 13669-13679.Dec 1994.
- [20] : M.Takeuchi,H.Yamashita ,M mastsuoka.M anpo,T Hirao and N Itoh « photocatalytic decomposition of NO under visible light irradiation on the cr-ion-implanted TiO_2 thin film photocatalysis letters ,vol 67,pp135-137,2000.
- [21] : Y.Wang « photoelectrochemical properties of metal-ion dopes TiO_2 manocrystalline electrodes,thin solid films » vol.349.no 1-2 pp120-125,ju 1999.

[22] : Pardis Simon « synthèse de nanoparticules d'oxydes de titane par pyrolyse laser –étude des propriétés optiques et de la structure électronique » pour obtenir le grade de docteur Université Paris sud 6.

[23] : Hanene Ben Souyad « élaboration et caractérisation des couches minces nanostructurées d'oxyde de titane (TiO_2) dopées et non dopées avec le ZrO_2 et le ZnO_2 , obtenus par voie sol-gel » .Thèse de doctorat université Mentouri constantine (2011).

[24] : S.Christes « photocatalyseurs à base de TiO_2 préparé par infiltration chimique en phase vapeur (CVI) sur support micro-fibreux »Thèse de doctorat ,Institut national polytechnique de toulouse (France) 2007.

[25] : S.Rahmane « élaboration et caractérisation de couche minces par spray pyrolyse et purification magnétron »Thèse de doctorat ,Université biskra (2008).

[26] : Roumaissa Ben Atia « élaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de titane (TiO_2) obtenue par procédé sol-gel l'effet de la température du recuit » .Mémoire de master université biskra (2016).

[27] : Macheri Fatima « préparation et caractérisation des nano-cristallites de TiO_2 effets des conditions préparations » Mémoire Master Université Kasdi Merbah Ouargla (2014).

[28] : Laurent Bergerot « étude de l'élaboration d'oxyde transparent conducteur de type -p en couche minces pour les applications à l'électronique transparente ou au photovoltaïque » Université Grenoble Alpes (2015).

[29] : Mahoug Abdelhafid « étude des couches minces d'oxyde de Zinc dopé Aluminium et cobalt élaborées par la technique sol-gel spin coating application à la photodétection et au photocourant » .Thèse de doctorat Université Mentouri Constantine 2015.

[30] : Elhelli Saliha « contribution à l'étude structurale et physique des couches minces de TiO_2 obtenus avec la méthode sol-gel »Mémoire Master Université Kasdi Merbah Ouargla (2014).

[31] : Winter H.H, Chambon « analysis of linear viscoelasticity of a crosslinking polymer at the gel point » .j.Rheol 30 ,367-382 (1987).

[32] : D.Meyerhofer .j .appl.physique ,49 (1978) 3993-3997.

- [33] : H .Benelmadjat « élaboration et caractérisation des composites dopés par des agrégats nanométrique de semi-conducteurs ».Mémoire Magister .Université de constantine (2007).
- [34] : Yahia Anouar « l'effet de la concentration de la solution sur les propriétés des couches minces de ZnO élaborés par la méthode sol gel (spin coating) »Mémoire Master Université Biskra 2015.
- [35] : Panneerdoss ,I .Joseph ,S-johnson jeykumar and M .jothibas . »characteristic comparaison of TiO_2 thins films with an inorganic and organic precursor at different molarities by spray pyrolysis »International jornal of engineering and science 4(2014) :15-20.
- [36] : Soleimanian,V,and S.R Aghdaee. « The influence of annealing temperature on the slip plane activity and optical properties of nanostructures ZnO films » Applied Surface Science 258.4(2011) : 1495-1504.
- [37] : Burstein Elias « analyse optical absorpion limit in INSB »physical review 93-3(1954) :632.
- [38] : Said ;N .D.M.,et al « effects of Al doping on structural ,morphology, electrical and optical properties of TiO_2 thin films ».AIP conference proceedings. Eds.Budi Kristiawan ,et al .Vol.1788.No.1.AIP publishing ,2017.
- [39] : Bouhssira ,N .et al . »Influence of annealing tempertarure on the properties of ZnO thin films deposited by thermal evaporation »Applied Surface Science 252.15(2006) :5594-5597.

RESUMEE

Dopage et caractérisation des couches minces d'oxyde de Titane(TiO₂) élaborées par voie sol-gel : L'effet du taux de chlorure d'Aluminium

Au cours de ce travail nous avons préparé et déposé les couches minces d'oxyde de titane dopé par l'aluminium (TiO₂ : Al) a défèrent taux de dopage entre 1% jusqu'à 5% par la procédure sol gel.

Les échantions ont été caractérisés par la diffraction de rayons X (DRX), la spectroscopie UV-VISIBLE et la méthode quatre points.

Pour les résultats de DRX montrent que les films ont été cristallisés selon la phase anatase avec une orientation préférentielle vers le plan (101), la taille des grains varié de 14 nm jusqu'à 18nm la transmittance prend une valeur maximale 90%.

La caractérisation électrique montre que la résistivité électrique démunie au cours de l'augmentation de dopage.

Mots clés : TiO₂ : Al, couches mince, sol gel

ABSTRACT

Dopage et caractérisation des couches minces d'oxyde de Titane(TiO₂) élaborées par voie sol-gel : L'effet du taux de chlorure d'Aluminium

In this study we deposited Al doped TiO₂ thin films onto glass substrates by sol gel spin coating method. The prepared films were obtained by dissolving titanium (IV) isopropoxide in a mixture of ethanol, acetylacetone, and tin (IV) chloride hydrate as doped source.

the percent of doping was varied between 1% to 5%. The films were analysed by the X-rays diffraction (XRD), UV-Visible spectroscopy and four points method.

The results obtained by the XRD showed that the prepared films are polycrystalline titanium oxide with a tetragonal structure of anatase. The preferential orientation is (101) and the grains size change between (14 nm and 18 nm).

The UV-Vis spectrum indicated that the transmission of the films in the visible is about 90% and the gap rises from 3.73 eV to 3.77 eV.

The electrical measurements indicate that the resistivity of TiO₂:Al decrease from 6,47*10⁶(Ω.cm) to 5,26*10⁶(Ω.cm).

Keywords : Al : TiO₂, thin films, sol-gel (spin coating), doping

ملخص

التطعيم و تشخيص الشرائح الرقيقة لأكسيد التيتانيوم المترسبة بطريقة سائل-هلام : تأثير نسب كلور الألمنيوم

في هذه الدراسة حضرت شرائح رقيقة لثنائي أكسيد التيتانيوم المطعمة بالألمنيوم المحضرة بتقنية سائل-هلام الموضوع على مسند زجاجي. حضرت هذه الشرائح باستعمال ازو بروبو كسيد التيتانيوم، الايثانول، الاسيتيل أسيتون كلوريد الألمنيوم.

. هذه الشرائح شخّصت بانعراج الأشعة السينية ومطياف الأشعة فوق بنفسجية والمرئية وطريقة الأربع مسابر من أجل القياسات الكهربائية.

النتائج المتحصل عليها من التشخيص أن الشرائح متعددة البلورات تتبلور وفق الطور أناتا ذو بنية رباعية الأوجه وفق الاتجاه المفضل (101). يتغير قياس الحبيبات من 14 الى 18 نانومتر وذو نفاذية عالية في المجال المرئي تصل الى 90 بالمئة كما أظهرت القياسات الكهربائية أنه يوجد تناسب عكسي بين التطعيم والمقاومية بحيث كلما زاد التطعيم نقصت المقاومة الكهربائية.

الكلمات المفتاحية: الشرائح الرقيقة، سائل-هلام، التطعيم، أكسيد التيتانيوم: ألومنيوم.