



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie
Département des Sciences de la Matière

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine des Sciences de la matière
Filière de Physique
Spécialité Physique des Matériaux

Réf. :

Présenté et soutenu par :

Benkhetta Okba

Le : jeudi 27 juin 2019

Effet de la concentration de la solution sur les propriétés des couches minces de dioxyde de titane déposées par spray pyrolyse ultrasonique

Jury :

Mme.	Haif khaif Ouanassa	MCB	<i>Université Med Khider- Biskra</i>	Président
M.	Attaf Abdallah	Pr	<i>Université Med Khider- Biskra</i>	Rapporteur
Mme.	Saidi Hanane	Pr	<i>Université Med Khider- Biskra</i>	Examineur

Année universitaire : 2018 - 2019



بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ
الْحَمْدُ لِلَّهِ الَّذِي
خَلَقَ السَّمَوَاتِ وَالْأَرْضَ
وَالَّذِي يُضَوِّبُ الْمَوْتِ
وَالَّذِي يُضَوِّبُ الْمَوْتِ
وَالَّذِي يُضَوِّبُ الْمَوْتِ

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

DEDICACES

Malgré les obstacles qui s'opposent en dépit des difficultés qui s'interposent, les études sont avant tout notre unique et seul atout.

Je dédie ce travail :

À ma mère et mon père pour leurs affections et amours

À mes frères et mes sœurs

À toute ma famille

À mes collègues : Abdelkhalik, Madani, Abdelhak, Bilal, Tarek,

Kocia et Sara.

À mes amis

À tous les étudiants de science de la matière.

À tous ceux et celles que j'aime de près comme de loin.

Et à tous ceux qui m'ont soutenu.

REMERCIEMENT

Tout d'abord, je tiens à remercier Allah le tout- puissant qui m'a donné la force et le courage de mener à bien ce modeste travail.

En premier lieu, un grand remerciement à mon encadreur Monsieur *Attaf abdallah*, Professeur à l'université de Biskra qui m'a encouragé dans cette étude et qui a été disponible tout le temps, merci pour la confiance qu'il m'a accordé.

Je remercie très sincèrement, Madame *haif khaif Ouanassa* ; enseignante à l'université de Biskra qui m'a fait l'honneur de présider le jury.

Mes remerciements les plus élogieux à madame *Saidi Hanane* Professeur à l'université de Biskra, qui a bien voulu accepter de faire partie du jury et d'examiner mon travail.

Je tiens à remercier beaucoup mon collègue *A. Madani*, *B. Sofiane*, *A. Yassine*, *Z. Bilal* et *D. Nour el houda* pour leurs aide et sa disponibilité.

Enfin, je tiens à adresser un grand merci à toutes les personnes qui m'a donné un soutien direct ou indirect.

SOMMAIRE

Dédicace	i
Remerciement	ii
Sommaire.....	iii
Introduction générale.....	01

CHAPITRE I: Généralités sur le dioxyde de titane (TiO₂).

I.1 Les oxydes transparents conducteurs (OTC)	02
I.1.1 Définition	02
I.1.2 Les propriétés des OTC	03
I.1.2.1 Propriétés électriques	03
I.1.2.2 Propriétés optiques	03
I.1.3 Applications des oxydes transparents conducteurs.....	05
I.2 Le dioxyde de titane	06
I.2.1 Les propriétés du dioxyde de titane.....	06
I.2.1.1 propriétés cristallographiques	06
➤ La phase brookite	07
➤ La phase anatase	07
➤ La phase rutile	08
➤ Transformations de phase anatase-rutile	09
I.2.1.2 Propriétés optiques	10
I.2.1.3 Propriétés électroniques	10
I.2.1.4 Propriétés photocatalytiques.....	11
I.2.2 films minces de TiO _{2-x} non stœchiométriques.....	12
I.2.3 Les applications de dioxyde de titane (TiO ₂)	13
I.2.3.1 Applications photocatalytiques	13
I.2.3.2 Applications comme capteurs a gaz	13
I.2.3.3 Applications photovoltaïque	15

CHAPITRE II : Technique de dépôt et méthodes de caractérisation des couches minces

II.1 Notion générale sur les couches minces.....	18
II.1.1 Définition d'une couche mince	18
II.1.2 Mécanismes et modes de croissance des couches minces	19
II.1.3 Procédure de dépôt des couches minces.....	20
II.1.3.1 La source.....	20
II.1.3.2 Le transport	20
II.1.3.3 Le dépôt.....	21
II.1.3.4 L'analyse	21
II.1.4 Choix d'une technique de dépôts	21
II.2 Techniques de dépôt des couches minces	22
II.2.1 Dépôts physiques en phase vapeur (PVD)	22
II.2.1.1 Evaporation sous vide « thermique»	22
II.2.1.2 Évaporation par faisceau laser "ablation laser".....	23
II.2.1.3 Pulvérisation cathodique "sputtering".....	24
II.2.2 Dépôts chimiques en phase vapeur (CVD)	25
II.2.2.1 La méthode Sol-gel	26
II.2.2.2 La méthode de spray pyrolyse	27
II.2.2.2.1 Définition	27
II.2.2.2.2 Modèles de dépôt par spray pyrolyse	28
II.2.2.2.2 .a) Atomisation des précurseurs	28
II.2.2.2.2 .b) Transport par aérosol des gouttelettes.....	28
II.2.2.2.2 .c) Décomposition des gouttelettes	28
II.2.2.2.3 Principe du procédé Spray pyrolytique par ultrason.....	30
II.3 Techniques de Caractérisation des couches minces	31
II.3.1 Mesure structurale.....	31
II.3.1.1 Diffractomètre des rayons X (DRX)	31
II.3.1.2 Taille des grains	32
II.3.1.3 La déformation	32
II.3.2 Mesure optique	33
II.3.2.1 Mesure de l'épaisseur par méthode des franges d'interférences.....	34
II.3.2.2 Mesure de l'épaisseur par méthode de différence de masse	35

II.3.2.3	Gap optique	35
II.3.2.4	L'énergie d'Urbach E_u (Désordre)	36
II.3.3	Mesure électrique par la méthode quatre pointes	37
II.3.4	Microscope électronique à balayage (MEB)	38
II.3.4.1	L'analyse EDS.....	38
CHAPITRE III : Préparation et caractérisations des couches minces de TiO_2.		
III.1	Montage expérimentale	39
III.2	Procédure expérimentale	40
III.2.1	Choix du substrat de dépôt	40
III.2.2	Nettoyage des substrats	40
III.2.3	Préparation de la solution de dépôt	41
III.2.4	Conditions expérimentales	41
III.3	Procédure de dépôt de couche mince	42
III.4	L'effet du recuit.....	43
III.5	Caractérisation de dépôt	43
III.5.1	Taux de croissance des couches minces de TiO_2	43
III.5.2	Caractérisations structurales par DRX (Diffraction de rayons X)	44
III.5.2.2	Taille des grains D et la densité de dislocation δ	48
III.5.2.3	La déformation.....	49
III.5.3	Caractérisations optiques par spectroscopie UV-VISIBLE.....	50
III.5.3.1	Spectres de transmittance.....	50
III.5.3.2	L'énergie de gap (E_g)	52
III.5.3.3	L'énergie d'urbach E_{00} (désordre)	54
III.5.4	Caractérisations morphologique	55
III.5.4.1	Caractérisations par spectroscopie en dispersion (EDS)	56
III.5.5	Caractérisation électrique	59
Conclusion générale.....		60
Annexes.....		62
Bibliographies.....		66

Introduction générale

Pendant les dernières années, les oxydes transparents conducteurs (OTC) étaient l'objet de très nombreux travaux de recherches. Le développement de ces matériaux est lié à leurs propriétés physiques intéressantes, qui combinent la conduction électrique et la transparence optique dans le domaine visible.

Parmi les OTC, on trouve le dioxyde de titane (TiO_2) connu par ses propriétés intéressantes (grande stabilité chimique, non toxique, indice de réfraction élevé et transparent dans le domaine visible avec un large gap optique). Pour cela le dioxyde de titane est utilisé dans plusieurs applications comme : la photocatalyse, photovoltaïque, les capteurs des gaz.

L'objectif de cette mémoire est développer les outils nécessaires pour réaliser des couches minces de TiO_2 à partir de technique spray pyrolyse ultrasonique.

Dans ce travail, on va étudier l'influence de la concentration sur les propriétés des couches minces de dioxyde de titane. Pour cela on a réalisé une série d'échantillons sur les substrats du verre et silicium, pour les échantillons préparés en verre en but d'amélioration la cristallinité, on va faire le recuit à 600°C . Pour étudier l'effet de la concentration de la solution sur les propriétés structurales de la phase rutile de TiO_2 , on a traité nos échantillons déposés sur le silicium avec un recuit de 900°C .

Ce travail est organisé en trois chapitres :

- ✚ Dans le premier chapitre, on présentera une étude bibliographique consacrée aux oxydes transparents conducteurs. On précise ensuite les propriétés générales du dioxyde de titane (cristallographiques, optiques et électriques) et quelques applications de cet oxyde.
- ✚ Dans le deuxième chapitre, on va présenter une description des quelques différentes procédés de dépôt, qui permet d'obtenir des couches minces, ainsi que les méthodes de caractérisations structurales, optiques, morphologiques et électriques dans ce travail.
- ✚ Le troisième chapitre est consacré à la discussion et l'interprétation des résultats obtenues, caractérisation structurale, optique et électrique des couches minces élaborées.

On termine ce travail par une conclusion générale et perspective.

Chapitre I

Généralités sur le dioxyde

de titane(TiO_2)

Ce chapitre est consacré à quelques propriétés des oxydes transparents et conducteurs (OTC), puis quelques propriétés de dioxyde de titane (cristallographiques, électriques, optiques,...) et les applications de cet oxyde.

I.1 Les oxydes transparents conducteurs (OTC)

I.1.1 Définition

Selon la théorie des bandes d'énergie, trois états électriques sont possibles : métal, isolant et semi-conducteur. Dans le métal, la bande de conduction (BC) et la bande de valence (BV) se recouvrent, permettant la libre circulation des électrons. Le semi-conducteur, quand à lui, a une bande interdite qui sépare BV et BC communément appelée gap et notée E_g . Les électrons ne peuvent pas prendre les énergies situées dans cette bande. Il faut qu'ils acquièrent de l'énergie pour passer dans BC. Pour un gap supérieur, on parle d'isolant car même à température ambiante, BC est vide. Leur gap est supérieur à 4 eV [1].

Un matériau OTC est un semi-conducteur dégénéré à large gap supérieurs à 3.1 eV, qui est à la fois, transparent dans le domaine visible, et conducteur grâce à sa concentration de porteurs libres relativement élevée. 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 bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC) (**figure I.1**), d'où ils sont transmis à travers le semi-conducteur. La conduction des OTC 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 [2].

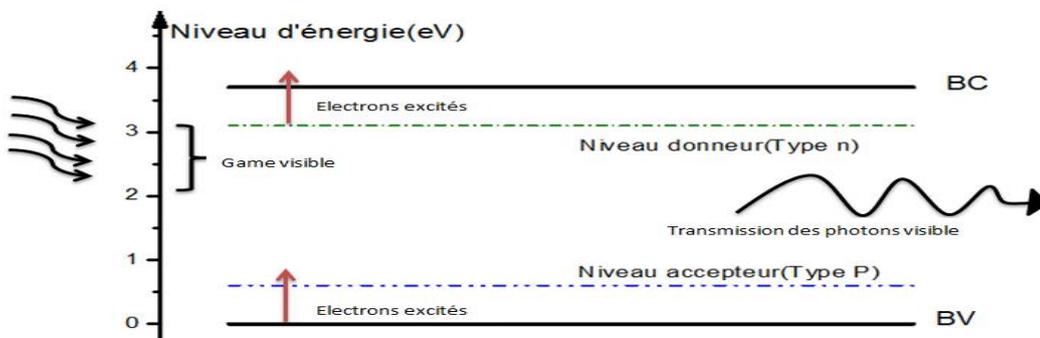


Figure I.1 : Gap d'énergie d'un OTC pour exciter les électrons du niveau donneur vers la BC (type-n) ou de la BV vers le niveau accepteur (type-p) [2].

I.1.2 Les propriétés des OTC

I.1.2.1 Propriétés électriques

Les études réalisées sur les oxydes semi-conducteurs ont montré que les propriétés de transport dépendent fortement de la sous-stœchiométrie ainsi que de la nature et de la quantité d'impuretés introduites dans le matériau par le dopage. En effet, ces deux phénomènes engendrent une conduction électrique de type **n**.

- **Conduction due aux lacunes**

Un oxyde stœchiométrique est isolant, aussi la stœchiométrie parfaite n'existe pas dans les OTC. En effet, dans la structure cristalline, certains atomes d'oxygène quittent leur site et passent dans la phase gazeuse environnante en laissant derrière eux des lacunes anioniques qui piègent les deux électrons de l'ion O⁻². Cela correspond à l'apparition d'un niveau d'énergie dans la bande interdite, près de la bande de conduction. Une énergie assez faible permettra alors d'activer ces électrons piégés qui passeront dans la bande de conduction, provoquant une ionisation des lacunes.

- **Conduction due aux impuretés**

Le dopage est un autre moyen permettant de modifier la conductivité de l'oxyde. Pour ce faire, on remplace lors de l'élaboration, un certain nombre d'atomes du composé par des atomes étrangers. Afin d'éviter une déformation importante du réseau cristallin, il est nécessaire que le rayon ionique de l'atome introduit soit aussi proche que possible de celui de l'atome substitué.

Ces impuretés sont généralement de valence immédiatement supérieure (inférieure pour le dopage de type p) à celle des atomes substitués. Chacun de ces atomes impuretés fournit un électron libre et est donc considéré comme un atome donneur [3].

I.1.2.2 Propriétés optiques

L'existence d'une fenêtre optique couvrant tout le domaine du visible est caractéristique des OTC. La transmission optique est définie comme le rapport entre l'intensité de la lumière incidente et l'intensité de la lumière transmise à travers le matériau considéré.

La fenêtre optique est centrée entre deux longueurs d'onde caractéristiques où la lumière n'est plus transmise avec pour chaque zone un phénomène différent. À faible longueur d'onde dans le domaine de l'UV proche ($\lambda < \lambda_g$ (longueur d'onde de transition électronique)), l'absorption est dominée par les transitions bande à bande. Les photons incidents avec une énergie égale à celle du gap ou supérieure seront absorbés par des électrons de la bande de valence ce qui leur permettront d'aller dans la bande de conduction. À haute longueur d'onde dans le domaine de l'infrarouge proche ($\lambda > \lambda_p$), la lumière incidente est réfléchiée par le matériau. λ_p est appelée longueur d'onde de plasma. Ce phénomène peut être décrit par la théorie classique des électrons libres de Drude [1].

Dans le modèle des électrons libres, les électrons peuvent être vus comme un plasma où la mise en mouvement est réalisée par la composante électrique du champ électromagnétique incident. Le plasma oscille à une fréquence naturelle de résonance ω_p , correspondant à la longueur d'onde λ_p selon la relation suivante :

$$\lambda_p = \frac{2\pi c}{\omega_p} \quad (I.1)$$

c : célérité de la lumière

À cette longueur d'onde caractéristique, la couche mince absorbe une partie du rayonnement incident. Ce pic d'absorption dû à la présence d'électrons libres dans le matériau dépend de leur concentration et de leur mobilité [4].

L'interaction des électrons libres avec le champ électromagnétique influe sur la permittivité relative ε du matériau qui est exprimée comme un nombre complexe :

$$\varepsilon = (n - ik)^2 \quad (I.2)$$

Les parties réelle et imaginaire sont respectivement l'indice de réfraction n et le coefficient d'extinction k .

Pour ($k^2 \ll n^2$) le film est très peu absorbant et la transmission peut s'exprimer :

$$T = (1 - R)e^{-\alpha d} \quad (I.3)$$

Où :

T : le coefficient de transmission

R : le coefficient de réflexion

d : l'épaisseur du film considéré

α : le coefficient d'absorption dépendant de la longueur d'onde λ .

Ce dernier est défini suivant la relation :

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (I.4)$$

Près de λ_g , la réflexion est nulle et le coefficient d'absorption fonction de la longueur d'onde dépend de la bande permise E_g selon la relation suivante :

$$\alpha = \frac{A(h\nu - E_g)^m}{h\nu} \quad (I.5)$$

A : constant, **$h\nu$** : énergie de la lumière et **$m=2$** pour bande permise indirect et **$m=1/2$** pour bande permise direct[5].

I.1.3 Applications des oxydes transparents conducteurs

Les propriétés des OTC en particulier mises en évidence précédemment permettent d'envisager leurs emploi dans de nombreuses applications comme : écrans plats d'affichage, cellules solaires, fenêtres intelligents...etc. (**figure I.2**).

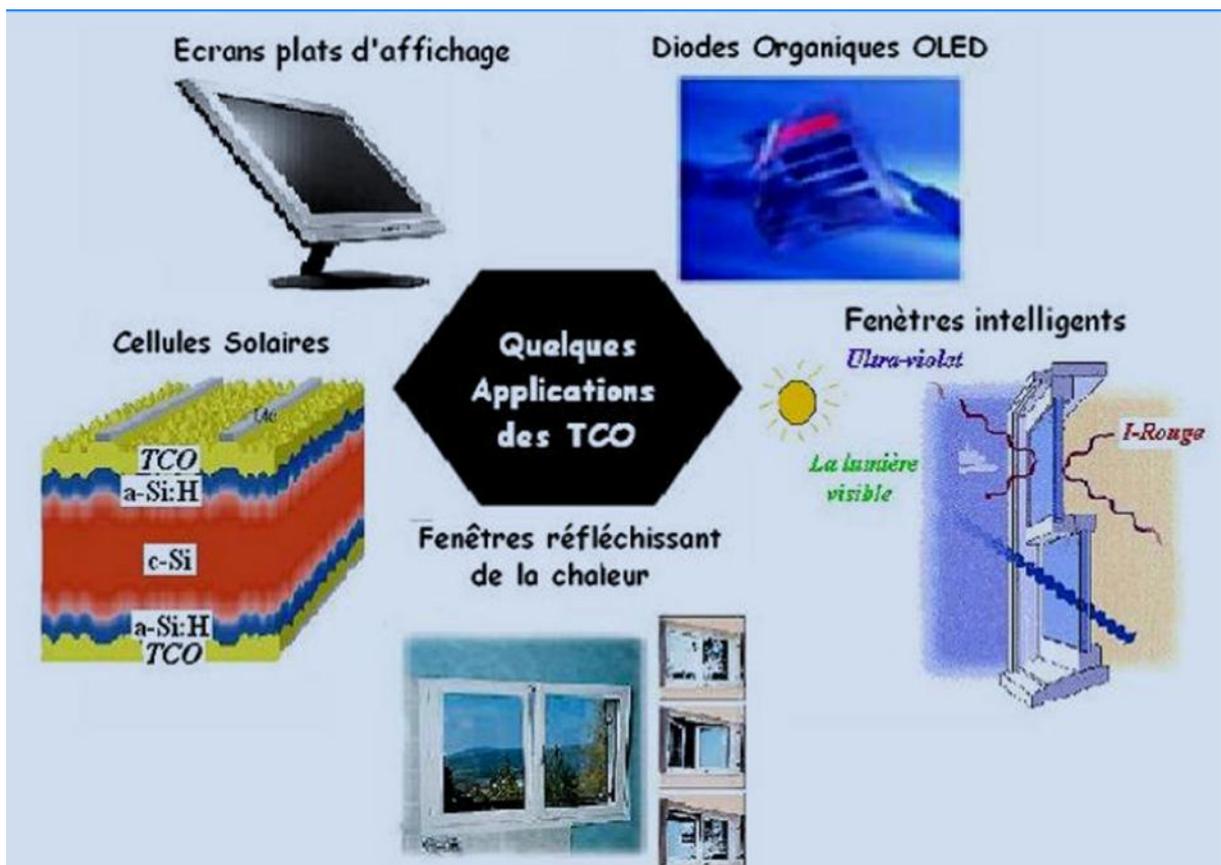


Figure I.2 : quelques applications des OTC [6]

I.2 Le dioxyde de titane

Le dioxyde de titane TiO_2 est un matériau semi-conducteur de type **n** ayant des propriétés physico-chimiques intéressantes dans les plusieurs domaines. En plus de ça il est très stable chimiquement, non volatil, non toxique, inflammable et il a à la fois un indice de réfraction élevé et une constante diélectrique très élevée. Les propriétés de dioxyde de titane dépendent de plusieurs paramètres à savoir la nature de la phase, la structure cristalline et la cristallinité comme les propriétés optiques et électriques [2].

I.2.1 Les propriétés du dioxyde de titane

I.2.1.1 propriétés cristallographiques

L'oxyde de titane sous des conditions de pression et de température, peut se présenter sous différentes formes allotropiques. Il appartient à la grande famille des oxydes (**figure I.3**), qui sont décrits comme ayant une structure cristalline déformée de type CS, le plus grand oxyde dans cette famille est TiO_2 , qui existe sous différentes formes cristallines : le rutile, l'anatase, la brookite et un grand nombre de phases obtenues sous hautes pressions [7].

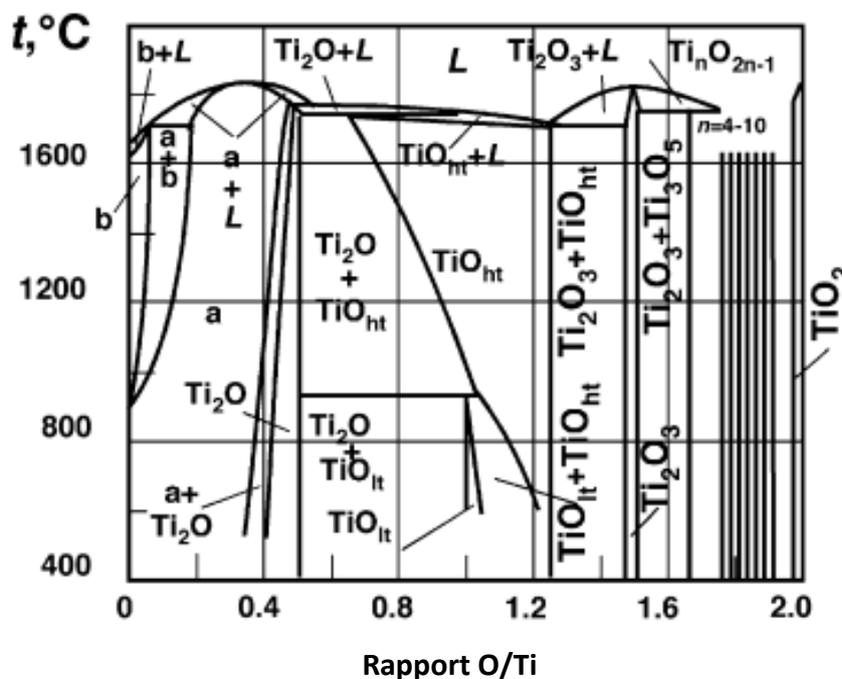


Figure I.3 : Diagramme de phase du système Ti-O [8].

Dans notre étude, les phases plus importantes sont : la brookite, l'anatase et le rutile.

➤ La phase brookite

La brookite se cristallise dans la structure orthorhombique (**Figure I.4.a**) avec la maille élémentaire est décrite par le groupe d'espace $Pbca$ et les paramètres sont : $a = 9,18 \text{ \AA}$; $b = 5,447 \text{ \AA}$ et $c = 5,145 \text{ \AA}$. Cette structure est organisée en façon de l'octaèdre (**Figure I.4.b**), l'atome de titane est au centre d'un octaèdre et les atomes d'oxygène dans le coin figure [9,10].

L'élaboration de la brookite pure est très difficile à réaliser par ce que l'énergie d'activation de cette phase inférieure à l'énergie d'activation d'anatase et rutile [11]. Le plan le plus favorable par cette structure cristalline est (210) et sa masse volumique 4.12 g.cm^{-3} .

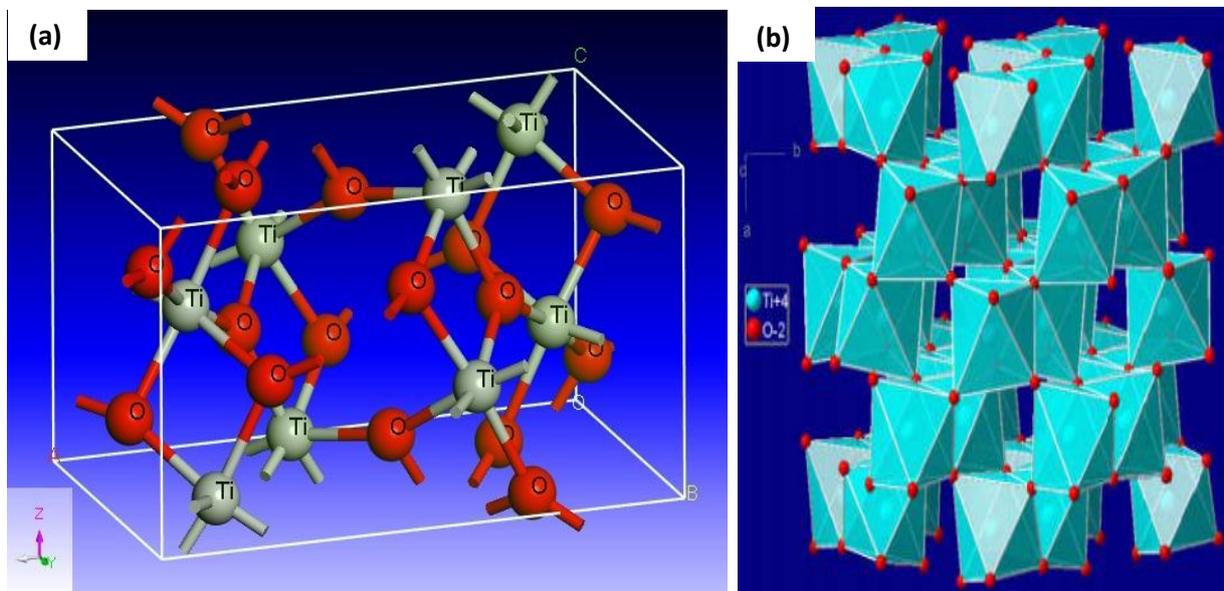


Figure I.4 : (a) Structure de la phase brookite de TiO_2 (b) l'arrangement de l'octaèdre constitutif de brookite [2].

➤ La phase anatase

L'anatase est une structure tétragonale (**figure I.5.a**) allongée avec des octaèdres d'oxygène irrégulier (**figure I.5.b**). Les paramètres de maille sont : $a = b = 3.782 \text{ \AA}$ et $c = 9.430 \text{ \AA}$, sauf que les distances interatomiques dans le cristal sont très légèrement raccourcies: quatre liaisons quasi-équatoriales courtes ($1,933 \text{ \AA}$) et deux liaisons apicales longues ($1,978 \text{ \AA}$) pour chaque atome de titane. Les atomes d'oxygène sont trivalents avec deux liaisons courtes et une liaison longue. Elle appartient au groupe

d'espace $I4_1/amd$ [10,12]. L'anatase est également un isolant avec une bande interdite d'environ 3,2 eV. Cette structure est formée à des températures plus basses que celles de la formation du rutile puis que cette forme retourne automatiquement à la forme rutile à la température 915°C [13,7]. Le plan le plus favorer par cette structure cristalline est (101) et sa masse volumique 3.89 g.cm^{-3} .

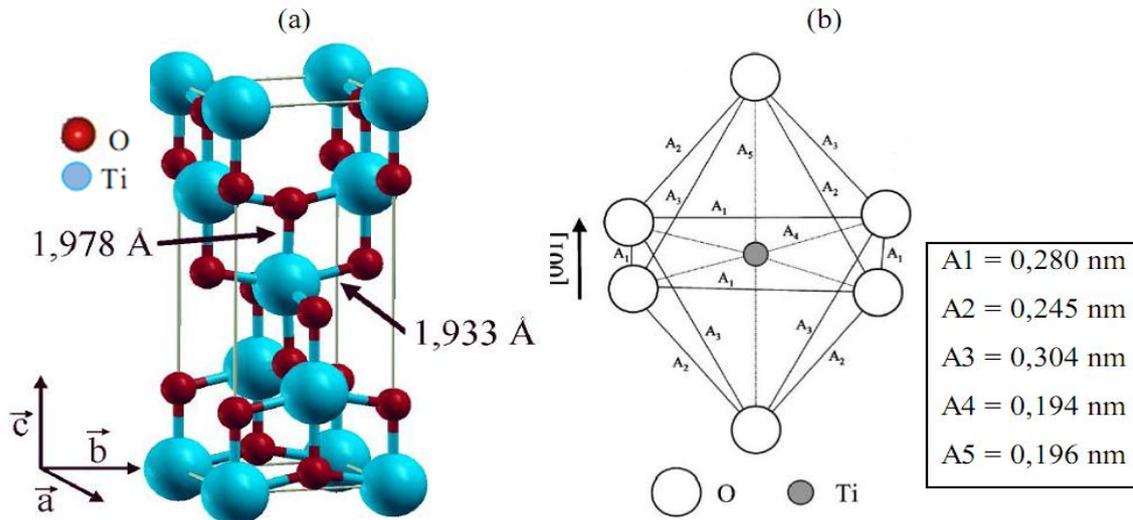


Figure I.5 : (a) Structure de la phase anatase de TiO_2 . (b) structure de l'octaèdre constitutif de l'anatase [14].

➤ La phase rutile

Le rutile est un minéral composé principalement de 90 à 95% de dioxyde de titane. Il fut découvert en 1803 par Wener en Espagne. Cette forme est plus stable que l'anatase et produite plus facilement à hautes température.

La maille élémentaire de cette phase est de symétrie tétragonale avec les paramètres $a = 4.5933 \text{ \AA}$ et $c = 2.9592 \text{ \AA}$ dont le rapport $c/a = 0.644$, elle appartient au groupe d'espace $P4_2/mnm$ (**figure I.6.a**), les atomes de titane est au centre d'un octaèdre légèrement distordu d'atomes d'oxygène(**figure I.6.b**), avec quatre liaisons équatoriales Ti–O courtes(1,945 Å) et deux liaisons apicales plus longues (1,979 Å). L'enchaînement de ces octaèdres se fait soit par des arrêtes soit par des sommets. Les atomes d'oxygène sont, quant à eux, tous liés à trois atomes de titane (deux liaisons courtes et une liaison longue) [10].Le plan le plus favorer par cette structure cristalline est (110) et sa masse volumique 4.24 g.cm^{-3} .

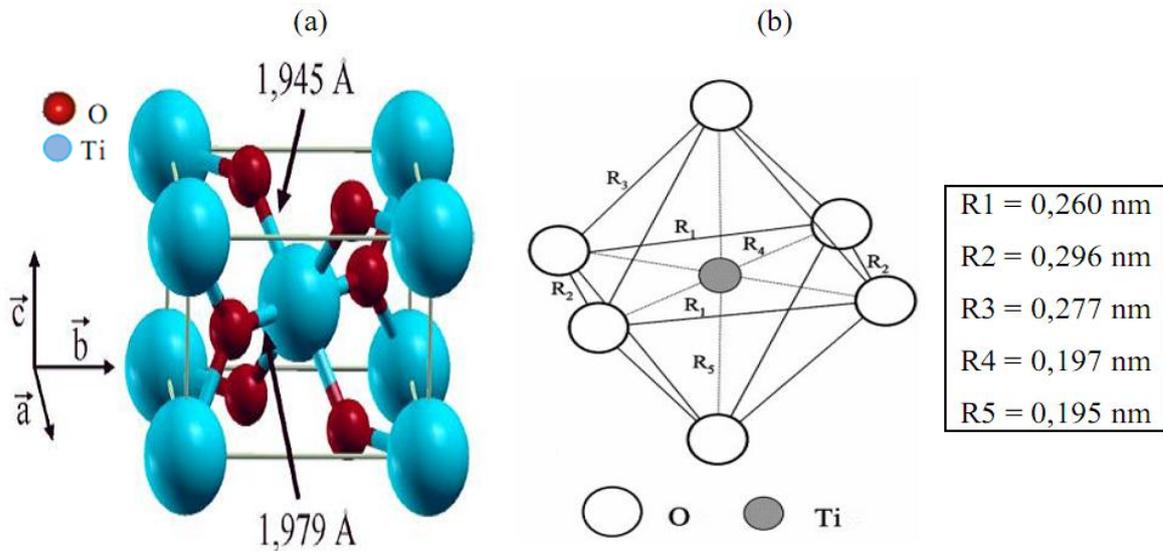


Figure I.6 : (a) Structure de la phase rutile de TiO₂, (b) Structure de l'octaèdre constitutif de rutile [14].

Le tableau I.1 présente les propriétés cristallographique pour les trios phase précédent.

Tableau I.1 : les propriétés cristallographique pour l'anatase, rutile et brookite [15].

Propriétés	Anatase	Rutile	Brookite
structure cristallin	tétraгонаle	tétraгонаle	orthorhombique
Symétrie	D_{4h}^{14}	D_{4h}^{19}	D_{2h}^{15}
groupe d'espace	$I4_1/amd$	$P4_2/mnm$	$Pbca$
Les paramètres de la maille	a = b = 3.782 Å c = 9.430 Å	a = b = 4.5933 Å c = 2.9592 Å	a = 9,18 Å b = 5,447 Å c = 5,145 Å
Nombre de TiO ₂ par maille	2	4	8
Densité (g.cm ⁻³)	3.89	4.24	4.12
Le plan favori	(101)	(110)	(210)

➤ Transformations de phase anatase-rutile

À haute température, le mécanisme proposé pour le frittage et la transformation d'Anatase en rutile comporte plusieurs étapes. Initialement, les plus petites particules (a) coalescent pour former des particules plus grosses (b). Il a été démontré que la fraction de particules déjà grosses ne subissait pas de frittage. La chaleur dégagée par le processus de

frittage exothermique provoque la nucléation locale de la phase rutile (c) Enfin, la conversion en rutile étant également un processus exothermique, il en résulte la transformation de la particule entière en rutile (d) [16].

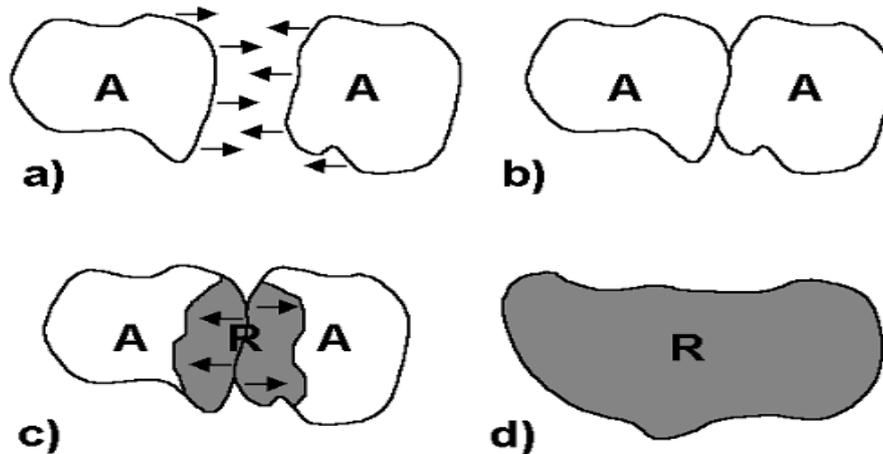


Figure I.7 : le mécanisme de transformation de phase anatase - rutile à haute température
(A : anatase, R : rutile) [16].

I.2.1.2 Propriétés optiques

Le dioxyde de titane est un matériau transparent, dont l'indice de réfraction n est élevé dans le visible. La variété rutile possède un indice de réfraction n proche de 2,66 plus élevé que celui de la variété anatase ($n \sim 2,54$). 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 sont donc indirects et ont pour valeur 3,0 eV (411 nm) ; 3,2 eV (384 nm) et 3,10 eV (400 nm) respectivement. Ces valeurs de gap donnent lieu à des transitions correspondant à des photons se situant dans le domaine de l'ultraviolet [17].

I.2.1.3 Propriétés électroniques

Le dioxyde de titane 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 3 eV. 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. Pour les trois formes cristallines de TiO₂ précédemment citées, la bande de valence est formée par le recouvrement des orbitales e_g du titane et $2p$ de l'oxygène. La figure I.8 présente en détails les interactions formant les différentes orbitales moléculaires dans l'anatase [18].

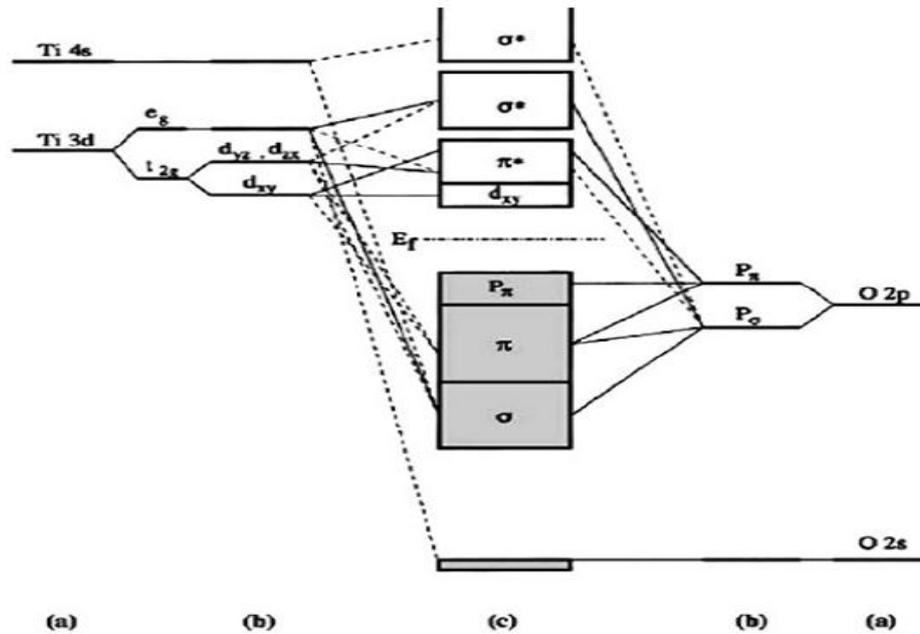


Figure I.8 : Structure électronique schématique de TiO_2 anatase, (a) niveaux atomiques, (b) éclatements des niveaux sous l'effet du champ cristallin, (c) niveaux d'interactions [19].

I.2.1.4 Propriétés photocatalytiques

Ces dernières années, la photocatalyse à semi-conducteurs utilisant du TiO_2 a été appliquée pour résoudre des problèmes environnementaux tels que la détoxification de l'eau et de l'air. Le mécanisme général des réactions photocatalytiques sur TiO_2 peut être expliqué à la figure I.9. Ce processus d'excitation crée un électron dans la bande de conduction et une vacance d'électron dans la bande de valence. Ces paires électron-trou générées par des photons peuvent soit se recombiner, soit participer à des réactions redox.

La majorité des paires électron-trou générées par des photons se recombinent avec une dissipation de chaleur, car le taux de recombinaison est rapide et se produit en quelques nanosecondes. Certaines paires électron-trou réussissent à migrer vers la surface, où elles réagissent avec les accepteurs et les donneurs d'électrons adsorbés. La migration et les réactions de surface sont des processus lents, de dizaines de nanosecondes à quelques millisecondes. Les particules de dioxyde de titane modifiées ou dopées avec d'autres semi-conducteurs ou métaux ont des états métastables qui peuvent piéger les électrons, ce qui réduit les taux de recombinaison [20].

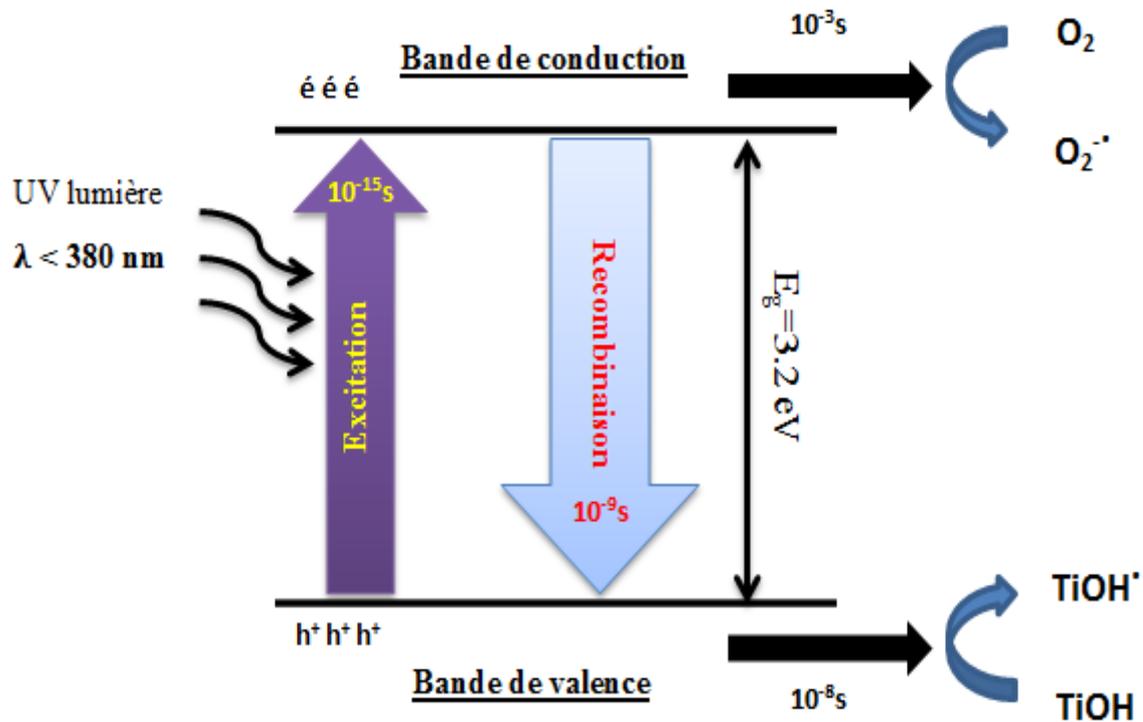


Figure I.9 : Le mécanisme général des réactions photocatalytiques sur TiO_2 [20].

I.2.2 films minces de TiO_{2-x} non stœchiométriques

Les propriétés semi-conductrices du dioxyde de titane non stœchiométriques sont très dépendantes de l'ampleur du déficit en oxygène dans le film. Le mécanisme de conductivité dans le TiO_2 non dopé repose sur un déficit d'atomes d'oxygène dans le matériau. Ces carences en oxygène se comportent comme des défauts de type n, avec une densité typique de 10^{18} - 10^{19} cm^{-3} . La stœchiométrie s'écartant du rapport idéal Ti : O de 1:2, il en résulte plusieurs changements dans le film. Les films de TiO_{2-x} présentent une couleur bleue, violette ou noire selon la stœchiométrie du film. On observe que la conductivité augmente considérablement avec de légers écarts par rapport au TiO_2 stœchiométrique, avec $<10^{-10} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ pour $\text{TiO}_{2,00}$; $10^{-1} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ pour $\text{TiO}_{1,9995}$, $0,8 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ pour $\text{TiO}_{1,995}$; et $10^2 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ pour $\text{TiO}_{1,75}$ [16].

I.2.3 Les applications de dioxyde de titane (TiO₂)

En générale les poudres et les couches minces de dioxyde de titane sont utilisées dans un très large éventail d'applications commerciales et de domaines de recherche, notamment :

- **Poudre**

En tant que pigment blanc dans les peintures, les plastiques, les encres, le papier et les cosmétiques, dans les lessives en poudre, les dentifrices, les écrans solaires, les produits alimentaires, les produits pharmaceutiques, les plaques photographiques, pour la fabrication de pierres de synthèse et comme catalyseurs.

- **Couches minces**

Pour les condensateurs ultraminces et les MOSFET en raison de sa constante diélectrique extrêmement élevée en tant que capteur d'humidité et d'oxygène en raison de la dépendance de sa conductance électrique aux gaz présents, en tant que revêtement optique et matériau pour guides d'onde en raison de son indice de réfraction élevé, en tant que couche protectrice et barrière résistante à la corrosion et en tant que photo-anode dans les cellules solaires en raison de son activité photoélectrique [16].

I.2.3.1 Applications photocatalytiques

L'activité photocatalytique de TiO₂ exceptionnelle lui permet : de dégrader efficacement la pollution organique contenue dans l'eau (déméralisation), de dégrader les matières organiques volatiles (MOV), d'éliminer efficacement les bactéries, les virus, les alcools, les aérosols, les produits de nettoyage, les solvants de peinture, le CO et même le fumée de tabac. Pour ces raisons, l'oxyde de titane surtout sous sa variété anatase a été utilisé dans l'épuration des eaux usées (traitement d'eaux par oxydation des molécules organiques dissoutes), dans l'élaboration de surfaces autonettoyantes, dans la stérilisation dans les hôpitaux, il a même été rapporté récemment la possibilité de l'incorporer dans du textile à base de coton qui devient par conséquent autonettoyant [21].

I.2.3.2 Applications comme capteurs de gaz

La pollution de l'air est un des problèmes qui a besoin du développement de détecteur de gaz surtout dans les pays industriels. Au début des années 60, il y a la découverte des oxydes semi-conducteurs qui sont capables de détecter des gaz (**figure I.10**). Le dioxyde de titane est un des oxydes semi-conducteurs utilisés pour sa

meilleure sensibilité au gaz comme le gaz d'hydrogène, GPL (Gaz de Pétrole Liquéfié) et Oxygène [22].

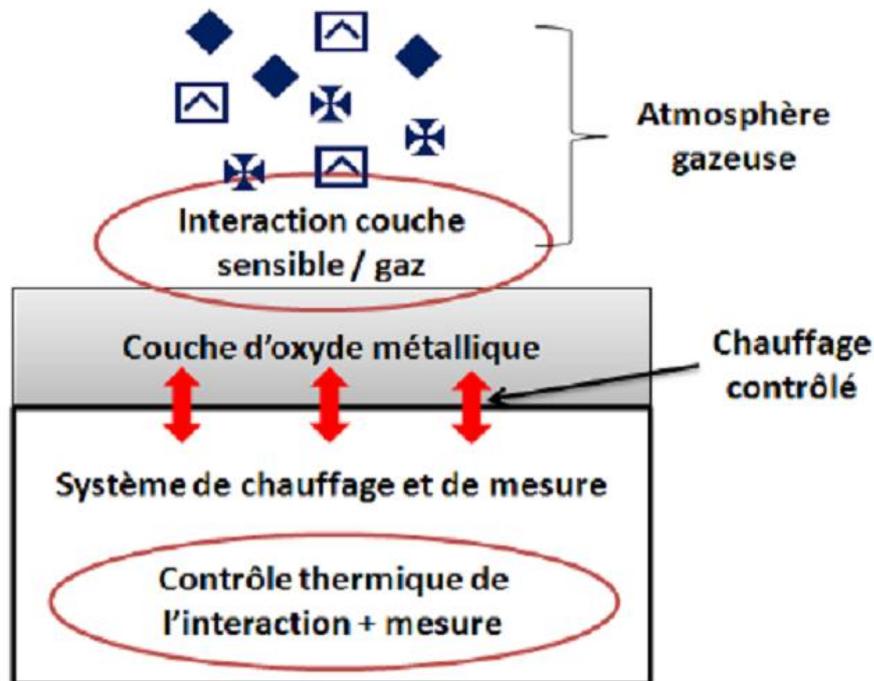
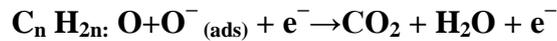
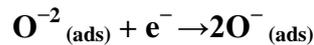
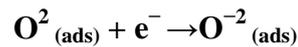


Figure I.10 : Schéma fonctionnel d'un capteur de gaz [23].

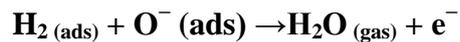
La réponse des capteurs dépend de deux facteurs, à savoir. La vitesse de réaction chimique à la surface des grains et la vitesse de diffusion des molécules de gaz à cette surface. À basse température, la réponse du capteur est limitée par la vitesse des réactions chimiques. À une température plus élevée, la réponse du capteur est limitée par la vitesse de diffusion des molécules de gaz à cette surface. À une température intermédiaire, les valeurs de vitesse de deux processus deviennent égales et la réponse du capteur atteint alors son maximum. Selon ce mécanisme, il existe une température spécifique pour chaque gaz à laquelle la réponse du capteur atteint sa valeur maximale.

Lorsque les couches minces de dioxyde de titane sont exposé au GPL, les hydrocarbures sont : Le propane (C₃H₈) et le butane (C₄H₁₀) présents dans le GPL interagissent avec les ions oxygène adsorbés présents à la surface du capteur. Les hydrocarbures sont convertis en CO₂ et H₂O en raison de leur interaction avec les ions oxygène adsorbés. La réaction globale des molécules de GPL avec des espèces d'oxygène adsorbées peut être expliquée sur la base des réactions suivantes :



Où C_nH_{2n+2} désigne C₃H₈, C₄H₁₀. et C_nH_{2n} : O représente des intermédiaires partiellement oxydés sur la surface de TiO₂. Cette réaction produit du CO₂ et de H₂O et libère les électrons piégés dans la bande de conduction de TiO₂.

Lorsque les couches minces de dioxyde de titane sont exposés au gaz H₂, celui-ci réagit avec les ions O⁻ adsorbés à la surface des films minces de TiO₂ peut être expliquée sur la base des réactions suivantes :



En conséquence, la résistance des films minces de TiO₂ diminue et la conductivité augmente lors de l'exposition au GPL et au H₂ [24].

1.2.3.3 Applications photovoltaïques

L'utilisation de films de TiO₂ a déjà été explorée dans une certaine mesure dans le domaine des revêtements antireflets photovoltaïques.

- **Revêtement antireflet**

Des couches minces de dioxyde de titane (TiO₂) expérimentées comme revêtement antireflet de cellules solaires sont apparues au début des années 1970. Ces premières expériences visaient à accroître l'efficacité des cellules spatiales, qui utilisaient couramment des revêtements antireflet au monoxyde de silicium (SiO). À une longueur d'onde de 600 nm, le indice de silicium : 3,94, verre environ 1,52, SiO environ 1,9 et TiO_x compris entre 1,9 et 2,4 (il est difficile de connaître la stœchiométrie exacte des couches minces de dioxyde de titane déposées par évaporation ou pulvérisation cathodique). Un revêtement antireflet avec un indice de réfraction d'environ 2,45 est optimal pour réduire au minimum les pertes par réflexion pour une cellule solaire au silicium encapsulée dans du verre. Ainsi, l'utilisation des films de TiO_x s'est généralisée dans l'industrie photovoltaïque pour permettre un meilleur couplage optique de la lumière dans le silicium. Bien que les films TiO_x soient plus absorbants à la lumière à courte longueur d'onde [25].

- **Cellules solaires TiO₂ / c-Si Hétérojonction**

Des recherches ont été menées sur l'addition d'indium (In) à TiO₂ pour former des cellules solaires à hétérojonction p-TiO₂ / n-Si. Les films de TiO₂ ont été déposés par un procédé de «spray CVD». Les films In-dopés entraînent une augmentation d'efficacité d'environ 40% par rapport aux films de TiO₂ purs, soit un rendement de 14,1% sous un éclairage de 100 mW / cm² (AM1). La tension en circuit ouvert approchait de 650 mV et un facteur de remplissage élevé de 0,82 a été atteint.

Gordon a déposé un film de TiO₂ dopé en tant qu'électrode sous une couche d'oxyde d'étain (F : SnO₂) dopée au fluor afin de former une cellule solaire F : SnO₂ / TiO₂ / p-Si. Le brevet concerne principalement le TiO₂ dopé au niobium, mais d'autres dopants possibles également abordés sont *le tantale, le tungstène, le phosphore, l'arsenic, l'antimoine et le vanadium*. La couche de TiO₂ a pour fonction, d'une part, de vaincre la «résistance inter faciale» observée dans les cellules à hétérojonction SnO₂ / p-Si, et, d'autre part, d'agir comme un revêtement antireflet intermédiaire entre le SnO₂ et le Si. Le SnO₂ a un pouvoir réfractif indice d'environ 1,85 à 600 nm. Il est à noter que le TiO₂ ne présente pas une résistance suffisamment faible pour agir en tant que OTC. Dans les deux cellules solaires décrites ici, la couche de TiO₂ avait une épaisseur d'environ 100 nm [16].

- **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 monocouche 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, 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 médiateur retourner à l'état réduit, le circuit est bouclé (**figure I.11**). La phase anatase de TiO₂, dont la structure nanocristalline, poreuse et la taille de grains la plus petite constitue la meilleure photoélectrode dans les matériaux DSCs, car cette structure possède une surface spécifique importante, ce qui permet d'adsorber une grande quantité du colorant [22].

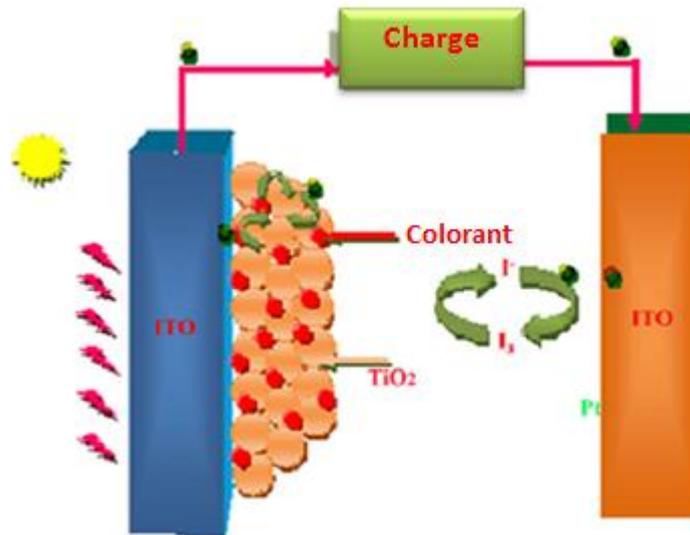


Figure I.11 : Principe de fonctionnement de la cellule solaire à colorant [26]

- **Contacts ohmiques**

Des couches minces de dioxyde de titane ont été utilisées pour créer des cellules solaires mc-Si de type à contact de contact ohmique. Les couches de TiO_2 ont été déposées entre des couches de pâte sérigraphie en aluminium et de silicium de type p. La pâte sérigraphique a ensuite été cuite (850°C pendant 5 à 30 min), ce qui a permis à l'aluminium de se diffuser entre le silicium, créant ainsi un film de siliciure de titane (Ti_xSi_y). Avec les conditions de cuisson ci-dessus, les films Ti_xSi_y ont une résistivité de contact faible de $1-13 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}^2$ [16].

- **Masque de métallisation**

Des couches minces de dioxyde de titane (anatase) ont été utilisées en tant que masque diélectrique pour empêcher la formation d'électrodes de nickel et de cuivre sur la surface frontale de cellules solaires. Des films minces de TiO_2 d'environ 70 nm d'épaisseur ont remplacé avec succès le SiO_2 de 350 nm d'épaisseur utilisé [27].

Chapitre II

Technique de dépôt et méthodes de caractérisation des couches minces

Dans ce chapitre, premièrement on donne une notion générale sur les couches minces (définition, mécanisme, modes et procédure). Puis on présente quelques méthodes de dépôt de la couche mince selon la voie physique et chimique et ainsi que quelques méthodes de caractérisation de la couche mince comme : diffraction de rayon x, spectroscopie UV Visible, microscopie électronique à balayage et la méthode de quatre pointes.

II.1 Notion générale sur les couches minces

II.1.1 Définition d'une couche mince

Par principe, une couche mince est une fine pellicule d'un matériau déposé sur un autre matériau, appelé 'substrat' dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur a été fortement réduite de telle sorte que cette faible distance entre les deux surfaces limites reste de l'ordre du μm , ce qui confère à la couche la quasi bidimensionnelle, ce qui entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques[28].

La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et celle en couches minces est que dans l'état massif on néglige généralement avec raison le rôle des limites dans les propriétés, tandis que dans une couche mince ce sont, au contraire, les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible plus cet effet de bidimensionnelle sera important. Cependant, lorsque l'épaisseur dépassera un certain seuil ; son effet deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif. La seconde caractéristique essentielle d'une couche mince est quelle que soit la procédure employée pour sa fabrication, une couche mince est toujours solidaire d'un substrat sur lequel elle est construite. En conséquence, il sera impératif de tenir compte de ce fait majeur dans la conception, à savoir que le support influe très fortement sur les propriétés structurales de la couche. Ainsi une couche mince d'un même matériau, de même épaisseur pourra avoir des propriétés physiques sensiblement différentes selon qu'elle sera déposée sur un substrat isolant amorphe tel le verre, ou un substrat monocristallin de silicium [6].

II.1.2 Mécanismes et modes de croissance des couches minces

Dans un grand nombre de techniques de dépôt, la croissance de la couche mince se fait atome par atome (ou molécule par molécule). La formation de la couche se divise en quatre étapes [29,30] :

- L'arrivée ou l'adsorption des atomes (ou molécules) sur la surface du substrat. La diffusion en surface des atomes.
- L'interaction entre les atomes déposés et/ou ceux du substrat pour la formation de liaisons stables.
- La nucléation.
- La coalescence.
- La croissance.

Le processus de croissance d'une couche mince en disant que c'est une suite statistique de nucléation, puis une croissance par diffusion de surface et formation d'îlots, puis une formation d'îles de plus grandes dimensions, et enfin la formation d'une couche continue par remplissage de espèces entre eux. Selon les paramètres thermodynamiques du dépôt et de la surface du substrat, les étapes de nucléation et de croissance d'îlots peuvent être décrites comme trois modes schématiquement illustrées sur la figure II.1 [31] :

- ✓ Mode îles (3D ou multicouches) appelé *Volmer-Weber* (VW).
- ✓ Mode couche par couche (2D) appelé *Frank-van der Merwe* (FvdM).
- ✓ Mode mixte appelé *Stranski-Krastanov* (SK).

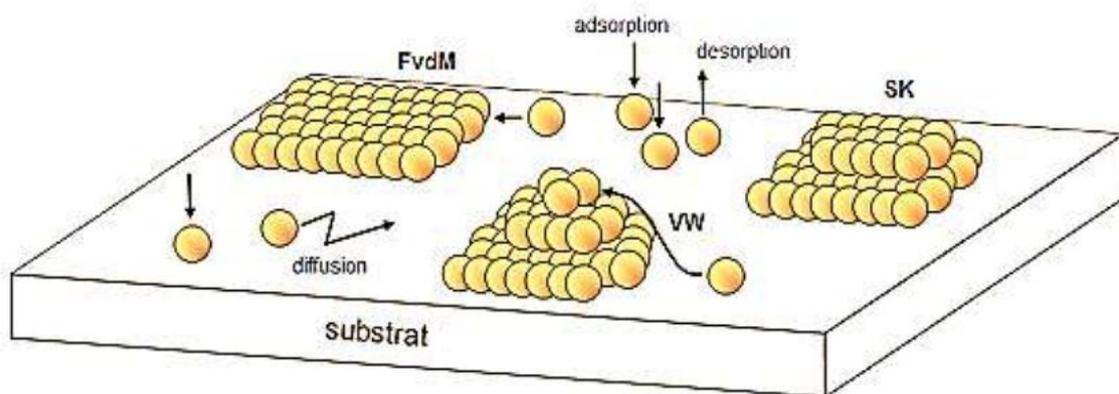


Figure II.1 : Modes de croissance des couches minces [32].

II.1.3 Procédure de dépôt des couches minces

Tous les procédés de dépôt des couches minces contiennent quatre (parfois cinq) étapes successives, comme le montre la figure II.2.

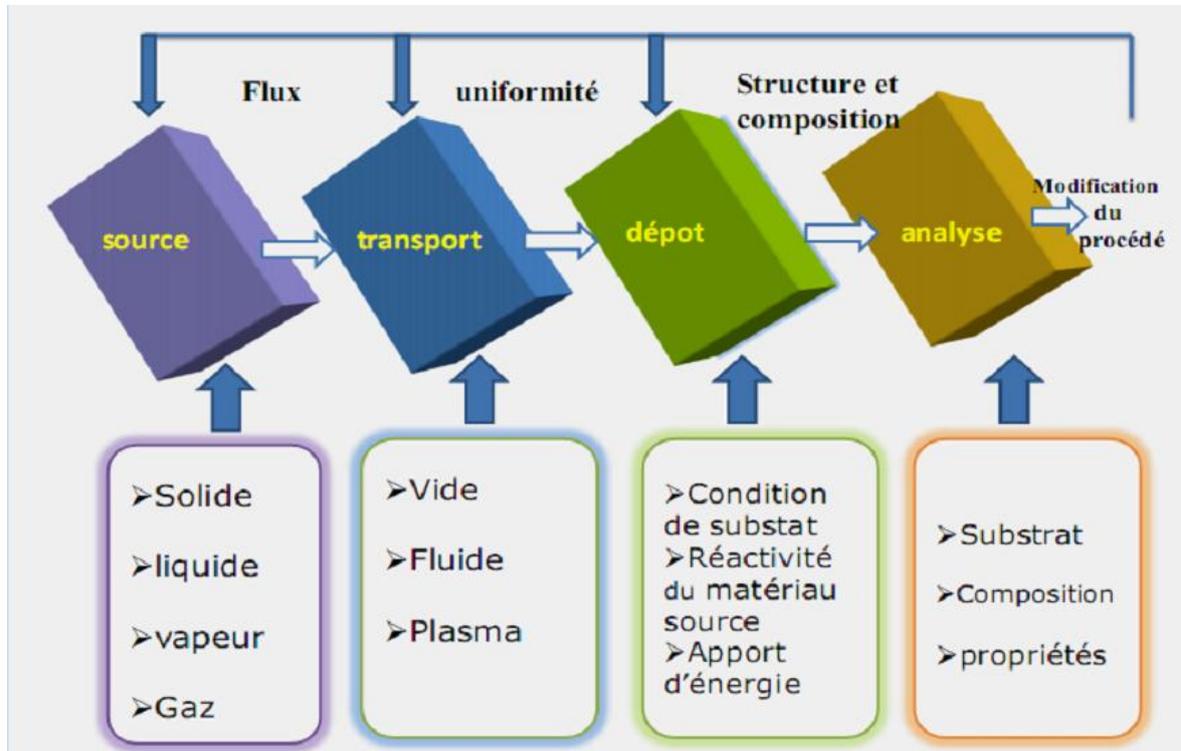


Figure II.2 : les étapes du procédé de fabrication de couches mince [6].

II.1.3.1 La source : Qui constitue le matériau de base du film mince à élaborer il peut être un solide, un liquide, une vapeur ou un gaz.

II.1.3.2 Le transport : Dans l'étape de transport, l'uniformité du flux des espèces qui arrivent sur la surface du substrat est un élément important, plusieurs facteurs peuvent affecter cette uniformité et dépendent du milieu dans lequel s'effectue le transport, un vide poussé ou un fluide "principalement des gaz".

Dans le cas d'un vide poussé, les molécules, provenant de la source et allant vers le substrat, traversent le milieu selon des lignes droites, tandis que dans un milieu fluide elles subissent plusieurs collisions au cours de leurs transports. En conséquence, dans le vide, l'uniformité du flux qui arrive sur le substrat est déterminée par la géométrie de la réaction, tandis que dans un fluide il est déterminé par le débit du gaz et par la diffusion des molécules de la source dans les autres gaz présents.

Souvent, les procédés qui utilisent un vide poussé sont équivalents aux procédés physique (PVD) alors que ceux qui utilisent un débit fluide sont des procédés chimique (CVD). Cette définition n'est pas toujours confirmée. Il existe plusieurs procédés de dépôt physique en phase vapeur qui opèrent dans un vide poussé, d'autres, comme l'ablation laser et la pulvérisation opèrent souvent à des grandes pressions caractéristiques du fluide. De la même manière on trouve que la majorité des procédés de dépôts par CVD opèrent à des pressions modérées, l'épitaxie à transmission chimique, quant elle, opère dans un vide.

II.1.3.3 Le dépôt : La troisième étape dans les procédés d'élaboration des films minces est le dépôt du film sur la surface du substrat. Cette phase passe par les étapes de nucléation et de coalescence. Le comportement de dépôt est déterminé par les facteurs source, transport et aussi par les trois principales conditions de la surface du substrat.

Ces dernières sont l'état de surface "Rugosité, niveau de contamination, potentiel chimique avec le matériau qui arrive", la réactivité du matériau arrivant sur cette surface " Coefficient de collage" et l'énergie déposée sur la surface.

II.1.3.4 L'analyse : La dernière étape dans le processus de fabrication est la nécessité de l'analyse du film obtenu. Le premier niveau de contrôle du matériau consiste à effectuer des mesures directes de ses propriétés importantes. Si les résultats de l'analyse sont insuffisants, il est indispensable de recourir à des expériences particulières qui permettent de lever les éventuelles ambiguïtés d'un processus donné [33].

II.1.4 Choix d'une technique de dépôts

Le choix de la méthode de dépôt est essentiellement conditionné par la qualité recherchée et l'usage des films minces réalisés. Dans un premier temps, il faut vérifier avec quelle technique on pourra synthétiser le matériau à déposer. Les facteurs qui conditionnent le choix de la technique sont [30] :

- La nature du matériau à déposer.
- La vitesse de dépôt et l'épaisseur de la couche souhaitées.
- Les contraintes imposées par le substrat.
- La stoechiométrie désirée.
- L'adhérence du dépôt sur le substrat.
- La reproductibilité et le coût de réalisation.

II.2 Techniques de dépôt des couches minces

L'élaboration d'une couche mince est une étape décisive car les propriétés physiques du matériau en dépendent. Les méthodes d'élaboration peuvent être classées en deux catégories :

- ✓ Procédé physiques (PVD).
- ✓ Procédé chimiques (CVD).

Les techniques les plus utilisées de dépôts des couches minces découlant de ces deux catégories sont regroupées dans le diagramme (**Figure II.3**) suivant :

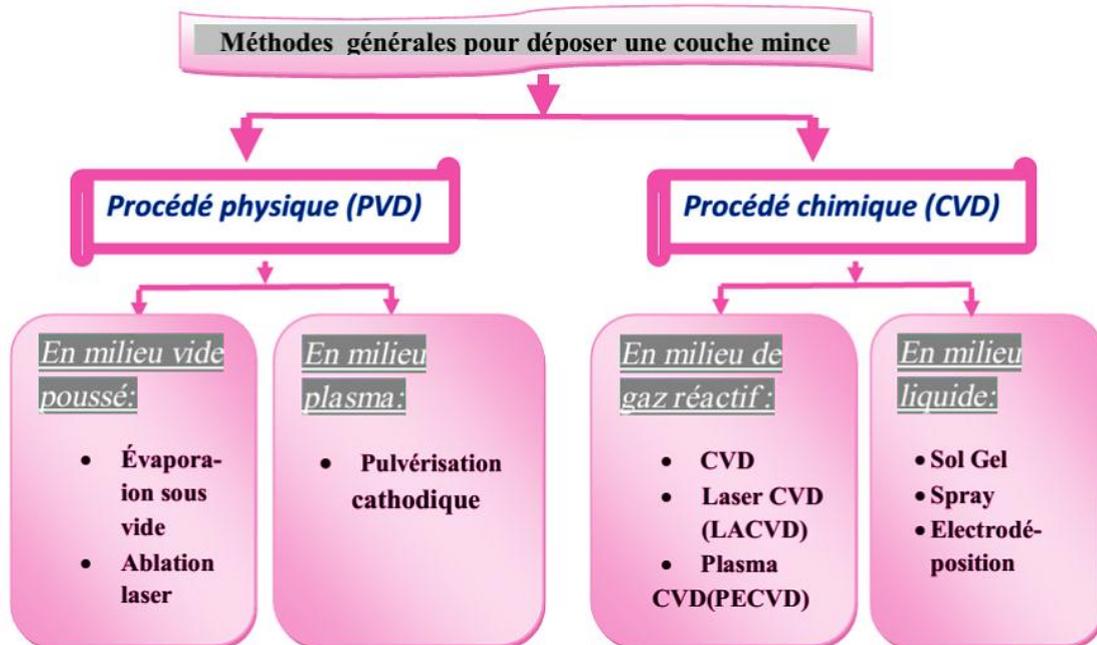


Figure II.3 : Présentation des principaux procédés de dépôt de couches minces [23].

II.2.1 Dépôts physiques en phase vapeur (PVD)

Les procédés par PVD regroupent principalement l'évaporation, l'ablation laser et la pulvérisation sous toutes ses formes.

II.2.1.1 Évaporation sous vide « thermique »

L'évaporation est une technique d'obtention des films sous vide qui consiste à évaporer ou sublimer un matériau (**figure II.4**). Le dépôt se fait par condensation de la phase vapeur sur un substrat. La vapeur du matériau à déposer est produite par son chauffage à l'état source. Les procédés de chauffage jusqu'à évaporation sont

multiples, on trouve: le chauffage électrique par l'intermédiaire d'une résistance (effet Joule), par induction d'un champ magnétique, par bombardement électronique et par laser.

Cette méthode est la plus simple car il n'est pas nécessaire d'injecter un gaz pour créer un plasma, alors que les autres méthodes PVD ont besoin d'un milieu plasma comme intermédiaire. Cependant, certains problèmes spécifiques à l'évaporation existent: il est difficile de déposer des matériaux très réfractaires ou à faible tension de vapeur. Cette méthode ne permet pas de maîtriser facilement la composition chimique dans le cas d'un alliage par suite d'un effet de distillation du composant le plus volatil. Les couches peuvent être aussi contaminées par réaction avec le creuset, avec le filament et surtout par le dégazage des parois induit par l'échauffement ou le bombardement des électrons. L'évaporation permet l'obtention de film à une vitesse de dépôt élevée. En revanche, les inconvénients que présente cette technique sont l'élaboration de film souvent sous-stœchiométriques, une faible adhésion des couches et la nécessité d'une densité de puissance assez importante pour produire la phase gazeuse des matériaux ayant un point de fusion très élevé [31].

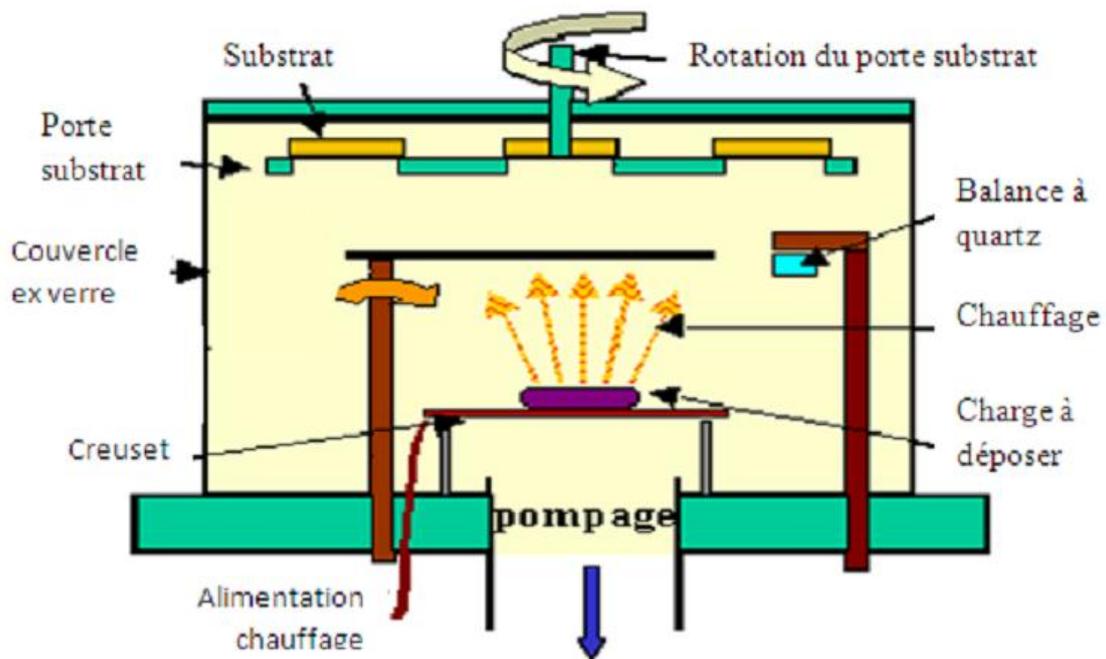


Figure II.4 : Schéma conventionnel d'une évaporation thermique [34].

II.2.1.2 Évaporation par faisceau laser "ablation laser"

C'est un processus exemplaire pour le dépôt des matériaux supraconducteurs, ferroélectriques et les composés. Le principe du dépôt des couches minces par cette

technique est relativement simple. Un faisceau laser impulsionnel. Le faisceau est focalisé sur une cible placée dans une enceinte sous ultravide. Les impulsions lasers permettent la vaporisation de matériaux sous forme de plasma. Le panache de matière ainsi éjectée perpendiculairement à la cible vient se condenser sur un substrat placé en vis-à-vis pour former un revêtement (**figure II.5**). La qualité de dépôt dépend des conditions de travail (énergie de laser, le gaz introduit et sa pression, température de substrat....) [35].

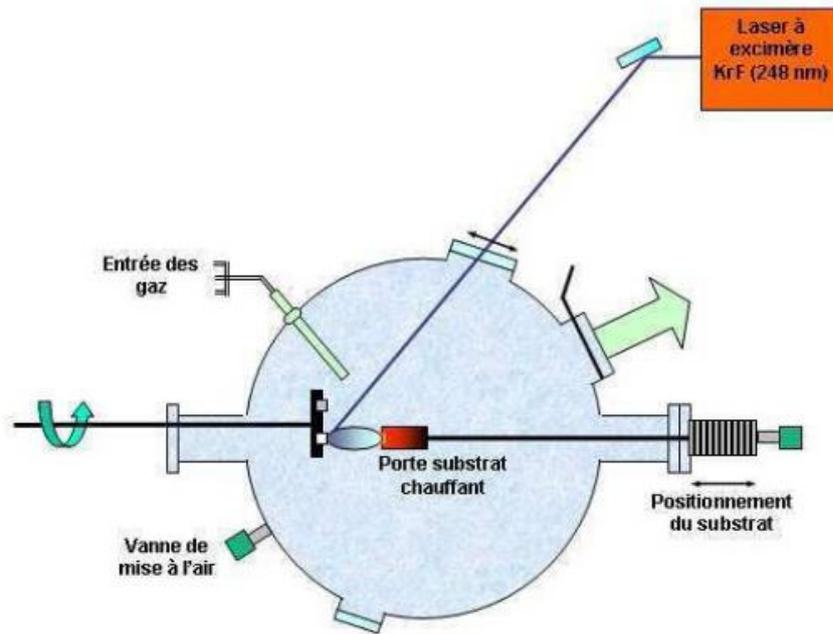


Figure II.5 : Principe de l'ablation laser [36].

II.2.1.3 Pulvérisation cathodique "sputtering"

La technique de pulvérisation cathodique est utilisée pour le dépôt de tous les matériaux soit conducteurs, semi-conducteurs ou isolants (pulvérisation RF). Dans cette technique on peut utiliser une cible, pulvérisation mono-cible, ou des cibles, pulvérisation multi-cible, qui joue le rôle de la cathode qui contient le matériau ou les composés à déposer (**figure II.6**).

Une différence de potentiel est appliquée entre les électrodes, ce qui provoque l'ionisation du gaz inerte de décharge, généralement l'argon. Quelques électrons toujours présents (action du rayonnement cosmique sur la matière) vont être accélérés et vont rentrer en collision avec les atomes d'argon et donc des ions Ar^+ et des électrons secondaires sont créés. Ces électrons secondaires vont subir des chocs avec d'autres

atomes d'argon, créant de nouveaux ions et des électrons qui créent ainsi un plasma. Le dépôt est obtenu par condensation d'atomes provenant de la cible, créés par bombardement de celle-ci par les ions de plasma accélérés du fait de la décharge électrique. L'éjection d'atomes de la cible est un effet purement mécanique dû au choc des ions sur le matériau que l'on veut déposer. Les ions argon sont les seuls qui ont une énergie cinétique suffisante pour pouvoir arracher et pulvériser des atomes ou des particules de la cible. Les atomes pulvérisés subissent des collisions avec les particules du plasma et donc sont diffusés dans toutes les directions avant de venir se déposer sur le substrat à recouvrir placée en face de la cible [37].

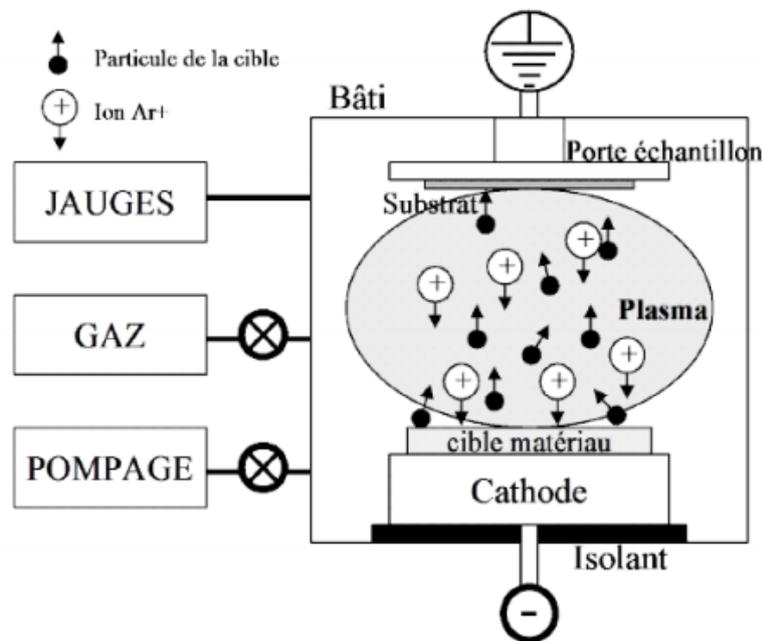


Figure II.6 : Principe de pulvérisation cathodique [38].

II.2.2 Dépôts chimiques en phase vapeur (CVD)

La caractéristique importante d'une technique de CVD est qu'elle implique essentiellement une réaction chimique à la surface du substrat. Lorsqu'un composé volatil d'une substance à déposer est vaporisé, la vapeur est décomposée thermiquement ou réagit avec d'autres gaz, vapeurs ou liquides sur le substrat pour produire des produits de réaction non volatils qui déposent atome sur atome sur le substrat. Ainsi, le procédé CVD implique l'exposition du substrat aux vapeurs de réactif appropriées et leur réaction près ou à la surface pour produire un film d'un produit de réaction en phase solide. La décomposition thermique d'un composé pour obtenir un dépôt du résidu stable est appelée pyrolyse.

Cette technique est moins chère. Des taux de croissance élevés et un revêtement sur une grande surface sont possibles et un appareil maison peut être utilisé. De plus, cette méthode convient très bien aux couches minces d'oxydes métalliques [20].

II.2.2.1 La méthode Sol-gel

Le principe de base de la méthode Sol-gel (solution / gélification) est le suivant : une solution liquide (appelée le sol) à base de précurseurs organométalliques se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques de type polymérisation à température ambiante. Elle permet la réalisation d'une grande variété d'oxydes sous différentes formes (monolithes, films minces, poudres,...) en utilisant une chimie douce conduisant à des matériaux très purs et stœchiométriques. L'élaboration par cette méthode proprement dit peut être réalisée de deux manières différentes [39] :

- ✓ Le " spin-coating " ou centrifugation consiste à verser le sol ou le gel sur un substrat mis en rotation par une tournette. Le liquide en excès est éjecté sous l'action de la force centrifuge, et l'épaisseur du dépôt est alors fonction de la vitesse de rotation du substrat et du temps de dépôt (**figure II.7.a**).
- ✓ Le " dip-coating " ou trempé est le procédé qui consiste à tremper le substrat dans la solution à déposer et à le retirer ensuite avec une vitesse constante qui conditionne l'épaisseur du dépôt (**figure II.7.b**).

Le dépôt est ensuite séché puis recuit pour obtenir une cristallisation [40].

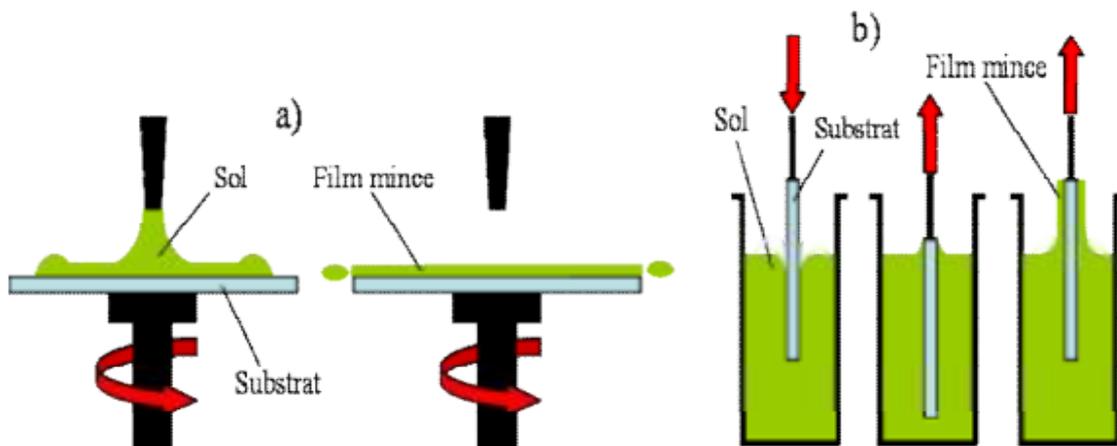


Figure II.6 : Schéma présentant le principe de sol-gel pour la préparation de films minces (a) de la centrifugation (spin-coating), (b) du trempage (dip-coating) [41].

II.2.2.2 La méthode de spray pyrolyse

II.2.2.2.1 Définition

Spray pyrolyse est le nom le plus courant donné à cette technique .Il se compose de : spray et pyrolyse.

- ✚ **Spray** : est un mot anglais qui indique jet d'un liquide en fines gouttelettes, lancé par un pulvérisateur.
- ✚ **La pyrolyse** : est un processus par lequel un solide (ou un liquide) subit, sous l'effet de la chaleur et sans interaction avec l'oxygène ou tous autres oxydants une dégradation des produits chimiques à des plus petites molécules volatiles » [30].

Les principaux avantages du spray pyrolyse par rapport à d'autres techniques similaires sont les suivants :

- ✓ Rentabilité.
- ✓ Les substrats aux géométries complexes peuvent être enduits.
- ✓ Revêtements relativement uniformes et de haute qualité.
- ✓ Aucune température élevée n'est requise pendant le traitement (jusqu'à 400 ° C).
- ✓ Les films déposés par spray pyrolyse sont reproductibles, ce qui lui confère un potentiel de production en série.

Le schéma général simplifié du dépôt par spray pyrolyse est illustré à la figure II.8, où trois étapes de traitement peuvent être visualisées et analysées :

- 1) Atomisation de la solution de précurseur lorsqu'elle est expulsée de l'atomiseur.
- 2) Transport de la gouttelette par aérosol vers le substrat sous l'influence de forces extérieures.
- 3) évaporation des gouttelettes, étalement sur le substrat, séchage et décomposition du sel

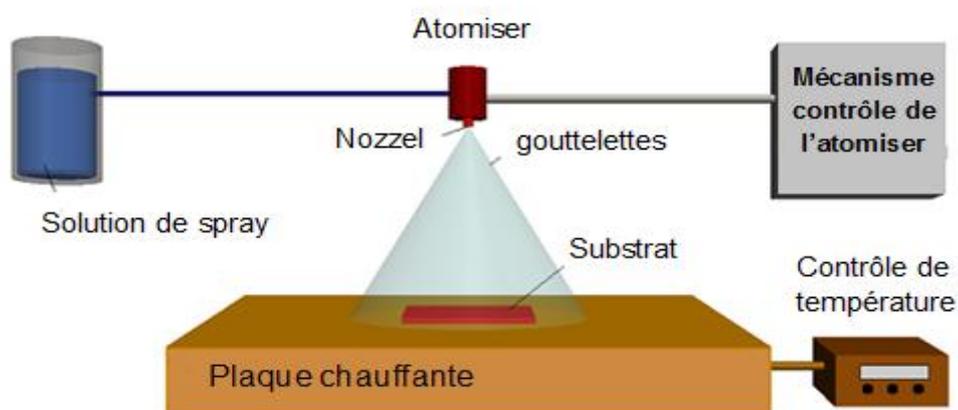


Figure II.8 : Le schéma général du dépôt par spray pyrolyse [42].

II.2.2.2.2 Modèles de dépôt par spray pyrolyse

II.2.2.2.2 .a) Atomisation des précurseurs

La procédure d'atomisation est la première étape du système de dépôt par pyrolyse par pulvérisation. L'idée est de générer des gouttelettes à partir d'une solution de pulvérisation et de les envoyer, avec une vitesse initiale v_0 et un rayon r_d , vers la surface du substrat. [43]. Les atomiseurs se distinguent par la taille des gouttelettes et la vitesse initiale des gouttelettes. Le tableau1 représenté les propriétés des gouttelettes pour différent atomiseur.

tableau1 : les caractéristiques d'atomiseurs utilisés pour spray pyrolyse [42].

<i>atomiseur</i>	<i>taille des gouttelettes (μm)</i>	<i>vitesse initiale des gouttelettes (m/s)</i>
<i>pression</i>	5-50	5-20
<i>ultrasonique</i>	1-100	0.2-0.4
<i>Electrostatique</i>	5-70	1-4

En générale, les atomiseurs utilisés pour produire un jet en spray se classent en deux catégories :

- *Technique d'un spray pneumatiques* : dans ce cas, c'est l'effet de la pression du gaz porteur qui provoque la pulvérisation du liquide en fines gouttelettes.
- *Technique d'un spray ultrasonique* : dans ce cas, l'atomisation du liquide est produite par des ondes ultrasoniques [6].

II.2.2.2.2 .b) Transport par aérosol de gouttelettes

Une fois que la gouttelette a quitté l'atomiseur, elle se déplace à travers la température ambiante avec une vitesse initiale déterminée par la buse d'atomisation. Sous forme d'aérosol, les gouttelettes sont transportées dans le but de permettre à autant de gouttelettes d'atteindre la surface.

Lorsque la gouttelette traverse l'air ambiant, quatre forces agissant simultanément sur celle-ci décrivent son trajet. Ces forces sont *gravitationnelles*, *électriques*, *thermophorétiques* et la force de *Stokes*.

II.2.2.2.2 .c) Décomposition des gouttelettes

Le précurseur, lorsqu'il se déplace dans l'ambiance chauffée, subit divers changements, qui sont caractérisés à la (**figure II.7**). L'évaporation, la formation de précipités et la vaporisation se produisent toutes en fonction de la taille des gouttelettes et

de la température ambiante. Les quatre processus (A-D) de la figure 7 montrent les quatre formes physiques dans lesquelles la gouttelette peut interagir avec la surface du substrat.

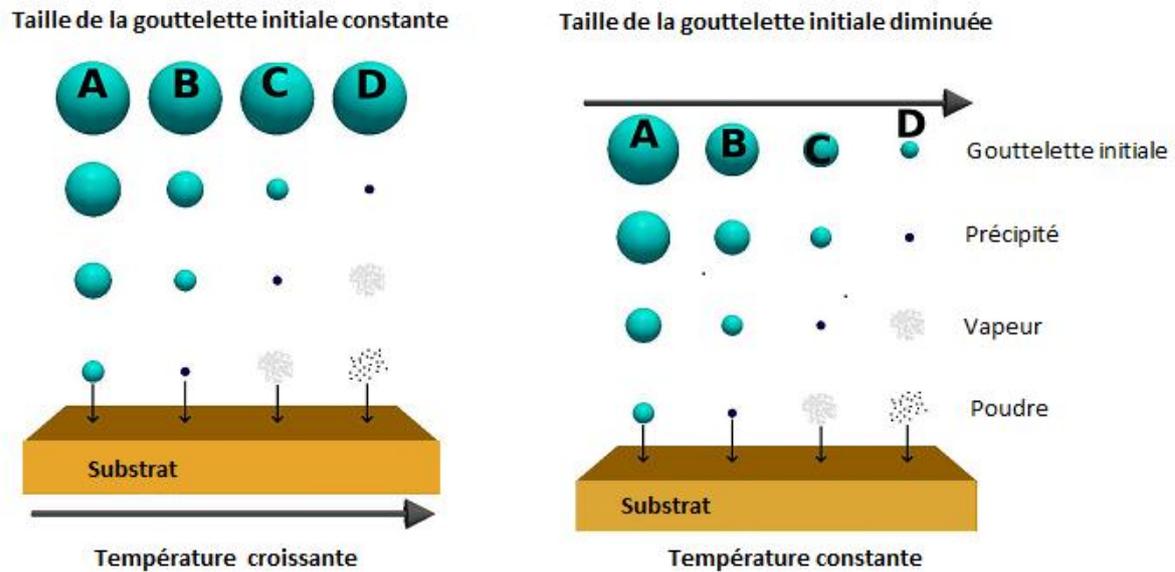


Figure II.9 : schéma des formes physiques dans lesquelles la gouttelette peut interagir avec la surface du substrat [42].

✚ Procédé A

Basse température - grosses gouttelettes initiales : lorsque les grosses gouttelettes s'approchent d'un substrat chauffé et que la température n'est pas suffisamment élevée pour que la solution s'évapore complètement, elles vont percuter le substrat et se décomposer. Au contact, la gouttelette est entièrement vaporisée et il reste un précipité sec. La vaporisation des gouttelettes nécessitant un peu de chaleur, la température du substrat diminue légèrement au point d'impact ; affectant négativement la cinétique de la réaction [44]. Ce processus a une faible probabilité d'adhérence.

✚ Procédé B

Température inférieure / intermédiaire - taille de gouttelette plus grande / moyenne : une certaine évaporation se produit lors de la formation initiale de gouttelettes de taille moyenne. Cependant, juste au moment où la gouttelette atteint la surface, elle forme un précipité sous forme de sel amorphe et un précipité sec frappe la surface, où la décomposition se produit. Certaines particules s'évaporent et se condensent dans des espaces entre les particules, où se produit une réaction en surface. Cependant, Ce processus a une probabilité de collage moyenne.

✚ Procédé C

Température intermédiaire / supérieure - taille de gouttelette moyenne / plus petite : lorsque l'environnement de traitement provoque l'évaporation des gouttelettes avant d'atteindre le substrat, un précipité se forme tôt. Lorsque le précipité atteint le voisinage immédiat du substrat, il est transformé en état de vapeur et subit une réaction hétérogène par les étapes suivantes [44] :

- ✓ Les molécules réactives diffusent à la surface.
- ✓ Adsorption de certaines molécules à la surface.
- ✓ Diffusion de surface et réaction chimique, incorporant le réactif dans le réseau.
- ✓ Désorption et diffusion des molécules du produit à partir de la surface.

Il s'agit d'une réaction classique de CVD, qui se traduit par un dépôt de film de haute qualité et une probabilité de collage élevée.

✚ Procédé D

Gouttelettes de petite taille - température élevée : lorsque des gouttelettes initiales sont formées ou lorsque la température est suffisamment élevée, la gouttelette forme rapidement un précipité. Lorsque le précipité approche du substrat, il se vaporise et une réaction chimique se produit la phase vapeur. Cette réaction homogène conduit à la condensation de molécules en cristallites sous la forme d'un précipité en poudre. La poudre tombe à la surface du substrat, mais sans réaction de dépôt [42].

II.2.2.2.3 Principe du procédé Spray pyrolytique par ultrason

Une solution contenant les différents constituants du composé est pulvérisée, en fines gouttes par un générateur à ultrasons de 40 KHz. Il permet la transformation de la solution au niveau du bec en un nuage homogène de gouttelettes très fines dépendent du diamètre de l'atomiseur. Le jet arrive par gravité sur la surface des substrats qui sont chauffé, à une température comprise entre 250 et 400°C, qui permet l'activation de la réaction chimique. À ces températures, certains produits de la réaction seront immédiatement éliminés (des éléments volatiles), il ne reste que le composé à former (TiO₂, ZnO, SnO₂, In₂O₃...) qui se dépose sur le substrat [40].

II.3 Techniques de Caractérisation des couches minces

La caractérisation physiques des couches minces est effectuée par différentes techniques, à savoir, la diffraction des rayons X, le spectrophotomètre UV-visible et le montage des quatre pointes. Dans ce paragraphe, nous rappelons brièvement les différentes méthodes de caractérisation utilisées.

II.3.1 Mesure structurale

II.3.1.1 Diffractomètre des rayons X (DRX)

La technique de diffraction des rayons X est un processus principal pour caractériser les matériaux. Elle donne des renseignements sur la cristallisation ou non, l'orientation préférentielle, paramètre de maille et sur l'existence des contraintes (tension ou compression). Cette technique repose sur l'interaction d'un faisceau de rayon X monochromatique, émis par une source, avec l'échantillon à analyser. Un détecteur reçoit le faisceau diffracté par cet échantillon et on enregistre l'intensité en fonction de l'angle de diffraction 2θ . Un pic de diffraction correspondant à la famille de plans considérée obtenu vérifié la loi de Bragg figure1 [45].

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

Où : λ est la longueur d'onde du rayon X utilisé, θ l'angle d'incidence (angle de Bragg), n est l'ordre de la diffraction et d_{hkl} la distance inter réticulaire. Les pics mis en évidence doivent être alors comparés aux tables internationales des fiches JCPDS-ICDD (Joint Committee of Powder Diffraction Standard International Centre for Diffraction Data). On peut alors, par comparaison avec ses fiches, établir les plans diffractés et l'orientation des couches réalisées.

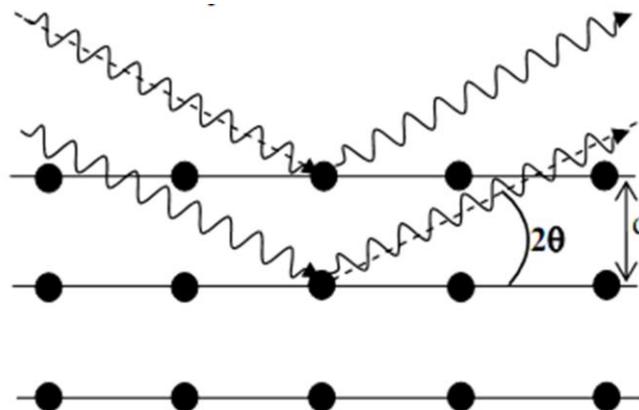


Figure II.10 : Principe de diffraction des rayons X [45].

II.3.1.2 Taille des gains

La taille de gains des différents échantillons a été déterminée à partir la relation de Sherrer :

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad II.2$$

Où :

D : est la taille des grains en (nm).

λ : La longueur d'onde des rayons X utilisé (Cu K_{α} =1.540593 Å)

β : Est la largeur à mi-hauteur du pic calcule en radians (FWHM : full width at half maximum), la figure II.11.

K : est une constante voisine de l'unité égale à 0,9.

θ : l'angle de Bragg correspondant à la position du plan principal en radians.

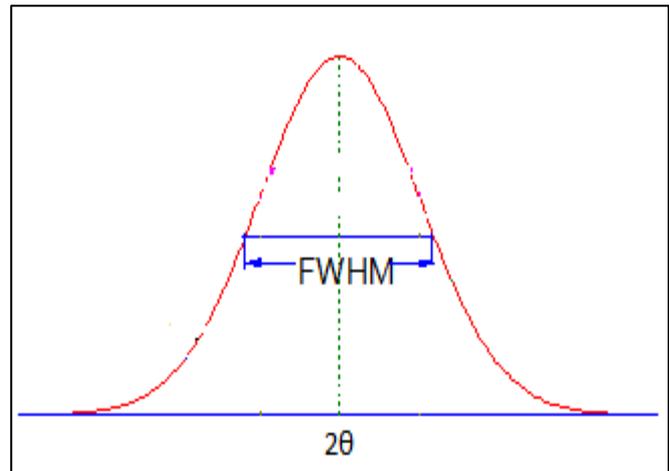


Figure II.11 : schéma représenté la largeur à mi-hauteur du pic (FWHM).

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

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

II.3.1.3 La déformation :

Pour calculé la déformation en utilisés la relation suivante :

$$\varepsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4} \quad II.4$$

β : Est la largeur à mi-hauteur du pic calcule en radians (FWHM : full width at half maximum).

θ : l'angle de Bragg correspondant à la position du plan principal en radians [46,5].

II.3.2 Mesure optique

La spectrophotométrie est une méthode optique qui permet de déterminer les différents paramètres optiques comme l'indice de réfraction, coefficient d'extinction, gap d'énergie...etc, à partir de la détection des rayonnements transmis, absorbés ou réfléchis.

Le spectre optique a été obtenu par un spectrophotomètre UV-visible double faisceau. Ce système utilise une source lumineuse qui contient deux lampes, lampe pour la gamme ultraviolette et l'autre pour la gamme visible. Ce système représenté à la figure II.12.

Le principe de mesure cette technique consiste deux étapes principales :

- ✓ Placer un substrat de référence sur une fente de l'appareil et l'autre fente reste vide qu'est traversée par la lumière et donc on obtient un spectre de substrat. Les spectres obtenus enregistré comme un spectre de base. Cette étape vise à éliminer des effets du substrat.
- ✓ Placer l'échantillon sur la deuxième fente et le substrat de référence reste à la première fente. Les spectres enregistrés représentent seulement la transmission ou l'absorption des couches minces.

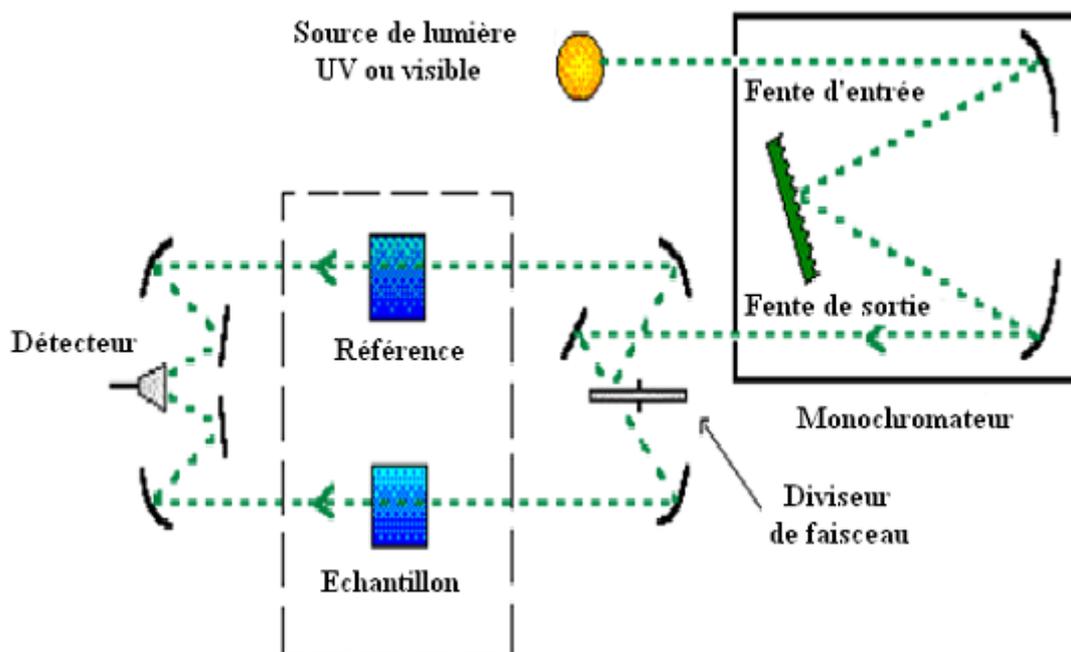


Figure.II.12 : le principe de spectrophotomètre UV-visible à double faisceau [38].

II.3.2.1 Mesure de l'épaisseur par méthode des franges d'interférences :

On peut mesurer l'épaisseur d'un échantillon par la méthode des franges d'interférences, nous avons peut tracer des courbes représentant la variation de la transmittance, en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de l'UV-visible et proche de l'infrarouge et en utilisant les paramètres physique définis dans la figure **II.13** et le spectre de transmission obtenu, nous pouvons déterminer l'épaisseur de la couche comme suit :

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)} \quad II.5$$

n_1 et n_2 sont des indices de réfraction de la couche pour les longueurs d'onde λ_1 et λ_2 , n_1 et n_2 sont tirés de la relation **II.6** :

$$n_{1,2} = (N_{1,2} + (N_{1,2} + S^2)^{0.5})^{0.5} \quad II.6$$

S est un indice de réfraction de verre égale 1.5, Et $N_{1,2}$ peut être calculé par la relation **II.7** :

$$N_{1,2} = \frac{2S(T_M - T_m)}{T_M T_m} + \frac{S^2 + 1}{2} \quad II.7$$

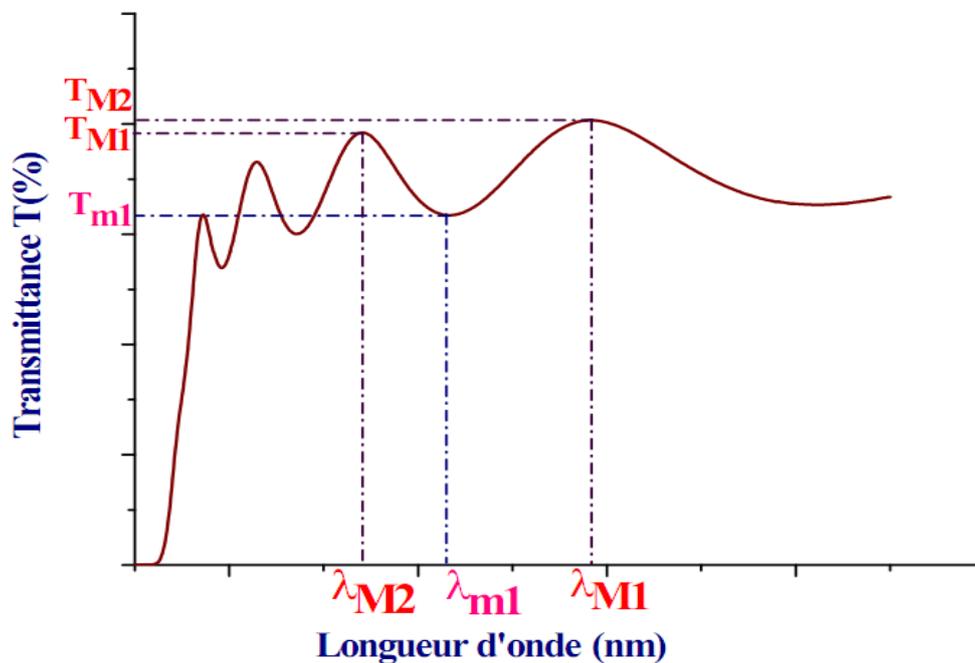


Figure II.13 : Méthode des franges d'interférences pour la détermination de l'épaisseur [17,47].

II.2.2 Mesure de l'épaisseur par méthode de différence de masse (cas de substrat de silicium(Si))

Pour un substrat de silicium, On peut déterminer l'épaisseur par la méthode de différence de masse par ce que le gap de silicium est petit a celle de couche mince donc la lumière absorbé par le substrat dans le spectrophotomètre. Cette méthode donné l'épaisseur d en fonction de la masse déposée Δm selon la relation **II.8** [48] :

$$d = \frac{\Delta m}{S \cdot \rho} \quad \text{II.8}$$

Où : S et ρ sont respectivement la surface et la masse volumique de la couche mince étudiée.

II.3.2.3 Gap optique

Dans le domaine spectral où la lumière est absorbée, et en connaissant l'épaisseur de la couche (d), on peut déterminer le coefficient d'absorption on fonction de la longueur d'onde par la loi de Beer-Lambert [49] :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{1}{T} \quad \text{II.9}$$

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 [50].

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g) \quad \text{II.10}$$

Où : E_g est l'énergie du gap optique, A est une constante et $n=2$ ou $1/2$ suivant une transition de gap directe ou indirecte. Ainsi, si l'on trace $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie d'un photon $h\nu$ et que l'on extrapole la partie linéaire de α^2 jusqu'à l'axe des abscisses (c'est-à-dire pour $\alpha^2 = 0$), on obtient la valeur de E_g (**Figure II.14**).

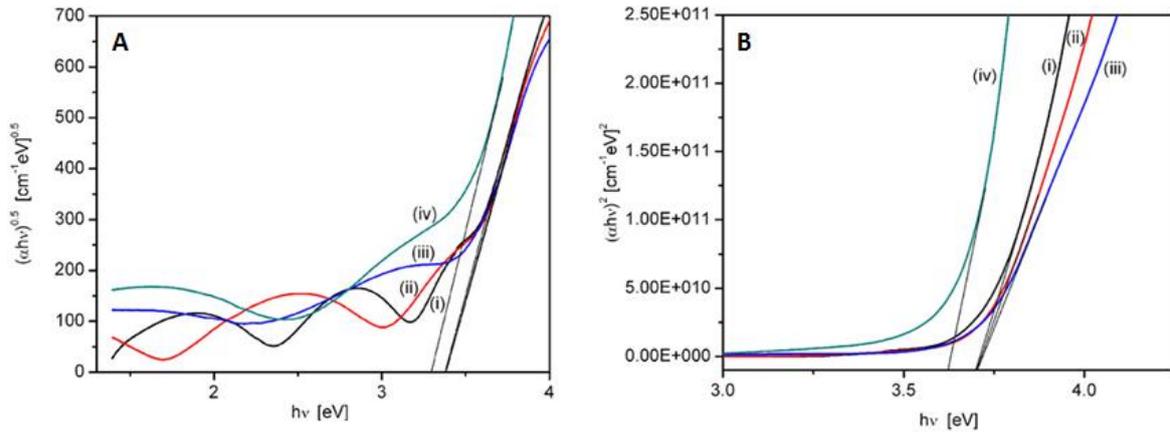


Figure.II.14 : détermination du gap d'énergie (A) indirect et (B) direct par la méthode d'extrapolation pour une couche mince de TiO₂ à différentes températures de dépôt [51].

II.3.2.4L'énergie d'Urbach E₀₀ (Désordre)

Lorsque dans un matériau se produisent des variations de distances interatomiques, de longueurs ou d'angles de liaison, il apparaît ce qu'on appelle un «désordre (région 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 :

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{hv}{E_{00}}\right) \quad II.11$$

α_0 : est constant

E_{00} : l'énergie d'urbach

En traçant $\ln(\alpha)$ en fonction de hv , on peut accéder la valeur de E_u

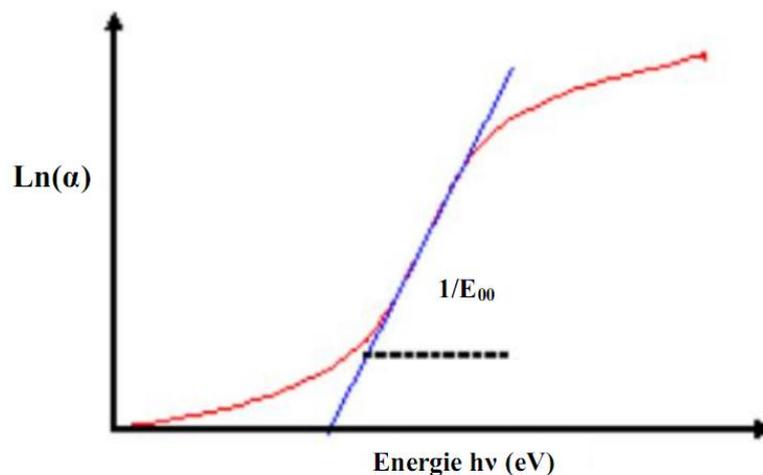


Figure II.15 : Détermination d'énergie d'Urbach [52].

II.3.3 Mesure électrique par la méthode quatre points

Pour mesurer la résistivité électrique, plusieurs méthodes ont été développées. Nous nous intéressons ici à la méthode dite quatre pointes. Le terme pointe signifie ici que le contact au niveau de la couche mince s'effectue de manière ponctuelle par le biais d'une électrode en forme de pointe le plus généralement en **Or**. Deux géométries de mesure peuvent exister : pointes alignées et pointes disposées en carré. Dans la configuration des 4 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 ($s_1 = s_2 = s_3$) et possèdent une distance s (**Figure II.16**). Lorsque la distance s entre les bornes est très supérieure à l'épaisseur du film mince, ($t \ll s/2$) (l'épaisseur est négligeable par rapport aux autres dimensions), les dimensions latérales peuvent être considérées comme infinies. Dans ce cas, un modèle bidimensionnel de la conduction est considéré une propagation cylindrique des lignes de champs dans la couche mince et donne [53] :

$$\frac{V}{I} = \frac{\ln 2 \rho}{\pi t} \quad \text{II.12}$$

Où : ρ : La résistivité de la couche, t : l'épaisseur et le rapport ρ/t caractérisant la couche se note R_S (résistance carré en Ωcm^{-2}).

D'après les considérations précédentes, nous avons déduire la formule pour calculer la conductivité par la mesure quatre pointes en connaissant l'épaisseur :

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{\ln 2 I}{\pi V t} = \frac{1}{4.532} \frac{I}{V t} \quad \text{II.13}$$

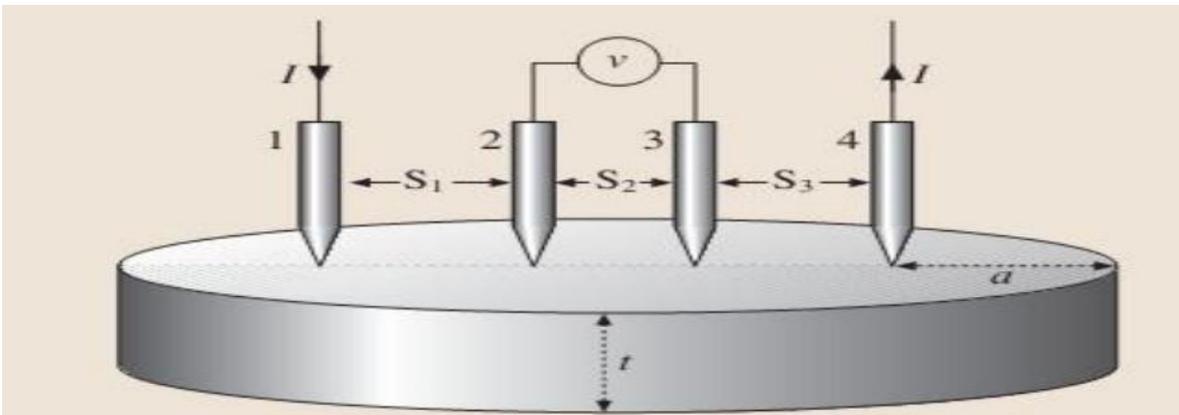


Figure II.16 : Schéma d'un dispositif quatre pointes alignées [23].

II.3.4 Microscope électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique applicable pour l'étude la surface des films minces. Elle permet de donner l'aspect général des films et de détecter la présence des très fines gouttelettes de matériau massif, leur nombre et leur taille. Elle peut aussi donner des informations sur le mode de croissance du film. La microscopie à balayage consiste à mettre un échantillon sous vide, puis à le bombarder avec un faisceau d'électron très fin. En effet, l'interaction électrons- matière. Pour être détecté, les particules et les rayonnements doivent pouvoir atteindre la surface de l'échantillon. la profondeur maximale de détection, donc la résolution spatiale, dépend de l'énergie des rayonnements. L'échantillon doit conducteur afin de pourvoir être observé au MEB. S'il est isolant, il faut auparavant le métalliser, c'est-à-dire le recouvrir, par exemple, d'une fine couche de carbone ou d'Or [36].

II.3.4.1 L'analyse EDS

Le rayonnement X émis au voisinage de la surface lors du réarrangement du cortège électronique est caractérisé par la méthode d'analyse de dispersion en énergie. Lorsqu'un électron des couches internes est arraché par le faisceau d'électrons, il laisse une place vacante .un électron des couches supérieures peut alors se déplacer sur celle-ci, dans ce cas, il y a émission d'un rayonnement caractéristique a l'atome excité.

L'analyse de ce rayonnement permet de connaitre la nature des éléments constituant le matériau .de plus, l'émission détectée étant proportionnelle à la quantité de l'élément présent dans l'échantillon, il est donc possible de réaliser une analyse quantitative en parallèle [36].

Chapitre III

Préparation et caractérisation des couches minces de TiO_2

Dans ce chapitre nous présentons les étapes suivies pour déposer des couches minces au niveau de notre laboratoire par la méthode de spray pyrolyse ultrasonique, et les caractéristiques des films élaborés par différentes techniques de caractérisation tel que le diffractomètre, UV visible, MEB et la méthode quatre pointes . Cette étude nous permet de connaître les propriétés générales de dioxyde de titane tel que les propriétés cristallographiques, optiques, morphologiques et électriques.

III.1. Montage expérimentale

Il s'agit d'un bâti réalisé au laboratoire (LPCMA) de l'université de Biskra, nous avons réalisé un dispositif de la technique « spray ultrasonique». À partir des éléments simples, nous pourrions élaborer des films de dioxyde de titane. Le schéma de principe du système de dépôt est montré sur la figure **III.1** :

1. Un générateur ultrason de 40 kHz avec une amplitude 40%
2. plaque chauffante.
3. Porte substrat.
4. Régulateur de température.
5. Appareille pour contrôler le débit (pousse seringue).
6. Un atomiseur.
7. Une seringue (récipient de solution)
8. Thermocouple.

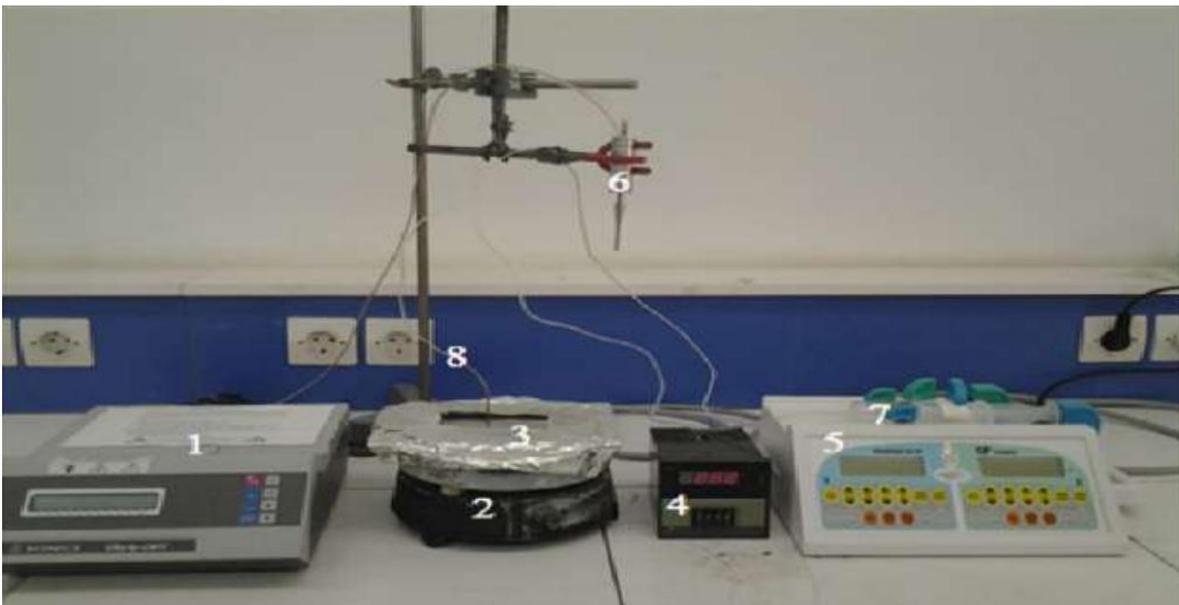


Figure III.1 : Schéma du banc de dépôt d'une couche mince par la technique spray pyrolyse ultrasonique.

III.2 Procédure expérimentale

III.2.1 Choix du substrat de dépôt

Les couches de TiO₂ étudiées sont déposées sur deux types de substrat :

✚ *Substrats en verre (solide glass)*

Le choix du verre comme substrat de dépôt a été fait en raison du bon accord de dilatation thermique qu'il présente avec le TiO₂ pour limiter les effets des contraintes substrat/matériau lors du dépôt, et aussi leur transparence qui s'adapte bien pour la caractérisation optique des films dans le visible.

✚ *Substrats en silicium :*

Nous avons utilisé le silicium (Si) comme un substrat pour découvrir la phase rutile (pour l'étude structurale) par ce que le silicium résiste aux températures élevées ($T_f > 900^\circ\text{C}$) par rapport le verre.

III.2.2 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 de nettoyage de la surface des substrats est comme suit :

✚ *Substrats en verre (solide glass)*

- ✓ Rinçage à l'eau distillé.
- ✓ Nettoyage à l'acétone pendant 5 min pour éliminer les graisses.
- ✓ Rinçage à l'eau distillé pendant 5 min.
- ✓ Nettoyage à l'alcool pendant 5 min.
- ✓ Rinçage à l'eau distillé pendant 5 min.
- ✓ Séchage.

✚ *Substrats en silicium*

- ✓ Rinçage à l'eau distillé.
- ✓ Nettoyage à l'acétone pendant 5 min pour éliminer les graisses.

- ✓ Rinçage à l'eau distillé pendant 5 min.
- ✓ Nettoyage à l'acide de fluorer pendant 2 min pour éliminer la couche d'oxyde.
- ✓ 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.2.3 Préparation de la solution de dépôt

Pour déposer une couche mince de dioxyde de titane (TiO_2), on utilise la solution de spray qui contient Tétra-isopropoxide de titane ($Ti [OCH(CH_3)_2]_4$) a été employé comme précurseur avec L'acétylacétone [CH_3COCH], a été employés comme catalyseur, et l'éthanol [C_2H_5OH] a été employé comme un solvant. Le rapport molaire de TTIP : acétylacétone est 1:2 .

Les propriétés d'éléments de la solution utilisée illustrent dans le tableau suivant :

Tableau III.1 : Les propriétés d'éléments de la solution.

	<i>Précurseur</i> ($Ti [OCH(CH_3)_2]_4$)	<i>Catalyseur</i> (CH_3COCH)	<i>Solvant</i> (C_2H_5OH)
<i>Densité g/cm^3 à 20 °C</i>	0.955	0.97	0.789
<i>État physique</i>	Liquide	Liquide	Liquide
<i>La pureté %</i>	95	99.5	--
<i>couleur</i>	Transparent	Transparent	Transparent
<i>La masse molaire g/mol</i>	284.25	100.12	46.07

III.2.4 Conditions expérimentales

Dans notre travail, Le paramètre qui varié pour l'étude du dépôt des couches mince de dioxyde de titane est la concentration de la solution de **0.02, 0.05, 0.1 et 0.2 mol/l** et les paramètres fixés sont représenté sur le tableau suivant :

Tableau III.2 : Tableau résumé des conditions expérimentales fixées de la série de dépôt.

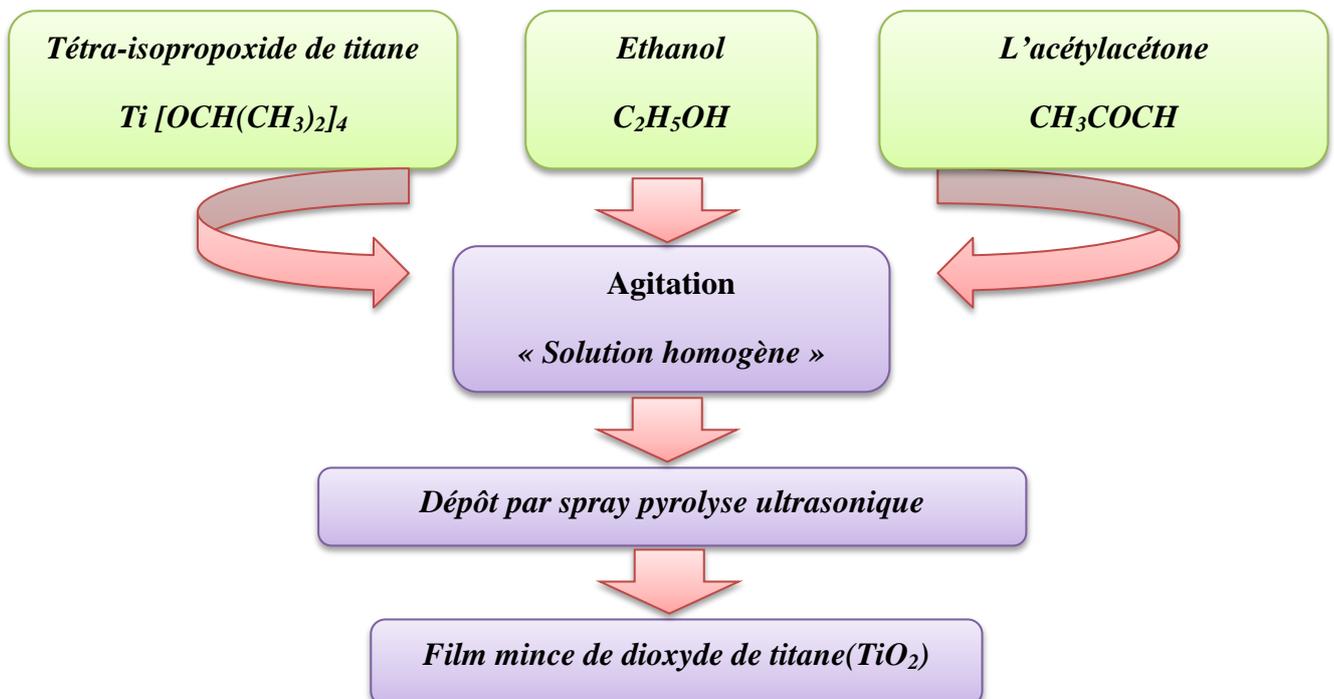
Les paramètres		Référence
Le débit de la solution	40 ml/h.	[54]
La température du substrat	400 °C	[55]
Le temps de dépôt	2 min	--
Distance Bec-substrat	5 cm	[54]

III.3 Procédure de dépôt de couche mince

Après la préparation des substrats et la solution ; la procédure de dépôt des couches minces vient tout selon les étapes suivantes :

On met la solution dans la seringue, et cette dernière placée sur la pousse-seringue puis on place le porte substrat au-dessus d'une résistance dont l'alimentation, cette dernière est reliée à un régulateur de température à 400°C, Lors que le chauffage est réalisé, on fixe le débit de la solution et l'onde ultrasonique sur 40 ml/h et 40 KHz respectivement. Des gouttelettes très fines sont pulvérisées sur le substrat chauffé. Ce qui permet l'activation de la réaction chimique entre les composés, les dissolvants évaporent en raison de la réaction endothermique des deux composés formant le dépôt.

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

**Figure III.2 :** Schéma de la procédure de dépôt de couche mince spray pyrolyse ultrasonique.

III.4 L'effet du recuit

Les traitements thermiques sont utilisés pour améliorer les propriétés physico-chimiques des couches minces selon les besoins technologiques. Le recuit peut être effectué à une température bien définie à l'air, sous vide ou dans une atmosphère de gaz, pendant quelques temps suivi par un refroidissement généralement lent. Cette étape permet d'améliorer la cristallisation du film et quelques propriétés physiques [56,57].

Après le dépôt par spray pyrolyse ultrasonique, les films de TiO₂ ont été traités à l'air dans un four comme le suivant :

- Le dépôt sur substrat de verre à température 600°C pendant 2h, pour améliorer la cristallisation du film de TiO₂ et quelques propriétés physiques de son film [2].
- Le dépôt sur substrat de silicium à température 900°C pendant 4h, pour découvrir la phase rutile et étudier l'effet de la concentration de départ sur cette phase [58].

Et ensuite, les échantillons se refroidissent lentement à température ambiante.

III.5 Caractérisation de dépôt

III.5.1 Taux de croissance des couches minces de TiO₂

Le taux de croissance de couche minces a été faite à partir de la division de l'épaisseur sur le temps de dépôt. Les valeurs de taux de croissance de nos films minces de TiO₂ sont présentées dans le tableau suivant :

Tableau III.3 : Evolution de taux de croissance avec la concentration de solution.

Concentration de la solution (mol/L)	Taux de croissance en (nm/min)		
	avant le recuit	Recuit à 600°C	Recuit à 900°C substrat (Si)
0.02	67.68	53.87	264.50
0.05	114.10	118.89	280
0.1	139.88	136.90	279
0.2	381.50	343.97	351

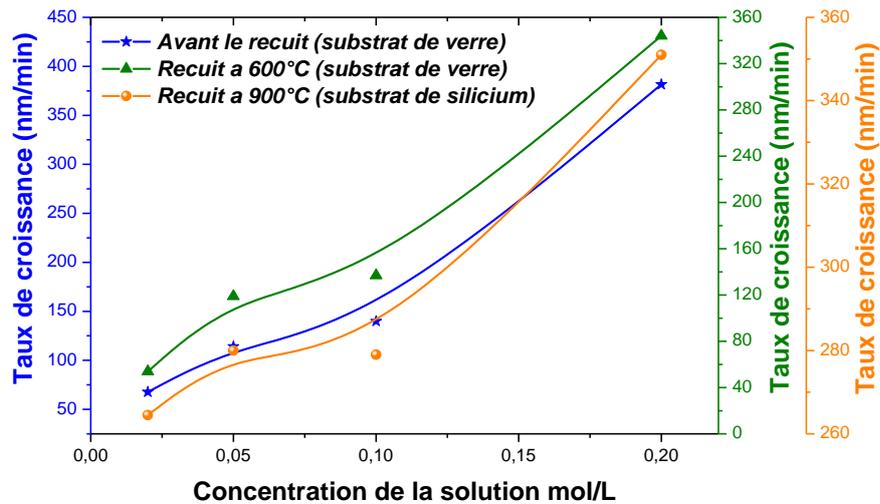


Figure III.3 : Variation de taux de croissance des films avec la concentration de solution.

D'après la figure **III.3**, on peut remarquer que le taux de croissance augmente avec l'augmentation de la concentration de la solution. Cette croissance due à l'augmentation de la quantité de matière déposée [59].

III.5.2 Caractérisations structurales par DRX (Diffraction de rayons X)

La structure cristalline des films déposés a été déterminée à l'aide de la technique de la diffraction des RX (chapitre II) en utilisant un diffractomètre de type RIGAKU MINIFLEX 600, de configuration $2\theta - \theta$ et ayant une source de radiation $\text{CuK}\alpha$ de longueur d'onde $\lambda = 1.540593 \text{ \AA}$. Cette technique permet d'obtenir les diffractogrammes présentés sur les (**figure III.5**), (**figure III.6**) et (**figure III.7**). Ces diffractogrammes sont comparés par les fiches ASTM (JCPDS N° 21-1272 pour la phase anatase et N° 21-1276 pour le rutile) (**figure III.4**).

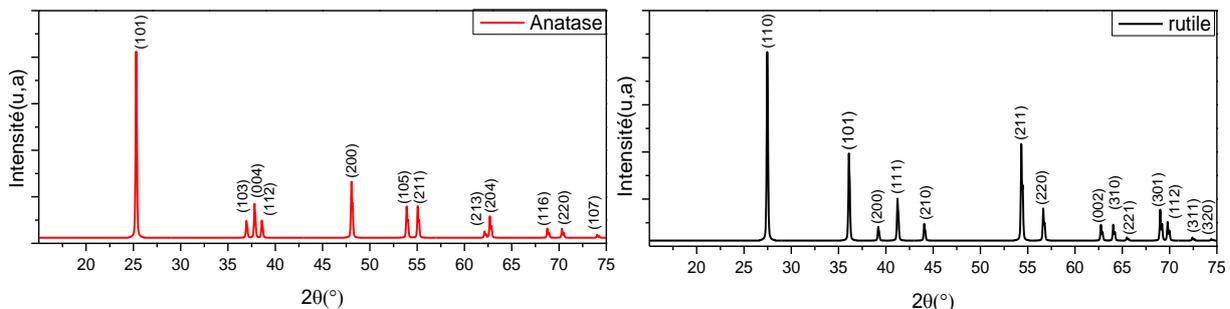


Figure III.4 : Spectre de diffraction de rayons X (les fiches ASTM) de TiO₂ poudre pour l'anatase et rutile.

On représente sur la figure **III.5** ci-dessous des diffractogrammes de diffraction t des films minces de TiO_2 déposées à température de 400 °C sur les verres et formés à différentes concentration de départ.

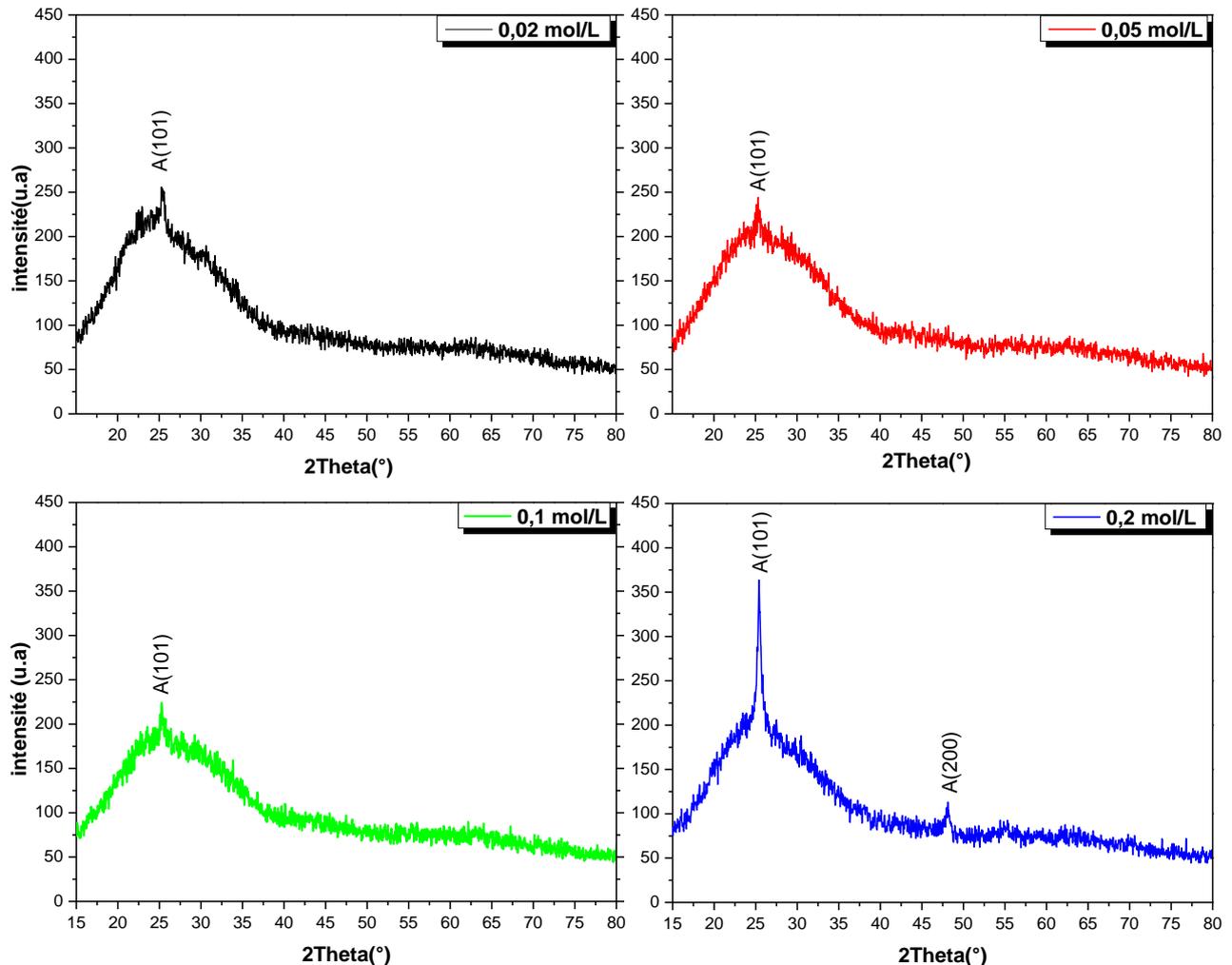


Figure III.5 : Diffractogrammes des TiO_2 obtenient à 400°C pour différentes concentrations.

A partir de la comparaison entre les résultats obtenus (**figure III.5**) et la fiche ASTM de TiO_2 (**figure III.4**) ; on peut dire que nos films minces de TiO_2 se cristallisent selon la phase anatase avec une croissance perpendiculaire au plan (101) à ce que correspond l'angle de diffraction $2\theta=25,281^\circ$ [60, 61,62]. En plus de ça, on peut remarquer que l'intensité de ce plan augmente avec l'augmentation de la concentration, ça signifie que l'état cristalline de nos films s'améliore, cette amélioration a été causé par l'augmentation des sites de nucléation avec l'augmentation de la quantité de la matière disposée [63]. Aussi à partir de cette figure, on observe l'apparition de nouveau pic (200) à la concentration élevé (**0.2mol/l**) à cause de l'augmentation de l'épaisseur.

Après le recuit à la température $600^\circ C$ pendant 2h dans l'air, on obtient les diffractogrammes à la figure suivant :

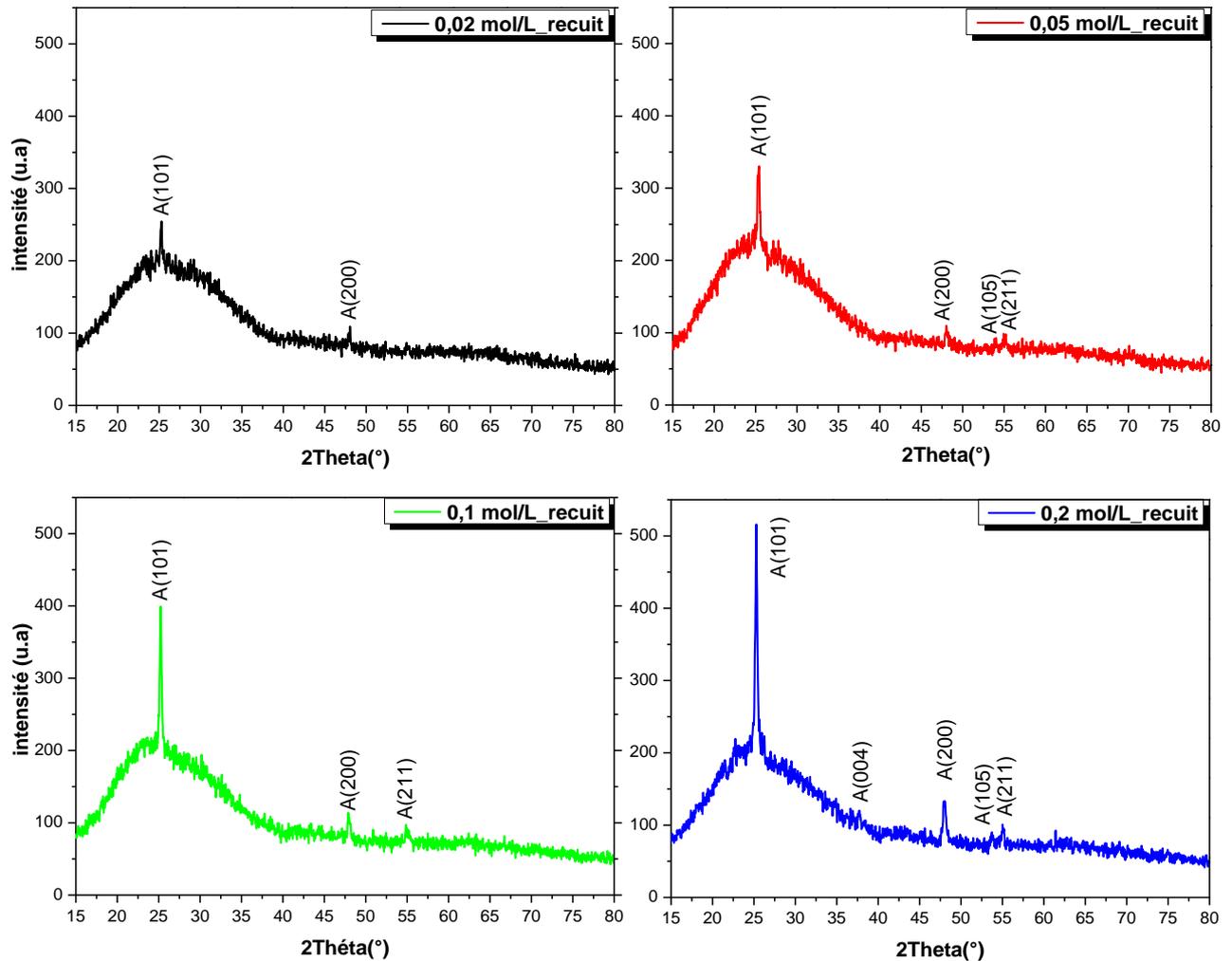


Figure III.6 : Diffractogrammes des films TiO_2 obtenus avec le recuit à $600^\circ C$ pour différentes concentrations.

D'après la figure **III.6**, On montre que la structure de nos échantillons se cristallise selon la même phase (anatase), mais on constate qu'il y a une augmentation de pic préférentielle (101) et l'apparition des nouveaux pics [55]. Ces résultats signifient que la température de recuit donne l'énergie nécessaire pour les atomes de dépôt pour occuper des positions moins énergétiques conduisant à la formation de la phase anatase [64].

Pour la concentration faible, les films se cristallisent selon les plans (101) et (200), quand la concentration augmente d'autres plans apparaissent, (211), (105) et (004), mais l'orientation (101) reste toujours préférentielle. Ces résultats confirment que nos films sont polycristallins [65].

A la pression atmosphérique, TiO_2 existe dans trois phases cristallines ; brookite, anatase, rutile. L'anatase est stable à la température ambiante, mais à haute température cette forme retourne automatiquement à la phase rutile [7].

La figure III.7, représente les spectres de diffraction des rayons-X obtenus pour les films déposés sur substrat de silicium à la température 400°C avec le recuit à 900°C pendant 4h dans l'air, et formés à différentes concentrations de départ.

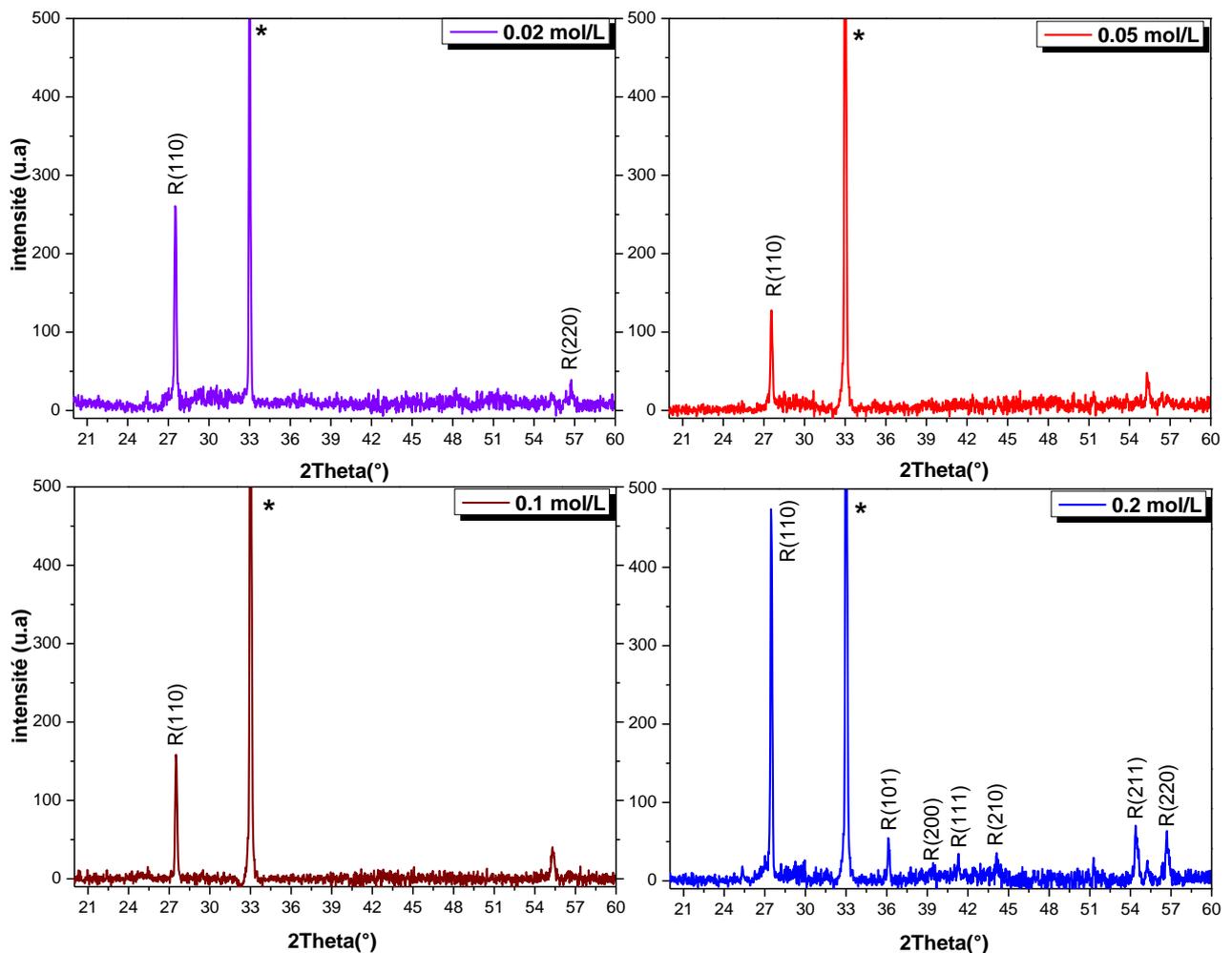


Figure III.7 : Diffractogrames des films minces de TiO_2 déposés sur les substrats de silicium après le recuit à 900°C . (* pic de substrat).

A partir de la comparaison entre les résultats obtenus (**figure III.7**) et la fiche ASTM de TiO_2 (**figure III.4**). Les films minces de TiO_2 qui sont élaborés se cristallisent selon la phase rutile, ça signifie que la phase anatase transformée en rutile à la température 900°C , cette température est nécessaire pour générer la phase rutile [64,66]. En plus de ça, on peut remarquer que les films minces élaborés avec avec concentration **0.02**, **0.05** et **0.1** mol/l sont

orientés selon le plan préférentiel (110). Tant que le film élaboré a concentration élevée (0.2 mol/l) est orientés avec plusieurs plans (110), (101), (111), (210), (211) et (220), ce résultat est en bon accord avec les résultats de Nakaruk et al [55]. Dans ce cas on peut dire que l'apparition de nouveaux pics a été causée par l'augmentation de site de nucléation [63].

III.5.2.2 Taille des grains D et la densité de dislocation δ

Par l'exploitation des relations (II.2 et II.3) mentionnées dans le chapitre II, on a déterminé les tailles des grains et la densité de dislocation de TiO₂ pour le pic les plus intenses (101) et (110) pour l'anatase et rutile respectivement. Les résultats sont regroupés dans les tableaux suivant.

Tableau III.4 : La taille des grains de films minces TiO₂

Concentration de la solution (mol/l)	La taille des grains « D » en (nm)		
	avant le recuit	Recuit à 600°C	Recuit à 900°C
0.02	14.54	28.86	134.53
0.05	14.48	27.84	132.64
0.1	17.65	60.29	133.72
0.2	21.30	70.44	144.27

Tableau III.5 : La densité de dislocation de films minces TiO₂

Concentration de la solution (mol/l)	la densité de dislocation « δ » (10^{14} ligne/m ³)		
	avant le recuit	Recuit à 600°C	Recuit à 900°C
0.02	47.30	12.00	0.55
0.05	47.67	12.90	0.57
0.1	32.08	2.75	0.56
0.2	22.05	2.02	0.48

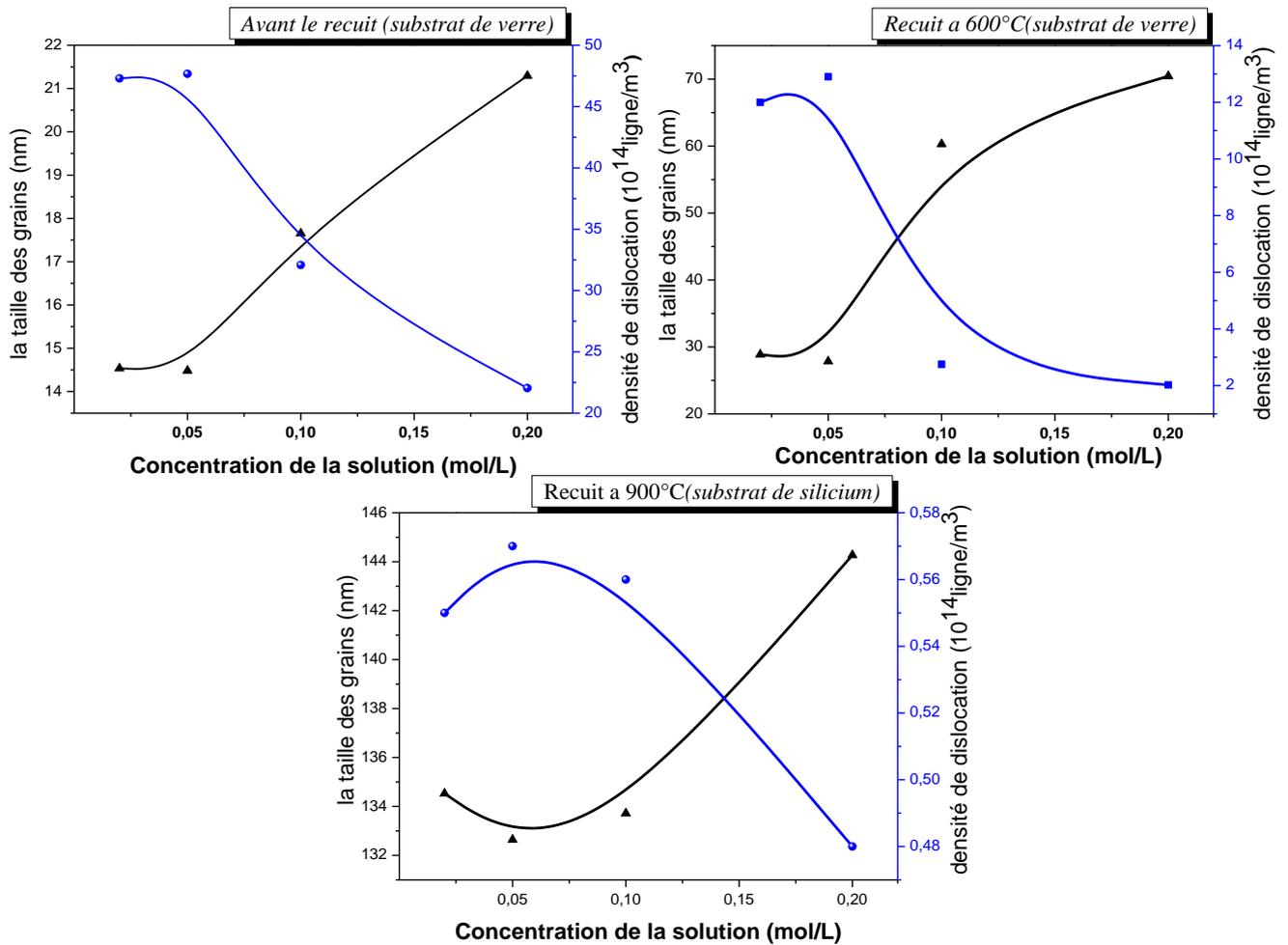


Figure III.8 : Variation de la taille des grains et la densité des dislocations avec la concentration

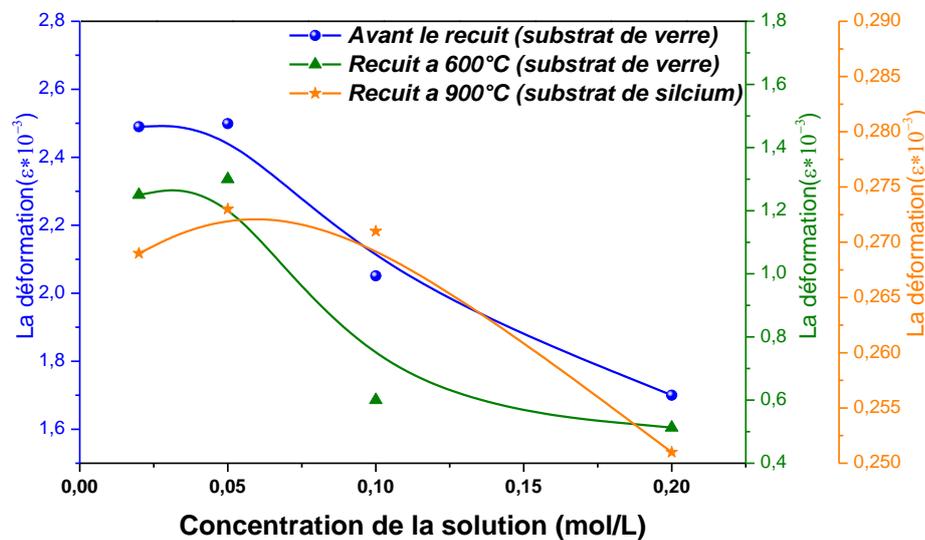
D'après la figure **III.8**, on constate qu'il y a une augmentation de la taille des grains avec l'augmentation de la concentration. On peut interpréter cette augmentation par la croissance des nombres des atomes de **Ti** avec la concentration qui permet l'augmentation de la réaction entre les atomes de **Ti** et l'oxygène, mais à la concentration **0.02 mol/L**, on observe une légère augmentation, dans ce cas on peut dire que le taux de croissance plus grands par rapport le nombre des sites de nucléation favoris. En d'autre côté, on observe que la densité des dislocations diminués avec la concentration ; cette diminution a été causée par l'augmentation des tailles des grains car lorsque la tailles des grains augmente les joints vont automatiquement diminuer [67,68].

III.5.2.3 La déformation

Les résultats de la déformation de non couche minces de TiO_2 sont représentés dans le tableau **III.6** :

Tableau III.6 : Variation la déformation en fonction de la concentration de la solution.

concentration de la solution (mol/l).	La déformation		
	avant le recuit	Recuit à 600°C	Recuit à 900°C
0.02	2.490	1.250	0.269
0.05	2.499	1.300	0.273
0.1	2.051	0.600	0.271
0.2	1.700	0.513	0.251

Figure III.9 : Variation la déformation pour les films de TiO_2 avec la concentration de la solution

D'après la figure III.9, On constate que les valeurs de la déformation sont diminuées avec l'augmentation de la concentration. On peut expliquer cette diminution par l'augmentation de la taille des grains [29]

III.5.3 Caractérisations optiques par spectroscopie UV-VISIBLE

III.5.3.1 Spectres de transmittance

La caractérisation optique de nos films minces de TiO_2 a été faite par la spectroscopie UV-VIS à l'aide de spectrophotomètre JASCO, dont la gamme spectrale de longueur d'onde de 300 jusqu'à 2000 nm. Les spectres de transmittance de nos films de TiO_2 qui sont élaborés avant et après le recuit à 600°C, illustrés dans la figure III.10.

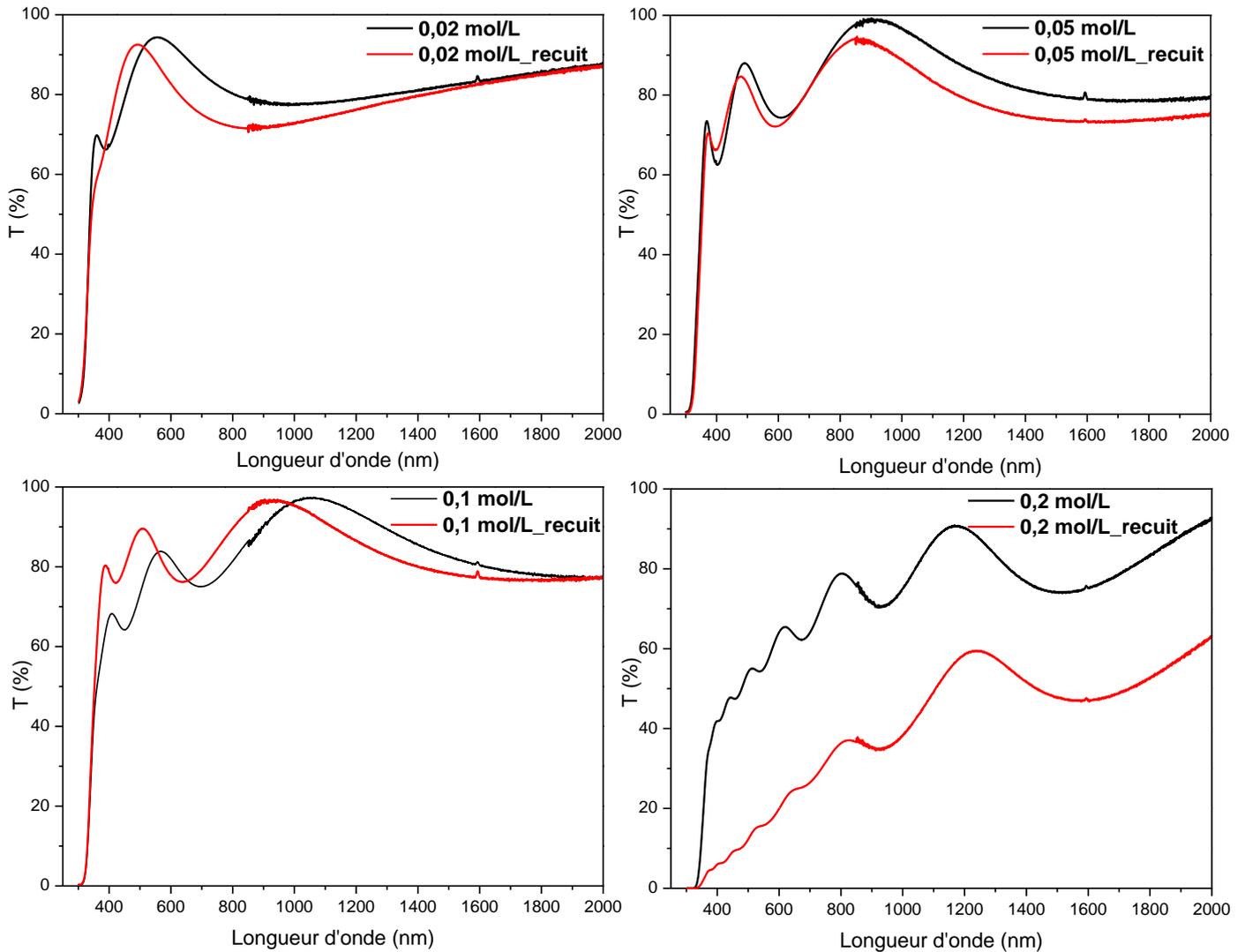


Figure III.10 : Spectres de transmittance des films minces de TiO_2 obtenus avant et après le recuit pour différentes concentrations.

D'après la figure **III.10**, on peut dire que les spectres de transmittance sont composés de deux régions :

- Une région caractérisée par une forte absorption située à $\lambda < 380$ nm, cette absorption est due à la transition électronique inter bande, ce qui justifie son utilisation pour la détermination du gap optique et le désordre des films.
- Une région d'une grande transmittance sur une large gamme de longueur d'onde de 380 à 2000 nm. Cette zone permet de calculer l'épaisseur d'après les franges d'interférence

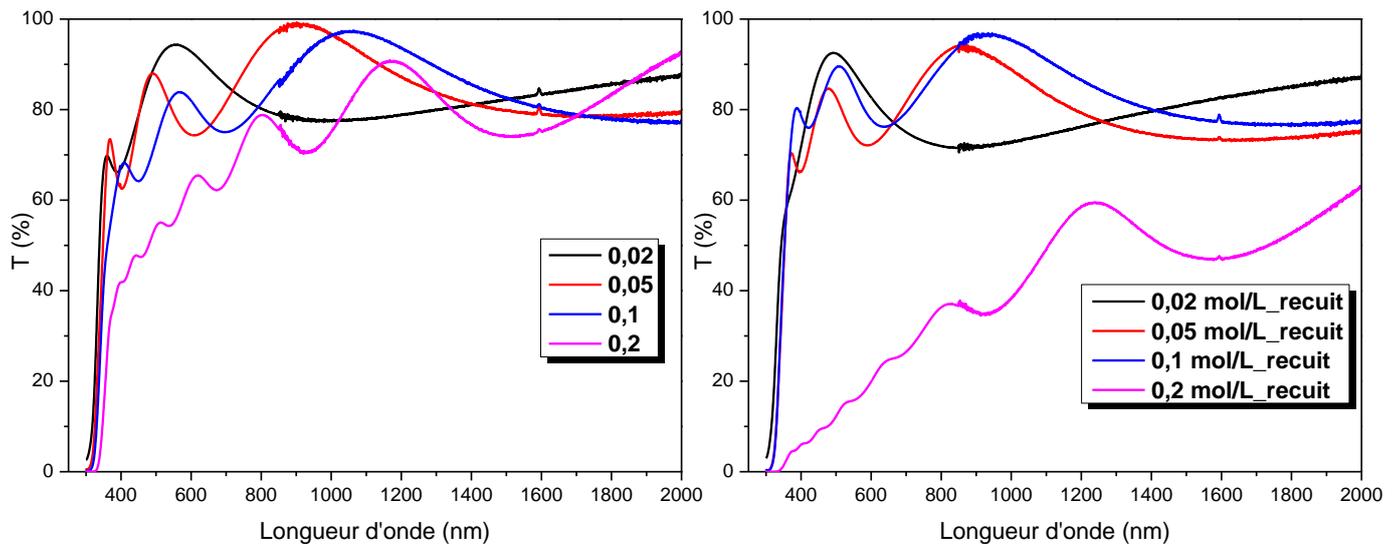


Figure III.11 : Effet de la concentration de la solution sur la transmittance des films minces de TiO_2 élaborés avant et après le recuit

A partir des spectres de transmittance représentés dans la figure **III.11**, On remarque que les valeurs de transmittance de nos films minces élaborées avant et après le recuit sont variées entre 40 et 95 % dans la gamme visible. Cette dernière diminue avec l'augmentation de la concentration. D'après la loi de Beer-Lambert, on explique ce phénomène par l'augmentation de l'épaisseur du film déposé [69]. En même temps, on observe que la transmittance diminue après le recuit à 600°C (**Figure III.10**), Cela peut être attribué par le défaut en oxygène dans les couches (arrachement l'oxygène) [2].

D'autre part, on observe la présence des franges d'interférence, ça signifie que la rugosité des films élaborés est faible. Cette dernière augmente avec l'augmentation de concentration (**Figure III.11**), on explique ce phénomène par la réduction d'amplitude des franges d'interférence [70,71].

III.5.3.2 L'énergie de gap (E_g)

A partir des spectres de transmittance on a déduit les gaps optiques E_g direct et indirect pour les films TiO_2 suivant la méthode décrite dans le chapitre précédent.

Le tableau **III.7** représente la variation du gap optique (E_g) direct et indirect avec la concentration pour les films élaborés avant et après le recuit.

Tableau III.7 : variation du gap optique direct et indirect avant et après le recuit avec la concentration.

concentration de la solution (mol/l).	Les gaps optiques Eg avant le recuit (eV)		Les gaps optiques Eg après le recuit à 600°C (eV)	
	gap direct	gap indirect	gap direct	gap indirect
0.02	3.791	3.397	3.823	3.339
0.05	3.788	3.374	3.814	3.330
0.1	3.774	3.358	3.772	3.320
0.2	3.689	3.312	3.598	3.058

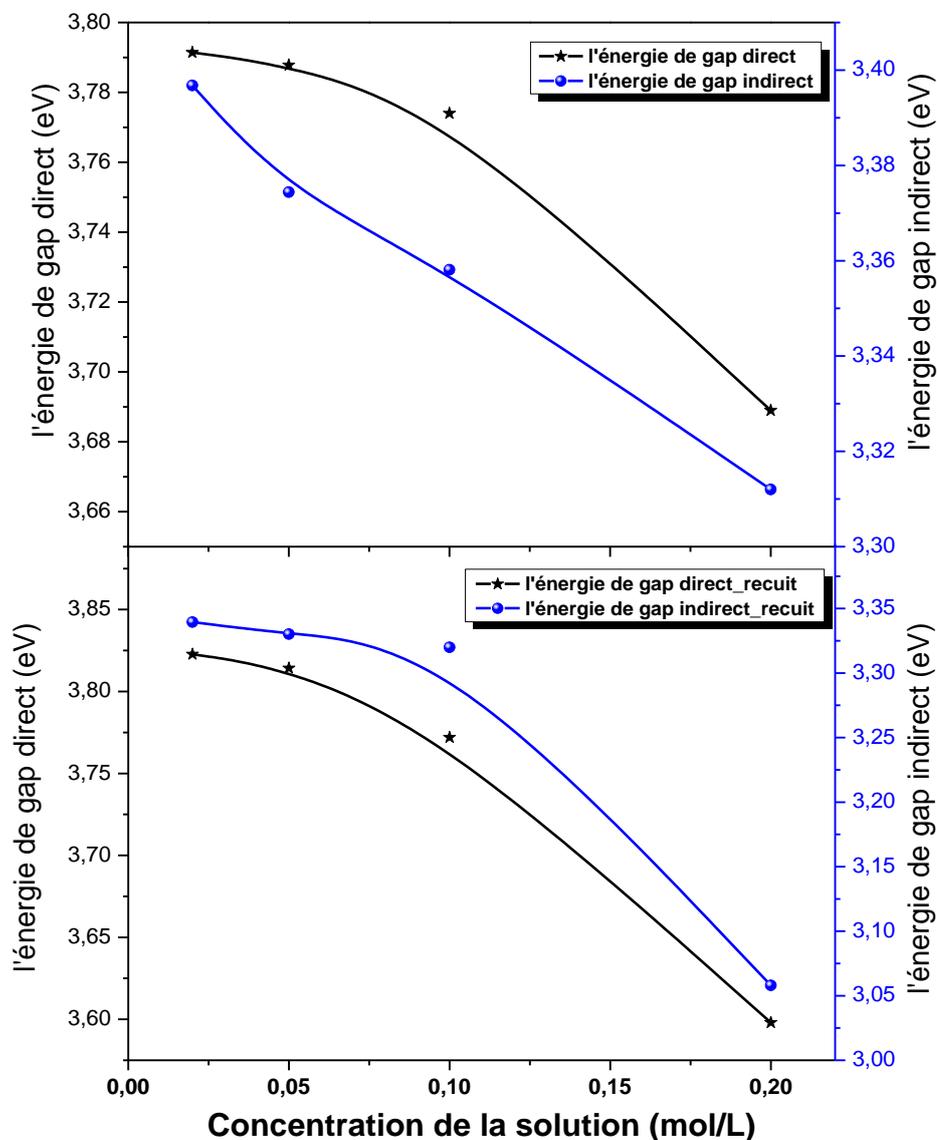


Figure III.12 : La variation de l'énergie de gap direct et indirect avant et après le recuit à 600°C en fonction de la concentration de la solution.

La figure **III.12** montre qu'il y a une légère diminution de l'énergie du gap direct et indirect avant et après le recuit avec l'augmentation de la concentration. On peut expliquer ces variations par l'existence des lacunes d'oxygène à la surface des films. Cette dernière augmente avec l'augmentation de l'épaisseur du film. D'après la littérature, les lacunes d'oxygène joue un rôle d'élément dopant. Alors son l'existence à la surface de film aura modifié les propriétés structurale et électroniques du TiO_2 et génère des états localisés au-dessus du bord de la bande de valence, ça signifie que l'énergie du gap diminue [72,73].

III.5.3.3 l'énergie d'urbach E_{00} (désordre)

Les valeurs du désordre (E_{00}) sont illustrées dans le tableau **III.8** :

Tableau III.8 : Variation du l'énergie d'urbach en fonction de la concentration.

concentration de la solution (mol/l).	l'énergie d'urbach E_u (eV)	
	avant le recuit	après le recuit à 600°C
0.02	0.899	1.038
0.05	1.064	1.155
0.1	1.171	1.216
0.2	1.292	1.314

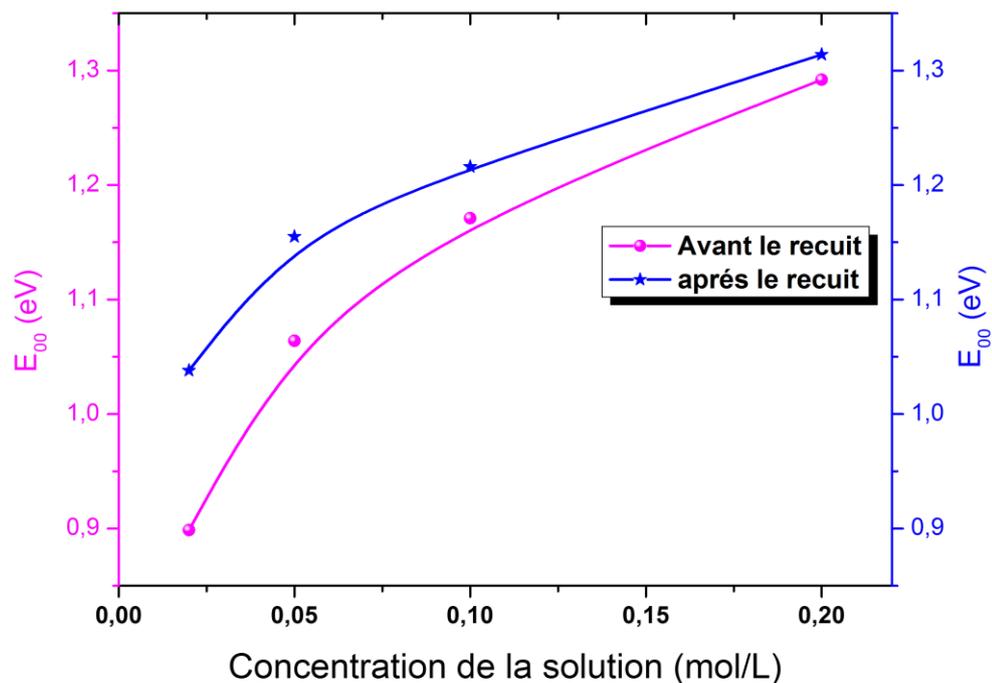


Figure III.13 : la variation du désordre en fonction de la concentration de la solution.

La figure **III.13** montre qu'il y a une augmentation de l'énergie d'urbach (désordre) avec l'augmentation de la concentration. On peut expliquer ce phénomène par la diminution de l'énergie de gap.

III.5.4 Caractérisation morphologique

A partir du microscope électronique à balayage TESCAN VEGA 3, on obtient la morphologie des films minces qui sont élaborés à 0.05 mol/L avant et après le recuit à 600°C (**figure III.14**), (**figure III.15**).

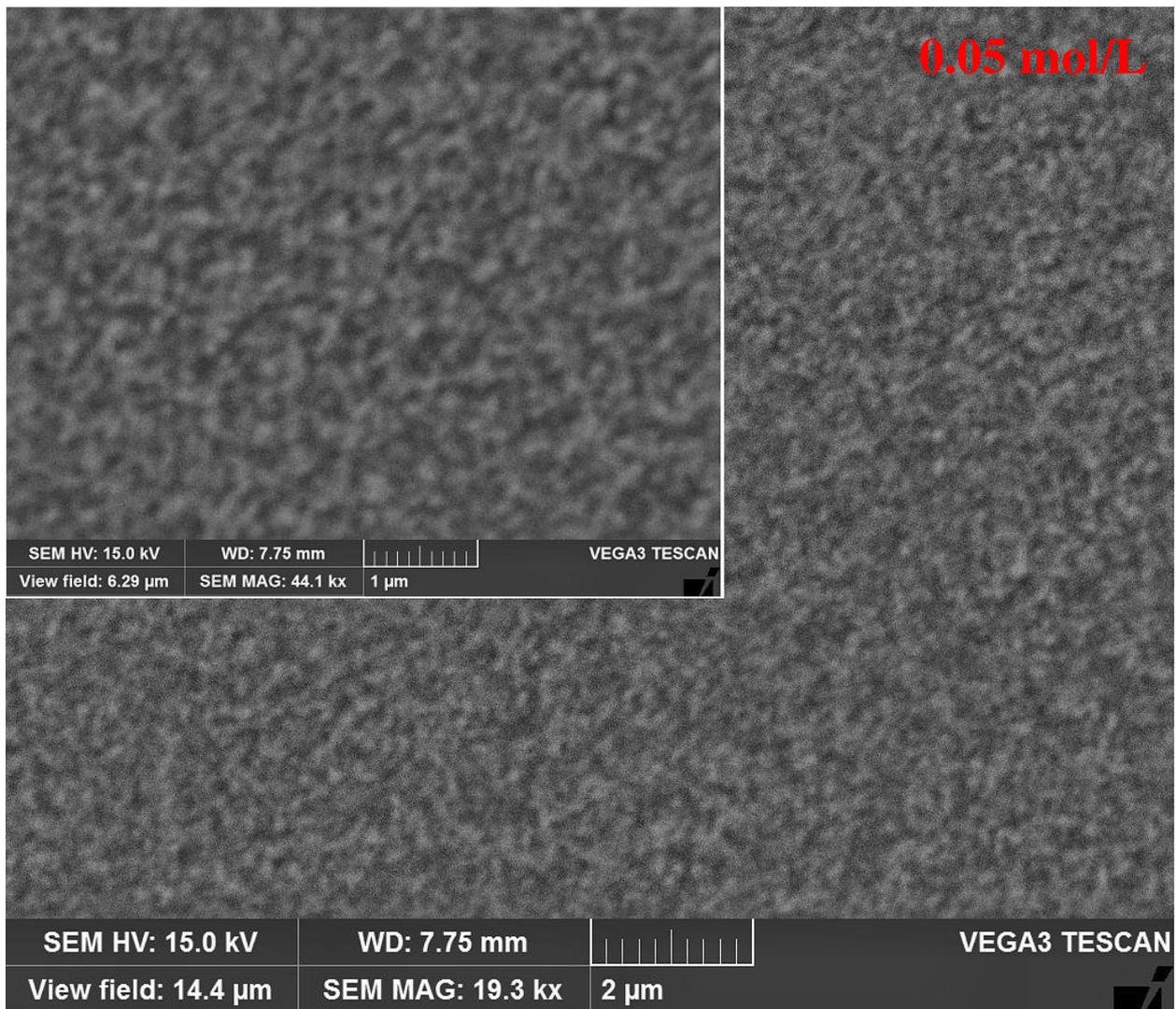


Figure III.14 : Image MEB du film mince de TiO_2 élaboré à concentration 0.05 mol/L avant le recuit

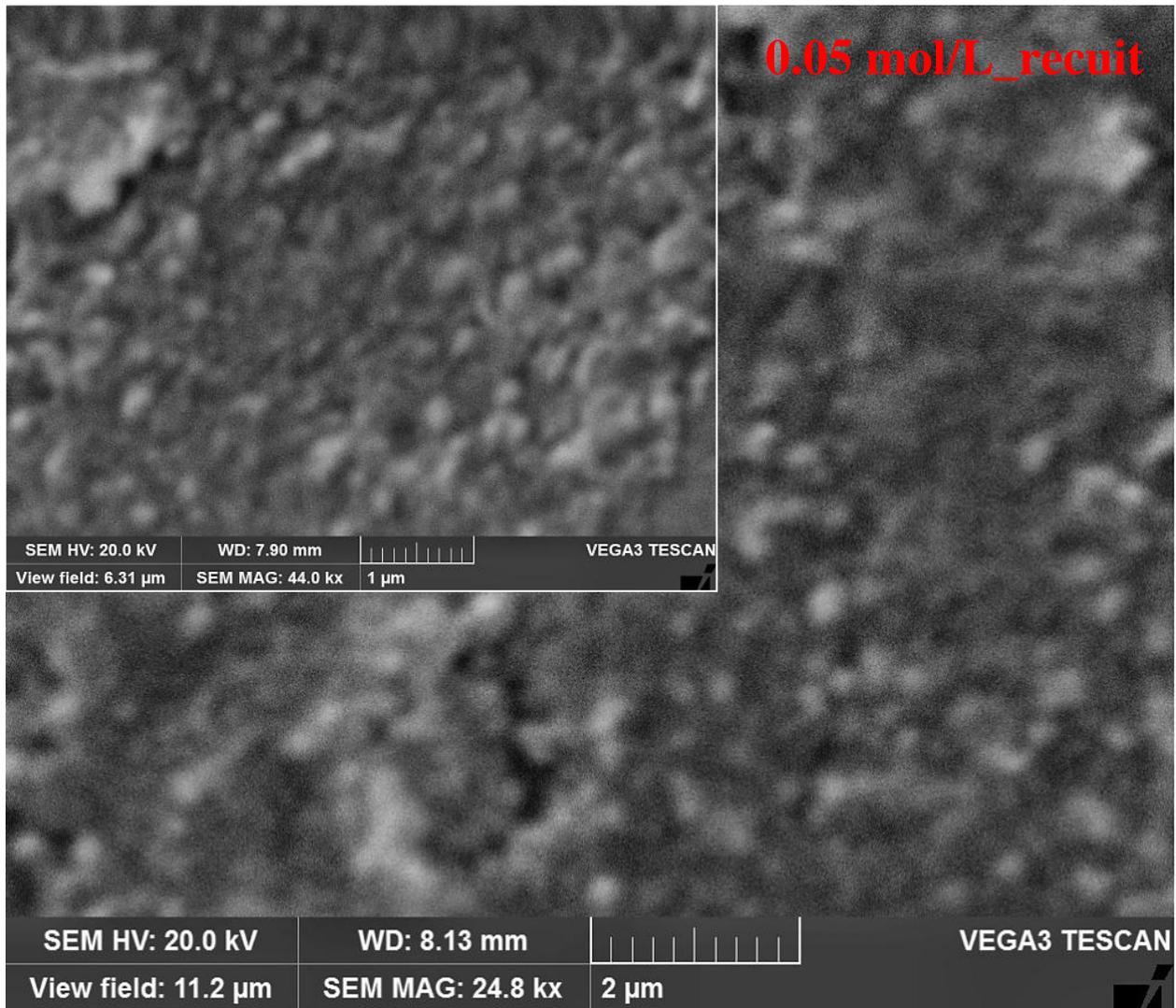


Figure III.15 : Image MEB de film mince de TiO_2 élaboré à concentration 0.05 mol/L après le recuit

La Figure **III.14** et **III.15** montre que la surface de nos films est homogène, compacte et non poreuse, ce résultat est en bon accord avec les résultats de Arunachalam et *al* [61] et Moses Ezhil Raj et *al* [60]. Aussi à partir de cette figure on observe que les grains de nos films se forment granulaire. Ces derniers augmentent après le recuit, et ce qui coïncide bien avec les résultats de DRX (variation de la taille des cristallites avant et après le recuit).

III.5.4.1 Caractérisation par spectroscopie en dispersion (EDS)

En utilisant la spectroscopie en dispersion (EDS) pour vérifier la composition chimique des films minces de TiO_2 . Les spectres EDS des échantillons de TiO_2 qui sont élaborés avant et après le recuit sont illustrés dans la figure **III.16** et **III.17**.

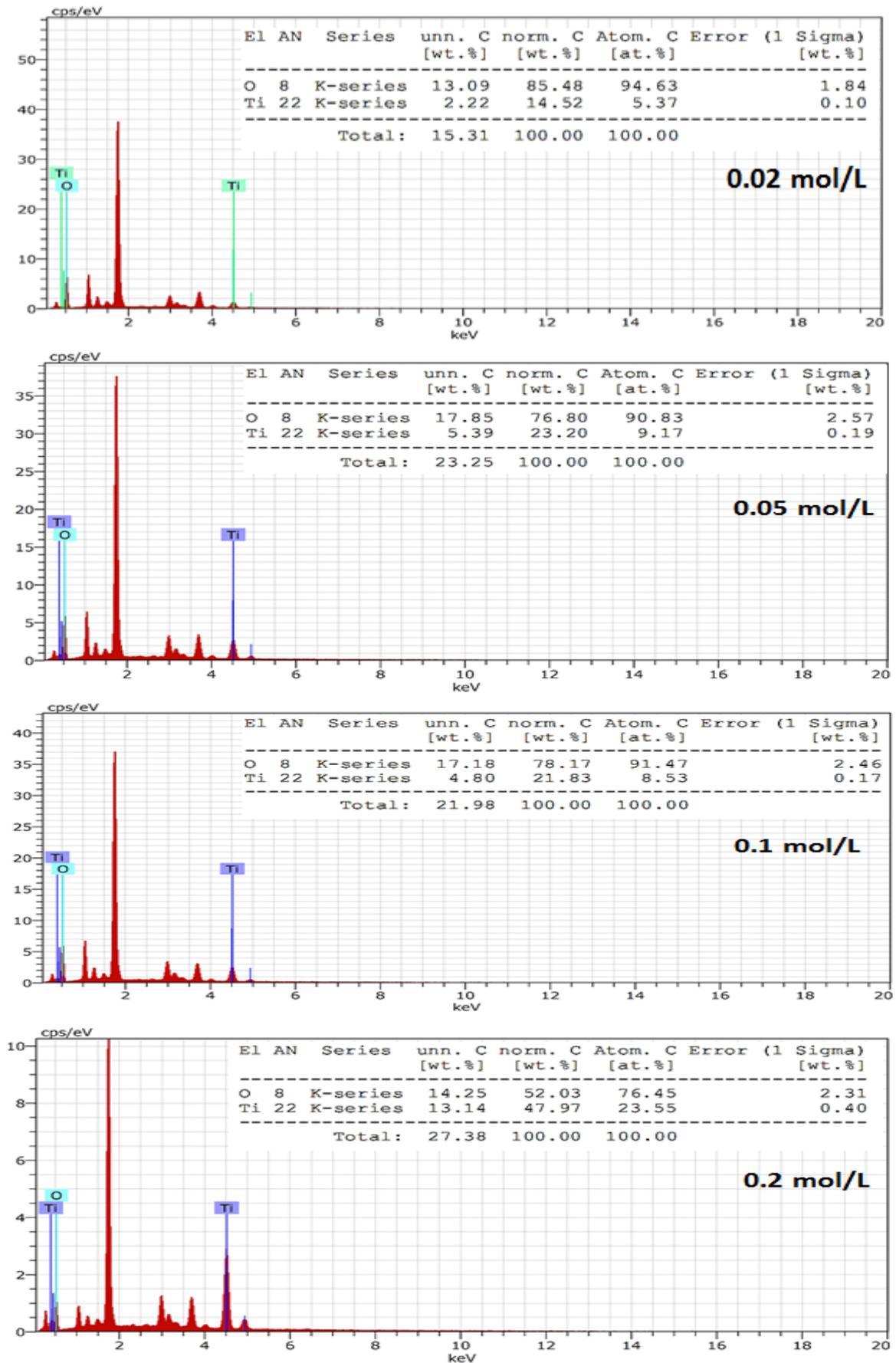


Figure III.16 : Analyse d'EDS de films de TiO₂ déposés à 400°C et formés pour différentes concentrations de départ.

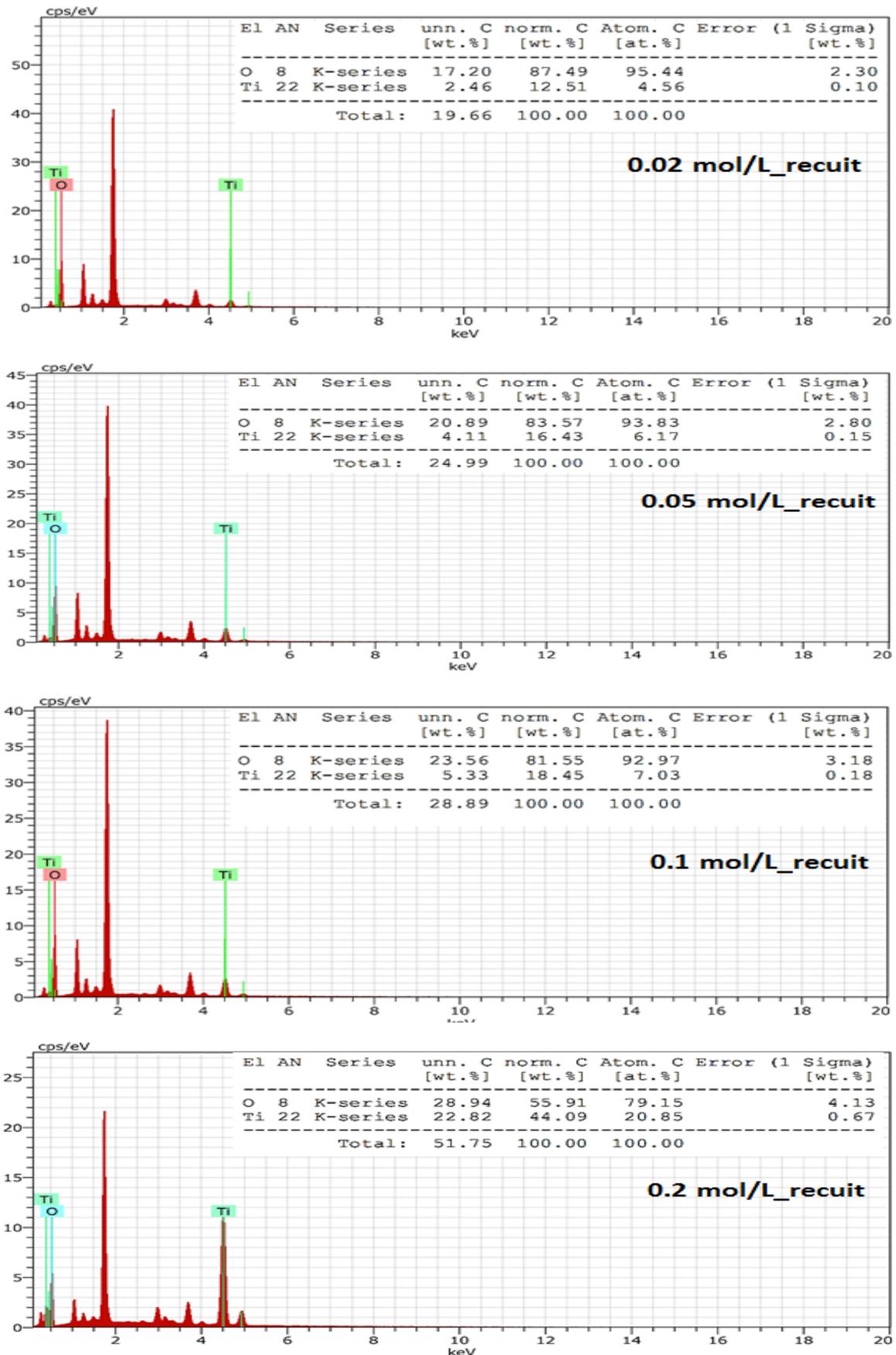


Figure III.17 : Analyse d'EDS de films de TiO₂ déposés à 400°C avec le recuit à 600°C pour différents concentration.

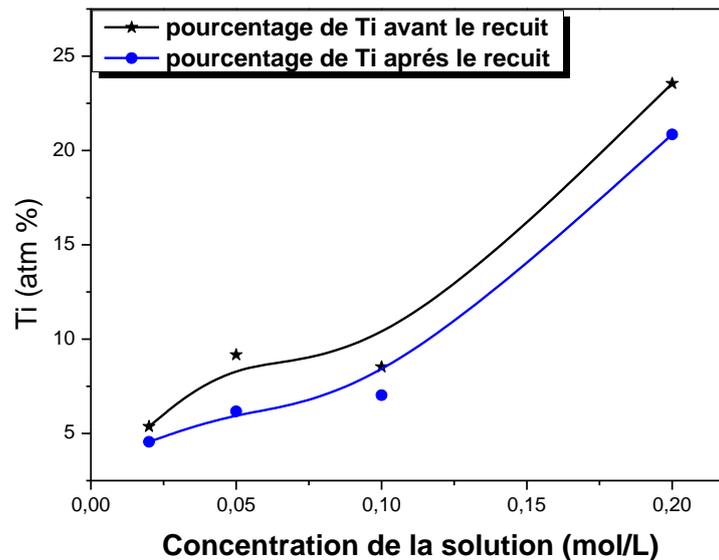


Figure III.18 : Variation le pourcentage de Ti pour les films de TiO₂ déposées avant et après le recuit à 600°C pour différentes concentrations.

A partir de la figure **III.18** et les spectres d'EDS, on a vérifié que nos films minces élaborés avant et après le recuit sont des films de TiO₂. On remarque aussi l'augmentation du pourcentage atomique du titane avec l'augmentation de concentration

III.5.5 Caractérisation électrique

Pour déterminer la conductivité de nos films minces de TiO₂, on utilise la méthode des quatre pointes qui a été mentionné dans la relation (**II.13**) et les résultats obtenues représentés dans le tableau (**III.9**)

Tableau III.9 : Evolution de la conductivité et la résistivité électrique avec la concentration de la solution.

Concentration de la solution (mol/l).	La conductivité ($\Omega^{-1}.cm^{-1}$)	
	Avant le recuit	Après le recuit à 600°C
0.02	16.06	69.16
0.05	11.59	546.54
0.1	3.23	49.45
0.2	72.04	11.19

A partir de la figure (**III.18**), on peut observer que les valeurs de la conductivité de films minces qui sont élaboré avant et après le recuit de l'ordre 10^1 et $10^2 \Omega^{-1}.cm^{-1}$, ces valeurs sont en bon accord avec les résultats de Dhanapandian et al [74],

Conclusion générale

Notre étude a porté sur l'élaboration et la caractérisation des films minces de dioxyde de titane (TiO_2) déposés par la technique spray pyrolyse ultrasonique.

Dans ce travail on a étudié l'effet de la concentration de la solution sur les propriétés structurales, optiques, morphologiques et électriques des couches minces de dioxyde de titane. Pour cela on réalisé une série d'échantillons sur les substrats du verre et silicium, pour les échantillons préparés en verre en but d'amélioration la cristallinité, on va faire le recuit à 600°C dans l'air pendant 2h. Pour étudier l'effet de la concentration de la solution sur les propriétés structurales de la phase rutile de TiO_2 , on traité nos échantillons déposés sur le silicium avec un recuit de 900°C dans l'air pendant 4h.

✚ Les résultats obtenus ont montré que :

➤ Le taux de croissance pour tous les films élaborés augmente avec l'augmentation de la concentration de la solution.

✚ La caractérisation structurale par DRX montre que :

➤ Les couches minces de TiO_2 obtenues avant et après le recuit à 600°C se cristallisent dans la phase anatase avec une orientation préférentielle selon le plan (101). Avec l'apparence des orientations secondaires après le recuit qui indique que les couches minces sont polycristallines.

➤ Les couches minces de TiO_2 obtenus après le recuit à 900°C se cristallisent dans la phase rutile avec une orientation préférentielle selon le plan (110). Avec l'apparence des orientations secondaires à **0.2 mol/L**

➤ La cristallinité des couches est améliorée avec l'augmentation de la concentration.

➤ La taille des grains des couches augmente avec la concentration de la solution, et pour cela la déformation et la densité de dislocations diminuent.

✚ La caractérisation optique par spectroscopie UV-Visible montre que :

➤ La valeur maximale de transmittance est 95%.

➤ La transmittance pour les films élaborés avant et après le recuit diminue avec l'augmentation de la concentration.

➤ La transmittance des films diminue après le recuit.

- L'énergie de gap direct et indirect diminue avec l'augmentation de la concentration pour les films qui sont élaborés avant et après le recuit.
- L'énergie d'urbach augmente avec l'augmentation de la concentration pour les films élaborés avant et après le recuit.
- ✚ La caractérisation morphologiques par MEB montre que :
 - La surface de nos films est homogène, compacte et non poreuse.
 - Les grains de nos films se forment granulaire, ces derniers augmentent après le recuit.
 - A partir les spectres d'EDS, on a vérifié que nos films minces élaborés avant et après le recuit sont des films de TiO₂. On remarque aussi l'augmentation de pourcentage atomique de titane avec l'augmentation de concentration
- ✚ La caractérisation électrique des films montre que :
 - Les valeurs de la conductivité des films minces qui sont élaboré avant et après le recuit de l'ordre 10^1 et $10^2 \Omega^{-1}.cm^{-1}$, mais restent n'est pas applicable dans le domaine photovoltaïque.

A partir des résultats obtenus, on peut dire que les couches minces élaborées peuvent utiliser dans des plusieurs applications comme photo-catalyseur, fenêtre optique, capture à gazes.

Nos perspectives sont d'améliorer les propriétés électriques des couches minces de TiO₂ pour les rends applicables dans les domaines photovoltaïques en utilisant par exemple :

Le dopage ou Co-dopage

Annexes

Les fiches ASTM pour la phase anatase et rutile :

Name and formula

Reference code:	00-021-1272
Mineral name:	Anatase, syn
Compound name:	Titanium Oxide
PDF index name:	Titanium Oxide
Empirical formula:	O ₂ Ti
Chemical formula:	TiO ₂

Crystallographic parameters

Crystal system:	Tetragonal
Space group:	I41/amd
Space group number:	141
a (Å):	3,7852
b (Å):	3,7852
c (Å):	9,5139
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	90,0000
Calculated density (g/cm ³):	3,89
Volume of cell (10 ⁶ pm ³):	136,31
Z:	4,00
RIR:	3,30

Subfiles and quality

Subfiles:	Alloy, metal or intermetallic Common Phase Corrosion Educational pattern Forensic Inorganic Mineral NBS pattern Pharmaceutical Pigment/Dye
Quality:	Star (S)

Comments

Color:	Colorless
Creation Date:	01/01/1970

Modification Date: 01/01/1970
 Color: Colorless
 Additional Patterns: See ICSD 9852 (PDF 01-071-1166)
 Sample Source or Locality: Sample obtained from National Lead Co., South Amboy, New Jersey, 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, North Dakota, USA, *ICDD Grant-in-Aid* (1990). Agrees well with experimental and calculated patterns
 Additional Patterns: Validated by calculated pattern
 Temperature of Data Collection: Pattern taken at 25 C.

References

Primary reference: *Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 7, 82, (1969)*

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	1	0	1	3,52000	25,281	100,0
2	1	0	3	2,43100	36,947	10,0
3	0	0	4	2,37800	37,801	20,0
4	1	1	2	2,33200	38,576	10,0
5	2	0	0	1,89200	48,050	35,0
6	1	0	5	1,69990	53,891	20,0
7	2	1	1	1,66650	55,062	20,0
8	2	1	3	1,49300	62,121	4,0
9	2	0	4	1,48080	62,690	14,0
10	1	1	6	1,36410	68,762	6,0
11	2	2	0	1,33780	70,311	6,0
12	1	0	7	1,27950	74,031	2,0
13	2	1	5	1,26490	75,032	10,0
14	3	0	1	1,25090	76,020	4,0
15	0	0	8	1,18940	80,727	2,0
16	3	0	3	1,17250	82,139	2,0
17	2	2	4	1,16640	82,662	6,0
18	3	1	2	1,16080	83,149	4,0
19	2	1	7	1,06000	93,221	2,0
20	3	0	5	1,05170	94,182	4,0
21	3	2	1	1,04360	95,143	4,0
22	1	0	9	1,01820	98,319	2,0
23	2	0	8	1,00700	99,804	2,0
24	3	2	3	0,99670	101,221	2,0
25	3	1	6	0,95550	107,448	4,0
26	4	0	0	0,94640	108,963	4,0
27	3	0	7	0,92460	112,841	2,0
28	3	2	5	0,91920	113,861	2,0
29	4	1	1	0,91380	114,909	2,0
30	2	1	9	0,89660	118,439	4,0
31	2	2	8	0,88900	120,104	2,0
32	4	1	3	0,88190	121,725	2,0
33	4	0	4	0,87930	122,336	2,0
34	4	2	0	0,84640	131,036	2,0
35	3	2	7	0,83080	135,998	2,0
36	4	1	5	0,82680	137,391	4,0
37	3	0	9	0,81020	143,888	2,0
38	4	2	4	0,79740	150,039	4,0
39	0	0	12	0,79280	152,634	2,0

Name and formula

Reference code: 00-021-1276

Mineral name: Rutile, syn
Compound name: Titanium Oxide
Common name: titania
PDF index name: Titanium Oxide

Empirical formula: O_2Ti
Chemical formula: TiO_2

Crystallographic parameters

Crystal system: Tetragonal
Space group: P42/mnm
Space group number: 136

a (Å): 4,5933
b (Å): 4,5933
c (Å): 2,9592
Alpha (°): 90,0000
Beta (°): 90,0000
Gamma (°): 90,0000

Calculated density (g/cm³): 4,25
Measured density (g/cm³): 4,23
Volume of cell (10⁶ pm³): 62,43
Z: 2,00

RIR: 3,40

Subfiles and quality

Subfiles: Alloy, metal or intermetallic
Common Phase
Corrosion
Educational pattern
Forensic
Inorganic
Mineral
NBS pattern
Pharmaceutical
Pigment/Dye
Star (S)

Quality:

Comments

Color: White
Creation Date: 01/01/1970
Modification Date: 01/01/1970
No impurity over 0.001%. VHN#1#0#0=1132-1187. Sample Source or Locality: Sample obtained from National Lead Co., South Amboy, New Jersey, USA. Pattern reviewed by Syvinski, W., McCarthy, G., North Dakota State Univ,

Fargo, North Dakota, USA, *ICDD Grant-in-Aid* (1990). Agrees well with experimental and calculated patterns. Two other polymorphs, anatase (tetragonal) and brookite (orthorhombic), converted to rutile on heating above 700 C. Additional weak reflections [indicated by brackets] were observed

Optical Data:

A=2.9467, B=2.6505, Sign=+

Additional Patterns:

Validated by calculated pattern. Optical data on specimen from *Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., I* 555. Naturally occurring material may be reddish brown

Color:

White

Opaque mineral optical data on specimen from Sweden:

R₃R%=20.3, Disp.=Std

Temperature of Data Collection: Pattern taken at 25 C.

References

Primary reference:

Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 7, 83, (1969)

Optical data:

Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., I, 575

Other:

IMA Commission on Ore Microscopy QDF

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	1	1	0	3,24700	27,447	100,0
2	1	0	1	2,48700	36,086	50,0
3	2	0	0	2,29700	39,188	8,0
4	1	1	1	2,18800	41,226	25,0
5	2	1	0	2,05400	44,052	10,0
6	2	1	1	1,68740	54,323	60,0
7	2	2	0	1,62370	56,642	20,0
8	0	0	2	1,47970	62,742	10,0
9	3	1	0	1,45280	64,040	10,0
10	2	2	1	1,42430	65,480	2,0
11	3	0	1	1,35980	69,010	20,0
12	1	1	2	1,34650	69,790	12,0
13	3	1	1	1,30410	72,410	2,0
14	3	2	0	1,27390	74,411	1,0
15	2	0	2	1,24410	76,510	4,0
16	2	1	2	1,20060	79,822	2,0
17	3	2	1	1,17020	82,335	6,0
18	4	0	0	1,14830	84,260	4,0
19	4	1	0	1,11430	87,464	2,0
20	2	2	2	1,09360	89,557	8,0
21	3	3	0	1,08270	90,708	4,0
22	4	1	1	1,04250	95,275	6,0
23	3	1	2	1,03640	96,017	6,0
24	4	2	0	1,02710	97,177	4,0
25	3	3	1	1,01670	98,514	1,0
26	4	2	1	0,97030	105,099	2,0
27	1	0	3	0,96440	106,019	2,0
28	1	1	3	0,94380	109,406	2,0
29	4	0	2	0,90720	116,227	4,0
30	5	1	0	0,90090	117,527	4,0
31	2	1	3	0,88920	120,059	8,0
32	4	3	1	0,87740	122,788	8,0
33	3	3	2	0,87380	123,660	8,0

BIBLIOGRAPHIES

- [1] J. Garnier, «Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray CVD assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques», thèse de doctorat, école Nationale Supérieure d'Arts et Métiers. Paris, (2009).
- [2] R. Ben atia, «Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de titane (TiO₂) obtenue par procédé Sol-Gel : l'effet de la température du recuit», mémoire de master, université de Biskra, (2016).
- [3] S. Rahmane, «élaboration et caractérisation de couches minces par spray pyrolyse et pulvérisation magnétron», thèse de doctorat, université de Biskra, (2008).
- [4] T.J. Coutts, D.L. Young, X. Li, MRS Bulletin, 25(8) (2000) 58-65.
- [5] N.R. Mathews, Erik R. Morales, M.A. Cortés-Jacome, J.A. Toledo Antonio, Solar Energy 83 (2009) 1499-1508
- [6] R. Azizi, «L'effet du débit de la solution sur les propriétés des couches minces d'oxyde d'indium (In₂O₃) déposées par spray Ultrasonique. », mémoire de master, université de Biskra, (2013).
- [7] M. MELOUKI, «Réalisation et caractérisation des couches minces SnO₂, TiO₂ pour cellules solaires de type Gratzel», mémoire de magister, université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed BOUDIAF, (2013).
- [8] U. Diebold, surface science reports 48 (2003) 53-229
- [9] A. Di Paola, M. Bellardita, L. Palmisano, Catalysts 3 (2013) 36-73.
- [10] G.Tawous, « Etude de l'oxyde de titane en couches minces en hétérojonction avec le silicium, application photovoltaïque », mémoire de magister, université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou,(2013).
- [11] Ü. Özlem, A. Arter, F. Z, Tepehan, surface & coatings technology 206 (2011) 37-42.
- [12] P. Simon,« Synthèse de nanoparticules d'oxydes de titane par pyrolyse laser-Etude des propriétés optiques et de la structure électronique», thèse de doctorat, université paris sud xi. Paris, (2011).
- [13] M. C, BENACHOUR, « Elaboration et caractérisation des couches minces de TiO₂ dopées à l'erbium, à différentes températures et épaisseurs», mémoire de magister, université de mentouri-constantine, (2011).
- [14] X. Bokhimi, A. Morales, M. Aguilar, J. A. Toledo-Antonio, F. Pedraza, International Journal of Hydrogen Energy 26 (2001) 1279

- [15] A .Rabah, « Elaboration de nouveaux nanomatériaux photocatalytiques actifs sous rayonnement visible », thèse de doctorat, université paris 13. Paris, (2010).
- [16] B.S,Richards, « Novel uses of titanium dioxide for silicon solar cells », thèse de doctorat, Université de New South Wales Sydney, Australia, (2002).
- [17] K. Lemounes , «Caractérisation des couches minces d'oxyde de titane(TiO_2) élaborées par voie Sol-Gel (spin coating) : L'effet des différents catalyseurs.», mémoire de master, université de Biskra, (2018).
- [18] F. Zeribi, «Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de Titane (TiO_2) à différentes nombres des couches par voie Sol-Gel (spin coating)», mémoire de master, université de Biskra, (2018).
- [19] T. Beuvier, «Des nano titanates de sodium aux dioxydes de titane : électrode négative à base de $\text{TiO}_2(\text{B})$ nanométrique pour accumulateur lithium-ion », thèse de doctorat, université de nantes.UFR sciences et techniques, (2009).
- [20] S.Johnson jeyakumar, «Deposition, characterization and theoretical analysis of industrially important In_2O_3 and TiO_2 thin films », thèse de doctorat, université de bharathidasan.india, (2014).
- [21] A. Guettaf, «L'effet du dopage par l'étain sur les propriétés des couches minces de TiO_2 élaborées par voie sol-gel (sping-coating)», mémoire de master, université de Biskra, (2017).
- [22] S. Chala, «L'effet de dopage par l'aluminium sur les propriétés des couches minces du TiO_2 élaborées par voie Sol-Gel (spin caoting)», mémoire de master, université de Biskra, (2017).
- [23] A. Yahia, «L'effet de la concentration de la solution sur les propriétés des couches minces de ZnO élaborées par la méthode sol gel (spin coating) », mémoire de master, université de Biskra, (2015).
- [24] L.A. Patil, D.N. Suryawanshi, I.G. Pathan, D.M. Patil, Indian Academy of Sciences (2013) 1153–1160.
- [25] M.A.Green, Advanced Principles and Practice, Bridge Printery, Sydney, Australia, (1995).
- [26] A. Arunachalam, S. Dhanapandian, C. Manoharan, D.M. Patil, J Mater Sci: Mater Electron (2015).
- [27] C.B. Honsberg, S.E. Edmiston, A. Fung, M. Molitor, S. R. Wenham, New simplified buried contact process for czochralski and multi-crystalline wafers, in 14thEuropean

Conference on Photovoltaic and Solar Energy Conversion, Bedford, U.K, (1994).146–149, H.S. Stephens & Assoc.

[28] F.Ynineb, « Contribution à l'élaboration de couches minces d'Oxydes Transparents Conducteurs (TCO) », mémoire de Magister en physique, université de Mentouri-Constantine, (2010).

[29] R. Messemeche, «Caractérisation des couches minces d'oxyde de titane (TiO_2) obtenue par sol-gel (spin-coating) :L'effet de la concentration de la solution.», mémoire de master, université de Biskra, (2016).

[30] L. Baghriche, «élaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc et sulfure de zinc préparées par spray ultrasonique», thèse de doctorat, université de Mentouri- Constantine, (2015).

[31] Y. benkhetta, «L'effet du débit de la solution sur les propriétés des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) déposées par spray ultrasonique.», mémoire de master, université de Biskra, (2013).

[32] Y. benkhetta, «Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) déposées par spray ultrasonique en vue d'applications photovoltaïques et optoélectroniques.», thèse de doctorat, université de Biskra, (2019).

[33] I.B, Kharkhachi, «Dépôt et caractérisation structurales et optiques des couches minces d'oxyde d'étain(SnO_2) déposées par spray ultrasonique : L'effet de l'épaisseur », mémoire de master, université de Biskra, (2012).

[34] M. Dahnoun, « Effect of annealing temperature on the properties of zinc oxide thin films deposited by Sol-Gel (spin-coating) technique», mémoire de master, université de Biskra, (2015).

[35] A.Chennoufi, « l'effet de la molarité et la température du substrat sur les propriétés des couche mince d'oxyde d'indium déposées par spray ultrasonique», mémoire de Magister, université de Biskra, (2012).

[36] A. Fouchet, « croissance et caractérisations de films minces de ZnO et ZnO dopé cobalt préparés par ablation laser pulsé », Thèse de doctorat, Université de CAEN, (2006).

[37] F. HADJERSI, «Investigation des propriétés structurales, optiques et électriques des films ITO élaborés par pulvérisation cathodique RF ; Effet du recuit», mémoire de Magister, université de Ferhat Abbas de Sétif, (2011).

[38] E. Defaÿ, «Elaboration et caractérisation de couches minces piézoélectriques de $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ sur silicium pour applications aux microsystèmes », thèse de doctorat, L'institut National des Sciences Appliquées de Lyon, (1999)

- [39] F.RAHAL, «étude comparative des couches minces de TiO₂ prédestinées à la conception des cellules photovoltaïques obtenues par différentes méthodes», mémoire de Magister, université de msila, (2009).
- [40] A. Hafdallah, «Étude du Dopage des Couches Minces de ZnO Élaborées par Spray Ultrasonique», mémoire de Magister, université de Mentouri- Constantine, (2007).
- [41] S. Boukrouh, «synthèse et caractérisation de films minces de dioxyde de titane TiO₂, préparés par pulvérisation réactive DC magnétron, destinés à la photocatalyse», thèse de doctorat, université de université de Mentouri- Constantine, (2009).
- [42] L. Filipovic et al, Engineering Letters (2013) 4-21.
- [43] D. Perednisand L.J. Gauckler, Journal of Electroceramics, 14 (2) (2005) 103–111.
- [44] W. Siefert, Thin Solid Films, 120 (4) (1984) 275–282
- [45] J. P. Eberhart, Analyse Structurale et Chimique des Matériaux, édition DUNOD paris (1997).
- [46] A. Moses Ezhil Raj, V. Agnes, V. Bena Jothy, C. Ravidhas, Joachim Wollschläger, M. Suendorf, M. Neumann, M. Jayachandran, C. Sanjeeviraja, Thin Solid Films 519 (2010) 129-135
- [47] M. Othman, « Dépôt et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc par spray pyrolyse Ultrasonique », Mémoire de magister, Université de Biskra, (2010).
- [48] Jyoti P.Borah, J.Barman, K.C.Sarma, Chalcogenide Letters, Vol 5, No. 9 (2008) 201-208
- [49] D. Bao, X. Wu, L. Zhang, X. Yao, Thin Solid Films, 350 (1999) 30-37.
- [50] G. Kim, J. Bang, Y. Kim, S. K. Rout. S. I. Woo, J. Appl. Phys, 97 (2009) 821–828.
- [51] N.C. Raut, Tom Mathews, P. Chandramohan, M.P. Srinivasan, S. Dash, A.K. Tyagi, Materials Research Bulletin 46 (2011) 2057-2063.
- [52] A. Derbali, «élaboration et caractérisations physico-chimiques des couches minces de sulfure de zinc (ZnS) en vue d'applications photovoltaïques», thèse de doctorat, université de biskra, (2018).
- [53] M. Maache, « Elaboration de films minces d'oxydes semi-conducteurs par voie sol gel», Thèse de doctorat, Université de Biskra, (2014).
- [54] A. Derbali, H. Saidi, A. Attaf, H. Benamra, A. Bouhdjer, N. Attaf, H. Ezzaouia, L. Derbali, M. S. Aida, Journal of Semiconductors, Vol. 39, No. 9 (2018).
- [55] A. Nakaruk, D. Ragazzon, C.C. Sorrell, Thin Solid Films 518 (2010) 3735-3742
- [56] L. Kerkache, A. Layadi, E. Dogheche, D. Rémiens, J. Phys. D: Appl. Phys. 39 (2006) 184-189.

- [57] N. Manavizadeh, A. Khodayari, E. Asl Soleimani, S. Bagherzadeh, M. H. Maleki, Iran. J. Chem. Chem. Eng. Vol. 28, No. 2 (2009) 57-61
- [58] A. Nakaruk, C. Y.Lin, D.S. Perera, C.C. Sorrell, J Sol-Gel Sci Technol 55 (2010) 328-334
- [59] Y. Benkhetta, A. Attaf, H. Saidi, A. Bouhdjar, H. Bendjedidi, I.B. Kherkhachi, M. Nouadji, N.Lehraki, Optik 127 (2015) 3005–3008.
- [60] A. Moses Ezhil Raj, V. Agnes, V. BenaJothy, C. Sanjeeviraja , materials science in semiconductor processing 13 (2010) 389-394.
- [61] A. Arunachalam, S. Dhanapandian, C. Manoharan, G. Sivakumar, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 138 (2015) 105-112.
- [62] D. Leinen, J.P. Espinas, A. Fernandez, A.R .Gonzalez-Elipe. JVac Sci Technol A (1994) 12-5
- [63] A. Bouhdjer, A. Attaf, .H. Saidi, H.Bendjedidi, Y .Benkhetta, I.Bouhaf, Journal of semiconductor, vol.36, No.8 (2015).
- [64] M.M. Hasan, A.S.M.A. Haseeb, R. Saidur, H.H. Masjuki, M. Hamdi, Journal of Optical Materials, 32 (2010) 690-695.
- [65]G. Kavei, A. Nakaruk, C. C. Sorrell, Journal of Materials Sciences and Applications, 2 (2011) 700-705.
- [66] J.M.G. Amores, V.C. Escribano, G.Busca, Journal of Material Chemistry, vol.5, no.8 (1995) 1245-1249.
- [67] M. Dutta, S. Mridha, D. Basak, Applied Surface Science, 254 (2008) 2743-2747.
- [68] M.I. Khan, K.A. Bhatti, R. Qindeel, N. Aloniza, H.S. Althobaiti, , Results in physics 7 (2017) 651-655.
- [69] M. M. Abd El-Raheem, and Ateyyah M. Al-Baradi, International Journal of Physical Sciences. 8(31), (2013) 1570-1580.
- [70] D. Ragazzon, A. Nakaruk, C. C. Sorrell, Advances in Applied Ceramics, Vol 109 No 4 (2010).
- [71] A. Nakaruk, D. Ragazzon, C.C. Sorrell, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 88 (2010) 98-101.
- [72] H. Ennaceri, M. Boujnah, A. Taleb, A. Khaldoun, R. Saez-Araoz, A. Ennaoui, A. ElKenz, A. Benyoussef, International Journal of Hydrogen Energy (2017) 1 -14.
- [73] T.Su, Y.Yang, Y.Na, R.Fan, L.Li, L.Wei,et al, ACS Appl Mater Interfaces 7 (6) (2015) 3754-3763.
- [74] S. Dhanapandian, A. Arunachalam, C. Manoharan, Appl Nanosci (2015).

Effet de la concentration de la solution sur les propriétés des couches minces de dioxyde de titane déposées par spray pyrolyse ultrasonique

Résumé :

Dans ce travail, on a étudié l'influence de la concentration sur les propriétés structurales, optiques, morphologiques et électriques des couches minces de dioxyde titane. Pour cela on réalisé une série d'échantillons sur les substrats du verre et silicium, pour les échantillons préparés en verre en but d'amélioration la cristallinité, on va faire le recuit à 600°C dans l'air pendant 2h. Pour étudier l'effet de la concentration de la solution sur les propriétés structurales de la phase rutil de TiO₂, on traité nos échantillons déposés sur le silicium avec un recuit de 900°C dans l'air pendant 4h. Pour caractériser ces dépôts on a utilisé plusieurs techniques de caractérisation, tel que la diffraction des rayons X (DRX) pour déterminer la structure des films, la microscopie électronique à balayage (MEB) pour l'étude de la morphologie des surfaces, la spectroscopie (EDS) pour l'étude de la composition chimique des films, la spectroscopie UV-Visible pour déterminer les propriétés optiques des films minces et la méthode quatre pointes pour les propriétés électriques.

Pour la série d'échantillons déposée sur substrat en verre ; les spectres de DRX montrent que les films ont été cristallisés selon la phase anatase avec une orientation préférentielle [101]. tant que les échantillons déposés sur substrats de silicium ont été cristallisés selon la phase rutil avec une orientation préférentielle [110]. La structure de ces couches s'améliore en fonction de la concentration et la taille des grains augmente avec l'augmentation de la concentration.

Pour la série d'échantillons déposée sur les substrats en verre avant et après le recuit les spectres de transmittance montrent que ces films transparents dans la gamme visible et la transparence de ce dernier diminue avec l'augmentation de la concentration. Ainsi que les valeurs de l'énergie du gap diminuent avec l'augmentation de la concentration. Ainsi que les mesures électriques par la méthode quatre pointes ont montrés que les valeurs de la conductivité de l'ordre 10¹ et 10² Ω⁻¹.cm⁻¹.

Mots-clés : films minces, dioxyde de titane(TiO₂), spray pyrolyse ultrasonique, concentration de la solution, propriétés structurales, propriétés optiques, propriétés électriques.

تأثير تركيز المحلول على خصائص الشرائح الرقيقة لثنائي أكسيد التيتانيوم الموضوعة بتقنية الرش فوق الصوتي البيروليزي

ملخص :

في هذا العمل، قمنا بدراسة تأثير تركيز المحلول على الخصائص البنيوية، الضوئية و الكهربائية للشرائح الرقيقة لثنائي أكسيد التيتانيوم الموضوعة على مساند زجاجية بتقنية الرش فوق الصوتي البيروليزي، وكذا تأثير المعالجة الحرارية في الهواء عند درجة حرارة 600°C، وبالإضافة الى ذلك قمنا بوضع عينات ذات مساند من السليسيوم عند درجة حرارة تليدين 900°C. من أجل دراسة تأثير تركيز المحلول على الخصائص البنيوية للطور روتيل لثنائي أكسيد التيتانيوم. لتشخيص هذه الشرائح استعملنا عدة تقنيات مثل انعراج الاشعة السينية X لتحديد البنية البلورية لهذه الشرائح. المجهر الإلكتروني الماسح (MEB) لدراسة مورفولوجية السطح. مطيافية (EDS) لدراسة التركيبية الكيميائية. مطيافية UV-Visible لدراسة الخصائص الضوئية. وطريقة الأربعة نقاط لقياس الناقلية.

بينت نتائج انعراج الاشعة السينية x أن العينات الموضوعة على المساند الزجاجية قد تبلورت وفق الطور أناتاز باتجاه مفضل [101]، بينما الشرائح الموضوعة على مساند السليسيوم تبلورت وفق الطور روتيل باتجاه مفضل [110]. كما أن البنية البلورية لهذه الشرائح تتحسن بدلالة تركيز المحلول. أن مقاس الحبيبات يتزايد بزيادة التركيز.

بينت الدراسة الضوئية للعينات الموضوعة على المساند الزجاجية قبل وبعد المعالجة الحرارية أنها شفافة في المجال المرئي، وأن النفاذية تتناقص بتزايد تركيز المحلول من 95 الى 40 %، وكذا قيم الفاصل الطاقى تتناقص بتزايد تركيز المحلول وقد أظهرت الدراسة الكهربائية أن لهذه العينات ناقلية من رتبة 10¹ - 10². أوم⁻¹.سم⁻¹.

الكلمات المفتاحية : الشرائح الرقيقة، ثنائي أكسيد التيتانيوم (TiO₂)، الرش فوق الصوتي البيروليزي، تركيز المحلول، الخصائص البنيوية، الخصائص الضوئية، الخصائص الكهربائية.