



**Université Ibn Khaldoun - Tiaret**  
Faculté des Sciences de la Matière  
Département de Physique

**Mémoire**

Présenté par :

**Belhadj Nawel**

*Pour obtenir le diplôme de*

**Master**

**Filière : Physique**

**Option: Technologie et Physique des Couches Minces Nano-structurées**

**Thème :**

**Etude de l'effet du recuit thermique sur les propriétés de l'oxyde  
de titane dopé cobalt élaboré par voie sol-gel**

Soutenue publiquement, le / / , devant le jury composé de :

M. Benrabah Bedhiaf	Maître de conférences A	Univ. Tiaret	Président
M. Kadari Ahmed	Maître de conférences A	Univ. Tiaret	Examineur
M. A. AMMARI	Maitre-assistant A	Univ. Tiaret	Encadreur
M. A. KHAROUBI	Maitre-assistant B	Univ. Tiaret	Co-Encadreur

## REMERCIEMENT

*Ce travail est déroulé au sein du laboratoire de recherche de Génie Physique, Université IBN KHALDOUN TIARET.*

*Mes remerciements vont en premier lieu à **ALLAH** le tout puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'il m'a donnée durant toutes ces longues années, me permettant de mener à terme ce présent travail.*

*Je remercie vivement mon directeur de ma mémoire Monsieur **AMMARI ABDELKADER** l'enseignant à l'université Ibn khalidoun Tiaret, d'avoir accepté de diriger ce travail de stage de Master 2 - PMC- . Pour la qualité de son encadrement, pour m'avoir guidées et encourager dans ce travail, pour toutes les connaissances scientifiques et les conseils qu'il a apporté, ainsi que les longs moments passes à corriger et discuter ce manuscrit de mémoire. Je tiens à remercier également Monsieur **KHAROUBI Abdelmalek** Co-encadreur de mon travail, qui a fait tout son possible pour m'aider à corriger ce manuscrit, et me guider durant cet travail, pour avoir encore et toujours donné les bonnes remarques.*

*Je voudrai remercier également Monsieur **BENRABAH BOUDIAF** de me faire l'honneur de présider mon jury de mémoire. Je présente mes plus sincères remerciements à Monsieur **KADARI Ahmed** qui a accepté de participer à ce jury en tant qu'examinateur et qui a pris la peine de lire ce travail avec attention.*

*Mes remerciements s'adressent à toutes les personnes, qui ont contribué de près ou de loin, directement ou indirectement à l'aboutissement de ce travail, Je les remercie tous, particulièrement, Monsieur **Belarbi Elhabib** pour les mesures de l'impédance complexe.*

*Je remercie également mes enseignants du département de physique qui ont fait grands efforts afin de parfaire ma formation.*

*Je remercie vivement ma famille et en particulier ma mère qui a tout sacrifiée pour moi ; qui a rendu très simple tout ce qui était compliqué pour moi.*



*BELHADI NAWEL*

Liste des figures.....	i
Liste des tableau.....	ii
Liste des abréviations.....	iii
Introduction générale .....	iv

## **Chapitre I**

### **Propriété physico-chimiques du dioxyde de titane**

I.1.Généralités sur ledioxyde de titane :.....	1
I.2.Propriétés structurales : .....	2
I.2.1. La structure rutile :.....	2
I.2.2. La structure anatase : .....	3
I.2.3. La structure brookite :.....	4
I.3. Les propriétés optiques :.....	5
I.3.1.Spectre de transmittance :.....	5
I.3.2. Indice de réfraction : .....	5
I.3.3.Gap du TiO <sub>2</sub> : .....	6
I.4.Propriétés électroniques :.....	6
I.5. Propriétés électriques :.....	7
I.6. Influence du dopage : .....	9
I.7.Applications du dioxyde de titane :.....	10
i) Cellules solaires :.....	10
ii) Application dans l'optique :.....	11
iii) Photocatalyse :.....	11
iv) Systèmes électrochromes :.....	12
vi) Capteurs de gaz :.....	12
vii) Biomédicales : .....	13

**Références bibliographie**

**Chapitre II**

**Elaboration des couches minces TiO<sub>2</sub> dopé Co**

Introduction.....	14
II.1. Notion des couches minces : .....	14
II.1.1. Historique : .....	15
II.1.2. Principe de dépôt : .....	16
II.1.3. Mécanisme de croissance des couches minces : .....	16
La nucléation : .....	16
la coalescence : .....	17
La croissance : .....	18
II.1.4. Propriétés spécifique des couches minces : .....	18
II.1.5. Domaines d'applications des couches minces : .....	19
II.2. Méthodes d'élaboration des couches minces : .....	19
II.2.1. Processus physique (PVD) : .....	20
II.2.2. Processus chimique : .....	21
II.2.2.1. Dépôt chimique (CVD) : .....	21
II.2.2.2. Dépôt par spray pyrolyse : .....	21
II.3. Méthode Sol-gel : .....	22
II.3.1 Principes physico-chimiques : .....	23
II.3.2. Précurseurs chimiques : .....	23
Voie inorganique (ou colloïdale) .....	23
Voie métallo-organique (ou polymérique) .....	24
II.3.3. Mécanismes réactionnels : .....	24
a. L'hydrolyse : .....	24
b. La condensation : .....	25
II.3.4. La transition Sol-gel : .....	25
II.3.5. Séchage du gel : .....	26
II.3.6. Le recuit des couches minces .....	27
II.3.7. Paramètres influençant la cinétique des réactions : .....	27

## TABLE DES MATIERES

---

---

II.3.8. Les avantages et les inconvénients du procédé Sol-gel :.....	28
II.3.9 .Les limites du procédé Sol gel :.....	28
II.3.10. Applications de la méthode de Sol-gel :.....	29
II.4. Dépôt des couches minces par la voie Sol-gel :.....	29
II.4.1. Le trempage-tirage « Dip-coating » : .....	29
II.4.2. Densification des films : .....	31

### Références bibliographie

## Chapitre III

### Techniques expérimentales

III.1. Méthodes de caractérisation :.....	34
III.1.1. Spectroscopie d'absorption infrarouge (FTIR) :.....	34
ii. Appareillage : .....	35
III.1.2.Spectroscopie UV-Visible :.....	36
i. Principe :.....	36
ii. Appareillage .....	37
III.1.3. Spectroscopie d'impédance complexe : .....	38
i. Principe :.....	39
ii.Modèles de circuits équivalents : .....	40
Circuit RC parallèle .....	41
III.2. Réalisation des couches minces par voie sol-gel .....	42
III.2.1 Préparation des substrats :.....	42
III.2.2.Préparation des solutions de dépôt :.....	43
i) Détermination de la quantité du dopant (Co) :.....	44
ii) Protocole de synthèse.....	45
III.2.3 : Dépôt des films par la technique « Dip-coating ».....	46
Figure III.12. Dispositif de dépôt « Dip-coating ».....	46
III.2.4.Séchage et recuit thermique : .....	47

### Références bibliographie

## Chapitre IV

### Résultats et discussions

## TABLE DES MATIERES

---

---

IV.1. Spectroscopie d'absorption FTIR.....	49
IV.2. Spectrophotométrie UV-Visible :.....	50
IV.2.1. Spectres de transmission :.....	50
IV.2.2. Détermination du gap optique des films :.....	53
IV.3.1.Effet du dopage.....	59

### **Références bibliographie**

Liste des figures

**Chapitre I :**

- I.1:** Le marché mondial de  $\text{TiO}_2$ : 4.5 millions de tonnes/an
- I.2 :** Structure de type rutile du  $\text{TiO}_2$
- I.3 :** Structure de type anatase du  $\text{TiO}_2$
- I.4 :** Structure de type brookite du  $\text{TiO}_2$
- I.5 :** (a) Spectre de transmittance d'un film de  $\text{TiO}_2$ , (b) Absorption du dioxyde de titane dans le domaine UV
- I.6 :** Structures de bandes (a) le rutile, (b) l'anatase et (c) la brookite
- I.7 :** Largeur de la bande interdite du dioxyde de titane
- I.8 :** Schéma d'une cellule sensibilisée à base d'un transporteur de trous
- I.9 :** Schéma de propagation d'un rayon lumineux dans un guide d'onde
- I.10 :** Zone d'action du  $\text{TiO}_2$
- I.11:** Principe de fonctionnement d'un capteur de gaz

**CHAPITRE II**

- II.1 :** Schéma de la nucléation des couches minces
- II.2 :** Schéma qui représente la coalescence
- II.3** la croissance des couches minces
- II.4 :** Technique de dépôt des couches minces.
- II.5 :** Schéma synoptique d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse
- II.6 :** Mécanisme d'hydrolyse des alcoxydes métalliques  $\text{M(OR)}_n$
- II.7 :** Diversité des matériaux sol-gel et de leur mise en forme.
- II.8 :** Les différentes étapes de la technique dip-coating.
- II.9 :** Formation de la couche lors du retrait du substrat

### Chapitre III

**Figure III.1.** Schéma de principe d'un spectromètre FTIR

**Figure III.2.** Différents modes de vibrations dans l'infrarouge

**Figure III.3.** Schéma de principe d'un spectrophotomètre UV-Vis

**Figure III.4.** Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau

**Figure III.5.** Circuit équivalent du montage en SIC

**Figure III.6.** Représentation de Nyquist de l'impédance complexe

**Figure III.7.** Diagramme de Nyquist de l'impédance / admittance d'un circuit RC sérié

**Figure III.8.** Diagramme de Nyquist de l'impédance/ admittance d'un circuit RC parallèle

**Figure III.9.** Bain ultrason utilisé pour le nettoyage.

**Figure III.10.** Structure moléculaire du Butoxide de titane (IV)

**Figur III.11.** Protocole de synthèse des couches minces de  $\text{TiO}_2 : \text{Co}$

**Figure III.12.** Dispositif de dépôt « Dip-coating »

**Figure III.13.** Les différentes étapes de la formation du film de  $\text{TiO}_2$

**Figure III.14.** Film mince de  $\text{TiO}_2$  non dopé recuit à  $500^\circ\text{C}$  pendant 15 et 120 min.

### Chapitre IV

**Figure IV.1.** Spectres de transmission infrarouge des films  $\text{TiO}_2 : \text{Co}$

**Figure IV.2.** Trajet optique couche mince – substrat

**Figure IV.3.** Spectre de transmittance des films de  $\text{TiO}_2$  non dopé recuits à différentes durées

**Figure IV.4.** Spectres de transmission des films de  $\text{TiO}_2 : \text{Co}$ , recuits pendant 15mn.

**Figure IV.5.** Spectres de transmission des films de TiO<sub>2</sub> : Co, recuits pendant 2 h.

**Figure IV.6.** Exemple de calcul du gap optique

**Figure IV.7.** Evolution de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$  des films de TiO<sub>2</sub> : Co, recuits pendant 15 mn.

**Figure IV.8.** Evolution de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$  des films de TiO<sub>2</sub> : Co, recuits pendant 2 heures.

**Figure IV.9.** Spectres d'impédance complexe des couches minces de TiO<sub>2</sub> non dopé.

**Figure IV.10.** Spectres d'impédance complexe des films de TiO<sub>2</sub> : Co recuits pendant 15 min.

**Figure IV.11.** Spectres d'impédance complexe des films de TiO<sub>2</sub> : Co recuits pendant 2 heures

Liste des tableaux

**Tableau I.1.** Caractéristiques de l'oxyde de titane

**Tableau III. 1 :** Propriétés du butoxide de titane (IV)

**Tableaux III.2.** Volumes de la solution de dopage

**Tableau IV.1.** Paramètres optiques des films de  $\text{TiO}_2$  : Co recuits pendant 15 minutes.

**Tableau IV.2.** Paramètres optiques des films de  $\text{TiO}_2$  : Co recuits pendant 2 heures.

**Tableau IV. 3:** Paramètres optiques des films de  $\text{TiO}_2$  : Co recuit à différentes durées.

**Tableau IV.4 .** Valeurs de  $f_c$  ,  $R_p$  et  $C_p$  en fonction pour différentes durée de recuit thermique.

**Tableau IV. 5.** Valeurs de  $f_c$  ,  $R_p$  et  $C_p$  en fonction pour différentes durées de recuit thermique.

**Tableau IV.6.** Valeurs de  $f_c$  ,  $R_p$  et  $C_p$  en fonction pour différentes durées de recuit thermique.

## Introduction générale

L'étude de la matière sous forme des couches minces est le sujet de nombreuses travaux depuis la seconde moitié du 20<sup>ème</sup> siècle, en raison des L'avancée technologique dans l'élaboration et la caractérisation de ces couches. Les oxydes comme le TiO<sub>2</sub> et le ZnO sont de plus en plus utilisés dans le cadre de nouvelles applications et occupent une place de plus en plus importante dans notre vie. Ils sont à la base d'une nouvelle révolution scientifique et technologique. Le dioxyde de titane a apparaît depuis des années comme un matériau de choix dans les différents domaines d'applications : la photocatalyse, les cellules photovoltaïques, les fibres optique et les détecteurs de gaz. Des nombreuses et récentes études ont été consacrées à l'étude de ses propriétés et applications sous la forme de poudre et de couches minces [1-2].

Le dioxyde de de titane (TiO<sub>2</sub>) possède de grandes potentialités technologiques grâce à ses propriétés spécifiques (grande stabilité chimique, indice de réfraction élevé, constante diélectrique élevée, transparence dans le visible,...etc.) [3]. Le TiO<sub>2</sub> cristallise dans l'une des trois phases appelées : l'anatase (dans le système est tétragonale), le rutile (tétragonale) et la brookite (orthorhombique). La phase rutile étant la phase la plus stable des trois. La formation de la phase rutile dépend ainsi de la composition initiale, de la méthode de dépôt et de la température de traitement thermique. En particulier les couches minces de TiO<sub>2</sub> peuvent se transformer de l'état amorphe à la phase cristalline anatase, et à celle rutile, par augmentation de la température de recuit. L'indice de réfraction des couches minces de TiO<sub>2</sub> est relié à la structure cristalline, la taille des cristallites et à la densité des couches [4-5].

Nous nous sommes intéressés à la synthèse par le procédé Sol-Gel de couches minces à base de TiO<sub>2</sub>. Cette méthode relativement récente, permettant de produire des matériaux oxydes (verres, céramiques, ...). L'utilisation de réactifs chimiques très purs garantit la pureté des matériaux synthétisés. La stoechiométrie des différents éléments chimiques peut être facilement contrôlée en mélangeant les différents précurseurs dans la solution initiale. La faible viscosité (en général) permet d'obtenir une bonne homogénéité à l'échelle moléculaire.

En général, les conditions de préparation des couches minces de TiO<sub>2</sub> par le procédé sol-gel ont une influence majeure sur les propriétés de ces couches [6]. En conséquence, il est nécessaire d'étudier de façon systématique les propriétés

physiques (structurales, optiques,...) des couches minces de TiO<sub>2</sub> préparées par le procédé sol-gel en fonction des conditions opératoires (vitesses de retrait, taux d'humidité,...etc.). L'objectif de ce travail est :

- Synthétisée la solution et réaliser des dépôts de couches minces d'oxyde de titane dopé cobalt en utilisant la technique dip-coating.
- Etudier les propriétés structurales, optiques et électriques des films par différentes techniques de caractérisation. Notre étude porte sur l'effet de la durée du recuit thermique.

Le mémoire comporte quatre chapitres :

- Dans le premier chapitre, nous présentons un aperçu général des différentes propriétés de l'oxyde de titane et ses applications technologiques.
- Dans le deuxième chapitre, nous décrivons les méthodes d'élaboration des couches minces et nous présentons les réactions mises en jeu dans le procédé Sol-gel.
- Le troisième chapitre est consacré à la description des différentes méthodes de caractérisation utilisées dans notre travail et les techniques expérimentales de la synthèse des films par la technique dip-coating.
- Le dernier chapitre sera consacré à une discussion portant sur les résultats obtenus lors de cette étude.

### Référence :

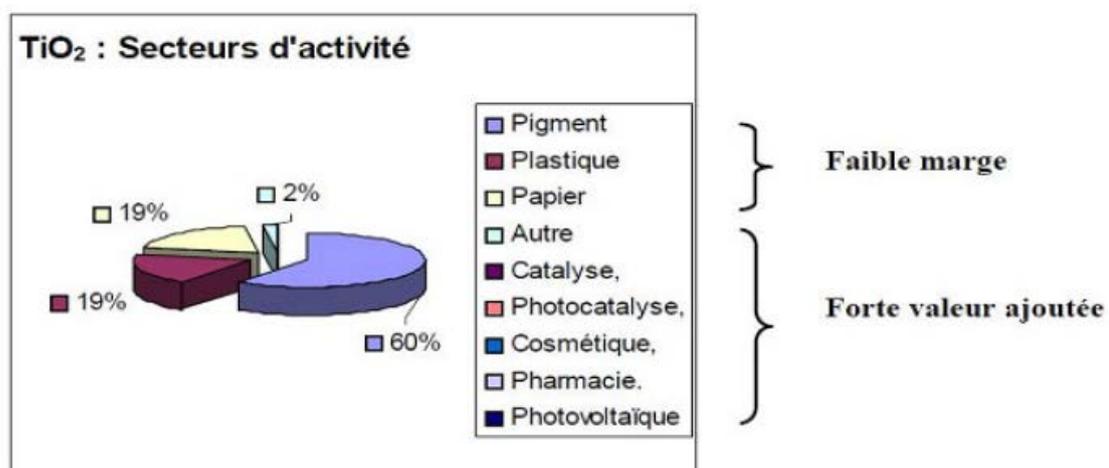
- [1] D.P. Partlow, T.W. O’Keeffe, *Applied. Optics.* 29 (1990) 1526.
- [2] L. Yang, S.S. Saavedra, N.R. Armstrong, J. Hayes, *Analytical. Chem.* 66 (1994) 1254.
- [3] X. Wang, M. Fujimaki, K. Awazu, *Optics. Express.* 13 (2005) 1486.
- [4] H. Bach, D. Krause, *Thin Films on Glass* Springer Heidelberg 1997.
- [5] C.J. Brinker, G.W. Scherer, *The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, New York, Academic Press 1990.
- [6] C.J. Brinker, D.E. Clark, D.R. Ulrich, *Better ceramics Through Chemistry III*, Mat. Res. Soc, Pittsburg 1988.

### I.1. Généralités sur le dioxyde de titane :

Le titane a été découvert en 1791 par William Gregor (1761-1817), après examen des minerais trouvés en sables d'alluvion du fleuve de Helford. Il a pu séparer avec un aimant permanent un minerai dense et noir qu'il avait appelé le mannanite. Après la dissolution ses cristaux dans l'acide chlorhydrique concentré et chaud, il avait obtenu une poudre insoluble. C'était le premier dioxyde de titane impur. Indépendamment, en 1795 à Berlin, le chimiste allemand Martin Heinrich Klaproth a découvert le même oxyde préparé à partir du rutile hongrois, et lui donna le nom latin *Titane* [7].

L'oxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) est un matériau chimiquement stable, non toxique et biocompatible que l'on retrouve dans de nombreuses applications car il possède plusieurs propriétés intéressantes. Ses propriétés optiques ainsi que son non toxicité lui permettent d'être employé par exemple comme écran anti-UV [8]. Ses propriétés électriques ne sont pas moins variées. Lorsque sa composition est stoechiométrique, le  $\text{TiO}_2$  se comporte comme un isolant, alors que quelques défauts suffisent pour le rendre semi-conducteur.

Il est envisagé d'utiliser le  $\text{TiO}_2$  dans le domaine de l'électronique transparente, en tant qu'oxyde transparent conducteur pour améliorer les performances des cellules photovoltaïques à base de silicium. Il est transparent vis-à-vis de la lumière du visible et du proche infrarouge, cela ne lui permet d'absorber que dans le proche ultraviolet [9], en raison de sa large bande interdite qui est de l'ordre de 3,2 eV.



**Figure I.1.** Le marché mondial de  $\text{TiO}_2$  : 4.5 millions de tonnes/an

## I.2. Propriétés structurales :

Le  $\text{TiO}_2$  est un semi-conducteur de type  $n$  qui existe dans la nature sous plusieurs formes cristallographiques (onze variétés) ; les plus utilisées sont le rutile (**R-TiO<sub>2</sub>**), l'anatase (**A-TiO<sub>2</sub>**) et la brookite (**B-TiO<sub>2</sub>**) [10]. Le  $\text{TiO}_2$  possède un diagramme de phases riche avec plusieurs séquences de transformations à des pressions élevées. Dans le tableau I.1, on présente les caractéristiques des différentes phases.

Nom	Dioxyde de titane		
	rutile	anatase	brookite
Formule chimique	TiO <sub>2</sub>		
Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	79.89		
Apparence	Solide blanc		
Phase cristalline	rutile	anatase	brookite
System cristallin	quadratique	quadratique	orthorhombique
Nombre de TiO <sub>2</sub> par maille	2	4	8
	a=4.594	a=3.785	a=9.184
Paramétré de maille [Å <sup>0</sup> ]	b=2.958	b=9.514	b=5.447
			c=5.145
Rayon atomique (Å <sup>0</sup> )	r(Ti <sup>4+</sup> )=0.605		
	r(O <sup>2-</sup> )=1.36		
Compacité	0.705	0.645	0.655
Masse volumique (g.cm <sup>-3</sup> )	4.24	3.89	4.12
Indice de réfraction	2.61-2.89	2.48-2.56	2.58-2.70

**Tableau I.1.** Caractéristiques de l'oxyde de titane

### I.2.1. La structure rutile :

Le rutile est la forme la plus stable du dioxyde de titane, produit à haute température et hautes pressions. La maille élémentaire de la phase est de symétrie tétragonale où chaque atome de titane est au centre d'un octaèdre légèrement distordu d'atomes d'oxygène avec quatre liaisons équatoriales **Ti- O** courtes (1,945 Å) et deux liaisons 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, tous liés à trois atomes de titane (deux liaisons courtes et une liaison longue) (**Fig. I.2**) [11]. Le rutile a une largeur de bande interdite de 3,02 eV.

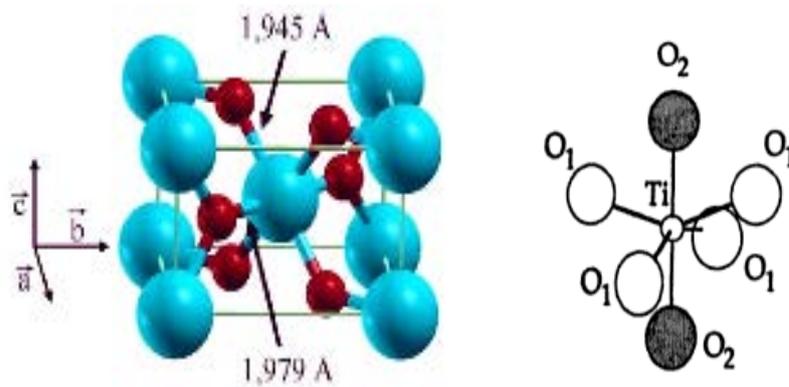


Figure I.2. Structure de type rutile du  $\text{TiO}_2$

Cette structure possède les caractéristiques suivantes :

- ▲ **La couleur** : Noire ou brun rougeâtre dans de grands cristaux épais ou jaune d'or ou jaune rouillé comme inclusions dans les cristaux minces.
- ▲ **Transparence** : Transparents dans les cristaux plutôt minces autrement, il est sombre.
- ▲ **L'indice de réfraction** : L'indice de réfraction est élevé (2.75) lui donne une étincelle plus grande que le diamant (2.42).

### I.2.2. La structure anatase :

La maille élémentaire est également tétragonale, mais la structure de la phase anatase est plus complexe que celle de la phase rutile (**Fig. I.3**). Les distances interatomiques dans le cristal sont très légèrement raccourcies par rapport au rutile : quatre liaisons quasi équatoriales courtes (1,933 Å) et deux liaisons longues (1,978 Å) pour chaque atome de titane. Les atomes d'oxygène sont trivalents avec deux liaisons courtes et une liaison longue.

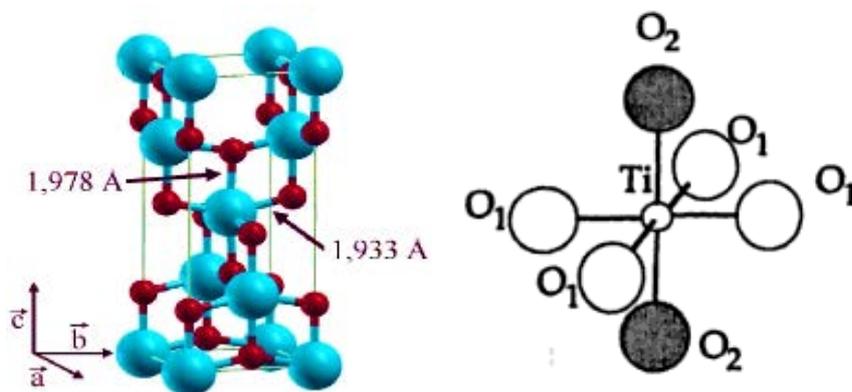


Figure I.3 . Structure de type anatase du  $\text{TiO}_2$

Cette structure possède les caractéristiques suivantes [12] :

- ▲ **La couleur** : Brune au noir, également jaune et bleu.
- ▲ **Transparence** : Les cristaux sont sombres.
- ▲ **L'indice de réfraction** : L'indice de réfraction est élevé (2.57) lui donne une étincelle plus grande que le diamant (2.42).

Cette structure est généralement formée à des températures plus basses que celles de la formation du rutile et encore du brookite. En tant que matériau massif, l'anatase se transforme de façon irréversible en rutile à une température d'environ 820 °C. L'anatase partage presque les mêmes propriétés que le rutile tel que la dureté et la densité. La largeur de la bande interdite est de 3,23 eV.

### I.2.3. La structure brookite :

La brookite est orthorhombique avec une structure plus complexe, bien que les distances **Ti-O** soient similaires aux autres structures. Elle se forme à des températures plus basses que celles du rutile. A températures élevées, environ 800°C, la brookite se transforme en rutile. La brookite partage presque les mêmes propriétés que le rutile, telle que : la couleur, la dureté et la densité [13].

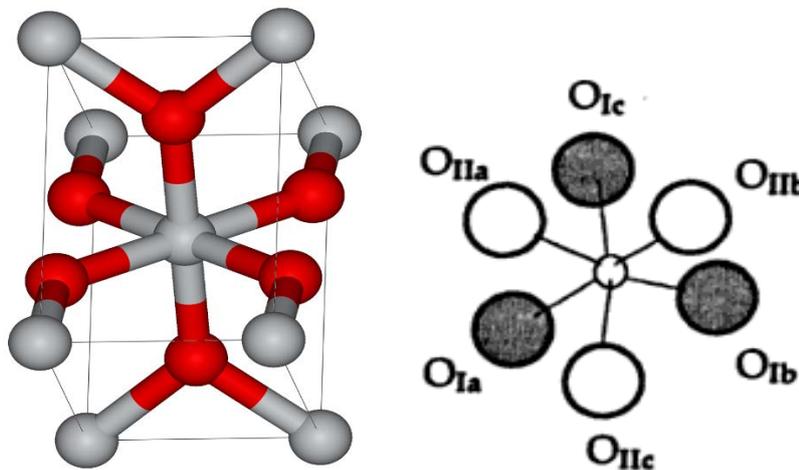


Figure I.4 . Structure de type brookite du  $\text{TiO}_2$

Cette structure possède les caractéristiques suivantes :

- ▲ **La couleur** : Brun foncé au noir verdâtre.
- ▲ **Transparence** : Les cristaux sont sombres.

### I.3. Les propriétés optiques :

Les bonnes propriétés optiques du dioxyde de titane  $\text{TiO}_2$  sont dues d'une part à son indice optique élevé ( $n = 2,70$  à  $\lambda = 590$  nm pour le rutile) et d'autre part de sa transparence dans le visible. Le  $\text{TiO}_2$  en couches minces est présent dans la plupart des traitements optiques, que ce soit des antireflets pour les verres ophtalmiques ou des filtres interférentiels pour les applications en télécommunication optique.

#### I.3.1. Spectre de transmittance :

Dans le domaine du visible les films de  $\text{TiO}_2$  ont une transmittance élevée ( $> 60 - 80\%$ ), les oscillations observées sont le résultat des interférences aux interfaces air-film et film-substrat. Elles sont caractéristiques d'un matériau d'indice fort, déposé sur un support d'indice faible [14]. L'absorption fondamentale de la lumière correspond à des transitions entre les bandes, par exemple l'excitation d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction. La Fig. I.5 illustre l'absorption du  $\text{TiO}_2$  dans le domaine UV-Visible.

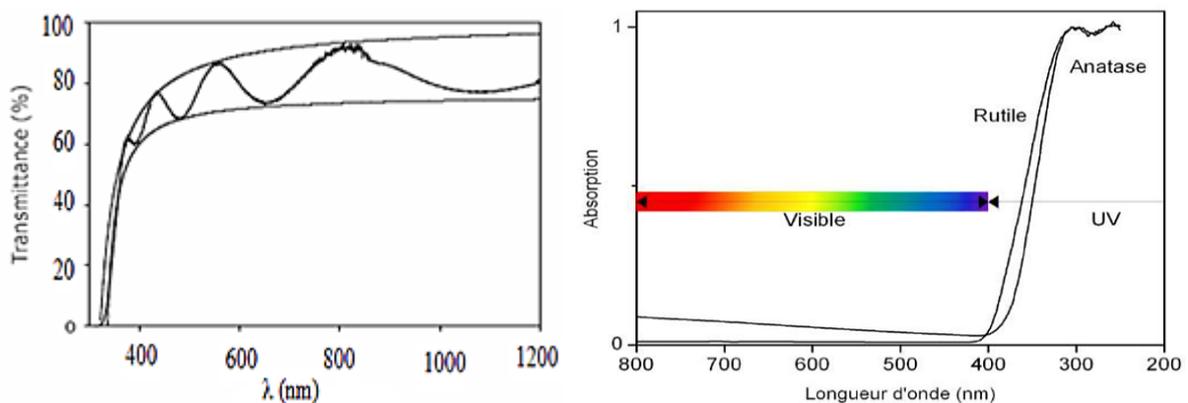


Figure I.5. (a) Spectre de transmittance d'un film de  $\text{TiO}_2$ , (b) Absorption du dioxyde de titane dans le domaine UV [5].

#### I.3.2. Indice de réfraction :

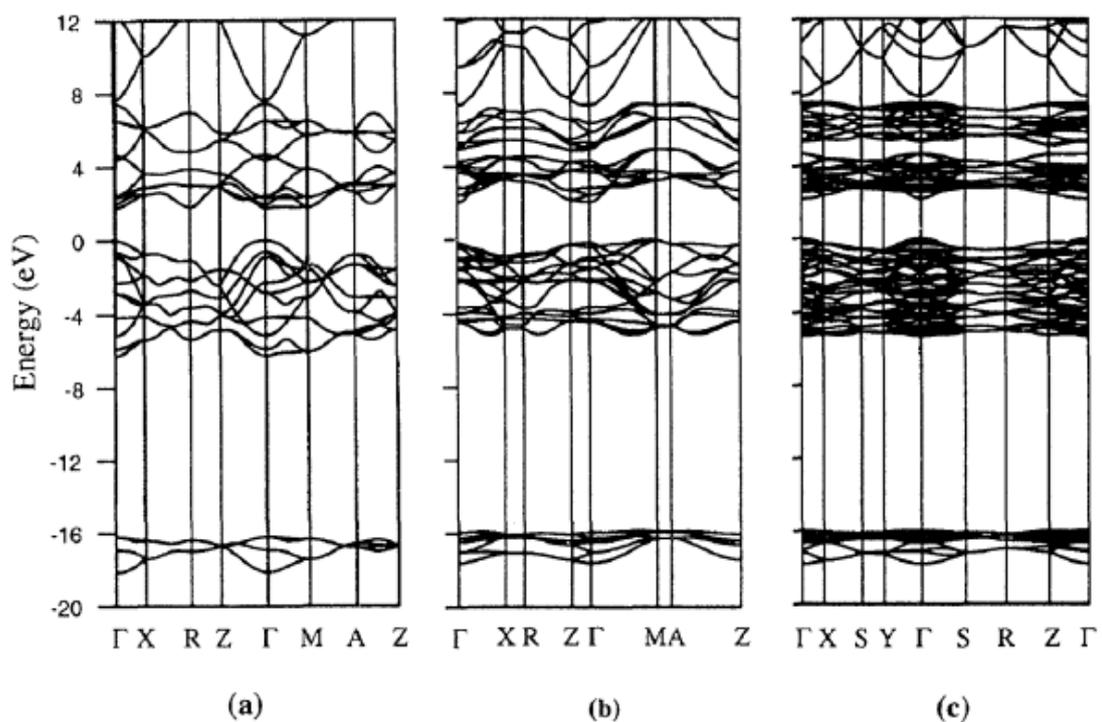
Les différentes variétés d'oxyde de titane ont un indice de réfraction  $n$  élevé dans le visible. Parmi les trois phases cristallines stables, c'est le Rutile qui possède le plus grand indice ( $n \sim 2,66$ ) plus élevé que celui de la variété anatase ( $n \sim 2,54$ ). Ceci combiné à un coefficient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

### I.3.3. Gap du TiO<sub>2</sub> :

L'oxyde de titane est un semi-conducteur possédant un gap comparable à celui du ZnO (3,2 eV) et le ZnS (2,7 eV). Le gap optique du rutile et de l'Anatase est de 3,0 eV et 3,2 eV, respectivement [15]. Ces valeurs de gap donnent lieu à des transitions correspondant à des photons se situant dans le domaine de l'ultraviolet.

### I.4. Propriétés électroniques :

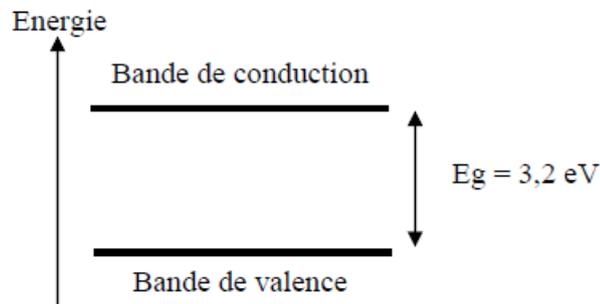
Les propriétés électroniques du dioxyde de Titane varient selon le polymorphe étudié. On peut voir les états électroniques des motifs TiO<sub>6</sub> comme des états atomiques du titane modifiés par un champ cristallin d'oxygène spécifique selon la différence de distorsion de l'octaèdre de base TiO<sub>6</sub>. Ainsi, les structures de bandes s'en trouvent modifiées à leur tour. La **Fig. I.6** présente les structures de bandes des trois polymorphes stables à basse pression [16].



**Figure I.6** .Structures de bandes (a) le rutile, (b) l'anatase et (c) la brookite [17].

Le haut de la bande de valence (BV), constituée des états  $\sigma$  et  $\pi$  (Principalement issus des états  $p\sigma$  de l'oxygène et  $p\pi$  des états non liants de l'oxygène), est pris à 0 eV, niveau d'énergie de référence. Le bas de la bande de conduction (BC) est constitué des états  $t_{2g}$  et  $e_g$  issus principalement des états  $d$  du titane. Le TiO<sub>2</sub> est ainsi, un matériau semi-conducteur

avec une large bande interdite (gap). Cependant, les gaps du rutile, de l'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.



**Figure I.7.** Largeur de la bande interdite du dioxyde de titane

Un apport de chaleur ou une irradiation lumineuse suffit à faire passer des électrons de la bande de valence, due aux orbitales de l'oxygène, vers la bande de conduction, due à celles du titane. La transition est indirecte et implique donc la participation d'un phonon (vibration du réseau) pour que la quantité de mouvement soit conservée. Deux types de porteurs de charges sont ainsi créés :

- ▲ Des électrons,  $e^-$ , de charge négative, dans la bande de conduction.
- ▲ Des trous,  $h^+$ , de charge positive, dans la bande de valence.

La concentration de ces porteurs de charges, dans le cristal et sa surface, dépend de la nature de ce dernier, mais aussi de la température, de l'irradiation lumineuse ou de l'introduction d'impuretés au sein du matériau. Ce caractère particulier du dioxyde de titane le rend particulièrement intéressant pour la fabrication de cellules photoélectriques, mais lui confère aussi de bonnes propriétés photocatalytiques.

### **I.5. Propriétés électriques :**

Les facteurs principaux influant la conduction électrique sont d'une part la concentration et le type d'impuretés incorporés dans  $\text{TiO}_2$  et d'autre part la morphologie des couches minces. Le dioxyde de titane peut être un bon isolant avec un constant diélectrique élevé ou un conducteur transparent raisonnable. La plage de conduction électrique s'étend de  $10^{-10} \text{ S.m}^{-1}$  à  $10^3 \text{ S.m}^{-1}$  [18].

Les atomes incorporés engendrent des défauts tels que des lacunes d'oxygène. Ces défauts s'opposent à la variation de la conduction électrique introduite par les impuretés. Ainsi, malgré des concentrations de dopants de l'ordre du qqs pour-cent, la variation de la conduction électrique est une augmentation ou une diminution de trois ordres de grandeur par rapport au  $\text{TiO}_2$  non dopé. Alors que, les couches minces fabriquées sous atmosphère humide présentent une augmentation de conductivité électrique de huit ordres de grandeur par rapport à des échantillons préparés avec de l'oxygène dans des conditions similaires[19].

L'importante augmentation de la conduction électrique est due, à l'injection dans les grains de  $\text{TiO}_2$  d'électrons provenant de liaisons non saturées d'atomes de titane se trouvant à la surface des grains. C'est la taille nanométrique des grains qui rend possible un dopage aussi important. Ceci peut être expliqué du fait que les transitions d'oxydes métalliques sont souvent non stœchiométriques, les vacances d'oxygène sont les défauts prédominants dans le  $\text{TiO}_2$  [20]. Le manque d'oxygène introduit un excès d'électrons dans le matériau favorisant ainsi, l'augmentation de la conductivité électrique.

Les couches minces de  $\text{TiO}_2$  ne sont pas seulement modifiées du point de vue chimique et conductivité électrique, mais chaque dopage est accompagné par des changements de structure et de morphologie importante, comme la transformation de la structure anatase à la structure rutile. Par exemple, l'introduction du silicium favorise la structure anatase, alors que l'introduction de l'étain favorise la structure rutile. Les grands atomes comme le cérium peuvent casser le réseau cristallin ce qui donne comme résultat une phase amorphe

Le  $\text{TiO}_2$  isolant est intéressant grâce à sa constante diélectrique élevée : 173 pour la structure rutile et 48 pour la structure anatase. Cependant, si la conductivité électrique du  $\text{TiO}_2$  est suffisamment élevée, il peut être utilisé comme un oxyde conducteur transparent (transparent conducting oxide : TCO) comme l'oxyde d'indium-étain, le fluor dopé avec l'oxyde d'étain ou l'oxyde de zinc [21].

### I.6. Influence du dopage :

Le dioxyde de titane  $\text{TiO}_2$  peut être utilisé pur ou dopé avec des métaux ou des oxydes métalliques. Il a été montré dans certains cas, que le dopage donne lieu à une augmentation de la photoactivité et améliore les propriétés électriques et magnétiques. Les paramètres déterminants pouvant influencer les propriétés des matériaux dopés sont : la méthode de synthèse, la concentration, la nature du dopant et le traitement thermique.

Les impuretés dans la couche de  $\text{TiO}_2$  peuvent jouer un rôle bénéfique sur l'activité photocatalytique, quand leur concentration est maîtrisée. Les auteurs ont testé l'activité photocatalytique de couches minces de  $\text{TiO}_2$  dopées par des cations de valence faible,  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Co}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$  et élevée,  $\text{Mo}^{+5}$ ,  $\text{Nb}^{+5}$ ,  $\text{W}^{+6}$ , pour améliorer l'activité photocatalytique du  $\text{TiO}_2$ . Le  $\text{TiO}_2$  nanocristallin dopé par des alcalins (Li, Na, K) avec des concentrations faibles (1% at.) [22] montre une augmentation sensible des performances photocatalytiques par rapport au  $\text{TiO}_2$ -P25.

Il a été également constaté que l'interaction entre les ions Co et les moments des sites vacants de l'oxygène est étonnamment très forte même pour des distances de 4.1 Å. Il semble que l'interaction forte entre le Co et les moments de ces sites vacants est un moment principal pour l'explication de la température de curie  $T_c$  élevée dans le  $\text{TiO}_2$  dopé Co.

Les applications des couches minces de  $\text{TiO}_2$  dopées Ni sont très nombreuses grâce à ces propriétés photocatalytiques, électriques et magnétiques. Quand la concentration en Ni augmente de 8 à 12 %, les phases paramagnétiques augmentent. Cependant, pour des concentrations allant de 0 jusqu'à 8 %, l'augmentation du comportement ferromagnétique, mais également le décalage de spectre de l'absorption d'UV-vis. L'effet photocatalytique et les propriétés ferromagnétiques sont très liés. L'aimantation magnétisation dépend de la concentration du dopage et le traitement thermique [23].

Dans le cas des couches minces dopées à l'erbium, la température de cristallisation dépend de la concentration d'erbium et de titane. Le dopage à l'erbium influence énormément le comportement microstructural des couches. En effet, le dopage à l'erbium a tendance à inhiber la cristallisation du  $\text{TiO}_2$ . Une étude récente a montré que l'ajout d'yttrium permet d'améliorer la photoluminescence. De plus, le dopage avec les terres rares améliore les

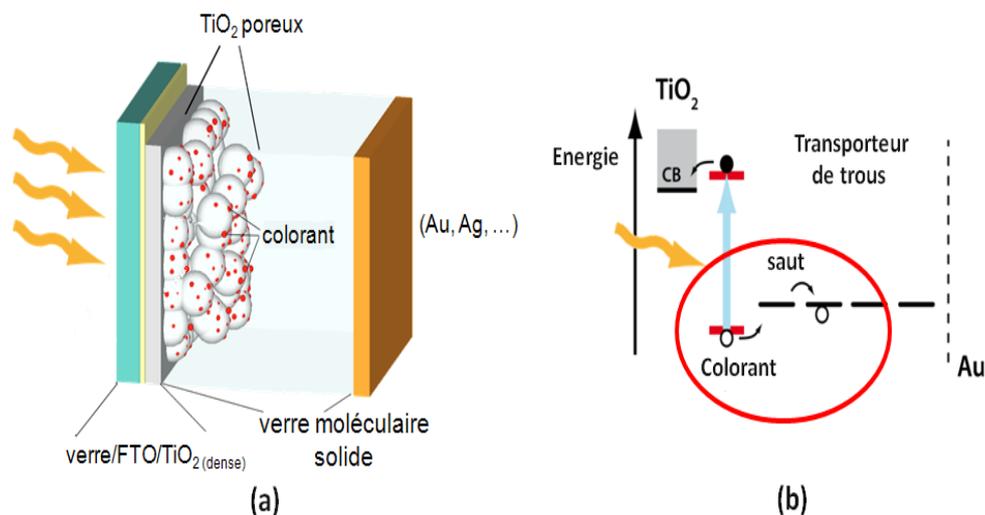
propriétés optiques des couches dans les applications des guides d'ondes et l'amplification des signaux [24].

### I.7.Applications du dioxyde de titane :

Le  $\text{TiO}_2$  est utilisé dans plusieurs secteurs industriels. En plus du domaine revêtement pour la protection contre la corrosion, on assiste à un engouement pour l'utilisation dans d'autres domaines émergents notamment la photo catalyse, avec des approches innovantes et originales, en photovoltaïque avec le développement d'une nouvelle génération de piles solaires sensibilisées et en matériaux électrochromiques.

#### i) Cellules solaires :

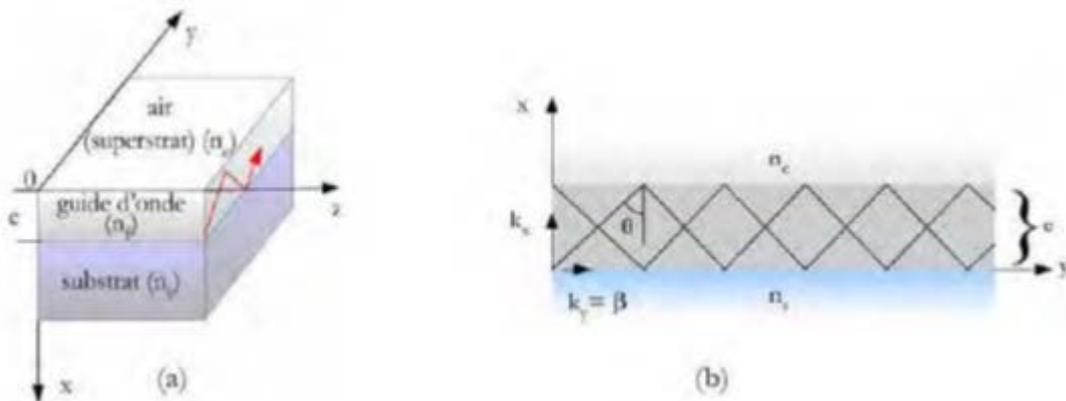
Les cellules solaires conventionnelles convertissent la lumière en électricité en exploitant l'effet photovoltaïque qui apparaît à la jonction de semi-conducteurs. Le semi-conducteur remplit simultanément les fonctions d'absorption de la lumière et de séparation des charges électriques résultantes ( $e^-/h^+$ ). Le matériau doit être de haute pureté, exempt de défauts, sinon les électrons et trous se recombinent avant d'avoir pu être séparés. La fabrication de ce type de cellules est donc onéreuse, empêchant leur emploi pour la production d'électricité à grande échelle [25].



**Figure I.8.** Schéma d'une cellule sensibilisée à base d'un transporteur de trous.

**ii) Application dans l'optique :**

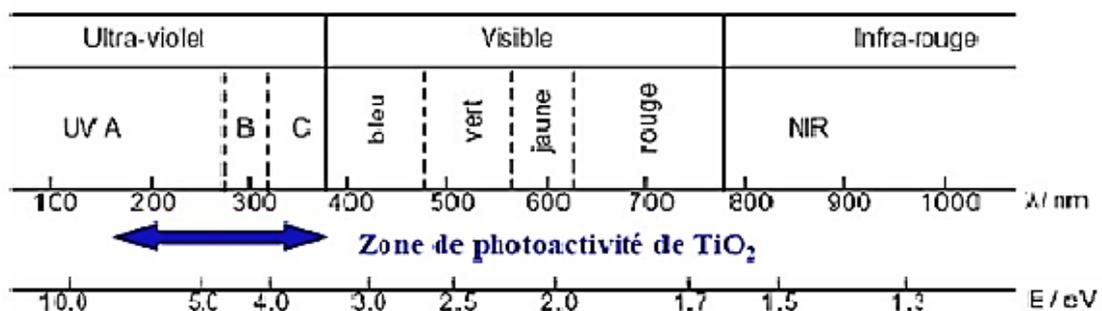
Les revêtements de dioxyde de titane présentent des propriétés favorables pour le guidage optique, notamment pour amplifier des signaux dans des films dopés avec des ions de terre rare [26]. Ou pour modifier l'indice de réfraction de la surface des verres. Cette technologie est bien établie dans le domaine de l'optique intégrée sur verre.



**Figure I.9.** Représentation d'un mode guidé suivant la direction y d'un guide d'onde plan à saut d'indice a) et le schéma de propagation dans un guide à deux dimensions b)

**iii) Photocatalyse :**

La photocatalyse inclut le procédé de photosensibilisation par lequel une altération photochimique est réalisée sur une espèce chimique résultant de l'absorption initiale d'une radiation par d'autres espèces chimiques appelées photo-sensibilisateurs. Les réactions photocatalytiques avec le TiO<sub>2</sub>, sont limitées à des longueurs d'ondes inférieures à 400 nm, c'est-à-dire dans l'ultraviolet UV (**Fig. I.10**).



**Figure I.10 :** Zone d'action du TiO<sub>2</sub>

Le mécanisme photocatalytique induit par le dioxyde de titane peut être résumé par l'enchaînement suivant [27] :

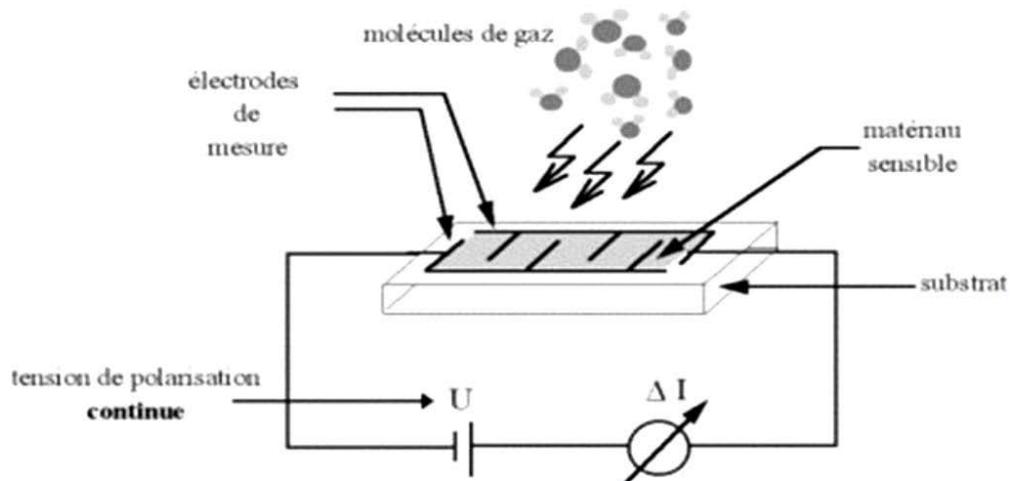
- ▲ Génération des paires électron-trou dans le catalyseur par irradiation lumineuse. Pour l'anatase, la différence d'énergie entre le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction de 3,2 eV correspond à une longueur d'onde  $\lambda$  de 380 nm.
- ▲ Migration par diffusion des porteurs de charges vers la surface du matériau.
- ▲ Piégeage des charges en surface.
- ▲ Réaction des charges piégées avec les espèces en surface du matériau.

#### iv) Systèmes électrochromes :

Une autre application concerne les dispositifs photochromiques, ou électrochromiques. Dans le dernier cas, une électrode de  $\text{TiO}_2$  est sensibilisée avec une molécule électrochromophore (c'est-à-dire que sa couleur change avec son état d'oxydation) dont le potentiel redox est plus négatif que le seuil de la bande de conduction du  $\text{TiO}_2$ , pour que le transfert de charge entre le  $\text{TiO}_2$  et le chromophore soit réversible [28]. Lorsque l'électrochromophore est soumis à différentes tensions, son état d'oxydation change, ainsi que sa couleur. Le  $\text{TiO}_2$  joue alors le rôle de conducteur.

#### vi) 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. Le  $\text{TiO}_2$  est un des oxydes semi-conducteurs utilisés pour sa meilleure sensibilité au gaz comme le gaz d'oxygène et particulièrement quand il est dopé avec des impuretés comme le Niobium Nb. Un capteur de gaz est défini comme un composant dont au moins une de ses propriétés physique change quand il est soumis à un changement d'environnement gazeux. D'une manière générale un capteur est composé de deux éléments principaux [29] l'élément sensible sur lequel passe la réaction avec l'espace gazeuse, et le transducteur : est un dispositif qui permet la conversion du résultat de la réaction entre le gaz et l'élément sensible en un signal qu'on peut mesurer facilement. Le principe de la détection repose sur la variation de la conductivité électrique d'un oxyde métallique quand celui-ci est mis en contact avec un nouvel environnement gazeux.



**Figure I.11.** Principe de fonctionnement d'un capteur de gaz.

#### vii) Biomédicales :

Le  $\text{TiO}_2$  est beaucoup utilisé dans l'industrie cosmétique comme pigment mais aussi comme écran solaire, du fait de son indice de réfraction et de ses propriétés d'absorption d'UV. Le  $\text{TiO}_2$  est, à l'heure actuelle, utilisé dans presque toutes les crèmes solaires, car les absorbeurs d'UV minéraux (à base de  $\text{TiO}_2$  ou d'oxyde de zinc) entraînent moins de problèmes de photoallergie que les absorbeurs d'UV chimiques. De plus, le  $\text{TiO}_2$  nanométrique est plus intéressant que le  $\text{TiO}_2$  micrométrique car il laisse moins de traces sur la peau [30].

## Références bibliographiques du chapitre : I

- [7] S. Srimala, A. Khairul, S. Saharudin, Ch. Lai, IOP Conf. Mat, Sc.21, 012002, 2011.
- [8] S. Pardis, thèse de Doctorat, « Synthèse de nanoparticules d'oxyde de titane par pyrolyse Laser – Etude des propriétés optiques et de la structure électronique », Université Paris Sud XI, 2011.
- [9] S. Christos, thèse de Doctorat, « Photocatalyseurs à base de TiO<sub>2</sub> préparés par infiltration chimique en phase vapeur (CVI) sur support microfibreux », Institut national polytechnique de Toulouse (France), 2007.
- [10] B. Emmanuel, thèse de Doctorat, « Croissance par ablation laser pulsé de nouvelles phases d'oxyde de Titane pour l'électronique transparente et la conversion de photons », Universités d'Orléans, 2010.
- [11] G. Turrell, J. Corse, Raman Microscopy, Academic Press, Londres, (1996).
- [12] Y.U.Ahn and al. Mater. Lett. 4578(2003) 143.
- [13] Mémoire de magister en physique « Caractéristiques optiques et structurales des couches minces d'oxyde de titane obtenues par voie Sol-Gel » Université de Constantine.
- [14] C. M. Leroy, thèse de Doctorat, « Films mesoporeux de TiO<sub>2</sub> ou ZrO<sub>2</sub> dopés Eu<sup>III</sup> De la localisation des ions Eu<sup>III</sup> à l'étude des corrélations entre les propriétés de luminescence et la réactivité de surface », Université Bordeaux 1 (France), 2009.
- [15] B. Thomas, thèse de Doctorat, « Des nanotitanates de sodium aux dioxydes de titane : électrode négative à base de TiO<sub>2</sub> (B) nanométrique pour accumulateur lithium ion », Université de Nantes, 2009.
- [16] S. D. Mo and W. Y. Ching, "Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide. Rutile, anatase, and brookite -," Physical Review B, vol. 51, pp. 13023 - 13032, 1995.
- [17] A. Bally, « Electronic properties of nano-crystalline titanium dioxide thin films », Th. doct. Ecol. Poly. Federale de Lausanne 2094 (1999).
- [18] P. Kofstad, « Nonstoichiometry, diffusion, and electrical conductivity in binary metal oxides », Wiley Interscience, New York (1972).
- [19] S. Vemury et S.E. Pratsinis, Journal of The American Ceramic Society. **78** (1995), 2984.

- [20] H. L. Hartnagel et al, « Semiconducting transparent thin films », Institute of Physics Publishing, Bristol (1995).
- [21] A. Eucken et A. Büchner, Zeitschrift für physikalische Chemie. B. **27** (1935), 321.
- [22] Y. Bessekhoud, thèse de Doctorat, Université de Metz(2003).
- [23] S. E. Park, H. Joo, J.W. Kang, Solar Energy Materials and Solar Cells 83 (2004) 39-53.
- [24] X. Zhang et Q. Liu, Materials Letters, 62 (2008) 2589–2592.
- [25] H. Bensouyad, thèse de Doctorat, « élaboration et caractérisation des couches minces nanostructurées de dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) dopées et non dopées avec le ZrO<sub>2</sub> et le ZnO obtenues par voie sol-gel. » Université Mentouri-constantine, 2011.
- [26] J. Szczyrbowski, G. Bräuer, M. Ruske, J. Bartella, J. Schroeder and A. Zmelty, Some properties of TiO<sub>2</sub> layers prepared by medium frequency reactive sputtering, Surface and coatings technology, 112 (1999) 261-266.
- [27] M- C. benachour, thèse de Doctorat, « Elaboration et caractérisation des couches minces de TiO<sub>2</sub> dopées à l'erbium, à différentes températures et épaisseurs » Université Mentouri constantine, 2011.
- [28] M. A. Aegerter , M. Menning , P. Muller , H. Schmid. Revêtements fonctionnels déposés sur les verres par des techniques Sol-gel. Functional coating obtained on glass by sol-gel process. Revue verre. Vol, n°. octobre 6(2000)6.
- [29] J-A. Cobos, thèse de Doctorat, « metal additive distribution in TiO<sub>2</sub> and SnO<sub>2</sub> semiconductor gas sensor nanostructure material», Université de Barchalona, 2001.
- [30] Wu N, Wang J, Tafen de N, Wang H, Zheng JG, Lewis JP, Liu X, Leonard SS, Manivannan A: Shape-enhanced photocatalytic activity of single-crystalline anatase TiO<sub>2</sub> (101) nanobelts. J Am Chem Soc 2010, 132:6679-6685.

## Introduction

Les technologies basées sur l'exploitation des propriétés spécifiques des couches, dites minces, se sont fortement développées à la fin du 20<sup>ème</sup> siècle et sont devenues l'une des voies les plus importantes de progrès tant en ce qui concerne la compréhension théorique des propriétés de la matière condensée que la miniaturisation ou le développement de nouveaux capteurs, C'est pour cela que nous porterons dans ce chapitre un grand intérêt aux couches minces leurs définition, domaines d'application, mécanisme de croissance et les techniques de dépôt.

### II.1. Notion des couches minces :

Par principe, une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur, a été fortement réduite, de telle sorte qu'elle varie de quelques nanomètres "nm" à quelques micromètres "µm" (typiquement ce sont des couches de 10 ... 100 nanomètres d'épaisseur) [31]. Cette très faible distance entre les deux surfaces limites (ce quasi bidimensionnalité) entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques. Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible et plus cet effet de bidimensionnalité sera exacerbé, et qu'inversement, lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil, l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif.

La seconde caractéristique essentielle d'une couche mince est que, quelle que soit la procédure employée pour sa fabrication, une couche mince est toujours solidaire d'un support (substrat) sur lequel elle est construite (même si, après coup, il arrive parfois que l'on puisse séparer le film mince du dit support). En conséquence, il sera impératif de tenir compte de ce fait majeur dans la conception, à savoir que le support influence très fortement les propriétés structurales de la couche qui y est déposée. Ainsi 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, par exemple.

Il faut aussi noter, qu'en égard au procédé de fabrication employé, une couche mince est souvent fortement polluée lors de sa fabrication par les molécules gazeuses environnantes, à tel point que sa structure juste après formation s'apparente sensiblement à celle d'une éponge, et que cela va évidemment avoir aussi une influence sur les propriétés physiques. On sera

généralement amené à faire subir à une couche mince un traitement post-déposition destiné à en améliorer la structure, c'est à dire à éliminer au mieux les gaz occlus qui, sauf exception, n'apportent aucune caractéristique intéressante au matériau. On imagine aisément que selon la procédure employée le résultat obtenu pourra donc être sensiblement différent.

### II.1.1. Historique :

La principale ambiguïté attachée à la technologie des couches minces est contenue dans son nom, à savoir la notion de couche mince comparée à celle de couche épaisse. Les couches minces sont utilisées depuis plusieurs décennies dans un grand nombre d'applications. Les plus anciennes et encore les plus répandues sont probablement les applications optiques. La métallurgie et la photographie ont également utilisé les couches minces mais dans les applications les plus modernes, on rencontre maintenant la chimie, la biochimie et la médecine, autour de capteurs de toutes sortes, de gaz mais aussi d'ADN (les biopuces).

Le développement de la micro-électronique a comme point de départ l'invention des premiers transistors, à la fin des années 1940. Les premiers circuits intégrés apparus quelques années plus tard (1958) en utilisant principalement les matériaux en couches minces tels que des couches de métal, des couches de semi-conducteurs, des revêtements d'oxyde diélectrique, etc...

Dès les années 1960, le besoin d'intégrer les fonctions électroniques a conduit à utiliser la technologie des couches minces pour la réalisation des tout premiers circuits intégrés, les circuits intégrés hybrides ou CIH, en concurrence avec les technologies d'intégration monolithiques sur silicium. Au début des années 1980, les technologies à couches épaisses détrônent les premières, handicapées par leur coût de réalisation et certaines difficultés techniques à réaliser des multicouches. Seules des applications très spécifiques comme les réseaux de haute précision, les circuits hyperfréquences, certains capteurs, subsistent alors en couches minces.

Aujourd'hui, les couches minces sont utilisées dans une logique de miniaturisation des composants dans de nombreux domaines tels que l'électronique, l'optique, photonique et du magnétisme dans ses applications pour les capteurs, les actionneurs micro ou l'enregistrement sur bande (stockage d'une grande densité) [32].

### II.1.2. Principe de dépôt :

Pour former une couche mince sur une surface solide (substrat) les particules du matériau doivent traverser un milieu conducteur (Transport) jusqu'à un contact intime avec le substrat.

A l'arrivée du substrat une fraction de la particule de revêtement adhère (grâce aux forces de Van der Waals) ou réagissent chimiquement avec le substrat. Les particules peuvent être des atomes, molécules, ions ou fragment de molécules ionisées. Le milieu de transport peut être solide, liquide, gaz, ou le vide.

▲ **Phase solide** : Dans cette situation le substrat est en contact avec le solide, seules les particules qui diffusent du solide vers le substrat forment une couche. Souvent il est très difficile d'obtenir des films minces par contact entre solides exemple : la diffusion de l'oxygène de la silice pour former une couche mince  $\text{SiO}_2$  sur un substrat de silicium.

▲ **Phase liquide** : Il est facilement utilisable que le premier cas, car le matériau est plus versatile dans cet état (épitaxie en phase liquide, électrochimique, sol gel,...).

▲ **Phase gazeuse** : Dépôt CVD la différence entre le milieu gazeux et le vide est le libre parcours moyen des particules. Il n'existe pas une méthode standard de dépôt des couches minces qui peut être utilisée dans différentes situations. La préparation du substrat est souvent une étape très importante pour les dépôts de couches minces afin d'obtenir une bonne adhésion.

### II.1.3. Mécanisme de croissance des couches minces :

Tous les procédés de films minces se font en trois étapes :

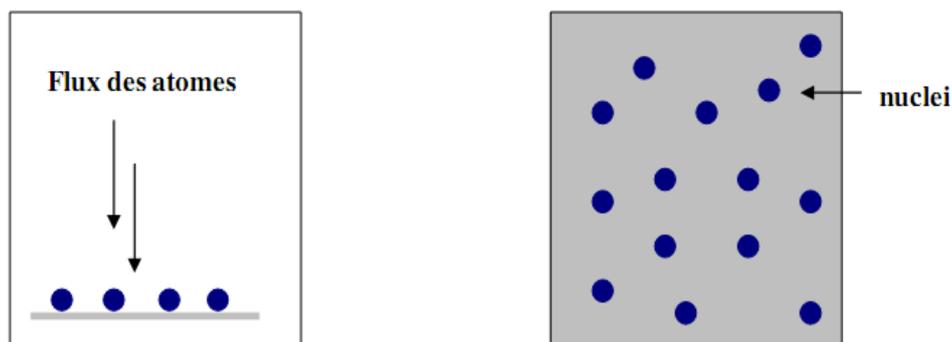
- La production des espèces ioniques, moléculaires, atomiques appropriées.
- Le transport de ces espèces vers le substrat.
- La condensation sur ce même substrat se fait soit directement soit par l'intermédiaire d'une réaction chimique ou électrochimique afin de former le dépôt solide, cet étape passe souvent trois phases : la nucléation, la coalescence puis la croissance.

### ▲ La nucléation :

C'est le phénomène qui accompagne les changements d'état de la matière et qui consiste en l'apparition, au sein d'un milieu donné de points de transformation à partir des quels se développe une nouvelle structure physique ou chimique.

Les espèces pulvérisées arrivant sur le substrat perdent leurs composantes normales au substrat de leur vitesse et sont physiquement adsorbées par la surface du substrat. Ces espèces ne sont pas thermodynamiquement en équilibre avec le substrat et se déplacent sur toute la surface de celui-ci. Dans cet état, elles interagissent entre elles et forment ce que l'on appelle de "clusters".

Ces "clusters" appelés également nucléine, sont instables et tendent à se désorber. Sous certaines conditions de dépôt, ils entrent en collision avec d'autres espèces adsorbées et commencent à croître. Après avoir atteint une taille critique, ces clusters deviennent thermodynamiquement stables et la barrière de nucléation est franchie. L'étape de la nucléation est représentée sur la **Fig. II.1**



(a) : l'arrivé des atomes sur un substrat.

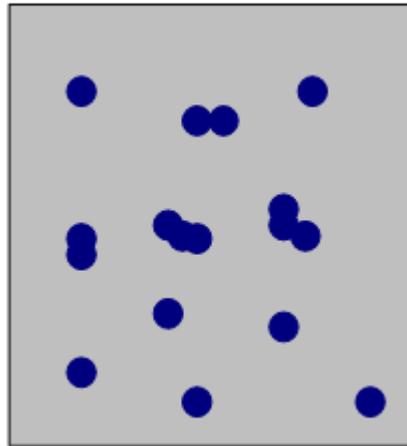
(b) : la morphologie du substrat.

**Figure II.1.** Schéma de la nucléation des couches minces

### ▲ la coalescence :

Les nuclei croissent en taille mais aussi en nombre jusqu'à atteindre une densité maximale de nucléation. Celle-ci ainsi que la taille moyenne de ces nuclei aussi appelés îlots dépendent d'un certain nombre de paramètres tels que l'énergie des espèces pulvérisées, le taux de pulvérisation, l'énergie d'activation, d'adsorption, de désorption, de la diffusion thermique, de la température du substrat, de la topographie et de la nature chimique des substrats.

Un noyau peut croître à la fois parallèlement au substrat par un phénomène de diffusion surfacique des espèces pulvérisées. Il peut également croître perpendiculairement au substrat par apport d'espèces pulvérisées. En général la croissance latérale dans cette étape est beaucoup plus importante que la croissance perpendiculaire. La **Fig II.2** représente la phase de la coalescence.

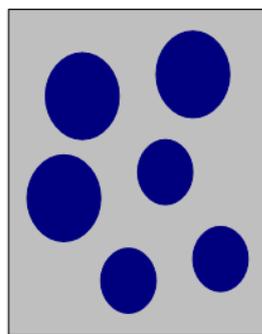


**Figure II.2.** Schéma qui représente la coalescence

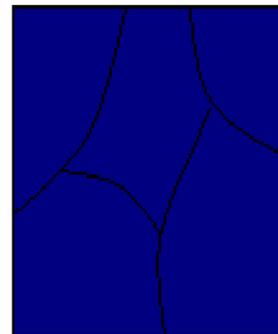
▲ **La croissance :**

La dernière étape dans le procédé de fabrication du film est l'étape de coalescence dans laquelle les îlots commencent à se regrouper. Cette tendance à former des îlots plus grands est améliorée par la croissance de la mobilité de surface des espèces adsorbées. Cette amélioration est obtenue en augmentant la température du substrat.

Ces plus grands îlots croissent encore, en laissant des canaux et des trous sur le substrat. La structure du film dans cette étape change passant d'un type d'îlots discontinus en un type de réseaux poreux. Un film continu est formé en remplissant les canaux et les trous [33].



(a) étape après coalescence.



(b) la croissance.

**Figure II.3.** La croissance des couches minces

#### II.1.4. Propriétés spécifique des couches minces :

Les propriétés de la matière en couches minces peuvent être intrinsèquement différentes cela peut être lié à la microstructure du matériau, à des effets de surface ou d'interface ou à la géométrie elle-même du composé (effets de taille) les fonctions des couches minces doivent en définitif se traduire par des objectifs opérationnels bien déterminés en lien avec des propriétés physiques. Ainsi, ces couches minces doivent répondre à certaines propriétés telles que [34]:

- une ténacité élevée.
- une parfaite adhésion sur le substrat.
- une grande résistance à la formation et à la progression des fissures.
- une dureté élevée.
- une inertie chimique élevée.
- une faible conductivité et diffusivité thermique.
- une haute résistance à l'oxydation.
- une épaisseur adéquate.
- une fonction de barrière de diffusion.

#### II.1.5. Domaines d'applications des couches minces :

Les couches minces font désormais partie intégrante de notre vie. Leur développement connaît une forte hausse et d'après la NSF (National Science Foundation), les produits issus des nanotechnologies devraient générer un marché de mille milliards de dollars. Si cette prévision s'avère juste, cette technologie aura connu le développement le plus rapide de toute l'histoire. Et sans être exhaustifs, on peut citer les domaines d'applications qui peuvent être classés en deux groupes :

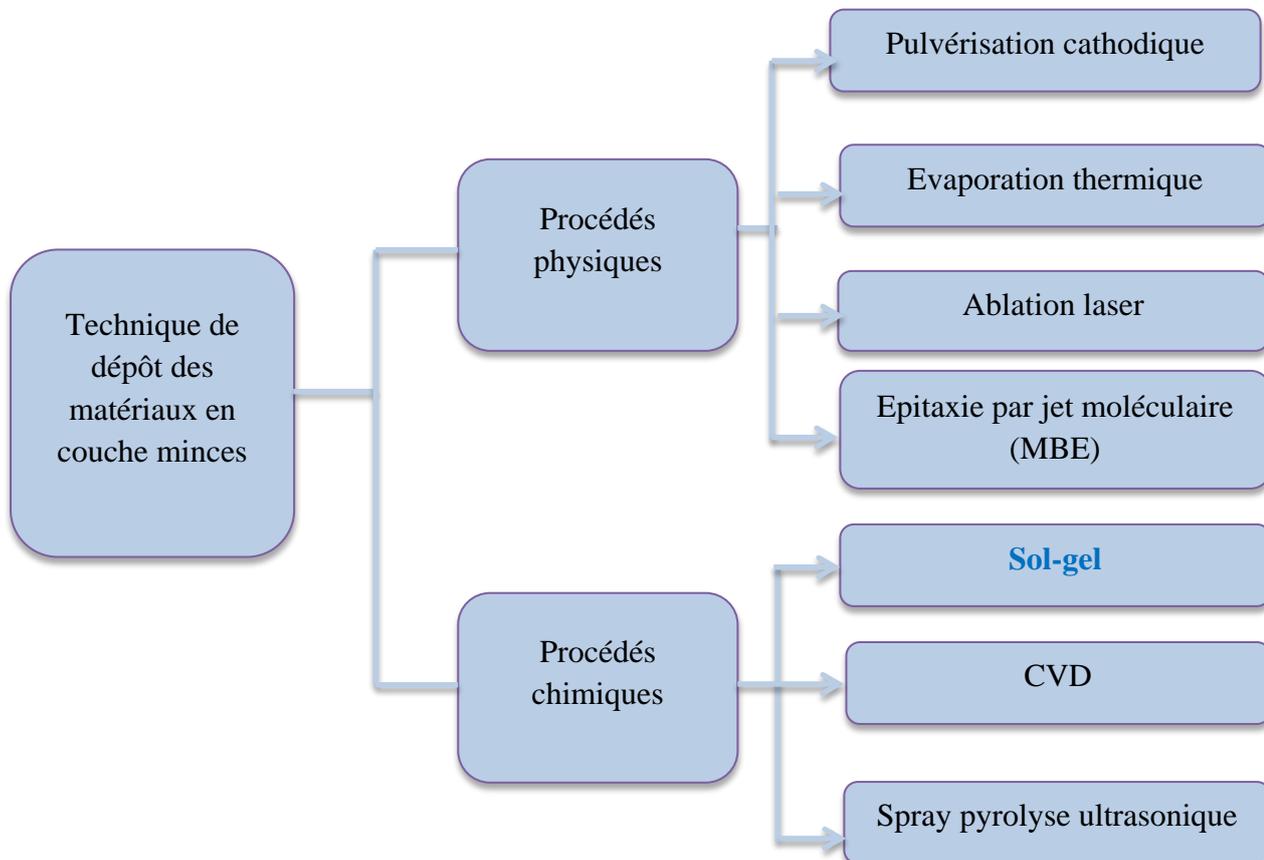
▲ **Les applications passives :** Les couches minces sont conçues pour la passivation, la protection contre l'oxydation et l'usure de la surface et elles sont aussi utilisées comme barrière de diffusion ainsi que pour la décoration.

▲ **L'application active :** les couches minces sont exploitées de plus en plus fortement dans le domaine de la mécanique (revêtement, protecteur contre les corrosions et l'usure) - l'optique avancée verre antireflet, la biotechnologie la microélectronique interconnexion le contact Schottky le contact ohmique, les couches minces semi-conductrices.

## II.2. Méthodes d'élaboration des couches minces :

Le dépôt des couches minces sur les différents substrats est une étape essentielle dans la majorité des domaines de la technologie moderne, il existe plusieurs méthodes pour fabriquer des matériaux (semi-conducteurs, métaux, isolants, et oxydes,... etc)

Les principales méthodes utilisées pour fabriquer des couches minces sous vide font appel à la technique de dépôt chimique en phase vapeur (CVD : Chemical Vapor Deposition) [35] et de dépôt physique en phase vapeur (PVD : Physical Vapor Deposition) [36]. La classification des méthodes est présentée sur le schéma de la **Fig II.4**.



**Figure II.4.** Technique de dépôt des couches minces.

### **II.2.1. Processus physique (PVD) :**

Les dépôts physiques en phase vapeur (PVD) présentent beaucoup d'avantages par rapport au dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Par exemple, les films obtenus par PVD sont denses et leur processus de dépôt est facile à contrôler. Ils ne provoquent pas de pollution atmosphérique comme les techniques CVD.

La technique PVD consiste simplement à évaporer ou à sublimer le matériau à déposer. Ce dernier étant dans un creuset sous vide est chauffé à haute température à l'aide d'un filament ou avec un faisceau d'électrons intense et énergétique ou bien en utilisant un laser. Une fois évaporé, le matériau se dépose par condensation sur le substrat formant ainsi la couche mince recherchée.

### **II.2.2. Processus chimique :**

#### **II.2.2.1. Dépôt chimique (CVD) :**

La méthode chimique de dépôt en phase vapeur CVD, Chemical Vapor Deposition, est parmi les plus utilisées pour l'élaboration des couches minces car elle permet le dépôt de tous les matériaux en plus c'est une technique relativement facile à mettre en oeuvre. Elle est basée sur une réaction chimique entre des précurseurs vapeurs sur une surface chaude, où la température est un paramètre nécessaire pour activer la réaction chimique comprise entre 500°C et 2000°C selon les matériaux déposés, pour former un composé solide défini et des produits volatiles [37].

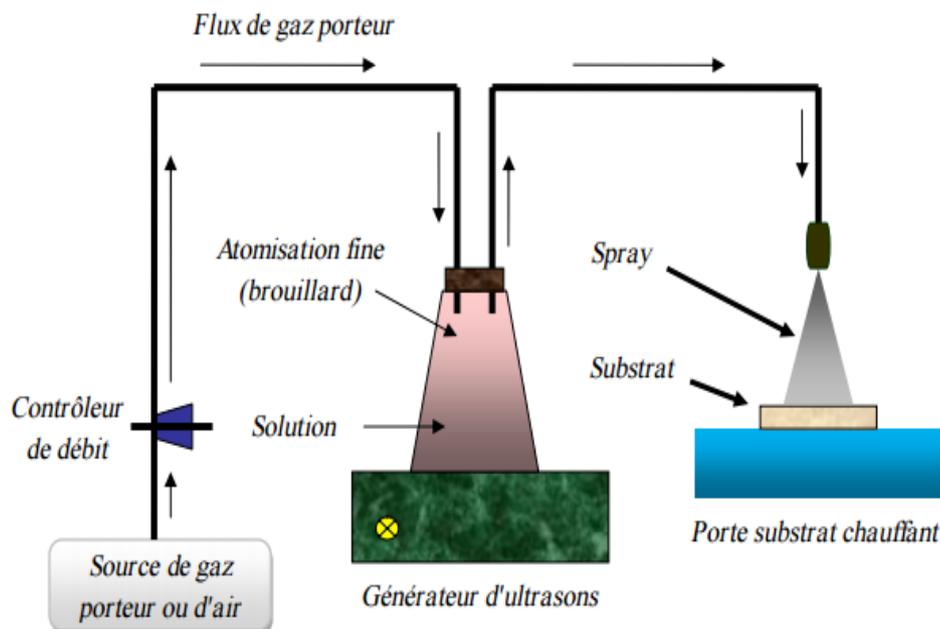
Cette synthèse s'effectue directement au contact du substrat puis de la couche en cours de croissance. Il ya plusieurs paramètres qui influent sur l'uniformité du dépôt tels que: la pression, la température et la géométrie du réacteur, la nature chimique du précurseurs gazeux, la nature et la température du substrat, le flux des gaz (réactive et dilution)....etc.

La méthode CVD exige une température de dépôt élevée. Afin de satisfaire les besoins industriels nécessitant des températures de dépôt plus basses, cette technique subit de nombreuses améliorations pour diminuer l'énergie thermique qui mène à l'apparition des nouvelles méthodes, on peut citer : Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition "**PECVD**" ou Plasma Assisted CVD "**PACVD**" [38].

### II.2.2.2. Dépôt par spray pyrolyse :

Le spray pyrolyse est une technique de dépôt utilisée pour préparer les films minces et épais. A la différence de beaucoup d'autres techniques de dépôt de film, le spray pyrolyse représente une méthode très simple, n'exige pas de produits chimiques de haute qualité. Cette méthode a été utilisée pour le dépôt des films denses et poreux. Même des films multicouches peuvent être facilement préparés en utilisant cette technique. L'équipement typique du spray pyrolyse se compose d'un atomiseur, une solution de précurseur, réchauffeur de substrat et un régulateur de température. Les atomiseurs ultrasoniques sont utilisés dans la technique de spray pyrolyse. Dans un atomiseur ultrasonique les fréquences ultrasoniques produisent les ondes courtes nécessaires pour l'atomisation fine.

Le dépôt de couches minces par la technique spray pyrolyse se traduit par la pulvérisation d'une solution d'un sel de métal sur un substrat chauffé (**Fig. II.13**). Les gouttelettes arrivant sur le substrat conduisent à la formation d'un dépôt après décomposition et réaction chimique en surface [39].



**Figure II.5.** Schéma synoptique d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse [36]

### II.3.Méthode Sol-gel :

Le procédé sol-gel a apparu un peu avant le 20<sup>ème</sup> siècle comme une nouvelle méthode de synthèse chimique des verres. Il permet par simple polymérisation de précurseurs moléculaires en solution, d'obtenir des matériaux vitreux sans passer par l'étape de fusion des matières premières à haute température [40].

La première polymérisation sol-gel a été réalisée par Ebelmen, qui décrit dès 1845 « la conversion en verre solide de l'acide silicique exposé à l'air humide ». Le procédé sol-gel était né. Dans les années 1930, Schott Glaswerke utilise pour la première fois le procédé de polymérisation sol-gel pour la fabrication de récipients en verre puis de rétroviseurs. Le premier brevet sol-gel a été déposé en 1939.

La voie sol-gel consiste à réaliser une solution stable (i.e. le sol) contenant les précurseurs moléculaires et d'initier des réactions d'hydrolyse-condensation afin de rigidifier une structure en trois dimensions (i.e. le gel) au sein de laquelle réside le solvant initial. On peut distinguer deux types principaux de précurseurs chimiques : des sels métalliques ou des alcoxydes.

Ce procédé peut être utilisé dans différents domaines tels que l'encapsulation et l'élaboration de matériaux hyper-poreux, mais c'est dans la réalisation de dépôts en couches minces qu'il trouve sa principale application [41].

#### II.3.1 Principes physico-chimiques :

Le principe de base repose sur le processus solution-gélification en utilisant un précurseur chimique constitué des atomes métalliques du matériau souhaité en solution pour former un réseau d'oxyde par des réactions de polymérisation inorganique suivant divers mécanismes par une succession de réactions d'hydrolyse-condensation de précurseurs, qui peut être à son tour traité thermiquement, une étape de séchage suivie d'un traitement thermique permet d'éliminer les composés organiques pour former le matériau oxyde inorganique [42].

Les précurseurs les plus souvent utilisés dans le procédé sol-gel sont les alcoxydes Métalliques de formules générale  $\mathbf{M(OR)_n}$  où M désigne un métal de valence n et R une chaîne alkyle de type  $(-\mathbf{C}_n\mathbf{H}_{2n+1})$ . Ils peuvent être d'une très grande pureté et présente une solubilité élevée dans une grande variété de solvants organiques. La synthèse, le comportement et les propriétés physiques des alcoxydes ont été largement étudiés [43], c'est

pourquoi, il ne sera rappeler que les principales caractéristiques nécessaires à la compréhension des réactions des alcoxydes en solution.

### II.3.2. Précurseurs chimiques :

Deux types de précurseurs chimiques (produits de départ) sont utilisés : des sels métalliques et les alcoxydes de métaux de transition [44]. Un des intérêts de ces précurseurs existent pour un grand nombre de métaux et non-métaux. Selon ces deux types de précurseurs, on peut distinguer alors deux modes de préparation distincts de revêtements à base de sols d'oxydes métalliques [45].

#### ▲ Voie inorganique (ou colloïdale)

On l'appelle aussi la Déstabilisation de Suspensions Colloïdales (DSC), les précurseurs utilisés, souvent sont des sels tels que les nitrates, les sulfates, les chlorures, ou encore les acétates en solution aqueuse. Cette voie est peu chère mais difficile à contrôler, c'est pour cela qu'elle est encore très peu utilisée.

Elle consiste à disperser des cations métalliques dans une solution aqueuse afin que ses derniers s'hydrolysent pour former des liaisons métal-oxygène. Cette voie conduit principalement à des systèmes colloïdaux dans lesquels la proportion des charges électriques au sein de la suspension détermine le mécanisme d'agrégation menant à la réalisation du gel. Toutefois, c'est la voie privilégiée pour obtenir des matériaux céramiques.

#### ▲ Voie métallo-organique (ou polymérique)

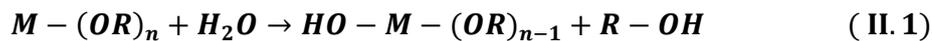
Les précurseurs organiques les plus utilisés sont des alcoxydes métalliques de formule générique  $M(OR)_z$  où M désigne un métal de valence Z et R un radical d'une chaîne alkyle –  $(C_n H_{2n+1})$ . Les alcoxydes métalliques doivent être d'une grande pureté et présenter une solubilité élevée dans une grande variété de solvants. Cette condition de grande solubilité ne peut généralement être réalisée que dans des solvants organiques [46].

Le principal avantage de l'utilisation des précurseurs organiques, est de permettre un mélange moléculaire homogène et intime de différents précurseurs afin de produire des verres et des céramiques à plusieurs composants. La réaction chimique comprend deux étapes : l'hydrolyse et la condensation.

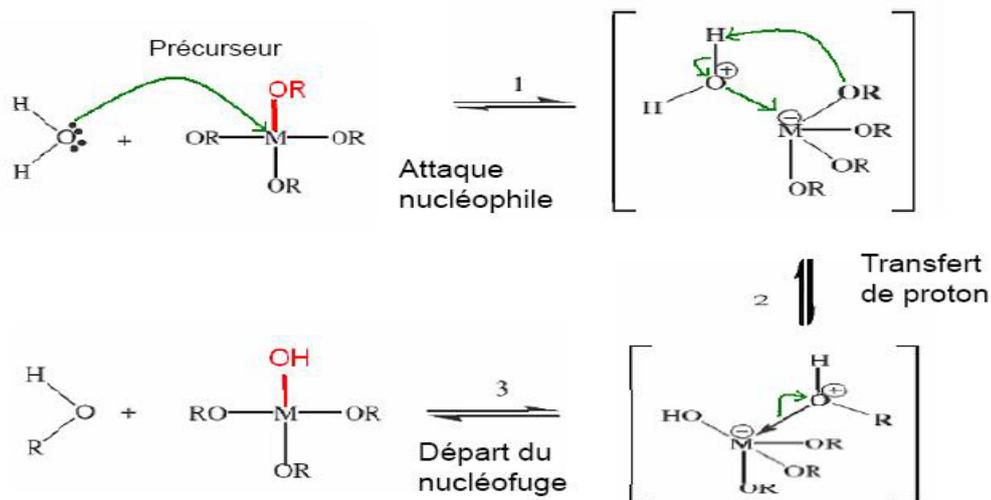
### II.3.3. Mécanismes réactionnels :

Cependant, la formation d'un réseau d'oxyde métallique est beaucoup plus complexe. En effet, deux processus sont impliqués : l'hydrolyse et la condensation. L'hydrolyse des groupements alcoxydes intervient alors, suivie par la condensation des produits hydrolysés, qui conduit au phénomène de gélification.

#### a. L'hydrolyse :



L'hydrolyse est une réaction de substitution nucléophile, qui peut se répéter sur tous les groupements -OR du précurseur. Elle a pour but d'engendrer des fonctions réactives M-OH. Il s'agit de la conversion de fonctions alcoxyde en fonctions hydroxyle. Le mécanisme de la réaction d'hydrolyse est divisé en trois étapes (**Fig.II.6**) [47]:



**Figure.II.6.** Mécanisme d'hydrolyse des alcoxydes métalliques M(OR)<sub>n</sub>

- Addition nucléophile d'une molécule d'eau sur l'atome métallique chargé positivement.
- Etat de transition dans lequel le degré de coordination du métal a augmenté d'une unité.
- Le proton de la molécule d'eau est transféré sur l'atome d'oxygène d'un groupement (OR) chargé négativement. Dans cet état de transition, le groupe partant sera celui portant la plus grande charge positive. La solution ainsi obtenue est appelée sol.

#### b. La condensation :

La réaction de condensation est également un mécanisme complexe qui a lieu dès que des groupements hydroxyles sont formés. On doit considérer, lors de la condensation, deux mécanismes compétitifs : l'alcoxolation, l'oxolation. Lorsque ces deux réactions sont achevées, on obtient un gel. La transformation de la solution en un amas polymérique solide est alors généralement appelée la transition Sol-gel.

#### II.3.4. La transition Sol-gel :

Le schéma généralement adopté pour la gélification est celui de chaînes polymériques en croissance qui s'agglomèrent par condensation et forment des amas. Au cours de l'avancement des réactions d'hydrolyse et de condensation, des amas polymériques, dont la taille croît avec le temps, sont créés. Lorsque l'un de ces amas atteint une dimension infinie (c'est à dire de façon pratique la taille du récipient), la viscosité devient également infinie : c'est le point de transition Sol-gel. A partir de cet instant, l'amas infini appelé «fraction gel » continue à grossir en incorporant les groupements polymériques plus petits. Lorsque toutes les liaisons ont été utilisées, le gel est formé. D'un point de vue macroscopique, la transition se traduit par la divergence de la viscosité de la solution et d'une croissance de la constante élastique en phase gel [48].

#### II.3.5. Séchage du gel :

Une fois gélifié, le matériau subit le séchage dû aux forces capillaires dans les pores et ce séchage entraîne un rétrécissement de volume. Le procédé de séchage permettant l'obtention du matériau Sol-gel nécessite que l'alcool ou l'eau puisse s'échapper en même temps que le gel se solidifie. Le procédé d'évaporation se produit grâce aux trous et aux canaux existants dans le matériau Sol-gel poreux.

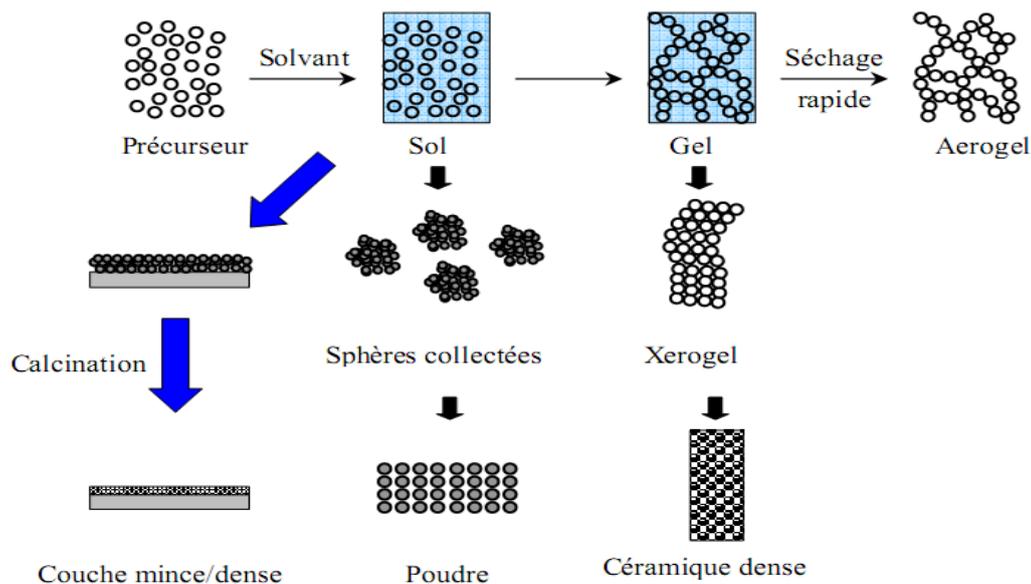
Il existe plusieurs types de séchage permettant d'obtenir des types de matériaux différents :

▲ **Xérogel** : séchage classique (évaporation normale) entraînant une réduction de volume allant de 5 à 10%. L'évaporation du solvant permet la formation d'un xérogel auquel on peut faire subir un traitement thermique à température modérée afin de densifier le matériau. Les températures de densification dépendent fortement du type de matériau et des propriétés recherchées. Le séchage du gel constitue une étape délicate. Il est important que le solvant s'évapore très lentement afin d'éviter la fragmentation du xérogel. La réalisation d'un

matériau solide est donc difficile en raison des tensions internes apparaissant lors du séchage et pouvant entraîner la fissuration du matériau.

▲ **Aérogel** : séchage en conditions critiques (dans un autoclave sous pression élevée) n'entraînant pas ou peu de rétrécissement de volume. L'évacuation du solvant dans des conditions supercritiques conduit à la formation d'un aérogel n'ayant subi aucune densification. On obtient ainsi un matériau très poreux avec des propriétés d'isolation exceptionnelles. Le passage d'un sol au gel, dont la viscosité peut être contrôlée, permet également la réalisation de fibres et de films divers supports par trempage ou vaporisation. Les aérogels sont généralement moins denses que les xérogels.

A partir d'une même solution et en fonction du mode de séchage du gel, le matériau final prend des formes très différentes : matériaux dense ou massifs (monolithes de verres ou de céramiques), poudres, aérogels (séchage supercritique), fibres, composites, gels poreux ou membranes, et, bien entendu, films ou couches minces (**Fig.II.18**) [49].



**Figure.II.7.** Diversité des matériaux sol-gel et de leur mise en forme

### II.3.6. Le recuit des couches minces

Le traitement thermique ou recuit, est séparé de la phase de séchage ; cette phase est primordiale dans la formation du matériau. Le recuit permet d'une part l'élimination des espèces organiques résiduelles après séchage, et d'autre part la densification du matériau par cristallisation [50]. C'est uniquement après recuit que l'on peut obtenir le matériau désiré. En

effet, après le séchage, les groupements organiques de type Alkyle (-OR-) sont toujours présents dans le film déposé. Seul le recuit peut les éliminer. Les recuits sont généralement réalisés à des températures comprises entre 300°C et 700 C ; pour cette gamme de températures, on parlera de recuits conventionnels. Pour des températures supérieures, ces recuits seront appelés recuits à hautes températures.

### **II.3.7. Paramètres influençant la cinétique des réactions :**

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

- La température
- Le choix de l'alcoxyde et de sa concentration
- Le solvant
- Le pH (choix du catalyseur)
- Le taux d'hydrolyse

### **II.3.8. Les avantages et les inconvénients du procédé Sol-gel :**

Cette voie de synthèse est de plus en plus utilisée dans plusieurs domaines, et ce pour les avantages qu'elle offre par rapport aux voies traditionnelles :

- ▲ Simplicité des équipements et facilité de mise en oeuvre du matériau.
- ▲ Mise en oeuvre simplifiée des matériaux. En effet, la viscosité élevée du gel Permet d'élaborer directement les matériaux sous les formes les plus variées (Couches minces, fibres, poudres fines et matériaux massifs).
- ▲ Faible coût énergétique.
- ▲ Modulation des propriétés du matériau en fonction des besoins d'utilisation, par le contrôle des réactions de condensation.
- ▲ Conduire à des matériaux très purs, homogènes et stœchiométriques

▲ Les gels secs, sous forme de poudre, peuvent être frittés à plus basse température que celle utilisée dans l'industrie des poudres.

▲ Facilité de dopage en grande quantité (de l'ordre de 10 %) d'une matrice d'oxyde pour en faire des émetteurs optiques. Ce dopage est applicable aussi bien aux ions, aux nanocristaux, qu'aux colorants organiques [51].

### II.3.9 .Les limites du procédé Sol gel :

- ▲ Coût des précurseurs alcoxydes élevé.
- ▲ Maîtrise délicate du procédé et temps de processus longs.
- ▲ Manipulation d'une quantité importante de solvants.
- ▲ L'inconvénient majeur est la faible épaisseur des couches, ainsi on doit effectuer plusieurs étapes de dépôt et de séchage afin d'obtenir une épaisseur de plusieurs centaines de nanomètres, ce qui multiplie les risques de craquelures car les premières couches déposées subissent toutes des séchages successifs ce qui augmente les risques de court-circuit lors des tests électriques.

### II.3.10. Applications de la méthode de Sol-gel :

Les applications des matériaux Sol-gel sont nombreuses. Cette méthode de synthèse autorise la fabrication de matériaux (poreux, colloïdes, revêtements, monolithes) dont la structure est contrôlée à l'échelle nanométrique. Elle met également de développer des matériaux purement inorganiques ou organiques. Ces matériaux dits multifonctionnels offrent désormais un vaste champ d'application nouvelles dans des domaines aussi variés que la fonctionnalisation de surface, le catalyse, l'optique, la mécanique, la corrosion, la protection, les capteurs et s'appliquent aussi bien aux secteurs de l'automobile et de l'énergie.

### II.4. Dépôt des couches minces par la voie Sol-gel :

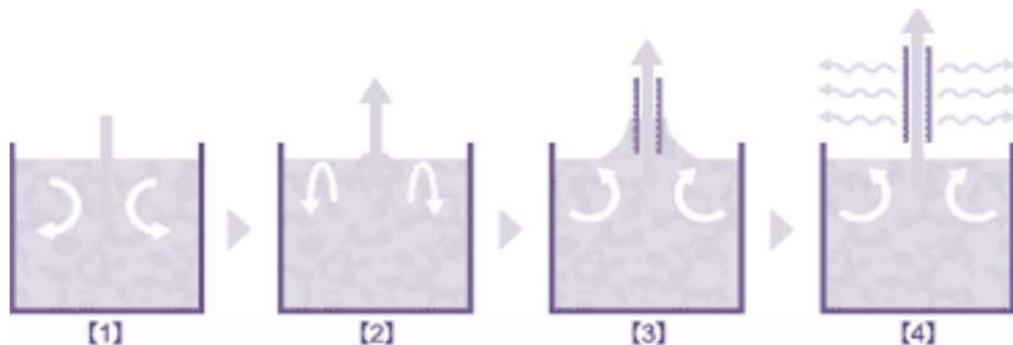
Une fois la solution est prête à la déposition, il est possible de préparer le matériau souhaité sous différentes formes : couche mince, poudre ou massive. En effet, le séchage, doit se produire de façon homogène, isotrope et à très faible vitesse afin de conserver l'intégrité du matériau. Dans le cas contraire des craquelures apparaissent et le matériau peut se rompre en de nombreux fragments. L'utilisation d'une solution apte à subir une transition sol-gel, permet l'élaboration de couches minces dont les épaisseurs peuvent être comprises entre une dizaine et quelques centaines de nanomètres. L'obtention de cette faible épaisseur est rendue possible

grâce à la souplesse de techniques utilisées. Le choix de la technique dépend en grande partie des caractéristiques du substrat, telle que sa géométrie et sa taille. De plus, le choix du substrat peut être conditionné par l'utilisation ultérieure des couches minces élaborées et le traitement post-dépôt. Il existe plusieurs techniques de dépôt : la centrifugation ou spin-coating, le trempage-tirage ou dip-coating et l'enduction laminaire roll-coating.

Dans la suite, on donne une description de la technique dip-coating que nous avons utilisé dans notre travail.

#### II.4.1. Le trempage-tirage « Dip-coating » :

Cette méthode consiste à tremper le substrat dans la solution et à le retirer à une vitesse constante dans des conditions très contrôlées et stables, pour obtenir une couche d'épaisseur régulière. Ce système permet de réaliser des films de haute qualité comme en attestent des nombreux travaux [52]. Elle permet aussi d'obtenir des couches minces sur des substrats de grandes dimensions. Le principe est illustré sur la **Fig. II.8**. En effet, lors du retrait le liquide va s'écouler sur le substrat. A la fin de l'écoulement, le substrat sera recouvert d'une couche uniforme



**Figure II.8** . Les différentes étapes de la technique dip-coating

La figure **II.9** montre tous les phénomènes physico-chimiques qui se produisent simultanément lors de la remontée. Il s'agit des changements structuraux du film déposé par le drainage de la solution, l'évaporation des solvants, la condensation et les forces capillaires. L'évaporation des solvants provoque un rapprochement des monomères facilitant ainsi, la polycondensation et le passage à l'état gel. La phase de gélification est beaucoup plus rapide que dans le cas de la formation de gels massifs : on exprime les temps en secondes plutôt qu'en jours ou même en mois

Lors de son retrait, le substrat entraîne une partie du sol sous forme d'un fluide qui se scinde en deux à l'approche du ménisque. La partie située au voisinage immédiat du substrat l'accompagne dans son ascension, tandis que l'autre retourne dans le récipient. L'intersection du ménisque avec la surface séparant les deux parties définit une ligne de stagnation traduisant l'équilibre entre l'entraînement visqueux et la pesanteur. La position de cette ligne détermine l'épaisseur de la couche déposée.

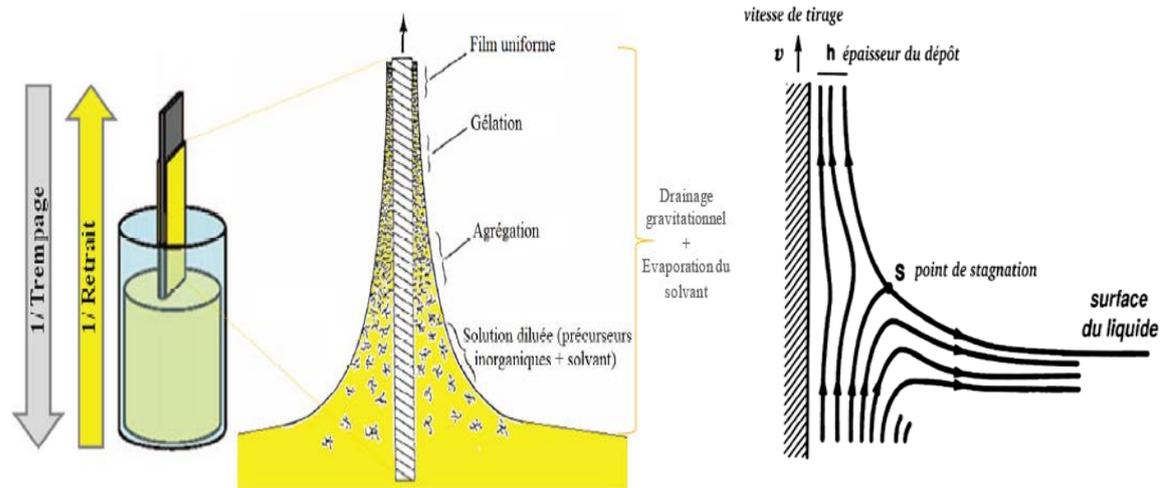


Figure II.9 . Formation de la couche lors du retrait du substrat

Six forces principales régissent l'équilibre du point de stagnation (S) :

- ▲ La force d'entraînement (ou force visqueuse) d'une couche superficielle de liquide par le substrat qui est proportionnelle à la viscosité  $\eta$  de la solution et à la vitesse de retrait  $U$ .
- ▲ La force de la pesanteur proportionnelle à la densité  $\rho$  de la solution.
- ▲ La résultante des forces de tension superficielle  $\gamma$  dans la partie concave du ménisque.
- ▲ Le gradient de tension superficielle.
- ▲ La force d'inertie de la ligne de séparation (entre les parties ascendante et descendante de la solution) arrivant dans la région de dépôt.
- ▲ La pression de raccordement (où inversement de rupture), importante pour des épaisseurs inférieures à 1  $\mu\text{m}$ .

### II.4.2. Densification des films :

Le dépôt du film est suivi par deux autres opérations : Le séchage et le recuit. Le séchage s'effectue à 100 °C, il a pour but d'éliminer la quasi-totalité du solvant. Après le séchage, le gel subit un traitement thermique (recuit) destiné à le transformer en un film dense.

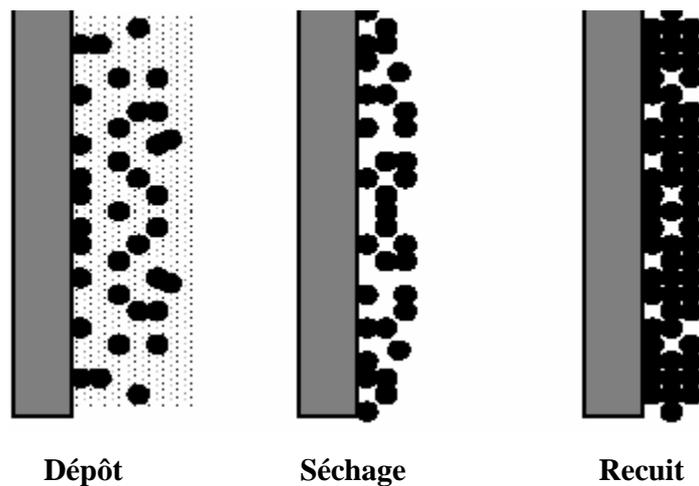


Figure II.10. Influence du traitement thermique sur la porosité des films

Le séchage de la couche déposée est une étape très importante dans la réalisation de matériaux de qualité ; elle correspond à l'évaporation des solvants résiduels par diffusion à travers les pores. Cette évaporation s'accompagne d'un effondrement de la structure provenant des forces capillaires  $P$  induites à l'interface liquide-vapeur à l'intérieur des pores comme l'illustre la Fig. II.10, où les forces capillaires sont données par la relation suivante :

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

Où  $\theta$  est l'angle de mouillage,  $\gamma$  la tension superficielle de la solution et  $r$  le rayon des pores. Sachant que la taille des pores est faible (généralement de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres pour les couches minces), ces forces capillaires entraînent des pressions très élevées, estimées de l'ordre de 50 MPa, même pour des solutions ayant une faible tension de surface. Ces très fortes pressions induisent des contraintes mécaniques importantes dans le matériau pouvant mener à une dégradation irréversible de la qualité du film déposé. De plus, la taille des pores va diminuer lors du séchage, certains peuvent même se refermer

complètement. Si ces pores se referment avant la fin du processus d'évaporation, des craquelures apparaîtront [53].

Le recuit thermique est primordial dans la formation du matériau. Le recuit a deux fonctions principales :

▲ L'élimination des espèces organiques présentes dans la solution de départ et la densification du matériau. C'est uniquement après ce recuit que l'on peut obtenir le matériau désiré. En effet, après le séchage, les groupements organiques de type Alkyles (-OR-) sont toujours présents dans le film déposé. Seul le recuit peut les éliminer. Les recuits sont généralement réalisés à des températures comprises entre 300 et 700 °C. Afin d'accélérer l'élimination des espèces carbonées, pour une température donnée, de l'oxygène gazeux est souvent injecté dans le four lors du recuit.

▲ La seconde caractéristique du recuit est la contraction du matériau. Comme le séchage, ce phénomène est responsable de l'apparition de contraintes mécaniques dans le film déposé. La fermeture des pores va s'accélérer lors du recuit ; cette contraction s'accompagne d'une réduction du volume. L'autre source de contrainte est la différence de coefficients de dilatation thermique entre le matériau déposé sous forme de film et le substrat. Le substrat, beaucoup plus épais que la couche, va alors imposer sa déformation à la couche mince, celle-ci étant fixée au substrat, des failles ou des craquelures destructives peuvent apparaître afin de relaxer le film. De tels défauts peuvent rendre les échantillons inutilisables pour l'étude ou l'application.

## Références bibliographiques du chapitre : II

- [31] O. Daranfad, « Elaboration et caractérisation des couches minces de Sulfure de Zinc préparées par spray ultrasonique », Mémoire de Magister, Université Mentouri-Constantine.
- [32] R. Bachelet, «Couches minces d'oxydes élaborées par voie sol-gel, épitaxiées et nanostructurées par traitements thermiques», Thèse de doctorat, université LIMOGES, 2006.
- [33] S. Hariech, « Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CBD »). Mémoire de Magister, Université Mentouri-CONSTANTINE, 2009.
- [34] J. They, Elaboration par MOCVD à injection pulsée d'oxydes de fer et de BiFeO<sub>3</sub>, Thèse de Doctorat de l'université de Grenoble, Spécialité : Micro et Nanoélectronique (2006)
- [35] W.S. Hu, Z.G. Liu, S.N. Zhu, Q.Q. Xu and D. Feng, Z.M. Ji, J. Phys. Chem. Solids, 58 (1997) 953.
- [36] E.M. Bachari, G.Baud, S.Ben Amor, M.Jacquet, Thin Solid Films, 348 (1999) 165.
- [37] H. J. Mathieu, E. Bergmann, R. Gras, Traité des matériaux 4. Analyse et Technologie des surfaces, Presses polytechniques et universitaires romandes. Lausanne (2003) 1ère édition.
- [38] Anne-Sophie LOIR, Thèse de doctorat. Université Jean Monnet de Saint-Etienne (2004).
- [39] J.E.Hill and R.R. Chamberlin, US Patent 3, 143 (1964) 84
- [40] Romain Bachelet" Couches minces d'oxydes élaborées par voie sol-gel, épitaxiées et nanostructurées par traitements thermiques post-dépôt", thèse de doctorat, Université de Limoges, année 2006.
- [41] J. Brinker, G.W. Scherer, Sol-gel science, The physics and chemistry of sol-gel Processing, Academic Press, 1990.
- [42] M. Yoshimura, J. Livage, Mater. Res. Soc. Bull. 25 (2000) 12-16.
- [43] M. Henry, Mécanismes d'hydrolyse et de condensation des précurseurs minéraux, Proc. GRECO CNRS Sol-Gel, Bombannes, France (1987).

[44].C.J. Brinker, G.W. Scherer, Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Press, San Diego, New York (1990).

[45] .G. Westin, Chemical Communications, Stockholm University 4 (1994).

[46] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, Prog. Solid St. Chem, 18, 259-341, 1988.

[47] C. J. Brinker and G. W. Scherer, Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Press, Inc: New York, (1990)

[48] C. Sanchez, J. Livage, M. Henry et F. Babonneau, Chemical modification of alkoxide precursors, Journal of Non-Crystalline Solids 100 (1) (1988) 65.

[49] D. Gallagher et T.A. Ring, Sol-Gel processing of ceramic films, Chimia 43 (1989) 298.

[50] P. Gastaldo, thèse de doctorat, Grenoble (1999).

[51] J-J. perez-bueno, l.l. diaz-flores, j.f. perez-robles, f.j. espinozabeltrain, r. ramirez-bon, y.v. varobiev and j. gonsalez-henandez, microelectronic engineering, pages 51-52, 667, (2000).

[52] C. J. Brinker, A. J. Hurd, P. R. Schunk, G. C. Frye, et C. S. Ashley. J. Non Cryst. Sol., 147 (1992) 424-436.

[53] R.P. Spiers, C.V. Subbaraman, W. L. Wilkinson, Ch. Eng. Sciences 29, 389 (1974)

## Techniques expérimentales

### Introduction

Dans ce chapitre, on présente les différentes techniques expérimentales utilisées pour la synthèse des échantillons de  $\text{TiO}_2 : \text{Co}$ , ainsi que les différentes techniques de caractérisation que nous avons utilisées afin d'étudier les propriétés des films préparés par la technique dip-coating.

Les techniques de caractérisations des couches minces sont très nombreuses. Cependant, nous allons nous limiter à décrire le principe ainsi que le type des appareils utilisés (à notre disposition) dans notre étude pour caractériser les couches minces d'oxyde d'étain dopé cobalt.

### III.1. Méthodes de caractérisation :

#### III.1.1. Spectroscopie d'absorption infrarouge (FTIR) :

Les spectres les plus couramment utilisés en analyse fonctionnelle sont les spectres infrarouges qui correspondent à la variation simultanée des énergies de vibration et de rotation. Les groupements fonctionnels sont généralement détectés par l'absence ou la présence des bandes d'absorption enregistrées sur un spectre infrarouge. L'absorption de ce rayonnement infrarouge par la molécule, dépend de ses constituants et du type de liaisons qui les relient [54].

#### i. Principe :

L'absorption d'une radiation de fréquence  $\nu$  rayonnement IR fait passer une molécule d'un état d'énergie  $E_1$  à un état d'énergie supérieure  $E_2$  telle que la condition de Bohr (condition de résonance) soit satisfaite :

$$E_2 - E_1 = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (\text{III.1})$$

L'absorption d'un rayonnement IR augmente l'amplitude des vibrations moléculaires. Les modes fondamentaux sont responsables des principales bandes d'absorption trouvées dans les spectres. On distingue deux types de vibrations atomiques : vibrations de valence ou d'élongation ou vibrations de déformation angulaire. Les bandes d'absorption relatives à des composés des structures totalement différentes, mais possédant un

groupement commun, se situent presque exactement à la même position. Cette dernière dépend dans une certaine mesure du reste de la molécule mais les variations des fréquences sont souvent très faibles [55].

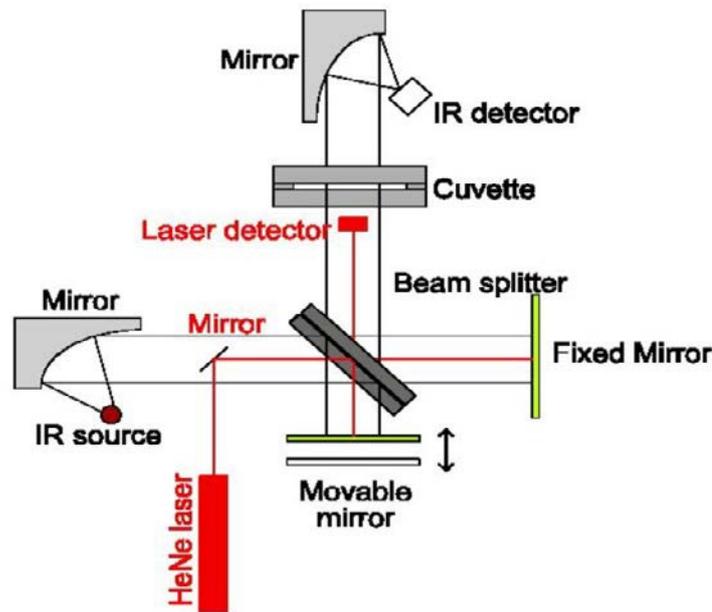


Figure III.1. Schéma de principe d'un spectromètre FTIR

## ii. Appareillage :

Un spectromètre FTIR comporte essentiellement cinq parties (**Fig. III.1**) :

- Une source lumineuse
- Un interféromètre
- Un compartiment échantillon qui permet d'accueillir plusieurs types d'accessoires (porte-échantillon) dépendant du mode de mesures utilisé (réflexion ou transmission)

▲ Un détecteur ou capteur photosensible, pouvant être de type pyroélectrique (générant un courant proportionnel au différentiel de température entre les 2 faces du détecteur) ou photoélectrique (générant une différence de potentiel par l'absorption de photons).

Dans notre cas, nous avons utilisé un spectromètre infrarouge à transformée de marque Simadzu-8400, dans la gamme 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ . La structure anatase du  $\text{TiO}_2$

présente trois modes de vibration des groupements  $Ti - O - Ti$  : rotation ou rocking, déformation ou bending et étirement ou stretching. La (Fig III.2) est une représentation schématique de ces modes active en infrarouge.

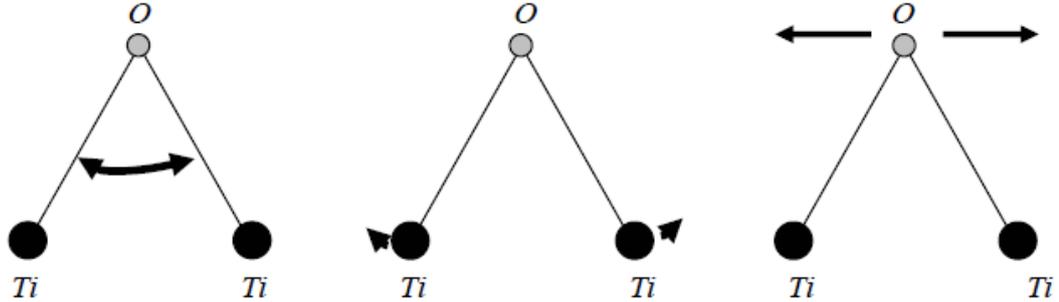


Figure III.2. Différents modes de vibrations dans l'infrarouge

### III.1.2.Spectroscopie UV-Visible :

La spectroscopie d'absorption dans l'UV- visible, est une méthode très commune dans les laboratoires. Elle est basée sur la propriété des molécules d'absorber des radiations lumineuses de longueur d'onde déterminée. Le domaine UV-visible s'étend environ de 200 à 800 nm.

#### i. Principe :

L'absorption du rayonnement UV-Vis par les molécules permet de mesurer la concentration de ces molécules présentes dans le trajet optique. À une longueur d'onde où la molécule absorbe, il existe une loi simple entre la quantité de rayonnement transmis par le milieu et la concentration des molécules qui absorbent. C'est la loi de Beer-Lambert qui relie l'absorption à la longueur d'onde  $\lambda$  et à la concentration  $c$  des molécules qui absorbent. Si l'intensité du rayonnement à la longueur d'onde  $\lambda$ , avant la traversée de la cellule est  $I_{\lambda}^0$ , l'intensité, après traversée de la cellule, sera  $I_{\lambda}$ , telle que [56]:

$$I_{\lambda}(L) = I_{\lambda}^0 \exp(-\epsilon'_{\lambda} C_m L) \quad (\text{III.2})$$

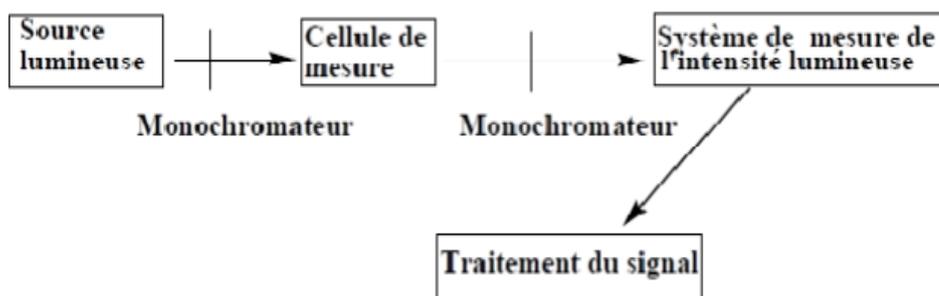


Figure III.3. Schéma de principe d'un spectrophotomètre UV-Vis

## ii. Appareillage

Les constituants sont les mêmes, et on utilise pratiquement toujours le montage à optique directe. Le schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau est présenté sur la **Fig. III.4**. À la Sortie du monochromateur, un dispositif optique sépare le faisceau monochromatique en deux faisceaux qui vont traverser deux cuves de mesure :

- ▲ La cuve de mesure où se trouve l'échantillon.
- ▲ La cuve de référence qui contient en général le solvant ou une solution dont la matrice est, si possible, identique à celle des échantillons, mais sans la molécule soumise à l'analyse.

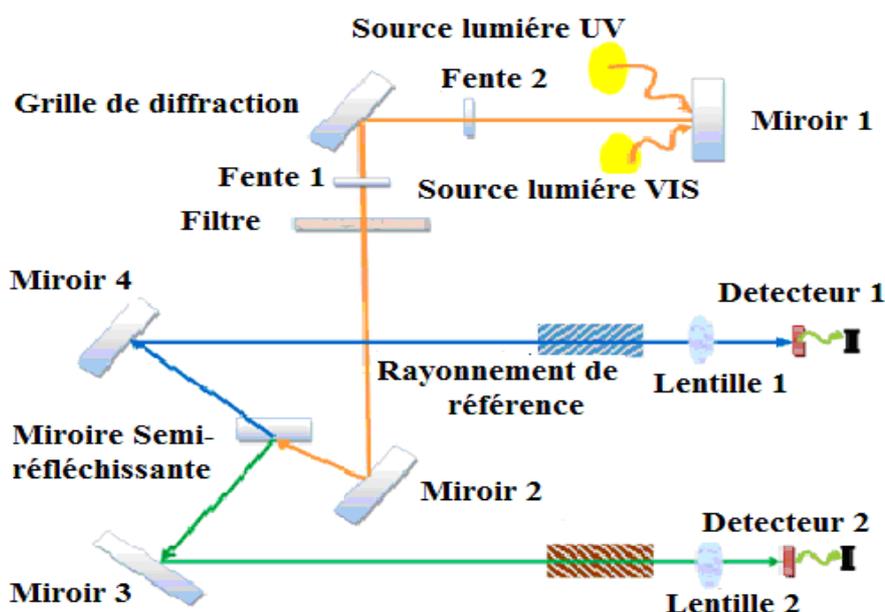


Figure III.4. Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau

Le choix des appareils va dépendre des problèmes à résoudre : on peut dire que les appareils à double faisceau sont les appareils les plus performants en termes de possibilités d'analyses diverses et de caractéristiques métrologiques ; ce sont généralement les plus chers ! En revanche, beaucoup d'appareils à simple faisceau utilisent des techniques récentes comme les détecteurs à barrettes de diodes, les fibres optiques, les monochromateurs et lampes miniatures...etc. Ils sont souvent constitués de modules simples à assembler, ce qui peut permettre de construire des spectrophotomètres bien adaptés aux problèmes à résoudre.

Dans notre travail, les propriétés optiques des films ont été étudié en utilisant un spectrophotomètre à double faisceau de marque Shimadzu UV-1650 PC.

### III.1.3. Spectroscopie d'impédance complexe :

La spectroscopie d'impédance est une technique expérimentale parfaitement adaptée à l'étude des propriétés électriques des matériaux. Elle permet de déterminer les propriétés de conduction (ionique et électronique) et d'observer les différentes contributions à la conduction d'un matériau (grains, joints de grains, pores, défauts. Elle consiste à appliquer une perturbation sinusoïdale d'amplitude constante et de fréquence  $f$  variable (pulsation  $\omega = 2\pi f$ ) et à analyser la réponse du système [57].

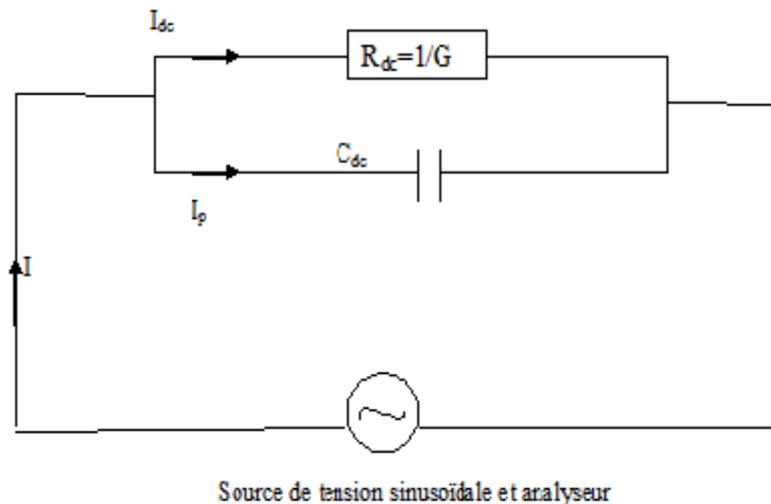


Figure III.5. Circuit équivalent du montage en SIC

**i. Principe :**

Aux bornes d'un échantillon, on applique une tension alternative sinusoïdale  $V$  de pulsation  $\omega$ , il circule alors un courant d'intensité  $I$ . En notation complexe,  $V$  et  $I$  s'expriment de la manière suivante :

$$V(\omega) = V_0 \cdot \exp(j\omega t) \quad (III.3)$$

$$I(\omega) = I_0 \cdot \exp(j(\omega t - \phi)) \quad (III.4)$$

Où :  $V_0$  et  $I_0$  sont respectivement les amplitudes de la tension et de l'intensité du courant et  $\phi$  est le déphasage du courant par rapport à la tension. L'impédance complexe est dans ces conditions s'exprime :

$$z(\omega) = \frac{V(\omega)}{I(\omega)} = \frac{V_0}{I_0} \exp(j\phi) = |Z| \exp(j\phi) \quad (III.5)$$

Cette impédance  $z(\omega)$  peut être représentée graphiquement dans le plan complexe.

- Soit en coordonnées polaires par son module  $|Z|$  et l'angle de phase  $j\phi$ .
- Soit en coordonnées cartésiennes par sa partie réelle  $Re(Z)$  et sa partie imaginaire  $Im(Z)$ . Dans cette représentation à fréquences variables appelée diagramme de Nyquist, les différentes grandeurs sont reliées par les relations suivantes :

$$z(\omega) = Re(Z) + Im(Z) \quad (III.6)$$

$$Re = |z| \cos \phi \quad (III.7)$$

$$Im(Z) = |Z| \sin \phi \quad (III.8)$$

$$\phi = \arctan \frac{Im(Z)}{Re(Z)} \quad (III.9)$$

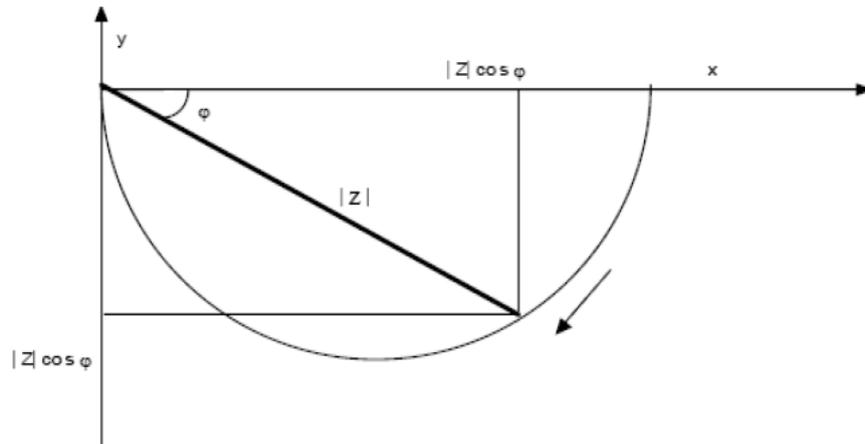
$$|Z|^2 = (Re(Z))^2 + (Im(Z))^2 \quad (III.10)$$

Il est également possible de représenter l'admittance complexe :

$$Y(\omega) = 1/Z(\omega) \quad (III.11)$$

Lorsque la fréquence varie, l'extrémité du vecteur impédance décrit dans le plan complexe une courbe caractéristique du système étudié (**Fig. III.6**). L'interprétation

des courbes obtenues a suscité de nombreuses modélisations afin de mieux comprendre les phénomènes mis en jeu [58].



**Figure III.6.** Représentation de Nyquist de l'impédance complexe

### ii. Modèles de circuits équivalents :

Très peu de comportements physico-chimiques peuvent être modélisés en utilisant un élément de circuit équivalent simple. Les modèles se composent habituellement d'un certain nombre d'éléments dans un réseau de combinaisons séries et/ou parallèles [59].

#### ✓ Circuit RC série :

L'impédance d'un circuit composé d'une résistance et d'un condensateur en série est :

$$Z(\omega) = R + \frac{1}{z(j\omega)}; Y(\omega) = \frac{1}{z(j\omega)} \quad (\text{III. 12})$$

La représentation de l'impédance totale dans le plan de Nyquist donne une droite verticale qui, à hautes fréquences, tend vers le point correspondant à la partie réelle de  $Z$ . Par contre, la représentation de l'admittance dans le même diagramme est un demi-cercle tendant vers l'origine quand la fréquence tend vers zéro, et tendant vers le point  $Y = 1/R$  aux hautes fréquences. Au sommet du demi-cercle, la pulsation correspond à  $\omega = 1/R$

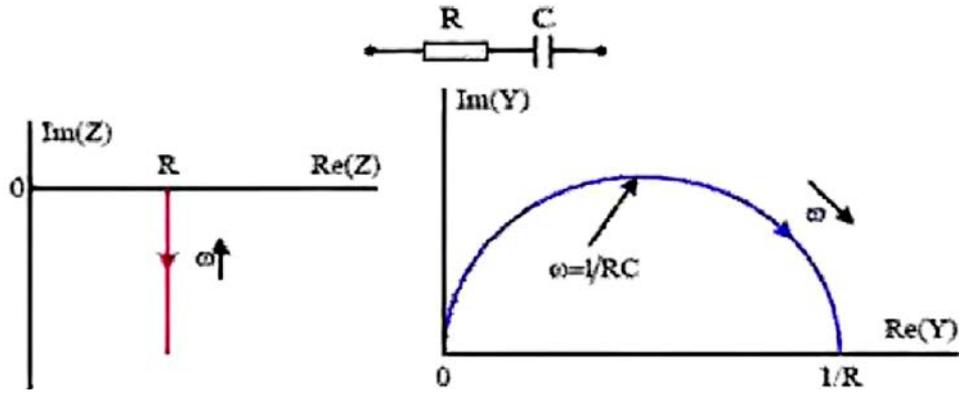


Figure III.7. Diagramme de Nyquist de l'impédance / admittance d'un circuit RC sérié

✓ **Circuit RC parallèle**

L'impédance équivalente d'un circuit composé d'une résistance **R** et d'un condensateur **C** placés en parallèle est :

$$Z(\omega) = \frac{R}{1 + jRc\omega} \quad \text{(III.13)}$$

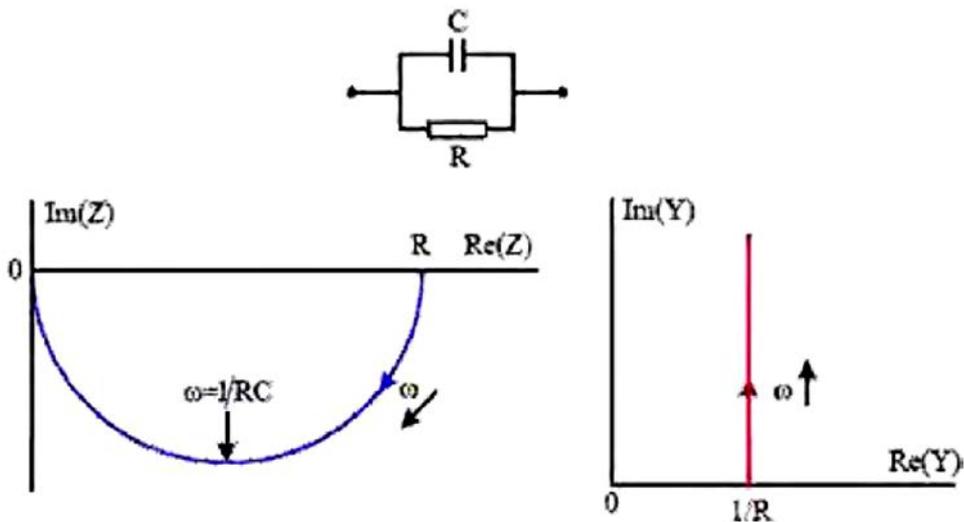


Figure III.8. Diagramme de Nyquist de l'impédance/ admittance d'un circuit RC parallèle

La représentation dans le plan de Nyquist est un demi-cercle de rayon **R/2**. Aux hautes fréquences, l'impédance du système tend vers zéro. Aux basses fréquences, sa valeur tend à **Z = R**. Au sommet du cercle, la pulsation correspond à l'inverse de la constante de temps du circuit égale à  $\omega = 1/RC$  ; Par contre, le tracé de Nyquist de l'admittance est une droite fréquence tendant vers zéro (Fig. III.8).

### III.2. Réalisation des couches minces par voie sol-gel

La réalisation des couches minces de qualité optique s'effectue en trois principales étapes :

- La préparation du substrat sur lequel la couche va être déposée.
- Le dépôt de la couche "dip-coating".
- Le séchage et le recuit thermique des films.

#### III.2.1 Préparation des substrats :

Les couches de  $\text{TiO}_2$  étudiées ont été déposées sur deux types de substrats : des lames de verre pyrex et des substrats en silicium monocristallin pour les mesures de l'absorption en infrarouge.

Les substrats en verre permettent une bonne caractérisation optique des films, vue leur transparence avec un indice de réfraction  $\sim 1.5$ . Le coefficient de dilatation thermique est très proche à celui de l'oxyde de titane, ce qui permet de minimiser les risques de craques et de fissures le long du film avec un niveau de contrainte inférieur.

La qualité du dépôt dépend de la propreté et de l'état du substrat. Son nettoyage est donc, une étape très importante : il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière. L'état de la surface est indispensable à la bonne adhérence du dépôt sur le substrat et à son uniformité en épaisseur. Le procédé de nettoyage que nous avons utilisé est comme suit :

- ▲ Bain ultrason + Trichloréthylène pendant 15 min.
- ▲ Trempage dans l'eau distillée.
- ▲ Bain ultrason + Acétone pendant 15 min.
- ▲ Rinçage à l'eau distillée.
- ▲ Séchage à l'air avec du papier Josephson.

Après le séchage, les lames sont conservées à l'abri de toute sorte d'impuretés, dans une boîte couverte avec un papier aluminium.



Figure III.9. Bain ultrason utilisé pour le nettoyage.

### III.2.2. Préparation des solutions de dépôt :

Le précurseur moléculaire métal-organique utilisé dans cette étude est le Butoxide de titane IV (Fig.III.10). Le choix de ce précurseur est justifier par une bonne stabilité chimique vis a vis l'humidité, ce qui permet d'éviter la précipitation de la solution. Les caractéristiques générales du précurseur sont résumées dans le **Tableau III.1**

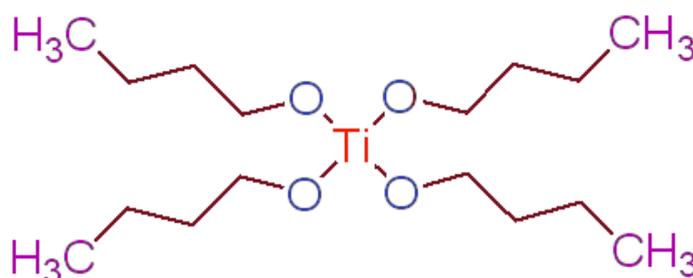


Figure III.10. Structure moléculaire du Butoxide de titane (IV)

<b>Formule</b>	<b>C<sub>16</sub>H<sub>36</sub>O<sub>4</sub>Ti</b>
<b>Masse molaire</b>	340.32 g/mol
<b>Température d'ébullition</b>	206 °c
<b>Densité a 20 °C</b>	1.00 g/ml
<b>Indice de réfraction</b>	1.491
<b>Forme</b>	liquide
<b>Pureté</b>	≥ 97%

Tableau III.1 : Propriétés du butoxide de titane (IV) [60].

L'alcoxydes de départ est le tétra-butyle-ortho titanate  $[\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4]$ . L'ajout de l'acide chlorhydrique (HCl), permet de stabiliser le butoxide de titane et éviter la précipitation. L'éthanol ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ) est utilisé comme solvant afin de diluer le précurseur. Le dopant, les nitrates de cobalt ( $\text{CON}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) est tout d'abord dissous dans le même solvant ( $C = 0.1 \text{ mol/l}$ ) et puis ajouté à la solution du précurseur. L'ajout de l'eau oxygénée permet de contrôler les réactions de la condensation .

La solution finale est transparente de couleur jaunâtre et légèrement visqueuse, elle reste stable pour quelques mois si elle est stockée à température ambiante en vase clos.

### i) Détermination de la quantité du dopant (Co) :

Pour calculer la quantité de  $[\text{Co}]/[\text{Ti}]$ , la relation suivante a été utilisée pour déterminer les volumes correspondant aux différents taux de dopage :

$$D\% = \frac{C' \times V'}{C \times V} \quad \Rightarrow \quad V' = \frac{D\% \times C \times V}{C'}$$

Où :

D% : Taux de dopage.

C : Concentration de la solution.

V : Volume de la solution.

C' : Concentration de la solution de dopage.

V' : Volume de la solution de dopage.

### Exemple de calcul :

$\text{TiO}_2$ : 5%Co

$C' = 0.1 \text{ mol/l}$ .

$V = 28.5 \text{ ml}$

Pour la solution du précurseur :

$$n = \frac{m}{M} = C \times V \Rightarrow C = \frac{m}{M \times V} = \frac{3.5}{340.32 \times 28.5 \times 10^{-3}} = 0.36 \text{ mol/l}$$

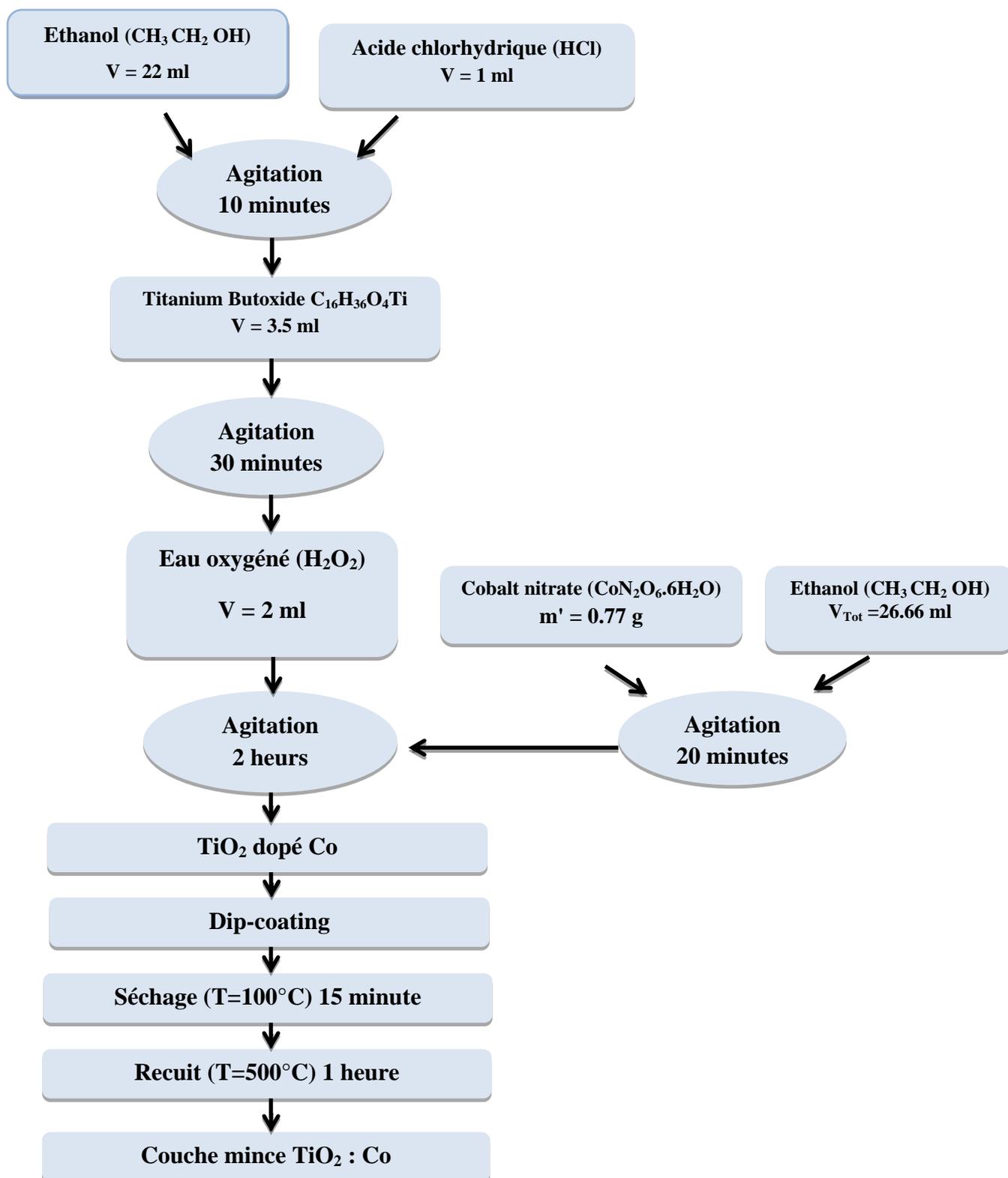
$C = 0.36 \text{ mol/l}$

Le volume de la solution de dopage est :

$$V' = \frac{D\% \times C \times V}{C'} = \frac{0.05 \times 0.36 \times 28.5}{0.1} = 5.13 \text{ ml}$$

$$V' = 5.13 \text{ ml}$$

## ii) Protocole de synthèse

Figur III.11. Protocole de synthèse des couches minces de TiO<sub>2</sub>: Co

On peut déterminer la masse du précurseur dopant correspondante comme suit :

$$n' = \frac{m'}{M'} = C' \times V'_{Tot} \Rightarrow m' = C' \times V'_{Tot} \times M'$$

$$v' = 26.66 \text{ ml.}$$

$$m' = 0.1 \times 26.66 \times 10^{-3} \times 291.02 = 0.77 \text{ g}$$

$$\mathbf{m' = 0.77 \text{ g}}$$

Taux de dopage (%)	Volume de la solution du dopant Co (ml)
non dope	0
3	3.07
5	5.13
8	8.20
10	10.26

**Tableaux III.2.** Volumes de la solution de dopage

### III.2.3 : Dépôt des films par la technique « Dip-coating »

Le dispositif que nous avons utilisé pour déposer les films de dioxyde de titane est représenté sur la (Fig. III. 12) Nous avons utilisé les paramètres de dépôt suivants :

- Pression, Humidité atmosphérique.
- Température ambiante.
- Vitesse  $V = 50 \text{ mm/min}$ .
- Temps de trempage et de tirage :  $t = 2 \text{ min}$ .
- Temps de suspension :  $t = 5 \text{ min}$ .



**Figure III.12.** Dispositif de dépôt « Dip-coating »

L'échantillon est soigneusement disposé au-dessus de la solution. Il est fixé par une pincette (étape 1) et descend à une vitesse constante (50mm/min) ; une fois le substrat immergé dans la solution (étape 2), on le laisse (2 min) pour stabiliser et homogénéiser la solution (étape 3). Nous remontons l'échantillon à une vitesse constante (étape 4). La stabilité de la solution est primordiale pour éviter la formation des traces sur la surface, traces qui sont généralement dues à la présence de petites vaguelettes. Nous laissons notre échantillon immobile pendant (5min) hors de la solution pour permettre l'évaporation des solvants les plus volatils (étape 5). Les différentes étapes de la formation d'une couche mince sont illustrées sur la

(Fig. III.13) Un film mince uniforme et poreux est obtenu à la fin de ces étapes.

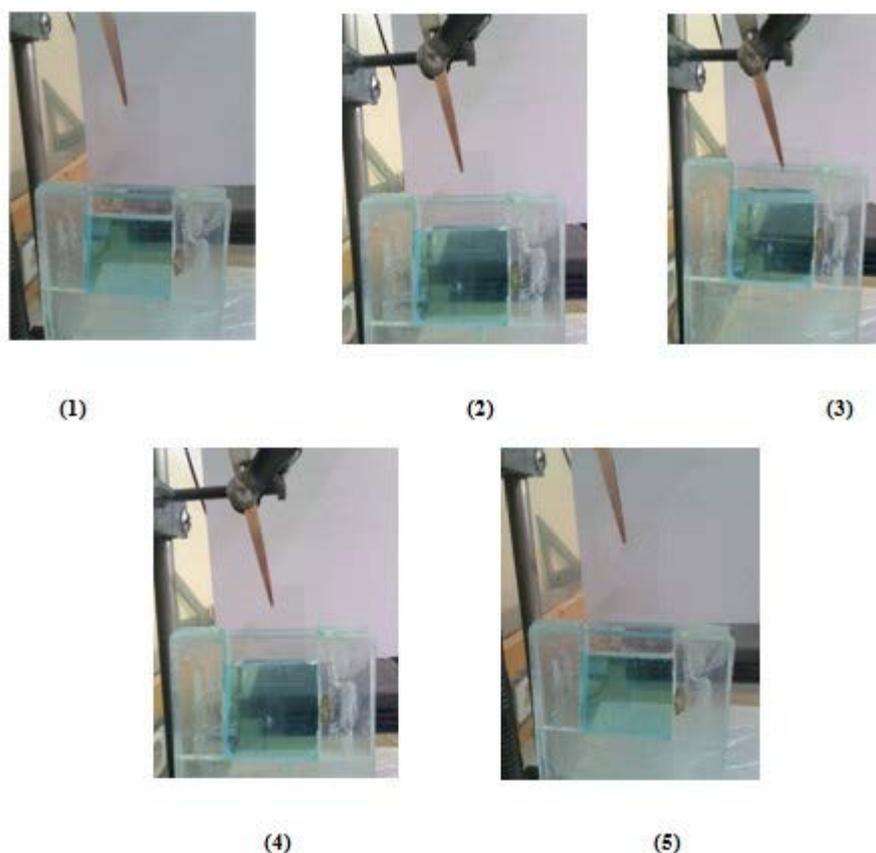


Figure III.13. Les différentes étapes de la formation du film de  $\text{TiO}_2$

#### III.2.4.Séchage et recuit thermique :

Le séchage est un traitement thermique à basse température pour faire évaporer les solvants piégés dans la structure du gel humide et poursuivre les condensations entre groupes  $\text{Ti-OH}$  présents dans le gel. Nous avons réalisé un séchage conventionnel

pendant 15 minutes à pression atmosphérique, dans une étuve portée à une température de 100°C.

Le xérogel ainsi obtenu doit subir un recuit thermique afin de permettre l'élimination douce des radicaux organiques et de densifier le film. Pour notre étude nous avons opté pour la durée du recuit thermique. En effet, nous avons constaté lors de l'élaboration des films par la technique dip-coating, que les propriétés des films se dégradent avec le temps.

La présente étude a porté l'étude de l'effet du recuit thermique à différentes durée (15 minutes et 2 heures). La température de recuit des films est 500°C. Cette température permet la cristallisation des films de TiO<sub>2</sub>. La (Fig. III.14) montre deux films d'oxyde de titane recuits à 15 et 120 minutes.



**Figure III.14.**Film mince de TiO<sub>2</sub> non dopé recuit à 500°C pendant 15 et 120 min.

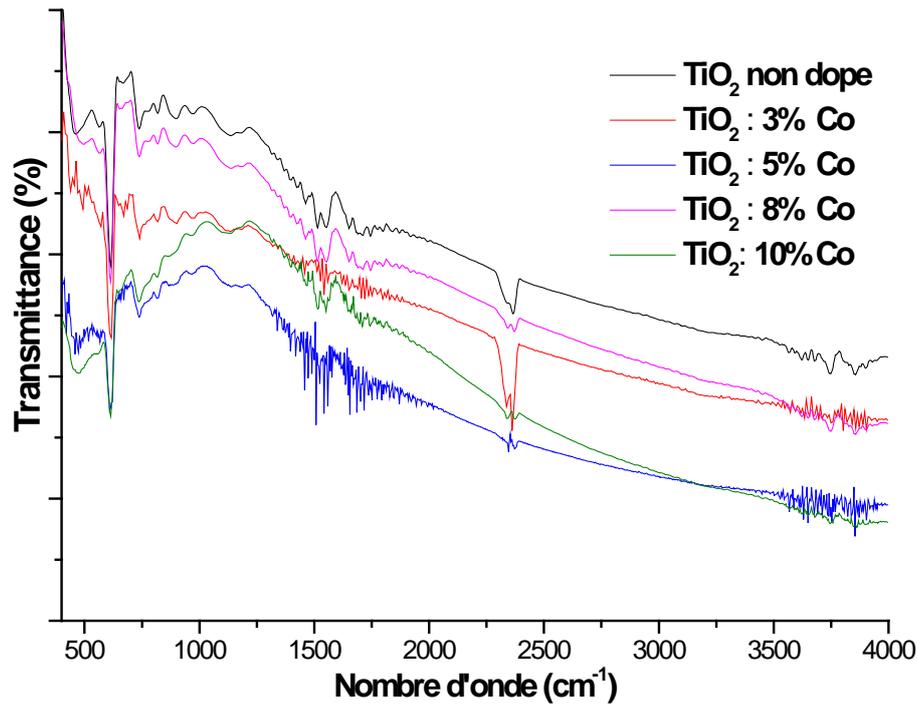
## Références bibliographiques du chapitre : III

- [54] belfennache djamel eddine mémoire de Magister en Physique « élaboration et étude de nanoparticules Au / TiO<sub>2</sub> et Au / TiO<sub>2</sub> » Université Mentouri – Constantine
- [55] Sandrine Coste. « Evolutions structurale et microstructurale de précurseurs d'oxyde de Tellure élaborés par voie Sol-gel ». Université de Limoges, 2003.
- [56] Um5a-fsr/ Filière SMC/ S4/ Module 14/ Cours de Spectroscopie/ Chapitre III/  
F.GUEDIRA
- [57] Philippe .Robert .Matériaux de l'électrotechnique. École polytechnique fédérale de Lausanne. 1995.
- [58] J.H. Slayes R ecl.Trav.chem 1960.79.1092.
- [59] PME fuel celltesting by electrchemical indepance spectroscopie carmelo brumetto antonino moschetto.guseppe Tina electric pour systeme research2009
- [60]. J. Zarzycki, Les verres et l'état vitreux. 1982: Masson

## Résultats et discussions

### IV.1. Spectroscopie d'absorption FTIR

La **figure IV.1** montre les spectres d'absorption infrarouge des couches minces de  $\text{TiO}_2$  non dopé et dopé 3%, 5%, 8% et 10% en cobalt, recuits à  $500^\circ\text{C}$  pendant 15 minutes.



**Figure IV.1.** Spectres de transmission infrarouge des films  $\text{TiO}_2 : \text{Co}$

Les spectres présentent plusieurs bandes de vibration caractéristiques de l'oxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) :

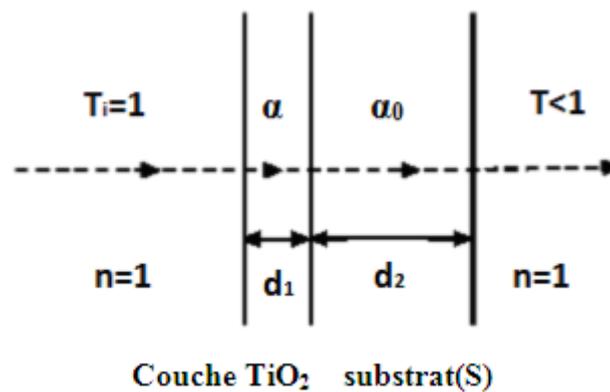
- ▲ Les bandes observées à  $602$  et  $739 \text{ cm}^{-1}$  sont attribués au mode de vibration stretching des liaisons  $\text{Ti-O}$  [61].
- ▲ Le pic d'absorption à  $690 \text{ cm}^{-1}$  correspond au mode de vibration stretching des liaisons  $\text{Ti-O}$  [62].
- ▲ La bande de déformation de la liaison  $\text{C=O}$  peut être observée à  $1028 \text{ cm}^{-1}$ .
- ▲ Les bandes à  $820$  et  $1247 \text{ cm}^{-1}$  correspondent probablement aux groupements métal-hydroxyle  $\text{Ti-OH}$  ou  $\text{Co-OH}$ .

- ▲ La contribution de la liaison C=O est observée autour de  $2300\text{ cm}^{-1}$ , l'origine de ces liaisons est due au  $\text{CO}_2$  de l'air ambiante adsorbé.
- ▲ Les bandes d'absorption autour  $1451\text{ cm}^{-1}$  sont dues aux composés organiques impliqués dans le protocole d'élaboration.

## IV.2. Spectrophotométrie UV-Visible :

### IV.2.1. Spectres de transmission :

La transmission optique dans l'UV-Visible constitue une caractéristique importante qui permet d'évaluer la qualité des couches déposées. La transmission  $T$  étant définie comme le rapport de l'intensité transmise à l'intensité incidente. Les courbes obtenues de la transmission en fonction de la longueur d'onde sont appelées les spectres de transmittance.



**Figure IV.2.** Trajet optique couche mince - substrat

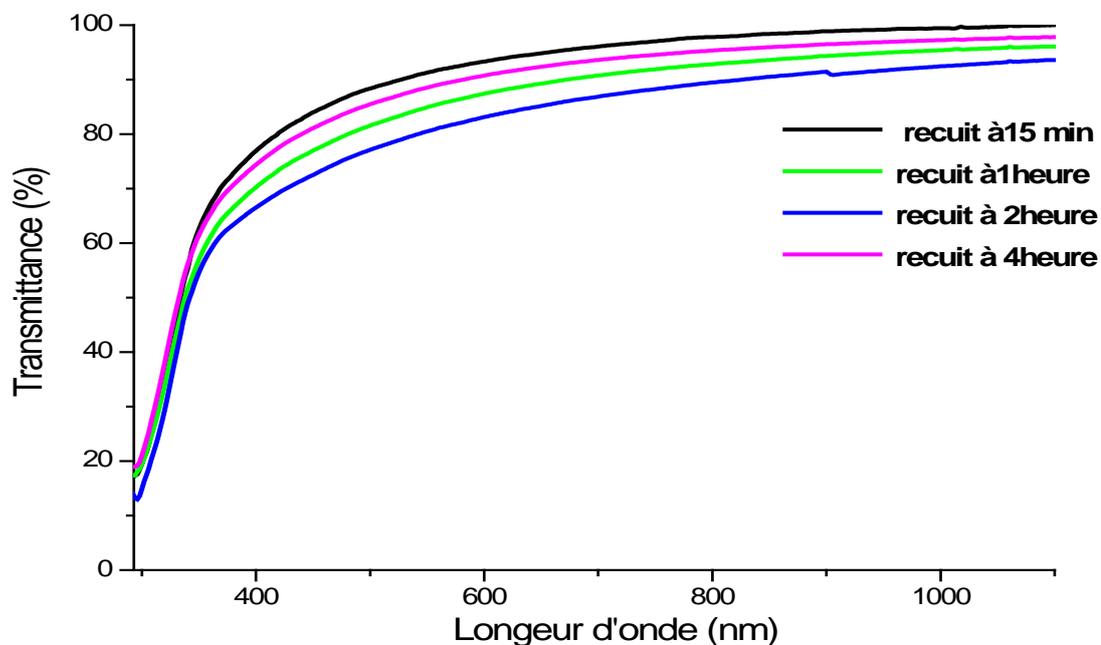
La **Fig IV.3** montre le spectre de transmission des films de  $\text{TiO}_2$  non dopé recuits à  $500^\circ\text{C}$  pendant différentes durées (15 min, 1 h, 2 h, et 4 h). Le traitement thermique permet à la fois la densification du film et la cristallisation. A partir du spectre de transmission, on peut calculer le coefficient d'absorption  $\alpha$  et le coefficient d'extinction  $k$  du matériau en utilisant les formules suivantes :

$$T = e^{-\alpha d}$$

$$K = \frac{\alpha \lambda}{4\pi}$$

Où :  $d$  est l'épaisseur du revêtement,  $T$  la transmittance et  $\alpha$  le coefficient d'absorption optique. Les films présentent une bonne transmittance dans le visible supérieure à 80%. La variation de la transmission des films avec la durée du recuit thermique est liée à l'épaisseur du film comme le montre la relation précédente, mais aussi aux changements microstructuraux

induits par le traitement thermique. Nous remarquons que les films recuits à 15 min et à 4 heures présentent une transmittance élevée par rapport aux autres.



**Figure IV.3.** Spectre de transmittance des films de TiO<sub>2</sub> non dopé recuits à différentes durées

Afin de minimiser le cout énergétique de l'élaboration des films toute en montrant l'effet du recuit thermique, nous avons choisi dans la suite de travailler avec deux durées 15 min et 2 heures. La **Fig IV.4** Montre les spectres de transmission des films minces de TiO<sub>2</sub>: Co pour différents taux de dopage.

Nous remarquons que les films présentent une bonne transparence dans le visible 85% - 95%, qui varie légèrement avec le dopage en cobalt. Cela indique une bonne qualité optique des couches déposées et montre un effet négligeable de diffusion de la lumière et/ou des pertes due à l'absorption.

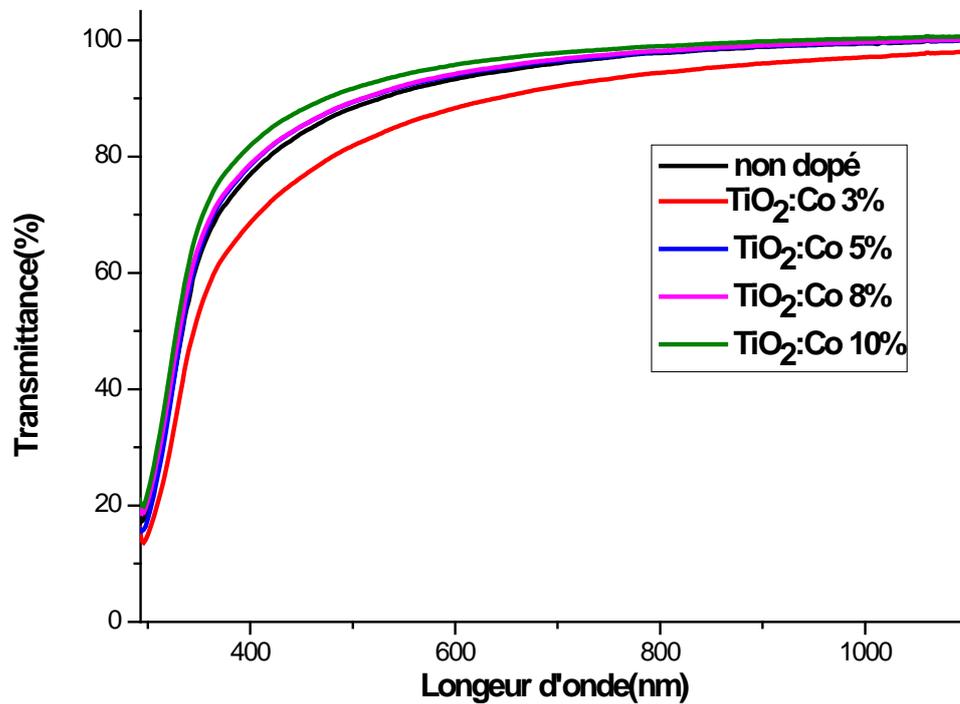


Figure IV.4. Spectres de transmission des films de TiO<sub>2</sub> : Co, recuits pendant 15mn.

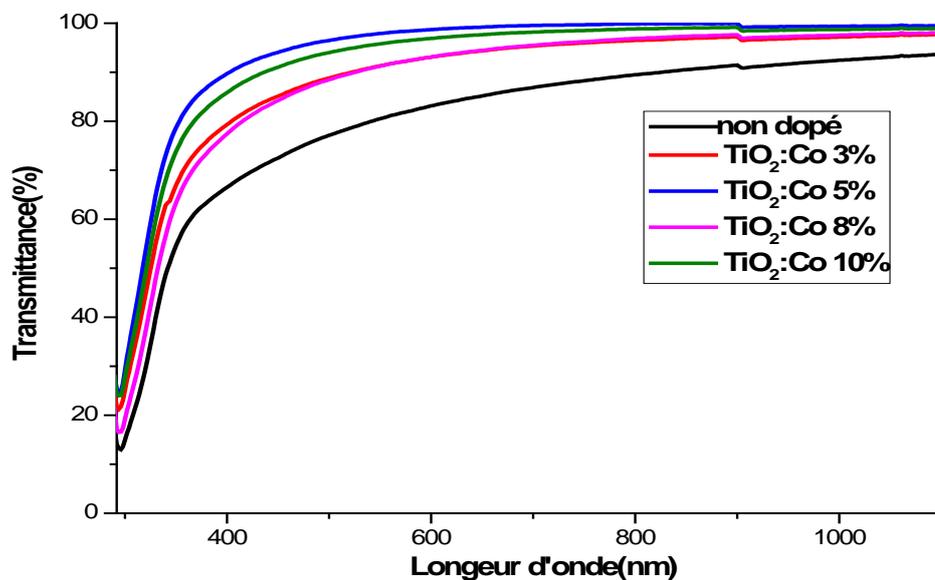


Figure IV.5. Spectres de transmission des films de TiO<sub>2</sub> : Co, recuits pendant 2 h.

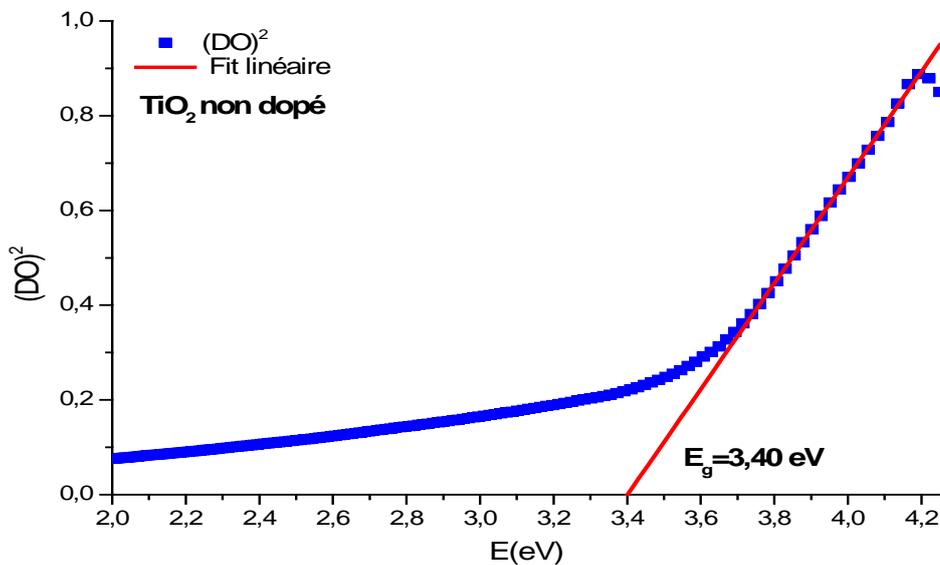
Les spectres de transmission présentent deux régions :

- Une région d'une bonne transparence sur une large gamme de longueur d'onde allant de 400 à 900 nm. Cette transparence élevée est l'une des propriétés qui explique l'intérêt porté aux couches minces de TiO<sub>2</sub> en tant que matériau conducteur transparent.

- Une région de forte absorption ( $\lambda < 350$  nm), ce qui est due à l'absorption des radiations par les porteurs de charge libres dans le film, par des transitions électroniques inter-bandes. La variation de la transmission dans cette région est exploitée pour la détermination du gap optique.

#### IV.2.2. Détermination du gap optique des films :

Le gap optique ( $E_g$ ) des échantillons peut être obtenu à partir du spectre de transmission en utilisant la relation de Tauc. En effet, la transition d'un électron excité de la bande de valence à la bande de conduction correspond à l'écart énergétique de la bande interdite du semi-conducteur.



**Figure IV.6.** Exemple de calcul du gap optique

Pour des matériaux cristallins, le coefficient d'absorption ( $\alpha$ ) en fonction de l'énergie du photon ( $h\nu$ ), dans le cas d'une transition directe, s'exprime par la relation suivante :

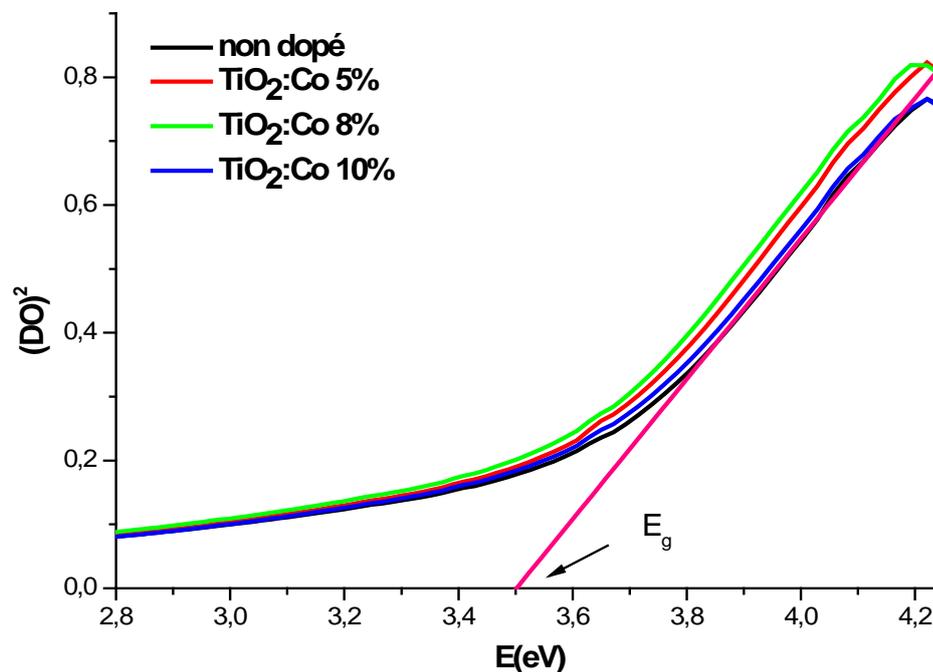
$$\alpha. (h\nu) = A^* (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (\text{IV.1})$$

Où :  $A^*$  est une constante et  $\alpha$  le coefficient d'absorption optique. Si on exprime la transmittance  $T$  en (%), le coefficient d'absorption est donné par :

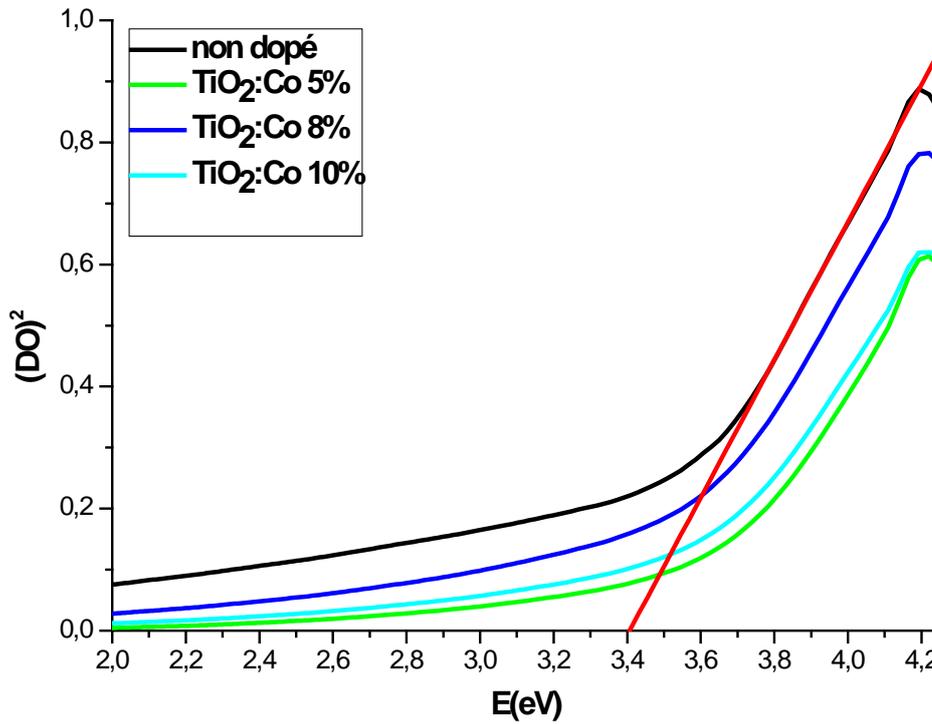
$$\alpha = \frac{1}{d} \cdot \ln \left[ \frac{100}{T(\%)} \right] \quad (\text{IV.2})$$

Les valeurs du gap optique sont déterminées pour chaque échantillon en traçant  $(\alpha \cdot hv)^2$  en fonction de  $(hv)$  et par extrapolation de la région linéaire jusqu'à  $(\alpha hv)^2 = 0$  [63-64].

Cependant, le calcul fait appel explicitement à l'épaisseur du film, ce qui nous a été inaccessible pour la mesure. La raison pour laquelle nous avons utilisé une autre approche, dénommée : La densité optique carré  $(OD)^2$ . Cette dernière est définie comme étant :  $\log(100/T)$  où  $T$  est la transmittance du film, proportionnelle au coefficient d'absorption optique. Si on porte alors sur un graphe  $(OD)^2$  en fonction de  $(hv)$  on obtient une droite dont l'extrapolation de la partie linéaire vers l'axe des énergies permet de déterminer la largeur de la bande interdite ou le gap optique du semi-conducteur.



**Figure IV.7.** Evolution de  $(OD)^2$  en fonction de  $hv$  des films de  $TiO_2 : Co$ , recuits pendant 15 mn.



**Figure IV.8.** Evolution de  $(DO)^2$  en fonction de  $h\nu$  des films de  $TiO_2 : Co$ , recuits pendant 2 heures.

Les **figures IV.7** et **IV.8** montrent les tracés de  $T_{auc}$  des films de  $TiO_2 : Co$  recuits pendant 15 min et 2 heures, pour différents taux de dopage. Les **Tableaux IV.1** et **IV.2** résument les valeurs obtenues.

Films recuits pendant 15 min			
D (%)	$E_g$ (eV)	$n$	P%
Non dopé	3.46	2.28	21.26
5	3.46	2.28	21.26
8	3.44	2.29	20.92
10	3.49	2.27	21.86

**Tableau IV.1.** Paramètres optiques des films de  $TiO_2 : Co$  recuits pendant 15 minutes.

L'indice de réfraction des échantillons a été déterminé en utilisant la valeur du gap optique, avec la relation suivante [65] :

$$n^2 = \frac{3}{\sqrt{\frac{E_g}{20}}} - 2 \quad (IV.3)$$

Où  $n$  est indice de réfraction de la couche et  $E_g$  le gap optique.

La porosité (P%) des films a été déterminé à partir de la valeur de l'indice de réfraction. Elle est calculée en utilisant l'expression suivante [66] :

$$P\% = \left( 1 - \frac{n^2 - 1}{n_d^2 - 1} \right) \times 100(\%) \quad (IV.4)$$

Où :  $n_d$  est l'indice de réfraction du matériau sans pores ( $n_d = 2.52$ ) [67] et  $n$  est l'indice de réfraction des couches minces poreuses.

Films recuits pendant 2 heures			
D (%)	$E_g$ (eV)	$n$	P%
Non dopé	3.37	2.30	19.55
5	3.53	2.26	22.63
8	3.51	2.27	22.29
10	3.46	2.28	21.26

**Tableau IV.2.** Paramètres optiques des films de  $TiO_2$  : Co recuits pendant 2 heures.

Nous constatons que le seuil d'absorption est décalé vers les grande énergies sous l'effet du dopage en cobalt. Ce décalage (Blue-shift), s'explique par l'accroissement de la concentration des porteurs libres dans le matériau. Le décalage dans le seuil d'absorption ( $\Delta E_g$ ) est exprimé par la relation suivante :

$$\Delta E_g = \frac{h^2}{8m^*} (3 \cdot N_D / \pi)^{2/3} \quad (IV.5)$$

Où  $h$ ,  $m^*$  et  $N_D$  sont respectivement la constante de Planck, la masse effective et la concentration des électrons libres. Cette relation montre que la variation du gap est due principalement à la concentration des électrons libres. Par conséquent, les films préparés avec différents pourcentages du dopage cobalt renferment une concentration élevée des porteurs de charge.

D (%)	Films recuits pendant 15 min			Films recuits pendant 2 heures		
	$E_g$ (eV)	$n$	P%	$E_g$ (eV)	$n$	P%
Non dopé	3.46	2.28	21.26	3.37	2.30	19.55
TiO <sub>2</sub> : 5% Co	3.46	2.28	21.26	3.53	2.26	22.63
TiO <sub>2</sub> : 8% Co	3.44	2.29	20.92	3.51	2.27	22.29
TiO <sub>2</sub> : 10% Co	3.49	2.27	21.86	3.46	2.28	21.26

**Tableau IV. 3:** Paramètres optiques des films de TiO<sub>2</sub> : Co recuit à différentes durées.

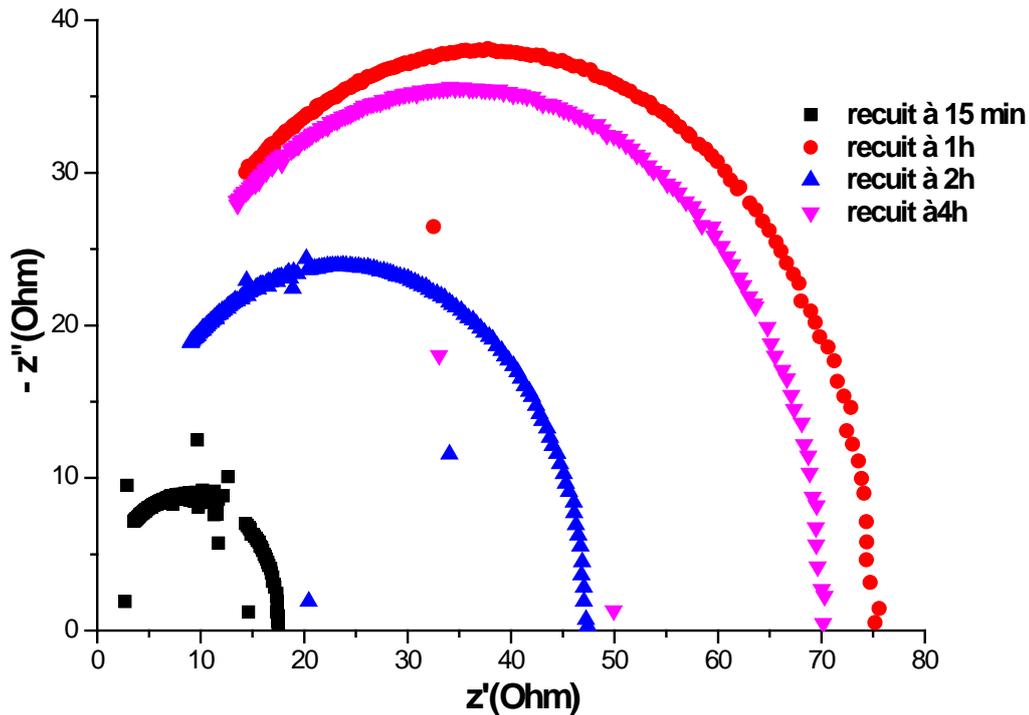
Les résultats obtenus pour l'indice de réfraction sont en bon accord avec les valeurs de la phase anatase reportée dans la littérature. En effet, l'indice de réfraction varie de 2.27 -2.30. La porosité des films est de 19.55 à 22.63%. Ceci est probablement lié à la cristallisation du matériau, l'élimination des pores et l'élimination des composés organiques.

### IV.3. Spectroscopie d'impédance complexe

Les mesures d'impédance complexe ont été faites au sein du laboratoire de la synthèse et catalyse, Université Ibn Khaldoun Tiaret. La figure **IV.4**, est la représentation de Nyquist des films de TiO<sub>2</sub> non dopé recuits à différentes durées à 500°C. La fréquence de la mesure a été variée entre 75 KHz à 1 MHz sous une température ambiante.

Echantillon	TiO <sub>2</sub> non dopé		
	$f_c$ (KHz)	$R_p$ ( $\Omega$ )	$C_p$ (nF)
15 min	530	8.65	34.73
1 heure	500	20.35	15.64
2 heures	495	33.16	9.70
4 heures	502	30.15	10.52

**Tableau IV.4 .**Valeurs de  $f_c$ ,  $R_p$  et  $C_p$  en fonction pour différentes durée de recuit thermique.



**Figure IV.9.** Spectres d'impédance complexe des couches minces de  $\text{TiO}_2$  non dopé.

Deux mécanismes de conduction sont présent en même temps, la conduction à travers les grains et la conduction à travers les joints de grains. Les diagrammes sont modulés en utilisant un circuit RC en parallèle. Pour cela, on peut dire que le type de circuit n'est pas influencé par le nombre de couches.

Les diagrammes des films correspondent à des demi-cercles dont l'équation ci-dessous nous permet de déduire la valeur de la capacité des joints de grains de la couche d'oxyde à partir des tracés de Nyquist :

$$C_p = \frac{1}{2\pi f_c R_p} \quad (\text{IV. 6})$$

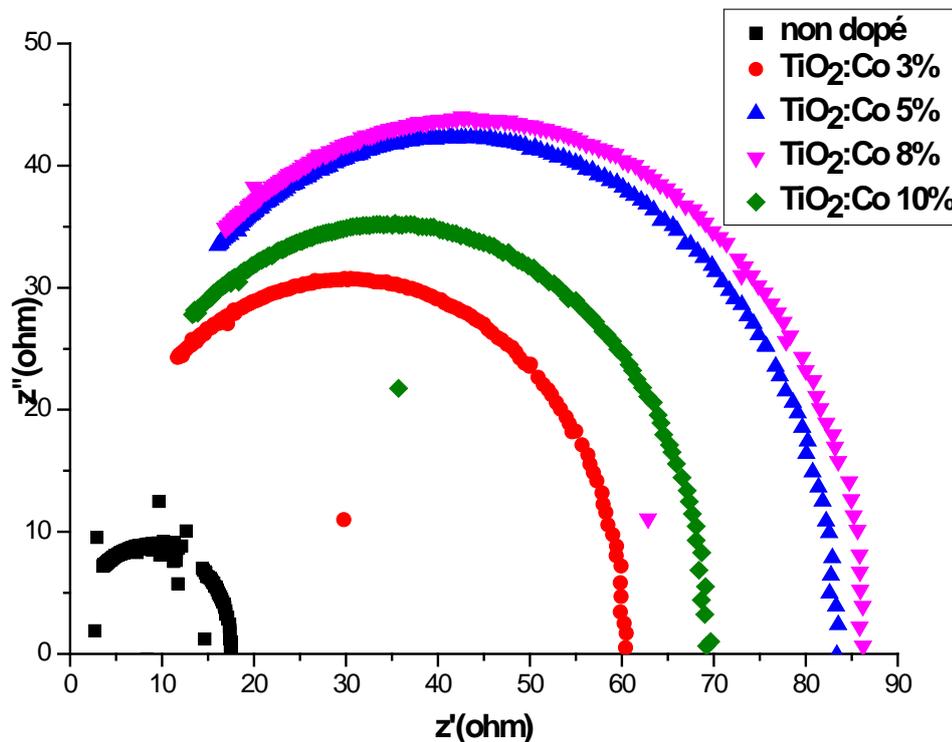
Où :  $f_c$  est la fréquence au maximum du demi-cercle observé. La figure IV.9 est caractéristique d'un circuit ( $R_p // C_p$ ) parallèle. Le tableau IV.4 représente les paramètres déterminés à partir de l'analyse des diagrammes de Nyquist pour les films de  $\text{TiO}_2$  non dopé.

Nous remarquons que la conductivité des films dépend de la durée du recuit thermique. En effet, la résistance est plus grande dans les films recuits à 1 et 4 heures, en comparaison avec les autres films. Cette variation est liée à la cristallisation du matériau (Taille des grains) et à

la densification du film (variation de l'épaisseur) essentiellement due à l'élimination des espèces organiques. Cependant, on ne peut pas comparer quantitativement la conductivité des films puisque les épaisseurs de ces derniers sont inaccessibles à la mesure.

### IV.3.1.Effet du dopage

La figure IV.10 est la présentation de Nyquist des couches minces de  $\text{TiO}_2$  non dopé et dopé 3%, 5%, 8% et 10% en cobalt, dont la fréquence varie de 75 KHz à 1 MHz sous une température ambiante.



**Figure IV.10.** Spectres d'impédance complexe des films de  $\text{TiO}_2$  : Co recuits pendant 15 min.

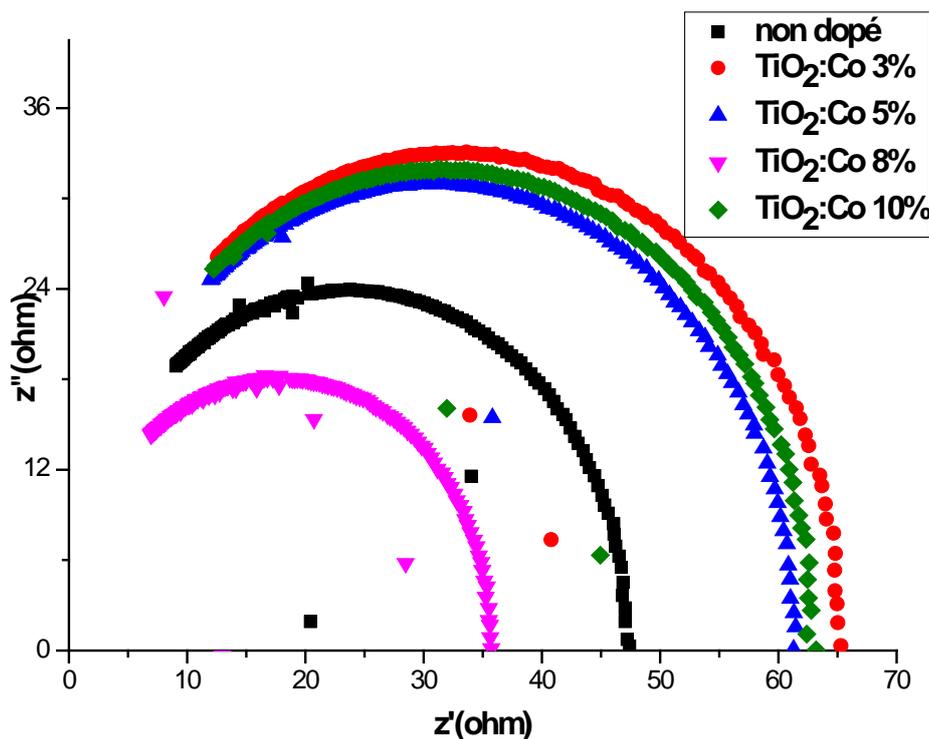
On constate que les diagrammes  $Z'$  Vs.  $Z''$ , sont des demi-cercles et par conséquent, le circuit équivalent des échantillons est un circuit RC en parallèle. Le tableau IV.5 représente les paramètres déterminés à partir de l'analyse des diagrammes de Nyquist. L'équation ci-dessus (IV.6) nous a permis de déduire la valeur de la capacité de la couche de  $\text{TiO}_2$  pour différents dopages en Cobalt.

Echantillon	TiO <sub>2</sub> : Co recuit 15 minutes		
	$f_c$ (KHz)	$R_p$ ( $\Omega$ )	$C_p$ (nF)
Non dopé	530	8.65	34.73
TiO <sub>2</sub> : 3% Co	495	30.86	10.42
TiO <sub>2</sub> : 5% Co	495	42.26	7.61
TiO <sub>2</sub> : 8% Co	500	43.71	7.28
TiO <sub>2</sub> : 10% Co	495	35.42	9.08

**Tableau IV. 5.** Valeurs de  $f_c$ ,  $R_p$  et  $C_p$  en fonction pour différentes durées de recuit thermique.

Les résultats montrent que la résistance des joints de grains augmente lorsque le taux de dopage augmente. Cette variation est due à l'introduction des défauts dans les films, ce qui augmente la barrière de potentielle entre les grains adjacents. La variation de la capacité est liée avec la formation des lacunes d'oxygène à l'interface de ces joints de grains.

Par ailleurs, la diminution de la capacité est liée à une bonne cristallinité dans le film. Cela correspond à un film plus dense et bien cristallisé tout en réduisant la concentration des défauts d'interfaces sur la surface des grains. La hauteur de la barrière de potentiel entre les joints adjacents se trouve modifié. La **figure IV.11** est la présentation de Nyquist des couches minces de TiO<sub>2</sub> non dopé et dopé 3%, 5%, 8% et 10% en cobalt, recuit pendant 2 heures.



**Figure IV.11.** Spectres d'impédance complexe des films de  $\text{TiO}_2$  : Co recuits pendant 2 heures

Echantillon	TiO <sub>2</sub> : Co recuit 2 heures		
	$f_c$ (KHz)	$R_p$ ( $\Omega$ )	$C_p$ (nF)
Non dopé	495	33.16	9.70
TiO <sub>2</sub> : 3% Co	505	30.87	10.21
TiO <sub>2</sub> : 5% Co	485	18.35	17.89
TiO <sub>2</sub> : 8% Co	500	31.92	9.97
TiO <sub>2</sub> : 10% Co	490	24.26	13.39

**Tableau IV.6.** Valeurs de  $f_c$ ,  $R_p$  et  $C_p$  en fonction pour différentes durées de recuit thermique.

Nous remarquons que les couches recuites pendant 2 heures présentent un comportement différent par rapport aux films recuits pendant 15 minutes. La résistance des films varie entre

18.35 et 33.16  $\Omega$ , alors que la capacité varie entre 9.70 et 17.89 nF. L'augmentation de la capacité indique une grande concentration des lacunes d'oxygène sur la surface des grains, sous l'effet de la substitution des ions  $Ti^{+4}$  par les ions  $Co^{2+} / Co^{3+}$ , ce qui constitue un chemin continu pour les porteurs de charges et réduit la résistance des films.

La diminution de l'épaisseur des films des échantillons recuits pour une longue durée, permet une d'avoir une bonne croissance cristalline et la taille des cristallites croit progressivement sous l'effet des recuits à 500°C pendant 2h. Le nombre des joints de grain diminue et la concentration des défauts est suffisamment réduite ce qui résulte en une diminution de la capacité.

## Références bibliographiques du chapitre : IV

- [61] T. Masui, T. Ozaki, K. Machida, G. Adachi, *J. Alloys Compd.* 303–304 (2000) 49–55.
- [62] W.J. Stark, S.E. Pratsinis, *Powder Technol.* 126 (2002) 103–108
- [63] A. A. El-Amin, A. M. Badr, et F. Abdel-Wahaab, « Optical Properties and Determination of Thermal Transformation Parameters for  $\text{Se}_{0.65}\text{Te}_{0.35}$  High Reflectance Thin Films », *Turk. J. Phys.*, vol. 31, no 6, p. 331–340, 2007.
- [64] W. D. Kingery, H. K. Bowen, D. R. Uhlmann, et R. Frieser, « Introduction to ceramics », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 124, no 3, p. 152C–152C, 1977.
- [65] Y. F. You, C. H. Xu, S. S. Xu, S. Cao, J. P. Wang, Y. B. Huang, et S. Q. Shi, « Structural characterization and optical property of  $\text{TiO}_2$  powders prepared by the sol-gel method », *Ceram. Int.*, vol. 40, no 6, p. 8659–8666, juill. 2014.
- [66] F. Boccuzzi, A. Chiorino, M. Manzoli, P. Lu, T. Akita, S. Ichikawa, et M. Haruta, « Au/ $\text{TiO}_2$  Nanosized Samples: A Catalytic, TEM, and FTIR Study of the Effect of Calcination Temperature on the CO Oxidation », *J. Catal.*, vol. 202, no 2, p. 256–267, sept. 2001.
- [67] N. T. McDevitt et W. L. Baun, « Infrared absorption study of metal oxides in the low frequency region ( $700\text{--}240\text{ cm}^{-1}$ ) », *Spectrochim. Acta*, vol. 20, no 5, p. 799–808, mai 1964.

## Conclusion générale

Le dioxyde de titane fait partie de la grande famille des oxydes transparents conducteurs (TCO), qui sont des matériaux utilisés dans de nombreuses applications. Le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) dopé cobalt semi-conducteur à large gap optique.

La technique Dip-coating présente par rapport aux autres méthodes, les avantages suivants : possibilité d'utiliser des précurseurs de très haute pureté, bonne homogénéité des surfaces et du dopage obtenue, facilité de dépôt sur des substrats de différentes formes, contrôle de l'épaisseur des couches et un faible cout de fabrication. C'est la technique que nous avons choisie pour préparer des films  $\text{TiO}_2 : \text{Co}$ .

Les échantillons ont été analysés par plusieurs techniques de caractérisation : structurale, optiques et électriques.

Les spectres infrarouges obtenus pour différents dopage en cobalt présentent les bandes entre  $602 \text{ cm}^{-1}$  et  $739 \text{ cm}^{-1}$  qui sont attribués au mode de vibration stretching des liaisons Ti-O, la bande de déformation de la liaison C=O qui est observée à  $1028 \text{ cm}^{-1}$  et les bandes  $820 \text{ cm}^{-1}$  et  $1247 \text{ cm}^{-1}$  qui correspondent aux pics d'absorption des groupes métal-hydroxyle Ti-O ou Co-O,

Les spectres de transmission dans l'UV-visible présente une bonne transparence qui varie selon la durée du recuit thermique et le taux de dopage. Nous avons constaté que le gap apparent des films d'oxyde d'étain augmente, ce qui est dû à une grande concentration de porteurs de charges principalement due aux lacunes d'oxygène.

La spectroscopie d'impédance complexe indique que l'effet des joints de grains est dominant dans le mécanisme de conduction, on constate aussi, que le schéma équivalent des films est un circuit RC en parallèle. Les paramètres du circuit électrique équivalent, varient sensiblement sous l'effet du dopage en cobalt et la durée du recuit thermique.

Les résultats obtenus ont permis de montrer qu'il était possible de modifier les films de dioxyde de titane en y insérant un dopant. Ceci laisse espérer dans un proche avenir des applications telles que : l'électrochimie, les guides ondes, les fibres

optiques, les cellules solaires...etc. Notre étude a montré que la durée du recuit thermique est très importante pour l'élaboration des films minces de qualité optique et stables.