

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ CHADLI BENDJEDID - EL TARF



جامعة الشاذلي بن جديد - الطارف

FACULTÉ DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE

MÉMOIRE DE MASTER

DOMAINE : SCIENCE DE LA MATIÈRE

FILIÈRE : Physique

OPTION : Physique des Matériaux

Thème

Elaboration et caractérisations des couches minces de TiO_2 dopées au Sb obtenues par évaporation thermique pour les applications aux cellules solaires photovoltaïques

Présenté par :
ABIDAT Nawel

Dirigé par :
HAFS Ali

Jury de soutenance :

KHLIFATI Fatima	Président	MCB	Université - El Tarf
LAMROUS Douniazed	Examineur	MCB	Université -El Tarf
HAFS ALI	Rapporteur	MCA	Université -El Tarf

Année Universitaire : 2022/2023

Résumé

Dans cette étude, nous avons décrit la préparation et l'influence du dopage au Sb sur les propriétés structurales, microstructurale et morphologiques du film mince de TiO_2 non dopé et dopé au Sb avec différentes concentrations de Sb (0, 2, 4 et 6 wt.%).

Les échantillons sont préparés par la technique de l'évaporateur. L'effet de Sb sur la microstructure et la formation de phase des couches minces de TiO_2 est étudié par analyse XRD. L'examen XRD montre que le produit non dopé correspond à la phase anatase de TiO_2 et reste non contaminé avec l'ajout de 2 wt.% d'impureté Sb. C'est aussi observé que Sb introduit une transition de phase de l'anatase au rutile après avoir ajouté plus de teneurs en Sb (4 et 6 wt.%). L'étude au microscope électronique à balayage (SEM) a montré la distribution uniforme des grains à caractère poreux.

Mots clés : TiO_2 dopé au Sb ; Couche mince ; Évaporateur ; DRX ; MEB.

Abstract

In this study, we have delineated the preparation and influence of Sb doping on structural and morphological properties of the undoped and Sb -doped TiO₂ thin film with different Sb concentrations (0, 2, 4 and 6 at.%).

The samples are prepared by evaporator technique. The effect of Sb on the microstructure and phase formation of TiO₂ thin films is investigated by XRD analysis. XRD investigation depicts that the undoped product corresponds to anatase phase of TiO₂ and remains uncontaminated with addition of 2 at.% Sb impurity. It is also observed that Sb introduces a phase transition from anatase to rutile after adulterating more Sb contents (4 and 6 wt.%). Scanning electron microscopy (SEM) study showed the uniform distribution of grains with porous nature.

Keywords : Sb -doped TiO₂; Thin film; Evaporator ; XRD; SEM.

ملخص

في هذه الدراسة ، وصفنا التحضير وتأثير المنشطات Sb على الخصائص الهيكلية والهيكلية الدقيقة والمورفولوجية للفيلم الرقيق TiO₂ غير المخدر و Sb المخدر بتركيزات مختلفة من Sb (0 ، 2 ، 4 و 6 بالوزن %).

يتم تحضير العينات بتقنية المبخر. تمت دراسة تأثير Sb على البنية المجهرية وتشكيل الطور لأغشية TiO₂ الرقيقة بواسطة تحليل XRD. يوضح فحص XRD أن المنتج غير المكسور يتطابق مع مرحلة anatase من TiO₂ ويظل غير ملوث بإضافة 2 بالوزن % شوائب Sb. ويلاحظ أيضًا أن Sb يقدم انتقالًا طوريًا من anatase إلى rutile بعد غش محتويات Sb أعلى (4 و 6 بالوزن %). أظهرت دراسة المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) التوزيع المنتظم للحبوب ذات الطابع المسامي.

الكلمات الرئيسية: SEM ؛ XRD ؛ طبقة رقيقة ؛ المبخر ؛ Sb مخدر بـ TiO₂



Dédicace

*C'est avec une grande joie est un immense plaisir que je
dédie ce modeste travail qui est le fruit de plusieurs années
d'étude aux être les plus chers :*

*Mes très chers parents pour leurs amours, soutiens et
énormes sacrifices que dieu les protégés :*

Mon mari : Ghani

Et mes enfants : Hala , Nourhane et Narimene

Ma chère sœur : Samiha

Ma chère famille abidat du plus grand au plus petit

*Mes enseignants et professeurs tout au long de mes
études sur tout Mon encadreur monsieur*

HAFS ALI

Remerciements

Un très grand merci à mon dieu **ALLAH** qui est toujours présent avec moi dans les moments faciles et difficiles de la vie, et ma donnée la volonté, la santé, la force et la patience pour l'accomplissement de ce travail.

Par ces quelques lignes, je tiens à remercier toutes les personnes qui ont participé de près et de loin au bon déroulement de cette mémoire, en espérant avoir oublié personne...

Je tiens avant tout à remercier du fond du cœur Dr. **HAFS Ali**, Maître de Conférences grade A à l'université d'EL TARF, pour m'avoir proposée le thème de master et pour m'avoir dirigée ce mémoire.

Je voudrais également le remercier pour ses conseils, la pleine confiance, le temps et la patience qu'elle m'a accordée. Il est impossible de résumer ici toutes les raisons de mes remerciements, mais je voudrais souligner, l'excellence des conditions de travail et mon admiration pour ses qualités humaines.

Mes remerciements s'adressent également à Dr. **KHLIFATI FATIMA** Maître de Conférences grade B à l'université d'EL TARF, qui m'a fait l'honneur de présider jury de ce mémoire.

Je tiens à remercier vivement Dr. **LAMROUS DONIAZED**, Maître de Conférences grade B à l'université d'EL TARF, pour avoir accepté de faire partie du jury, qu'elle trouve ici l'expression de mon profond respect.

Enfin, je voudrais remercier ma famille et surtout mes parents pour leur soutien moral et financier durant ces années d'étude. Que ce travail rend hommage à leur dévouement et à leur affection.

-Liste des figures -

Chapitre I : Généralités sur le TiO₂

Figure I.1: Gap d'énergie d'un OTC pour exciter les électrons du niveau donneur vers la BC (type-n) ou de la BV vers le niveau accepteur (type-p)	7
Figure I.2: Illustration de quelques applications des TCO.....	9
Figure I.3: Espèces minérales formée d'oxyde de titane : (a) anatase ; (b) rutile ; (c) brookite.....	10
Figure I.4: (a) L'octaèdre de rutile (b) Structure de la phase rutile de TiO ₂	11
Figure I.5: (a) La structure cristalline de l'anatase, (b) l'octaèdre de l'anatase	12
Figure I.6: (a) La structure cristalline de brookite, (b) L'octaèdre de brookite.....	13
Figure I.7: Diagramme de phase Ti-O.....	15
Figure I.8 : Représentation des principales réactions clés se produisant dans une cellule à colorant dite de Grätzel	17
Figure I.9 : Schéma fonctionnel d'un capteur de gaz	18
Figure I.10 : Schéma synoptique du processus de photocatalyse sur une particule de TiO ₂	19
Figure I.11 : Méthodes générales de préparation des couches minces dioxyde de titane.	20
Figure I.12 : Schéma de la technique de pulvérisation cathodique.....	21
Figure I.13 : Principe de l'évaporation thermique.....	22
Figure I.14 : Diagramme schématique d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse.....	23

Chapitre II : Procédure expérimentale

Figure II.1: Bain nettoyeur à ultrasons.....	27
Figure II. 2 : Appareillage utilisé pour l'élaboration des couches minces de TiO ₂ par voie physique : a) Evaporateur MECA 2000, b) Porte substrat, c) intérieur de la chambre de dépôt.....	29

Figure II.3 : Diffractomètre Bruker D8 Advance.....	30
Figure II.4. Diffraction des rayons X selon la loi de Bragg.....	31
Figure II. 5. Microscopie électronique à balayage MEB de type Quanta 250– FEI équipé d’un détecteur de spectroscopie à dispersion d’énergie (EDS).....	34
Figure II. 6 : Les signaux résultants de l’interaction du faisceau primaire-surface de l’échantillon.....	35
Figure II. 7. (a) électron secondaire, (b) électron rétrodiffusé, (c) rayon X.....	36

Chapitre III : Résultats et Discussions

Figure III. 1 : Spectres de diffraction des rayons X de couches minces de TiO ₂ pur et dopés au Sb.....	40
Figure III. 2 : Spectres de diffraction des rayons X de couches minces de TiO ₂ pur et dopés au Sb	41
Figure III. 3 : Les affinements de Rietveld du spectre de diffraction des rayons X de la couche mince de TiO ₂ pur.....	41
Figure III. 4 : Les affinements de Rietveld du spectre de diffraction des rayons X de la couche mince de TiO ₂ dopé avec une teneur en Sb de 2 wt.%.....	42
Figure III. 5 : Les affinements de Rietveld du spectre de diffraction des rayons X de la couche mince de TiO ₂ dopé avec une teneur en Sb de 4 wt.%.....	42
Figure III. 6 : Les affinements de Rietveld du spectre de diffraction des rayons X de la couche mince de TiO ₂ dopé avec une teneur en Sb de 6 wt.%.....	43
Figure III.7 : Evolution du paramètre cristallin du TiO ₂ en fonction de teneur en Sb (wt.%)......	44
Figure III. 8 : Variation de la taille moyenne des cristallites, <D> et du taux moyens de microdéformations, $\langle\sigma^2\rangle^{1/2}$, de TiO ₂ pur et dopés au Sb.....	45
Figure III. 9 : Images MEB de (a) TiO ₂ pur, (b) 2 wt.% (c) 4 wt.% et (e) 6 wt.% Films deTiO ₂ dopés au Sb.....	46
Figure III. 10 : Spectres EDX de (a) TiO ₂ pur, (b) 2 wt.% (c) 4 wt.% et (e) 6 wt.% Films de TiO ₂ dopés au Sb.....	47

Liste des tableaux

Tableau I.1: Schéma de l'enchaînement de l'octaèdre TiO_2 de chacune des trois variétés cristallines courantes de TiO_2 : Anatase ; Rutile et Brookite.	14
Tableau III.1: Les paramètres cristallins de TiO_2 non dopé et dopés.....	43
Tableau III.2 : Paramètres microstructuraux des couches minces de TiO_2 non dopée et dopées au Sb.....	45

Liste des symboles

TiO₂ : dioxyde de titane

OTC : oxydes transparents et conducteurs

BC : bande de conduction

BV : bande de valence

CVD : Dépôt chimique en phase vapeur

σ : La conductivité

$\langle D \rangle$: Taille moyenne des grains

$\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$: Microdéformations,

<u>SOMMAIRE</u>	
Introduction générale	01
<u>Chapitre I : Généralités sur le TiO₂</u>	04
Introduction	05
I.1. Les oxydes transparents conducteurs (OTC)	05
I.1.1. Définition d'un OTC	05
I.1.2. Propriétés des oxydes transparents conducteurs (OTC)	07
I.1.2.1. Propriétés électriques des TCO	07
I.1.2.2. Propriétés optiques des OTC	08
I.1.3. Différents types des défauts dans les oxydes transparents conducteurs (TCO)	08
I.1.4. Classification des oxydes transparents conducteurs	09
I.1.5. Applications des oxydes transparents conducteurs	09
I.2. Le dioxyde de titane	10
I.2.1. Définition	10
I.2.2. Propriétés structurales du dioxyde de titane	11
I.2.2.1. La structure rutile	11
I.2.2.2. La structure anatase	12
I.2.2.3. La structure brookite	13
I.2.3. Diagramme de phase Ti-O	14
I.2.4. Le dopage de dioxyde de titane	16
I.2.5. Les applications du dioxyde de titane	16
I.2.5.1. Applications photovoltaïques	16
I.2.5.2. Applications comme capteurs de gaz	18
I.2.5.3. Photocatalyseur	19
I.2.6. Méthodes d'élaboration des TiO₂	20
I.2.6.1. Dépôt physique en phase vapeur (PVD)	20
a) Pulvérisation cathodique	21
b) Evaporation sous vide	21
I.2.6.1. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	22
a) Le procédé Sol-gel	22
b) Méthode de spray pyrolyse	23
c) I.3. Conclusion du chapitre	23
<u>Chapitre II: Procédure expérimentale</u>	25
Introduction	26
II.1 Techniques d'élaboration	26
II. 1. 1. Préparation des substrats	26
II. 1. 1.1. Choix du substrat de dépôt	26
II. 1. 1.2. Nettoyage des substrats	27
II. 1. 2. Elaboration de couches mince de TiO₂ par évaporation	28
II. 1. 2. 1. Equipement expérimental	28
II.2. Les techniques de caractérisation	30
II.2.1 Etude structurale par diffractomètre des rayons X (DRX)	30
II. 2. 1.1. Principe de diffraction des rayons X	31
II. 2.1.2. Affinement des spectres de diffraction X	32
II.2.2 Microscope électrique à balayage (MEB)	33

II.2.2.1. Etude microstructurale par microscope électronique à balayage	33
II.2.2.2. Principe de fonctionnement	34
II.2.2.3. Types d'interactions électron-matière	35
II.2.2.3.1. Les électrons secondaires	35
II.2.2.3.2. Les électrons rétrodiffusés	36
II.2.2.3.2. Les rayons X	36
II.3 Conclusion du chapitre	37
Chapitre III :Résultats et Discussions	38
Introduction	39
III .1. Etude structurale par diffraction des rayons-X	39
III .1.2. Paramètres cristallins	43
III.1.3. Etude microstructurales	44
III.2. Etude de la morphologie et analyse par EDX	46
III.3. Conclusion du chapitre	48
Conclusion générale	49
Références	51



Introduction générale

Introduction générale

Grace à la nanoscience, une nouvelle génération de matériaux a émergé ; celle des « nanomatériaux » ayant des propriétés physiques très intéressantes. La maîtrise de ces nanomatériaux a donné naissance à la nanotechnologie.

Les couches minces font partie de cette nouvelle génération de matériaux, auxquels de nouvelles propriétés sont associées. Les applications des couches minces dans le domaine technologique sont diverses et variées telles que dans les revêtements de composants électroniques et dans les cellules photovoltaïques [1].

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

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

Il existe de nombreuses techniques de dépôt de couches minces qui sont réparties en méthodes physiques (évaporation thermique sous-vide, ablation laser, MBE, pulvérisation cathodique) et en méthodes chimiques (spray pyrolyse, CVD, sol-gel). Parmi ces techniques, le procédé d'évaporation thermique sous-vide se distingue par sa simplicité, son faible coût, sa capacité de dépôt de couches sur de petites ou de larges surfaces ; ainsi que la production de formes diverses sur tout type de substrats. Paradoxalement, on a constaté qu'il existe très peu d'études sur le dépôt de couches minces de TiO_2 par le procédé d'évaporation thermique.

L'objectif de ce travail est d'étudier l'effet du dopage des films minces d'oxyde de titane (TiO_2) par l'antimoine (Sb) sur les propriétés structurales, microstructurale et morphologiques.

Cette mémoire est organisée de la façon suivante :

- Le premier chapitre consacre la plus grande partie à des généralités sur l'oxyde de titane. Sa structure cristalline et ses principales propriétés : optiques, électroniques et catalytiques, seront décrites ainsi que ses diverses applications.
- Le deuxième chapitre concerne la présentation des méthodes d'élaboration des dépôts et de caractérisation utilisées dans ce travail. Ce chapitre comprend une description détaillée sur le procédé d'évaporation thermique sous-vide, et aussi sur les techniques de caractérisation utilisées dans ce travail, dont la diffraction des rayons x et microscopie électronique à balayage MEB.
- Quant au troisième chapitre, lui est réservé aux résultats obtenus par les différentes techniques ainsi que leurs discussions.

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



Chapitre I

Généralités sur le TiO₂

Chapitre I

Généralités sur le TiO₂

Introduction

Le dioxyde de titane (TiO₂) est l'un des oxydes transparents et conducteurs (OTC) qu'a fait l'objet de nombreuses et profondes recherches et cela est dû à ses propriétés chimiques et physiques (conductivité électrique, la photosensibilité, l'activité photocatalytique et la stabilité chimique dans les milieux acides et aqueux). De ce fait, le TiO₂ a une large gamme d'applications dans divers domaines technologiques, tels que les cellules solaires, les capteurs chimiques, les cellules photo électrochimiques, les dispositifs de photocatalyse et électroniques [1].

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

I.1. Les oxydes transparents conducteurs (OTC)

Les semi-conducteurs transparents sont des oxydes qui, en plus d'être transparents, peuvent devenir conducteurs (de type n) s'ils possèdent un excès d'électrons dans leur réseau. Cet excès d'électrons peut être créé soit par des défauts de structure induisant à un déséquilibre dans la stœchiométrie de l'oxyde, soit par un dopage approprié. On appelle ces oxydes des Oxydes Transparents Conducteurs (OTC) ou Transparent Conductive Oxide (TCO) [2].

I.1.1. Définition d'un OTC

Un TCO est défini par une forte conductivité électrique combinée avec une faible absorption dans le visible. En général, ces deux caractéristiques sont liées à l'épaisseur de la couche déposée. Par exemple, elles dépendent de la taille des grains qui usuellement croit avec l'épaisseur du film. Les TCO les plus connus sont les oxydes d'indium, de cadmium, d'étain, de zinc et de gallium. Couramment, les oxydes sont dopés par un métal. Cependant ce dopant métallique n'est actif que lorsqu'il se substitue au métal primaire. La bande de conduction est

alors fortement perturbée par chaque atome dopant, la diffusion des électrons de conduction est alors accrue et la mobilité et en conséquence la conduction chute. C'est pourquoi certains oxydes sont dopés avec du fluor, qui lorsqu'il se substitue à l'oxygène engendre une perturbation de la bande de valence ce qui minimise la diffusion des électrons de conduction [3].

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

Un matériau OTC est un semi-conducteur dégénéré à large gap supérieurs à 3.1 eV, qui est à la fois transparent dans le domaine visible et conducteur grâce à sa concentration de porteurs libres relativement élevée. Dans ce cas, les photons du spectre visible avec des énergies entre 2 eV et 3.1 eV [400 nm- 620 nm] ne peuvent pas exciter les électrons de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC) (figure I.1), d'où ils sont transmis à travers le semi-conducteur. La conduction des OTC est reliée à des niveaux d'énergie d'impuretés, qui résultent soit des défauts dans le matériau soit du dopage extrinsèque, situé proche de la BC (donneur d'électrons) pour un OTC de type-n ou de la BV (accepteur d'électrons) pour un OTC de type-p. Ainsi, un photon peut avoir suffisamment d'énergie pour exciter les électrons du niveau donneur vers la BC ou de la BV vers un niveau accepteur [5].

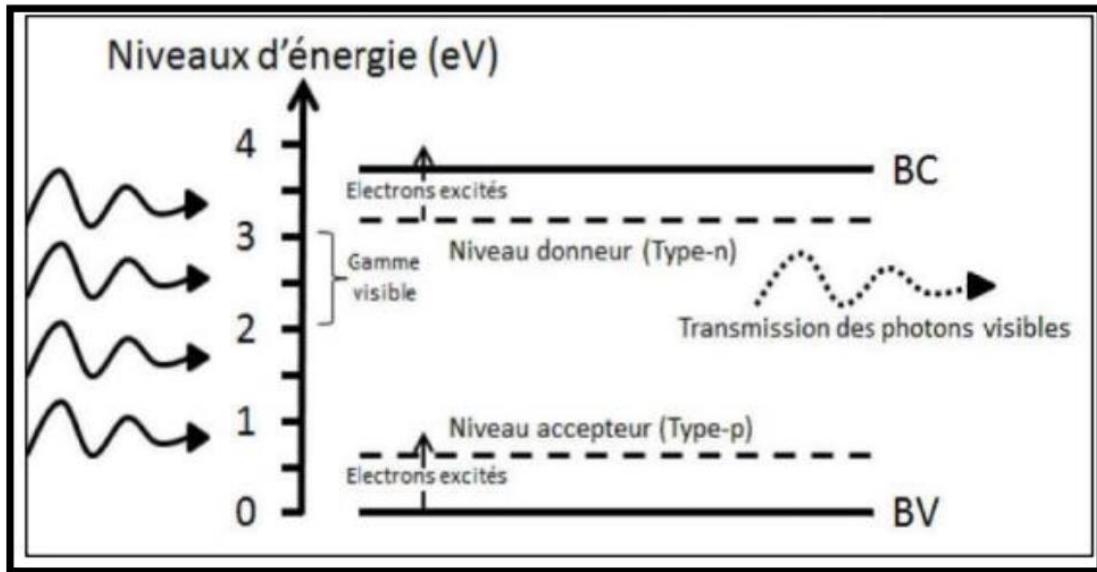


Figure I.1: Gap d'énergie d'un OTC pour exciter les électrons du niveau donneur vers la BC (type-n) ou de la BV vers le niveau accepteur (type-p) [5].

I.1.2. Propriétés des oxydes transparents conducteurs (OTC)

Historiquement, la première coexistence d'une conductivité électrique et d'une transparence optique dans le visible a été observée en 1957 sur des couches minces d'oxydes de cadmium CdO [6]. Cependant, les avancés dans le domaine des oxydes transparents et conducteurs ont seulement émergé dans les années 40. En 1956, Thelen et al [4] démontrent cette bivalence de l'oxyde d'indium. Après des années de recherche, le dopage à l'étain de cet oxyde a permis les propriétés connues de l'ITO d'aujourd'hui. Donc en général, un TCO doit présenter trois qualités importantes : haute transparence optique, une bonne conductivité électrique et la durabilité mécanique, y compris la flexibilité.

Ces propriétés ne dépendent pas seulement de sa composition chimique, mais aussi et surtout de la méthode utilisée pour sa préparation [4].

I.1.2.1. Propriétés électriques des TCO

La physique des semi-conducteurs à large gap décrit les propriétés électriques des TCO comme suit:

- **La conductivité σ** , s'exprimant en $S.cm^{-1}$ est le produit de la densité de porteurs de charge N (cm^{-3}), de la mobilité de porteurs de charge μ ($cm^2.V^{-1}s^{-1}$) et de la charge électrique élémentaire de l'électron q (C) (équation I.1) [7].

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = N \cdot q \cdot \mu \quad (\text{pour un semiconducteur type N}) \quad (\text{I.1})$$

- **La résistivité ρ** , est définie comme étant l'inverse de la conductivité, s'exprime en ($\Omega \cdot \text{cm}$). Une propriété de surface importante dans le domaine des TCO est la résistance carrée $R^2(\Omega)$, définie comme le rapport entre la résistivité ρ et l'épaisseur d de la couche suivant la relation : [7].

$$R^2 = \rho / d \quad (\text{I.2})$$

La conductivité des TCO est due soit à la présence de défauts de structure induisant une non-stœchiométrie de l'oxyde soit à un dopage approprié. Le dopage permet d'augmenter la densité de porteurs libres de façon à placer le niveau de Fermi très proche de la bande de conduction, voire à l'intérieur de celle-ci pour les TCO fortement dopés. Ceci implique que la bande de conduction soit remplie en partie d'électrons à température ambiante, rendant ainsi les TCO conducteurs [8].

Une autre façon d'augmenter la conductivité est d'accroître la mobilité des Porteurs. Toutefois, la mobilité est intrinsèquement dépendante des mécanismes de diffusion et ne peut être par conséquent contrôlée directement. En général, ces mécanismes limitent la mobilité quand la concentration des porteurs augmente. La mobilité est donc un paramètre important influençant la conductivité [9].

I.1.2.2. Propriétés optiques des OTC

Les propriétés optiques des matériaux sont régies par trois phénomènes essentiels que sont la transmission T (Transmittance ou facteur de transmission), la réflexion R (Réflectance ou facteur de réflexion) et l'absorption A (absorbance ou facteur d'absorption) [7].

I.1.3. Différents types des défauts dans les oxydes transparents conducteurs (TCO)

Les défauts présents dans les TCO dépendent de la méthode de croissance et des conditions d'élaboration de ce matériau. On pourra énumérer les défauts suivants :

- 1/ Défauts ponctuels (interstitiels, lacunes, atomes étrangers).
- 2/ Défauts linéaires (dislocations et sous-joints de grains).
- 3/ Défauts plans (macles, joints de grains).

Il existe d'autres types de défauts d'ordre thermique (Phonon) ou électrique (électrons, trou) [9].

I.1.4. Classification des oxydes transparents conducteurs

Selon la polarité des porteurs de charge on distingue deux types de TCO. Les TCO sont de type n si les porteurs de charge sont des électrons et si les porteurs de charge sont des trous, les TCO sont dites de type p.

I.1.5. Applications des oxydes transparents conducteurs

Les TCO de type n sont déjà utilisés dans un large variété d'applications, telles que les cellules solaires, les capteurs de gaz, l'isolation des fenêtres et l'isolation thermique des lampes, la production de couches chauffante de protection de pare-brise du véhicule contre le gel et le brouillard [10], les écrans tactiles, les vitrages « intelligents » ou toutes autres applications optoélectroniques (figure I.2).

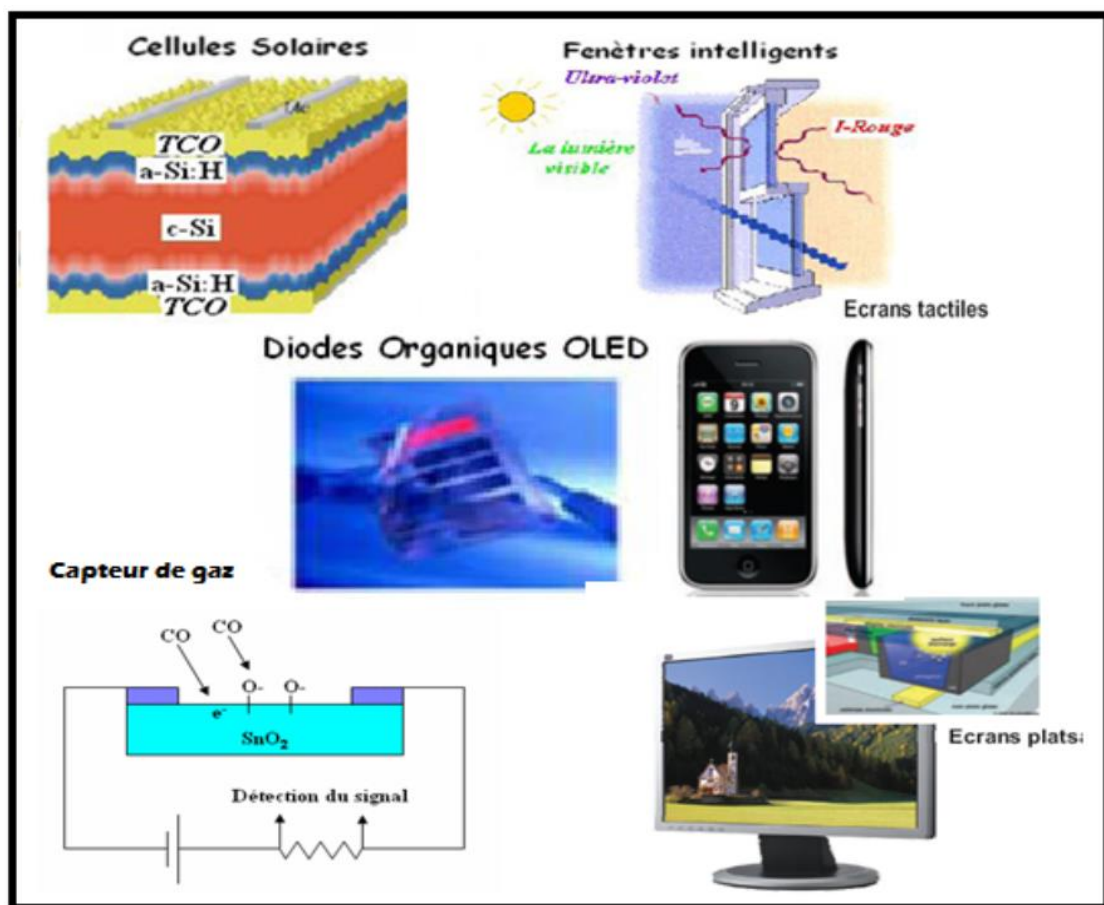


Figure I.2: Illustration de quelques applications des TCO

I.2. Le dioxyde de titane

I.2.1. Définition

Le titane a été découvert en 1791, en Angleterre, par William Gregor qui a identifié ce nouvel élément dans le minéral d'ilménite FeTiO_3 . Quatre ans plus tard, le chimiste allemand Martin Heinrich Klaproth redécouvrit cet élément dans le minerai rutile, et lui a donné le nom de titane. Le titane propre de ce minéral ne peut pas être extrait et se trouve uniquement dans des corps composés comme le dioxyde de titane (figure I.3) [11].

Le dioxyde de titane représente un marché mondial d'environ 4,5 millions de tonnes par an. C'est, en particulier, le pigment blanc le plus utilisé en raison de son indice de réfraction élevé. Le marché se divise en trois gros secteurs qui sont les pigments de peinture de l'ordre de 60%, les charges de plastique 20% et de papier 20% [12]. A côté de ces tonnages très importants, à faibles marges, il existe des applications à forte valeur ajoutée dont le tonnage ne représente que quelques pour cents. En effet, le dioxyde de titane est un matériau bon marché, chimiquement stable et non toxique. Il est très largement utilisé dans de nombreux domaines de haute technologie du fait de ses propriétés remarquables. Grâce à son coefficient de réfraction élevé, il est utilisé dans l'industrie photovoltaïque ou comme pigment pour le papier glacé. Sa constante diélectrique élevée en a fait un candidat potentiel pour le remplacement de SiO_2 dans les dispositifs MOSFET.

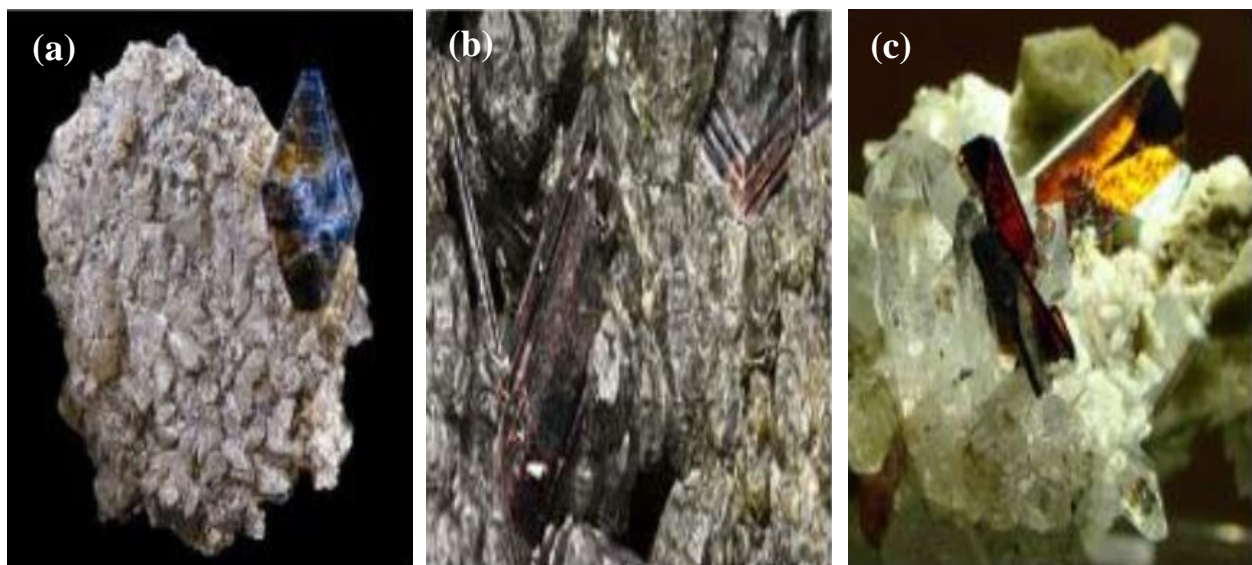


Figure I.3: Espèces minérales formées d'oxyde de titane : (a) anatase ; (b) rutile ; (c) brookite.

I.2.2. Propriétés structurales du dioxyde de titane

Le dioxyde de titane (TiO_2) existe sous plusieurs formes dont trois principales sont le rutile (R- TiO_2), l'anatase (A- TiO_2) et la brookite (B- TiO_2). Néanmoins, dans les conditions de pression et de température particulières, quatre autres formes (columbite, baddeleyite, pyrite et fluorite) ont été observées [13]. Parmi ces formes cristallines, les trois premières sont les plus courantes, surtout l'anatase et le rutile pour lesquelles un grand nombre de travaux.

I.2.2.1. La structure rutile

La structure la plus stable du dioxyde de titane est le rutile, la maille élémentaire de la phase est de symétrie tétragonale où chaque atome de titane est au centre d'un l'enchaînement de ces octaèdres se fait soit par des arrêtes soit par des sommets (figure I.4.a). Les atomes d'oxygène sont, quant à eux, tous liés à trois atomes de titane (deux liaisons courtes et une liaison longue) (figure I.4.b) octaèdre légèrement distordu d'atomes d'oxygène avec quatre liaisons équatoriales Ti-O courtes (1,945 Å) et deux liaisons apicales plus longues (1,979 Å) [14]. C'est la forme la plus dense du dioxyde de titane, stable à hautes températures et hautes pressions. Dans sa forme stœchiométrique, le réseau de Bravais est tétragonal et contient six atomes par maille. Ses paramètres cristallins sont $a = b = 0,4594$ Å et $c = 0,29581$ Å paramètre interne $x = 0,305$ et $c / a = 0,644$ [15]. C'est la forme la plus dense du dioxyde de titane, stable à hautes températures et hautes pressions. Le TiO_2 rutile est isolant avec une bande interdite d'environ 3.02 eV.

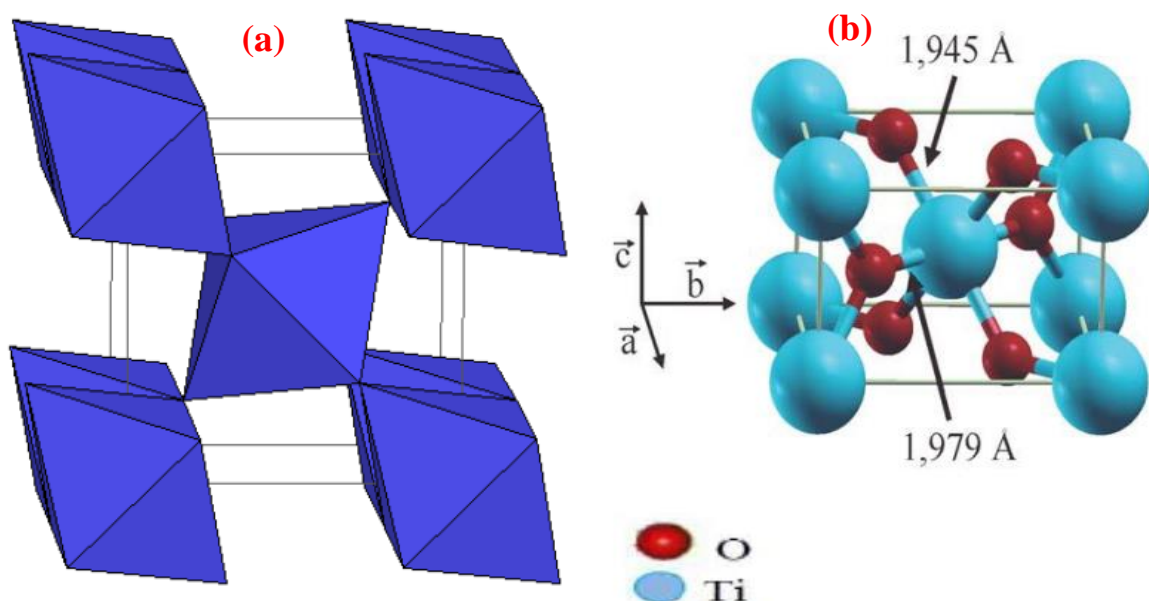


Figure I.4: (a) L'octaèdre de rutile [16] (b) Structure de la phase rutile de TiO_2 [17]

I.2.2.2. 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 (figure I.5.a) [18]. Les distances interatomiques dans le cristal sont très légèrement raccourcies par rapport toujours au rutile : quatre liaisons quasi équatoriales courtes (1,933 Å) et deux liaisons apicales longues (1,978 Å) pour chaque atome de titane. Les atomes d'oxygène sont trivalents avec deux liaisons courtes et une liaison longue.

Les paramètres cristallins de l'anatase mesurés par diffraction de neutrons à 15 °K sont les suivants : $a = b = 3,782 \text{ \AA}$, $c = 9,502 \text{ \AA}$, $c / a = 2,512$ et densité de 3,82 à 3,97 [19, 20], L'anatase est également un isolant avec une bande interdite d'environ 3,23 eV [21,22]. 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 automatiquement en rutile à une température d'environ 820°C [23]. Les octaèdres sont peu distordus dans le cas du rutile et le maximum de déformation est atteint dans le cas de l'anatase. Les octaèdres de l'anatase présentent néanmoins une symétrie plus élevée que ceux de la brookite (figure I.5.b) [17]. La structure anatase a aussi été étudiée pour ses propriétés catalytiques et son utilisation en optoélectronique. De nombreuses études sont également menées sur ces phases pour leurs applications en photocatalyse [24].

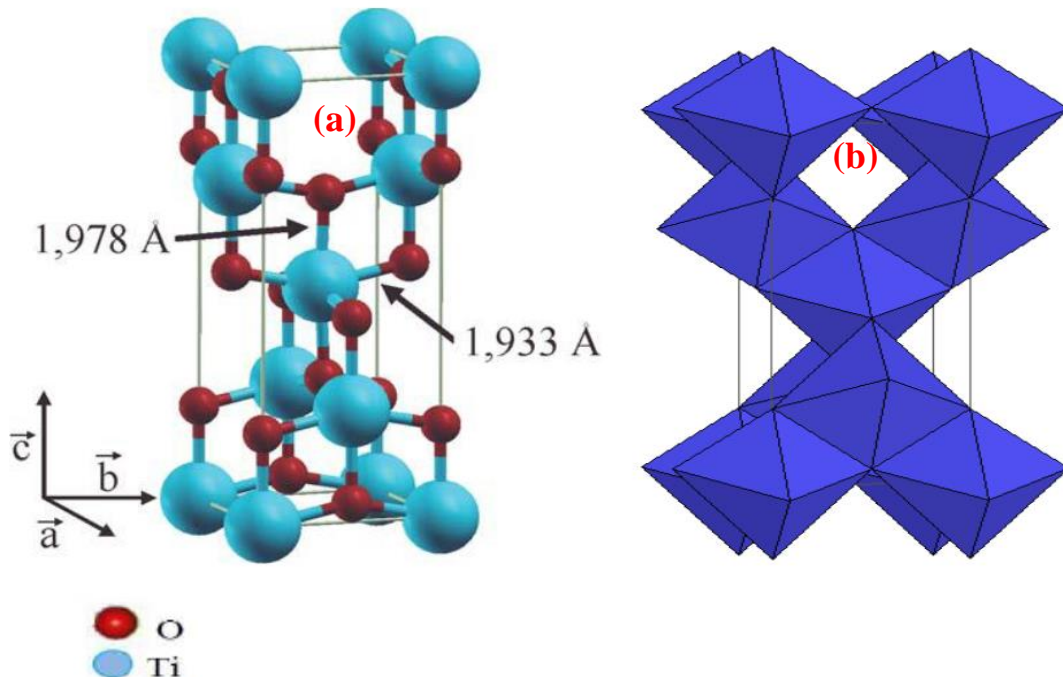


Figure I.5: (a) La structure cristalline de l'anatase [17], (b) l'octaèdre de l'anatase [16].

I.2.2.3. La structure brookite

La troisième forme cristalline métastable du TiO_2 est la brookite de la structure Orthorhombique avec une structure plus complexe [25] (figure I.6.a), ses paramètres de maille sont : $a = 0,546 \text{ nm}$; $b = 0,918 \text{ nm}$; $c = 0,514 \text{ nm}$. Bien que les distances soient similaires aux autres structures, elle se forme à des températures plus basses que celle du rutile, environ $800 \text{ }^\circ\text{C}$, la brookite se transforme en rutile.

Parmi les phases de TiO_2 les structures de l'anatase et le rutile ont été obtenues en utilisant différentes méthodes et leurs propriétés ont été largement étudiées, mais les travaux concernant la préparation de brookite pur et l'étude de ses propriétés sont limités [26,27]. La brookite et le rutile montrent presque les mêmes propriétés, telles que : la dureté et la densité ; jusqu'à l'année 2002, cette phase n'est pas largement étudiée [28]. De plus, à l'heure actuelle cette phase présente peu d'intérêt aux yeux de la communauté scientifique.

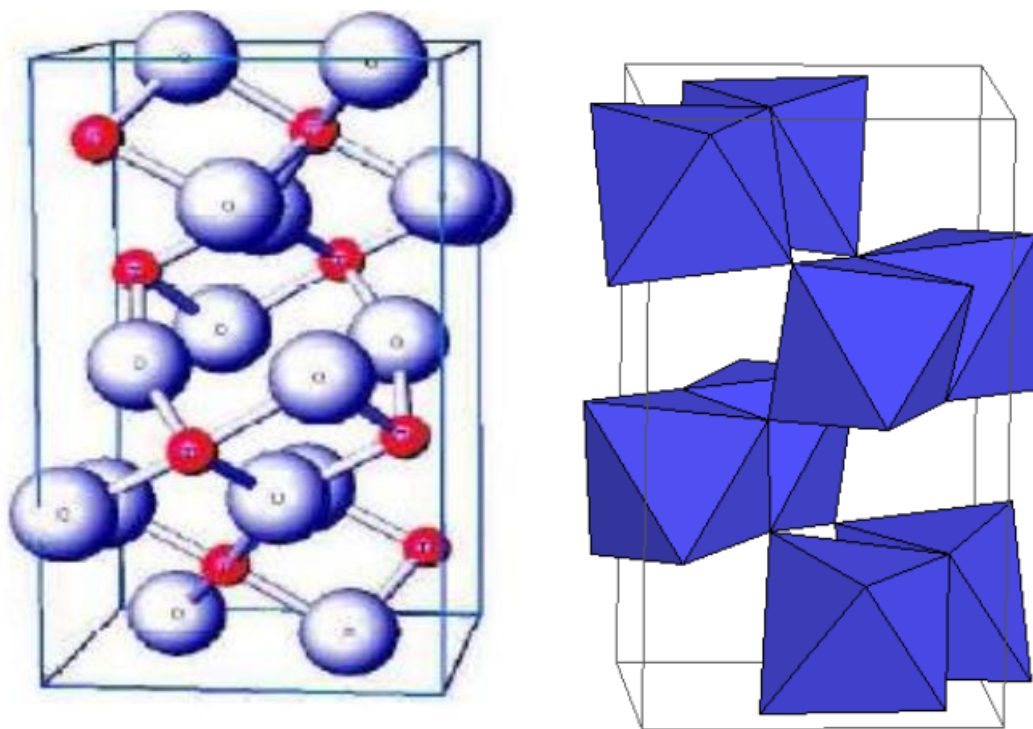
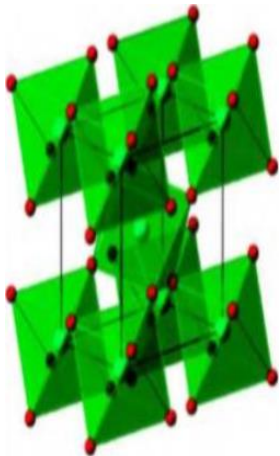
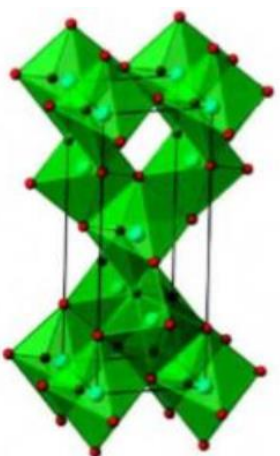
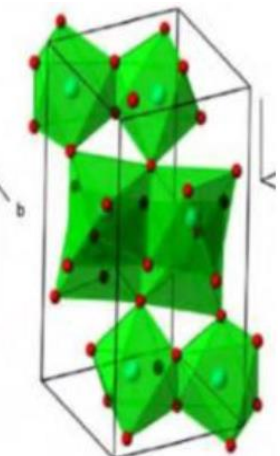


Figure I.6: (a) La structure cristalline de brookite, (b) L'octaèdre de brookite [16].

Les principales caractéristiques cristallographiques des phases communes du dioxyde de titane sont réunies dans le tableau suivant :

Tableau I.1: Schéma de l'enchaînement de l'octaèdre TiO_2 de chacune des trois variétés cristallines courantes de TiO_2 : Anatase ; Rutile et Brookite.

Structure	Rutile	Anatase	Brookite
Système cristallin	Quadratique	Quadratique	Orthorhombique
Nombre de TiO_2 par maille	2	4	8
Paramètre de maille (Å)	a=b=0.594 c=0.29581	a=b=3.782 c=9.502	a=5.46 b=9.18 c=5.14
Masse volumique ($g.cm^{-1}$)	4.24	3.89	4.12
Densité	4240	3830	4170
Enchaînement d'octaèdres O²⁻:Rouge Ti⁴⁺ : bleu			

I.2.3. Diagramme de phase Ti-O

La figure I.7 présente le diagramme d'équilibre Ti-O calculé sous 1 bar de pression d'oxygène par Waldner et al. [29] :

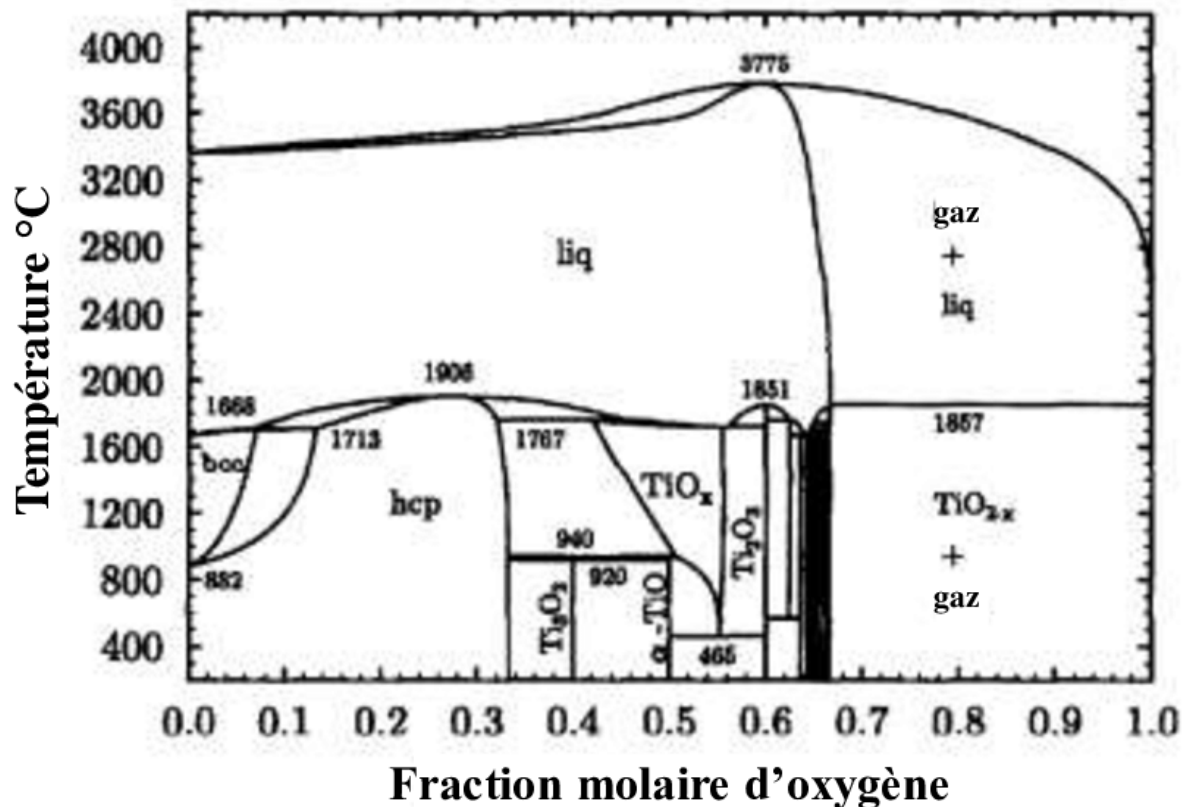


Figure I.7: Diagramme de phase Ti-O

Ce diagramme montre un grand nombre de composés pouvant être formés par insertion d'oxygène dans le titane en fonction de la température. Il est à remarquer que la dissolution d'oxygène est forte dans la phase α en comparaison avec la phase β (ceci est expliqué auparavant). Ceci laisse supposer un changement de comportement en oxydation haute température à la température de transition transus β . Les limites de solubilité d'oxygène sont d'environ 0,33 en fraction molaire dans α -Ti et d'environ 0,08 en fraction molaire dans β -Ti, proportions confirmées par Unnam et al. [30] et Ebrahimi et al. [31]. Selon Deschamps et al. [32], à partir d'une teneur en oxygène de 15 % at, les phases formées deviennent fragiles. Il est aussi à noter la complexité des phases formées avec l'augmentation du % d'oxygène avant d'obtenir du rutile stable. La zone comprise entre 0,33 et 0,66 en fraction molaire montre un grand nombre de sous oxydes plus communément appelés phases de Magnelli, celles-ci sont décrites par Waldner et al. [29].

I.2.4. Le dopage de dioxyde de titane

Le dioxyde de titane possède de très bonnes propriétés semi-conductrices, ce qui a engendré un engouement important de la part des scientifiques pour des applications en photocatalyse, s'inscrivant dans des thématiques environnementales de dépollution de

différents effluents liquides et gazeux [33]. Parmi les polymorphes du TiO₂, l'anatase est la phase la plus active photocatalytiquement [34]. Le dioxyde de titane employé notamment dans le domaine de l'environnement et de l'énergie (photocatalyse, production d'énergie, cosmétiques...), est limité quant à son utilisation dans le domaine visible. En effet, en raison de la valeur élevée de son band gap (3,2 eV), le dioxyde de titane n'absorbe que les longueurs d'onde situées dans le domaine UV (≤ 390 nm). La région 280-380 nm ne représente que 5 % de la quantité totale du rayonnement solaire, alors que la partie visible du spectre représente environ 50 % [35].

Dans le but de pallier à cette limitation majeure, de nombreuses méthodes ont été élaborées. Plusieurs études ont été consacrées au dopage et à leur influence sur les propriétés structurales des couches minces d'oxyde de titane obtenues par différentes méthodes. La modulation de ces propriétés ne dépend pas seulement du type de dopant, mais aussi de sa concentration, de sa distribution dans le réseau de TiO₂, de la technique etc...[17]. Le dopage avec les métaux de transition est l'une des plus importantes approches [36, 37], plusieurs travaux ont été réalisés sur différents métaux : Fer (III) [38, 39], Zirconium [40], Cérium [41], Manganèse, Chrome et Cobalt [42], Tungstène [43], Argent [44]. Ce type de dopage a montré à la fois des effets positifs et négatifs ; plusieurs auteurs rapportent que ce type de dopage cationique diminue le seuil énergétique du TiO₂ en réduisant la largeur de sa bande interdite [45], mais la majorité des travaux adhèrent avec le fait que ce dopage, augmente la recombinaison des charges (électrons et trous) [46].

I.2.5. Les applications du dioxyde de titane

I.2.5.1. Applications photovoltaïques

L'une des applications majeures du TiO₂ est son utilisation dans les cellules photovoltaïques comme accepteur d'électrons [47, 48]. Depuis les travaux de Grätzel en 1980, le domaine des cellules solaires à colorant (DSCs) a attiré un grand intérêt, résultant de leur faible prix de revient, la compatibilité avec l'environnement et la haute efficacité photovoltaïque en comparaison avec les cellules solaires de silicium [49].

L'absorption de la lumière ne se fait que par la monocouche de molécules de colorant adsorbé chimiquement à la surface du semi-conducteur. Après avoir été excité par l'absorption d'un photon de lumière, un colorant de propriétés bien choisies, généralement un complexe organique, peut transférer un électron au semi-conducteur (injection). Le champ régnant au sien

du matériau permet l'extraction de cet électron. La charge positive est transférée au colorant du médiateur (redox) présent dans la solution dont est remplie la cellule (interception) et est par son intermédiaire acheminée à la contre-électrode. Par ce dernier transfert d'électron, qui voit le médiateur retourner à l'état réduit, le circuit est bouclé figure (I.18) [49].

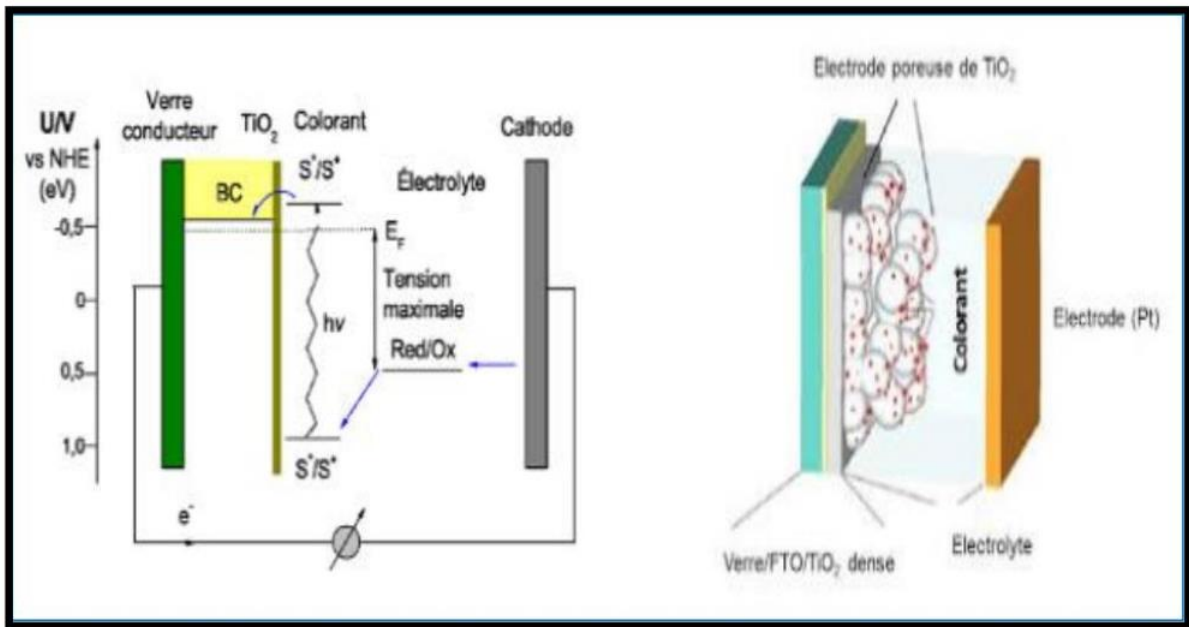


Figure I.8 : Représentation des principales réactions clés se produisant dans une cellule à colorant dite de Grätzel [50]

La phase anatase de TiO_2 , dont la structure nanocristalline, poreuse et la taille de grains la plus petite constitue la meilleure photo-électrode dans les matériaux DSCs, car cette structure possède une surface spécifique importante, ce qui permet d'adsorber une grande quantité du colorant [51].

I.2.5.2. Applications comme capteurs de gaz

La pollution de l'air est un des problèmes qui a besoin du développement de détecteur de gaz surtout dans les pays industriels. Au début des années 60, il y a la découverte des oxydes semi-conducteurs qui sont capables de détecter des gaz (figure I.9). Le dioxyde de titane est un des oxydes semi-conducteurs utilisés pour sa meilleure sensibilité au gaz comme le gaz d'hydrogène, GPL (Gaz de Pétrole Liquéfié) et Oxygène [52].

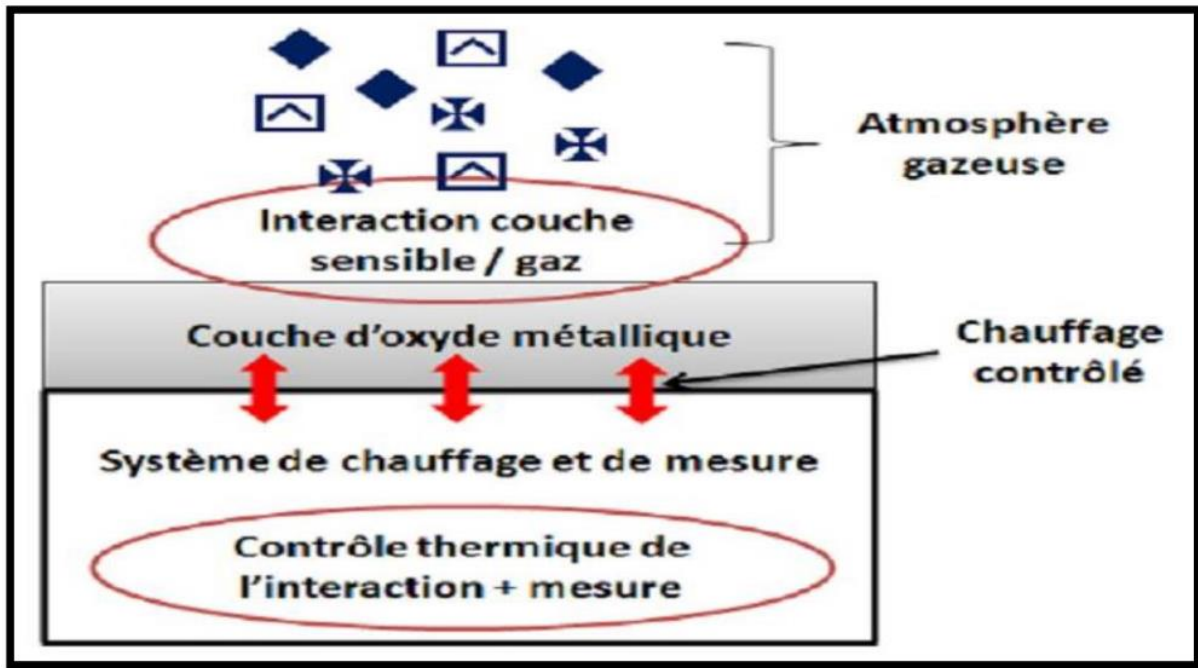


Figure I.9 : Schéma fonctionnel d'un capteur de gaz [53].

La réponse des capteurs dépend de deux facteurs, à savoir. La vitesse de réaction chimique à la surface des grains et la vitesse de diffusion des molécules de gaz à cette surface. À basse température, la réponse du capteur est limitée par la vitesse des réactions chimiques. À une température plus élevée, la réponse du capteur est limitée par la vitesse de diffusion des molécules de gaz à cette surface. À une température intermédiaire, les valeurs de vitesse de deux processus deviennent égales et la réponse du capteur atteint alors son maximum. Selon ce mécanisme, il existe une température spécifique pour chaque gaz à laquelle la réponse du capteur atteint sa valeur maximale [54].

I.2.5.3. Photocatalyseur

Le principe de photocatalyse repose sur un processus électronique qui se produit à la surface du catalyseur (TiO₂), il est schématisé d'une façon succincte dans la figure I.10.

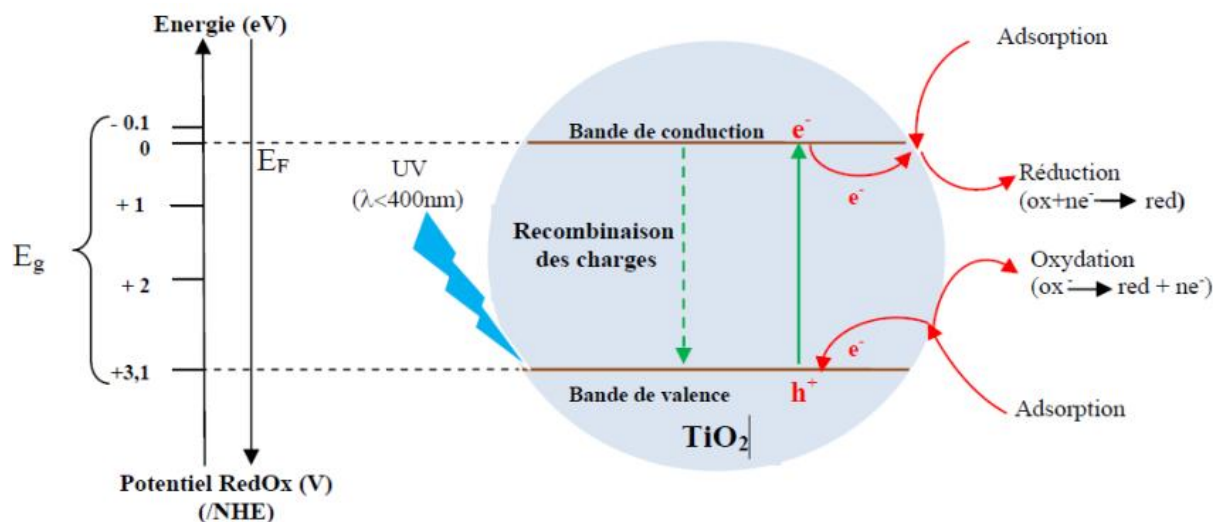
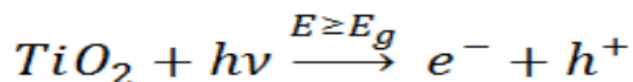


Figure I.10 : Schéma synoptique du processus de photocatalyse sur une particule de TiO₂ [55].

L'irradiation avec une énergie égale ou supérieure à la bande interdite (band-gap) du semiconducteur (TiO₂) a pour effet le passage d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction et cet état excité se traduit par la création de deux espèces très réactives, un électron sur la bande de conduction et un trou sur la bande de valence. Cette étape initiale est représentée par cette réaction :



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

- i) Recombinaison, en libérant leur énergie sous forme de chaleur et/ou lumière (photons).
- ii) Piégeage en surface ou en profondeur du semi-conducteur.
- iii) Réaction avec les accepteurs d'électrons et les donneurs d'électrons adsorbés en surface du catalyseur pour former par exemple des radicaux hydroxyles OH* [56].

Le dioxyde de titane (TiO₂) sous sa forme cristalline « anatase » est le photocatalyseur le plus utilisé dans les procédés photocatalytiques sous rayonnement ultraviolet [57 ,58]. Les UV adsorbés à la surface du TiO₂ nanométrique permettent d'oxyder l'eau en O₂ et H₂ (phénomène connu sous le nom d'effet Honda Fujishima, découvert en 1967 par Akira Fujishima [59]).

I.2.6. Méthodes d'élaboration des TiO₂

Les méthodes utilisées dans le processus de préparation des couches minces d'oxyde d'étain, se divisent en deux catégories principales : Physique ou Chimique (figure I.11)

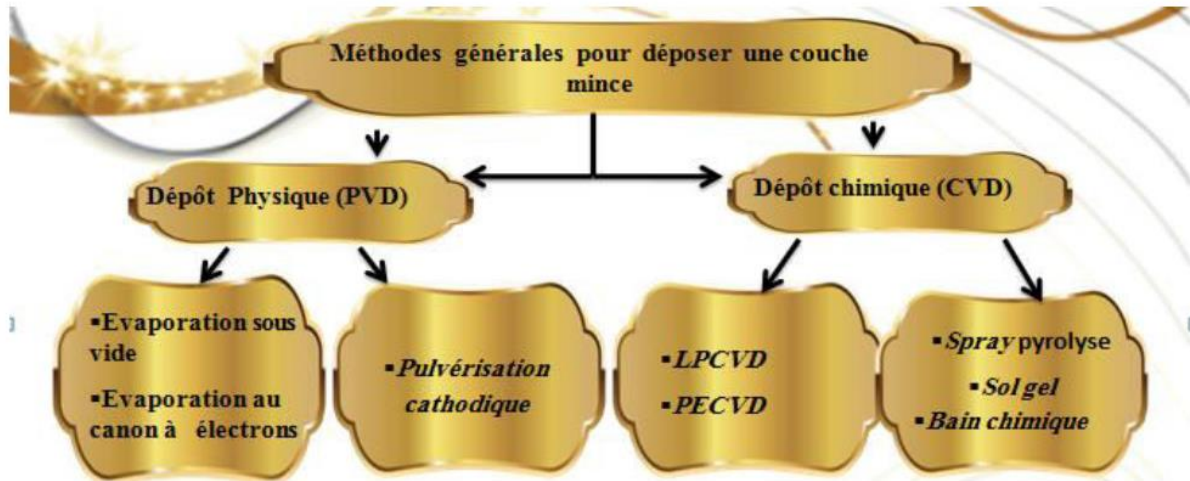


Figure I.11 : Méthodes générales de préparation des couches minces dioxyde de titane.

I.2.6.1. Dépôt physique en phase vapeur (PVD)

Les dépôts physiques en phase vapeur sont des systèmes de dépôt sous vide faisant intervenir un procédé de vaporisation d'une cible d'étain ou d'oxyde d'étain pour réaliser la croissance d'un film sur substrat. La pulvérisation peut être thermique, ionique, électronique, par laser ou par plasma. Ces techniques sont majoritairement utilisées pour la croissance de films et de nano-films.

a) Pulvérisation cathodique

Cette technique peut être utilisée pour le dépôt de matériaux conducteurs ou isolants. Le principe de base de la pulvérisation cathodique (voir figure I.12) consiste à bombarder une cible (cathode) par des ions (l'Argon par exemple), pour arracher les ions de la cible et à les envoyer se déposer sur le substrat qui joue le rôle d'anode, par d'un champ magnétique qui procure aux électrons des trajectoires hélicoïdales favorisant l'ionisation de l'Argon et permettant ainsi des dépôts à basse pression et avec des vitesses élevées.

Pour les dépôts d'isolants, l'accumulation de charges sur des cibles isolantes peut être évitée par l'utilisation d'une tension de polarisation alternative (pulvérisation RF ou RF Sputtering).

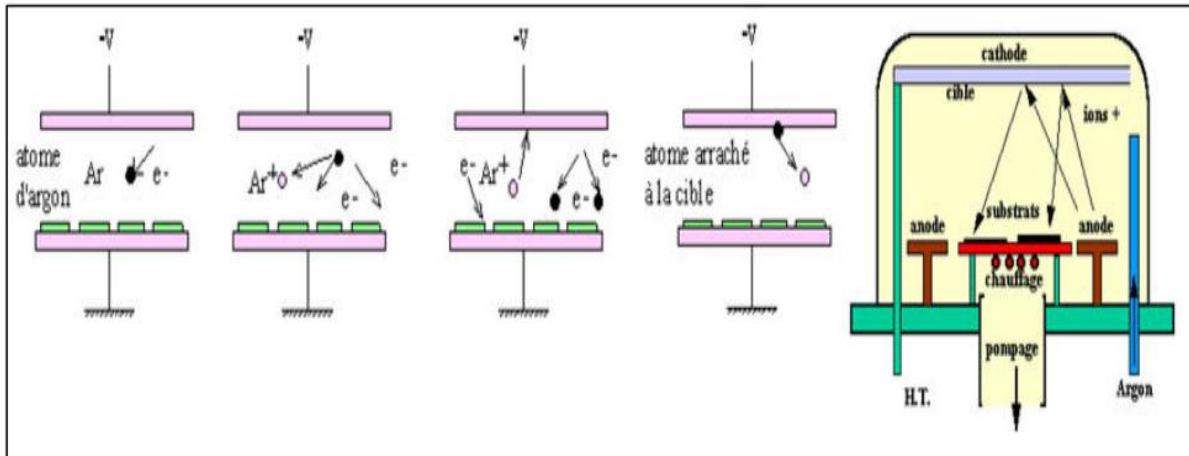


Figure I.12 : Schéma de la technique de pulvérisation cathodique.

b) Évaporation sous vide

Ce type d'évaporation pour élaborer les couches minces de Sn consiste simplement à chauffer par effet Joule des métaux qui, vaporisés, vont se déposer sur les substrats (figure I.13). La charge du matériau à déposer est placée dans une nacelle ou creuset, généralement fabriqué à base de matériaux réfractaires (tungstène, tantale, molybdène, ou en alumine), dans une chambre sous vide de l'ordre 10^{-6} à 10^{-7} torr. La vitesse de dépôt dépend de la température de la source.

Les inconvénients de cette technique se présentent comme suit :

- La difficulté d'atteindre de très hautes températures d'évaporation pour le dépôt des métaux réfractaires.
- Les contaminations dues aux chauffages des nacelles et des creusets [60,61].

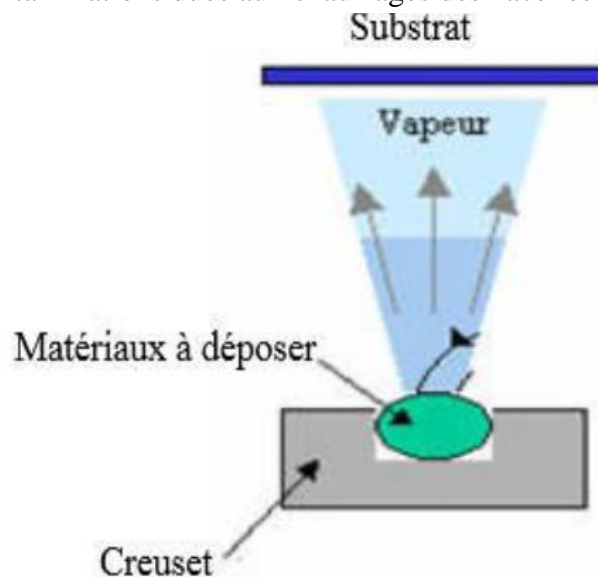


Figure I.13 : Principe de l'évaporation thermique.

I.2.6.1. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Les dépôts chimiques en phase vapeur permettent le développement de nombreuses structures de TiO₂ sur substrat, avec une très bonne composition chimique et structurale. Les paramètres utilisés lors du procédé, ainsi que le substrat lui-même sont déterminants pour la morphologie de la structure.

a) Le procédé Sol-gel

Le procédé Sol-Gel est l'une des voies chimiques de préparation des matériaux de type oxyde métallique tels que les céramiques et les verres.

Le procédé sol-gel a reçu une attention particulière en raison de sa simplicité de dépôt, facilité de contrôle des composants chimiques et de la préparation à faible coût pour obtenir des films minces de haute qualité. Il permet de fabriquer un matériau inorganique par des réactions chimiques simples et à une température proche de la température ambiante (20 à 150 °C).

b) Méthode de spray pyrolyse

Le spray pyrolyse est une technique de dépôt utilisée pour préparer les films minces et épais, les revêtements en céramique et les poudres. À la différence de beaucoup d'autres techniques de dépôt de film, l'intérêt d'une telle méthode est sa simplicité et son faible coût, ainsi qu'un bon contrôle des conditions de dépôt (température du substrat, concentration de la solution de départ...) [62,63] (figure I.14).

Le spray pyrolyse n'exige pas de substrats ou de produits chimiques de haute qualité. La méthode a été utilisée pour le dépôt des films denses et poreux, et pour la production de poudres. Même des dépôts multicouches peuvent être facilement préparés en utilisant cette technique [64].

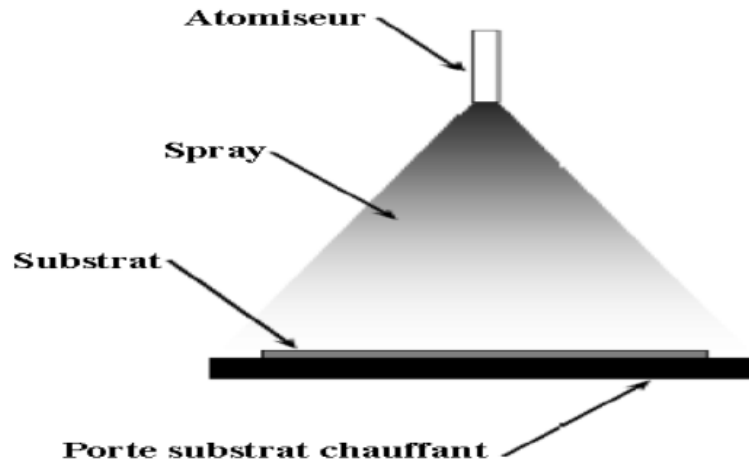


Figure I.14 : Diagramme schématique d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse.

Parmi les procédés utilisés pour fabriquer les couches minces de TiO₂ : la méthode sol-gel, on va donner plus d'importance et de détails parce que c'est la méthode qu'on va adopter pour élaborer nos échantillons.

Ce procédé présente plusieurs avantages : possibilité d'utiliser des précurseurs de grande pureté, facilité de dépôt sur des substrats de grandes surfaces et de forme complexe, et ce à des températures basses et pour un faible coût [66].

I.3. Conclusion du chapitre

Ce premier chapitre est essentiel puisqu'il pose le contexte scientifique de cette étude tout en définissant les informations nécessaires à la bonne compréhension de ce manuscrit notamment sur les propriétés intrinsèques des matériaux préparés pendant ce travail de mémoire.



Chapitre II

Procédure expérimentale

Chapitre II

Procédure expérimentale

Introduction

Dans ce chapitre, nous aborderons tous les détails expérimentaux liés à la préparation des substrats en verres et la synthèse des couches minces d'oxyde de titane (TiO_2) non dopé et dopés avec différentes concentrations de l'antimoine (Sb) par évaporation thermique à effet joule. Dans la seconde partie de ce chapitre nous allons exposer une description des techniques de caractérisation utilisées lors de ce mémoire, à savoir la diffraction des rayons X(DRX) et la microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à l'EDX.

II.1 Techniques d'élaboration

Pour effectuer un dépôt des couches il est inévitable de passer sur l'étape préparation de dépôt qui est basé sur le choix des substrats. Pour les couches minces d'oxyde de titane (TiO_2) non dopé et dopés par l'antimoine (Sb) à différents pourcentages nous avons suivi la même procédure pour la préparation des substrats.

II. 1. 1. Préparation des substrats

II. 1. 1.1. Choix du substrat de dépôt

Dans notre travail nous utilisons des substrats en verres. Les substrats sont découpés par un stylo à pointe en diamant en surface carrée de dimensions $1.5 \text{ cm} \times 1.5 \text{ cm}$. Le choix du verre comme substrat de dépôt a été adopté en raison du bon accord du coefficient de dilatation thermique qu'il présente avec le TiO_2 ($\alpha_{\text{verre}} = 8,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{\text{TiO}_2} = 10,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [66], de manière à minimiser les contraintes à l'interface couche-substrat, pour sa transparence qui s'adapte aussi bien pour les caractérisations optique et électrique des films minces et pour des raisons économiques.

II. 1. 1.2. Nettoyage des substrats

La qualité du dépôt et par la suite celle de l'échantillon élaboré dépend fortement 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 et vérifier, à l'œil nu, que la surface du substrat ne comporte, ni rayures ni défauts de planéité. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur le substrat et à son uniformité (épaisseur constante).

En vue d'élaborer des couches minces de TiO_2 non dopé et dopés propres ; il est indispensable de passer par le procédé de nettoyage des substrats du fait que les caractéristiques électriques sont très sensibles aux techniques de préparation de la surface.

Le procédé du nettoyage de la surface des substrats consiste, tout d'abord, à tremper les substrats pendant 15 minutes dans un bain à ultrason comme il est indiqué dans la figure II.1, dans des solvants différents :

- Lavage dans l'acétone (CH_3COCH_3).
- Lavage dans le méthanol (CH_3OH) à température ambiante pour éliminer les traces de graisses et d'impuretés accrochées à la surface du substrat.

Après chaque passage dans un solvant, les substrats sont rincés avec de l'eau distillée et en enfin, Séchage à l'aide d'un séchoir. On évite de toucher la surface du substrat, pour éviter toute contamination.



Figure II.1: Bain nettoyeur à ultrasons

La géométrie choisie pour évaporation thermique sur les substrats est de disposer le porte substrat verticalement. Il faut éviter de toucher la surface du substrat, pour prévenir toute

contamination pour assurer une adhésion adéquate au substrat et une bonne uniformité de la couche déposée [67].

II. 1. 2. Elaboration de couches mince de TiO₂ par évaporation

L'évaporation sous vide est une technique très utilisée pour l'obtention de couches minces. Le principe est de produire des vapeurs de divers métaux, puis de transporter ces vapeurs sous vide et de les déposer sur un substrat où elles se condensent. La température nécessaire pour l'évaporation est fournie par la source d'évaporation. La chaleur d'évaporation est obtenue dans ce cas par effet Joule par le passage d'un fort courant à travers la source. La qualité des dépôts obtenus par cette technique dépend de plusieurs paramètres. En effet la qualité du vide influe sur la trajectoire des atomes qui s'évaporent. Plus le nombre de collisions que subissent ces atomes est grand plus l'homogénéité du film est moindre. Le pourcentage de particules du métal qui arrive au substrat sans subir de collisions est donné par cette formule [68] :

$$\psi = 100 \exp \left(- \frac{X.P}{5 \times 10^{-3}} \right) \quad (\text{II.1})$$

Où : **X** est la distance que parcourent les atomes avant d'arriver au substrat (cm) ;

P : la pression de la chambre de dépôt (Torr).

Afin de minimiser la contamination du film lors du dépôt et d'assurer une bonne homogénéité un vide de 10⁻⁷ Torr est souhaité [69].

La formation d'un film mince sur un substrat solide commence lorsque les atomes de la vapeur entrent en interaction avec le substrat et forment des agrégats stables. La formation de ces derniers dépend de beaucoup de paramètres tels que la nature du matériau à évaporer, du substrat, des énergies de surface, de la température du substrat et de la vitesse d'évaporation [70].

II. 1. 2. 1. Equipement expérimental

Pour l'élaboration des couches minces de permalloy sur différents substrats, nous avons utilisé un évaporateur de marque MECA 2000 disponible au laboratoire ENMC à l'université de Ferhat Abbas de Sétif (figure II.2(a)). Cet évaporateur est principalement constitué d'une chambre de dépôt et d'un système de vide.

L'enceinte d'évaporation contient trois électrodes en cuivre qui peuvent être reliées à une source de courant. Une nacelle en tungstène qui contient le matériau à évaporer est placée entre deux électrodes. Grâce à un sélectionneur (figure II.2(b)) on choisit les électrodes souhaitées pour les relier à l'alimentation. L'alimentation en courant est capable de délivrer un courant de 200A sous une tension de 20V. A l'intérieur de la chambre, à une distance de 20 cm en parallèle avec la nacelle est placée le porte substrat (Figure. II. 1 (c)). Une microbalance à quartz est placée sur le même niveau que le porte substrat pour le contrôle des épaisseurs et des vitesses de dépôts. Enfin entre la nacelle de dépôt et le porte échantillon, est placé un cache qui sert à délimiter la durée des dépôts. Le cache est mis en place grâce à un levier extérieur lors du moment voulu.

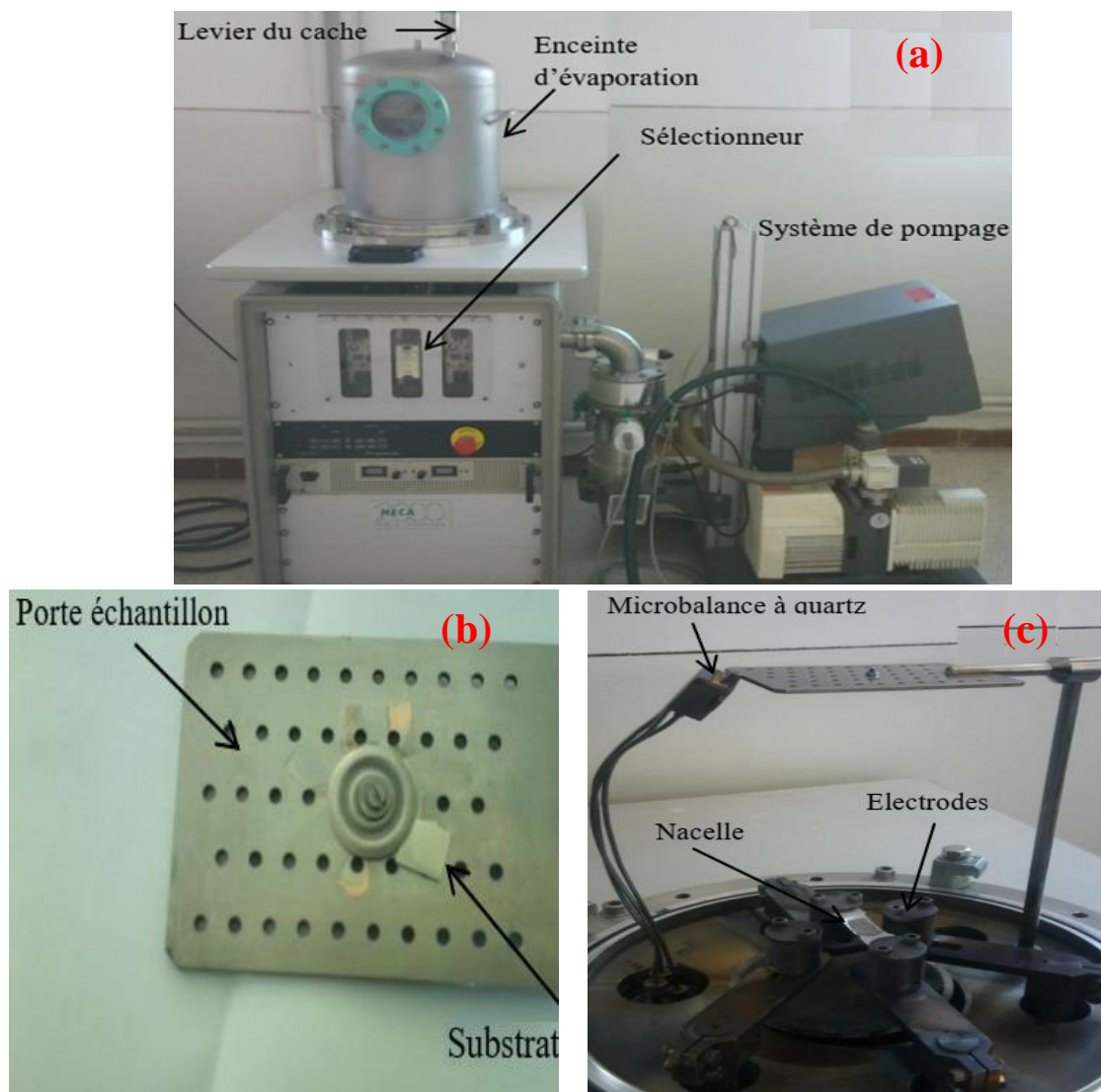


Figure II. 2. Appareillage utilisé pour l'élaboration des couches minces de TiO_2 par voie physique : a) Evaporateur MECA 2000, b) Porte substrat, c) intérieur de la chambre de dépôt.

II.2. Les techniques de caractérisations

II.2.1 Etude structurale par diffractomètre des rayons X (DRX)

La diffraction de rayons x est une technique simple, facile à mettre en œuvre et non destructive ; elle est largement utilisée pour l'étude microstructurale des poudres obtenues par broyage haute énergie. L'application classique de la diffraction de rayons X ne requiert que la mesure des distances inter-réticulaires et des intensités relatives. Cette méthode ne s'applique qu'à des matériaux présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement ordonné et périodique des atomes qui les constituent. Dans ces matériaux, les atomes s'organisent en plans réticulaires qui sont désignés par les indices (h, k, l) appelés indices de Miller.

Le diffractomètre utilisé au cours de ce travail est de de type Bruker D8 Advance (figure. II.3) existant au Centre De Recherche En Technologies Industrielles -CRTI- Pôle de Chéraga Alger.



Figure II.3 : Diffractomètre Bruker D8 Advance.

II. 2. 1.1. Principe de diffraction des rayons X

La technique de diffraction des rayons X est un processus principal pour caractériser les matériaux. Elle donne des renseignements sur l'état de cristallisation, l'orientation préférentielle, les paramètres de maille et sur l'existence des contraintes (tension ou compression). Cette technique repose sur l'interaction d'un faisceau de rayons X monochromatique, émis par une source, avec l'échantillon à analyser. Un détecteur reçoit le faisceau diffracté par cet échantillon et on enregistre l'intensité en fonction de l'angle de diffraction 2θ . L'identification des phases cristallines par diffraction rayons X est rendue possible grâce à la périodicité de l'arrangement atomique (structure) des cristaux qui sont uniques d'une phase à l'autre. Ces périodicités sont dues à un empilement de plans identiques dans un cristal et sont décrites par des longueurs correspondantes aux distances entre les plans d'empilement. Pour que la diffraction se produise, il faut que les ondes diffractées par les différents plans soient en phase, c'est-à-dire que la différence de marche des rayons rencontrant ces plans soit égale à un nombre entier (figure II.4).

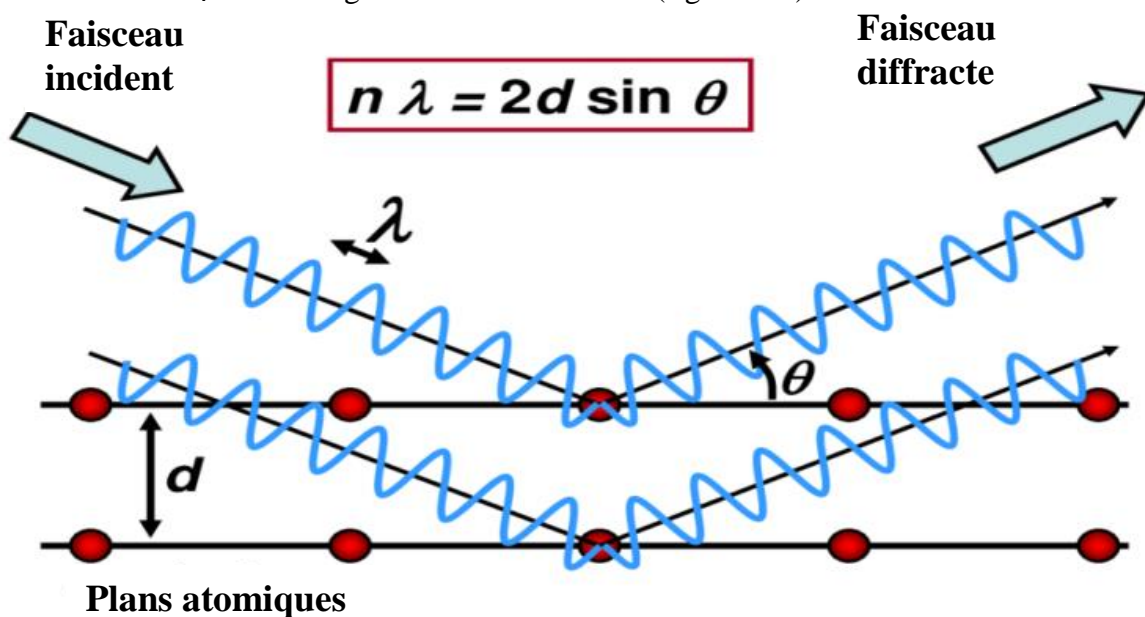


Figure II.4. Diffraction des rayons X selon la loi de Bragg.

Un pic de diffraction correspondant à la famille de plans considérée, de distance inter-réticulaire d_{hkl} , responsable de la diffraction sous l'angle θ et vérifiant la loi de Bragg [71,72] :

$$2 d \sin\theta = n \lambda \quad (\text{II.2})$$

où ;

λ (nm) : longueur d'onde monochromatique

n : ordre de diffraction ;

d_{hkl} (nm) : distance inter réticulaire des plans ;

h, k, l : sont les indices de Miller

θ (°) : angle de diffraction.

L'identification des phases se fait par comparaison des spectres expérimentaux de diffraction RX et les spectres théoriques à l'aide du logiciel X'Pert High Score Plus associé à la base de données ICDD-PDF2. Cette comparaison permet d'indexer les différentes raies de diffraction obtenues.

II. 2.1.2. Affinement des spectres de diffraction X

Dans cette étude, nous avons utilisé le logiciel MAUD (Material Analysis Using Diffraction) (version 2.22) [73], basé sur la méthode de Rietveld [74], pour affiner les paramètres structuraux et microstructuraux de poudres nanostructurées. Les profils de lignes observés sont ajustés avec une fonction pseudo-Voigt exprimée par une somme pondérée de Fonctions gaussiennes (G) et lorentziennes (L) :

$$\Omega(2\theta) = \eta L(2\theta, H_L) + (1-\eta)G(2\theta, H_G) \quad (\text{II.3})$$

où L et G sont les largeurs intégrales des composantes lorentzienne et gaussienne, respectivement. Ces composantes peuvent être directement liées aux paramètres microstructuraux moyens du matériau étudié. La taille des cristallites est inversement proportionnelle à l'élargissement total du pic de Bragg, β_L , et est donnée par la formule de Scherrer :

$$\langle D \rangle = K \frac{\lambda}{\beta_L \cos\theta} \quad (\text{II.4})$$

où K représente le facteur de forme qui varie avec la forme du cristal, λ est la longueur d'onde du rayonnement utilisé, θ est l'angle de Bragg et β_L est la largeur du pic à mi-chemin entre le fond continu fond et sommet du pic exprimés en radians.

Dans un matériau, les déformations peuvent produire des effets sur les diagrammes de diffraction comme la présence de défauts cristallins (dislocations, lacunes, etc.). L'effet des micro-contraintes se traduit par une distribution des distances interréticulaires autour de la valeur normale d_0 sans la présence des contraintes. Cette distribution entraîne un

élargissement du profil du pic de Bragg autour de sa position d'origine donné par l'expression :

$$\beta_f = 4\sigma \tan\theta \quad (\text{II.5})$$

où $\sigma = \frac{\Delta d}{d}$ est un paramètre de déformation qui tient compte de la variation de la distance inter-réticulaire, d , pour quantifier la distorsion du réseau cristallin. La déformation moyenne est donnée par la formule suivante :

$$\langle \sigma^2 \rangle^{\frac{1}{2}} = \frac{1}{2\sqrt{2}\pi} \frac{\beta_G}{4 \tan\theta} \quad (\text{II.6})$$

avec β_G est la largeur à mi-hauteur mesurée pour chaque pic de diffraction (hkl).

II.2.2 Microscope électrique à balayage (MEB)

II.2.2.1. Etude microstructurale par microscope électronique à balayage

Les échantillons d'alliages élaborées, ont été caractérisés par un microscope électronique à balayage MEB (Scanning Electron Microscopy, SEM en anglais) de type Quanta 250–FEI (figure II. 5) équipé d'un détecteur de spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) disponible au niveau du laboratoire de génie des matériaux de l'école nationale supérieure des mines et de la métallurgie Annaba. L'observation des échantillons nous a permis d'avoir des informations sur la morphologie (forme, taille). Ce microscope comme le montre la figure II. 5, est essentiellement constitué : d'un canon à électrons, un système de lentilles, un système de pompage, des détecteurs et un platine porte-objet.

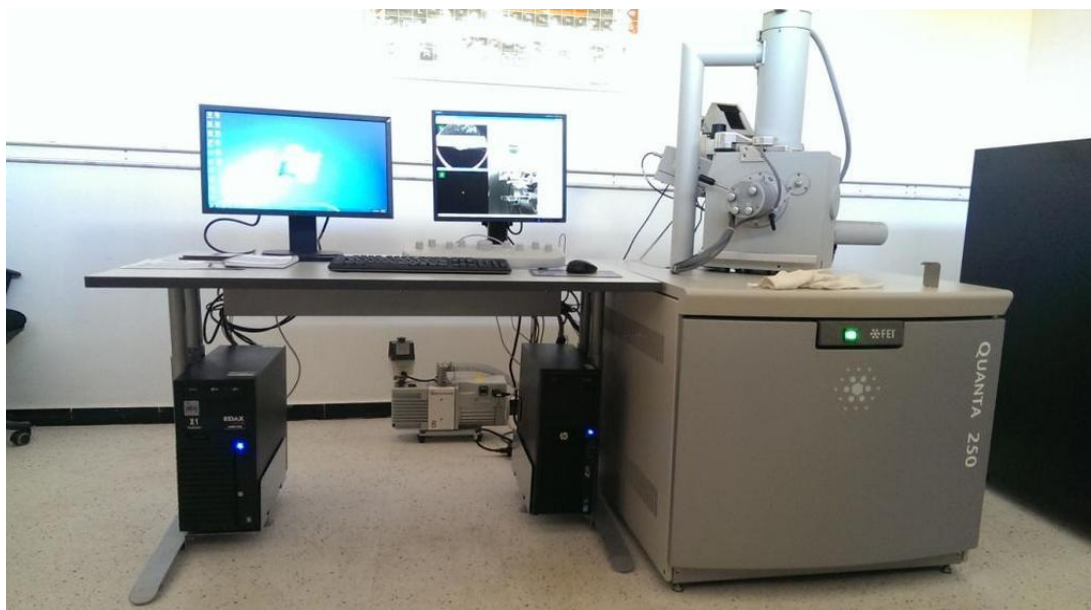


Figure II. 5. Microscopie électronique à balayage MEB de type Quanta 250– FEI équipé d'un détecteur de spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS).

II.2.2.2. Principe de fonctionnement

Le principe de la microscopie électronique à balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon par des lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident [75,76]. Les signaux résultants de l'interaction du faisceau incident d'électrons et l'échantillon sont : des électrons secondaires, des électrons rétrodiffusés, les rayons X caractéristiques des éléments présents dans l'échantillon (Voir la figure. II. 6).

Dans le MEB, l'échantillon est soumis à un faisceau primaire d'électrons délivrés par un canon thermoélectronique d'énergie de quelques dizaines de KeV. Suivant le système de détection disponible, l'image est réalisée soit avec des électrons secondaires, auquel cas le contraste obtenu sera de nature morphologique, soit avec des électrons rétrodiffusés et le contraste sera alors associé à la nature chimique du matériau analysé [77].

En plus des fonctions d'observation, en général, la microscopie électronique à balayage est équipée d'un spectromètre à rayon d'énergie dispersive (EDX). Lorsque les électrons de hautes énergies frappent un solide, il se produit une émission X caractéristique des éléments présents dans le solide. Si l'on concentre une sonde fine d'électrons en un point d'un échantillon et que l'on analyse cette émission, on peut obtenir une information sur la

composition chimique du point considéré. Parmi l'ensemble des rayonnements électromagnétiques, les rayons X sont caractérisés par des longueurs d'ondes λ comprises entre 0.1 et 100 Å. [78].

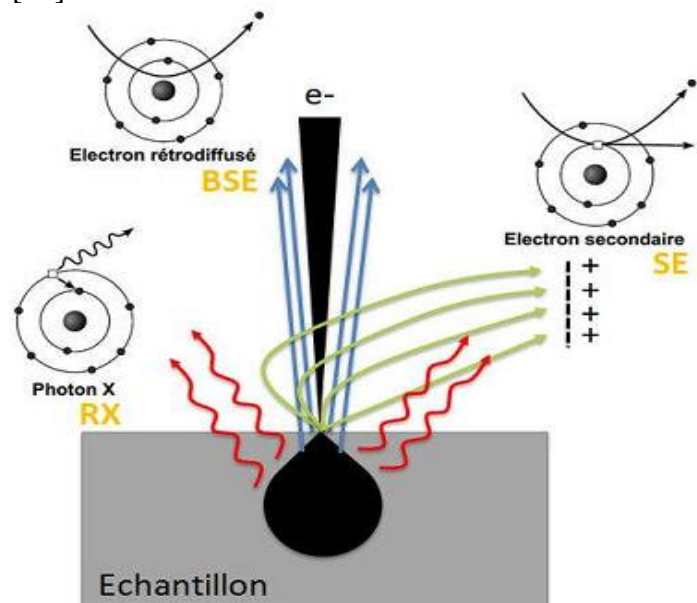


Figure II. 6. Les signaux résultants de l'interaction du faisceau primaire-surface de l'échantillon.

II.2.2.3. Types d'interactions électron-matière

II.2.2.3.1. Les électrons secondaires

Les électrons secondaires sont créés par des chocs inélastiques (avec perte d'énergie) entre les électrons incidents et les atomes de l'échantillon (figure II. 7 a) [78]. Ils ont une énergie inférieure à 50 eV et proviennent d'une profondeur inférieure à 10 nanomètres. Ces électrons fournissent une information sur la topographie de l'échantillon. La détection de ces électrons permet d'obtenir des informations sur la topographie de l'échantillon. En revanche, ils donnent peu de renseignements sur le contraste de phase [79].

II.2.2.3.2. Les électrons rétrodiffusés

Les électrons rétrodiffusés sont causés par la collision entre les électrons incidents et les noyaux d'atomes de l'échantillon (figure II. 7 b). Il ressort sans perte d'énergie, c'est un processus d'interaction élastique. Leur énergie est beaucoup plus importante que celle des électrons secondaires et allant jusqu'à 30 KeV. En outre, ces électrons sont sensibles au

numéro atomique des atomes composant l'échantillon. Les atomes les plus légers (ceux ayant un nombre faible de protons) réémettront moins d'électrons que les atomes plus lourds. Cette caractéristique permettra une analyse qualitative d'un échantillon en électrons rétrodiffusés [79].

II.2.2.3.2. Les rayons X

L'impact d'un électron primaire à haute énergie peut ioniser un atome à une couche interne proche de noyau, il est remplacé par un électron d'une couche supérieure, un électron d'une couche plus externe va combler la lacune (figure II. 7. c). Ce remplissage de l'ordre énergétique de la structure électronique, se produit avec émission de rayons X. L'étude de ces rayons suivant leurs énergies (EDX, Energy Dispersive X-ray spectroscopy) ou leurs longueurs d'onde (WDX, Wavelength Dispersive X-ray spectroscopy) permet d'obtenir des informations quantitatives de la composition chimique de l'échantillon [79].

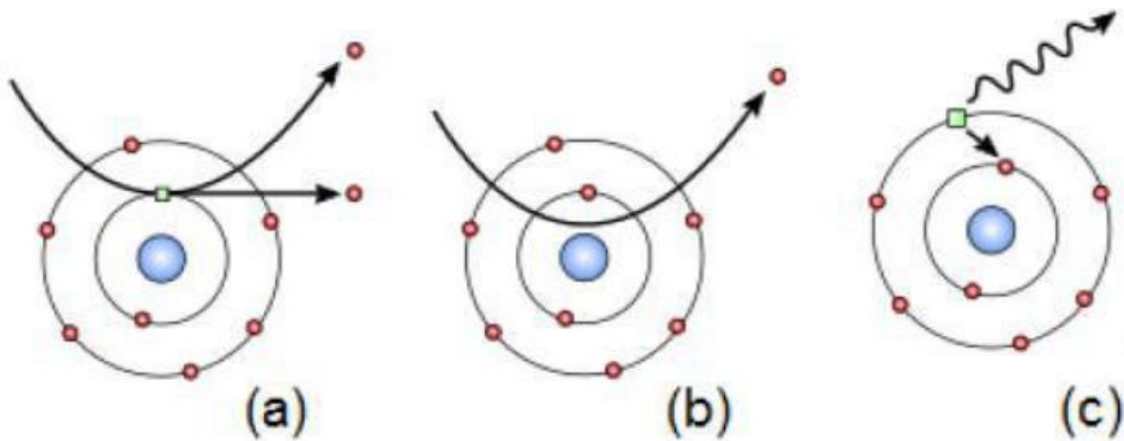


Figure II. 7. (a) électron secondaire, (b) électron rétrodiffusé, (c) rayon X.

II.3 Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons présenté en détail la préparation des substrats en verres et la techniques d'élaboration des couches minces d'oxyde de titane (TiO_2) non dopé et dopés par l'antimoine (Sb) pour différents pourcentages à l'aide d'évaporation thermique à effet joule. Les couches minces obtenus ont été caractérisées par diffraction des rayons X (DRX) et la microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à l'EDX.

Les résultats obtenus de cette étude sont présentés dans le troisième chapitre.



Chapitre III

Résultats et Discussions

Chapitre III

Résultats et Discussions

Introduction

Dans ce chapitre, nous avons présenté les résultats de notre travail concernant l'élaboration et la caractérisation des couches minces d'oxyde de titane(TiO_2) non dopé et dopés($\text{TiO}_2:\text{Sb}$) avec différentes concentrations de l'antimoine (Sb), et déposées par la technique d'évaporation sous vide par effet joule, dans le but d'étudier l'influence du dopage par l'antimoine sur les propriétés de couches minces.

III .1. Etude structurale par diffraction des rayons-X

La figure III. 1 montre les diagrammes de diffraction de rayons X des couches minces d'oxyde de titane(TiO_2) non dopé et dopés ($\text{TiO}_2 : \text{Sb}$) avec une teneur en Sb de 2, 4 et 6 wt.%.

Les pics XRD obtenus sur TiO_2 pure (non dopé) confirment la phase anatase de l'arrangement cristallin tétragonal ayant le groupe spatial $I4_1 / amd$ et un pic très intense indique la bonne cristallinité des nanoparticules de TiO_2 . L'indexation des pics de diffractions ont été faite à l'aide du logiciel X'Pert HighScore Plus qui contient une base de données correspondante aux cartes JCPDS des différents matériaux existants. Pour la phase anatase de TiO_2 pure, les pics de diffraction apparaissant à 25.22° , 39.32° , 48.44° , 53.66° , 62.65° et 70.30° ont été affectés aux plans de réseau (0 11), (00 4), (020), (121), (024), (031) et (220) respectivement. Après avoir ajouté 2 wt. % Sb, nous avons remarqué qu'il n'y avait pas de modification commune ni dans la structure ni dans la phase de réseau.

Après cela, avec l'introduction d'un niveau d'impureté supplémentaire (teneur en Sb, c'est-à-dire 4 et 6% wt. % Sb), on remarque que le produit pur présente la phase mixte de TiO_2 et se transforme de la phase anatase à la phase rutile. En conséquence, aucune phase individuelle de la teneur en Sb dans les spectres XRD n'a été observée.

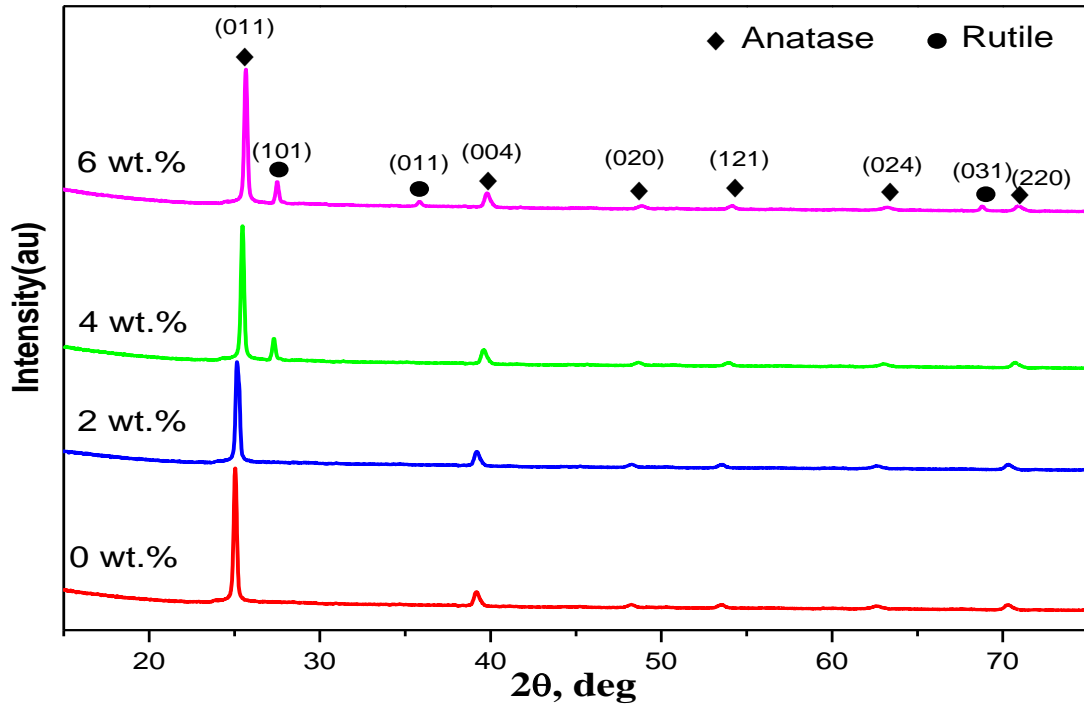


Figure III. 1 : Spectres de diffraction des rayons X de couches minces de TiO_2 pur et dopés au Sb

La figure III. 2 représente l'évolution des raies correspondant au pic (110) du TiO_2 pur et dopés au Sb. L'agrandissement de celles-ci montre un léger décalage ($\Delta\theta$) vers les grands angles, indiquant que les cations Sb^{+3} de rayon ionique ($0,76 \text{ \AA}$) grands se sont assimilés avec succès dans la structure anatase et ont substitué Ti^{+4} dans le réseau anatase TiO_2 , tandis que les cations Sb^{+5} de rayon ionique ($0,62 \text{ \AA}$) petits que les rayons ioniques de l'ion Ti^{+4} ($0,68 \text{ \AA}$) sont facilement insérée dans le réseau cristallin de l'oxyde de titane.

En raison des différentes charges ioniques des ions Ti^{+4} et Sb (c'est-à-dire Sb^{+3} et Sb^{+5}), les substitutions de dopants conduisent à la création de défauts cristallins et de lacunes en ions oxygène afin de neutraliser le déséquilibre de charge dans la structure de l'oxyde de titane.

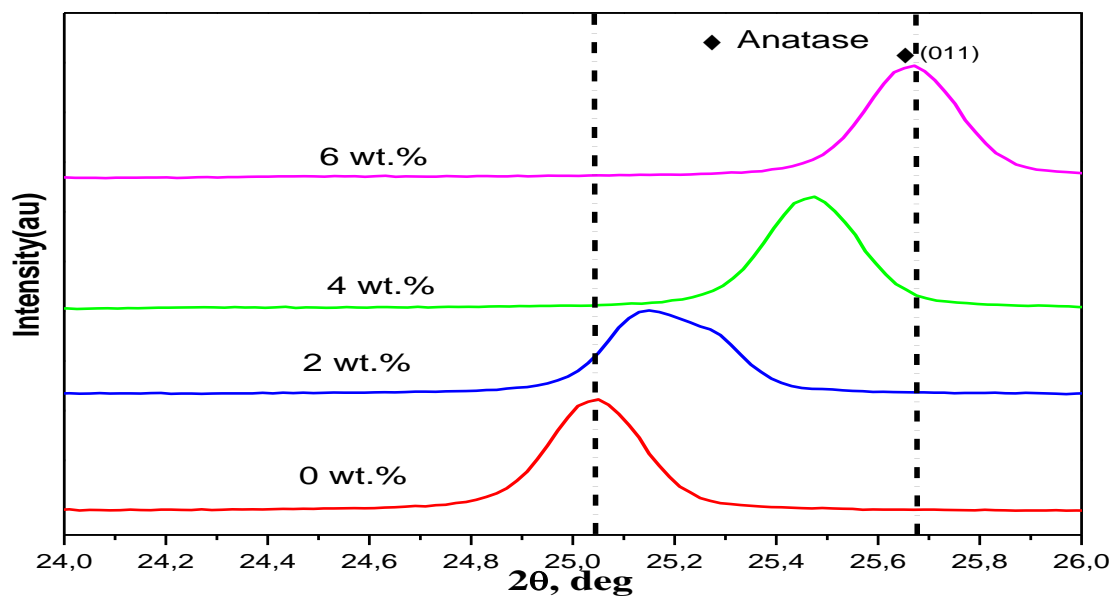


Figure III. 2 : Spectres de diffraction des rayons X de couches minces de TiO_2 pur et dopés au Sb

Les figures : III.3, III.4, III.5, et III.6 obtenues par le logiciel MAUD présentent l'évolution des diffractogrammes de rayons X (DRX) des couches minces d'oxyde de titane (TiO_2) non dopé et dopés (TiO_2 : Sb) avec une teneur en Sb de 2, 4 et 6 wt.% ,les diagrammes de diffraction théoriques (points), calculés (trait plein) ainsi que la différences ci-dessous sont illustrées sur ces figures.

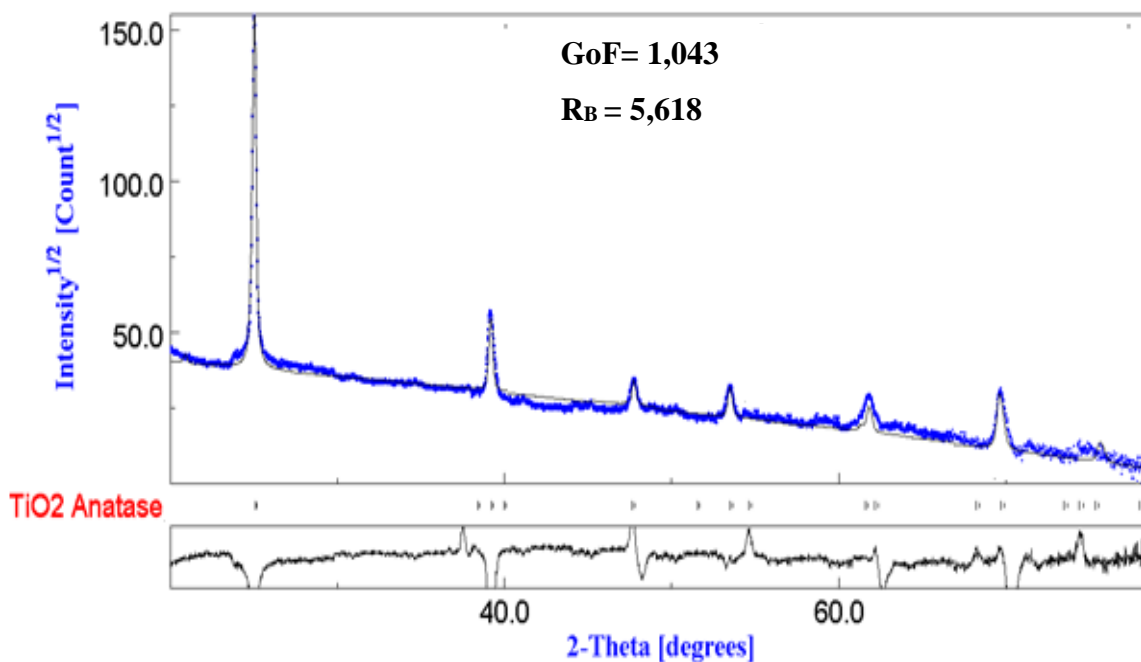


Figure III. 3 : Les affinements de Rietveld du spectre de diffraction des rayons X de la couche mince de TiO_2 pur.

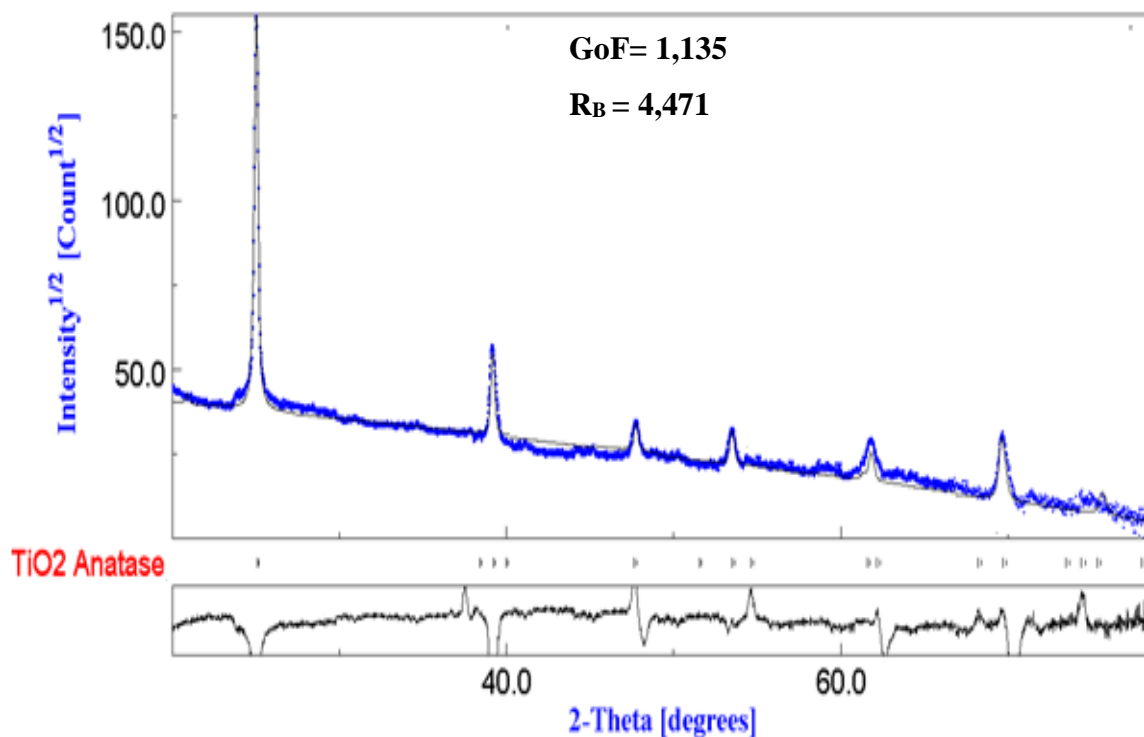


Figure III. 4 : Les affinements de Rietveld du spectre de diffraction des rayons X de la couche mince de TiO₂ dopé avec une teneur en Sb de 2 wt.%.

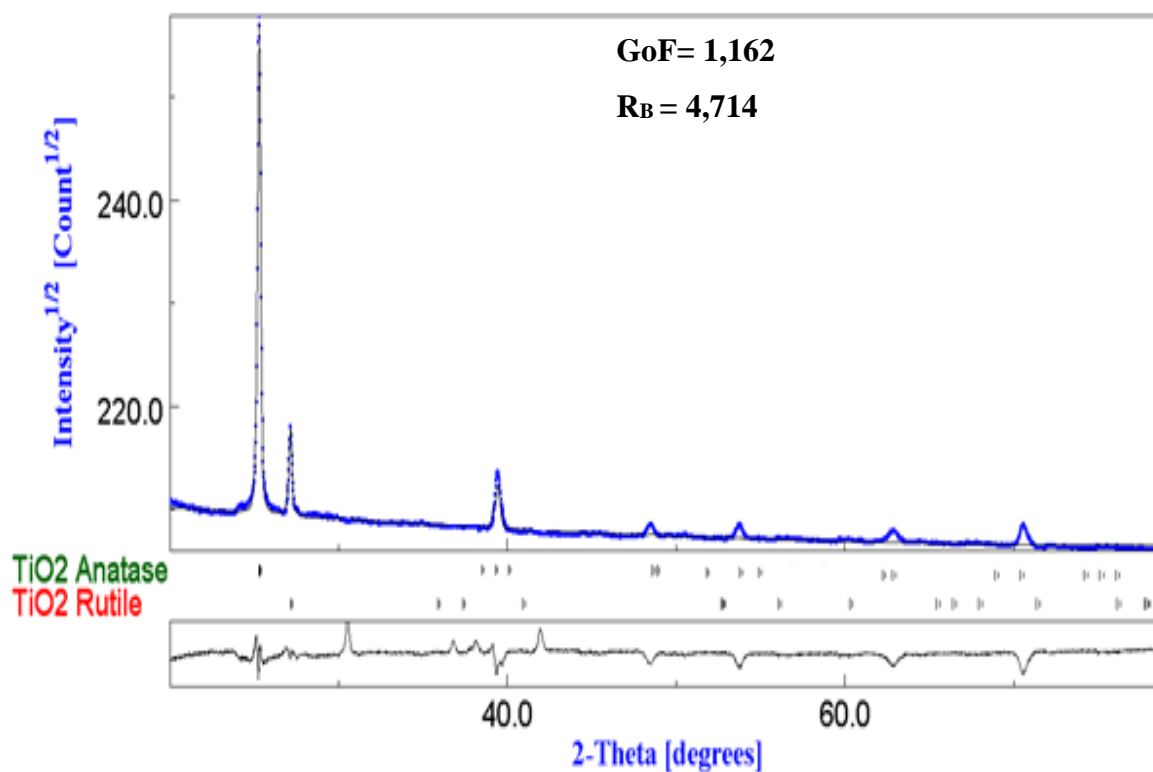


Figure III. 5 : Les affinements de Rietveld du spectre de diffraction des rayons X de la couche mince de TiO₂ dopé avec une teneur en Sb de 4 wt.%.

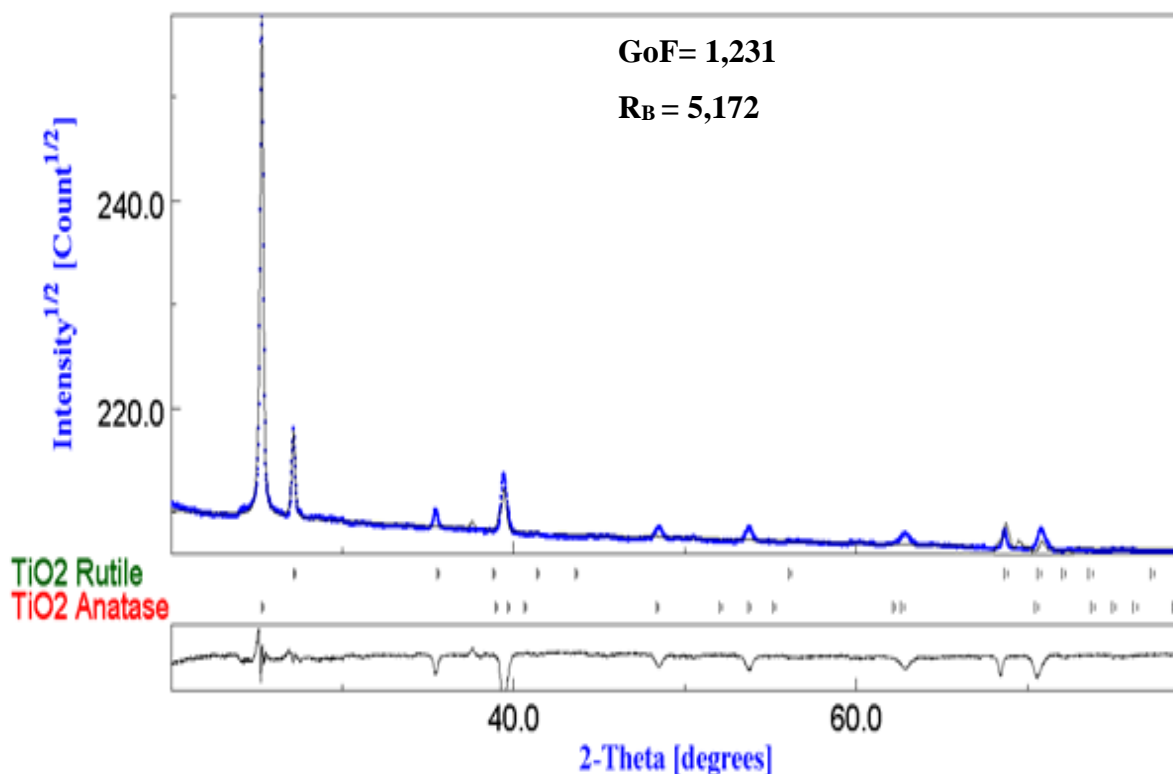


Figure III. 6 : Les affinements de Rietveld du spectre de diffraction des rayons X de la couche mince de TiO_2 dopé avec une teneur en Sb de 6 wt.%.

III .1.2. Paramètres cristallins

Les paramètres cristallins de nos couches minces d'oxyde de titane (TiO_2) non dopé et dopés (TiO_2 : Sb) avec différentes concentrations de l'antimoine (Sb) élaborés par évaporation sous vide par effet joule sont regroupés dans le tableau III-1.

Tableau III.1: Les paramètres cristallins de TiO_2 non dopé et dopés

Teneur en Sb (wt.%)	Paramètres cristallins (Å)	
	a=b	c
0	3,81	9,43
2	3,79	9,67
4	3,75	9,51
6	3,74	9,36

La figure III.7 illustre la variation du paramètre cristallin de nos couches minces en fonction de teneur en Sb (wt.%). Les valeurs des paramètres (a) et (c) sont comparables à ceux de la littérature. Une diminution du paramètre (a) est obtenue à 6 wt.% de dopage au Sb et une augmentation de de l'axe (c) jusqu'à 2 wt.% de dopage au Sb, suivie d'une diminution au-delà de 2 wt.% de dopage. Généralement, les impuretés interstitielles dilatent le réseau cristallin alors que les impuretés substitutionnelles peuvent dilater ou comprimer le réseau selon le diamètre des éléments solutés.

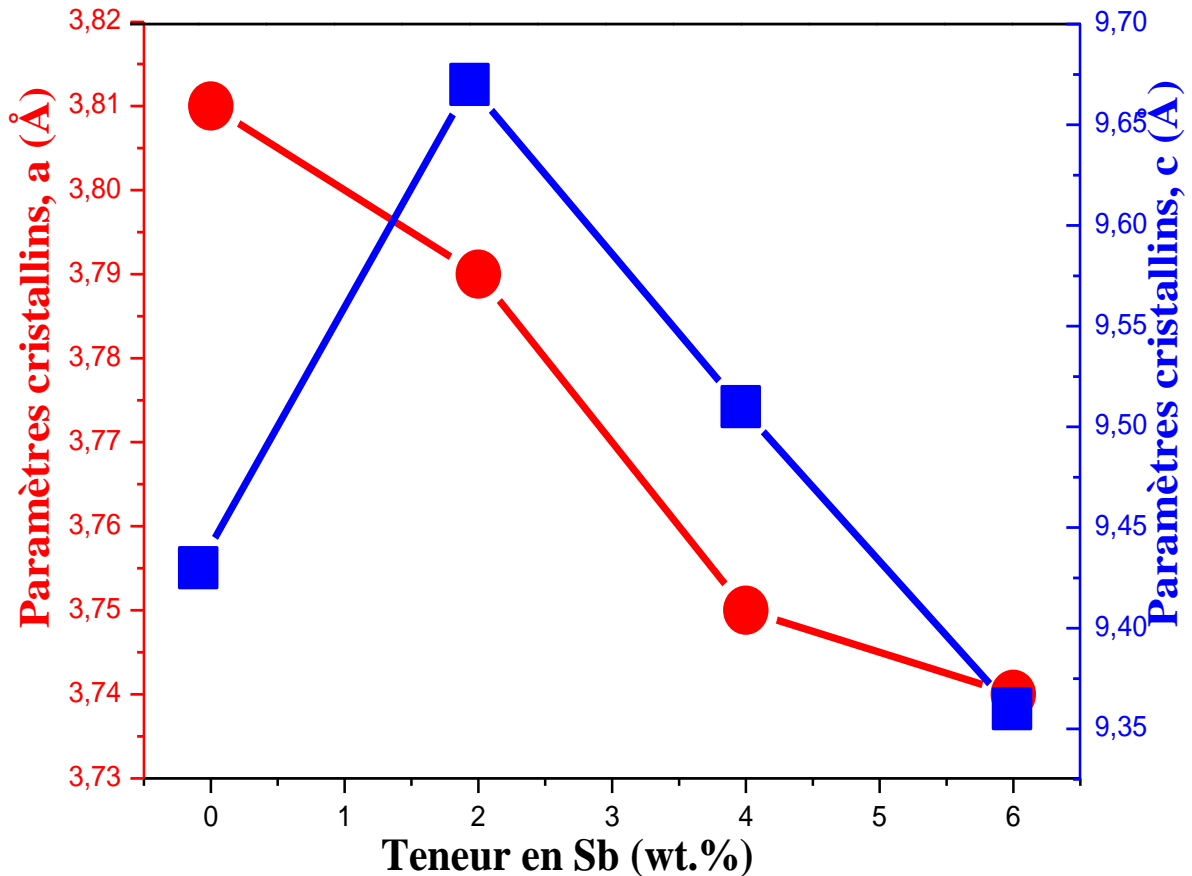


Figure III. 7 : Evolution du paramètre cristallin du TiO₂ en fonction de teneur en Sb (wt.%).

III.1.3. Etude microstructurales

La taille moyenne des grains, $\langle D \rangle$, et le taux de microdéformations, $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$, des couches minces d'oxyde de titane (TiO₂) non dopé et dopés (TiO₂ : Sb) avec différentes concentrations de l'antimoine (Sb) élaborés par évaporation sous vide par effet joule déduits de l'analyse Rietveld des diagrammes de diffraction des rayons X sont regroupés dans le tableau III-2.

Tableau III.2: Paramètres microstructuraux des couches minces de TiO₂ non dopée et dopées au Sb.

Teneur en Sb (wt.%)	Taille moyenne des grains, <D> (nm)	Microdéformations, < σ^2 > ^{1/2} × 10 ⁻³ (%)
0	31,82	4,98
2	22,82	5,59
4	20,56	5,81
6	18,90	6,27

La figure III. 8 montre l'évolution de la taille moyenne des grains, <D(nm)> et de la valeur moyenne des microdéformations, < σ^2 >^{1/2} (%), du TiO₂ en fonction de la teneur en Sb (wt.%). On voit clairement que la taille moyenne des grains diminue de façon monotone avec l'augmentation de teneur en Sb. Cette diminution de <D> est accompagnée d'une augmentation du taux de microdéformations (contraintes internes) < σ^2 >^{1/2} avec le teneur en Sb.

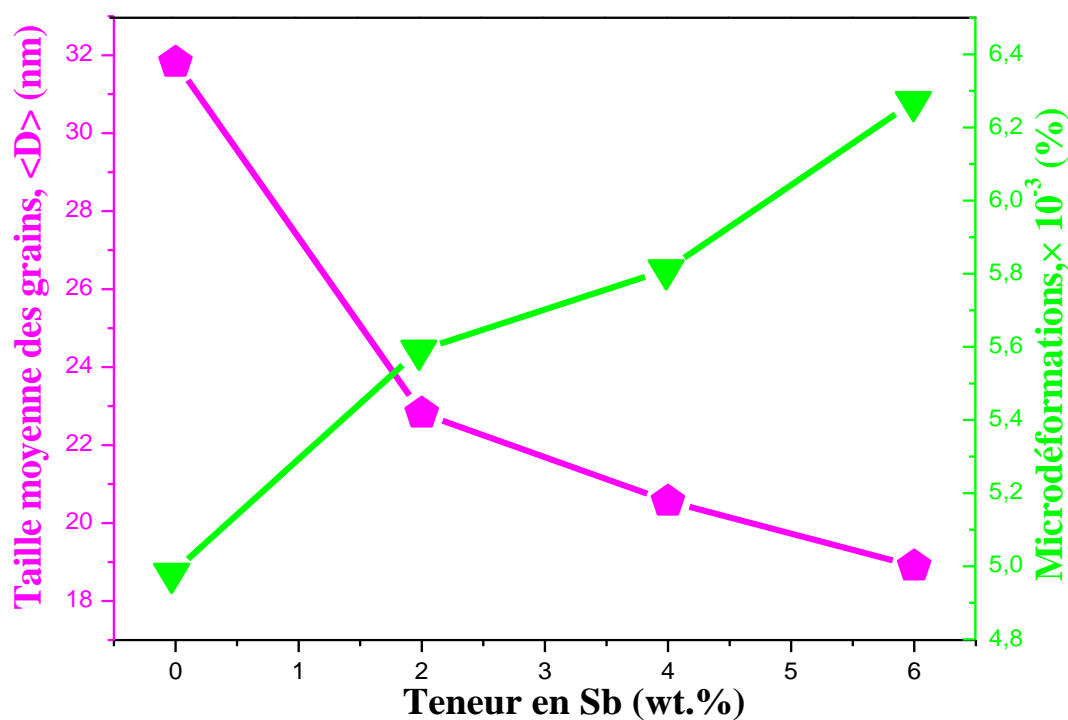


Figure III. 8 : Variation de la taille moyenne des cristallites, <D>, et du taux moyens de microdéformations, < σ^2 >^{1/2}, de TiO₂ pur et dopés au Sb

III.2. Etude de la morphologie et analyse par EDX

Les images MEB de films de TiO_2 pur et dopés avec différentes concentrations de Sb sont illustrées à la figure III. 9 (a)–(d). On observe que les films sont uniformes sans fissures et avec une morphologie dense qui couvre toute la surface du substrat. L'image MEB du film de TiO_2 pur figure III. 9 (a) montre les microcristaux homogènes de forme sphérique. Au fur et à mesure que la concentration de dopage augmentait (2, 4 et 6 wt.%) figure III. 9 (b)–(d), les grains deviennent compacts et uniformément disposés.

La taille des grains de la concentration de dopage plus élevée de TiO_2 dopé au Sb (6 wt.%) est bien inférieure à celle du TiO_2 pur (d'après l'analyse XRD), ce qui est dû à l'agglomération des grains dans le TiO_2 dopé au Sb et présente également caractère poreux du film.

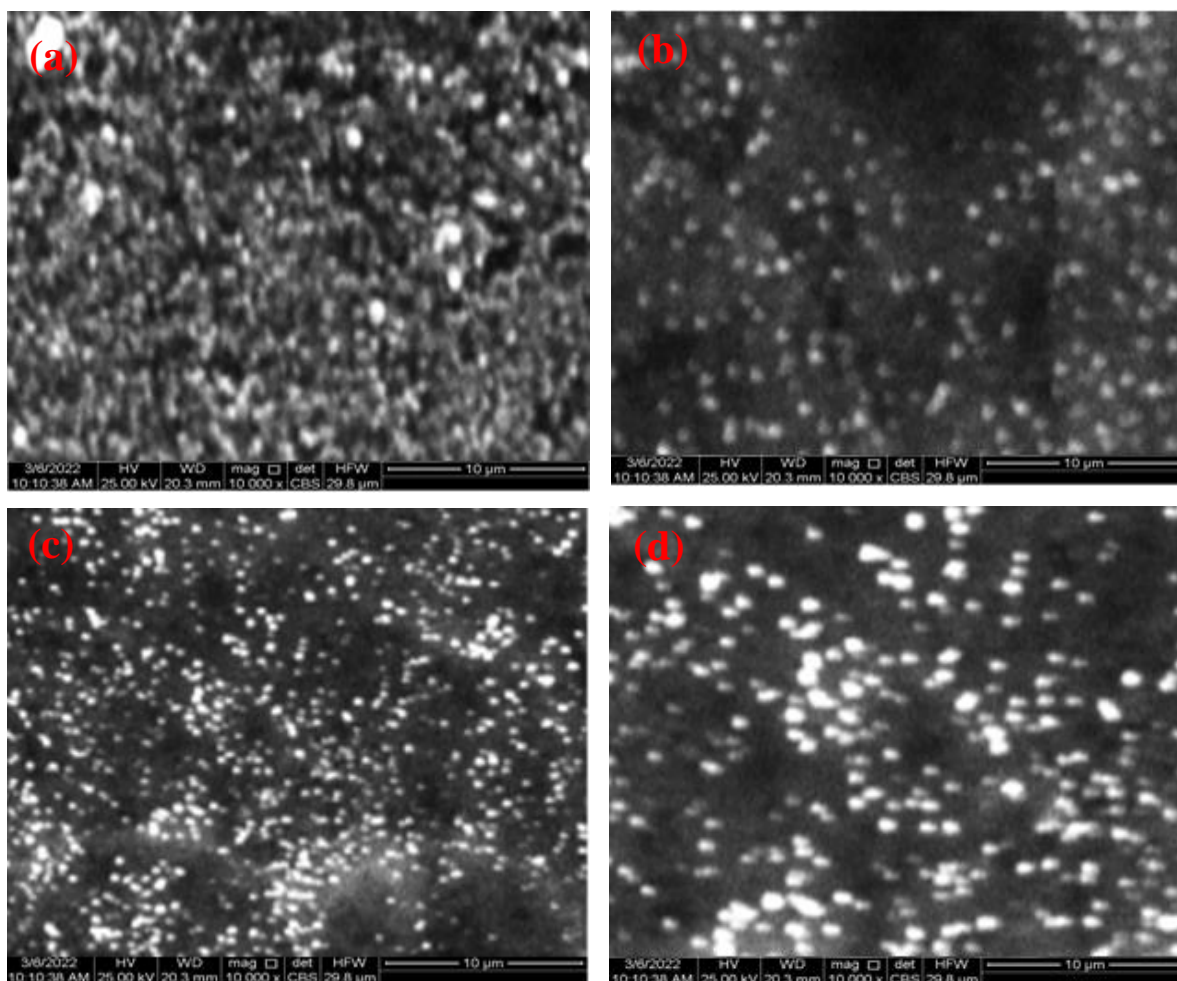


Figure III. 9 : Images MEB de (a) TiO_2 pur, (b) 2 wt. % (c) 4 wt. % et (e) 6 wt. % Films de TiO_2 dopés au Sb.

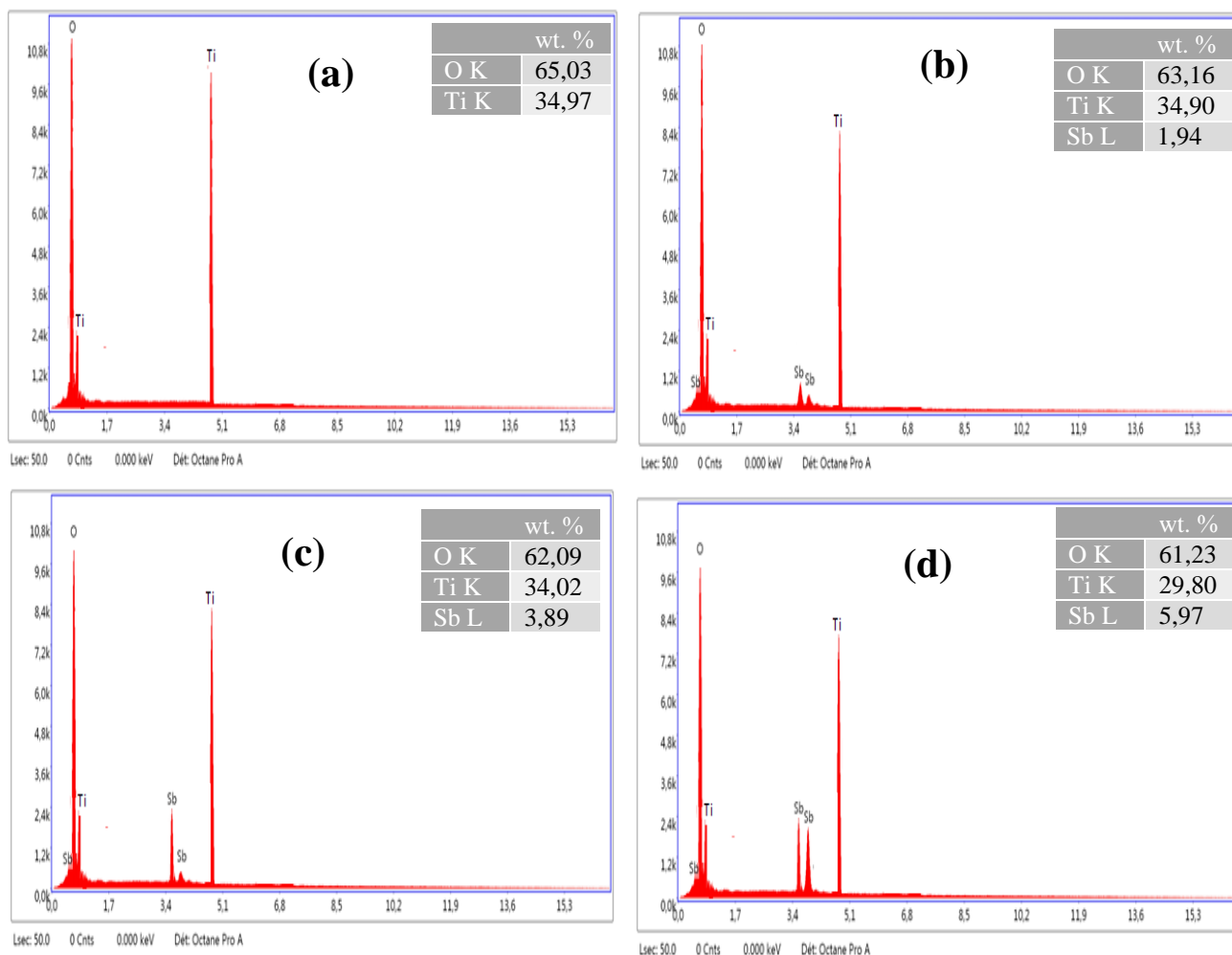


Figure III. 10 : Spectres EDX de (a) TiO_2 pur, (b) 2 wt. % (c) 4 wt. % et (e) 6 wt. % Films de TiO_2 dopés au Sb.

La figure III.10 présente les spectres de microanalyse par Energie Dispersive de rayons X (EDX) des couches minces d'oxyde de titane(TiO_2) non dopé et dopés ($\text{TiO}_2 : \text{Sb}$) avec une teneur en Sb de 2, 4 et 6 wt. %.

. L'analyse EDX de TiO_2 pur, nous donne une répartition massique de 65,03 % de O et 34,97% de Ti. Par contre l'analyse EDX des couches minces de TiO_2 dopés avec différents teneur en Sb (2 , 4 et 6 wt. %), nous donne une répartition massique de Sb très proche de la composition nominale (1.94 , 3.89 et 5.97 wt. %).

III.3. Conclusion du chapitre

Des couches minces de TiO₂ non dopé et dopés au Sb ont été déposées sur substrats en verre par la technique d'évaporation sous vide par effet joule. Les films obtenus ont été caractérisés par la diffraction des rayons X (DRX) et par microscopie électronique à balayage (MEB).



Conclusion Générale

Conclusion Générale

Le travail présenté dans ce mémoire avait pour objectif l'élaboration des couches minces d'oxyde de titane (TiO_2) pur et dopés par l'antimoine (Sb), préparées par le procédé d'évaporation sous vide par effet joule, en vue de les appliquées dans les cellules solaires.

Nous avons choisi d'étudier cet oxyde pour l'intérêt qu'il peut apporter dans le domaine de la photocatalyse, grâce à sa grande inertie chimique, à sa stabilité et sa résistance mécanique.

L'Sb a été utilisé dans le but d'augmenter la performance de TiO_2 , et déplacer son activité vers le domaine du visible.

Deux techniques d'analyse : la Diffraction de RX et microscopie électronique à balayage (MEB), ont été utilisées afin d'étudier la caractérisation de nos films obtenus.

L'étude par DRX des couches minces de TiO_2 non dopé et dopé au 2 wt.% Sb montrent la coexistence de la phase anatase.

Après dopage à l'antimoine (Sb) avec de concentrations de 4 et 6 wt. % il y a coexistence des phases anatase et rutile de TiO_2 .

En conséquence, aucune phase individuelle de la teneur en Sb dans les spectres XRD n'a été observée.

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

La caractérisation morphologique par MEB montre que la surface de nos films est homogène, compacte et poreuse.

A partir les spectres d'EDX, on a vérifié que nos films minces élaborés avant et après le dopage sont des films de TiO_2 . On remarque aussi la diminution de pourcentage massique de titane avec l'augmentation de concentration.



Références

Références

- [1] Ulrike diebold , The Surface Science of Titanium Dioxide , science reports 48 (2003).
- [2] B.S. JEONG et al, Conductivity in transparent anatase TiO₂ films epitaxially grown by reactive sputtering deposition, Solid-State Electronics 47, 2275–2278, (2003) p.3.8
- [3] D. VAUFREY, Réalisation d’OLED à émission par la surface : Optimisation de structures ITO/ semiconducteurs organiques, Thèse de doctorat, Ecole centrale de Lyon, (2003) p.3.
- [4] J. GARNIER, Elaboration de couches minces d’oxydes transparents et conducteurs par spray CVD assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques, thèse de doctorat, école Nationale Supérieure d'Arts et Métiers. Paris, (2009) p.3.4.5.8.
- [5] R. BEN ATIA, Elaboration et caractérisation des couches minces d’oxyde de titane (TiO₂) obtenue par procédé Sol-Gel: l’effet de la température du recuit, mémoire master, université Med khider-Biskra, (2016) p.4.14.
- [6] S.H. OH et al, Comparison of optical and photocatalytic proper ties of TiO₂ thin films elaborated by electron-beam evaporation and sol–gel dip-coating, J. Mater. Vol. 57, pp.4151-4155, (2003) p.4
- [7] N. BOUBRIK, Comparaison des effets antireflets du SnO₂ et ZnO utilisé comme couches antireflet sur les propriétés de la cellule solaire à homo-jonction, Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, (2013) p.5.6.
- [8] F. YNINEB, Etude et réalisation de structure à base d’oxyde de zinc, Thèse de Doctorat, Université Mentouri de Constantine, (2015) p.5.
- [9] S. ADACHI, Properties of Group-IV, III-V Semiconductors, John Wiley and Sons Ltd, (2005) p.5.6.
- [10] M.A. Flores Mendoza, R. Castanedo Pérez, G. Torres Delgado, O. Zelaya Angel, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 94 (2010), 80
- [11] M.Dahnoun, « Preparation and characterisation of Titaniumdioxide and Zinc oxidethin films via Sol-Gel (spin coating) technique for optoelectronic applications», mémoire de doctorat, université de Biskra.(2020)
- [12] R.Benattia, «Elaboration et caractérisation des couches minces d’oxyde de titane (TiO₂) obtenue par procédé Sol-Gel : l’effet de la température du recuit, Mémoire de Master Université de Biskra 2016.

- [13] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Phys. Rev. B 13 (1976) 5188.
- [14] Lei Jin, Chungen Zhou, Progress in Natural Science: Materials International 2013;23(4):413–419.
- [15] F.Mdjaldi, « préparation et caractérisation de couches minces d'oxyde de titane et du couple d'oxydes (TiO₂/SnO₂), Mémoire de magister, université Mentouri Constantine (2012).
- [16] <http://ruby.colorado.edu/~smyth/min/tio2.html>.
- [17] HANINI Faouzi, Thèse Présentée pour Obtenir Le Diplôme de Doctorat En sciences En physique étude des propriétés physiques de couches minces TiO₂ élaborées par différentes techniques, Université Constantine 1, Faculté des sciences exacte département de physique. 27/11/2014.
- [18] C.M. Fang, M.A. Van Huis, H.W. Zandbergen, Comput. Mater. Sci. 51 (2012) 146.
- [19] Yahia Anouar, « Optimisation des couches minces d'oxyde d'indium propriétés préparées par sol gel spinprocédé de revêtement pour optoélectronique applications », mémoire Doctorat, Univ Mohamed khider-Biskra, (2020).
- [20] R.Messemeche, H.Saidi, A.Attaf, Y. Benkhetta, S. Chala, R. Azizi, R. Nouadji, "Elaboration et caractérisation de couches nanocristallines de transparent dioxyde de titane (Anatase-TiO₂) déposé par un sol-gel (spin coating) processus" Journal de Surfaces and Interfaces 19 (2020) 100482.
- [21] Florence BOSCH, thèse de doctorat, Montpellier II (2004).
- [22] L. Kavan, M. Gratzel, S. E. Gilbert, C. Klemenz, H. J. Scheel, J. Am. Chem. Soc. 118 (1996) p.6716.
- [23] R. J. G. Clark, The chemistry of titanium and vanadium. Elsevier, New York, (1968).
- [24] Virgine Trinte, thèse de doctorat de l'école polytechnique, (2006).
- [25] Catherine PIGHINI, thèse de doctorat, Bourgogne (2006).
- [26] J.G. Li, C. Tang, D. Li, H. Haneda, T. Ishigaki, J. Am. Ceram. Soc. 87 (2004) p.1358.
- [27] I.N. Kuznetsova, V. Blaskov, L. Znaidi, A. Kanaev, Mater. Lett. 59 (2005) p.3820.
- [28] L. Castaneda, J.C. Alonso, A. Ortiz, E. Andrade, J.M. Saniger, J. G. Bañuelos, Mater. Chem. Physics. 77 (2002) 938.
- [29] P. WALDNER, G. ERIKSSON, "Thermodynamic modeling of the system titanium-oxygen", Calphad, Vol. 23, p 189-218, 1999.

- [30] J. UNNAM, R.N. SHENOY, R.K. CLARK, "Oxidation of commercial purity titanium", *Oxidation of Metals*, Vol. 26, Nos. 3/4, 1986. Références - 250 –
- [31] A.R. EBRAHIMI, F. ZAREI, R.A. KHOSROSHAHI, "Effect of thermal oxidation process on fatigue behavior of Ti-4Al-2V alloy", *Surface & Coating Technology*, Vol.203, p 199-203, 2008.
- [32] M. DESCHAMPS, B. HADJ SASSI, "Amélioration des caractéristiques de frottement de l'alliage de titane TA6V par dissolution d'oxygène et durcissement superficielle contrôlés", *Journal of the Less Common Metals*, Vol. 69, p 93-105, 1980.
- [33]. Li, D., Haneda, H., Hishita, S., and Ohashi, N. ,*Chem. Mater.* , 2005. 17 : p. 2596.
- [34] Virgine Trinte, thèse de doctorat de l'école polytechnique, (2006).
- [35] Sarah Bouhadoun. Synthèse de nanoparticules de dioxyde de titane par pyrolyse laser et leur application en photocatalyse. *Matériaux*. Université Paris-Saclay, 2015. Français.
- [36]. Wang, X. Li, J.G., Kamiyama, H. Moriyoshi, Y et al.,*J.Phys.Chem. B*, 2006. 110 p. 6804
- [37]. Zhu, J.F. Deng, Z.G. Chen, F. Zhang, J.L et al.,*Appl. Catal. B : Environ.*, 2006. 62 p. 329-335.
- [38]. Ambrus, Z. Balázs, N. Alapi, T. Wittman, N.et al. *Applied Catalysis B : Environmental*, 2008. 81(1-2) : p. 27-37.
- [39] Wang, C.Y., Pagel, R., Dohrmann, J. K.and Bahnemann, D. W, C. R. *Chimie*, 2006. 9.
- [40]. Lukác, J., Klementová, M., Bezdicka, P., Bakardjieva, S., et al.,*Applied Catalysis B: Environmental*, 2007. 74(1-2): p. 83-91.
- [41]. Fan, C., Xue, P. and Sun, Y.,*Journal of Rare Earths*, 2006. 24(3): p. 309-313.
- [42]. Gracien, E. B. Shen, J. , Sun, X.R. , Liu, D. , et al.,*Thin Solid Films*, 2007. 515(13): p. 5287-5297.
- [43]. Garzella, C., Bontempi, E., Depero, L.E. , Vomiero, A., et al.,*Sensors Actuators B*, 2003. 93 p. 495-502.
- [44]. Chao, H.E., Yun, Y.U., Xingfang, H.U., and Larbot, A.,*Journal of the European Ceramic Society*, 2003. 23 : p. 1457-1464.
- [45]. Yamashita, H. Harada, M. Misaka, J., Takeuchi, M., et al.,*J. Synchrotron Radiat.*, 2001. 8 : p. 569.

- [46]. Di Paola, A., Marci, G. Palmisano, L. Schiavello, M., et al., *J. Phys. Chem. B*, 2002. 106 : p. 637.
- [47] C.C. OEY, A.B. DJURICIC, H. WANG, K.K.Y MAN, W.K. CHAN, M.H. XIE, Y.H. LEUNG, A. PANDEY, J.M. NUNZI et P.C. CHUI : *Nanotechnology*, 17:706–713, (2006) p.25.
- [48] A. J. BREEZE, et al, Charge transport in TiO₂/M E H- P P V polymer photovoltaics, *Physical review B* 64.12:125205, (2001) p.25.
- [49] Y. BOUACHIBA, Synthèse de films TiO₂ et étude structurale et optique, Mémoire de Magister, Université Mentouri Constantine 1, (2010) p.25.31.
- [50] S. HAYA, Élaboration d'un nanomatériau mésoporeux de type NANORODS à base de dioxyde de titane (TiO₂), et sa mise en œuvre dans un procédé d'élimination photocatalytique des polluants organiques (PCP, MO, CV), Mémoire de Magister, Université d'Annaba, (2009) p.25.
- [51] X. TANG, et al, Comparison of low crystallinity TiO₂ film with nanocrystalline anatase film for dye-sensitized solar cells, *Journal of Colloid and Interface Science* 330.2:386-391, (2009) p.25.
- [52] S. CHALA, L'effet de dopage par l'aluminium sur les propriétés des couches minces du TiO₂ élaborées par voie Sol-Gel (spin coating), Mémoire de Master, Université de Biskra, (2017) p.26.
- [53] A. YAHIA, L'effet de la concentration de la solution sur les propriétés des couches minces de ZnO élaborées par la méthode sol gel (spin coating), Mémoire de Master, Université de Biskra, (2015) p.26.
- [54] L.A. PATIL, D.N. SURYAWANSHI, I.G. PATHAN, D.M. PATIL, *Indian Academy of Sciences* ,1153–1160, (2013) p.26.
- [55]. Herrmann, J.M., *Catalysis. Today*, 1999. 53 : p. 115-129
- [56] Rabah Azouani. Élaboration de nouveaux nanomatériaux photocatalytiques actifs sous rayonnement visible. Génie des procédés. Université Paris-Nord - Paris XIII, 2009. Français.
- [57]. Herrmann, J.M., *Catalysis. Today*, 1999. 53 : p. 115-129.
- [58] Hoffmann, M.R., Martin, S.T., Choi, W., and Bahnemann, D.W., *Chem. Rev.*, 1995.
- [59]. Rossi EM, Pylkkanen L, Koivisto AJ, Vippola M, Jensen KA, Miettinen M, et al.

- [60] A. Richardt, I. Richardt « les évaporations sous vide », Edition INFINE Paris 2000.
- [61] A. Richard, Le vide : les couches minces, les couches dures, Paris : INFINE, 1994.
- [62] Z.M. Jarzebski, "Oxide semiconductors ", Pergamon press, 1973.
- [63] K. Omura, P. Veluchamy, M. Tsuji, T. Nisho et M. Murozono, Journal of the electrochemical society, A Pyrosol Technique to Deposit Highly Transparent, Low-Resistance SnO₂ : F Thin Films from Dimethyltin Dichloride, 146(6), pp. 2113, 1999.
- [64] A. Mosbah, Thèse de doctorat, Université Mentouri Constantine, 2009.
- [65] J. P. Chatelon, Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard- Lyon I (1995).
- [66] F. Sehlán, A. Ramírez, E. Torres, A. Zehe, Analyse des surfaces des couches épitaxiales isolantes de CaF₂ sur des substrats de (111) Si, Internet Electron. J. Nanoc. Moletrón. 5 (1) (2007) 913–920.
- [67] L. A. Goodman, RCA Rev. 35, (1974), 613.
- [68] R. R. Willey, « Practical design and production of optical thin films », CRC (2002) 152
- [69] D. M. Mattox, « Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing: film formation, adhesion, surface preparation and contamination control », William Andrew Publishing (1998) 31.
- [70] O. Seddiki, Thèse de doctorat, Université Laval, Québec (2010) 32- 35.
- [71] Eberhart J.P, Analyse Structurale ET Chimique des Matériaux, édition DUNOD paris (1997).
- [72] Lupan O., Pauporté T., Chow L., Viana B., Pellé F., Ono L.K., Cuenya B.R .Heinrich H, Appl.Surf. Sci. 256 (2010) 1895-1907.
- [73] .G.G.Libowitz ,H.F. Hayes ,T.R.P.Gibb. Phys.Chem.,62(1958)76.
- [74] L. Lutterotti, R. Camprotrini, R. Di Maggio, Stefano Gialanella, Metastable Mechanically Alloyed and Nanocrystalline Materials, (1 and 2) (2000), 343, 657.
- [75] Richardt C., Evans A, Encyclopedia of materials characterizations, Divison of read publishing USA
- [76] Ermakov A.E., Yurchikov E.E., Barinov V.A., Phys. Met Metallogr. 1981, 52(6), (508).
- [77] Bodea S., Thèse de doctorat. Université Josèphe Fourier de Grenoble I (2000)

[78] Martin J.L. George A, caractérisation expérimentale des matériaux II, P.P UNIV Romandes .1998.

[79] BASSEZ M.P, les microscopes électroniques, Université de Strasbourg, 2012.