



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Larbi Tébessi – Tébessa



Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie

Département: Sciences de la Matière



MEMOIRE DE MASTER
Domaine: Sciences de la Matière
Filière: Physique
Option: Physique de Matériaux et ses Applications

Thème

*Elaboration et caractérisation de multicouches
de TiO_2/SnO_2 obtenues par voie Sol-Gel*

Présenté par:

TAIBI Marwa

MEBROUK Hadjer

Devant le jury :

Président:	FERDI Abdelhamid	M.C.B. Université Larbi Tébessi-Tébessa
Encadreur:	HANINI Faouzi	M.C.B. Université Larbi Tébessi-Tébessa
Examineur:	ZOUAI Souhaila	M.C.B. Université Larbi Tébessi-Tébessa

Date de soutenance : 23 /05/2017

Note : *18,000* Mention : *Exce llent*

Déclaration sur l'honneur de non-plagiat

(à joindre obligatoirement au mémoire, remplie et signée)



Je soussigné(e),

Nom, Prénom : TAIBI Marwa / MEBROUK Hadjer

Régulièrement inscrit(e) en **Master** au département : Science de la matière

N° de carte d'étudiant : 4012788/11 / 4014560/12

Année universitaire : 2016/2017

Domaine : Science de la matière

Filière : physique

Spécialité : physique des matériaux et ses applications

Intitulé du mémoire : Elaboration et caractérisation de multicouches de TiO_2 / SnO_2 obtenues par voie Sol-Gel

Atteste que mon mémoire est un travail original et que toutes les sources utilisées ont été indiquées dans leur totalité. Je certifie également que je n'ai ni recopié ni utilisé des idées ou des formulations tirées d'un ouvrage, article ou mémoire, en version imprimée ou électronique, sans mentionner précisément leur origine et que les citations intégrales sont signalées entre guillemets.

Sanctions en cas de plagiat prouvé :

L'étudiant sera convoqué devant le conseil de discipline, les sanctions prévues selon la gravité du plagiat sont :

- L'annulation du mémoire avec possibilité de le refaire sur un sujet différent ;
- L'exclusion d'une année du master ;
- L'exclusion définitive.

Fait à Tébessa, le : 29/05/2017

Signature de l'étudiant(e) :





بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

اللَّهُ نُورُ السَّمَوَاتِ وَالْأَرْضِ مِثْلُ نُورِهِ كَمِشْكَاةٍ فِيهَا
مِصْبَاحٌ الْمِصْبَاحُ فِي زُجَاجَةٍ الزُّجَاجَةُ كَأَنَّهَا كَوْكَبٌ
كُرِّيٌّ يُوقَدُ مِنْ شَجَرَةٍ مُبَارَكَةٍ زَيْتُونَةٍ لَا شَرْقِيَّةٍ
وَلَا غَرْبِيَّةٍ يَكَادُ زَيْتُهَا يُضِيءُ وَلَوْ لَمْ
تَمْسَسْهُ نَارٌ نُورٌ عَلَيَّ نُورٍ يَهْدِي
اللَّهُ لِنُورِهِ مَنْ يَشَاءُ وَيَضْرِبُ اللَّهُ
الْأَمْثَالَ لِلنَّاسِ وَاللَّهُ بِكُلِّ شَيْءٍ

عَلِيمٌ (35)

صدق الله العظيم



تحضير وتحديد خصائص متعدد الطبقات TiO_2/SnO_2 المرسبة بطريقة سائل-هلام

ملخص

الهدف من هذه المذكرة هو تحضير ودراسة خصائص الشرائح الرقيقة للنظام $TiO_2/5SnO_2$ التي تم ترسيبها باستعمال طريقة سائل-هلام ، فوق مساند من الزجاج.

تمت دراسة الخصائص البنيوية و الضوئية من خلال التغير في عامل الحرارة في المجال 300 - 500 درجة مئوية وذلك باستعمال مطياف الارتداد المبعثر لرذرفورد و مطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية.

يتكون طيف الأفلام الرقيقة لنظام $TiO_2/5SnO_2$ المتحصل عليها بطريقة *RBS* من إشارتي (' *Ti* , ' *Sn*) من الجانب عالية الطاقة وإشارة ' *O* ' على الجانب الطاقات المنخفضة، إشارة الطاقة التي تظهر بين هذين الجانبين تطابق عنصر ' *Si* ' لركيزة الزجاج .

الشرائح الرقيقة للأنظمة $TiO_2/5SnO_2$ تكون شفافة في المجال المرئي وعاتمة في المجال فوق البنفسجي. قيم قرينة الانكسار وطاقة النطاق الممنوع يتناقضان مع الرفع في درجة الحرارة بالتوازي مع ذلك فان المسامية ، حجم البلورات النانوية و العشوائية تتزايد.

الكلمات المفتاحية :

الشرائح الرقيقة ، سائل - هلام ، نظام TiO_2/ SnO_2 ، *RBS* ، مطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية.

Elaboration and characterisation of TiO_2/SnO_2 multilayers obtained by Sol-Gel

Abstract

The objective of this thesis is to elaborate and study the properties of thin films of the $TiO_2/5SnO_2$ system prepared by *Sol-Gel* method and deposited by *dip-coating* process on glass substrates.

The structural and optical properties of the samples were analyzed at various annealing temperatures, varying from 300 until 500°C.

The samples were characterized by means of retrodiffusion *Rutherford* spectroscopy (*RBS*) and *UV-Visible* spectroscopy.

The spectra of the thin films of the $TiO_2/5SnO_2$ system obtained by the *RBS* method consists of two signals ('*Ti*' and '*Sn*') on the high energies side and a '*O*' signal on the low energies side. The energy plateau appearing between these two sides corresponds to Si of the glass substrate.

The thin films of the $TiO_2/5SnO_2$ system are transparent in the visible and opaque in *UV*. The values of the calculated refractive index and optical band gap decreases with increasing in temperature, in parallel the porosity, the size of the nanocrystals and the disorder increase.

Keywords:

Thin film, Sol-Gel, System TiO_2/SnO_2 , RBS, UV-Visible.

Elaboration et caractérisation de multicouches de TiO_2/SnO_2 obtenues par voie Sol-Gel

Résumé

Ce mémoire a pour objet l'élaboration et l'étude des propriétés de films minces de système $TiO_2/5SnO_2$ préparées par la méthode *Sol-Gel* et déposés selon le procédé sur des substrats en verre.

Les propriétés structurales et optiques des échantillons ont été analysées en fonction de la température de recuit dans l'intervalle de température 300- 500°C..

Les échantillons ont été caractérisés par la spectroscopie rétrodiffusion de *Rutherford* (*RBS*) et la spectroscopie *UV-Visible*.

Le spectre des films minces du système $TiO_2/5SnO_2$ obtenus par la méthode *RBS* sont constitués de deux signaux ('*Ti*' et '*Sn*') du côté des hautes énergies et d'un signal '*O*' du côté des faibles énergies. Le plateau énergétique apparaissant entre ces deux côtés correspond à '*Si*' du substrat en verre.

Les films mince du système $TiO_2/5SnO_2$ sont transparents dans le visible et opaques dans l'*UV*. Les valeurs de l'indice de réfraction et du gap optique calculés diminuent avec l'élévation de la température de recuit, et en même temps la porosité volumique, la taille des nanocristaux et le désordre augmentent.

Mots clés :

Couche mince, Sol-Gel, Système TiO_2/SnO_2 , RBS, UV-Visible.

Remerciements

On remercie tout d'abord Dieu « Allah » tout puissant de nous avoir donné la force, la patience et la volonté d'achever ce modeste travail.

*Ce fut pour nous une grande chance que de pouvoir préparer ce mémoire au Laboratoire de **Physique Appliquée et Théorique**, de l'**Université Larbi Tébessi-Tébessa**.*

*Il nous est agréable de remercier Monsieur **F. HANINI**, Maître de Conférence B au, **Département des Sciences de la Matière de la Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie de l'Université Larbi Tébessi-Tébessa**. Pour avoir proposé le sujet de ce mémoire et le dirigé de bout en bout grâce à son aide, nous a accompagné au quotidien dans la préparation de ce travail avec la plus grande assiduité ainsi qu'avec des qualités humaines remarquables, et dont la présence au quotidien fut un atout majeur pour la réalisation de ce travail, tant d'un point de vue scientifique que moral.*

*Nous adressons nos sincères remerciements à Monsieur **A. FERDI** maître de conférences B au **Département des Sciences de la Matière de la Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie de l'Université Larbi Tébessi-Tébessa**, de nous avoir fait l'honneur de présider le jury.*

*Nous remercions Madame **S. ZOUAI** maître de conférences B au **Département des Sciences de la Matière de la Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie de l'Université Larbi Tébessi-Tébessa** de nous avoir fait l'honneur d'accepter d'examiner mon travail.*

*Nous voudrions profondément remercier le Professeur **A. BOUABELLOU**, Directeur du Laboratoire Couches Minces et Interfaces de l'Université Mentouri Constantine 1, pour nous avoir accueilli dans son laboratoire et nous avoir permis de travailler dans les meilleures conditions. Nos remerciements s'adressent également à toutes les équipes du Laboratoire Couches Minces et Interfaces, **enseignants, chercheurs et étudiants**.*

*Nous sommes particulièrement reconnaissant envers **Y. BOUACHIBA** et **C. SEDRATI**, Maître de Conférence B, à l'Ecole Nationale Polytechnique Constantine, Laboratoire Couches Minces et Interfaces de l'Université Mentouri Constantine 1, pour avoir contribué à l'aboutissement de ce travail.*

De même, nous voulons remercier tous les enseignants du Département des Sciences de la Matière qui ont partagé leur savoir avec nous.

Je dédie ce mémoire :

*A mes adorables parents qui m'ont toujours encouragé
durant mes années d'étude Aux deux personnes les plus
proches de mon âme et cœur, Mes Chères Parents Qui ont
sacrifié toute leur Vie Pour me soutenir et m'encourager à
réaliser mes rêves et Ambitions, qu'ils trouvent ici tout
mon amour et ma gratitude.*

*A mes chères soeurs : Hinda et son époux
Abdelhalim et ses deux enfants Chahin et Souhial ,
Rachia et Aya,*

A mes frères : Ziad, Salah, Achem et Mohammed.

A mon binôme Marwa et toute la famille Taibi.

A tous ceux qui m'ont encouragé sur mon travail :

L. Hadjer, S. Najette, H. Leila, B. Roumaissa,

B. Naïa, S. Ahlem, C. Abir, C. Roumeissa,

B. Imen, T. Ibtissem , B. Houla

*et A tous les étudiants de
physique de Tébessa.*

M. Hadjer

Dédicas

A ma très chère Mère

*“Tu m’a donné la vie, la tendresse et le courage pour réussir.
Tout ce que je peux t’offrir ne pourra exprimer l’amour et la reconnaissance que je te porte.
En témoignage, je t’offre ce modeste travail pour te remercier pour tes sacrifices et pour
l’affection dont tu m’as toujours entourée.”*

A mon très cher père

*“L’épaule solide, l’œil attentif compréhensif et la personne la plus digne de mon estime et de mon respect.
Aucune dédicace ne saurait exprimer mes sentiments, que Dieu te Préserve et procure santé et la longue vie.”*

A ma chère sœur Amel

*Merci d’être toujours à mes coté, Par votre présence, par votre amour dévoué et votre tendresse,
pour donner du gout et du sens à ma vie. En témoignage de mon amour et de ma grande affection,
je vous prie de trouver dans ce travail l’expression de mon estime et mon sincère attachement.
Je prie Dieu, le tout puissant, pour qu’il vous donne bonheur et prospérité.*

A mon respectueux encadreur F. HANINI

*“La respectueuse personne qui était à mes côtés pour me soutenir et m’encourager dans les
moments difficiles, celle qui a fait preuve de conscience et courage. A ce monsieur qui était, qui
est et qui sera toujours mon idole, je vous offre ce travaille.”*

A mes sœurs

*Hassina et ses enfants Mohammed Khalil, Saif Eddine, Nada, Lilia.
Salma et son enfant Mohammed EL Habib. Et Amina.*

A mes chers frères Rafik et Mahdi.

A mon neveu Abd Elrahmen.

A ma chère tante Salima et ses enfants Nawel, Idris et Salsabil.

A ma binôme Hadjer, à qui je souhaite beaucoup de réussite dans sa vie.

A mes chers amis,

A tous ceux qui m’aiment,

A tous ceux que j’aime,

A tous ceux qui m’ont aidé de près ou de loin.

Et sans oublier ceux qui m’ont mis les bâtons dans les roues,

Je vous dédie ce travail avec hommage.

"La recherche, c'est comme une

boite de chocolats, on ne sait

jamais sur quoi on va tomber "

Adapté de Forrest Gump

T. Marwa

Table des matières



Table des matières

ملخص	I
<i>Abstract</i>	II
<i>Résumé</i>	III
<i>Dédicace</i>	IV
<i>Remerciement</i>	VI
<i>Table des matières</i>	VIII
<i>Liste des tableaux</i>	XII
<i>Liste des figures</i>	XIV
<i>Liste des symboles</i>	XVIII
<i>Introduction</i>	01
 <u>Chapitre I : Etude bibliographique.</u>	
I. 1 Couches minces	03
I.1.1. Définition d'une couche mince	03
I.1.2. Etapes de formation et croissance d'une couche mince	04
a) La nucléation	04
b) La coalescence	04
c) La croissance	04
I.1.3. Classification des modes de croissance	05
I.1.4. Les applications des couches minces	06

I.2	Les oxydes transparents conducteurs (TCO_s)	06
I.2.1.	Définition des $TCOs$	06
I.2.2.	Les propriétés des $TCOs$	07
a)	Propriétés optiques des TCO_s	07
b)	Propriétés électriques des TCO_s	07
I.3	Le dioxyde de titane (TiO_2)	09
I.3.1.	Définition	09
I.3.2.	Structure cristalline du TiO_2	09
a)	La phase rutile	10
b)	La phase anatase	11
c)	La phase brookite	12
I.3.3.	Stabilité des phases cristallines	12
I.3.4.	Les propriétés du TiO_2	14
a)	Propriétés physico-structurales	14
b)	Propriétés opto-électroniques et électriques	15
I.3.5.	Quelques applications du TiO_2	16
I.4	Dioxyde d'étain (SnO_2)	17
I.4.1.	Propriétés générales de SnO_2	18
a)	Propriétés structurales	18
b)	Propriétés physico-chimiques	20
c)	Propriétés électroniques	20
d)	Propriétés optiques	22
e)	Propriété électrique	23
I.4.2.	Les applications de SnO_2	23
a)	Piles au lithium	23
b)	Capteur de gaz	24
c)	Electrodes	24
d)	Photovoltaïques	24

Chapitre II : Performance photoélectrocatalytique et la voie sol-Gel

II.1 Amélioration de la performance photoélectrocatalytique des films composites TiO_2/SnO_2	25
II.1.1. Le principe de la photocatalyse	25
a) Définition	25
II.1.2. Description du phénomène	26
II.2 Méthode de dépôt des couches minces	30
II.2.1. Dépôt physique en phase vapeur (PVD)	30
II.2.2. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	31
II.3 Méthode sol-Gel	33
II.3.1. Description	33
II.3.2. Les différentes étapes des procédés Sol-Gel	34
II.3.3. Réactions chimiques prédominantes	34
a) Réactions L'hydrolyse	34
b) La condensation (Polycondensation)	35
II.3.4. La transition sol-Gel (gélification)	36
II.3.5. Vieillessement	37
II.3.6. Les différentes méthodes de dépositions de couches minces par voie sol-Gel	37
a) La méthode centrifugation ou <i>spin-coating</i>	37
b) La méthode <i>flow coating</i>	38
c) La méthode trempage-tirage ou <i>dip-coating</i>	39
II.3.7. Les avantages et les inconvénients du procédé sol-Gel	41
II.4 Traitement thermique	41
II.4.1. Séchage des couches	42
a) Xérogel	42
b) Aérogel	42
II.4.2. Recuit thermique des couches	42
II.5 Choix des substrats	43

Chapitre III : Elaboration des échantillons et techniques de caractérisation utilisées.

III.1	Elaboration des couches minces par le procédé <i>sol-gel</i>	44
III.1.1.	Préparation des substrats	44
III.1.2.	Préparation des solutions	44
III.1.3.	Le dispositif d'élaboration par la méthode de trempage-tirage	46
III.2	Techniques de caractérisation	47
III.2.1.	Spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford (<i>RBS</i>)	47
a)	Concepts de base	48
b)	Programme <i>RUMP</i> (<i>Rutherford Universal Manipulation Program</i>)	51
III.2.2.	La spectroscopie <i>UV-Visible</i>	51
a)	Les franges d'interférence	53
b)	Détermination du coefficient d'absorption ' α '	54

Chapitre IV : Résultats et discussions

IV	Résultats expérimentaux et interprétation	57
IV.1.	Etudes structurales par spectroscopie de rétrodiffusion de rutherford (<i>RBS</i>)	57
IV.2.	Spectroscopie de transmittance <i>UV-Visible</i>	61
a)	Gap optique et désordre	63
b)	Détermination de l'indice de réfraction et la porosité	68
c)	L'effet de la taille des nanocristaux	70
	Conclusion générale	73



Liste des tableaux

Tableau N°	Titre	Page
Chapitre I		
Tableau I-1	Les trois modes de croissance.	05
Tableau I-2	Largeurs des bandes interdites de quelques <i>TCOs</i> .	08
Tableau I-3	Comparaison des propriétés physiques des différentes phases du <i>TiO₂</i> .	14
Tableau I-4	Comparaison des propriétés optiques et électroniques des différentes phases du <i>TiO₂</i> .	15
Tableau I-5	Propriétés physico-chimique du <i>SnO₂</i> .	20
Tableau I-6	Propriétés optiques et électriques de <i>SnO₂</i> .	23
Chapitre II		
Tableau II-1	Avantages et inconvénients du dépôt <i>PVD</i> .	31
Tableau II-2	Avantages et inconvénients du dépôt <i>CVD</i> .	32
Tableau II-3	Avantages et inconvénients du procédé <i>sof-gel</i> .	41
Tableau II-4	Quelques propriétés physiques des substrats	43

Chapitre III

Tableau III-1	Différents réactifs utilisés pour l'élaboration des couches minces par <i>sol-gel</i> .	44
Tableau III-2	Différentes température de recuit des couches minces obtenues par <i>sol-gel</i> .	47

Chapitre IV

Tableau IV-1	Valeurs de l'épaisseur ' <i>d</i> ', le gap optique ' <i>E_g</i> ', le désordre ' <i>E₀₀</i> ', l'indice de réfraction ' <i>n</i> ', et la porosité volumique ' <i>V_p</i> ' des couches minces de <i>TiO₂</i> et du système <i>TiO₂/5SnO₂</i> en fonction de la température de recuit.	66
Tableau IV-2	Valeurs de la taille des nanocristaux de couches minces de <i>TiO₂/5SnO₂</i> calculées à partir de l'équation (IV.2)	72

Liste des figures

Figure N°	Titre	Page
<i>Chapitre I</i>		
Figure. I.1	Structure des couches minces : (a) théorique ; (b) réelle.	03
Figure. I.2	modes de croissance d'une couche mince selon le processus cinétiques.	05
Figure. I.3	Espèces minérales formée TiO_2 : (a) anatase ; (b) rutile ; (c) brookite	09
Figure. I.4	(a) Structure de la phase rutile de TiO_2 ; (b) structure de l'octaèdre constitutif du rutile.	10
Figure. I.5	(a) Structure de la phase anatase de TiO_2 ; (b) structure de l'octaèdre constitutif de l'anatase.	11
Figure. I.6	TiO_2 de forme brookite.	12
Figure. I.7	Evolution de l'enthalpie de l'anatase, du rutile et de la brookite en fonction de la taille des nanocristaux. Les traits verticaux correspondent à la transition brookite-anatase pour un diamètre de 11 nm, la transition anatase-rutile pour un diamètre de 16 nm et la transition brookite-rutile à 35 nm.	13
Figure. I.8	Transmittance du TiO_2 pour ces deux variété Anatase et rutile.	16

Figure. I.9	Marché mondial de TiO_2 : 4,5 millions de tonnes / an.	16
Figure. I.10	(a) forme de Cassitérite minérale ; (b) La structure Rutile.	18
Figure. I.11	Structures cristallographiques de différentes phases de SnO_2 .	19
Figure. I.12	Structure de bandes de SnO_2 pur.	22
Figure. I.13	Structure du bande de SnO_2 rutile tétragonal cassitérite, issue de la publication, calculée selon la méthode LDA.	21
Figure. I.14	Transmittance, réflectance et absorbance du SnO_2 .	22
Chapitre II		
Figure. II.1	Schéma de principe de transfert de charges dans le couple d'oxydes TiO_2/SnO_2 .	28
Figure. II.2	Processus de transfert de charges dans les photocatalyseurs composites TnO_2/SiO_2 .	29
Figure. II.3	Illustration des diverses étapes du procédé CVD.	31
Figure. II.4	Les diverses possibilités offertes par le procédé <i>sol-gel</i> .	33
Figure. II.5	Schéma représentant la réaction chimique : hydrolyse.	34
Figure. II.6	Processus de condensation.	35
Figure. II.7	a) Evolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel. b) Schématisation des étapes de formation du gel. c) Phénomènes de Synérèse (expulsion d'eau).	36
Figure. II.8	Les 4 étapes de dépôt par la technique spin-coating, ' ω ' est la vitesse de la rotation du substrat	38
Figure. II.9	Schéma d'un procédé de <i>flow coating</i> .	39
Figure. II.10	Dépôt de couches minces par trempage-tirage.	39

Figure. II.11	Schéma de la formation de la couche par la méthode trempage-tirage. Tous les processus Physico-chimiques présentés se déroulent simultanément.	40
Figure. II.12	Influence du séchage et du traitement thermique sur la porosité des couches minces.	41

Chapitre III

Figure. III.1	Les étapes de nettoyage de substrat.	44
Figure. III.2	Diagramme d'élaboration des couches minces de SnO_2 et TiO_2 .	45
Figure. III.3	Dispositif expérimental de tirage des couches.	46
Figure. III.4	Principe de la technique RBS .	48
Figure. III.5	Diffusion élastique de particules chargées incidentes suite à une interaction coulombienne avec un noyau cible.	48
Figure. III.6	Représentation schématique du spectrophotomètre.	52
Figure. III.7	Système d'une couche mince absorbante sur le substrat transparent épais.	53
Figure. III.8	Méthode des franges d'interférence pour la détermination de l'épaisseur.	54
Figure. III.10	Evolution du coefficient d'absorption α en fonction de l'énergie des photons incidents.	55

Chapitre IV

Figure. IV.1	Spectre RBS expérimental (noir) et simulé (rouge) de couches mince de TiO_2 déposée sur un substrat de verre et traité pendant 2h à $500^\circ C$.	58
Figure. IV.2	Spectre RBS expérimental (noir) et simulé (rouge) de couches mince de $5SnO_2$ déposée sur un substrat de verre et traité pendant 2h à $500^\circ C$.	59

Figure. IV.3	Spectre RBS expérimental (noir) et simulé (rouge) de couche mince de système $TiO_2/5SnO_2$ déposée sur un substrat de verre et traité à $500^\circ C$.	60
Figure. IV.4	Comparaison des spectres de transmission des trios échantillons TiO_2 , SnO_2 et TiO_2/SnO_2 recuits à $500^\circ C$ sous air.	62
Figure. IV.5	Spectre de transmission des échantillons du système $TiO_2/5SnO_2$ recuit à l'air à différentes températures.	63
Figure. IV.6	Variation de la grandeur $(\alpha hv)^n$ en fonction de l'énergie pour les couches minces traitées 2h à $500^\circ C$: a) TiO_2 ($n = 1/2$, pour un gap indirect) ; b) $5SnO_2$ ($n = 2$, dans le cas d'une transition directe).	64
Figure. IV.7	Variation de la grandeur $(\alpha hv)^{1/2}$ en fonction de l'énergie pour les couches minces du système $TiO_2/5SnO_2$ recuit 2h à l'air à différentes températures: c) $300^\circ C$; d) $400^\circ C$; e) $500^\circ C$.	65
Figure. IV.8	Détermination du désordre par extrapolation à partir de la variation de $\ln \alpha$ en fonction de hv : a) TiO_2 ; b) $5SnO_2$; c) $TiO_2/5SnO_2$ ($300^\circ C$) ; d) $TiO_2/5SnO_2$ ($400^\circ C$) ; e) $TiO_2/5SnO_2$ ($500^\circ C$)	67
Figure. IV.9	variation de gap optique et de l'énergie d' Urbach des films de système $TiO_2/5SnO_2$ à la fonction de température de recuit.	68
Figure. IV.10	Variation de porosité volumique et l'indice de réfraction des films de $TiO_2/5SnO_2$ en fonction de la température de recuit.	69
Figure. IV.11	Variation de l'indice de réfraction et désordre en fonction de la température de recuit.	70
Figure. IV.12	Variation de la taille des nanocristaux et le gap optique des films de $TiO_2/5SnO_2$ en fonction de la température de recuit.	72

Liste des symboles

Nomenclature

- TCO* : Oxydes transparents conducteurs.
- ITO* : SnO_2 dopé In.
- ZTO* : Zinc stannate (ZnSnO_4).
- OH** : Les radicaux hydroxyles.
- O^{2-*}* : Les ions super-oxydés.
- UV* : Ultra-violet.
- h ν* : L'énergie d'un photon.
- E_g* : Gap optique ou la bande interdite.
- PVD* : Dépôts physiques en phase vapeur.
- CVD* : Dépôts chimiques en phase vapeur.
- RBS* : Spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford.
- d ou t* : L'épaisseur.
- λ* : La longueur d'onde.
- n* : L'indice de réfraction de film.
- n_s* : L'indice de réfraction du substrat.
- α* : Le coefficient d'absorption.
- E₀₀* : L'énergie d'Urbach.

Introduction générale



« La pensée n'est qu'un éclair dans la nuit. Mais c'est cet éclair qui est tout »

Henri Poincaré

Introduction générale

Les études menées au cours de ces dernières années sur les applications des semi-conducteurs manifestant une tendance générale à la miniaturisation. Les couches minces présentent, en ce sens, un intérêt particulier dans la résolution des problèmes de l'heure dans la mesure où elles permettent d'allier une économie de matière et d'encombrement à une grande souplesse d'emploi.

Des efforts importants ont été accomplis dans le domaine des couches minces d'oxydes conductrices transparentes (*TCO*) en raison de leurs propriétés physiques intéressantes, qui conjuguent entre la conductivité électrique et la transparence optique dans le domaine spectral du visible. Ces *TCOs* ont été intégrés dans plusieurs domaines optoélectronique.

Parmi les matériaux *TCOs* ont le choix de ces deux oxydes dioxyde d'étain (SnO_2) et dioxyde de titane (TiO_2), sont de plus en plus utilisés dans le cadre de nouvelles applications et occupent une place de plus en plus importante dans notre vie. Durant ces dix dernières années, le nombre de travaux sur le TiO_2 et le SnO_2 a fortement augmenté. En effet, ils sont biologiquement et chimiquement inertes, facilement synthétisables, résistent à la corrosion chimique et sont très peu chers.

Pour obtenir des couches minces plusieurs techniques sont utilisées en l'occurrence *PVD* (dépôt physique en phase vapeur) et *CVD* (dépôt chimique en phase vapeur) A cet effet, la technique de trempage-retrait ou *dip-coating* du procédé *Sol-Gel* a été choisi dans le cadre de ce mémoire, comme technique de dépôt, étant donné le grand nombre d'avantages et de souplesses qu'elle permet.

L'objectif de ce travail était d'élaborer des couches minces de TiO_2 et SnO_2 ainsi que leur couple d'oxydes déposés par le procédé *Sol - Gel* associé au procédé « *dip-coating* » (trempage-tirage) sur des substrat en verre. Les matériaux ainsi obtenus sont amorphes et nécessitent donc des traitements de recuit à des températures relativement élevées. Aussi, avons-nous effectué des recuits thermiques dans une gamme de température allons de 300 à 500°C. Cette limitation en température est dictée par le souci d'éviter le ramollissent du substrat. Ceci dans le but d'étudier leurs performances des propriétés structurales et optiques: épaisseurs des couches, indices de réfraction, de ces couches.

Introduction générale

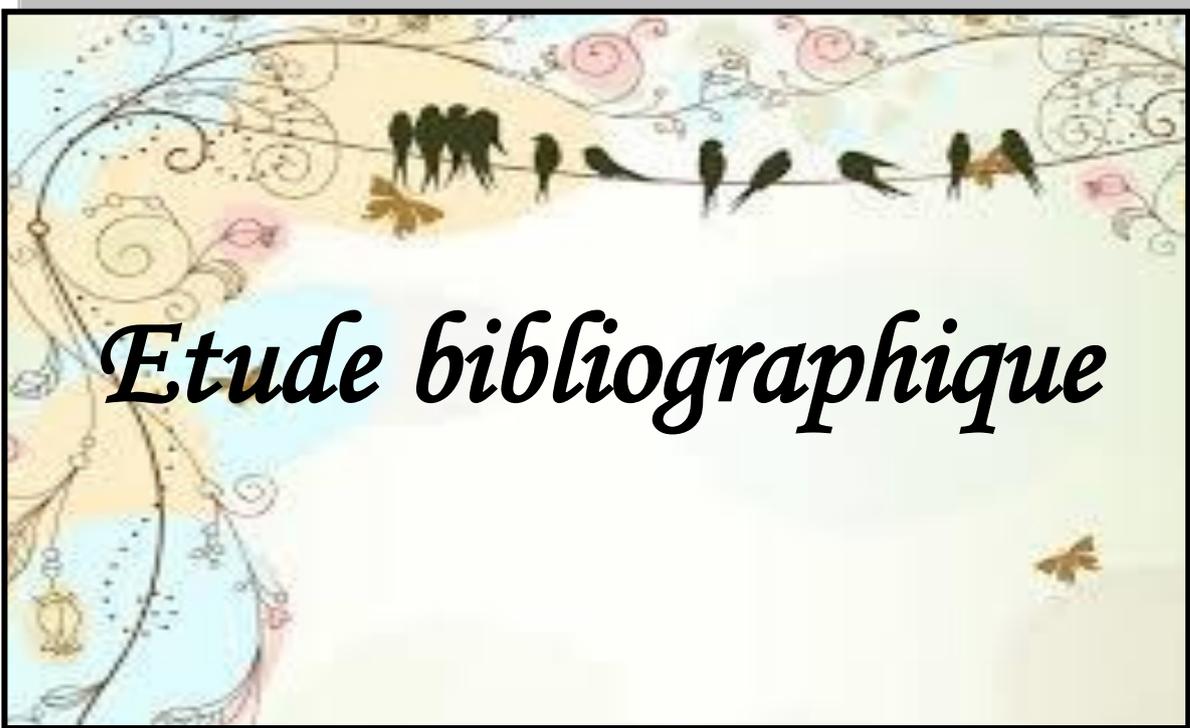
Afin de suivre l'évolution des propriétés des films synthétisés, nous passons à les caractériser optiquement par la technique de spectroscopie *UV-Visible*, et par la technique *RBS* pour la détermination de la composition chimique et l'estimation de l'épaisseur.

En plus d'une introduction et d'une conclusion ce mémoire s'articule autour de quatre chapitres distincts.

- ✚ Dans le **premier chapitre** une synthèse bibliographique sur les couches minces et sur les *TCOs*, avec un accent sur les mécanismes de nucléation et de croissance, et particulièrement les principales propriétés du dioxyde de titane et dioxyde d'étain, ainsi que détaille plus particulièrement les propriétés remarquables et les applications du TiO_2 et SnO_2 .
- ✚ Le **deuxième chapitre** présente un bref historique sur l'amélioration de la performance photoélectrocatalytique des films composites TiO_2/SnO_2 . Nous décrirons ensuite la voie *Sol-Gel* comme technique de synthèse chimique, nous abordons le protocole d'élaboration des couches par voie *Sol-Gel*. Les différentes réactions chimiques responsables de la formation de deux réseaux minéraux et organique seront détaillées.
- ✚ En outre le **troisième chapitre** est réservé aux techniques et méthodes expérimentales qui ont été utilisées tout au long de ce travail. Tout d'abord la technique de dépôt sera décrite avant de présenter les différentes techniques de caractérisations structurales (*RBS*) et optiques (*UV-Vis*) des couches minces.
- ✚ Enfin un **quatrième chapitre**, consiste sur la déposition et la caractérisation structurelle et optique des échantillons élaborés par la méthode *Sol-gel*, et regroupe nos résultats expérimentaux avec les interprétations associées.



Chapitre I



Etude bibliographique

« La science sans religion est boiteuse, la religion sans science est aveugle »

Albert Einstein

I.1. Couches minces

I.1.1. Définition d'une couche mince

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 que cette faible distance entre les deux surfaces limite reste de l'ordre du ' μm ', ce qui confère à la couche la quasi-bidimensionnalité. Ce qui entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et celle en couches minces est que dans l'état massif on néglige généralement avec raison le rôle des limites dans les propriétés, tandis que dans une couche mince ce sont, au contraire, les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible plus cet effet de bidimensionnelle sera important. Cependant, lorsque l'épaisseur dépassera un certain seuil, son effet deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif [1].

En particulier, les propriétés des couches minces sont très sensibles à la nature du substrat sur lequel elles sont formées. Cela explique, par exemple, le fait que des couches minces d'un même matériau et d'une même épaisseur peuvent présenter des propriétés physiques différentes sur des substrats de nature différente (figure. I.1) [2].

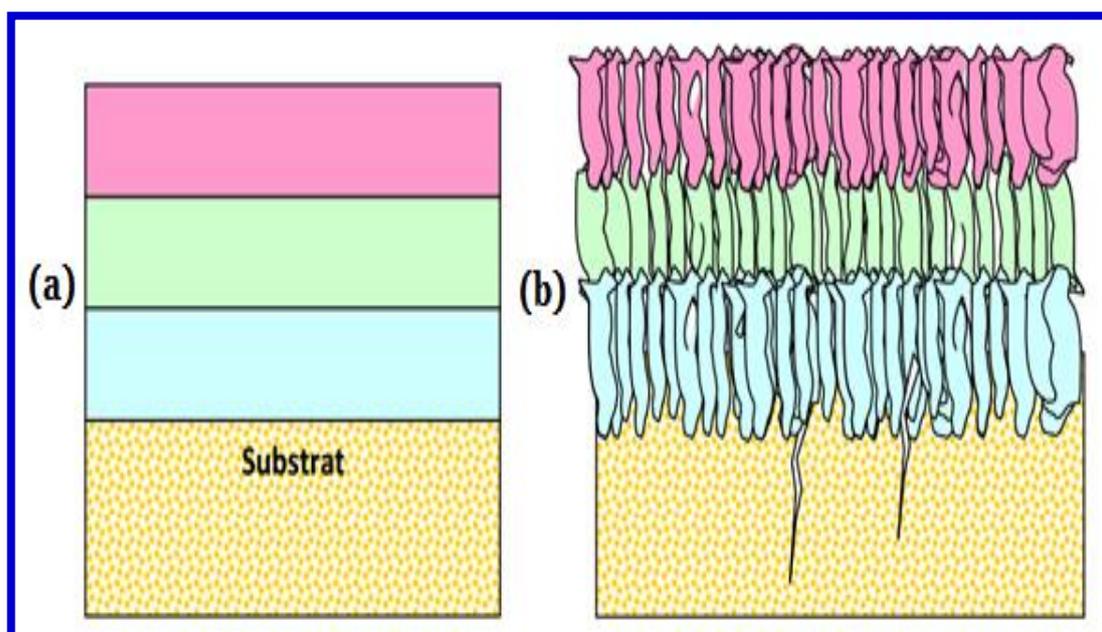


Figure I.1 : Structure des couches minces : (a) théorique ; (b) réelle.

I.1.2. Etapes de formation et croissance d'une couche mince

La formation d'une couche mince passe par diverses étapes de croissances, les quelles dépendent des paramètres concernant le procédé d'élaboration (pression, température de dépôt, température du substrat, vitesse de dépôt...etc.).

Trois approches sont présentées, dès les premiers stades de la croissance à l'obtention d'une couche continue [3].

a) La nucléation :

Les îlots formés se développent par collisions avec des adatoms à la surface du substrat. En atteignant leur taille critique correspondant à une énergie libre maximale, les îlots absorbent d'autres adatoms et les îlots sous-critiques [1].

b) La coalescence :

Une première étape de coalescence correspond à la croissance des îlots stables par absorption des plus petits par les plus gros. Cette étape se distingue d'une deuxième étape plus rapide de coalescence à grande échelle où les îlots, ayant atteint une densité critique s'aplatissent pour augmenter leur surface de couverture et se joindre les uns aux autres. Si la probabilité pour que tous les îlots sur le substrat soient de même orientation est faible, la coalescence produit un dépôt poly cristallin, dans le cas contraire une fine couche monocristalline se développe [1].

c) La croissance :

Une fois la coalescence des îlots terminée, l'apport de matière permet aux couches de se développer en épaisseur après un lent remplissage des canaux vides.

Peut être bidimensionnelle ou tridimensionnelle suivant les valeurs relatives des énergies d'interaction atome-atome du film et atome du film-atome du substrat. Dans une approche simple, on classe la croissance de films minces sur un substrat en trois catégories [1] schématiquement illustrées sur (figure. I.2) de la page suivante.

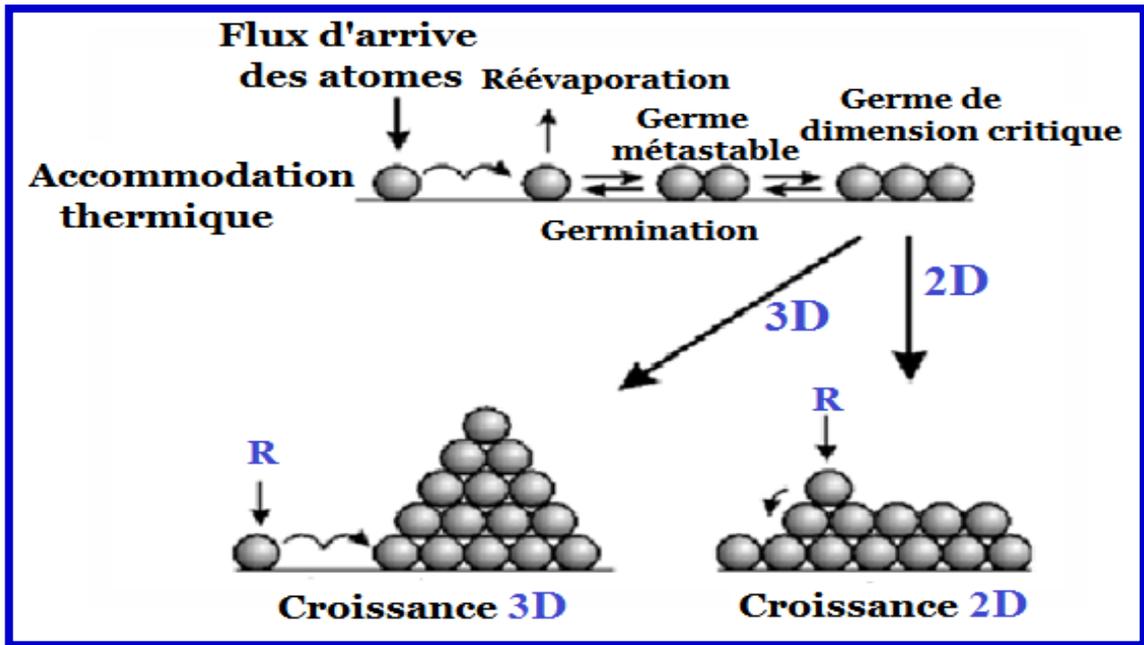


Figure I.2 : Les modes de croissance d'une couche mince selon le processus cinétiques [4].

I.1.3. Classification des modes de croissance

La couche peut se développer en épaisseur lors de la phase de croissance qui peut être bidimensionnelle ou tridimensionnelle ou mixte suivant les valeurs des énergies d'interaction atome-atome du film, atome-atome du substrat (tableau I-1). Deux de ces modes donnent lieu à la formation d'îlots: le mode *Volmer-Weber* et le mode *Stranski-Krastanov* et le troisième mode *Frank-van der Merwe* [3].

Tableau I-1 : Les trois modes de croissance.

<u>mode Volmer-Weber</u>	<u>mode Franck-Van der Merwe</u>	<u>mode Stranski-Krastanov</u>
croissance tridimensionnelle (3D) ou La croissance en îlots	la croissance bidimensionnelle (2D) La croissance couche par couche ou	est une combinaison des deux modes précédents (croissance mixte)

I.1.4. Les applications des couches minces

Au cours du XX^{ème} siècle, les applications plus pointues se sont diversifiées dans les domaines suivants :

- ✓ **Microélectronique [5]** : elle est développée à partir des années 1960 grâce à la mise en œuvre de couches de plus en plus minces conductrices ou isolantes, et on peut les trouver sous types de couches passivantes (contact électronique), jonction PN, diode transistor, lampes **LED** (*Light Emitting Diode*), supraconducteurs, etc....
- ✓ **Optique [3]** :
 - couches réfléchissantes: miroirs astronomiques, phare de véhicules
 - couches anti reflet: couches anti *UV*, certains verres de lunettes, quelques pare-brise de voiture...etc.
- ✓ **Chimie [5]** : les principales applications des revêtements de surface sont orientées vers une meilleure tenue à la corrosion par la création d'un film étanche (résistance à la corrosion), capteur à gaz, revêtements catalytiques, couches protectrices.
- ✓ **Décoration [5]** : montres, lunettes, bijoux, équipements de maison...

I.2. Les oxydes transparents conducteurs (*TCOs*)

I.2.1. Définition des *TCOs*

Un excellent oxyde transparent conducteur (Transparent Conducting Oxide: *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 croît avec l'épaisseur du film. Les *TCOs*, les plus connus sont les oxydes d'indium, de Cadmium, d'étain, de zinc et de gallium.

Les *TCOs* possèdent une bande interdite élevée et ils sont des semi-conducteurs dégénérés, c'est à dire que leur niveau de Fermi se situe tout proche de la bande de conduction (*BC*).

Les principaux *TCOs* utilisés en tant qu'électrodes transparentes pour les cellules solaires ont été pendant longtemps le *SnO₂*, et l'*ITO*. Depuis les années 80, un troisième *TCO* est de plus en plus utilisé pour cette application, c'est l'oxyde de zinc (*ZnO*) [6].

Néanmoins, de nombreux autres oxydes métalliques existent avec des propriétés plus ou moins similaires tel que le dioxyde de titane (TiO_2). Ce dernier qui a fait récemment l'objet de nombreux travaux de recherche, suscite actuellement énormément d'intérêt ou ses application en photo-catalyse et en optique [7].

I.2.2. Les propriétés des TCOs

a) propriétés optiques des TCOs :

Les propriétés optiques des matériaux sont régies par trois phénomènes essentiels qui sont la transmission, la réflexion et l'absorption, ces phénomènes étant caractérisés par les paramètres ' T ' (Transmittance ou facteur de transmission), ' R ' (Réflectance ou facteur de réflexion), ' A ' (absorbance ou facteur d'absorption) [5].

➤ Le facteur de transmission ' T ' :

Cette grandeur optique est définie comme étant le rapport entre l'intensité de la lumière transmise ' I_T ' à travers un matériau par rapport à l'intensité de la lumière incidente à sa surface ' I_0 ' :

$$T = I_T / I_0 ; \dots\dots\dots (I.1) \quad \text{ou} \quad T\% = 100 \cdot T ; \dots\dots\dots (biI.1)$$

➤ Le facteur de réflexion ' R ' :

La réflectance d'un matériau est l'intensité de la lumière qui est réfléchi au niveau de sa surface ' I_R ' par rapport à l'intensité lumineuse incidente ' I_0 ' :

$$R = I_R / I_0 ; \dots\dots\dots (I.2) \quad \text{ou} \quad R\% = 100 \cdot T ; \dots\dots\dots (biI.2)$$

➤ Le facteur d'absorption ' A ' :

$$A = I_A / I_0 ; \dots\dots\dots (I.3) \quad \text{ou} \quad A\% = 100 \cdot A ; \dots\dots\dots (biI.3)$$

b) Propriétés électriques des TCOs :

Les propriétés électriques des TCOs, sont étudiées depuis les années 1970. Ces propriétés électriques sont décrites par les paramètres suivant de [5] :

➤ **La largeur de la bande interdite :**

Les TCOs ont une bande interdite qui varie entre 3,01 et 4,6 eV (tableau I-2) [8] :

Tableau I-2 : Largeurs des bandes interdites de quelques TCOs.

<i>TCO</i>	gap (eV)
<i>SnO₂</i>	(3,6 - 4,2)
<i>ZnO</i>	(3,2 - 3,3)
<i>ITO</i>	4,2
<i>ZTO</i>	> 3
<i>TiO₂</i>	(3.0 - 3,2)

➤ **La conductivité électrique : σ ($\Omega \cdot \text{cm}$)⁻¹ :**

Du fait de l'aspect semi-conducteur dégénéré de ces matériaux, leur conductivité ' σ ' se réduit à l'équation suivante [8] :

$$\sigma = q \cdot n \cdot \mu = 1/\rho ; \dots\dots\dots(I.4)$$

L'inverse de la conductivité est la résistivité ' ρ '.

➤ **La résistance surfacique : $R_s(\Omega)$:**

Comme les oxydes transparents conducteurs sont utilisés sous forme de couches minces, leur propriétés électriques sont définies par une grandeur importante qui est la résistance surfacique ' R_s ', connue sous le nom de la résistance par carrée. Elle s'exprime par le rapport entre la résistivité et l'épaisseur ' d ' de la couche d'oxyde [8] :

$$R_s = \rho/d ; \dots\dots\dots(I.5)$$

➤ **La mobilité : μ ($\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$) :**

La mobilité des porteurs est un paramètre qui influe sur la conductivité électrique, et l'augmentation de cette grandeur améliorera les propriétés électriques du TCO. La mobilité dépend essentiellement de la diffusion des porteurs de charge dans le réseau du matériau. En effet, plus la concentration des porteurs sont élevée, plus leur diffusion ne devient importante donc la mobilité diminue [5].

I.3. Le dioxyde de titane (TiO_2)

I.3.1. Définition

Le dioxyde de titane (TiO_2) appartient à la famille chimique des oxydes des métaux de transition, il est très sollicité pour ses propriétés qui englobent un indice de réfraction élevé, une large bande interdite (3.0 – 3.2 eV), et une résistance aux impacts chimiques et physique.

Le TiO_2 est produit industriellement depuis le 20^{ème} siècle comme pigment pour peintures blanches, en remplacement des oxydes de plomb. En 1972, *Fujishima et Honda* ont été les premiers à découvrir le phénomène de fractionnement photocatalytique de l'eau sur une électrode de TiO_2 sous UV [9]. A partir de cette découverte, le TiO_2 ne cesse d'être étudié et employé pour des applications déferentes comme les dispositifs photovoltaïques [9], Les guides d'ondes [10], la photocatalyse [11].

I.3.2. Structure cristalline du TiO_2

Le TiO_2 existe sous trois formes allotropiques principales : rutile, anatase et brookite (figure. I.3). Néanmoins, dans les conditions de pression et de température particulières, quatre autres formes (columbite, baddeleyite, fluorite et pyrite) ont été observées. Parmi ces formes cristallines, les trois premières sont les plus courantes, surtout l'anatase et le rutile pour lesquelles un grand nombre de travaux, aussi bien expérimentaux que théoriques ont été menés [12].

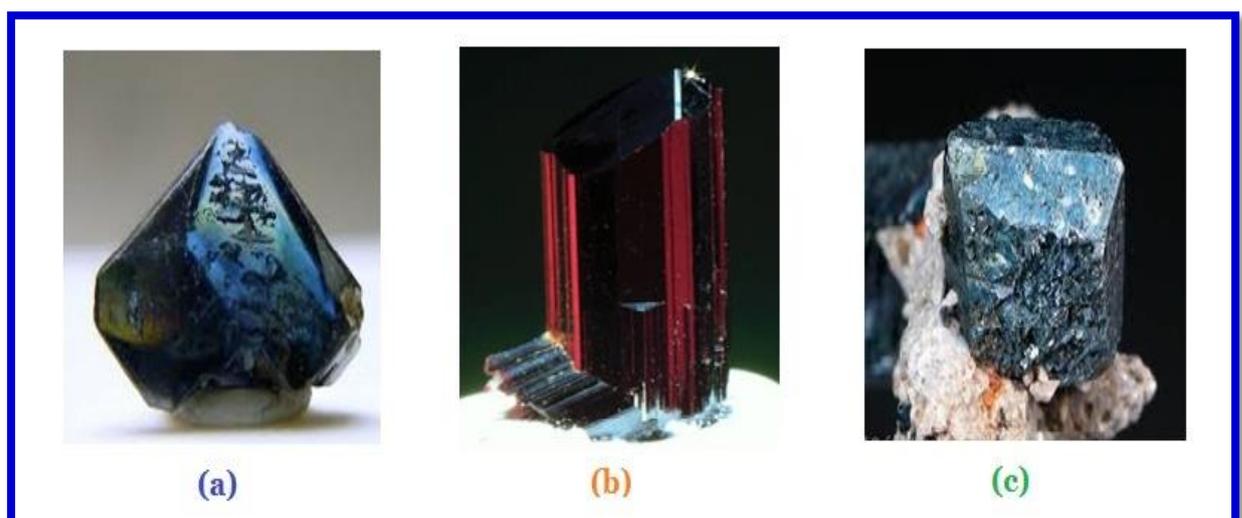


Figure I.3 : Espèces minérales formée TiO_2 : (a) anatase ; (b) rutile ; (c) brookite (Source : Wikipédia).

a) La phase rutile :

Le rutile est un minéral composé principalement de 90 à 95% de TiO_2 . Il fut découvert en 1803 par *Wener* en Espagne. Il se trouve dans les roches magmatiques et métamorphiques [9].

La maille élémentaire de cette phase est de symétrie tétragonale (figure. I.4) 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 apicales plus longues (1,979 Å). L'enchaînement de ces octaèdres se fait soit par des arrêtes soit par des sommets. Les atomes d'oxygène sont, quant à eux, tous liés à trois atomes de titane (deux liaisons courtes et une liaison longue) [13].

C'est la forme la plus dense du TiO_2 , stable à hautes températures et hautes pressions, plutôt c'est la forme la plus dense de TiO_2 quand la taille des nano particules dépasse 35 nm. Lorsqu'il est stœchiométrique, le TiO_2 rutile est isolant. Dans certaines conditions, des défauts ponctuels se présentent soit sous la forme d'ions de titane interstitiels (défauts majoritaires en cas de faible sous-stœchiométrie), soit sous la forme de lacunes d'oxygène qui sont créées, ce qui rend l'oxyde semi-conducteur de type 'n' [12].

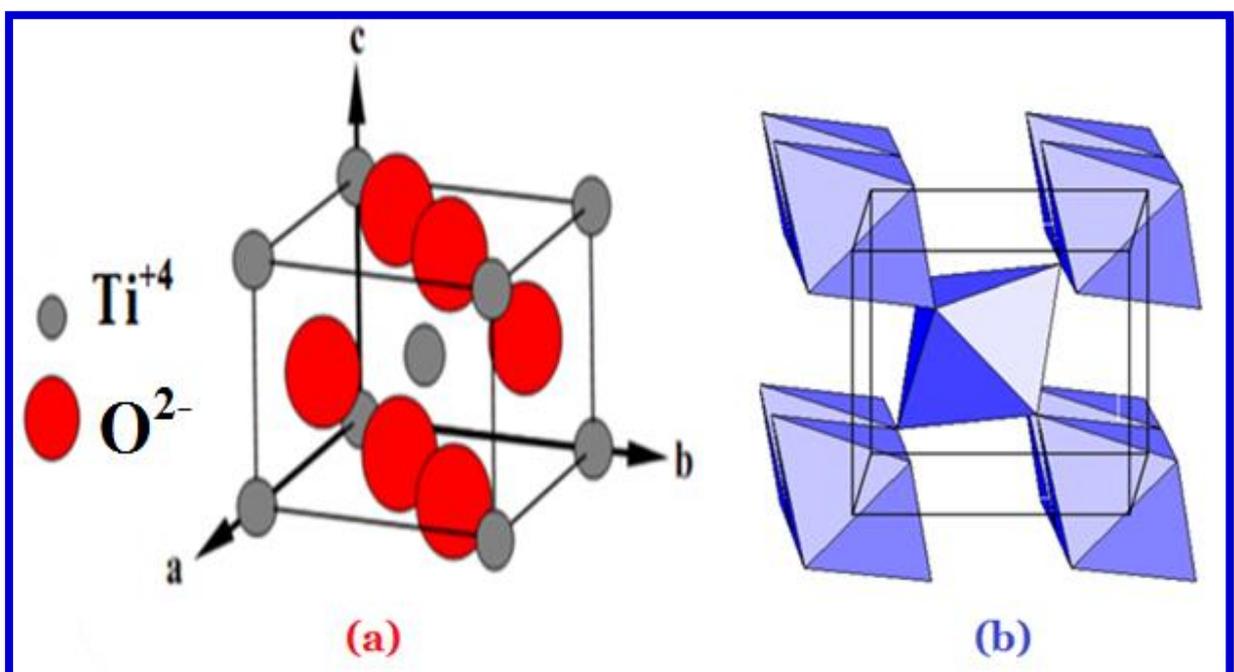


Figure I.4 : (a) Structure de la phase rutile de TiO_2 [14]; (b) structure de l'octaèdre constitutif du rutile [15].

b) La phase anatase :

C'est une forme de TiO_2 naturel, que l'on rencontre moins fréquemment. L'anatase fut découvert en 1801 par *Haiiy* [9].

La maille élémentaire de l'anatase est également de symétrie tétragonale (figure I.5), sauf que 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 apicales longues (1,978 Å) pour chaque atome de titane. Les atomes d'oxygène sont trivalents avec deux liaisons courtes et une liaison longue [9], l'anatase est également un isolant [12].

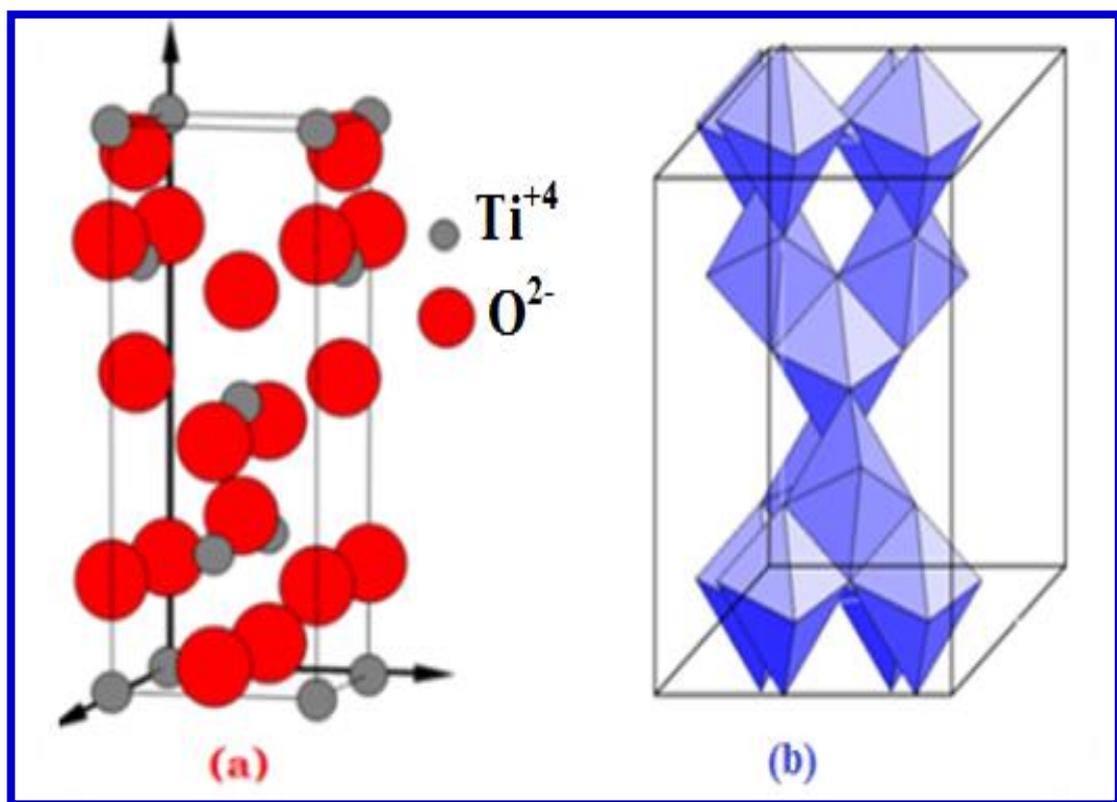


Figure I.5 : (a) Structure de la phase anatase de TiO_2 [14]; (b) structure de l'octaèdre constitutif de l'anatase [15].

L'anatase partage plusieurs propriétés avec le rutile, en particulier la dureté et la densité. La structure anatase disparaît totalement à une température supérieure à $700^{\circ}C$ suite à une transformation de phases irréversible anatase–rutile. Cette transformation peut avoir lieu à des températures inférieures ou supérieures à $700^{\circ}C$ suivant le type et le pourcentage d'impuretés que contient la matrice du TiO_2 et aussi les conditions expérimentales [13].

c) La phase brookite :

La brookite est une phase métastable, donc il est difficile de la préparer pur sous les conditions de laboratoire, mais il est possible de la retrouver comme une phase secondaire avec l'anatase et le rutile. Il fut découvert en 1825 par *A Levy* en Snowen (Angleterre) [9].

La brookite (figure I.6w) appartient au système cristallin orthorhombique. Elle présente une structure plus complexe que les deux autres phases précédentes [9].

Cette phase apparaît à plus basse température que le rutile. A haute température elle se transforme en rutile ($T=750^{\circ}\text{C}$). Bien qu'elle partage avec le rutile certaines propriétés (entre autres couleur, dureté, densité, distance de la liaison $\text{Ti}-\text{O}$ voir (tableau I.3), cette phase a été peu étudiée. De plus, à l'heure actuelle cette phase ne suscite pas d'intérêt au sein de la communauté scientifique [16].

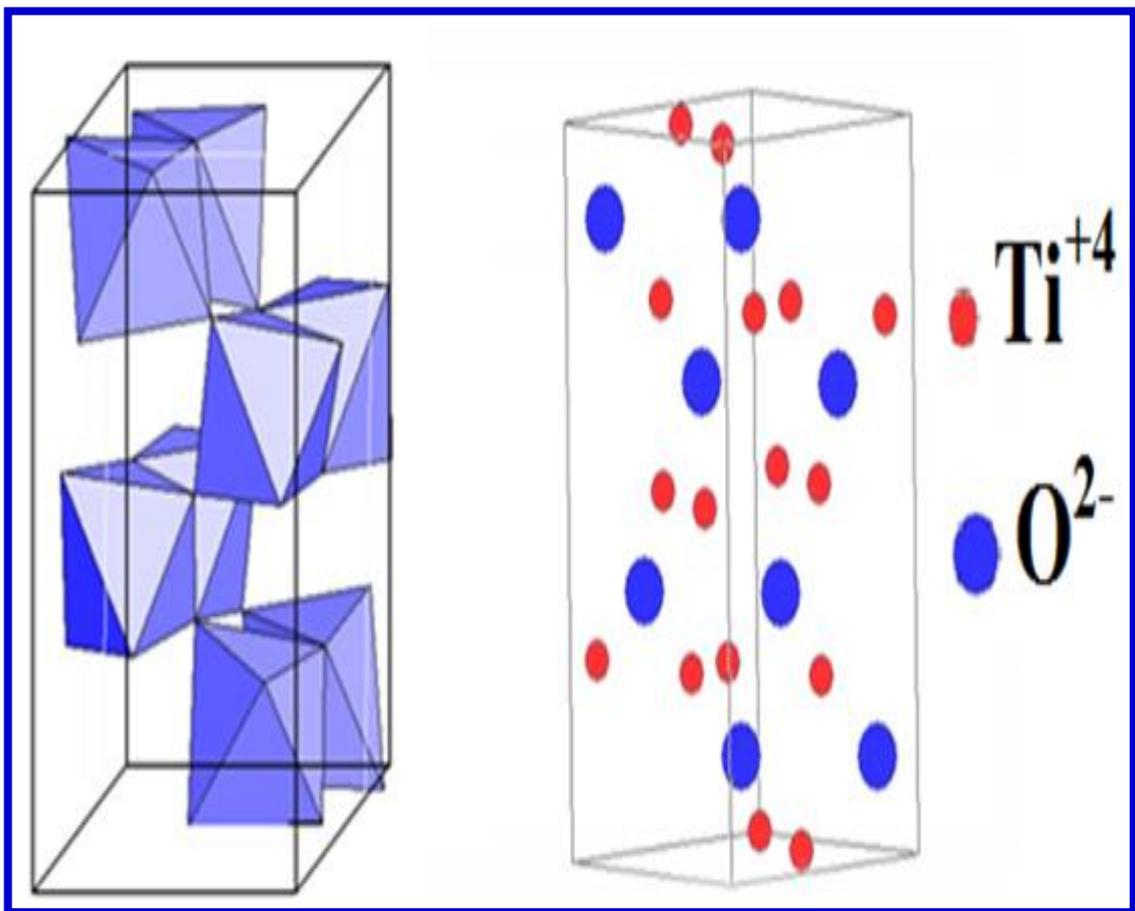


Figure I.6 : TiO_2 de forme brookite [17].

I.3.3. Stabilité des phases cristallines

Le cycle en-dessous montre la stabilité des phases cristallines dans TiO_2 en fonction de la taille des nanocristaux.

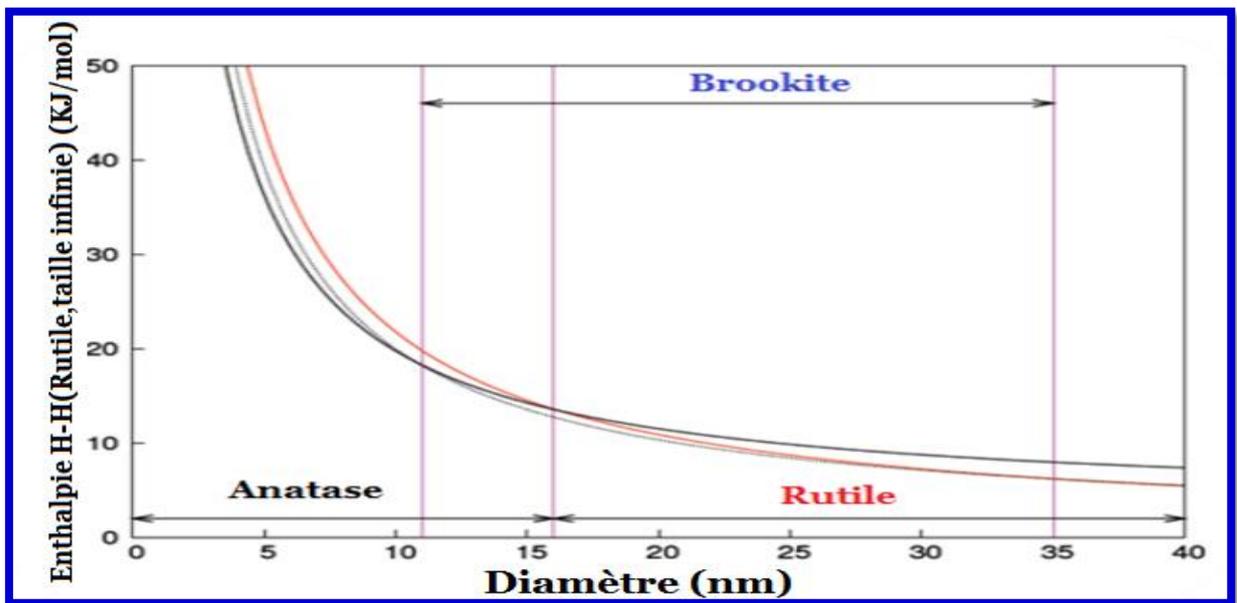
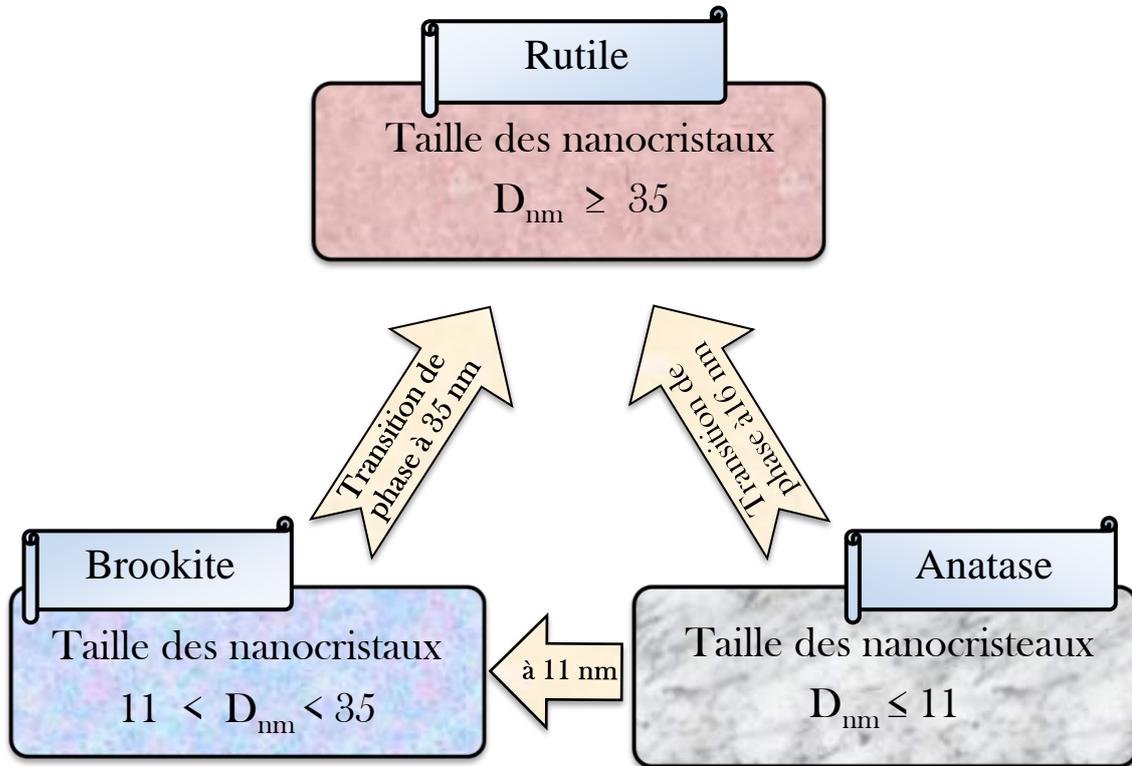


Figure I.7 : Evolution de l'enthalpie de l'anatase, du rutile et de la brookite en fonction de la taille des nanocristaux. Les traits verticaux correspondent à la transition brookite-anatase pour un diamètre de 11 nm, la transition anatase-rutile pour un diamètre de 16 nm et la transition brookite-rutile à 35 nm [18].

I.3.4. Les propriétés du TiO_2

a) Propriétés physico-structurales :

Les propriétés physiques et structurales du TiO_2 sont regroupées dans le **tableau I-3**.

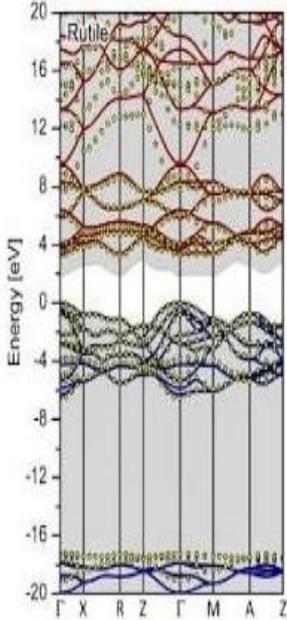
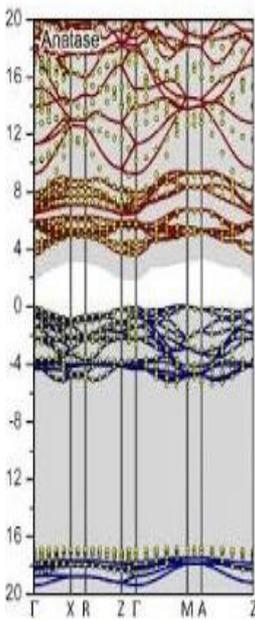
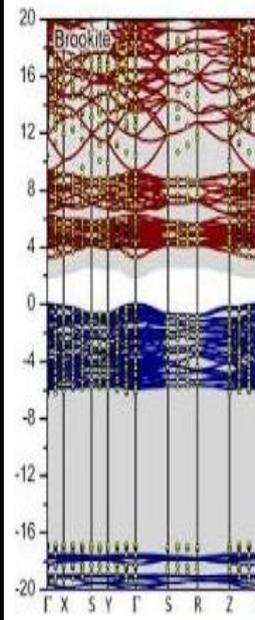
Tableau I-3 : Comparaison des propriétés physiques des différentes phases du TiO_2 [12, 13, 19].

Nom	Dioxyde de Titane, Oxyde de Titane (IV), Titania		
Formule chimique	TiO_2		
Masse molaire ($g \cdot mol^{-1}$)	79,890		
Phase cristalline	Rutile	Anatase	Brookite
Système cristallin	Quadratique	Quadratique	Orthorhombique
Couleur	Rouge	Brune ou noire, également jaune et bleu	Brune foncée ou noire verdâtre
Paramètres de maille (Å)	a=b=4,594 c = 2,959	a=b=3,785 c = 9,514	a=9,184 b=5,447 c = 5,145
Groupe	$P4_2/mnm$	$I4_1/amd$	$Pbca$
Rayons ioniques (Å)	r (Ti^{+4})=0,605 r (O^{2-}) = 1,36	r (Ti^{+4})=0,605 r (O^{2-}) = 1,36	r (Ti^{+4})=0,605 r (O^{2-}) = 1,36
d ($Ti^{4+} - O^{2-}$) (Å)	1,95 – 1,99	1,93 – 1,98	1,86 – 2,04
Coordinance	[Ti^{+4}]=6 [O^{2-}]=3	[Ti^{+4}]=6 [O^{2-}]=3	[Ti^{+4}]=6 [O^{2-}]=3
Compacité	0,705	0,645	0,655
Densité ($10^3 Kg \cdot m^{-3}$)	4,20 à 5,60	3,82 à 3,97	4,17
Dureté (échelle de Mohs)	6,0 à 6,5	5,5 à 6,0	5,5 à 6,0
Température de fusion (°C)	1830 à 1850	1825	-
Enthalpie de formation ΔfH° (298, 15k)($K \cdot J \cdot mol^{-1}$)	-944,50 ± 0,96	-939,27 ± 1,26	-941,00
Entropies de formation ΔfS° (298, 15k) ($J \cdot mol^{-1}$)	50,37 ± 0,21	49,95 ± 0,42	-

b) Propriétés opto-électroniques et électriques :

Propriétés optiques, électronique et électriques de TiO_2 sont résumées dans le **tableau I-4**.

Tableau I-4 : Comparaison des propriétés opto-électroniques et électriques des différentes phases du TiO_2 [13, 16].

Phase \ Propriété	Rutile	Anatase	Brookite
Gap optique (eV)	3,03	3,20	3,14
Indice de réfraction $\lambda = 600 \text{ nm}$	2,60 - 2,89	2,48 - 2,55	2,57 - 2,69
Constante diélectrique	89	31	78
Structures des bandes [20]			
Mobilité des porteurs de charge	Moins mobiles	Plus mobiles	-
Conductivité thermique ($W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$)	2,5 à 5,0	-	-

Le TiO_2 présente pour le spectre *UV-Visible* un facteur de transmission élevé dans la gamme visible (figure. I.8) [21].

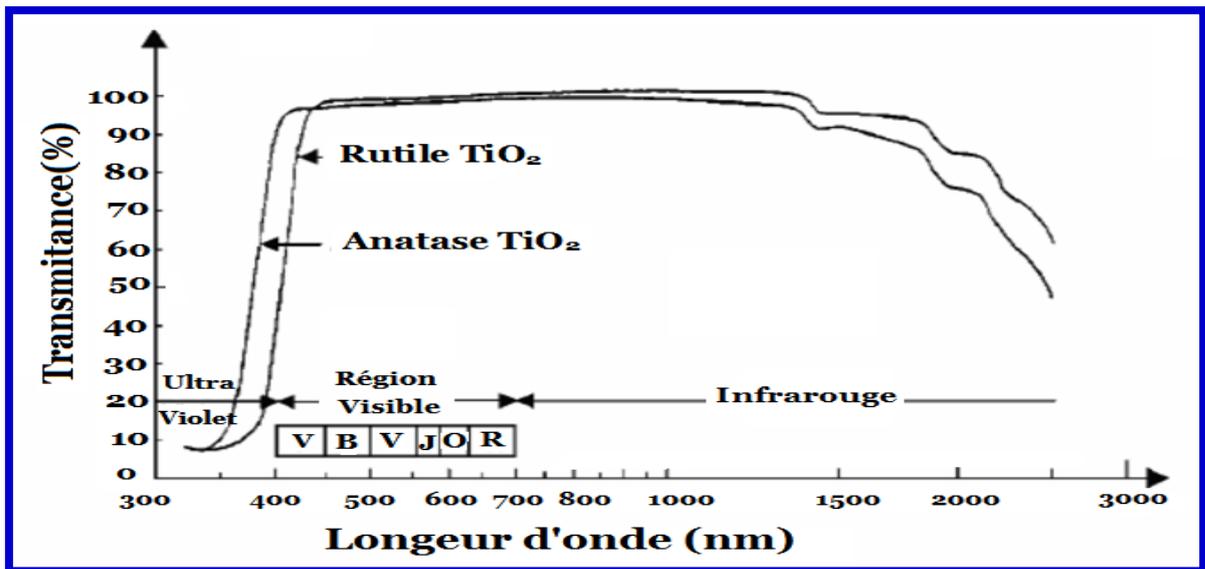


Figure I.8 : Transmittance du TiO_2 pour ces deux variété Anatase et rutile.

I.3.5. Quelques applications du TiO_2

On compte de nombreuses utilisations du TiO_2 (figure. I.9) et notamment dans les secteurs industriels suivants : cosmétiques, abrasifs, pates, peintures, papeterie, traitements de surfaces et électricité.

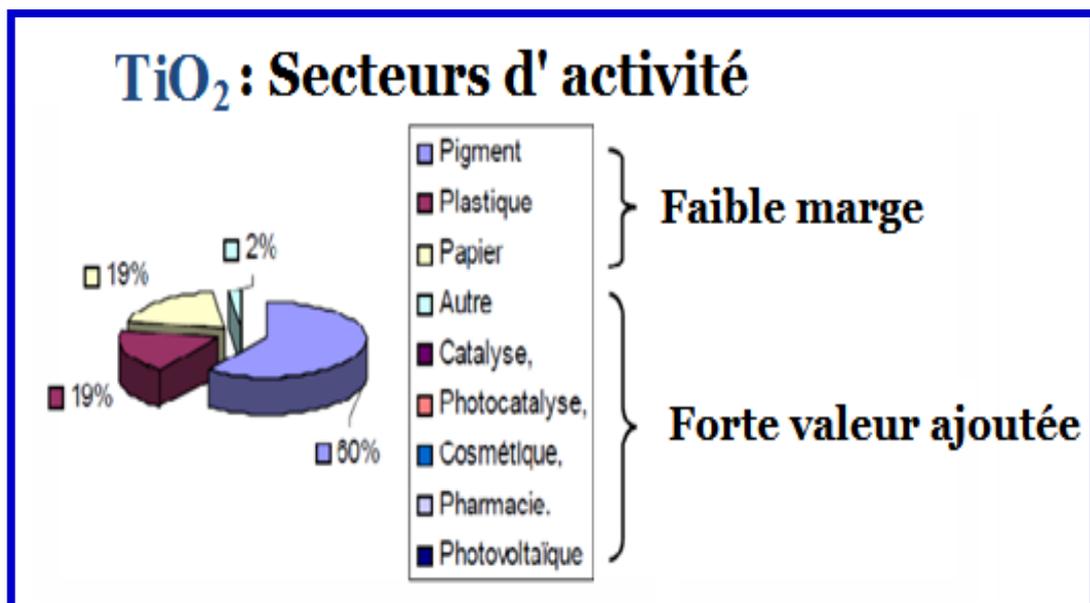


Figure I.9 : Marché mondial de TiO_2 : 4,5 millions de tonnes / an [13].

Les applications scientifiques, industrielles et high-tech du TiO_2 sont nombreuses, ainsi les films minces de TiO_2 sont largement utilisés dans diverses applications.

A titre d'exemple, nous pouvons citer :

- ✓ Le TiO_2 est utilisé comme pigment blanc ou en tant que revêtement de protection anticorrosion de la céramique.
- ✓ Dans le domaine de la photochimie, le TiO_2 permet l'initiation de réactions telles que la photolyse de l'eau, la photo réduction de l'azote et la purification d'effluents liquides et gazeux.
- ✓ Les revêtements de TiO_2 présentent des propriétés favorables pour le guidage optique, notamment pour amplifier des signaux dans des films dopés avec des ions de terres rares ou pour modifier l'indice de réfraction de la surface des verres.
- ✓ Sous forme de couches minces, le TiO_2 est, en raison de son indice optique, et de sa transparence dans le visible et le proche *Infra rouge*, appliqué dans les verres ophtalmiques (antireflets) ou dans les filtres optiques (télécommunication).
- ✓ Etant aisément supporté par le corps humain, il recouvre certaines prothèses osseuses, permettant aux tissus fibreux de s'attacher facilement à sa structure granuleuse. Ses propriétés électriques ne sont pas moins variées. Lorsque sa composition est stœchiométrique, le TiO_2 se comporte comme un isolant, alors que quelques défauts suffisent pour le rendre semi-conducteur [16, 22].

I.4. Dioxyde d'étain (SnO_2)

Le dioxyde d'étain ou « oxyde stannique » se trouve à l'état naturel sous forme de cassitérite minérale. La cassitérite est un oxyde de couleur variable, allant du jaunâtre au noir, elle est connue et exploitée depuis les temps les plus anciens. Son nom (du grec *kassitéros*, "étain") lui a été donné par le minéralogiste français **Beudant** en 1832. Cependant, la cassitérite est connue depuis plus de 5000 ans. Elle est caractérisée par un éclat adamantin. Elle peut être transparente ou translucide. De clivage imparfait, elle est dure et lourde. Le SnO_2 est relativement réfractaire et fond à $1620^\circ C$ [23].

I.4.1. Propriétés générales de SnO_2

a) Propriétés structurales :

Le SnO_2 est le principal minéral d'étain. A l'état naturel (sous forme cassitérite minérale), cristallise dans une structure de type rutile [24] (figure. I.10) avec un groupe d'espace ' D_{4h} ' [25].

La maille élémentaire est généralement tétragonale ($a = b = 4,75 \text{ \AA}$ et $c = 3,18 \text{ \AA}$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) [26] et contient six atomes [24]. Ce dernier est constitué de deux ions d'étain ($r \text{ 'Sn}^{+4}\text{'} = 0,71 \text{ \AA}$) placés aux sommets d'un triangle équilatéral et de quatre ions d'oxygène ($r \text{ 'O}^{2-}\text{'} = 1,40 \text{ \AA}$) placés aux sommets d'un octaèdre régulier. La description de l'orientation cristallographique de la maille varie selon le mode d'élaboration de SnO_2 [27].

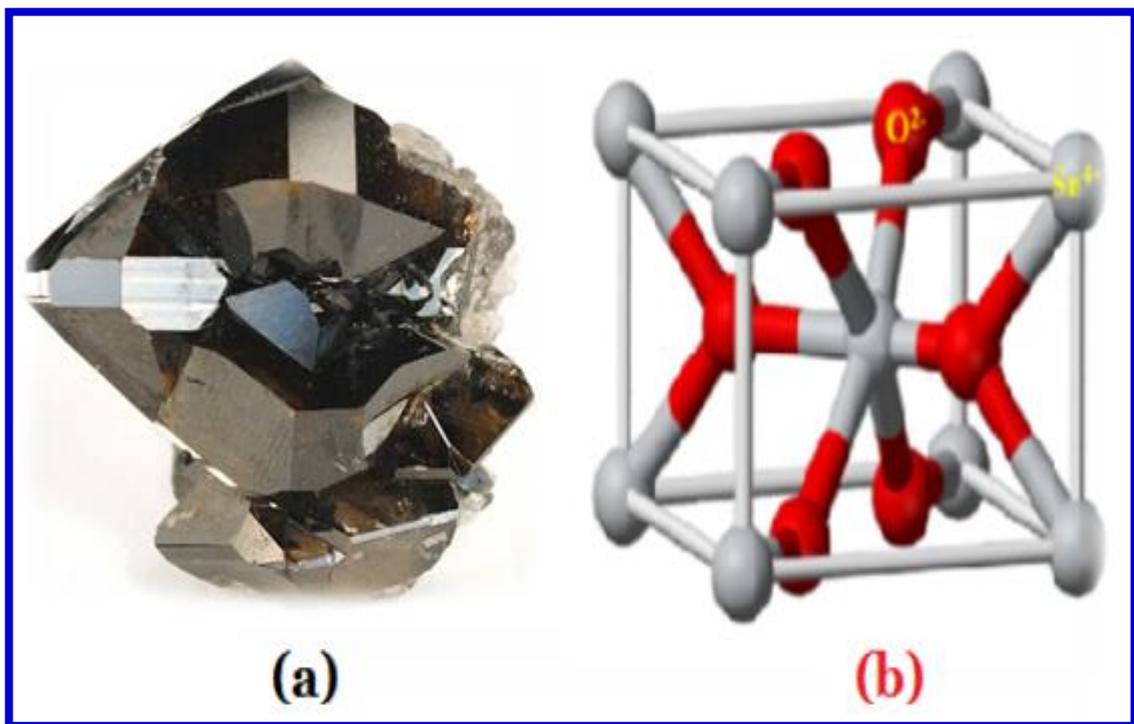


Figure I.10 : (a) Forme de Cassitérite minérale. (Source: [Wikipédia](#)) ; (b) La structure Rutile [23].

Très majoritairement, lors de la synthèse de SnO_2 on trouve la structure rutile. D'autres phases existent, mais résultent de la déformation de la structure rutile à haute pression. Des études ont montré que SnO_2 subit des transitions de phase en fonction de la pression appliquée au système (figure. I.11) de la page suivante [26]

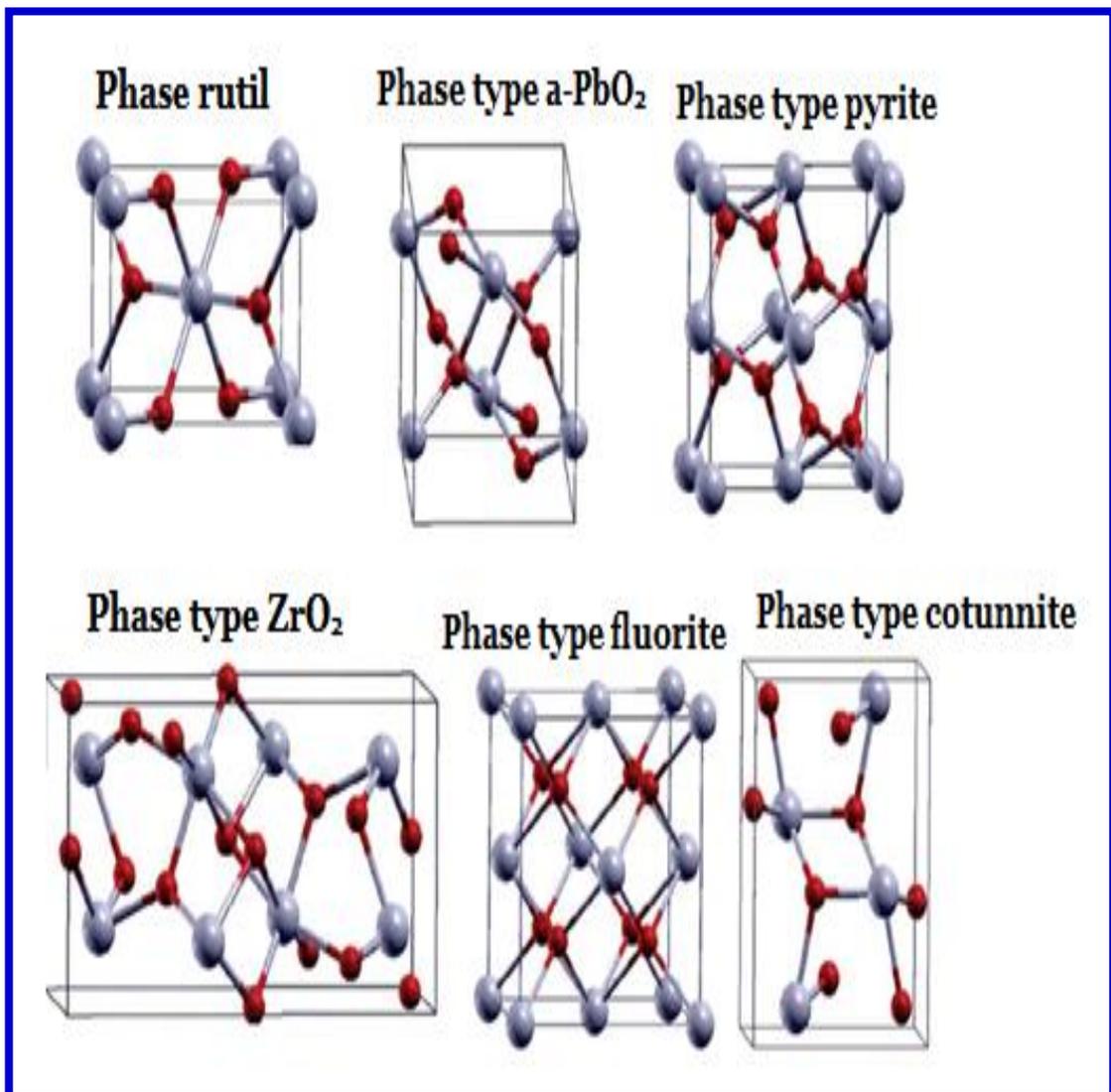


Figure I.11 : Structures cristallographiques de différentes phases de SnO_2 .

En outre, Les films de SnO_2 sont amorphes quand ils sont déposés à des températures inférieures à 350°C . Ce n'est qu'à partir de cette température que la cristallisation de ces films commence. Les films minces de SnO_2 élaborés par les différentes techniques de synthèse sont généralement non stœchiométriques, et ils présentent des phases métastables telles que SnO et Sn_3O_4 . La phase SnO apparaît à la température de dépôt de 400°C et disparaît à la température de 500°C . Cette phase se décompose en SnO_2 et Sn à une température de recuit de 450°C . Ceci montre qu'un recuit des films à 500°C est nécessaire pour avoir une bonne stœchiométrie SnO_2 [8].

b) Propriétés physico-chimiques :

Le tableau suivant représenté quelque propriété de SnO_2 :

Tableau I-5 : Propriétés physico-chimique du SnO_2 [23].

Propriétés	Valeurs
Synonymes	Cassitérite, oxyde d'étain (IV), oxyde d'étain, dioxyde d'étain, oxyde stannique
Formule	SnO_2
Structure	Tétragonal
Poids moléculaire (g/mol)	150,69
Aspect	Solide cristallin
Couleur	Blanc ou gris
Point de fusion °C	1500-1630
Point d'ébullition °C	1800-1900
Densité($10^3 Kg \cdot m^{-3}$)	6,90
Solubilité dans l'eau	Insoluble (soluble en acide sulfurique concentré)

c) Les propriétés électroniques :

➤ Structure électronique de bandes :

Parmi les oxydes métalliques les plus usuels, le SnO_2 est le plus représentatif des semi-conducteurs à large bande interdite. Les propriétés électroniques des films de SnO_2 peuvent être interprétées en considérant le modèle de bandes proposé par *Robertson* la Structure de bandes de SnO_2 pur représenté sur la [figure I.12](#) (voir la page suivante) [27].

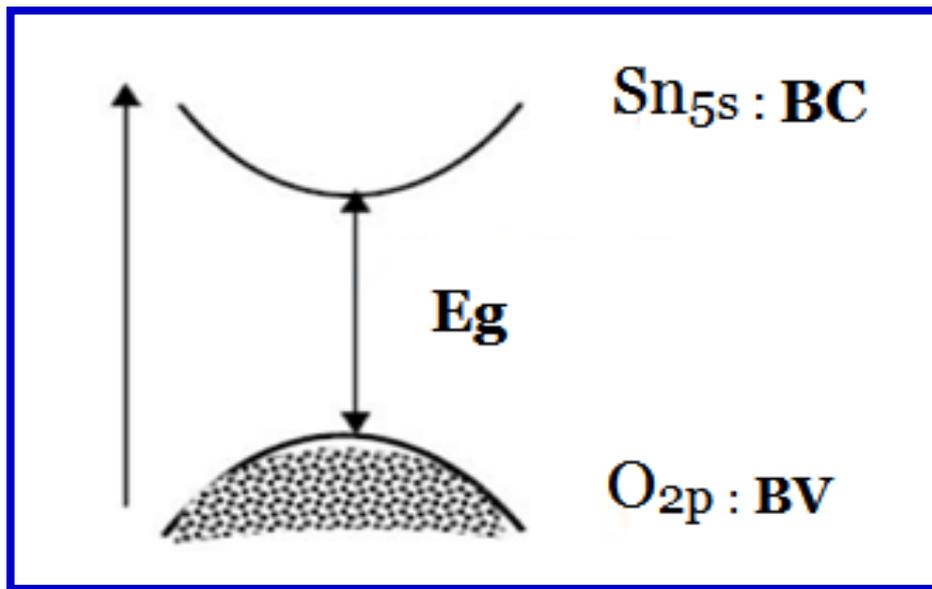
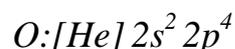


Figure I.12 : Structure de bandes de SnO_2 pur.

La structure de bandes est caractérisée par [27] :

- ✓ Une bande de valence (BV) constituée d'orbitales moléculaires faisant intervenir majoritairement les orbitales atomiques $2p$ des atomes d'oxygène (O_{2p}).



- ✓ Une bande de conduction (BC) constituée d'orbitales moléculaires issues du recouvrement des orbitales atomiques $5s$ et $5p$ des atomes d'étain (respectivement Sn_{5s} , Sn_{5p}), avec 90% de caractère S au niveau le plus bas.



- ✓ En raison de son caractère bien spécifique, à savoir une bande très large, les électrons générés dans cette bande peuvent acquérir une forte mobilité.

➤ **Structure électronique de bandes d'énergie de SnO_2** :

La **figure I.13** (voir la page suivante) représente un schéma de structure de bandes du SnO_2 ayant été calculée par **LDA** (*Local Density Approximation*) [27]. Le SnO_2 est un semi-conducteur de type '**n**' avec gap optique varie entre 3.6 et 4.2 eV, ses variations sont liées aux techniques utilisées pour son élaboration [8].

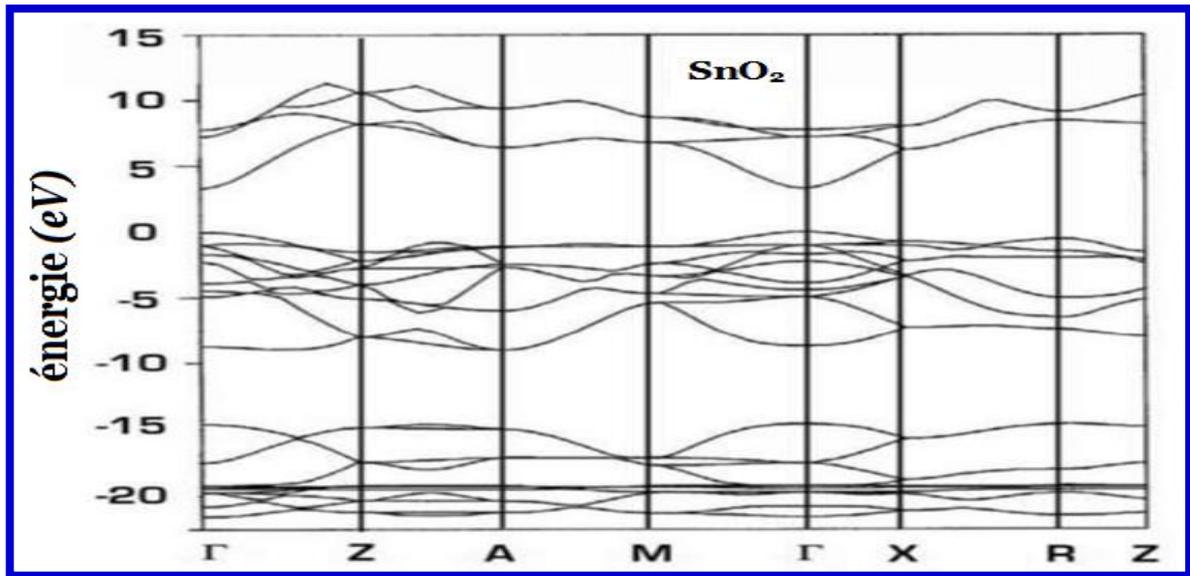


Figure I.13 : Structure du bande de SnO_2 rutile tétragonal cassitérite, issue de la publication, calculée selon la méthode *LDA* [26].

d) Propriétés optiques :

Le SnO_2 présente une réflexion importante du rayonnement solaire dans la gamme de l'infrarouge, et une forte absorption dans le domaine ultraviolet, tandis qu'il a une transmission de l'ordre de 85% dans la gamme du visible cette transmission diminue au-delà de 1200 nm (figure. I.14). Cette diminution de la transmission optique est due à la forte augmentation de l'absorption provoquée par la présence des électrons libres [28].

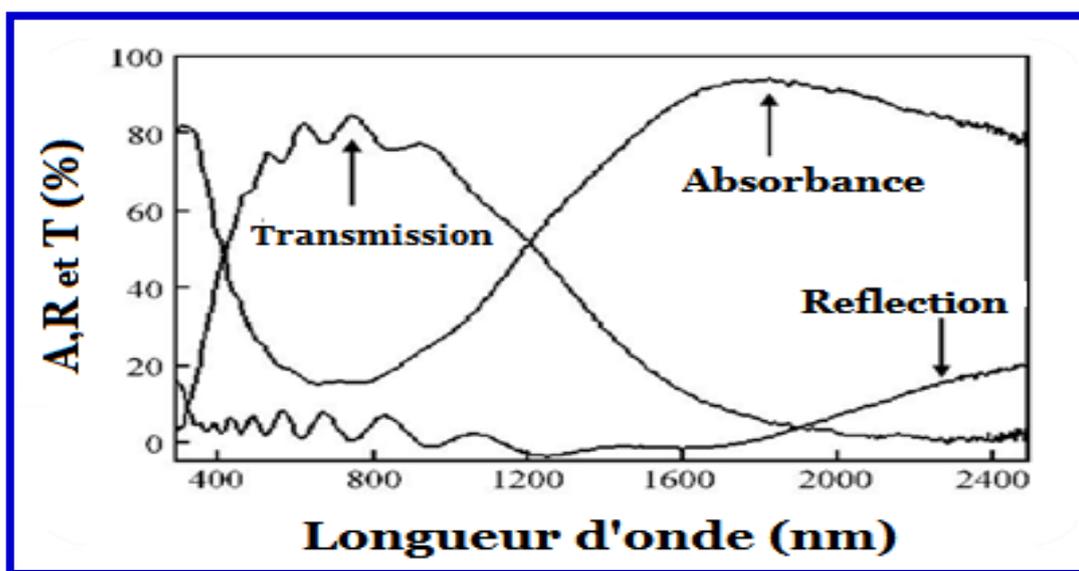


Figure I.14 : Transmittance, réflectance et absorbance du SnO_2 [29].

Le **tableau I-6** donne les résultats des propriétés électriques et optiques des couches minces de SnO_2 en fonction des différentes épaisseurs :

Tableau I-6 : Propriétés optiques et électriques de SnO_2 [28].

Épaisseur (μm)	Résistivité ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Transparence (%)
0.15	$3,4 \cdot 10^{-2}$	>75% (vis)
0.20	$1,5 \cdot 10^{-2}$	>75% (vis)
0.30	$3,0 \cdot 10^{-3}$	>75% (vis)
0.40	$5,0 \cdot 10^{-4}$	<70% (vis)

e) Propriété électrique :

La concentration des porteurs de charges de SnO_2 performant est comprise entre [$10^{19} - 10^{21} \text{cm}^{-3}$]. Après dopage à l'antimoine, la densité des porteurs de charge augmente dans l'intervalle [$18 \cdot 10^{19} - 10 \cdot 10^{20} \text{cm}^{-3}$].

Le SnO_2 présente généralement une résistivité électrique $\rho \approx 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$. Cette faible résistivité électrique est due à une importante concentration de porteurs. La conductivité électrique de ce matériau, dépend de la mobilité des porteurs [3].

I.4.2. Les applications de SnO_2

Les propriétés de SnO_2 démontrées précédemment permettent d'envisager leur emploi dans de nombreuses applications. Dans cette partie, nous allons présenter les principales utilisations de ces matériaux [24].

a) Piles au lithium :

Pour la fabrication des piles à accumulation, le lithium est depuis longtemps utilisé du fait de sa forte densité en énergie et de ses capacités de stockage énergétique. Dans le cas de telles piles, le composé au lithium constitue la cathode et l'anode est composée de carbone sous forme graphite. Afin de limiter l'utilisation de ce dernier, et ceci pour diminuer

l'encombrement lié au carbone tout en augmentant les capacités énergétiques des piles, les recherches se sont tournées vers l'association du lithium avec de nombreux oxydants dont le SnO_2 . Ces associations peuvent se faire sous forme d'un composé mixte $Li_2SnO_3/LiMn_2O_4$ ou bien sous forme de multicouches Sn/LiO_2 . L'utilisation d'un composé mixte permet d'augmenter considérablement le nombre de cycles de charge-décharge possibles des accumulateurs même si les capacités de charge sont plus faibles en comparaison avec l'oxyde d'étain pur [25].

b) Capteur de gaz :

Le SnO_2 est très utilisé comme matériau de base des capteurs à gaz. Il est sans doute le plus utilisé dans le domaine de la surveillance atmosphérique et la détection des gaz toxiques. Son principe de détection repose sur la variation de la résistance électrique liée à l'adsorption de surface d'un grand nombre de gaz à des températures comprise entre (300 – 500°C) [3].

c) Electrodes :

Le SnO_2 peut être utilisé comme anode dans les processus électrochimiques d'oxydation de composés organiques comme le phénol par exemple. *Kotz* montre dans ces travaux que lors de la décomposition électrochimique du phénol dans une solution basique, les premiers intermédiaires de décomposition sont l'hydroquinone et la benzoquinone. Dans le cas où l'on utilise une électrode de SnO_2 (en remplacement des électrodes en platine ou titane généralement utilisées), les intermédiaires d'oxydation du phénol sont formés en beaucoup plus faible quantité et sont plus rapidement détruits [25].

d) Photovoltaïques :

Dans le domaine des applications photovoltaïques, le SnO_2 sera utilisé pour sa forte conductivité électrique, sa transmission optique élevée et sa bonne résistance chimique. En jouant le rôle de couche transparente conductrice, il permet la collecte d'électrons formes par la conversion des photons sur une couche de silicium amorphe. L'utilisation de dopants comme l'antimoine ou le Fluor permet d'augmenter la conductivité électrique des couches tout en conservant les propriétés chimiques et optiques désirées [23].



Chapitre II



Performance photoélectrocatalytique et la voie sol-gel

*« Dans les sciences, le chemin
est plus important que le but. Les
sciences n'ont pas de fin »*

Erwin Chargaf

II.1. Amélioration de la performance photoélectrocatalytique des films composites TiO_2/SnO_2

L'activité photocatalytique est un processus bien connu et employé, le plus souvent, pour dégrader ou transformer des composés organiques en substances moins nuisibles pour la santé [21].

La photocatalyse a fait l'objet de nombreuses investigations et des applications. Apparue en 1970 suite à des travaux de *Fujishima et Honda* qui ont utilisé une photo anode de TiO_2 de structure anatase ($E_g = 3,2 eV$) irradiée par la lumière solaire pour décomposer l'eau. Par la suite, *Grimes et col* ont appliqué un rayonnement UV sur des rangées fortement ordonnées des nanotubes de et TiO_2 ont constaté que l'épaisseur des parois des nanotubes est un paramètre principal qui influence l'activité photocatalytique [30].

II.1.1. Le principe de la photocatalyse

La catalyse consiste à diminuer l'énergie d'activation d'une réaction afin d'accélérer sa vitesse. Une substance, appelée catalyseur, va permettre cette amélioration. Le catalyseur se trouve généralement en plus faible quantité que les réactifs car celui-ci n'est pas consommé par la réaction et doit rester inchangé à la fin de cette dernière. Il existe deux principaux types de catalyse en fonction de la nature du catalyseur [31] :

- ✓ **Homogène** : les réactifs et le catalyseur ne forment qu'une seule phase (liquide en général).
- ✓ **Hétérogène** : les réactifs et le catalyseur sont dans deux phases distinctes, ici le catalyseur est souvent sous forme solide tandis que les réactifs sont sous forme gazeuse ou liquide.

a) Définition :

La photocatalyse est un type particulier de catalyse hétérogène où la source d'énergie, nécessaire à l'activation des réactions, est la lumière [31].

La photocatalyse est un processus qui implique des réactions radicalaires. En phase liquide, le catalyseur se trouve en suspension dans le réactif, formant une suspension colloïdale [29]. Le matériau photocatalytique est un semiconducteur généralement de type d'oxyde (TiO_2 , ZnO , WO_3 , SnO_2 , Fe_2O_3 , etc...) ou sulfure (ZnS , CuS , CdS) [26].

Pendant les décennies passées, le TiO_2 a attiré beaucoup d'attention dans la dégradation des composés organiques environnementaux dus à sa stabilité physico-chimique [32] (très résistant à la corrosion chimique et photochimique dans les milieux aqueux agressifs), sa stabilité chimique qui le rend faiblement toxique [33], pas très cher et non polluant pour l'environnement. On le retrouve sous sept formes allotropiques différentes, dont trois à l'état naturel rutile, anatase et brookite [31]. Il est bien connu que le photocatalyseur à base de TiO_2 avec une phase anatase présente des effets photocatalytiques supérieurs à celui avec une phase rutile car il est formé à des températures plus faibles que les deux autres formes ($< 600^\circ C$) [34].

Cependant, la performance du A- TiO_2 est fortement limitée d'une part, par sa large bande interdite (3,2 eV) et d'autre part le taux de recombinaison électron-trou est élevé [32]. Pour résoudre ces deux problèmes, de nombreux efforts ont été tentés pour améliorer son activité photocatalytique en modifiant les propriétés de TiO_2 , tels que le dopage (ions métalliques dopants ou ions non métalliques), le couplage de deux semi-conducteurs (comme notre travail TiO_2/SnO_2) ...etc [35].

Sous prétexte de la même structure tétragonale dans laquelle les paramètres du réseau du TiO_2 rutile ($a = b = 4.594 \text{ \AA}$; $c = 2.959 \text{ \AA}$) et SnO_2 ($a = b = 4.75 \text{ \AA}$; $c = 3.18 \text{ \AA}$) sont très proches, donc, R- TiO_2 est plus favorable, afin de formation d'un film mince du système TiO_2/SnO_2 de haute qualité avec une bonne cohérence dans l'interface de la bicouche [36].

En conséquence, le couple d'oxyde TiO_2/SnO_2 , qui a été choisi dans ce travail devrait être attribuée à une meilleure séparation des charges. C'est ce que nous allons le discuter dans le paragraphe suivant.

II.1.2. Description du phénomène

Le mécanisme de séparation des charges du film composite TiO_2/SnO_2 est représenté sur la figure II.1 (voir la page 28) il se produit par trois procédés.

- i. **Le procédé I** représente la formation de porteurs de charge dans la couche de SnO_2 , pour être activé, s'il a absorbé une lumière d'énergie plus élevée à une longueur d'onde supérieure à 344 nm.

- ii. *Le procédé II* est destiné à la formation de porteurs de charge dans la couche de TiO_2 , et ceci pour être aussi activé à une lumière d'énergie réduite relative à la longueur d'onde supérieure à 387 nm.
- iii. Finalement le procédé le plus efficace est *le procédé III*, qui se produit sur l'interface du film composite TiO_2/SnO_2 , ayant pour but de la séparation de la charge d'interface [37].

Tout le processus consiste en la formation de porteurs de charge, la dissociation des porteurs de charge en libre transporteurs, le transfert des libres transporteurs à la surface et la génération d'espèces d'oxygène actif telles que OH^* et O_2^* .

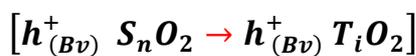
TiO_2 et SnO_2 sont des semi-conducteurs de type 'n' avec des énergies de bande interdite Supérieur à 3,0 eV, fortement absorbant la lumière UV. Lors de l'excitation en bande interdite, des porteurs de charge (paires électron-trou) sont générés dans chaque semi-conducteur. Les bords de la bande de conduction (BC) du TiO_2 et du SnO_2 du rutile sont situés à (-0,2 et +0 V) par rapport à l'électrode à hydrogène normal (NHE) à pH 7, respectivement, le bord de la bande de valence (BV) du SnO_2 (3,6 V) est très positif que celui du TiO_2 rutile (+2,8 V) [36, 37].

En termes d'énergie, quand un photon est absorbé conduit la promotion d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction de TiO_2 (équation II.1).



Et puis l'électron ' e^- ' est transféré à la bande de conduction de SnO_2 qui s'est déplacé de la surface de TiO_2 , c'est-à-dire, la bande de conduction de SnO_2 agit comme un puits pour les électrons (les électrons s'écoulent dans la sous-couche SnO_2) [35], alors que les trous ' h^+ ' se déplacent dans la direction opposée, ils s'accumulent dans la bande de valence du TiO_2 .

Par conséquent, plus de trous atteignent la surface de TiO_2 (diffuse dans la couche supérieure de TiO_2), tandis que les électrons se retirant de la surface du film SnO_2 (figure. II.1) (de la page 28) [37].



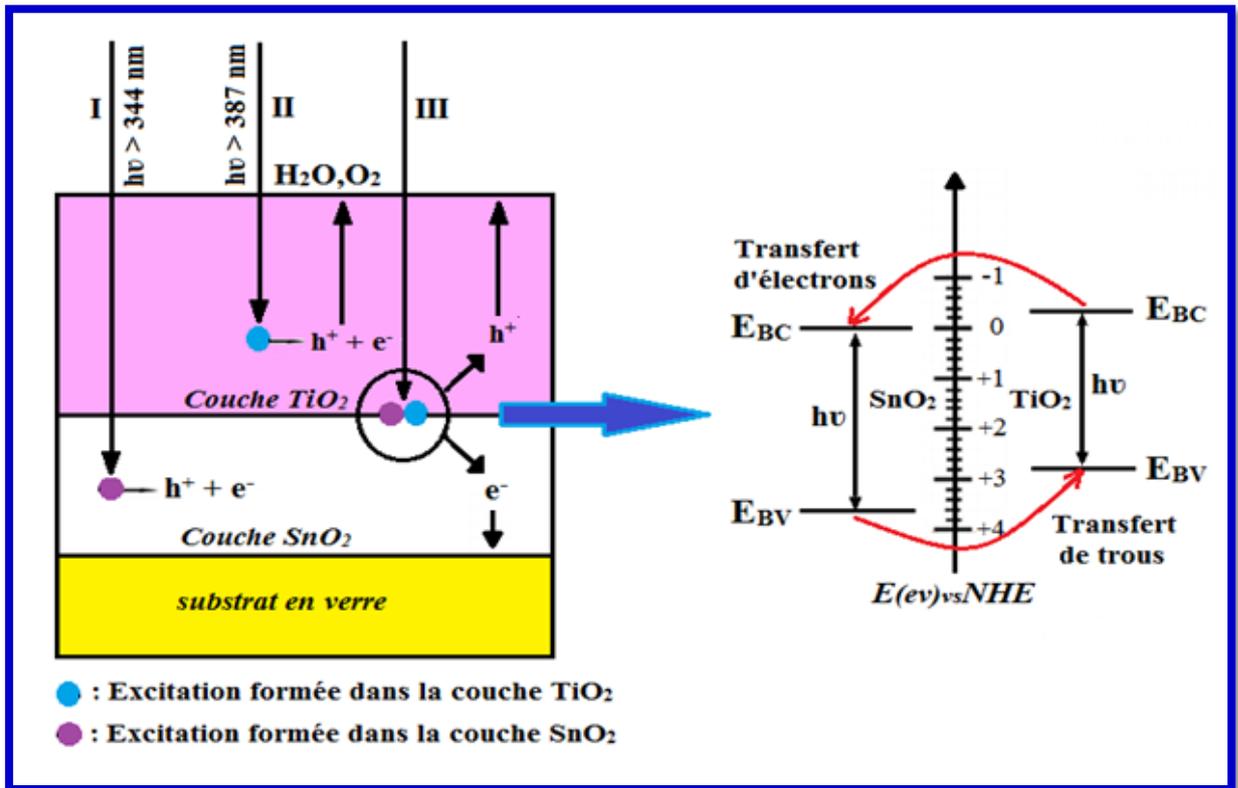
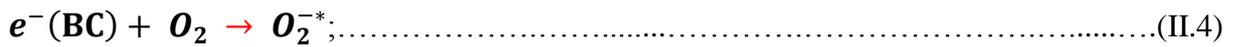


Figure II.1 : Schéma de principe de transfert de charges dans le couple d'oxydes TiO_2/SnO_2 .

Le processus entier de photocatalyse peut être décrit comme montré dans la figure (II.2) de la page suivante. Comme signalé au-dessus (paragraphe II.1.2 et figure II.1) bien que le gap de bande de SnO_2 soit plus large que celle de TiO_2 , son niveau de *Fermi* est inférieur à celui de TiO_2 . On peut s'attendre à ce que les électrons se déplacent facilement du TiO_2 vers la sous-couche de SnO_2 , et des trous s'écoulent de manière opposée dans la couche supérieure de TiO_2 . Ce dernier (TiO_2) a agi comme un pôle positif qui pourrait recueillir des trous.

Les trous pourraient réagir avec le H_2O absorbé pour produire des radicaux hydroxyles très réactif (OH^*) (équations II.2 et II.3). Par la suite, les électrons ont migré de la sous-couche de SnO_2 à l' O_2 absorbé pour obtenir des ions super-oxydés (O_2^{*-}) (équations II.4). Les deux OH^* et O_2^{*-} ont une forte capacité d'oxydation pour décomposer la pollution organique en CO_2 et H_2O [32].





D'après les équations précédentes, il convient de souligner l'action du photocatalyseur sur un environnement organique proche par deux moyens :

- ✓ réactions directes avec les électrons/trous à la surface du photocatalyseur,
- ✓ réactions indirectes, par le biais des radicaux hautement réactifs.

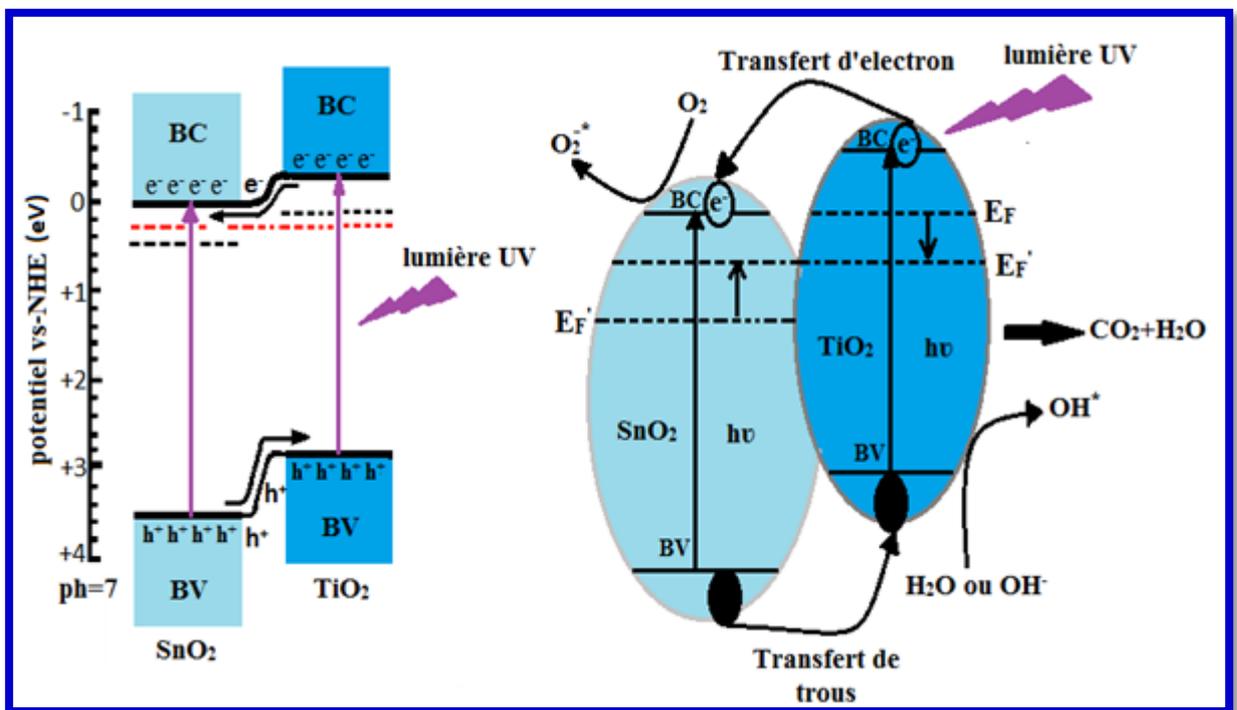


Figure II.2 : Processus de transfert de charges dans les photocatalyseurs composites TiO_2/SnO_2 . [36, 38]

Par conséquent, le transfert d'électrons entre TiO_2 et SnO_2 peut expliquer l'activité photocatalytique plus élevée du film composite. C'est-à-dire une meilleure séparation des charges dans le film composite est renforcée par un processus de transfert d'électrons rapide à partir de la bande de conduction de TiO_2 à celle de SnO_2 . Ainsi, la recombinaison de charge est limitée plus facilement dans le film composite que dans le film unique [37].

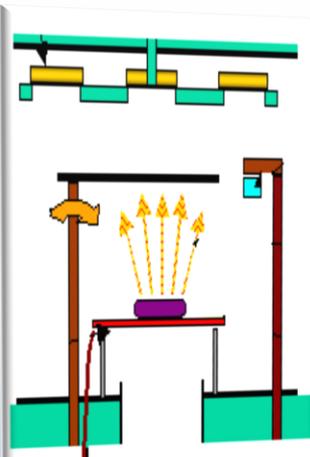
II.2. Méthodes de dépôt des couches minces

Dans cette partie on s'intéresse aux méthodes de préparation des couches minces. On distingue deux grandes catégories de méthodes d'élaboration de couches minces :

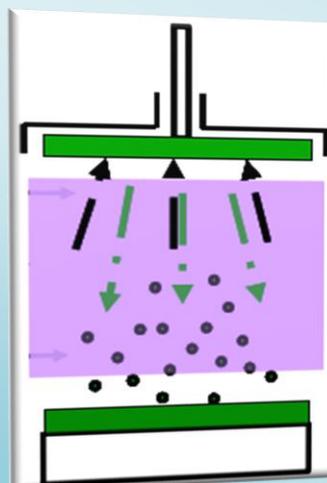
II.2.1. Dépôt physique en phase vapeur (PVD)

Les procédés *PVD* regroupent principalement l'évaporation, l'ablation laser et la pulvérisation sous toutes ses formes. Dans la réalisation d'une couche on peut distinguer les trois étapes suivantes [39] :

- ✓ La création de la ou des espèces à déposer, sous forme d'atomes, de molécules ou de *clusters* (groupes d'atomes ou de molécules) ;
- ✓ Le transport de ces espèces en phase vapeur de la source vers le substrat ;
- ✓ Le dépôt sur le substrat et la croissance de la couche.



Evaporation thermique : est une technique qui consiste à évaporer le matériau à déposer en le chauffant à une température supérieure à sa température de fusion. Le matériau évaporé est déposé par condensation sur le substrat à recouvrir. Les procédés de chauffage jusqu'à évaporation sont multiples, chauffage par effet joule à l'aide d'un filament réfractaire, par induction d'un champ magnétique, par bombardement électronique canon à électron et par laser [40].



Pulvérisation cathodique : (« *sputtering* » en anglais) est l'une des techniques anciennes. Des ions lourds d'un gaz rare, généralement Ar^+ , sont accélérés sous une forte tension jusqu'à la cathode constituée du matériau cible à déposer. Les atomes de surface vont alors être arrachés et projetés vers le substrat refroidi afin de s'y déposer. Ce processus se déroule toujours dans une chambre à vide où l'on place la cible et le substrat. Les ions de bombardement sont créés à partir d'argon, qui est introduit dans la chambre à vide pour en abaisser la pression [39].

➤ **Les avantages et les inconvénients principaux des techniques PVD :**

Le **tableau II.1** regroupe les avantages principaux et inconvénients des techniques PVD :

Tableau II-1 : Avantages et inconvénients du dépôt PVD [41,42].

Avantages	Inconvénients
Haute pureté des matériaux élaborés ;	Faible vitesse de dépôt ;
Densité des films élevée ;	Cout trop élevé de l'installation ;
Moins de contamination.	Dépôts peu adhérents.

II.2.2. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Le principe du CVD (**figure. II.3**) consiste à mettre le substrat en présence de précurseurs volatils contenant les éléments à déposer qui, à la suite d'une ou plusieurs réactions chimiques, vont créer la phase solide recherchée sur le substrat [43].

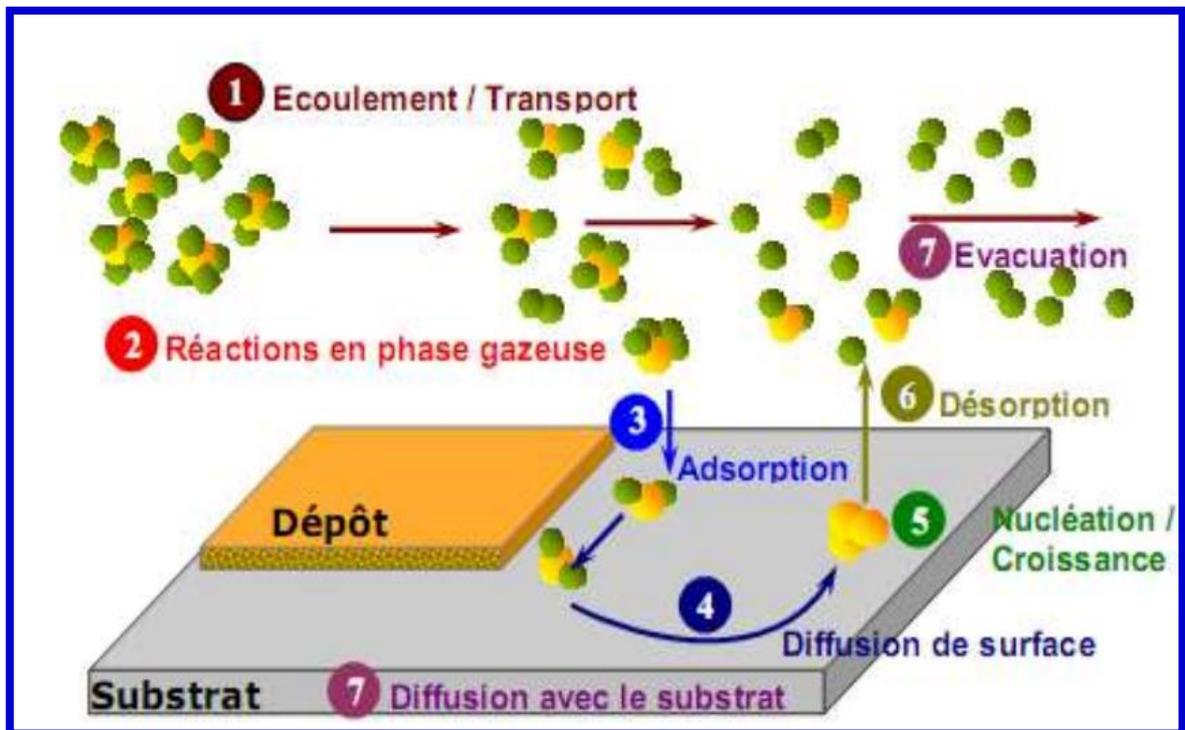


Figure II.3 : Illustration des diverses étapes du procédé CVD [43].



Le spray pyrolyse (PLD) : est une technique de dépôt très utilisée pour l'élaboration des couches minces important qui est le faible cout et la simplicité de sa mise en œuvre. Cette technique consiste en la pulvérisation d'une solution ionique, qui contient des composés réactifs est atomisée à l'aide d'un atomiseur et puis projetée sur un substrat chauffé. La solution arrive sur le substrat sous forme de petites gouttelettes où elles se décomposent pour former une couche. Ainsi, l'expérience peut être réalisée à l'air [37].

Dans le cadre de ce travail de mémoire, la méthode de dépôt choisie pour la croissance de nos couches minces est le procédé *Sol-Gel*.

➤ **Les avantages et les inconvénients principaux des techniques CVD :**

Le **tableau II-2** regroupe les avantages principaux et les inconvénients des techniques CVD :

Tableau II-2 : Avantages et inconvénients du dépôt CVD [28,42, 43].

Avantages	Inconvénients
Contrôle de la composition de film durant le dépôt.	Toxicité et agressivité des précurseurs.
L'obtention des couches de bonne qualité.	Prix élevé de certains précurseurs de pureté satisfaisante.
Réalisation de dépôt d'épaisseur et de composition uniformes possédant une excellente adhérence.	Contamination de dépôt par les résidus des précurseurs.

II.3. Méthode *sol- Gel*

II.3.1. Description

L'appellation *sol-gel* est une abréviation des termes «solution-gélification», son principe consiste à transformer un mélange de précurseurs liquides (sol) en solide stable (gel) par un ensemble de réactions chimiques de type polymérisation à température modérée, proche de l'ambiante pour préparer une grande variété de réseaux d'oxydes sous différentes formes (monolithes, films minces, poudres, fibres,...), en utilisant une chimie douce, conduisant à des matériaux très purs et stœchiométriques (figure. II.4) [42].

Le temps nécessaire au (sol) pour se transformer en (gel) est appelé temps de gel (ou point de gel) [44].

En fonction de la nature des précurseurs utilisés, on distingue deux voies de synthèse :

- ✓ **Voie inorganique ou colloïdale** : obtenue à partir de sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures...) en solution aqueuse. Cette voie est peu chère mais difficile à contrôler, c'est pour cela qu'elle est encore très peu utilisée. Toutefois, c'est la voie privilégiée pour obtenir des matériaux céramiques [44].
- ✓ **Voie métallo-organique ou polymérique** : obtenue à partir d'alkoxydes métalliques dans des solutions organiques. Cette voie est relativement coûteuse mais permet un contrôle assez facile de la réaction [42].

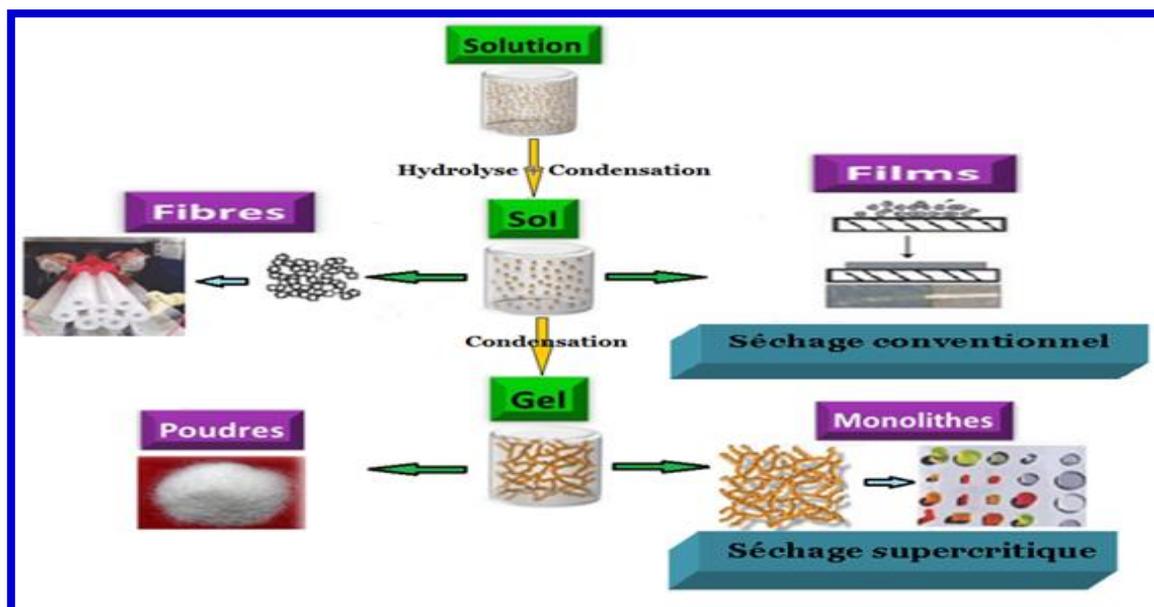


Figure II.4 : Les diverses possibilités offertes par le procédé *sol-gel* [45].

II.3.2. Les différentes étapes des procédés Sol-Gel

L'obtention d'un film par la voie *sol-gel* s'effectue en trois étapes [12]:

- ✓ La première est l'élaboration d'une solution d'alcoxyde métallique,
- ✓ La seconde est le dépôt de la solution, sous forme de couche fine sur un substrat,
- ✓ La dernière étape est le traitement thermique de la couche gélifiée afin d'éliminer les composés organiques et densifier le film.

II.3.3. Réactions chimiques prédominantes

Ce procédé fait appel à des précurseurs moléculaires en solution, qui se transforment progressivement en un réseau d'oxydes par des réactions de polymérisation. La solution de départ est constituée d'un précurseur généralement un alcoxyde métallique de formule $M(OR)_n$.

Où : **M** : est un métal de valence 'n' et 'R' une chaîne alkyle de type $(-C_n H_{2n+1})$ auquel un solvant s'ajoute ; parfois un catalyseur et de l'eau. A savoir que, la nature chimique du précurseur dicte le solvant et le catalyseur adéquat [44].

Les réactions prédominantes peuvent se décomposer en deux catégories :

a) Réactions L'hydrolyse :

Pour que les alcoxydes puissent condenser à température ambiante, l'hydrolyse des groupements $(-OR)$ doit débiter le processus réactionnel. Cette étape va donner naissance aux groupements hydroxyles $(-OH)$ (figure. II.5) :

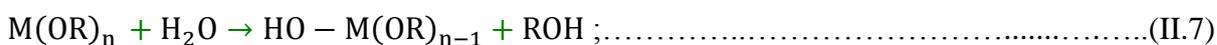


Figure II.5 : Schéma représentant la réaction chimique : hydrolyse (Gris : 'M', Blanc : 'H', Rouge : 'O', Bleu + blanc : 'R') [44].

L'hydrolyse (réaction II.7) est une substitution nucléophile d'un groupement $(-OH)$ à un groupement $(-OR)$. Elle s'accompagne d'une consommation d'eau et d'une libération

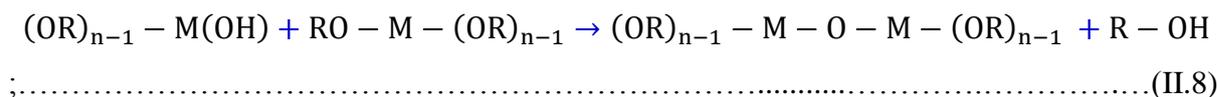
d'alcool. Au cours de cette étape, on crée la fonctionnalité du précurseur vis à vis de ce que l'on appelle la polycondensation. Elle a pour but d'engendrer des fonctions réactives (**M – OH**) [46].

b) La condensation (Polycondensation) :

La polycondensation souvent dite la polymérisation, commence généralement avant que l'hydrolyse ne soit complètement achevée. C'est aussi une substitution nucléophile mais cette fois-ci, c'est un intermédiaire réactionnel (un ligand hydroxo) qui joue le rôle de molécule attaquante. Le phénomène est complexe car quatre mécanismes (l'alcoxolation, l'oxolation, l'alcoolation, et l'olation) peuvent être en concurrence pour la polymérisation et la formation d'un pont **M – O – M** [42].

Les groupements (**HO – M(–OR)_{n-1}**) générés au cours de l'hydrolyse réagissent soit :

- ✓ avec une molécule de l'axolyde **M(–OR)** donnant d'alcool (réaction II.8)



- ✓ entre eux donnant une molécule d'eau (réaction II .9)

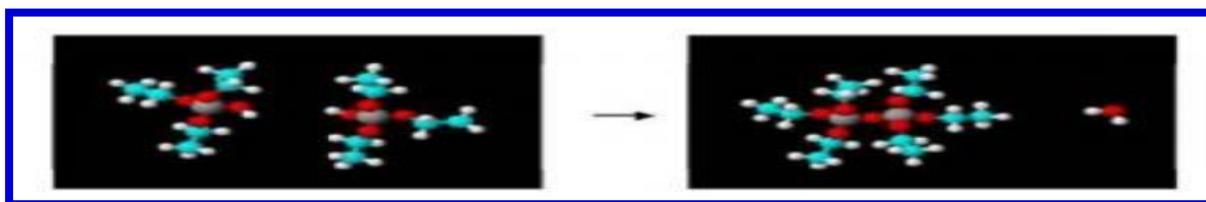
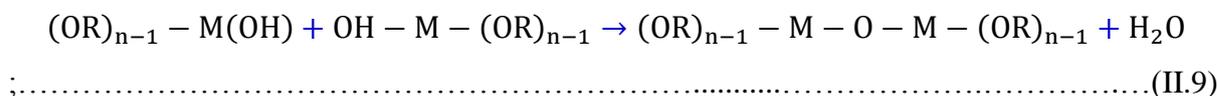


Figure II.6 : Processus de condensation (Gris : 'M', Blanc : 'H', Rouge : 'O', Bleu + blanc : 'R') [44].

Tout comme dans le cas de l'hydrolyse, les mécanismes et les cinétiques des réactions de condensation sont fortement influencés par la nature acide ou basique du milieu réactionnel. Mais de façon générale, la vitesse des réactions de condensation, qui est fonction du degré de substitution de l'alcoxyde, sera fortement liée à la cinétique d'hydrolyse. La condensation modifie la sphère de coordination du métal sans augmenter cependant sa coordination.

La prédominance de l'une ou de l'autre réaction (II.8 ou II.9) influence fortement la structure et la morphologie de l'oxyde final. Le gel est obtenu après l'achèvement de ces deux réactions et la transformation de la solution en un amas polymérique solide est souvent appelée 'transition *sol-gel*' [42].

II.3.4. La transition *sol-Gel* (gélification)

La transition *sol-gel* correspond au passage de l'état liquide (sol) à l'état infiniment visqueux (gel). Au cours de la polymérisation il y a création d'amas polymériques dont la taille croît avec le temps, lorsque l'un de ces amas atteint une dimension infinie c'est-à-dire la taille du récipient la viscosité devient également infinie c'est le point de transition sol gel. Ce point est illustré sur la figure II.7.a [47].

A partir de ce point l'amas continue à évoluer en incorporant les groupements polymériques plus petit. Une fois que toutes les liaisons ont été utilisées, le gel est formé (figure. II.7.b) [42].

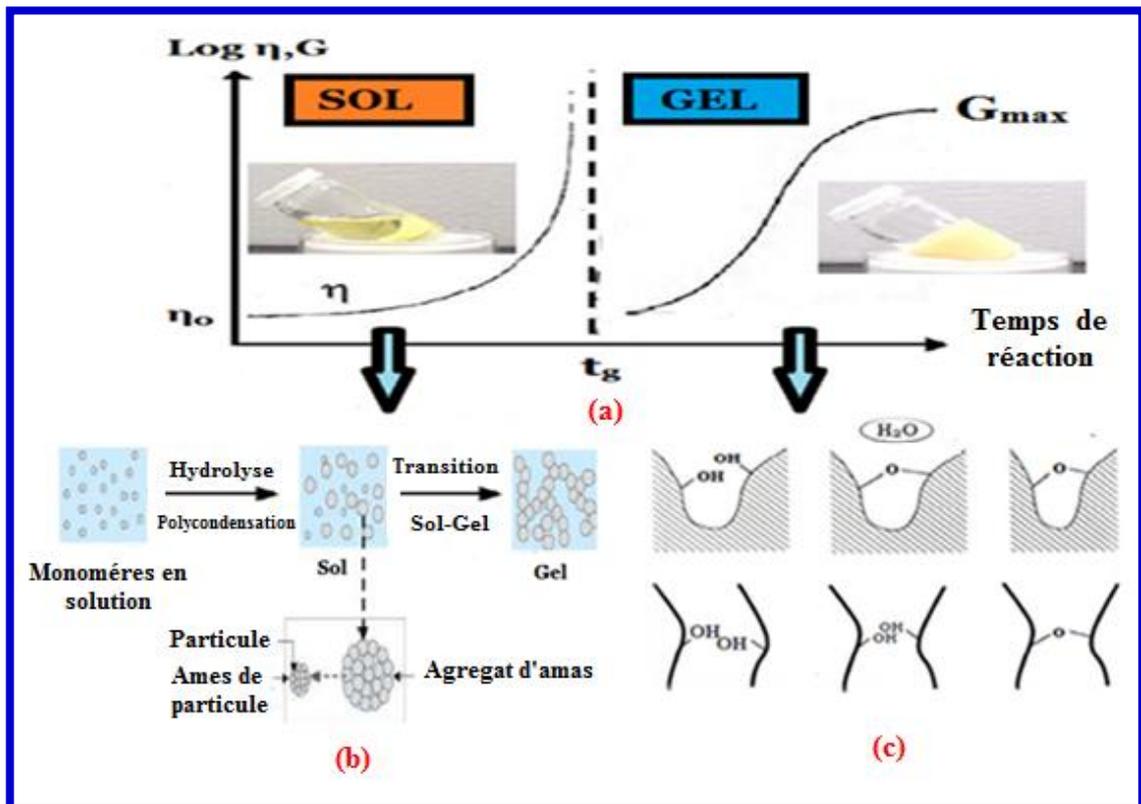


Figure II.7 : a) Evolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel ;
 b) Schématisation des étapes de formation du gel ;
 c) Phénomènes de Synérèse (expulsion d'eau) [48].

Le point ' t_g ' correspond au temps au bout duquel la transition *sol-gel* est atteinte. La figure II.7.a de la page précédente traduit le comportement mécanique de la solution car elle présente l'évolution de la viscosité du sol et celle de son module de coulomb ' G ' (constante élastique) en fonction du temps. Une fois que le gel est complètement formé, la viscosité devient infinie et la constante ' G ' tend vers sa valeur minimale [47].

II.3.5. Vieillessement

La dernière phase de processus d'obtention des gels correspond au vieillissement du gel. A ce stade malgré l'aspect visuel figé du système, les réactions chimiques ne sont pas terminées, et le réseau continu à évoluer car le gel contient encore une fraction non négligeable de groupements réactifs, et les chaînes sont encore flexibles. Le rétrécissement volumique du gel résultant de la poursuite des réactions est appelé synérèse, ce rétrécissement volumique du gel entraîne par conséquent une densification du réseau suite à l'augmentation de son degré de réticulation. La synérèse conduit également à l'expulsion d'une partie du solvant présent dans les pores. Le retrait observé pendant cette étape est d'autant plus important que la taille des pores est petite (voir la figure II.7.c de la page précédente) [49].

II.3.6. Les différentes méthodes de dépositions de couches minces par voie *sol-gel*

L'utilisation de solutions aptes à subir une transition *sol-gel* décrites précédemment permet l'élaboration de couches minces d'épaisseurs entre 1 nm et 20 μm . Cette variation d'épaisseur est possible grâce à la souplesse du procédé. L'élaboration de couches minces par la voie sol-gel permet la fabrication de [21] :

- ✓ Films protecteurs.
- ✓ Films conducteurs (*Oxydes Transparents Conducteurs*).
- ✓ Films anti-reflets.

Plusieurs techniques peuvent être utilisées pour le dépôt de couches minces optiques sur un substrat donné: le "*spin coating*", le "*flow-coating*", et le "*dip-coating*" [50].

a) La méthode centrifugation ou *spin-coating* :

La technique «*spin-coating*» consiste à réaliser, par centrifugation, une couche mince à partir d'une solution déposée en excès sur un substrat. La préparation d'une couche passe donc par quatre phases essentielles [22] :

- ✓ Le dépôt de la solution sur le substrat.

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

Ces 4 étapes de dépôt d'une couche mince sont schématisées sur la [figure II.8](#).

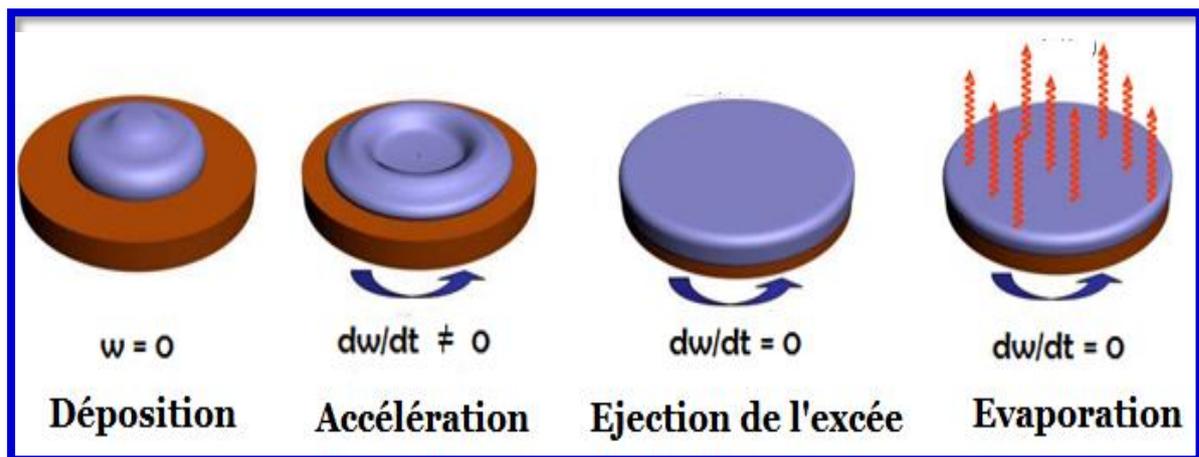


Figure II.8 : Les 4 étapes de dépôt par la technique spin-coating, ' ω ' est la vitesse de la rotation du substrat [14].

Cette technique a l'avantage d'être facilement mise en œuvre. Elle permet également la réalisation des couches d'excellente qualité sur des substrats plans de dimensions de l'ordre de quelques ' cm^2 ' [22].

b) La méthode *flow coating* :

Dans cette technique, l'application est faite en passant les substrats sous une cascade de solution calibrée qui s'écoule sur les substrats. L'épaisseur du film dépend de l'inclinaison du substrat, de la viscosité de la solution, de la quantité de solvant et de son évaporation. Le surplus de solution est récupéré dans une cuve collectrice et introduit de nouveau dans le circuit de solution. Soit le système est muni d'une buse mobile, soit d'une rampe de buse fixe. Dans le cas de buse fixe, il est possible de faire le recouvrement en continu de bande de substrat sous un rideau de solution. L'épaisseur sera contrôlée entre autre par le débit de

la solution et la vitesse de passage sous le rideau liquide (voir la [figure. II.9](#) de la page suivante) [51].

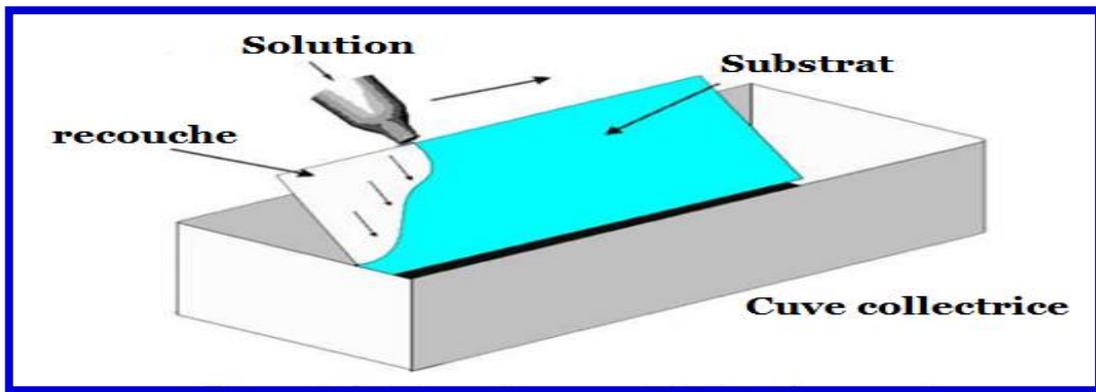


Figure II.9 : Schéma d'un procédé de *flow coating*.

c) La méthode trempage-tirage ou *dip-coating* :

La technique de trempage ou "*dip-coating*" est particulièrement bien adaptée à la réalisation de couches minces car elle permet le dépôt des films très homogènes sur des substrats de grande taille. Elle permet de plus d'ajuster la microstructure (porosité, cristallinité) des dépôts et d'en contrôler l'épaisseur [52].

Cette méthode consiste à immerger le substrat dans la solution et à le retirer dans des conditions parfaitement contrôlées et très stables pour obtenir un film d'épaisseur régulière ([figure. II.10](#)).

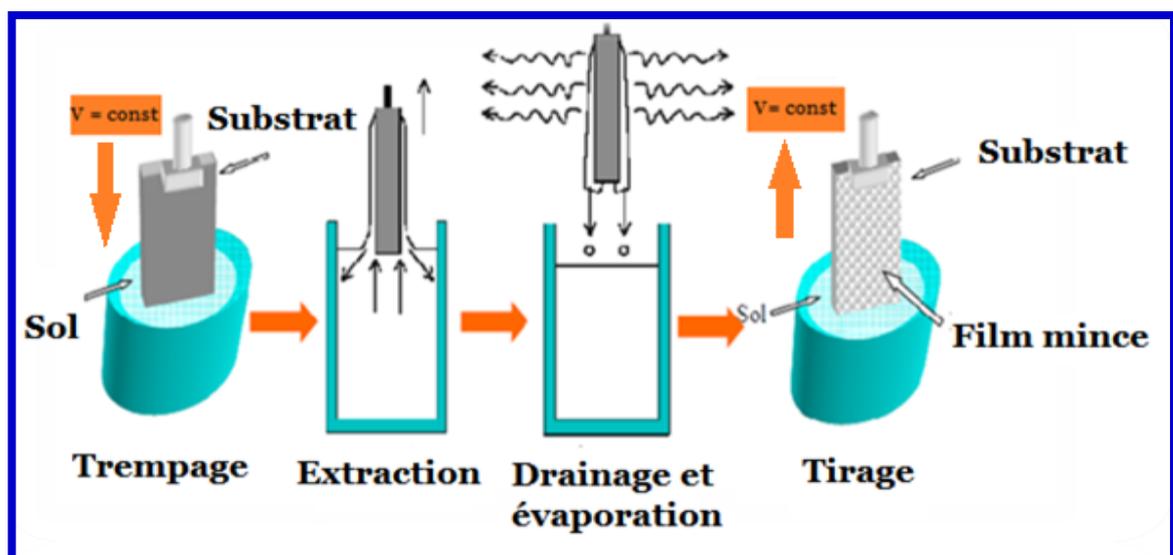


Figure II.10 : Dépôt de couches minces par trempage-tirage [16].

Lors de la remontée, le liquide va s'écouler sur le substrat. A la fin de l'écoulement, le substrat est recouvert d'un film uniforme et très poreux. La **figure II.11** illustre les différents changements structuraux du film déposé par *dip-coating*. Ces changements sont produits par le drainage de la solution, l'évaporation des solvants, la condensation et les forces capillaires. Tous ces phénomènes physico-chimiques sont simultanés [13].

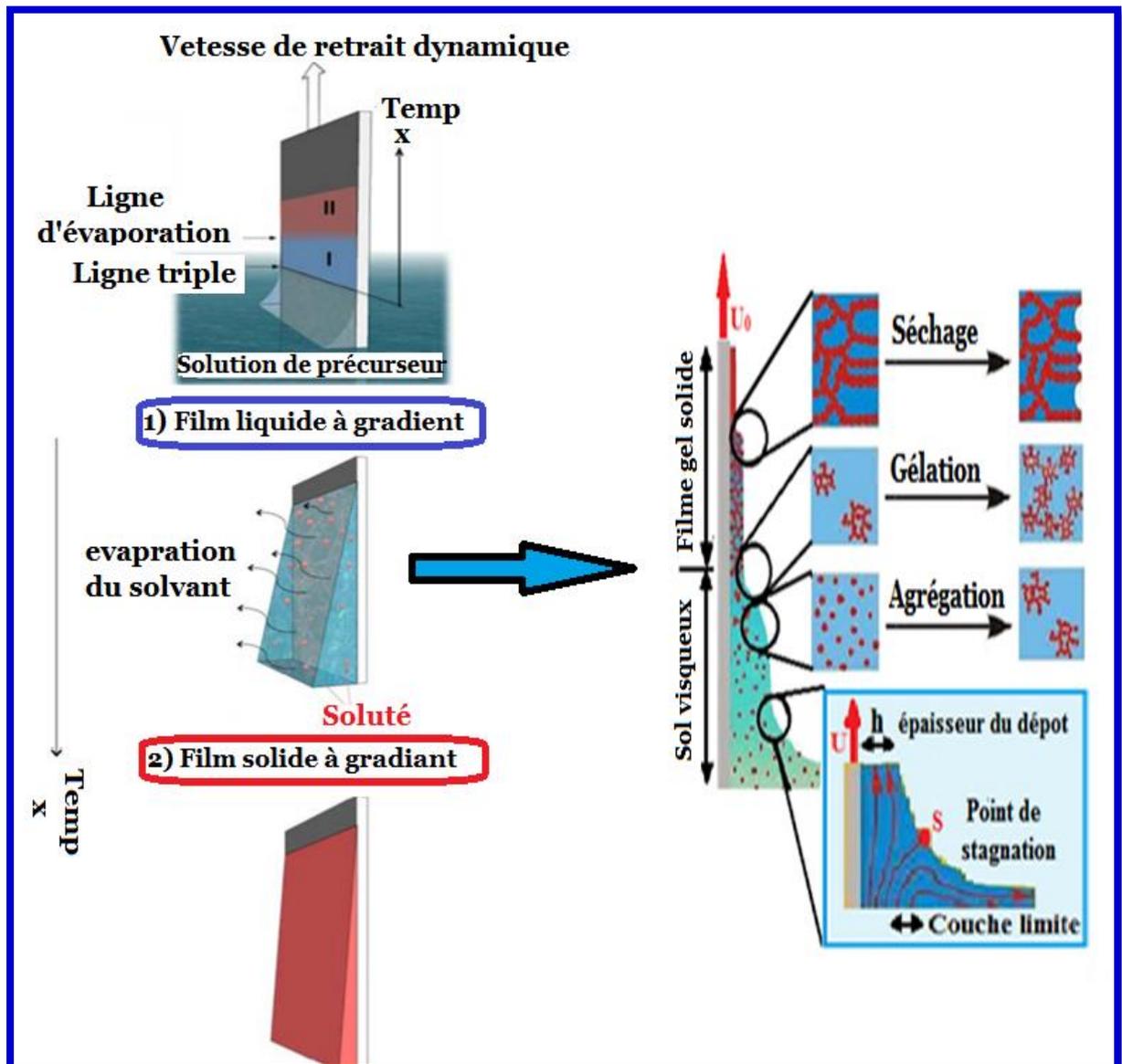


Figure II.11 : Schéma de la formation de la couche par la méthode trempage- tirage. Tous les processus Physico-chimiques présentés se déroulent simultanément [53].

L'épaisseur de la couche ainsi formée est influencée par quatre paramètres : la viscosité de la solution, la pression, la force de tirage, la force de gravitation [22].

II.3.7. Les avantages et les inconvénients du procédé *sol-gel*

Le tableau regroupe les avantages et les inconvénients du procédé *sol-gel* :

Tableau II-3 : Avantages et inconvénients du procédé *sol-gel* [42, 52, 54].

Les avantages du procédé <i>sol-gel</i> .	Les inconvénients du procédé <i>sol-gel</i> .
Grande pureté et meilleure homogénéité du matériau.	Coût des précurseurs alcoxydes élevé.
Simple et performante avec un faible coût.	Maîtrise délicate du procédé et temps de processus longs.
Réalisation de dépôts multi-composants en une seule opération ;	Manipulation d'une quantité importante de solvants ;
Faisable dans diverses conditions ;	Faible épaisseur de dépôt.
Facilité de dopage (en grande quantité de l'ordre de 10 %) sur l'une ou les deux faces du support en une seule opération.	Manipulation de produits organiques volatiles et parfois toxiques sans précaution de base.

II.4. Traitement thermique

Un traitement thermique est nécessaire pour obtenir le produit souhaité (Figure II.12), car les propriétés physiques en dépendent, il s'effectue en deux étapes le séchage et le recuit.

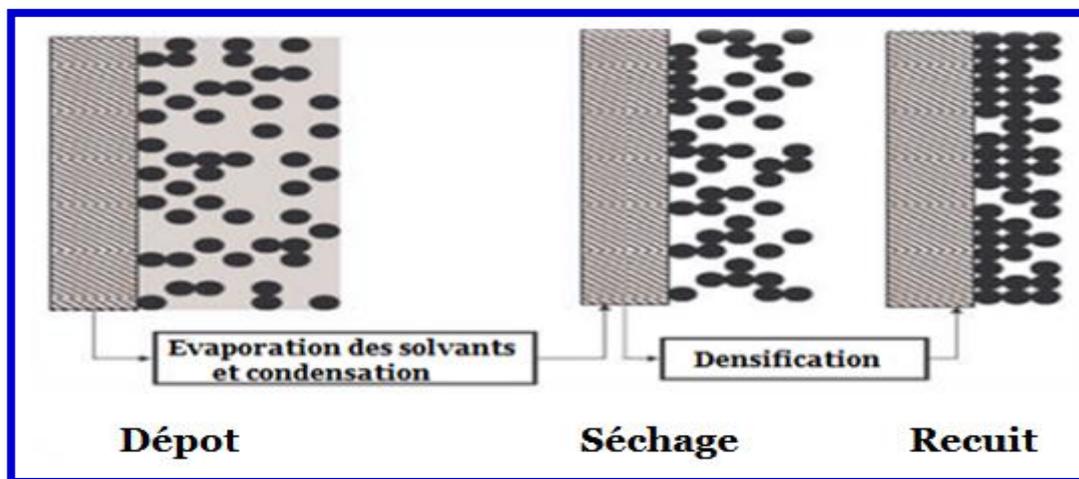


Figure II.12 : Influence du séchage et du traitement thermique sur la porosité des couches minces [16].

II.4.1. Séchage des couches

Le séchage est un traitement thermique à basse température (100°C) pour faire évaporer les solvants piégés dans la structure du gel humide et poursuivre les condensations entre groupes **M – OH** présents dans le gel [22].

Une fois gélifié, le matériau subit le séchage dû aux forces capillaires dans les pores et ce séchage peut entraîner 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 [12].

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

a) Xérogel :

C'est un 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 [44].

b) Aérogel :

C'est un 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 exceptionnelles [12].

II.4.2. Recuit thermique des couches

Le recuit des couches minces a une importance primordiale car il permet d'éliminer les espèces organiques présentes dans la solution de départ et de densifier le matériau car après séchage [50], les groupements alkyles (**–OR**) sont toujours présents dans le film déposé. Seul

le recuit permet de les éliminer. Les recuits sont généralement réalisés à des températures comprises entre 300°C et 700°C. Pour des températures supérieures, ces recuits seront appelés calcinations à hautes températures [46].

Le recuit permet également la fermeture des pores. Or tous ces changements sont à l'origine du bouleversement de l'équilibre mécanique conduisant à la création de contraintes. Il est important à signaler que la température de recuit est étroitement liée à la dilatation thermique, pour cela le substrat doit avoir un coefficient de dilatation thermique proche de celui de la couche mince car, comme il est plus épais il va imposer sa déformation ce qui peut engendrer des failles ou des craquelures destructives suite à la relaxation du film [50].

II.5. Choix des substrats

Le choix des substrats est dicté par [42] :

- ✓ L'adhésion : la solution doit adhérer au substrat.
- ✓ La composition chimique du substrat : le substrat ne doit pas contaminé les couches déposées par diffusion au cours des recuits.
- ✓ Les propriétés physiques des substrats doivent être en accord avec le type d'étude qu'on veut mener, par exemple pour l'étude des propriétés optiques de guidage d'onde il est impératif de choisir un substrat ayant un indice de réfraction inférieur à celui du matériau à déposer. Un autre exemple est celui du coefficient de dilatation thermique, ce dernier doit être adéquat avec les recuits effectués.

Le **Tableau II-4** regroupe quelques propriétés physiques des substrats :

Tableau II-4 : Quelques propriétés physiques des substrats [55].

Type de substrat	Indice de Réfraction (632.8 nm)	Température. de ramollissement	Température de fusion	Transmittance du substrat dans le domaine visible
Lames de verre	1,513	550°C	--	Transparent
Lames de pyrex (verre borosilicaté)	1,472	650°C	--	Transparent
Lames de silice pure	1,457	--	1200°C	Transparent
Silicium poly cristallin	--	--	>1200°C	Opaque



Chapitre III



*Elaboration des échantillons et
techniques de caractérisation
utilisées*

*« Le secret de la créativité est que vous
savez comment cacher vos sources »*

Albert Einstein

III.1. Elaboration des couches minces par le procédé *sol-gel*

III.1.1. Préparation des substrats

Le nettoyage de substrat est une étape très importante (la qualité du dépôt et par suite celle de l'échantillon dépend de la propriété et de l'état du substrat), donc il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière et vérifier que la surface du substrat ne comporte, à l'œil, ni rayures ni défauts de planéité. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur le substrat, et à son uniformité (épaisseur constant) [4].

Les substrats utilisés dans le cadre de ce travail sont des lames de verre. Avant de les tremper dans la solution, ces lames sont préparées selon le protocole suivant :

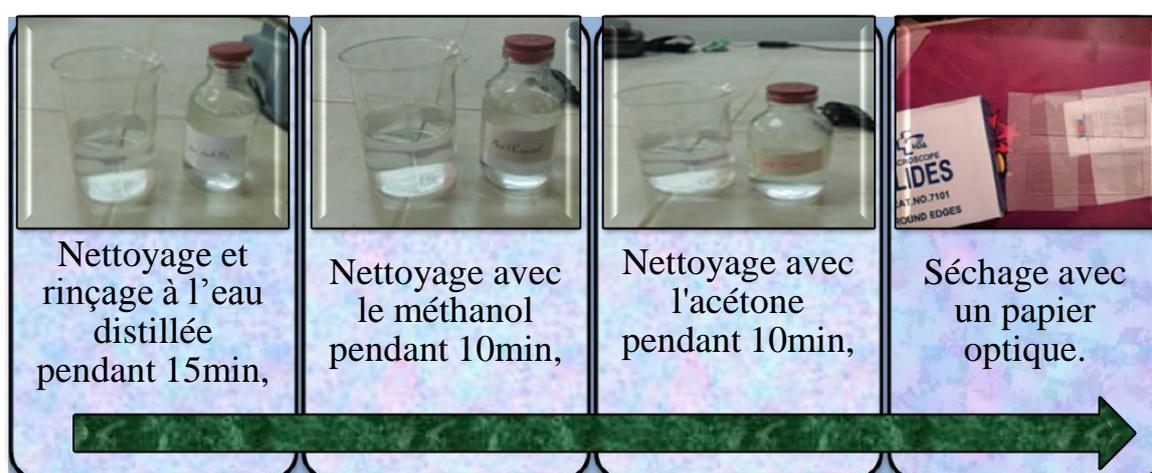


Figure III.1 : Les étapes de nettoyage de substrat.

III.1.2. Préparation des solutions

L'ensemble des réactifs utilisés lors de la synthèse des films TiO_2 et SnO_2 sont mentionnés dans le **tableau III-1**.

Tableau III-1 : Différents réactifs utilisés pour l'élaboration des couches minces par *sol-gel*.

Produit	Formule	Marque	Pureté (%)
<i>Isopropoxyde de titane IV</i>	$Ti(OCH(CH_3)_2)_4$	<i>Aldrich</i>	97+
<i>Dichlorure d'étain dihydraté</i>	$SnCl_2 \cdot 2 H_2O$	<i>Aldrich</i>	99,99
<i>Isopropanol</i>	$CH_3CHOHCH_3$	<i>Prolabo</i>	99,8
<i>Méthanol</i>	CH_3OH	<i>Aldrich</i>	99
<i>Acide acétique</i>	CH_3COOH	<i>Prolabo</i>	99,5
<i>Éthanol</i>	C_2H_5OH	<i>Prolabo</i>	99

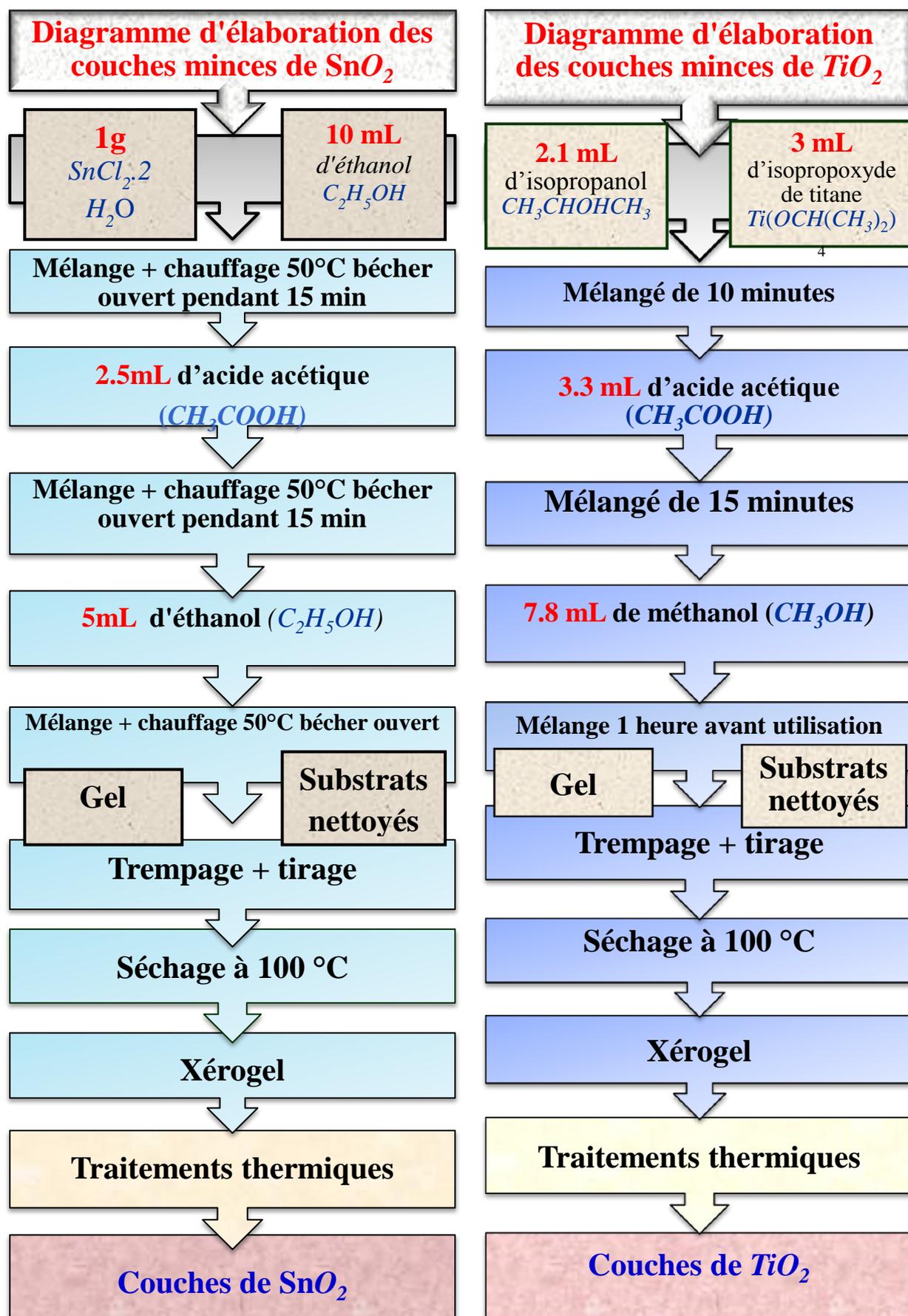


Figure III.2 : Diagramme d'élaboration des couches minces de SnO_2 et TiO_2 .

La **figure III.2** de la page précédente représente schématiquement les étapes de préparation d'une couche mince de TiO_2 et SnO_2 par le procédé *sol-gel*, tel qu'il a été décrit dans le chapitre précédent.

III.1.3. Le dispositif d'élaboration par la méthode de trempage-tirage

Le dépôt de nos couches minces sur un substrat de verre par la voie *sol-gel* est réalisé grâce à un dispositif (**Modèle N°:HO-TH-02B**) de trempage-tirage au sein du **Laboratoire des Couches Minces et Interfaces**, Université Constantine 1. Une photographie du dispositif de tirage est donnée par la **figure III.3**.



Figure III.3 : Dispositif expérimental de tirage des couches.

Le substrat est préalablement nettoyé selon le procédé standard suivi. Après nettoyage, il est soigneusement disposé au-dessus de la solution. Il est fixé par une pincette et descend à une vitesse constante; une fois le substrat immergé dans la solution, on laisse quelques seconde pour stabiliser et homogénéiser la solution. Et puis nous le remontons à une vitesse constante. La stabilité de la solution est primordiale pour éviter la formation de traces sur l'échantillon, traces qui sont généralement dues à la présence de petites vaguelettes. Nous laissons notre échantillon immobile hors de la solution pour permettre l'évaporation des solvants les plus volatils.

Nous avons procédé à déposer monocouche de TiO_2 et cinq couches de SnO_2 . Le couple d'oxyde $TiO_2/5SnO_2$ a été préparé en déposant TiO_2 sur $5SnO_2$ préalablement synthétisé sur du verre par voie *Sol-Gel*.

Toutes les couches préparées ont été synthétisées dans les mêmes conditions :

- ✓ vitesse de retrait égale à $1200 \mu m/s$
- ✓ Température de séchage égale à $100^\circ C$.
- ✓ Temps de séchage égal à 15 minutes.
- ✓ Dans notre étude les recuits sont réalisés à des températures comprises entre $300^\circ C$ et $500^\circ C$ (tableau III.2).

Tableau III-2 : Différentes température de recuit des couches minces obtenues par *sol-gel*.

<i>Echantillon</i>	<i>Monocouche TiO_2</i>	<i>$5SnO_2$</i>	<i>$TiO_2/5SnO_2$</i>
Température de recuit	500°C pendant 2h	500°C pendant 2h	300°C pendant 2h
			400°C pendant 2h
			500°C pendant 2h

III.2. Techniques de caractérisation

L'identification des matériaux nécessite des moyens de caractérisations, nous citons dans ce qui suit un aperçu des techniques utilisées pour caractériser nos couches minces, obtenues par la méthode *Sol-Gel*.

III.2.1. Spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford (RBS)

La technique de spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford, **RBS** (*Rutherford Backscattering Spectroscopy*), basée sur le phénomène de la diffusion d'ions, est un outil important et utile pour l'analyse des matériaux. C'est une méthode d'analyse quantitative non destructive dont la résolution en profondeur est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. Elle est aussi indépendante des liaisons chimiques et elle permet de déterminer la composition chimique d'un matériau [56].

Le matériau à analyser est bombardé par un faisceau mono énergétique d'ion léger mono ionisé voir la figure. III.8 page suivante. Le plus souvent, on utilise des particules (H^+ ou He^+), de haute énergie (de 1 et 3 MeV). Une partie de ces particules incidentes est

diffusée élastiquement par les atomes de la surface de l'échantillon. Les autres particules pénètrent dans le matériau, perdent une partie de leur énergie cinétique par interaction avec le nuage électronique des atomes rencontrés, puis diffusent à leur tour sur les noyaux des atomes à différentes profondeurs dans l'échantillon avant de ressortir du matériau et d'être détectées [57].

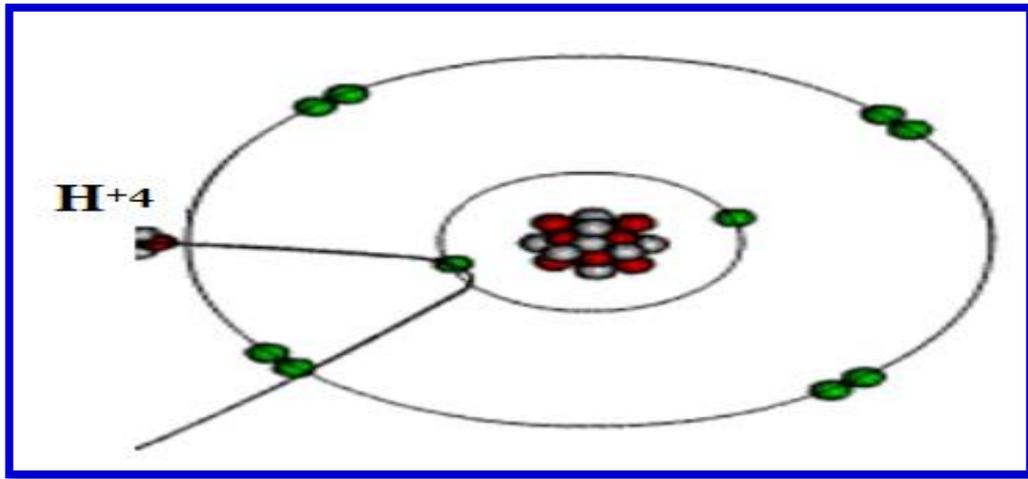


Figure III.4 : Principe de la technique **RBS** [57].

a) Concepts de base :

Il existe quatre concepts de base dans la technique **RBS** qui induisent les paramètres nécessaires pour mener à bien l'analyse. Il s'agit de [56] :

- ✓ Concept de collision de deux particules, entraînant le facteur cinématique.
- ✓ Concept de probabilité de collision d'où la section efficace de rétrodiffusion.
- ✓ Perte d'énergie du projectile dans la cible, déterminée par le pouvoir d'arrêt.
- ✓ Dispersion statistique dans la perte d'énergie (*straggling*).

➤ **Le facteur cinématique 'K' :**

A partir de la cinématique de collision élastique, entre les particules incidentes et les atomes de la cible initialement en repos, on peut définir le facteur cinématique '**K**'.

Soit une cible, constituée d'atomes de masse (M_2) supposées au repos, bombardée par un faisceau de particules incidentes d'énergie (E_0), de vitesse (V_0) et de masse (M_1) voir la **figure. III.9** page suivante [57].

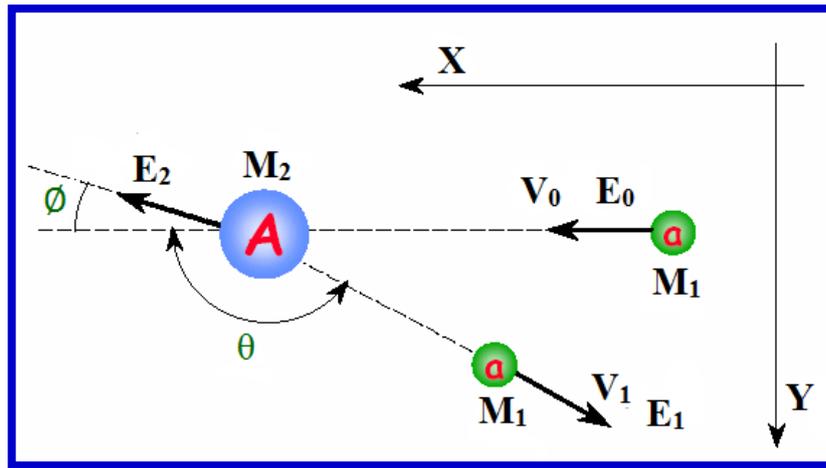


Figure III.5 : Diffusion élastique de particules chargées incidentes suite à une interaction coulombienne avec un noyau cible.

Deux conditions sont nécessaires pour que l'interaction entre les deux atomes soit décrite par une collision élastique simple de deux particules isolées :

- ✓ L'énergie de la particule incidente doit être plus faible que l'énergie de liaison de la cible.
- ✓ Il faut s'assurer de l'absence de réactions nucléaires ainsi que des résonances qui fixent une limite supérieure à l'énergie des particules incidentes.

Comme il s'agit d'une collision élastique supposée non influencée par les forces extérieures, il y a la conservation de l'énergie cinétique et de la quantité de mouvement [56].

Si ' θ ' est l'angle de diffusion, le rapport entre les énergies du projectile avant et après collision est exprimé par le facteur cinématique ' K ' (relation III.1) [58] :

$$K = \frac{E_0}{E_1} = \left[\frac{(M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2} + M_1 \cos \theta}{M_1 + M_2} \right] ; \dots \dots \dots (III.1)$$

Où : E_0 , E_1 : Énergie du projectile avant et après collision respectivement.

➤ **La section efficace de rétrodiffusion ' σ ' :**

Le nombre de particule rétrodiffusées par la cible ne représente qu'une petite fraction par rapport aux particules incidentes, pour analyser quantitativement le solide. Il est nécessaire de connaître exactement la fraction rétro diffusée pour chaque masse ' M_2 ' de l'atome cible et chaque angle rétro diffusée ' θ '. Cette notion est dinnée en termes de section efficace différentielle [58].

Si on désigne par ‘*A*’ le nombre de particules détectées sous incidence normale. Celui-ci peut être exprimé par la **relation III.2** :

$$A = \sigma \Omega Q N t ; \dots \dots \dots (III.2)$$

Où : σ : la section efficace caractérisant; Ω : l’angle solide de détection; Q : le nombre de particules incidentes frappant l’échantillon; N : la densité atomique des atomes cibles; t : l’épaisseur de cible.

A partir de la **relation III.2**, on déduit que si ‘ σ ’ et ‘ Ω ’ sont connus, on calcule le nombre de particules rétrodiffusées, le nombre d’atomes cibles ‘ N ’ peut être déterminé.

➤ **Perte d’énergie ‘ ΔE ’ :**

Les ions légers, tels que les ions d’Hélium, perdent leurs énergies par collision non élastique avec les électrons liés des atomes de la cible. On considère que les particules perdent leurs énergies durant le chemin d’aller et de retour. La perte d’énergie est donnée par la **relation III.3 [56]** :

$$\Delta E = K E_0 - E = X \left[K \varepsilon(E_0) + \frac{1}{\cos \theta} \varepsilon(E_1) \right] ; \dots \dots \dots (III.3)$$

Où : X : la profondeur où le projectile est diffusé; $\varepsilon(E_0)$: la section efficace d’arrêt pour le chemin d’aller avec une énergie ‘ E_0 ’ des projectiles; $\varepsilon(E_1)$: la section efficace d’arrêt pour le chemin de retour avec une énergie ‘ E_1 ’ des projectiles.

La **relation III.3** démontre que la perte d’énergie augmente si la profondeur de pénétration des particules chargées augmente. On note que la profondeur maximale déterminée avec la technique **RBS** est définie comme étant la profondeur pour laquelle les particules rétrodiffusées possèdent une énergie nulle.

➤ **La dispersion en énergie « *Straggling* » :**

Le phénomène de la dispersion en énergie (**Energy *Straggling***) est dû aux fluctuations statistiques dans l’énergie des projectiles incidents, avant et après leurs passages dans le substrat, ce qui donne une fluctuation sur la perte d’énergie. En d’autres termes, les particules ayant la même énergie et la même vitesse initiales auront des énergies différentes après avoir

traversé la même profondeur dans la matière. Cette grandeur traduit les limitations de la technique en termes de résolution en masse et en profondeur [57].

Bohr en 1915 a estimé la valeur de la dispersion d'énergie dans un substrat d'épaisseur '**t**' (relation III.4) :

$$\Omega_B^2 = 4\pi(Z_1 e^2)^2 Z_2 N t ; \dots \dots \dots \text{(III.4)}$$

Où : **N** : le nombre d'atomes cible par **cm²**; **Z₁**, **Z₂** : nombre atomique du projectile incident et de la cible respectivement; **e** : la charge électronique; **t** : l'épaisseur de la couche étudiée.

b) Programme RUMP (Rutherford Universal Manipulation Program) :

Dans le cas des spectres complexes, on utilise des méthodes arithmétiques permettant d'établir un spectre théorique coïncidant avec le spectre expérimental et, par conséquent correspondant aux constituants de l'échantillon. Pour déterminer le spectre théorique, on utilise l'algorithme de simulation inclus dans le programme « **RUMP** » dont le formalisme est fondé sur le concept de section efficace d'arrêt [57].

Pour réaliser une simulation d'un spectre **RBS**, le programme **RUMP** considère chaque couche de l'échantillon qui est lui-même assimilé à un empilement de sous-couches d'épaisseur élémentaire, de composition uniforme et suffisamment fine pour que la section efficace de diffusion **Rutherford** en cible mince puisse être utilisée. La simulation s'effectue par sous-couches successives à partir de la surface de la cible. La perte d'énergie dans chaque sous-couche est uniquement fonction de sa composition et de l'énergie du projectile à l'entrée de cette sous-couche. [56].

III.2.2. La spectroscopie UV-Visible

L'instrument utilisé pour la spectroscopie ultraviolet-visible est appelé spectrophotomètre Ultraviolet-visible. Il mesure l'intensité de la lumière (**I**) passant à travers d'un échantillon et la compare à l'intensité de la lumière avant ce passage (**I₀**). Le rapport (**I/I₀**) est appelé transmittance, et est habituellement exprimé comme un pourcentage (**T%**).

Dans notre cas, nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur à doubles faisceaux, dont le principe de fonctionnement est représenté sur la figure III.6 de la page suivante, par lequel nous avons pu tracer des courbes représentant la variation de la

transmittance, en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de l'UV-Visible (200-800 nm). Exploitant ces courbes, il est possible d'estimer l'épaisseur du film, et de déterminer ses caractéristiques optiques : le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, la largeur de la bande interdite, l'énergie d'*Urbach* et l'indice de réfraction [5].

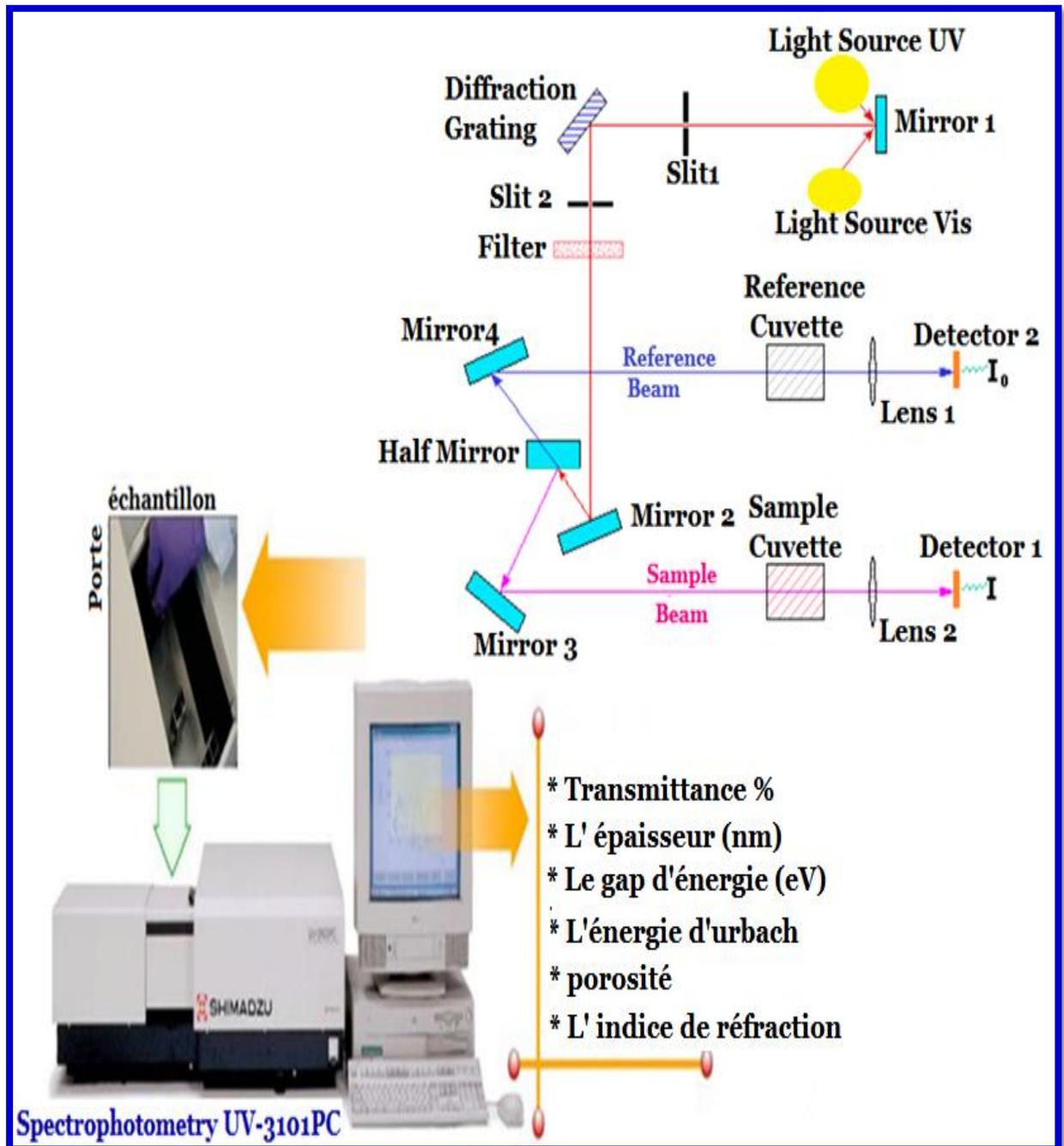


Figure III.6 : Représentation schématique du spectrophotomètre.

a) **Les franges d'interférence :**

Des réflexions multiples de la lumière se font entre la surface inférieure en contact avec le substrat et la surface libre de la couche, il en résulte dans le spectre de transmission des franges d'interférences (Voir la [figure. III.8](#) de la page suivante).

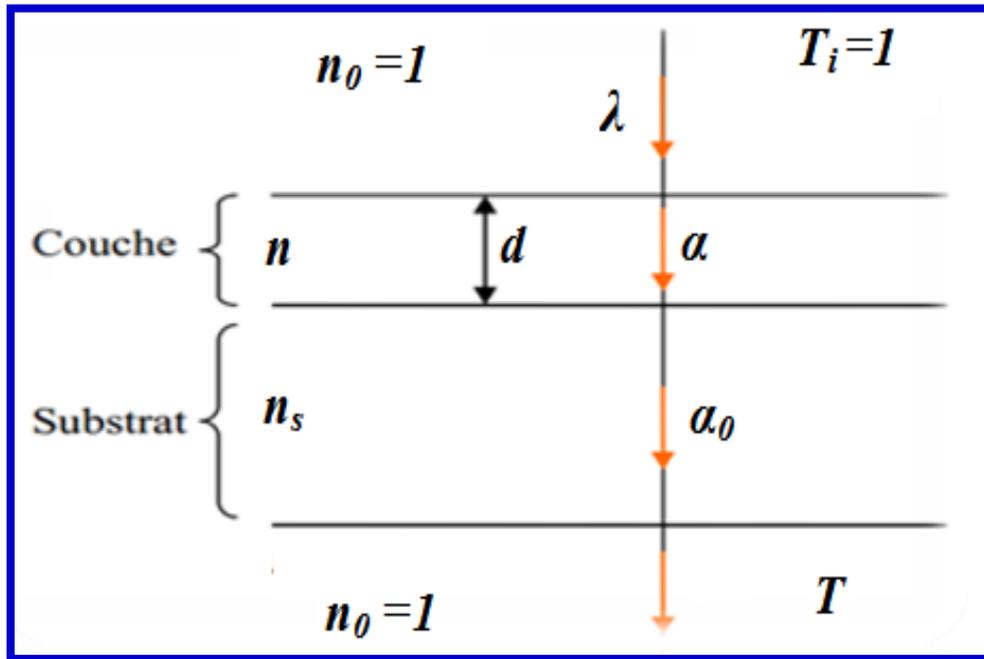


Figure III.7 : Système d'une couche mince absorbante sur le substrat transparent épais.

Où : ' T ': est le coefficient de transmission ; ' α ': est le coefficient d'absorption du film ; ' λ ': est la longueur de la lumière incidente ; ' n ' et ' n_s ': sont les indices de réfraction du film et de substrat respectivement ; ' d ': représente l'épaisseur du film.

En utilisant les paramètres physiques définis dans la [figure III.7](#) et à l'aide le spectre de transmission on peut déterminer l'épaisseur de la couche comme suit: dans le cas où la couche est épaisse et lisse par rapport au substrat, des réflexions multiples de la lumière se font entre la surface inférieure en contact avec le substrat et la surface libre de la couche, il en résulte dans le spectre de transmission des franges d'interférences avec des minima et des maxima en fonction de la longueur d'onde [5].

Soit ' λ_1 ' et ' λ_2 ' sont les longueurs d'ondes de deux maxima ' T_{M1} ' et ' T_{M2} ', les transmissions respectives, et ' T_m ' est la transmission du minima qui se trouve entre les deux maxima ([figure. III.8](#)). L'épaisseur de la couche est déterminée à partir de la relation suivante:

$$d = \lambda_1 \cdot \lambda_2 / 2 (\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1) ; \dots \dots \dots (III.5)$$

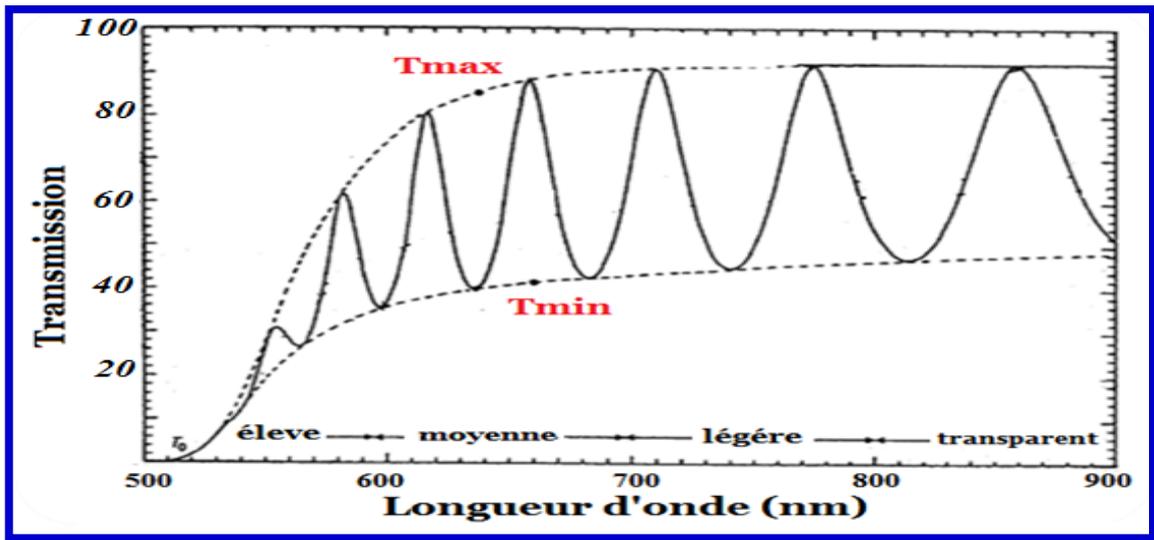


Figure III.8 : Méthode des franges d'interférence pour la détermination de l'épaisseur [16].

Vu la fonction de transmission 'T', en utilisant les paramètres physiques définis dans la figure III.7, l'indice de réfraction 'n' de film est déterminé par les relations III.6 et III.7 :

$$n_{1,2} = (N_{1,2} + (N_{1,2}^2 - n_s^2)^{1/2})^{1/2} ; \dots \dots \dots (III.6)$$

$$N_{1,2} = 2n_s \frac{T_M - T_m}{T_M T_m} + \frac{n_s^2 + 1}{2} ; \dots \dots \dots (III.7)$$

Où : 'n₁' et 'n₂' : sont les indices de réfraction de la couche pour les longueurs d'onde 'λ₁' et 'λ₂' respectivement.

'T_M' et 'T_m' : sont la transmittance maximale et la transmittance minimale respectivement.

Dans notre cas, nous avons utilisé un substrat en verre qui a un indice de réfraction n_s = 1.51.

b) Détermination du coefficient d'absorption 'α' :

Dans le domaine spectral où la lumière est absorbée, et en connaissant l'épaisseur de la couche, on peut déterminer le coefficient d'absorption on fonction de la longueur d'onde.

Selon la loi de *Beer-Lamert* :

$$T = e^{-\alpha d} ; \dots \dots \dots (III.8)$$

Si on exprime la transmittance ‘*T*’, en (%), le coefficient d'absorption est donné par la relation III.9 :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{100}{T(\%)} ; \dots\dots\dots(III.9)$$

Où : ‘*d*’ est l’épaisseur de l’échantillon, et ‘*T*’ : transmission mesurée.

Ce coefficient est aussi donné par la relation III.10 :

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} ; \dots\dots\dots(III.10)$$

Dans cette expression, ‘*λ*’ représente la longueur d’onde du photon, et ‘*k*’ représente le coefficient d’extinction du film.

Il faut noter que ce calcul sous-entend que (100 – T) est l’absorption de la couche, alors qu’en fait une partie de la lumière incidente n’est ni absorbée, ni transmise mais elle est réfléchiée. Cette approximation est d’autant moins valable que l’épaisseur de la couche est plus faible. Il faut donc être très prudent si on veut comparer ‘*α*’ pour des épaisseurs de couche très différentes [54].

➤ **La variation du coefficient d'absorption peut être scindée en trois régions :**

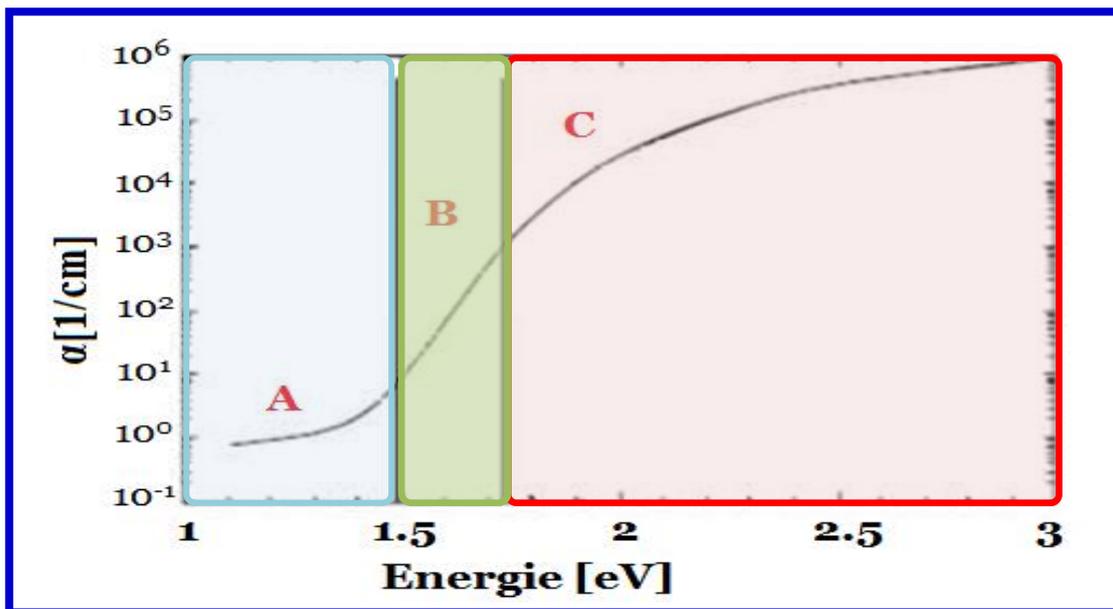


Figure III.9 : Evolution du coefficient d’absorption α en fonction de l’énergie des photons incidents [43].

Des transitions entre états localisés de milieu de gap et des états étendus. Elles sont peu probables en raison de la faible densité des états localisés mis en jeu. Ces transitions entraînent une faible absorption ($\alpha < 1 \text{ cm}^{-1}$) qui apparaît aux grandes longueurs d'onde dans la zone de transparence représentée par la **zone A** [43].

Des transitions entre des états localisés des queues de bande et des états étendus (queue de la bande de valence \rightarrow bande de conduction ou bande de valence \rightarrow queue de la bande de conduction). Les énergies d'absorption sont légèrement inférieures à l'écart énergétique entre les deux bandes d'énergies permises. Ces transitions donnent lieu à une zone de moyenne absorption ($1 \text{ cm}^{-1} < \alpha < 10^4 \text{ cm}^{-1}$) qui correspond à la **zone B**. Le coefficient d'absorption en fonction de l'énergie dans cette zone suit une loi exponentielle appelée loi d'*Urbach* : $\alpha = \alpha_0 \exp(h\nu/E_{00})$;(III.11)

Avec ' α_0 ', le coefficient d'absorption d'*Urbach*, et ' E_{00} ' l'énergie d'*Urbach*.

Le paramètre ' E_{00} ' détermine la pente des queues de bande exponentielles et caractérise le désordre dû aux variations des longueurs interatomiques et d'angles entre les liaisons. En traçant ' $\ln \alpha$ ' en fonction de ' $h\nu$ ' on peut accéder à la détermination de la valeur de ' E_{00} ' [43].

Des transitions entre des états étendus (délocalisés) de la bande de valence et de la bande de conduction. Ces transitions sont responsables d'une forte absorption ($\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$) qui correspond à la **zone C**. Elle suit une loi de puissance appelée loi de *Tauc*.

$$(\alpha h\nu)^n = B(h\nu - E_g) ; \dots\dots\dots(III.12)$$

Où : ' B ' le coefficient de *Tauc* (reflétant le degré de désordre de la structure solide (en $\text{cm}^{-1} \text{ eV}^{-1}$) [43] ; ' E_g ' est le gap optique exprimé en ' eV ', ' $h\nu$ ' est l'énergie photonique en ' eV ', et ' n ' est un coefficient qui dépend du type de transition entre la bande de valence et la bande de conduction. Les valeurs de n permises sont **2** pour une transition directe autorisée, **1/2** pour une transition indirecte autorisée, **2/3** pour une transition directe-indirecte et **1/3** pour une transition indirecte-indirecte [2].

En balayant tout le domaine d'énergie on a tracé $(\alpha h\nu)^n$ en fonction de l'énergie d'un photon $E = h\nu$ (sachant que : $h\nu[\text{eV}] = \frac{hc}{\lambda} = \frac{12400}{\lambda(\text{\AA})}$) et que l'on prolonge la partie linéaire de $(\alpha h\nu)^n$ jusqu'à l'axe des abscisses (c'est-à-dire pour $[\alpha h\nu]^n = 0$), on obtient la valeur de ' E_g ' [2]

Chapitre IV



*«Il ne faut conclure que quand on
ne peut pas faire autrement »*

L. Pasteur

IV. Résultats expérimentaux et interprétations

Nous présentons dans ce chapitre les résultats de notre travail concernant l'élaboration et la caractérisation de multicouches de $TiO_2/5SnO_2$ obtenues par voie *Sol-Gel (Dip-Coating)*.

Les films obtenus ont été caractérisés par différentes techniques adoptés pour suivre l'évolution des propriétés de films avec les conditions d'élaboration et de traitement. Les différentes méthodes de caractérisation employées ont été développées dans le *chapitre III*.

IV.1. Etudes structurales par Spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford

Pour analyser la composition de nos échantillons et déterminer leur épaisseur, nous avons effectué des mesures de spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (**RBS**). Les signaux énergétiques **RBS** associés aux différents éléments constituant le matériau soumis à l'analyse sont séparés grâce à leur position en énergie. Le rapport des hauteurs respectives des pics de rétrodiffusion permet d'estimer la composition atomique de chaque élément. La largeur d'un pic est reliée à l'épaisseur sur laquelle l'élément est présent.

L'utilisation du logiciel universel **RUMP** est indispensable pour l'exploitation des spectres expérimentaux. Le traitement des signaux **RBS** par **RUMP** utilise des données sur le facteur d'arrêt, les sections efficaces et aussi une cible virtuelle que choisit l'utilisateur. La simulation des spectres **RBS** expérimentaux est basée sur la modification de la cible virtuelle jusqu'à ce que le spectre simulé corresponde le mieux possible avec le spectre expérimental.

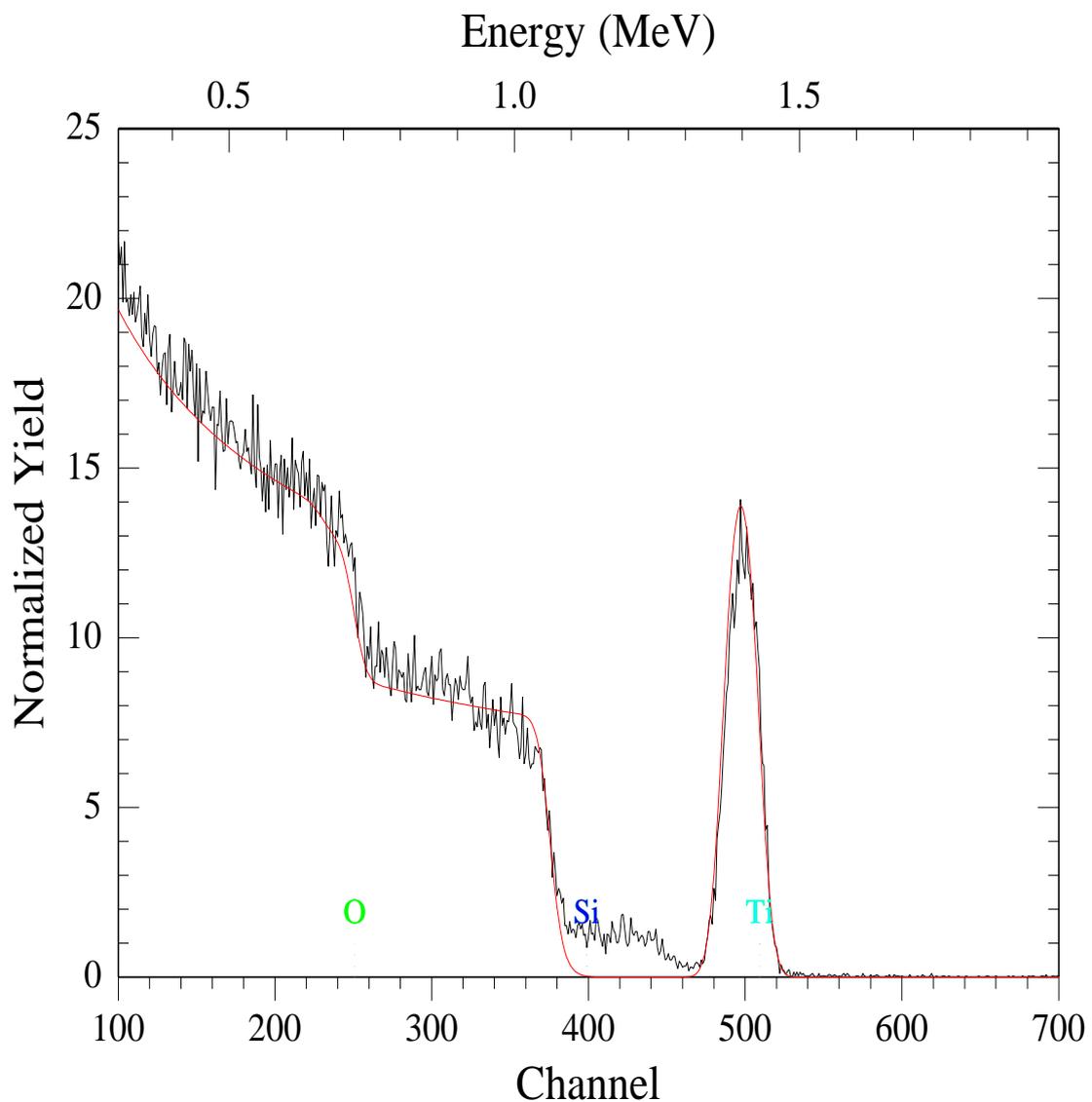
Les spectres expérimentaux sont obtenus en bombardant les échantillons avec un faisceau d'ions d'hélium (${}^4He^+$) d'énergie 2 MeV. Les énergies des particules rétrodiffusés (${}^4He^+$) par les principaux éléments présents dans l'échantillon sont enregistrées à un angle de rétrodiffusion fixe égal à 165° .

D'une manière générale l'oxyde métallique est non stœchiométrique quand il est sous forme de couches minces et selon la littérature sa composition influe énormément sur ses caractéristiques physico-chimiques. Il devient donc légitime de s'interroger sur la proportion des éléments présents. Les spectres énergétiques obtenus par la méthode **RBS** permettent de déterminer, en plus de l'épaisseur du film, la stœchiométrie (c'est à dire, la proportion des éléments dans la couche, et aussi la teneur de chaque élément). Et dans notre cas la présence

de l'oxygène dans le substrat de verre rend la séparation entre la contribution du dépôt et du substrat impossible ce qui ne permet pas l'évaluation de la stœchiométrie de nos dépôts.

La figure IV.1 a montre un exemple de spectre *RBS* expérimental et simulé d'une couche mince de TiO_2 déposée sur un substrat de verre.

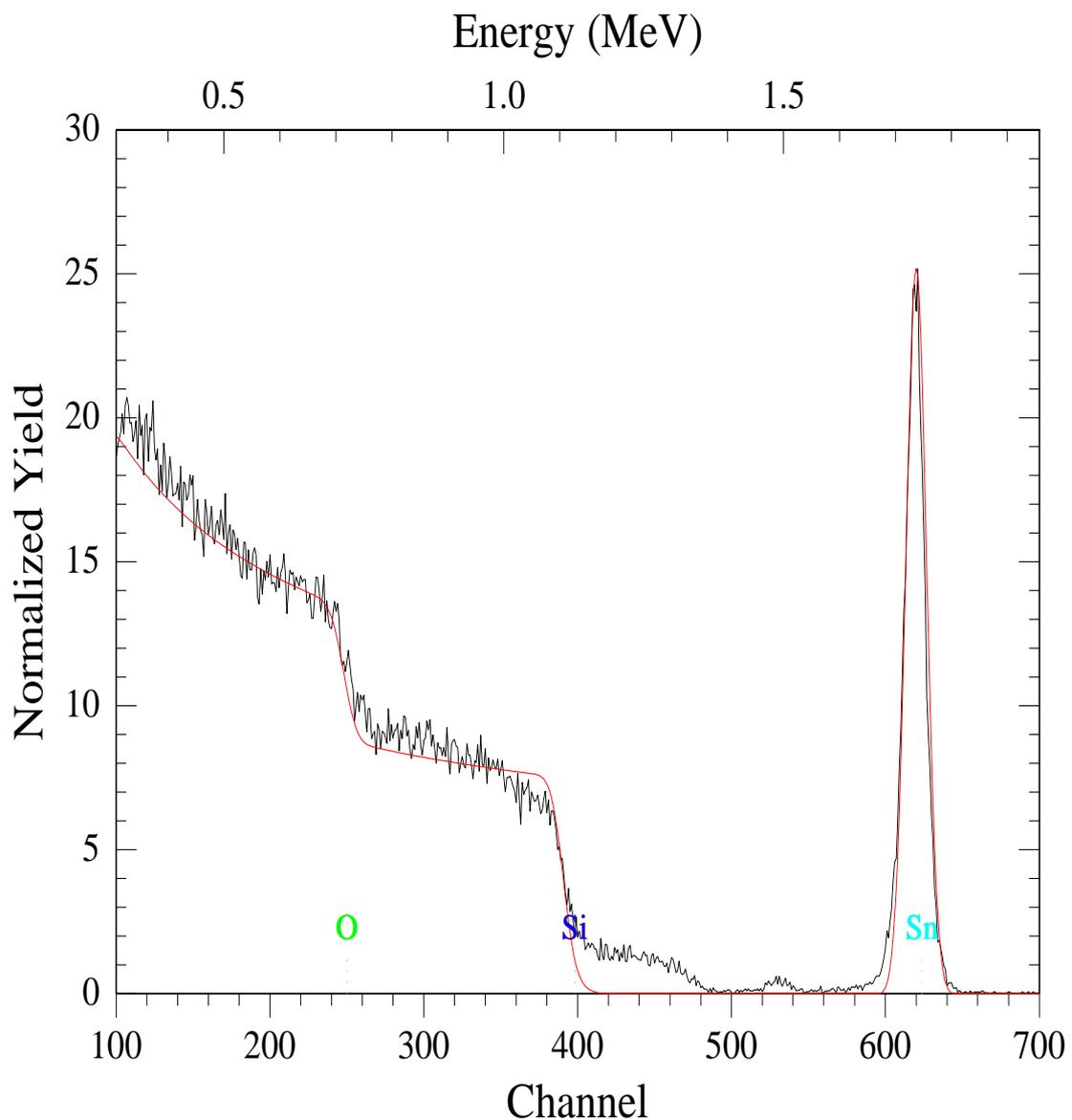
Le spectre *RBS* est constitué essentiellement d'un signal '*Ti*' du côté des hautes énergies et d'un signal '*O*' du côté des faibles énergies. Le plateau énergétique apparaissant dans chaque figure entre ces deux signaux correspond à '*Si*' du substrat. La simulation de ce spectre a permis d'estimer à **150 nm** l'épaisseur de la couche de TiO_2 .



Figures IV.1 : Spectre *RBS* expérimental (noir) et simulé (rouge) de couches mince de TiO_2 déposée sur un substrat de verre et traité pendant 2h à $500^{\circ}C$.

La **figure IV.2** représente le spectre d'analyse **RBS** enregistré dans une couche mince 5SnO_2 déposée sur un substrat de verre. On voit clairement que l'aspect du spectre **RBS** est analogue à celui de la **figure IV.1**, c'est à dire il est constitué de trois signaux relatifs à l'oxygène, le silicium et l'étain.

Cependant, la couche 5SnO_2 admet une épaisseur égale à environ **40 nm**, nettement inférieure à celle du film TiO_2 .



Figures IV.2 : Spectre **RBS** expérimental (**noir**) et simulé (**rouge**) de couches mince de 5SnO_2 déposée sur un substrat de verre et traité pendant 2h à 500°C .

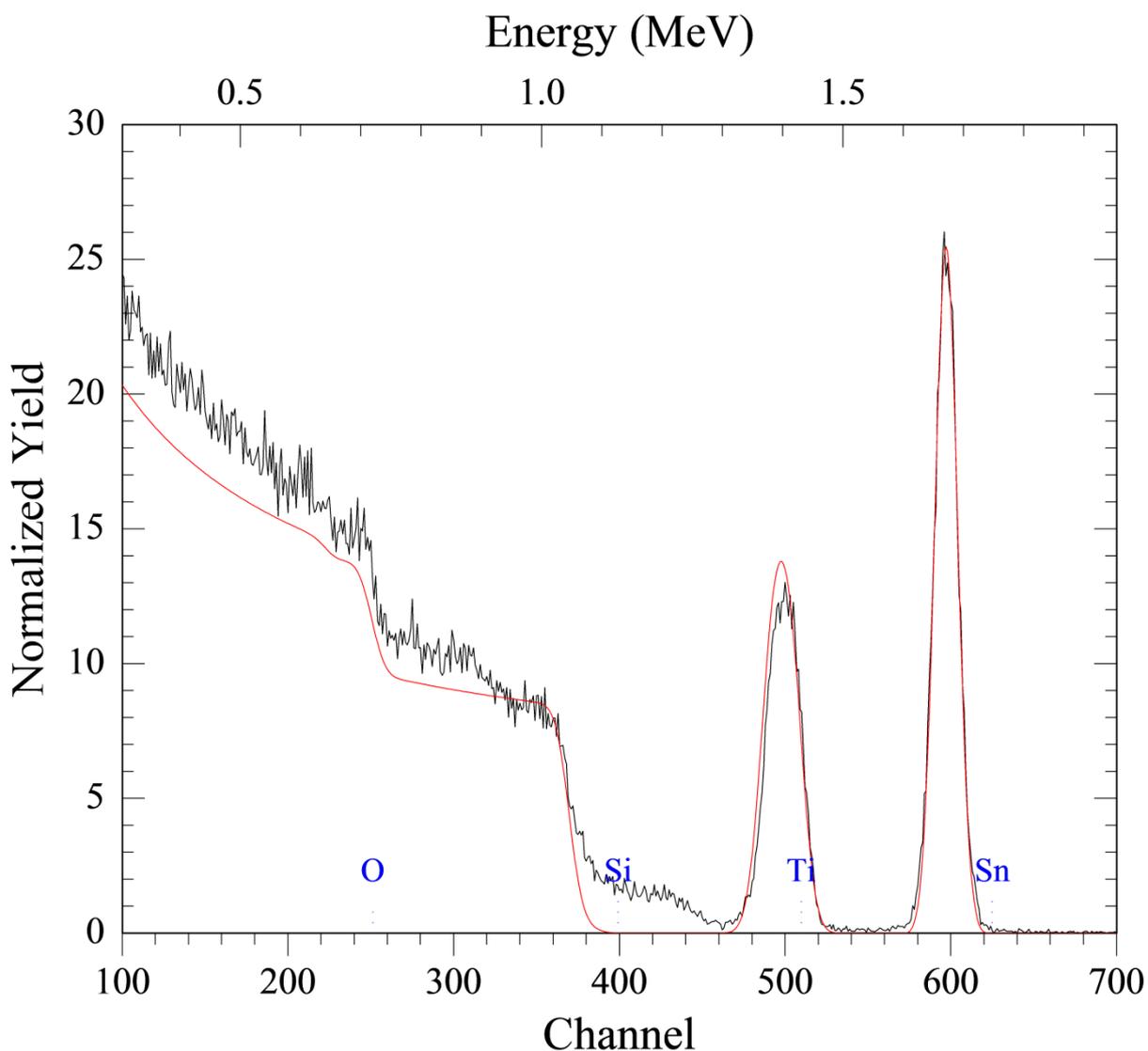


Figure IV.3 : Spectre *RBS* expérimental (noir) et simulé (rouge) de couche mince de système $TiO_2/5SnO_2$ déposée sur un substrat de verre et traité à $500^\circ C$.

La figure IV.3 représente le spectre d'analyse *RBS* enregistré dans une couche mince de système $TiO_2/5SnO_2$ déposée sur un substrat de verre et traité pendant 2h à $500^\circ C$. Dans ce spectre apparaissent les pics caractéristiques de chaque élément présent dans le film mince étudié. Il est facile de remarquer la présence de quatre signaux principaux qui correspondent aux éléments : étain '*Sn*', titane '*Ti*', oxygène '*O*' et silicium '*Si*'.

On remarque que le pic caractéristique de l'étain '*Sn*' correspond à la plus grande valeur de l'énergie des particules rétrodiffusées (~ 1.7 MeV), puisque c'est l'élément le plus lourd dans le film $TiO_2/5SnO_2$, celui-ci a suivi directement par un pic caractéristique de titane '*Ti*' détecté autour de ~ 1.42 MeV, qui est plus léger que '*Sn*'. La simulation à l'aide du

programme **RUMP** du spectre **RBS** de cet échantillon montre que l'épaisseur de la couche est de l'ordre de **190 nm**.

A l'instar des pics correspondants aux, étain, titane, silicium et oxygène (figures. IV.1, 2 et 3), on peut également constater la présence d'autres signaux de faibles intensités qui sont liés étroitement de différentes impuretés pouvant être existés dans le verre (la composition chimique du substrat en verre comprenant les constituants suivants dans les limites définies ensuite exprimées en pourcentages massique: de 73% de silice SiO_2 , de 7% de chaux CaO , et de 14% de soude Na_2O , et de 4% d'oxyde de magnésium MgO , et de 2% d'oxyde d'aluminium Al_2O_3 (source [Wikipédia](#))). La présence de ces éléments dans le substrat rend la simulation des spectres **RBS** relativement difficile.

IV.2. Spectroscopie de transmittance UV-Visible

La figure IV.4 de la page suivante présente la variation de la transmittance en fonction de la longueur constater une augmentation de la transmittance optique dans la bicouche d'onde pour les trois échantillons de TiO_2 , SnO_2 et du système $TiO_2/5SnO_2$. Il est facile de $TiO_2/5SnO_2$ par rapport à celle de la couche TiO_2 . Dans le domaine visible, la transmittance varie entre 60 et 70 %. Le domaine des longueurs d'onde ' λ ' inférieure à 400 nm correspond à l'absorption fondamentale.

La comparaison des trois courbes montre que la présence de TiO_2 conduit à un shift du seuil d'absorption vers le rouge (par rapport à celle du SnO_2) et à une transmittance supplémentaire (quelques pourcents~10%) dans le domaine du visible. Ce shift est dû à l'accroissement de la concentration des porteurs libres dans le système $TiO_2/5SnO_2$ à cause de l'augmentation des réactions de transfert d'électrons à partir de TiO_2 vers SnO_2 . Ce dernier augmente la séparation des porteurs de charges, ce qui revient à diminuer le taux de recombinaison des paires électron-trou et à augmenter le nombre de porteurs libres [16].

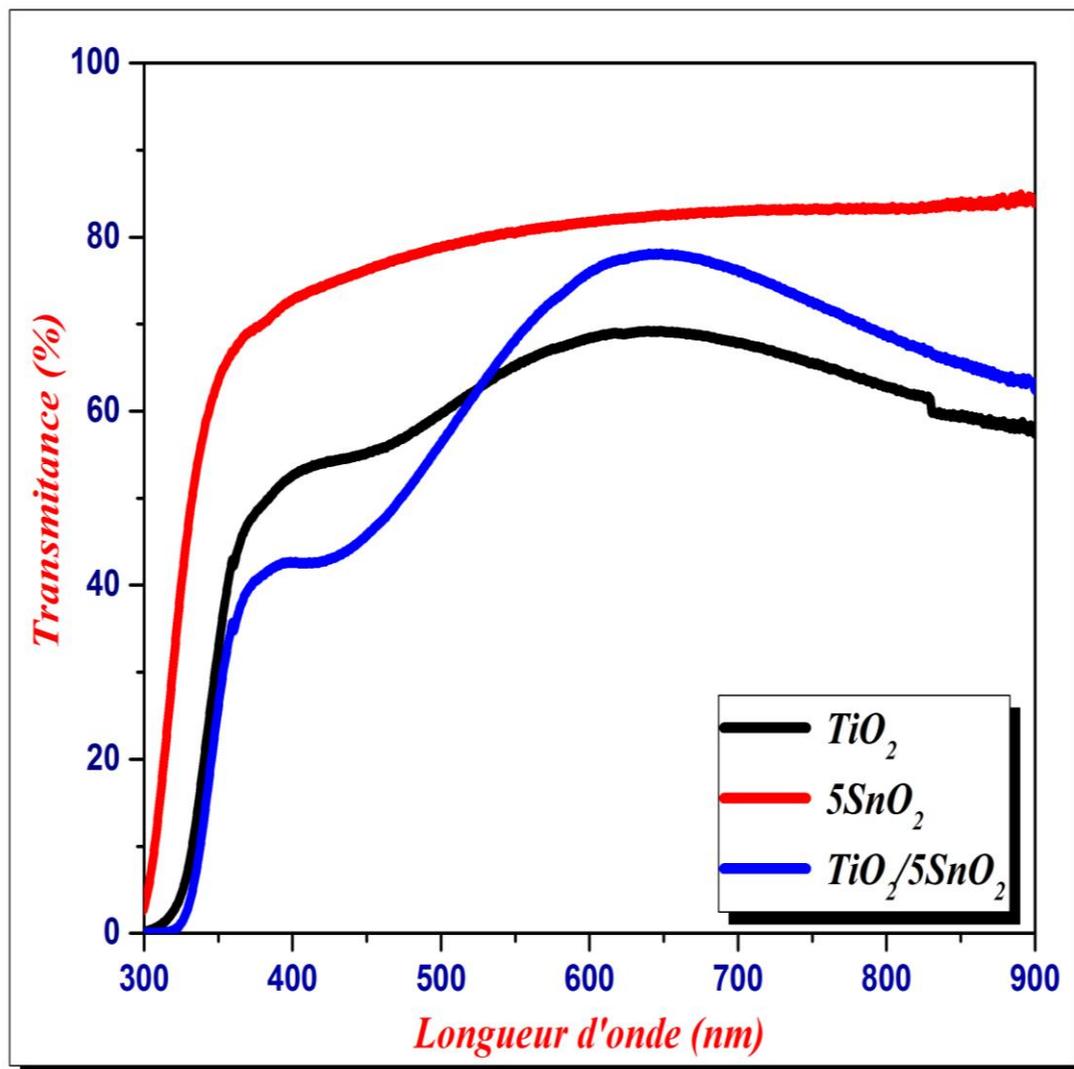


Figure IV.4 : Comparaison des spectres de transmission des trios échantillons TiO_2 , SnO_2 et TiO_2/SnO_2 recuits à $500^\circ C$ sous air.

Les spectres de transmittance tracés sur la **figure IV.5** sont relatifs du système de films $TiO_2/5SnO_2$ traités à différentes températures (300 , 400 et $500^\circ C$). Il est facile de constater que les films minces de système $TiO_2/5SnO_2$ sont transparents dans le visible et opaques dans l'ultraviolet. Ces couches minces sont caractérisées par des spectres optiques très proches.

Nous remarquons aussi que l'augmentation de la température de recuit conduit à un déplacement du seuil d'absorption vers les grandes longueurs d'onde.

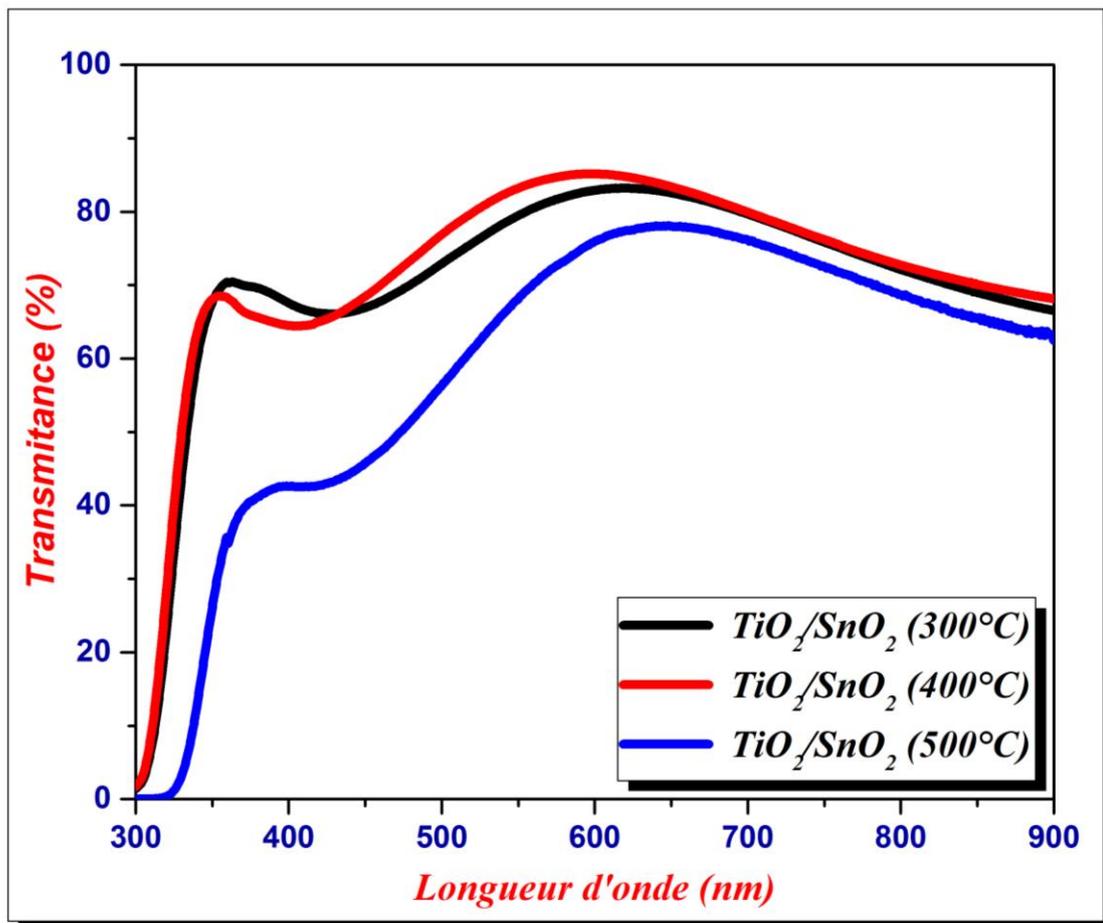


Figure IV.5 : Spectre de transmission des échantillons du système $TiO_2/5SnO_2$ recuit à l'air à différentes températures.

En plus, il faut noter la présence de franges d'interférences dans la région de forte transparence. Ces franges sont certainement dues aux réflexions multiples qui se produisent au niveau d'interface $TiO_2/5SnO_2$. La présence de telles franges traduit le fait que nos films sont, d'une part suffisamment épais, et d'autre part, si la surface des films est rugueuse, à l'interface $TiO_2/5SnO_2$ les rayonnements subissent une diffusion dans plusieurs directions au lieu d'une réflexion [2].

a) Gap optique et désordre :

A partir des spectres de transmittance nous avons déduit les gaps optiques ' E_g ' et le désordre ' E_{00} ' dans les films TiO_2 , $5SnO_2$ traités 2h à $500^\circ C$, et les films du système $TiO_2/5SnO_2$ traités à différentes températures ($300^\circ C$, $400^\circ C$ et $500^\circ C$).

➤ **Gap optique ' E_g ' :**

Le coefficient d'absorption ' α ' est déterminé à partir de spectre de transmittance en utilisant la formule (Voir l'équation. III.9). L'énergie de gap ' E_g ' est déduite à partir de la formule de *Tauc* (Voir l'équation. III.12).

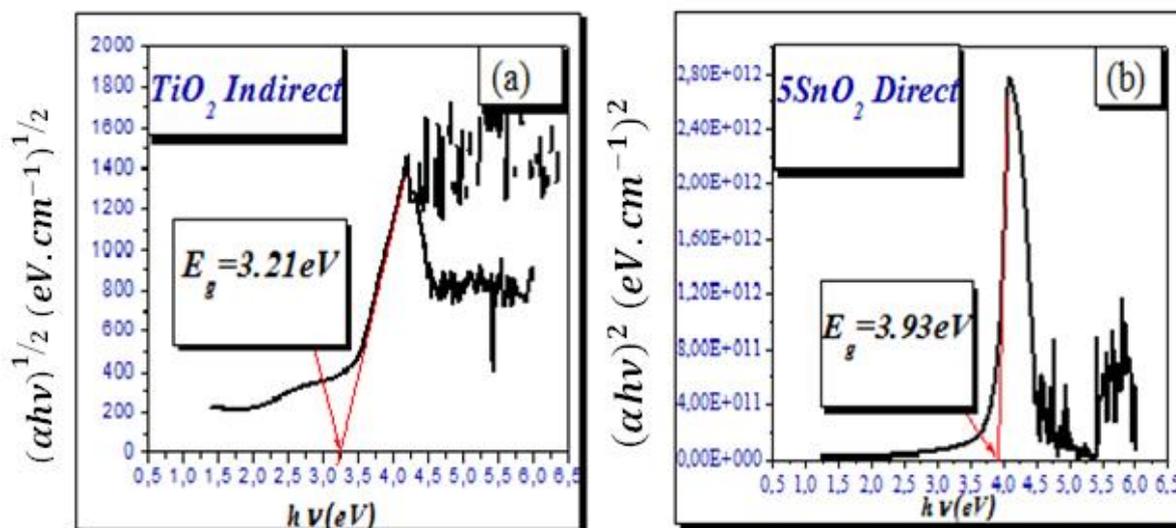


Figure IV. 6 : Variation de la grandeur $(\alpha h\nu)^n$ en fonction de l'énergie pour les couches minces traitées 2h à 500°C : **a)** TiO_2 ($n = 1/2$, pour un gap indirect) ; **b)** 5SnO_2 ($n = 2$, dans le cas d'une transition directe).

Les valeurs de la bande interdite dans nos couches mince de TiO_2 et SnO_2 sont 3.21 et 3.93 eV respectivement (figure IV.6). La valeur TiO_2 reste très proche de celles de la phase anatase : 3.2 eV dans l'état massif, tandis que la valeur de la bande interdite de SnO_2 reste très loin de celles de la phase rutile dans l'état massif: 3.6 eV. Ceci est certainement dû à la faible épaisseur de la couche mince de 5SnO_2 (environ 40 nm, qu'on a précédemment trouvés par la simulation à l'aide du programme *RUMP* du spectre *RBS*).

La figure IV. 7 à la page suivante représente la variation de la grandeur $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de l'énergie pour les couches minces du système $\text{TiO}_2/5\text{SnO}_2$ traitées à différentes températures : **a)** 300, **b)** 400 et **c)** 500°C . Ainsi, il apparaît clairement que le domaine d'absorption des échantillons se déplace vers les grandes longueurs d'onde au fur et mesure que la température de recuit augmente. Nous constatons clairement que le couplage de 5SnO_2 avec TiO_2 provoque une diminution de la bande interdite par rapports à celle de 5SnO_2 (3,9 eV) celle-ci est due au gap optique de TiO_2 qui est de l'ordre de (3,32 eV).

Cette diminution du gap peut s'expliquer par à l'accroissement de la concentration des porteurs libres dans le système $TiO_2/5SnO_2$ à cause de l'augmentation des réactions de transfert d'électrons à partir de TiO_2 vers SnO_2 . Ce dernier augmente la séparation des porteurs de charges, ce qui revient à diminuer le taux de recombinaison des paires électron-trou et à augmenter le nombre de porteurs libres [16].

On pourrait donc interpréter l'augmentation de nombre de porteurs libres par le changement structural puisque la couche mince SnO_2 , a un effet promoteur de la transformation de la phase anatase en phase rutile en raison du fait que le rutile a une structure identique à celle de la phase cassitérite SnO_2 (voir chapitre I) [16,59].

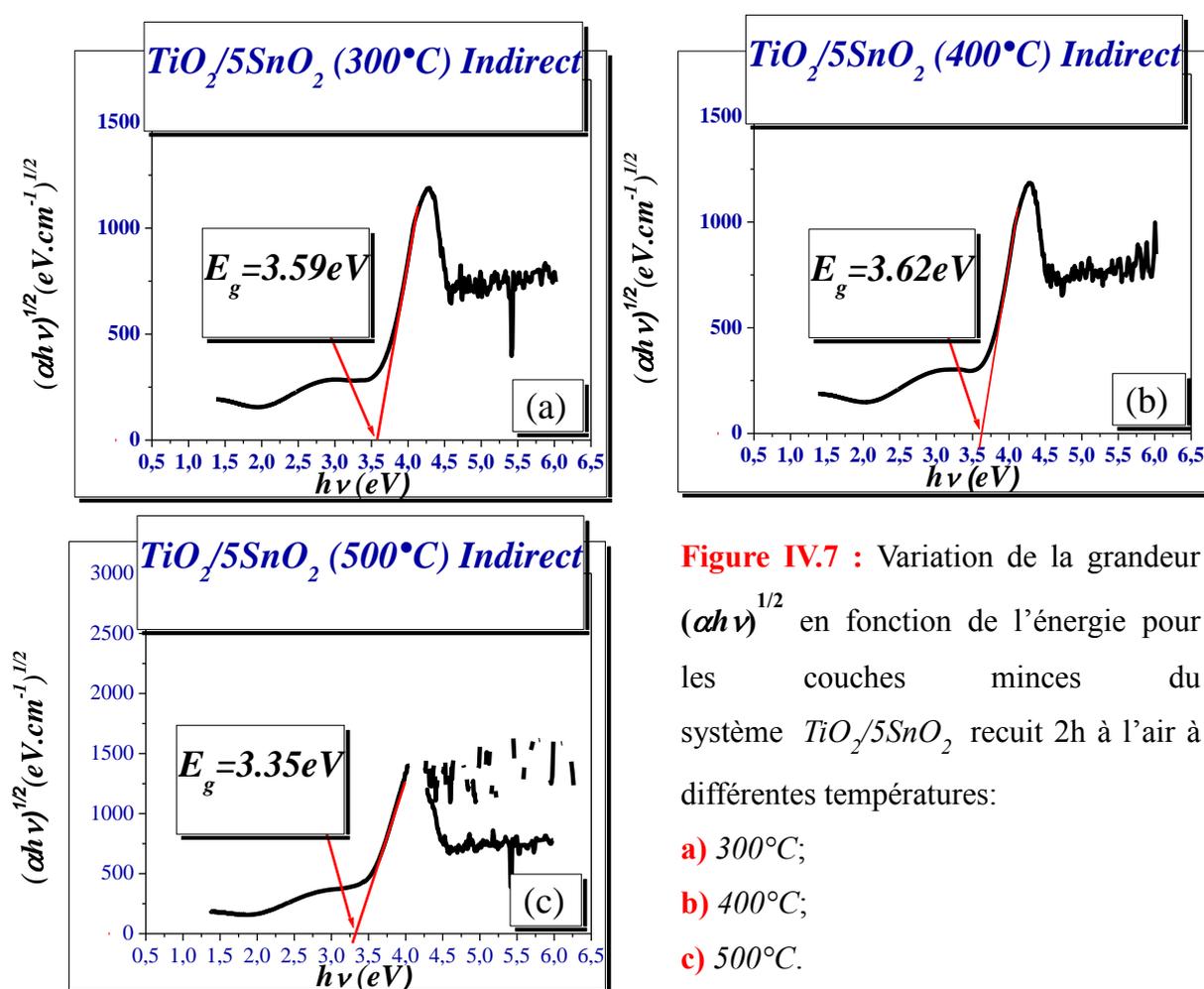


Figure IV.7 : Variation de la grandeur $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de l'énergie pour les couches minces du système $TiO_2/5SnO_2$ recuit 2h à l'air à différentes températures:

- a) 300°C;
- b) 400°C;
- c) 500°C.

De même, le tableau IV-1 et la figure IV.7 relatifs à la variation de la valeur de la bande interdite en fonction de la température de recuit indiquent un shift vers la gauche de l'axe traduisant ainsi une diminution de la valeur du gap lorsque la température de recuit passe de 300 ou 400°C à 500°C.

Tableaux IV-1 : Valeurs de l'épaisseur ' d ', le gap optique ' E_g ', le désordre ' E_{00} ', l'indice de réfraction ' n ', et la porosité volumique ' V_p ' des couches minces de TiO_2 , SnO_2 et du système $TiO_2/5SnO_2$ en fonction de la température de recuit.

Couche mince	Temp. de recuit (°C)	RBS		UV-Visible			
		' d ' (nm)	' d ' (nm)	E_g (eV)	E_{00} (MeV)	n	V_p
TiO_2	500	150	-	3,21	251,49	-	-
SnO_2	500	40	-	3,93	257,86	-	-
$TiO_2/5SnO_2$	300	-	152	3,59	201,22	1,469	81.57
$TiO_2/5SnO_2$	400	-	154	3,62	191,61	1.458	82.06
$TiO_2/5SnO_2$	500	190	189	3,35	218,05	1.457	82.12

➤ Energie d'Urbach ' E_{00} ' :

Pour déterminer le désordre (énergie d'*Urbach*) des couches minces (TiO_2 , $5SnO_2$) et du système de films ($TiO_2/5SnO_2$) traités à différentes températures (300, 400 et 500°C). Nous traçons le logarithme de ' α ' en fonction de ' $h\nu$ ' ($\ln \alpha = \alpha_0 + h\nu/E_{00}$), afin d'accéder à la valeur de E_{00} .

La figure IV. 8 (a-e) de la page suivante présente la détermination du désordre dans nos couches minces obtenues par extrapolation à partir de la variation de ' $\ln \alpha$ ' en fonction de ' $h\nu$ '.

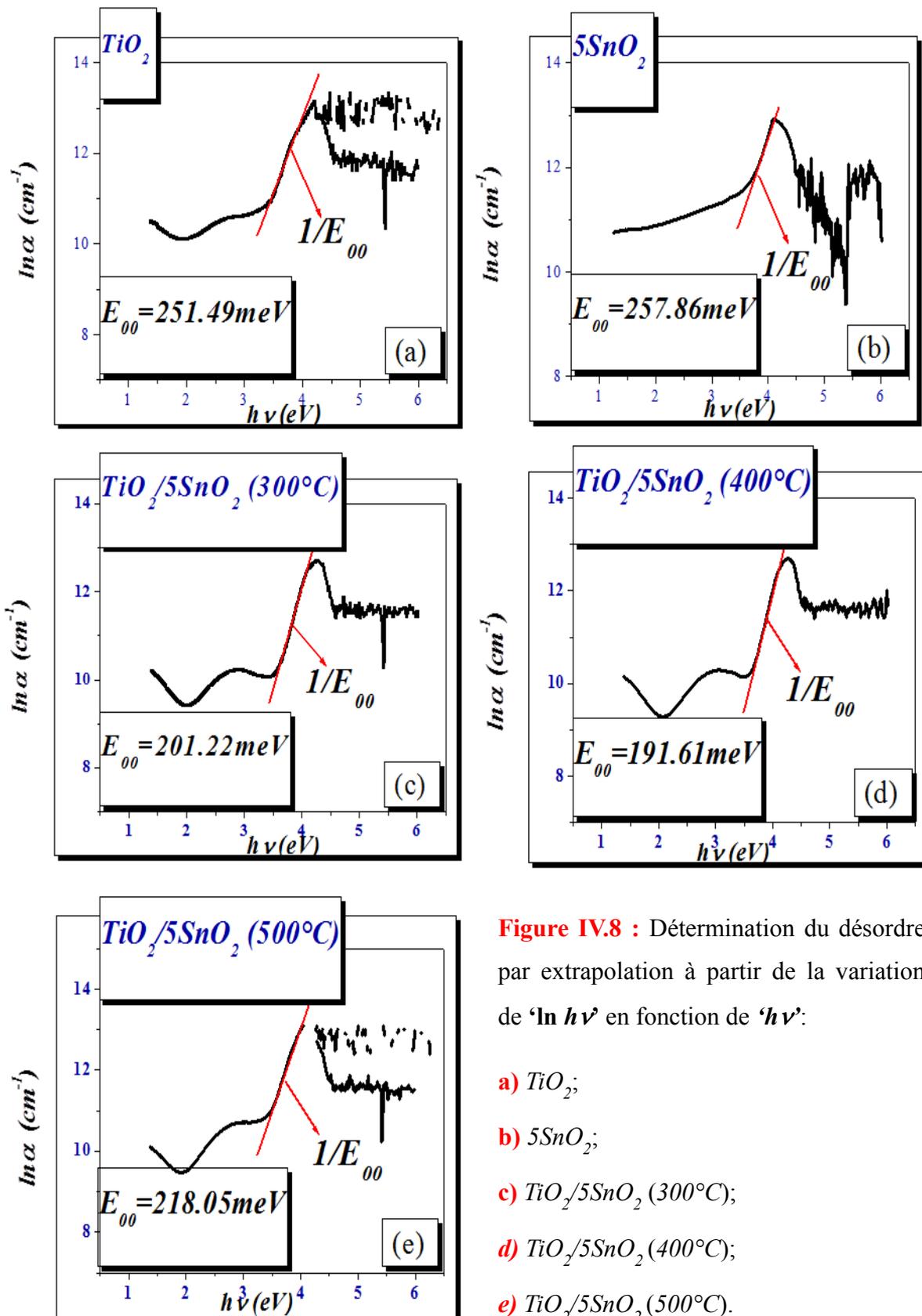


Figure IV.8 : Détermination du désordre par extrapolation à partir de la variation de ' $\ln h\nu$ ' en fonction de ' $h\nu$ ':

- a) TiO_2 ;
- b) 5SnO_2 ;
- c) $\text{TiO}_2/5\text{SnO}_2$ (300°C);
- d) $\text{TiO}_2/5\text{SnO}_2$ (400°C);
- e) $\text{TiO}_2/5\text{SnO}_2$ (500°C).

La variation du désordre avec la température du recuit (figure. IV.8 c-e) peut être expliquée, par les différentes réactions qui peuvent avoir lieu durant la croissance du couple d'oxyde ainsi que par la mobilité des espèces sur la surface de la couche 5SnO_2 et l'influence de la température sur cette dynamique. De plus, on peut dire que l'augmentation du désordre dans nos couches est proportionnelle à l'état des défauts.

Finalement, on peut conclure que la réduction du gap est due à l'élargissement du désordre dans les films. Comme il est montré sur la figure IV.9, une augmentation dans la largeur des queues de bandes cause une réduction dans le gap optique. Il est clair, que le gap optique est contrôlé par la variation du désordre en fonction de la température du recuit.

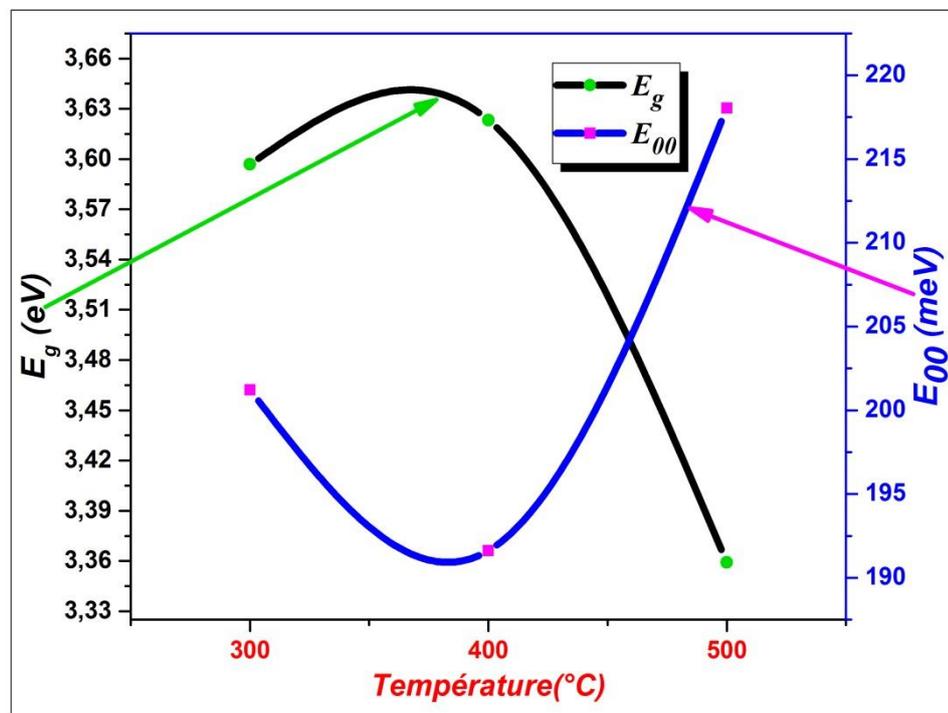


Figure IV. 9 : variation de gap optique et de l'énergie d'*Urbach* des films de système $\text{TiO}_2/5\text{SnO}_2$ à la fonction de température de recuit.

b) Détermination de l'indice de réfraction et la porosité :

Sur la figure IV.10, nous avons rapporté l'influence de température du recuit sur l'indice de réfraction de nos films en utilisant les spectres de transmission et les expressions (III.6) et (III.7).

Une estimation de la porosité volumique ‘ V_p ’ peut être obtenue à partir de l’indice de réfraction ‘ n ’ de la couche et de la valeur de l’indice ‘ n_b ’ du matériau massif (à partir de la densité de remplissage) en utilisant la relation de *Lorentz-Lorenz*. (L’équation de *Lorentz-Lorenz*, et aussi connue sous le nom de formule de *Clausius-Mossotti*) :

$$V_p = \left[1 - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \times \frac{n_b^2 + 1}{n_b^2 - 2} \right] \times 100\% ; \dots\dots\dots(IV.1)$$

n_b : Indice de réfraction rutile massif ($n_b=2,70$).

n : Indice de réfraction des films.

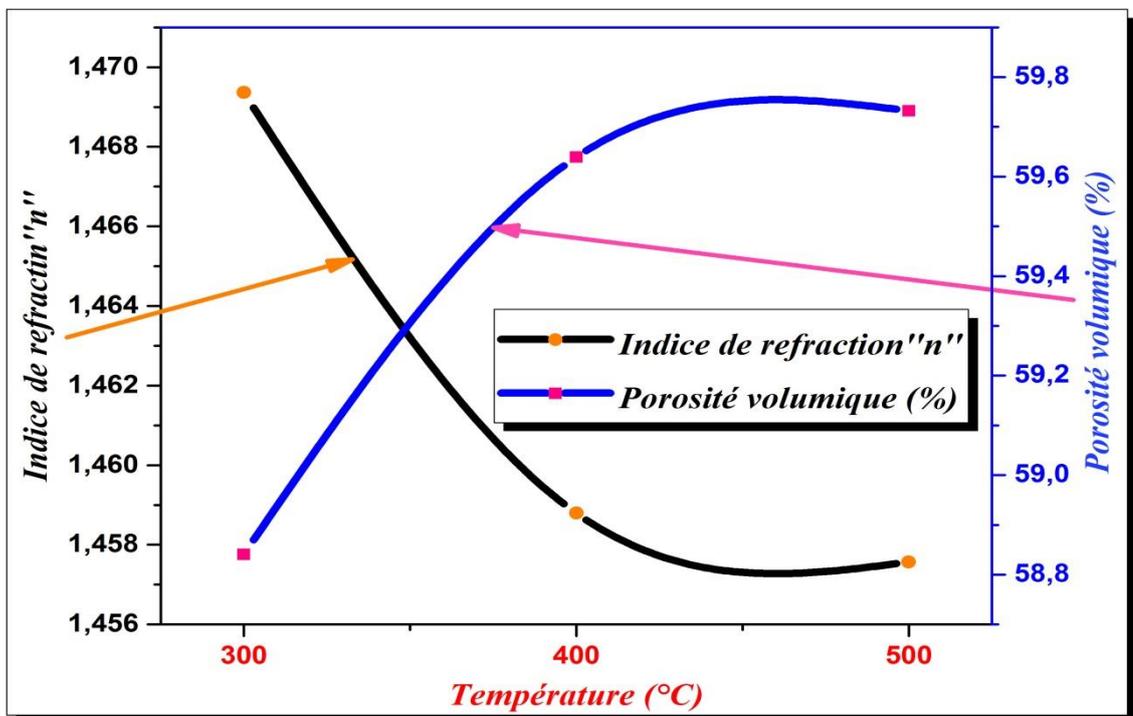


Figure IV.10 : Variation de porosité volumique et de l’indice de réfraction des films de $TiO_2/5SnO_2$ en fonction de la température de recuit.

La figure IV.10 présente l’influence de la température de recuit sur l’évolution de l’indice de réfraction ainsi que la porosité des films de système $TiO_2/5SnO_2$.

Avec l’augmentation de la température du recuit, l’indice de réfraction des films diminue, ces valeurs obtenues de ‘ n ’ sont situées entre 1,457 et 1,469. En revanche la porosité volumique se comporte d’une manière opposée à celui de l’indice de réfraction.

Ce comportement de la porosité est certainement une conséquence directe du changement structural qui a eu lieu sous l'effet des températures de recuits relativement élevés.

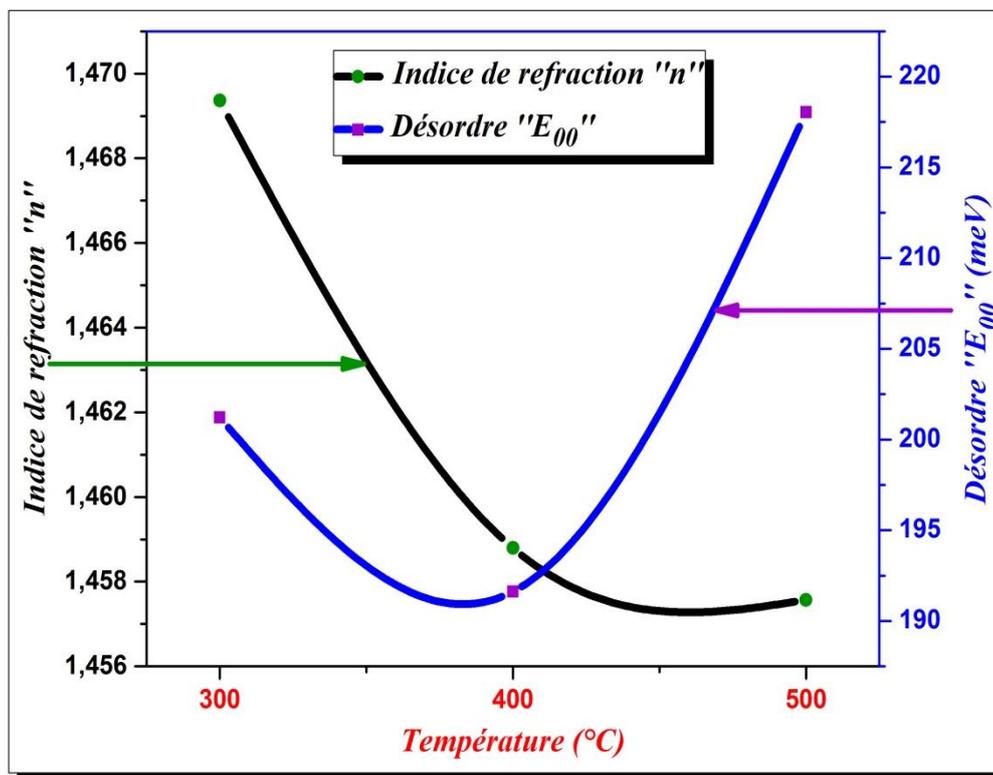


Figure IV.11 : Variation de l'indice de réfraction et du désordre en fonction de la température de recuit.

Cette évolution est en accord avec celle du désordre rapporté dans la [figure IV.11](#), on constate que le désordre augmente dans cette même gamme de température. Par conséquent, on constate que l'indice de réfraction varie d'une manière inversement proportionnelle à la porosité des films.

c. L'effet de taille des nanocristaux :

L'approximation, qui a été proposée, pour voir la relation entre le gap et la taille des particules, considère que l'agrégat (grain) est sphérique et que l'électron et le trou sont des particules indépendantes. Cela revient à résoudre le problème d'une particule dans un puits de potentiel infini.

En fonction du diamètre ($D_{nm} = 2R$) des nano particules d'un matériau, on peut déduire l'énergie de la bande interdite donnée par la formule suivante:

$$E_g = E_g^0 + \frac{\hbar^2 \pi^2}{MR^2}; \dots\dots\dots(IV.2)$$

$$M = (m_e^* + m_h^*).$$

Où : ‘ E_g ’ gap calculé, ‘ R ’ est le rayon de la nanoparticule, ‘ m_e^* ’ la masse effective de l'électron, ‘ m_h^* ’ la masse effective du trou et ‘ E_g^0 ’ le gap du matériau massif (E_g^0 est multiplié par 1,12 pour $E_g > E_g^0$, est de 0,97 pour $E_g < E_g^0$)
 $m_e^* = 0,34 \cdot m_0$, $m_h^* = 0,23 \cdot m_0$ et $m_0 = 9,109 \times 10^{-31} kg$, c'est la masse de l'électron, ‘ \hbar ’ : Constante de Planck réduite.

Les valeurs obtenues du diamètre ‘ D_{nm} ’ des nanocristaux du $TiO_2/5SnO_2$ ont été déterminées en utilisant l'équation IV.2 sont regroupées sur le tableau IV.2. La taille des nanocristaux de $TiO_2/5SnO_2$ est estimée entre 7.31 et 9.73 nm.

Tableaux IV-2 : Valeurs de la taille des nanocristaux de couches minces de $TiO_2/5SnO_2$ calculées à partir de l'équation IV.2

		<i>UV-Visible</i>
<i>Couche mince</i>	<i>Température de recuit (°C)</i>	<i>'D' (nm)</i>
<i>TiO₂/5SnO₂</i>	300	7,50177
<i>TiO₂/5SnO₂</i>	400	7,31803
<i>TiO₂/5SnO₂</i>	500	9,73993

Sur la figure IV.12 (page suivante), nous avons rapporté les variations de la taille des nanocristaux et le gap optique avec la température du recuit. Comme on peut le voir, la taille des nanocristaux évolue dans le sens inverse du gap optique.

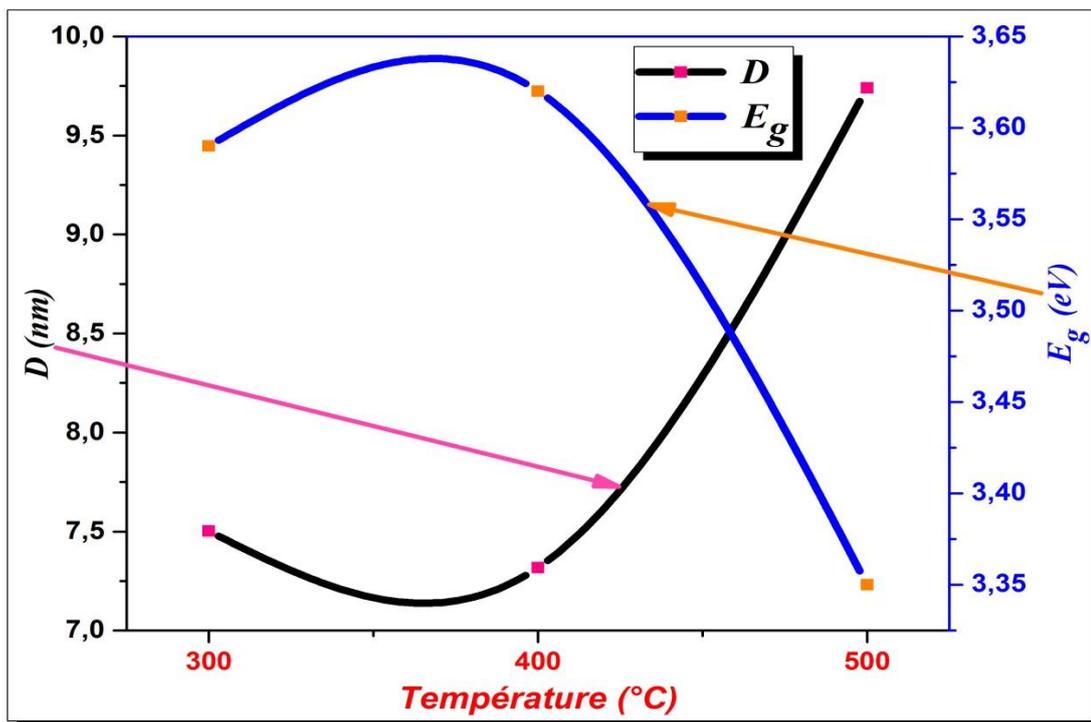


Figure IV.12 : Variation de la taille des nanocristaux et le gap optique des films de TiO_2/SnO_2 en fonction de la température de recuit.

D'après la **figure IV. 12**, il est évident que l'augmentation de la température du recuit thermique est accompagnée par l'élargissement de la taille des nanocristaux. Ceci est logique car l'augmentation de la température du substrat ou de traitement sont toujours accompagnés par l'augmentation de la taille des nanocristaux quel que soit la technique d'élaboration utilisée [2].

En étudiant l'évolution de la taille des nanocristaux estimée d'après les acquisitions en $\theta-\theta$ en employant la formule de **Scherrer** dans des films TiO_2/SnO_2 , **F. Medjaldi** a observé également une augmentation dans la taille des nanocristaux dans la même gamme de température située entre 300 et 500°C. Ceci a finalement été interprété comme le résultat d'une transformation de phase de l'anatase en rutile [16].

Par conséquent la température de recuit influe sur des nanocristaux à travers son influence sur la cinétique de croissance.

Conclusion générale



*«Le génie est fait d'un pour cent
d'inspiration et de quatre-vingt-dix-neuf
pour cent de transpiration»*

Thomas Edison

Conclusion générale

Le travail présenté dans ce mémoire a porté sur l'élaboration et la caractérisation des films minces du système TiO_2/SnO_2 sur des substrats en verre avec la méthode *Sol-Gel (dip-coating)* en utilisant une vitesse de retrait égale à $1200 \mu m/sec$. On a préparé deux séries des échantillons (**1^{ier} Série:** TiO_2 et $5SnO_2$ recuit 2h à $500^\circ C$) et (**2^{ème} Série:** $TiO_2/5SnO_2$ recuit 2h dans l'intervalle de température de 300 à $500^\circ C$).

La synthèse de nos des films minces obtenus par la méthode *Sol-Gel* montre que:

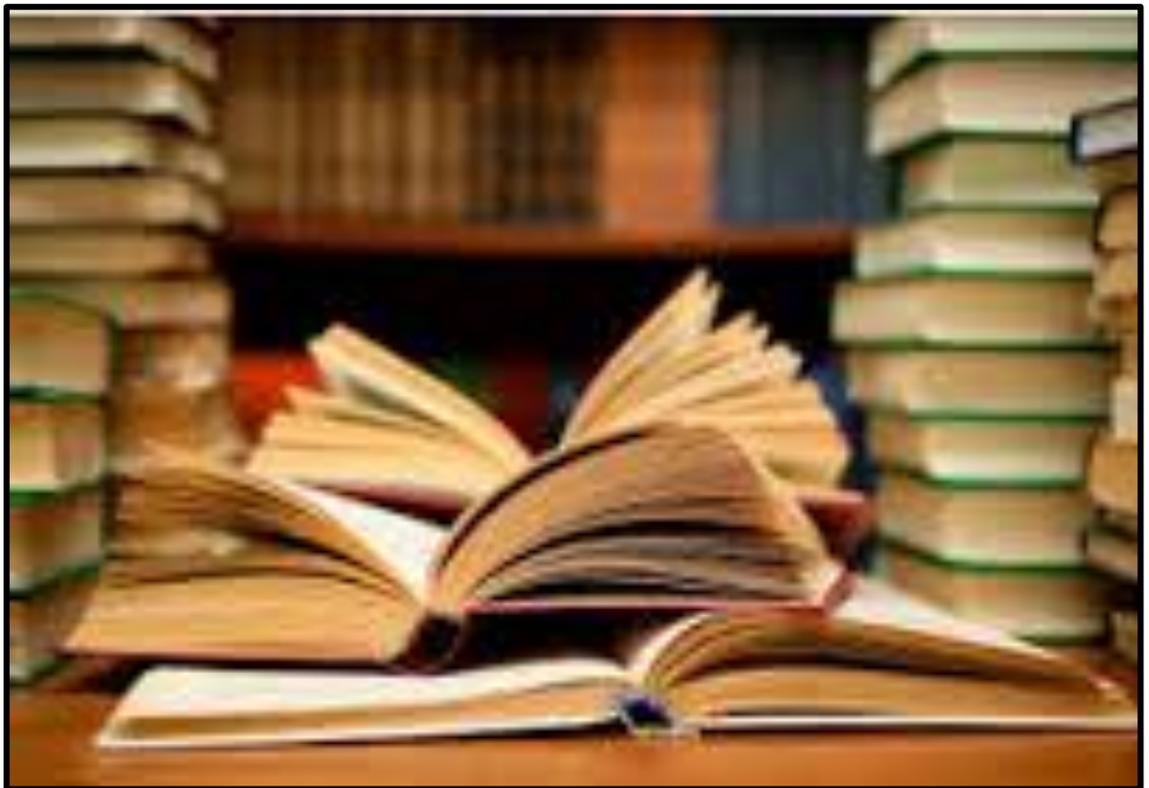
- ✓ Les deux spectres des films minces de TiO_2 et $5SnO_2$ obtenus par la méthode *RBS* sont constitués d'un signal ('*Ti*' et '*Sn*') du côté des hautes énergies (qui correspondent respectivement aux films minces de TiO_2 et $5SnO_2$) et d'un signal '*O*' du côté des faibles énergies. Le plateau énergétique apparaissant entre ces deux pics (dans les deux cas) correspond à '*Si*' du substrat en verre. La simulation de ces spectres a permis d'estimer à **150 nm** l'épaisseur de la couche de TiO_2 et de **40 nm** l'épaisseur de la couche de SnO_2 ;
- ✓ Les spectres *RBS* de système $TiO_2/5SnO_2$ traité à $500^\circ C$. La simulation à l'aide du programme *RUMP* du spectre *RBS* de système $TiO_2/5SnO_2$ traité à $500^\circ C$ montre que l'épaisseur de la couche est de l'ordre de **190 nm**;
- ✓ Les couches de TiO_2 et de $5SnO_2$ ainsi que leur couple sont transparentes (68-85%) dans le Visible et opaques dans l'UV. Parallèlement, la comparaison de ces spectres de transmission montre que la présence de TiO_2 conduit à un shift du seuil d'absorption vers le rouge et à une transmittance supplémentaire (quelques pourcents ~10%) dans le domaine du visible. Ce shift est dû à l'accroissement de la concentration des porteurs libres dans le système de $TiO_2/5SnO_2$ à cause de l'augmentation des réactions de transfert d'électrons à partir de TiO_2 vers SnO_2 ;
- ✓ Le gap optique est environ 3.21 eV pour le film TiO_2 , et celui de $5SnO_2$ est de l'ordre de 3.93 eV. Cependant, le gap du couple d'oxydes $TiO_2/5SnO_2$ est de l'ordre de 3.59, 3.62 et 3.35 eV en fonction de la température de recuit à $300^\circ C$, $400^\circ C$ et $500^\circ C$ respectivement;
- ✓ Avec l'augmentation de la température du recuit, l'indice de réfraction des films du système TiO_2/SnO_2 diminue, ces valeurs obtenues de '*n*' sont situées entre 1,48 et 1,5. En revanche la porosité volumique se comporte d'une manière opposée à celui de l'indice de réfraction;
- ✓ Enfin, la taille des nanocristaux évolue dans le sens inverse du gap optique. Ceci suggère que la température de recuit influe sur des nanocristaux à travers son influence sur la cinétique de croissance.

Conclusion générale

Deux points importants à développer dans les perspectives de ce travail sont:

1. Les résultats obtenus ont permis de montrer qu'il était possible de modifier des films de TiO_2 ou des films de SnO_2 en y insérant un couplage du système TiO_2/SnO_2 .
2. Le développement des films du système TiO_2/SnO_2 en vue des applications photocatalytiques constitue une des perspectives envisagées à l'avenir.

Références bibliographiques



Références bibliographiques

- [01] A. K. Allag, Mémoire de Master, Université de Mohamed kheider-Biskra, (Algérie), 2013.
- [02] F. Hanini, Thèse de Doctorat, Université de Constantine 1-Constantine, (Algérie), 2014.
- [03] H. Sefardjella, Thèse de Doctorat, Université de 20 AOÛT 1955-Skikda, (Algérie), 2015.
- [04] H. Benamra, Mémoire de Magister, Université de Mohamed Kheider-Biskra, (Algérie), 2013.
- [05] S. Mestoura, Mémoire de Master, Université de Mohamed Kheider-Biskra, (Algérie), 2014.
- [06] A. Gana, Mémoire de Master, Université de Mohamed Kheider-Biskra, (Algérie), 2014.
- [07] S. Louali, Mémoire de Master, Université de Larbi Tbessi-Tebessa, (Algérie), 2016.
- [08] K. Lagha-Menouer, Thèse de Doctorat, Université de Mouloud Mammeri-Tizi Ouzou, (Algérie), 2011.
- [09] T.Goudjil, Mémoire de Magister, Université de Mouloud Mammeri-Tizi Ouzou, (Algérie), 2013.
- [10] M. Landmann, E. Raults et G.Schmidt, Condensed Matter, 2012, 24.
- [11] S. Haya, Mémoire de Magister, Université de Badji Moukhtar-Annaba, (Algérie), 2009.
- [12] Y. Bouchiba, Mémoire de Magister, Université de Mentouri-Constantine, (Algérie), 2010.
- [13] Y. Bouchiba, Thèse de Doctorat, Université de Constantine 1-Constantine, (Algérie), 2014.
- [14] K. Zanoune, Mémoire de Magister, Université de Hassiba Ben Bouali-Chlef, (Algérie), 2011.
- [15] M. BEDU, Ecole Normale Supérieure de Cachan-ENS Cachan, (France), 2009.
- [17] H. Dehdouh, Mémoire de Magister, Université de Mentouri-Constantine, (Algérie), 2009.

- [18] M. C. Benachour, Mémoire de Magister, Université de Mentouri-Constantine, (Algérie), 2011.
- [19] S. Benkara, Thèse de Doctorat, Université de 20 Aout 1955-Skikda, (Algérie), 2014.
- [20] M. Ayadi, Mémoire de Magister, Université de Mentouri-Constantine, (Algérie).
- [21] O. Boussoum, Mémoire de Magister, Université de Mouloud Mammeri-Tizi Ouzou, (Algérie), 2011.
- [22] S. Ellhali, Mémoire de Master, Université de Kasdi Merbah-Ouargla, (Algérie), 2014.
- [23] N. Boufaa, Mémoire de Magister, Université de Mentouri-Constantine, (Algérie), 2012.
- [24] S. Gattal, Mémoire de Master, Université de Larbi Tbessi-Tebessa, (Algérie), 2016.
- [25] S. Leghrib, Thèse de Doctorat, Université de Farhat Abbas-Setif, (Algérie).
- [26] V. Roge, Thèse de Doctorat, Université de Strasbourg , 2015
- [27] M. Mellouki, Mémoire de Magister, Université de Mohamed Boudief-Oran, (Algérie), 2012.
- [28] N. Boubrik, Mémoire de Magister, Université de Mouloud Mammeri-Tizi Ouzou, (Algérie), 2013.
- [29] A. Ben Haoua, Thèse de Doctorat, Université de Kasdi Merbah-Ouargla, (Algérie), 2016.
- [30] H. Fraoucene, Mémoire de Magister, Université de Mouloud Mammeri-Tizi Ouzou, (Algérie).
- [31] J. Rodriguez, Thèse de Doctorat, Université de Grenoble, (France), 2014.
- [32] Z. Xiufeng, C. Jialei, X. Mengfei, W. Zoushan et L. Juan, Materials Reserch Bulletin, 48, 2013, 4942-4946.
- [33] M. Kacem, Thèse de Doctorat, Université de Perpignan Via Domitia, (France), 2015.
- [34] T. Verdier, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, (France) ,2015.
- [35] L. Hou, C. Yuan, Y. Peng, Hazardous Materials B, 139, 2007, 310-315.
- [36] Y. Jiaguo, W. Ying, X. Wei, Materials Chemistry A, 1, 2013, 10727.
- [37] Z. Minghua, Y. Jiaguo, L. Shengwei, Z. Pengcheng, L. Jiang, Hazardous Materials 154,2008,1141-1148.
- [38] K. Vindgopal, P.V. Kamat, Environ Sci Technol, 29, 1995,841-845.
- [39] A. Derballi, Mémoire de Magister, Université de Mohamed Kheider-Biskra, (Algérie), 2011.

- [40] L. Baghriche, Mémoire de Magister, Université de Mentouri-Constantine, (Algérie), 2006.
- [41] S. Yahiaoui, Mémoire de Magister, Université de Mohamed Kheider-Biskra, (Algérie), 2014.
- [42] C. Boukaous, Thèse de Doctorat, Université de Constantine 1-Constantine, (Algérie), 2014.
- [43] A. Tabet, Mémoire de Master, Université de Mohamed Kheider-Biskra, (Algérie), 2013.
- [44] Z. Khaled, Mémoire de Master, Université de Mohamed Kheider-Biskra, (Algérie), 2014.
- [45] V. Trannoy, Thèse de Doctorat, Université de Paris Saklay, (France), 2015.
- [46] L. Bamoulid, Thèse de Doctorat, Université de Sabatier-Toulouse, (France), 2007.
- [47] F. Aoudjit, Mémoire de Magister, Université de M'hamed Bougara-Boumerdes, (Algérie), 2008.
- [48] R. Kerkache, Mémoire de Magister, Université de Boumerdes, (Algérie), 2005.
- [49] M. Maache, Thèse de Doctorat, Université de Mohamed Kheider-Biskra, (Algérie), 2014.
- [50] M. Bekkouche, Mémoire de Master, Université de Mohamed Kheider-Biskra, (Algérie), 2014.
- [51] Feance-Walloie, Préserver La Pierre, Vlaanderen, France, IV 2007-2013, p 15.
- [52] S. Chelouche, Mémoire de Magister, Université de Farhat Abbas-Setif, (Algérie).
- [53] M. Boudot, Thèse de Doctorat, Université de Pierre et Marie Curie-Paris, (France), 2014.
- [54] K. Menasria, Mémoire de Master, Université de Larbi Tbessi-Tebessa, (Algérie), 2015.
- [55] M. Aounallah, Mémoire de Master, Université de Larbi Tbessi-Tebessa, (Algérie), 2016.
- [56] C. Sedrati, Thèse de Doctorat, Université de Frères Mentouri-Constantine, (Algérie), 2015.
- [57] R. Nouri, Mémoire de Magister, Université de Mentouri-Constantine, (Algérie), 2010.
- [58] M.S. Benlatreche, Thèse de Doctorat, Université de M'hamed Bougara-Boumerdes, (Algérie), 2008.
- [59] S. Sönmezoglu, A. Arslan, S. Tülay, S. Necmi, *Physica Scripta*, 84, 2011, 065602 (6pp).