



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 des Matériaux

*Thème*

*Etude et analyse par spectroscopie m-lines de guides d'onde des couches minces  $TiO_2$  dopé Al obtenues par voie Sol-Gel*

Présenté par:

*Braktia Dhikra*

*Lemita Roumaissa*

Devant le jury :

**Président:** ZOUAI Souhaila

**M.C.A. Université Larbi Tébessi-Tébessa**

**Encadreur:** HANINI Faouzi

**M.C.A. Université Larbi Tébessi-Tébessa**

**Examineur:** HERISSI Labidi

**M.C.A. Université Larbi Tébessi-Tébessa**

*Date de soutenance: 23/06/2021*

Note : ..... Mention : .....

# 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 مَلَى نُورٍ يَهْدِي اللَّهُ لِنُورِهِ مَنْ يَشَاءُ وَيَضْرِبُ  
اللَّهُ الْأَمْثَالَ لِلنَّاسِ وَاللَّهُ بِكُلِّ شَيْءٍ عَلِيمٌ (35)  
صدق الله العظيم

## دراسة والتحليل بواسطة مطيافية الخطوط السوداء *M-Lines* للأدلة الموجية للأغشية الرقيقة $TiO_2$ المطعمة بالألمنيوم و المحضرة بطريقة محلول-هلام.

### ملخص

تمحور هذا العمل حول تحضير و دراسة الخواص الضوئية للأغشية الرقيقة من ثنائي أكسيد التيتان المطعم بالألمنيوم ( $Al:TiO_2$ ) فوق ركائز من الزجاج بواسطة تقنية سائل-هلام باعتماد طريقة الطرد المركزي. من اجل هذا تم استعمال طريقتان تجريبيتين بسيطة لكن كافية و دقيقة توافق هذا النوع من الأبحاث العلمية: مطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية ( $UV - Vis$ ) و مطيافية الخطوط السوداء (*M-lines*)

أثبتت الأشعة فوق البنفسجية المرئية ( $UV - Vis$ ) أن شفافية العينات من رتبة 80% في المجال المرئي بعرض النطاق الممنوع يتغير ما بين 3.68 و 3.60 eV، وأن هناك أيضاً تبايناً عكسياً بين الفجوة الضوئية والعشوائية عندما تزداد نسبة التطعيم في طبقاتنا ( $Al:TiO_2$ ) من 0 إلى 7% بالوزني من الألومنيوم.

مطيافية الخطوط السوداء تشير إلى أن الشرائح ( $Al:TiO_2$ ) تتصرف كدالة موجة وحيدة النمط (في الاستقطابين TE و TM). بالإضافة إلى ذلك، سمح لنا التحليل بواسطة (*M-Lines*) أيضاً باستخراج قيم مؤشرات الانكسار ( $n(TE) \& n(TM)$ ) لهذه الطبقات، والتي تقع بين 1.8908 و 2.0508 لوضع TE ، وبين 1.8140 و 2.4034 لوضع TM، وأن أقصى مؤشرات انكسار  $n(TE) = 2.0508$  و  $n(TM) = 2.4034$  تم الحصول عليها للفيلم المطعم عند 3% وزني من الألمنيوم.

### الكلمات المفتاحية:

محلول-هلام، الشرائح الرقيقة  $Al:TiO_2$ ، الخصائص الضوئية،  $UV-Vis$ ، *M-lines*.

## ***Study and analysis by M-lines spectroscopy of Al doped TiO<sub>2</sub> thin film waveguides obtained by the sol-gel method.***

### **Abstract**

Our aims to achieve and study of the physical properties optical of *TiO<sub>2</sub>:Al* thin films were prepared by Sol-Gel method and deposited by spin-coating process on glass substrates. For that, one used two experimental methods, simple but rigorous and adapted to this kind of scientific research: the UV-Visible spectroscopy (*UV-Vis*) and the optical prism coupler spectroscopies (*M-lines*).

Study by UV-visible spectrophotometry showed that the transmittance of the samples is around 80% in visible with an optical band gap varying from 3.60 to 3.68 eV, and that there is also an inverse variation between the optical gap and the disorder, when the aluminum doping in our films (*TiO<sub>2</sub>:Al*) increases from 0 to 7% wt.

The optical coupling analysis realized by m-lines show that the *TiO<sub>2</sub>:Al* films are monomode (for both TE and TM polarizations). In addition, the analysis by (*M-Lines*) also helped us to extract values for the refractive indices ( $n(TE)$  &  $n(TM)$ ) of these films, which is between 1.8140 and 2.4034 for TM mode, and between 1.8908 and 2.0508 for TE mode, and that the maximum refractive indices of  $n(TE)= 2.0508$  and  $n(TM)= 2.4034$  obtained for the film doped with 3% wt. Al.

**Keywords:** *Sol-gel, Thin films TiO<sub>2</sub>:Al, Optical properties, UV-vis, M-lines.*

## Résumé

Notre travail de cette mémoire a pour objectif la réalisation et l'étude des propriétés optique des couches minces de  $TiO_2:Al$  ont été préparées par la méthode *Sol-Gel* et déposés selon le procédé centrifugation sur des substrats en verre. Pour cela, on a utilisé deux méthodes expérimentales simples mais assez rigoureuses et adaptées à ce genre de travaux de recherche: la spectroscopie *UV-Vis*, et la spectroscopie *M-lines*.

La spectrophotométrie UV-visible à prouvée que la transmittance des échantillons est de l'ordre de 80% avec une largeur de la bande interdite varie entre 3.60 et 3.68 eV, et qu'il existe également une variation inverse entre le gap optique et le désordre, lorsque le dopage en aluminium dans nos couches augmente de 0 à 7% wt.

Les mesures de couplage optique par prisme (*M-lines*) montrent que les couches  $TiO_2:Al$  sont monomodes (pour les polarisations en *TE* et en *TM*). En outre, l'analyse par (*M-Lines*) nous a également permis d'extraire des valeurs d'indices de réfraction de ces couches ( $n(TE)$  &  $n(TM)$ ), qui sont compris entre 1.8908 et 2.0508 pour le mode TE, et entre 1.8140 et 2.4034 pour le mode TM, et que les indices de réfraction maximales de  $n(TE)=2.0508$  et  $n(TM)=2.4034$  obtenues pour le film dopé à 3 % Al.

**Mots clés :** *Sol-gel, Couches minces Al:TiO<sub>2</sub>, Propriétés optique, UV-Vis, M-lines*



# Remerciement

*Ce travail de mémoire a été réalisé au niveau du Laboratoire de Physique Appliquée et Théorique, de l'Université Larbi Tébessi-Tébessa.*

*Tout d'abord, louange à «**ALLAH**» : le tout puissant, le très miséricordieux qui nous adonné la santé, la force, le courage et l'opportunité de mener ce travail à terme.*

*Nous tenons à remercier monsieur **F. HANINI**, Maître de Conférence A 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, d'avoir accepté d'être notre encadrant et de nous avoir soutenue et orienté avec beaucoup de sympathie et de gentillesse ce qui nous a permis de mener à terme ce travail.*

*Nos sincères considérations et remerciements sont également exprimés à:*

*à Madame **S. ZOUAI** et à monsieur **L. HERISSI**, maîtres de conférences A, 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 faire partie du jury.***

*Nous voudrions profondément remercier le Professeur **A. BOUABELLOU**, Directeur du Laboratoire Couches Minces et Interfaces de l'Université des Frères Mentouri Constantine pour toutes les facilités qu'il nous'a accordés pour la caractérisation des échantillons.*

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

*Enfin, nous remercions en particulier mes amis **A.Roumaïssa**, **R.Chourouk**, **B.Meriem**, et mes collègues **B.Chafia**, **K.Bouthaina** qui ont partagé avec nous tant de moments, heureux ou ardu, et qui nous ont aidé et soutenu tout au long de ce travail.*

*Tout d'abord, je veux rendre grâce à Dieu, C'est ainsi que je dédie ce travail*

*Je dédie ce mémoire à mes très chers parents mon père **MOHAMMED** et ma mère **SANA**, pour l'amour qu'ils m'ont toujours donné, leurs encouragements et toute l'aide qu'ils m'ont apportée durant mes études.*

*Aucun mot, aucune dédicace ne pourrait exprimer mon respect, ma considération, et mon amour pour les sacrifices qu'ils ont consentis pour mon instruction et mon bien-être.*

*Trouvez ici, chère mère et cher père, dans ce modeste travail, le fruit de tant de dévouements et de sacrifices ainsi que l'expression de ma gratitude et de mon profond amour.*

*Puisse Dieu leur accorder santé, bonheur, prospérité et longue vie afin que je puisse un jour combler de joie leurs vieux jours.*

*à Mes chers frères **SALEM** et **BASSEM**, et Ma sœur **CHOUROUK** pour leurs encouragements et leurs soutiens tout au long de mes études. Que Dieu les protège et leurs offre la chance et le bonheur*

*Et à tous ceux qui m'ont soutenu*

**Braktia Dhikra**



# *Dédicas*

*Je dédie ce modeste travail à :*

*A mes chers parents pour leurs soutient*

*A mes frères et mes soeurs*

*A toute ma famille*

*A mes amis*

*A tous les étudiants de physique des matériaux,*

*Lemita Roumaissa*



# *Table des matières*





# Table des matières

|   |                  |
|---|------------------|
| <i>ملخص</i>   | <i>I</i>         |
| <i>Abstract</i>   | <i>II</i>        |
| <i>Résumé</i>   | <i>III</i>       |
| <i>Remerciement</i>   | <i>IV</i>        |
| <i>Table des matières</i>                                   | <i>VII</i>       |
| <i>Liste des tableaux</i>                                   | <i>XII</i>       |
| <i>Liste des figures</i>                                    | <i>XIII</i>      |
| <i>Table des symboles</i>                                   | <i>XVI</i>       |
| <i>Introduction générale</i>                                | <i>01</i>        |
| <b><u>Chapitre I : Etude bibliographique.</u></b>           |                  |
| <b><i>I. 1</i></b> <b>Généralités sur les nanomatériaux</b> | <b><i>03</i></b> |
| <b>I. 1. 1. Les nanomatériaux</b>                           | <b><i>03</i></b> |
| <b>I. 1. 2. Classement des nanomatériaux</b>                | <b><i>04</i></b> |

|  |           |
|--|-----------|
| <b>I. 1. 3. Matériaux en couches minces</b>                                | <b>04</b> |
| <b>I. 1. 3. 1. Définition</b>  | <b>04</b> |
| <b>I. 1. 3. 2. Mécanisme de formation et croissance d'une couche mince</b> | <b>04</b> |
| <b>a) La nucléation</b>  | <b>05</b> |
| <b>b) Coalescence</b>  | <b>06</b> |
| <b>c) Croissance</b>   | <b>07</b> |
| <b>I.1.3.3. Classification des modes de croissance</b>                     | <b>07</b> |
| <b>I.2 Méthodes d'élaboration des films minces</b>                         | <b>08</b> |
| <b>I. 2. 1. Voie <i>Sol-Gel</i></b>  | <b>09</b> |
| <b>I. 2. 1. 1. Principe du procédé Sol-Gel</b>                             | <b>09</b> |
| <b>I. 2. 1. 2. Principes physico-chimiques</b>                             | <b>10</b> |
| <b>I. 2. 1. 3. Les précurseurs</b>   | <b>10</b> |
| <b>I. 2. 1. 4 Mécanismes réactionnels</b>                                  | <b>11</b> |
| <b>I. 2. 1. 5. Transition Sol-Gel</b>                                      | <b>11</b> |
| <b>I. 2. 1. 6. Paramètres influençant la cinétique des réactions</b>       | <b>11</b> |

---

|  |           |
|--|-----------|
| <b>I. 2. 1.7. Les différentes méthodes de dépositions de couches minces par voie Sol-Gel</b> | <b>12</b> |
| <b>a) Le trempage-retrait (dip-coating)</b>  | <b>12</b> |
| <b>b) La centrifugation ( Spin-Coating)</b>  | <b>14</b> |
| <b>I. 2. 1. 8. Traitement thermique</b>  | <b>15</b> |
| <b>a) Séchage</b>  | <b>15</b> |
| <b>b) Le recuit</b>  | <b>15</b> |
| <b>I. 2. 1. 9. Les avantages et les inconvénients du procédé Sol-Gel</b>                     | <b>16</b> |
| <b>a) Avantages du procédé Sol-Gel</b>   | <b>16</b> |
| <b>b) Limitations du procédé Sol-Gel</b>   | <b>17</b> |
| <b>I. 3 Le dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>)</b>   | <b>17</b> |
| <b>I. 3. 1. Généralités</b>  | <b>17</b> |
| <b>I. 3. 2. Propriétés des couches minces de TiO<sub>2</sub></b>                             | <b>17</b> |
| <b>I. 3. 2. 1. Propriétés Structurales</b>   | <b>17</b> |
| <b>a) Structure rutile</b>   | <b>17</b> |
| <b>b) Structure anatase</b>  | <b>18</b> |
| <b>c) Structure Brookite</b>   | <b>19</b> |
| <b>d) Stabilité thermodynamique des phases cristallines</b>                                  | <b>20</b> |
| <b>I. 3. 2. 2. Propriétés Optiques</b>   | <b>21</b> |
| <b>I. 3. 2. 2. 1. Porosité des couches minces de TiO<sub>2</sub></b>                         | <b>22</b> |
| <b>I. 3. 2. 3. Propriétés électroniques</b>  | <b>23</b> |
| <b>I.3.2.3.1. Structure électronique</b>   | <b>23</b> |
| <b>I. 3. 2. 3. 2. Types de défauts et leurs mobilités</b>                                    | <b>24</b> |
| <b>I. 3. 4. Le dopage du dioxyde de titane</b>   | <b>25</b> |

---

|  |    |
|--|----|
| I. 3. 4 .1. Dopage cationique avec métaux de transition  | 25 |
| I. 3. 4. 2. Dopage anionique avec les non métaux   | 26 |
| <b><i>Chapitre II : Applications de TiO<sub>2</sub> et guidage optique.</i></b>                      |    |
| <b>II. 1</b> <b>Les applications du dioxyde de titane</b>  | 27 |
| II. 1. 2. Photocatalyse  | 27 |
| II. 1. 3. La photochimie   | 28 |
| II. 1. 4. Les écrans solaires  | 29 |
| II. 1. 5. Application dioxyde de titane comme capteur de gaz   | 29 |
| II. 1. 6. Les phénomènes de "super-hydrophilie"  | 30 |
| II. 1. 7. Contacts ohmiques  | 30 |
| II. 1. 8. Chauffage  | 30 |
| II. 1. 9. Autres applications  | 31 |
| <b>II.2</b> <b>Guidage optique</b>   | 31 |
| II. 2. 1. Rappel théorique   | 31 |
| II. 2. 2. Spectroscopie des lignes noires  | 32 |
| II. 2. 2. 1. Introduction  | 32 |
| II. 2. 2. 2. Définition du guide   | 33 |
| II. 2. 2. 3. Propagation de la lumière dans un guide d'onde plan                                     | 34 |
| II. 2. 2. 4. Equation de dispersion  | 34 |
| II. 2. 2. 5. Expression des champs dans les différents milieux                                       | 38 |
| <b><i>Chapitre III : Elaboration des échantillons et techniques de caractérisation utilisées</i></b> |    |
| <b>III. 1</b> <b>Procédés de dépôt des couches minces de TiO<sub>2</sub></b>                         | 40 |
| III. 1. 1. Nettoyage des substrats   | 40 |
| III. 1. 2. Dispositif de dépôt Centrifugation ou spin-coating  | 41 |
| III. 1. 3. Elaboration des couches minces de TiO <sub>2</sub> dopé Al par                            | 42 |

|   |           |
|---|-----------|
| voie Sol-Gel  |           |
| <b>III.2 Les techniques de caractérisation</b>                          | <b>44</b> |
| III. 2. 1. La spectroscopie UV-Visible                                  | 44        |
| III. 2. 2. Spectroscopie des lignes noires                              | 45        |
| III. 2. 2. 1. Coupleur à prisme ( <i>m-Lines</i> )                      | 45        |
| III. 2. 2. 2. Le montage expérimental                                   | 48        |
| III. 2. 2. 3. Les pertes optiques dans les guides                       | 49        |
| <b><i>Chapitre IV : Résultats et discussions</i></b>                    |           |
| <b>IV Propriétés optiques</b>   | <b>50</b> |
| IV. 1. Etudes optique par spectroscopie UV-VIS                          | 50        |
| IV. 1. 1 Détermination de l'épaisseur                                   | 51        |
| IV. 1. 2. Détermination du gap optique et de l'énergie d' <i>Urbach</i> | 55        |
| (a) Energie de gap  | 55        |
| (b)Energie d' <i>Urbach</i>   | 57        |
| IV. 2. Etudes optique par spectroscopie des lignes noires               | 60        |
| IV. 2. 1. Indice de réfraction des couches                              | 63        |
| IV. 2. 2. Détermination de la porosité                                  | 64        |
| IV. 2. 3. Mesure des pertes   | 66        |
| <b><i>Conclusion générale</i></b>                                       | <b>69</b> |
| <b><i>Références</i></b>  | <b>71</b> |



# Liste des tableaux

| Tableau N°           | Titre   | Page      |
|----------------------|---|-----------|
| <i>Chapitre I</i>    |   |           |
| <b>Tableau I.1</b>   | les quatre familles des nanomatériaux.  | <b>04</b> |
| <b>Tableau I.2</b>   | Les trois catégories de croissance.   | <b>08</b> |
| <i>Chapitre III</i>  |   |           |
| <b>Tableau III.1</b> | Produits utilisées dans ce travail expérimental.  | <b>42</b> |
| <i>Chapitre IV</i>   |   |           |
| <b>Tableau IV.1</b>  | Les valeurs de l'épaisseurs 'd'.  | <b>53</b> |
| <b>Tableau IV.2</b>  | Valeurs de $\lambda$ , $T_M$ , $T_m$ correspondant aux spectres de transmission de nos films ( $\text{TiO}_2:\text{Al}$ ), ainsi que les valeurs calculées de l'indice de réfraction, des nombres d'ordre des franges et de l'épaisseur $d^{(corr.)}$ du film basées sur la méthode de l'enveloppe. | <b>54</b> |
| <b>Tableau IV.3</b>  | Paramètres opto-géométriques des films $\text{TiO}_2:\text{Al}$ déterminés à l'aide de la spectroscopie des lignes noires ( <i>M-lines</i> ).   | <b>64</b> |



# Liste des figures

| Figure N°          | Titre   | Page      |
|--------------------|---|-----------|
| <i>Chapitre I</i>  |   |           |
| <b>Figure I.1</b>  | Schéma de la nucléation des couches minces: (a) l'arrivée des atomes sur un substrat et (b) la morphologie du substrat.   | <b>06</b> |
| <b>Figure I.2</b>  | Mécanisme de coalescence.   | <b>07</b> |
| <b>Figure I.3</b>  | La croissance des couches minces: (a) étape après coalescence et (b) la croissance.   | <b>07</b> |
| <b>Figure I.4</b>  | Méthodes de dépôt de couches minces les plus courantes .  | <b>08</b> |
| <b>Figure I.5</b>  | Les différents types de mise en forme de matériaux obtenus par Sol-Gel.   | <b>09</b> |
| <b>Figure I.6</b>  | Etapas principales de la méthode du dip-coating.  | <b>13</b> |
| <b>Figure I.7</b>  | Principe de dépôt par Spin – Coating.   | <b>14</b> |
| <b>Figure I.8</b>  | Variation de l'épaisseur du film en fonction des paramètres de dépôts.  | <b>15</b> |
| <b>Figure I.9</b>  | Influence du séchage et traitement thermique sur la porosité des couches minces.  | <b>16</b> |
| <b>Figure I.10</b> | Structure de la phase rutile du TiO <sub>2</sub> .  | <b>18</b> |
| <b>Figure I.11</b> | Structure de la phase anatase du TiO <sub>2</sub> .   | <b>19</b> |
| <b>Figure I.12</b> | Structure de la phase brookite du TiO <sub>2</sub> .  | <b>20</b> |
| <b>Figure I.13</b> | Evolution de l'enthalpie de l'anatase (trait gras), du rutile (trait fin) et de la brookite (pointillés) 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. | <b>21</b> |



|                     |  |    |
|---------------------|--|----|
| <b>Figure I.14</b>  | Absorption du dioxyde de titane dans le domaine des UV.  | 22 |
| <b>Figure I.15</b>  | Position des bandes de valence et de conduction de quelques semi-conducteurs.  | 23 |
| <b>Figure I.16</b>  | Structure électronique schématique de TiO <sub>2</sub> anatase, (a) niveaux atomiques, (b) éclatements des niveaux sous l'effet du champ cristallin, (c) niveaux d'interactions. | 24 |
| <b>Chapitre II</b>  |  |    |
| <b>Figure II.1</b>  | Nombre de publications concernant le TiO <sub>2</sub> et applications dans les <i>guides d'ondes</i>   | 27 |
| <b>Figure II.2</b>  | Schéma du processus photocatalytique dans une particule de TiO <sub>2</sub> anatase.   | 28 |
| <b>Figure II.3</b>  | Principe de fonctionnement d'un capteur de gaz.  | 30 |
| <b>Figure II.4</b>  | Guide d'ondes plan à saut d'indice.  | 31 |
| <b>Figure II.5</b>  | Différents types de guides d'ondes planaires : (a) plan, (b) en relief, (c) canal et (d) en terré.   | 32 |
| <b>Figure II.6</b>  | Présentation des différents types de coupleurs.  | 33 |
| <b>Figure II.7</b>  | Guide d'ondes plan à saut d'indice.  | 34 |
| <b>Figure II.8</b>  | Densité d'énergie des trois premiers modes TE du guide d'ondes plan en fonction de l'épaisseur: $n_s = 1.5$ , $n = 2.2$ , $n_a = 1$ et $d = 2 \mu\text{m}$ .                     | 38 |
| <b>Figure II.9</b>  | Champ électrique pour différentes valeurs de la constante de propagation   | 39 |
| <b>Chapitre III</b> |  |    |
| <b>Figure III.1</b> | Substrat de verre utilisé dans cette étude.  | 40 |
| <b>Figure III.2</b> | Dispositif expérimental de <i>spin-coating</i> des couches utilisé au Laboratoire de physique appliquée et théorique, Université Larbi Tébessi - Tébessa..                       | 41 |
| <b>Figure III.3</b> | Différentes étapes de préparation des couches minces de TiO <sub>2</sub> non dopées et dopé Al.  | 43 |
| <b>Figure III.4</b> | Représentation schématique d'un spectrophotomètre à double faisceau.   | 44 |
| <b>Figure III.5</b> | Couplage par prisme.   | 45 |
| <b>Figure III.6</b> | Schéma d'un guide d'onde plan.   | 46 |
| <b>Figure III.7</b> | Profil à saut d'indice .   | 47 |

|                     |  |    |
|---------------------|--|----|
| <b>Figure III.8</b> | Profil à gradient d'indice.  | 47 |
| <b>Figure III.9</b> | Dispositif de spectroscopie <i>M-Lines</i> .   | 48 |
| <b>Chapitre IV</b>  |  |    |
| <b>Figure IV.1</b>  | Spectres de transmissions des couches minces TiO <sub>2</sub> pour des concentrations de 0, 3 et 7% wt.Al.   | 50 |
| <b>Figure IV.2</b>  | Courbes de transmittance TM et Tm en fonction de la longueur d'onde correspondant à l'échantillon de TiO <sub>2</sub> dopé 3% wt. Al .   | 52 |
| <b>Figure IV.3</b>  | Détermination du gap optique par extrapolation à partir de la variation de $(\alpha hv)^{1/2}$ en fonction de $hv$ , dans les couches minces de TiO <sub>2</sub> dopé Al: a) 0%wt. Al ; b)3%wt. Al ; c) 3%wt. Al; d) Energie de gap E <sub>g</sub> en fonction de concentration de dopage.   | 56 |
| <b>Figure IV.4</b>  | Effet de <i>Burstein-Moss</i>  | 57 |
| <b>Figure IV.5</b>  | Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes   | 58 |
| <b>Figure IV.6</b>  | Détermination du désordre par extrapolation à partir de la variation de $ln\alpha$ en fonction de $hv$ , dans les couches minces de TiO <sub>2</sub> dopé Al: a) 0%wt. Al ; b) 3%wt. Al ; c) 3%wt. Al; d) Energie d' <i>Urbach</i> E <sub>00</sub> en fonction de concentration de dopage.   | 59 |
| <b>Figure IV.7</b>  | L'énergie de gap E <sub>g</sub> et l'énergie d' <i>Urbach</i> E <sub>00</sub> en fonction de concentration de dopage   | 60 |
| <b>Figure IV.8</b>  | Modes optiques guidés TE et TM dans les couches minces de TiO <sub>2</sub> dopé Al: a) 0%wt. Al ; b) 3%wt. Al ; c) 7%wt. Al; d) Variation de la largeur à mi-hauteur de $\Delta\theta_i$ en fonction du pourcentage de dopage.   | 62 |
| <b>Figure IV.9</b>  | Variation de l'indice de réfraction en polarisation <i>TE</i> et de la porosité en fonction du dopage en aluminium.  | 65 |
| <b>Figure IV.10</b> | Variation de l'indice de réfraction en polarisation <i>TM</i> et de la porosité en fonction du dopage en aluminium   | 66 |
| <b>Figure IV.11</b> | Détermination des pertes optiques du mode fondamental <i>TM</i> à partir de l'intensité diffractée par la surface en fonction de la distance, dans les couches minces de TiO <sub>2</sub> dopé Al: a) 0%wt. Al ; b) 3%wt. Al ; c) 7%wt. Al; d) Pertes optiques du mode fondamental <i>TM</i> en fonction de concentration de dopage. | 67 |



# Table des symboles

## Nomenclature

|             |   |
|-------------|---|
| $h\nu$ :    | <i>L'énergie d'un photon.</i>                     |
| $E_g$ :     | <i>Gap optique ou la bande interdite.</i>         |
| $PVD$ :     | <i>Dépôts physiques en phase vapeur.</i>          |
| $CVD$ :     | <i>Dépôts chimique en phase vapeur.</i>           |
| $d$ :       | <i>L'épaisseur de la couche.</i>                  |
| $\lambda$ : | <i>La longueur d'onde.</i>                        |
| $n_c$ :     | <i>L'indice de réfraction de film.</i>            |
| $n_s$ :     | <i>L'indice de réfraction du substrat.</i>        |
| $n_a$ :     | <i>L'indice de réfraction d'air.</i>              |
| $n_p$ :     | <i>L'indice de réfraction du prisme.</i>          |
| $n_a$ :     | <i>L'indice de réfraction de l'anatase.</i>       |
| $\alpha$ :  | <i>Le coefficient d'absorption.</i>               |
| $E_{00}$ :  | <i>L'énergie d'Urbach.</i>                        |
| $\beta$ :   | <i>La constante de propagation dans le guide.</i> |
| $N_{eff}$ : | <i>L'indice effectif.</i>                         |
| $k$ :       | <i>Le module du vecteur d'onde dans le vide.</i>  |
| $TM$ :      | <i>Transverse magnétique.</i>                     |

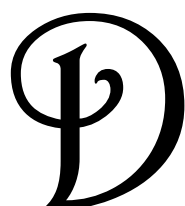
## *Liste des symboles*

|  |                                  |
|--|----------------------------------|
| <i>TE:</i>                                     | <i>Transverse électrique.</i>    |
| <i><math>\alpha(\text{dB.cm}^{-1})</math>:</i> | <i>Les pertes optiques.</i>      |
| <i><math>T_a</math>:</i>                       | <i>La transmittance moyenne.</i> |
| <i><math>\Delta\theta_i</math>:</i>            | <i>La largeur à mi-hauteur.</i>  |

# Introduction générale



# Introduction générale



Depuis le début des années 90, la manipulation de la matière à l'échelle nanométrique connaît un développement important et amplifiant. A l'aide de méthodes de synthèse variées, il est possible, actuellement, de réaliser diverses architectures présentant au moins une dimension nanométrique (nanostructures, nanotubes, nanoparticules, etc.) et sous différentes formes (couches minces, poudres, monolithe, etc.....)

Il est devenu alors important de maîtriser les processus d'élaborations des matériaux, ainsi que l'influence des différents paramètres donnant au matériau fini ses propriétés sous différentes formes. En effet, les limites d'utilisation d'un matériau donné sont souvent les limites de ses propriétés.

Les films minces de *dioxyde de titane* ( $TiO_2$ ) possèdent de grandes potentialités technologiques grâce à leurs propriétés spécifiques (grande stabilité chimique, indice de réfraction élevé, constante diélectrique élevée, transparence dans le visible,.....) qui permettent leur utilisation comme des composants optiques, optoélectroniques, détecteurs photocatalyseurs, guides d'ondes, amplificateurs optiques intégrés et en structure multicouches alternées ( $TiO_2-SiO_2$ ) dans la fabrication des microcavités optiques à miroirs de Bragg. Le dioxyde de titane devient aussi un bon candidat pour la fabrication des structures photoniques.

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, le procédé *Sol - Gel* associé au procédé «*spin-coating*», a été utilisé comme technique de dépôt de nos films ( $TiO_2 : Al$ ), étant donné le grand nombre d'avantages et de souplesses qu'elle permet d'élaborer différents matériaux d'une grande pureté et d'une bonne homogénéité sous diverses formes (films, gels, poudres, monolithes,...).

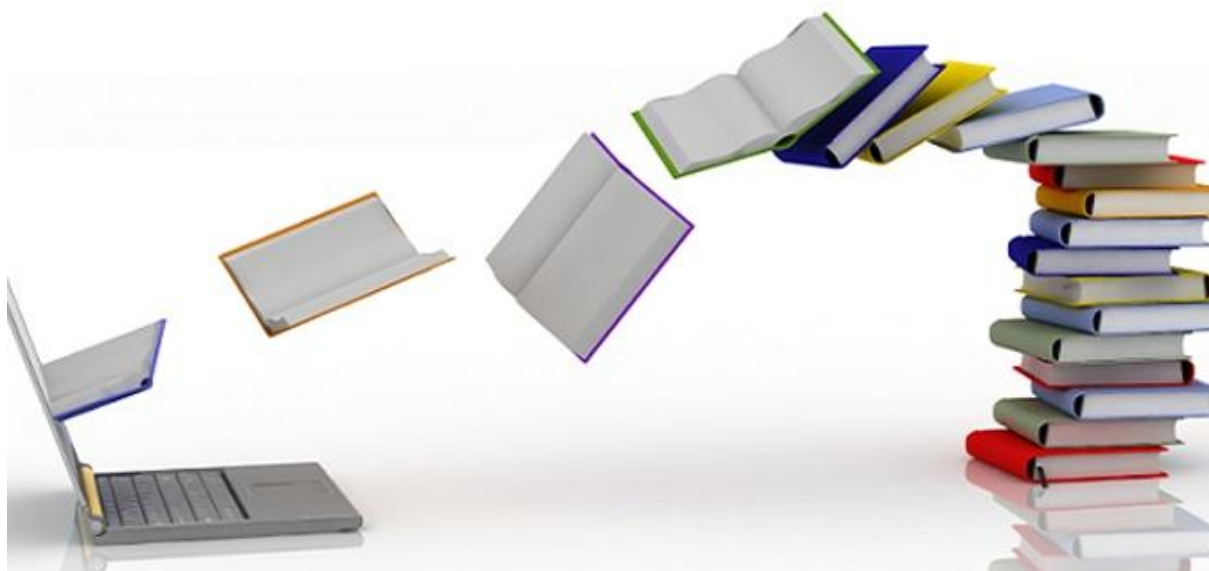
Dans le cadre de notre étude, nous nous sommes intéressés à l'effet du dopage en *Aluminium* sur les propriétés optiques, et plus particulièrement les guides d'ondes dans les couches minces de  $TiO_2$ , et pour mettre en évidence cette influence du dopage, nous avons utilisé deux méthodes expérimentales simples et rigoureuses: la spectrophotométrie UV-visible et la spectroscopie des lignes noires.

# *Introduction générale*

En plus de l'introduction, de la conclusion et d'une liste de référence, ce travail est articulé autour de quatre chapitres:

- *le chapitre I* est consacré à l'étude bibliographique dans les couches minces et les procédés d'élaboration les plus couramment employés, on accordera une attention particulière au procédé sol-gel. Egalement, à ce sujet, on présente le dioxyde de titane  $TiO_2$ , les différentes phases cristallines dans ce matériau ainsi que quelques propriétés physiques et optiques,
- dans *le chapitre II*, on donne un aperçu sur les différentes applications de dioxyde de titane et notamment le guidage optique des couches minces,
- *le chapitre III* comporte une présentation détaillée des conditions d'élaboration des couches minces de dioxydes de titane dopées en aluminium ainsi que les différentes méthodes expérimentales utilisées,
- Enfin, dans *le dernier chapitre*, sont présentés les résultats obtenus et leurs interprétations.

*Chapitre I*  
*Etude bibliographique*





## I. 1. Généralités sur les nanomatériaux

### I. 1. 1. Les nanomatériaux

Les nanomatériaux constituent un champ de recherche et de développement impliquant l'utilisation de procédés permettant la structuration de la matière au niveau atomique, moléculaire ou supramoléculaire à des échelles. De nouvelles propriétés biologiques, chimiques ou physiques apparaissent et de nombreuses applications industrielles et médicales se développent rapidement. Ainsi, on peut considérer que l'avènement des nanotechnologies constitue un atout majeur dans le développement industriel du XXI<sup>ème</sup> siècle [01].

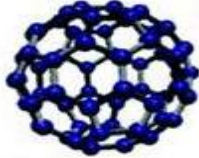
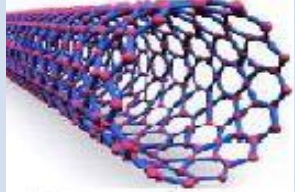
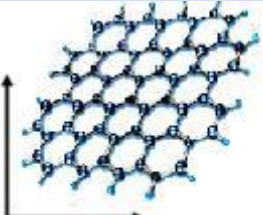
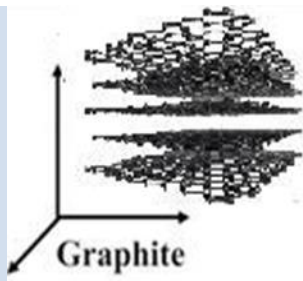
Du fait de leur taille, les nanomatériaux présentent des caractéristiques différentes de l'échelle macroscopique. En effet, lorsque la taille d'une particule diminue, le nombre de particules par unité de masse croît considérablement. Ce nombre est multiplié par 1000000 lorsque le diamètre d'une particule évolue de 100 nm à 1nm. Parallèlement, à quantité de matière équivalente (soit un gramme de matière présentant une densité de 10g /cm<sup>3</sup>). La surface particules /environnement est multipliée par un facteur 100. Par ailleurs, la diminution du diamètre des particules conduit à une augmentation de la proportion présentée on surface (5% des atomes d'une particule de 30nm sont en surface, contre 20% pour une particule de 10nm et 50% pour une particule de 3nm) [01].

L'étude et l'utilisation de matériaux nanostructures connaissent un essor considérable en raison de leurs propriétés particulières par rapport aux matériaux massifs. Toutes les grandes familles de matériaux sont concernées : métaux, céramiques, diélectriques, oxydes magnétiques, charpentes silicatées, carbones, polymères, etc. Du fait de leur taille, les nanomatériaux présentent des caractéristiques différentes de l'échelle macroscopique. En effet, lorsque la taille d'une particule diminue, le nombre de particules croît considérablement ainsi que la surface particules/environnement. D'autre part, la diminution du diamètre des particules conduit à une augmentation de la proportion d'atomes présents en surface. Une masse donnée de nanomatériaux sous forme de nanoparticules sera donc plus réactive que la même masse constituée de particules de plus grande dimension [02].

**I. 1. 2. Classement des nanomatériaux**

Les nanomatériaux peuvent être classés en quatre familles (tableau I.1) selon leurs formes d'utilisation [03]:

**Tableau I.1:** les quatre familles des nanomatériaux.

|   |   |  |
|---|---|--|
| <p><b>Nanomatériaux de dimension 0 (0D)</b></p> | <p>matériaux sous forme dispersée, aléatoire ou organisée, comme dans les cristaux colloïdaux pour l'optique ou les fluides magnétiques.</p>  |  <p>Fullerene</p>       |
| <p><b>Nanomatériaux de dimension 1 (1D)</b></p> | <p>matériaux sous forme de nanofils ou de nanotubes.</p>  |  <p>Carbon Nanotube</p> |
| <p><b>Nanomatériaux de dimension 2 (2D)</b></p> | <p>matériaux sous forme de <i>couche mince</i>, et ce dernier fait l'objet de notre étude, plus précisément dans les couches minces de TiO<sub>2</sub> dopé Al, dont nous traiterons plus en détail ci-dessous.</p> |  <p>Graphene</p>       |
| <p><b>Nanomatériaux de dimension 3 (3D)</b></p> | <p>matériaux comportant des nanocristallites.</p>   |  <p>Graphite</p>      |

## I. 1. 3. Matériaux en couches minces

### I. 1. 3. 1. Définition

Une couche mince, d'un matériau donné, est un revêtement dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur a été fortement réduite et que l'on exprimera habituellement en nanomètres (nm) ou en angströms (Å). La structure des films déposés peut être mono ou multicouches avec des épaisseurs pouvant varier d'un plan atomique (quelques Angströms) à plusieurs centaines de micromètres [04].

Dans le domaine des couches minces il est assez évident que plus l'épaisseur de la couche sera faible et plus que l'effet de bidimensionnalité sera important, et qu'inversement lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues dans son état massif [04].

Dans la déposition des films minces on a toujours besoin d'un support qu'on appelle le substrat. Il est impératif de tenir compte le choix d'un substrat adéquat dans la conception de la couche, à savoir que le support influence très fortement les propriétés structurales et morphologiques de la couche qui y est déposée. Ainsi un même revêtement préparé dans des conditions identiques pourra avoir des propriétés physiques sensiblement différentes selon le type du substrat utilisé: isolant, conducteur, amorphe tel le verre, ou un substrat cristallographiquement orienté [05].

### I. 1. 3. 2. Mécanisme de formation et croissance d'une couche mince

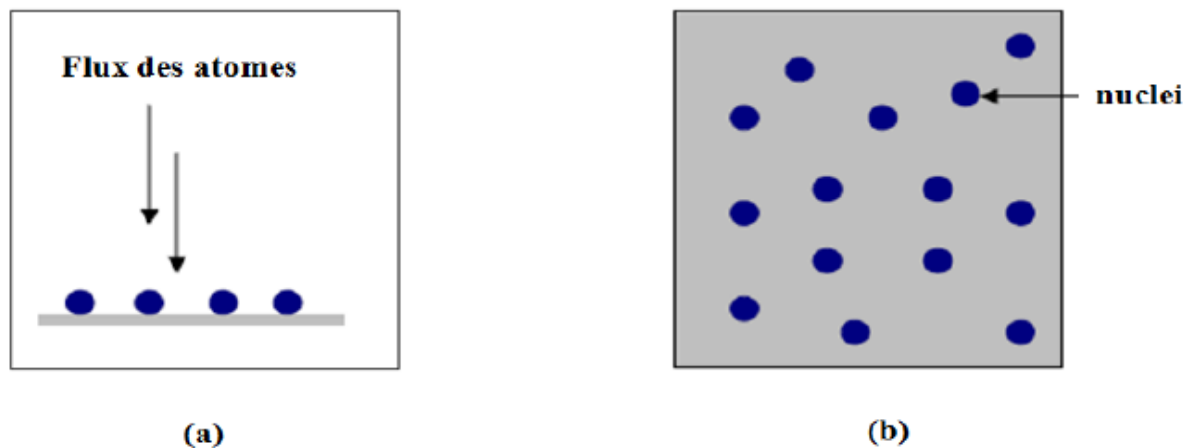
Dans la réalisation d'une couche quel que soit le procédé de déposition, on peut distinguer les quatre étapes suivantes [06]:

1. la création de la source ou des espèces à déposer, sous forme de paquets d'atomes ou de molécules : clusters (groupes d'atomes ou de molécules);
2. le transport de ces espèces de la source vers le substrat;
3. la condensation sur le substrat et la croissance de la couche;
4. l'analyse et le contrôle du revêtement obtenu.

La formation d'une couche mince s'effectue par une combinaison de processus de nucléation, de coalescence et de croissance.

### a) La nucléation

Les atomes incidents se déposent à la surface du substrat. Ces *adatomes* étant thermodynamiquement instables à la surface, certains seront ré-évaporés, d'autres éjectés par rétro-pulvérisation, par contre ceux qui se lient faiblement en transférant leurs énergies cinétiques au réseau du substrat, vont diffuser et sont piégés sur d'autres atomes incidents adsorbés pour former des clusters appelés également nuclei (figure I.1). Ensuite, ces clusters s'associent à d'autres clusters pour créer des îlots. En retour, ces îlots vont s'accroître et coalescer pour s'étendre sur toute la surface du substrat [07].

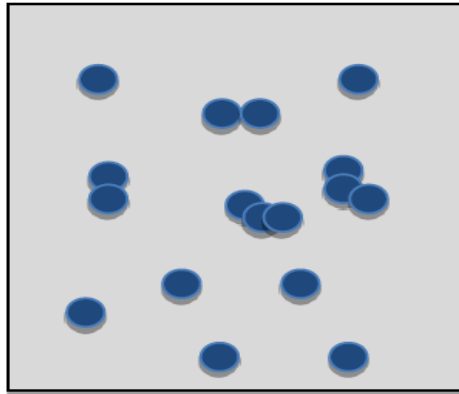


**Figure I.1:** Schéma de la nucléation des couches minces: (a) l'arrivée des atomes sur un substrat et (b) la morphologie du substrat [07].

### b) Coalescence

Le nombre et la taille des collections continuent de croître grâce au processus de collecte des atomes qui viennent directement ou migrent de la surface aux grappes. Après avoir atteint une taille critique, ces grappes (*clusters*) deviennent thermodynamiquement stables et la barrière de germination est franchie. Ensuite, la taille et le nombre de ces clusters commencent à croître jusqu'à atteindre l'intensité maximale de germination. Cette étape dépend de plusieurs facteurs de dépôt tels que l'énergie des espèces, le flux, l'énergie d'activation, l'énergie d'adsorption, la capacité d'adsorption, la diffusion thermique et les substrats (température, topographie et nature chimique). Un îlot peut se développer parallèlement à la surface du substrat grâce à la propagation en surface des espèces absorbées ou perpendiculaire grâce à l'influence directe des espèces sur l'îlot (figure I.2). En général, la

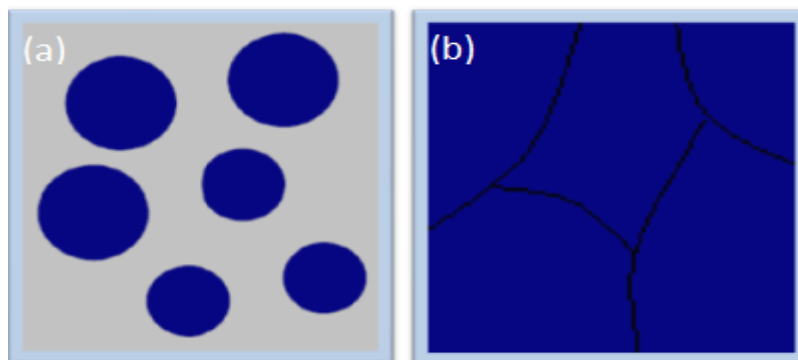
vitesse de croissance latérale est beaucoup plus élevée que la vitesse de croissance perpendiculaire [07].



**Figure I.2:** Mécanisme de coalescence [07].

### c) Croissance

Dans la dernière étape les îlots commencent par se regrouper pour former des agglomérats en réduisant la surface du substrat. En d'autres termes, les îlots deviennent des îles. Cette agglomération peut être accélérée par l'augmentation de la température du substrat qui augmentera à son tour la mobilité de la surface des espèces adsorbées et la croissance des îles continue jusqu'à ce que la structure de la couche passe du type discontinu au type poreux. Peu à peu, une couche continue se forme lorsque les trous et les canaux se remplissent (figure I.3) [08].



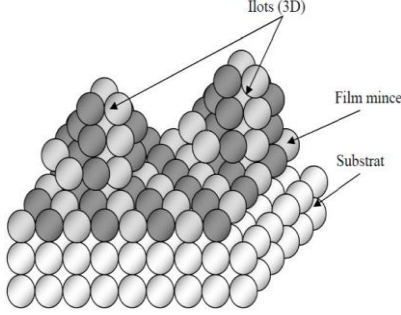
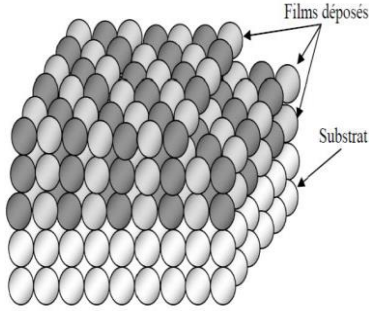
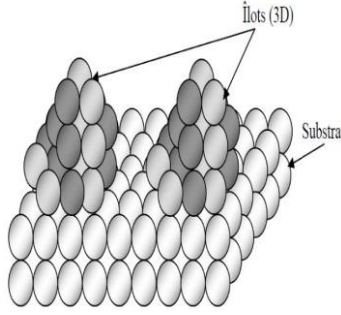
**Figure I.3:** La croissance des couches minces: (a) étape après coalescence et (b) la croissance [07].

#### I. 1. 3. 3. Classification des modes de croissance

La formation d'une couche mince sur un substrat, dépend de nombreux facteurs comme l'état de la surface (exempte ou non de défauts) de la température du substrat, de la température et de la vitesse d'évaporation. C'est en fonction de ces facteurs que la croissance

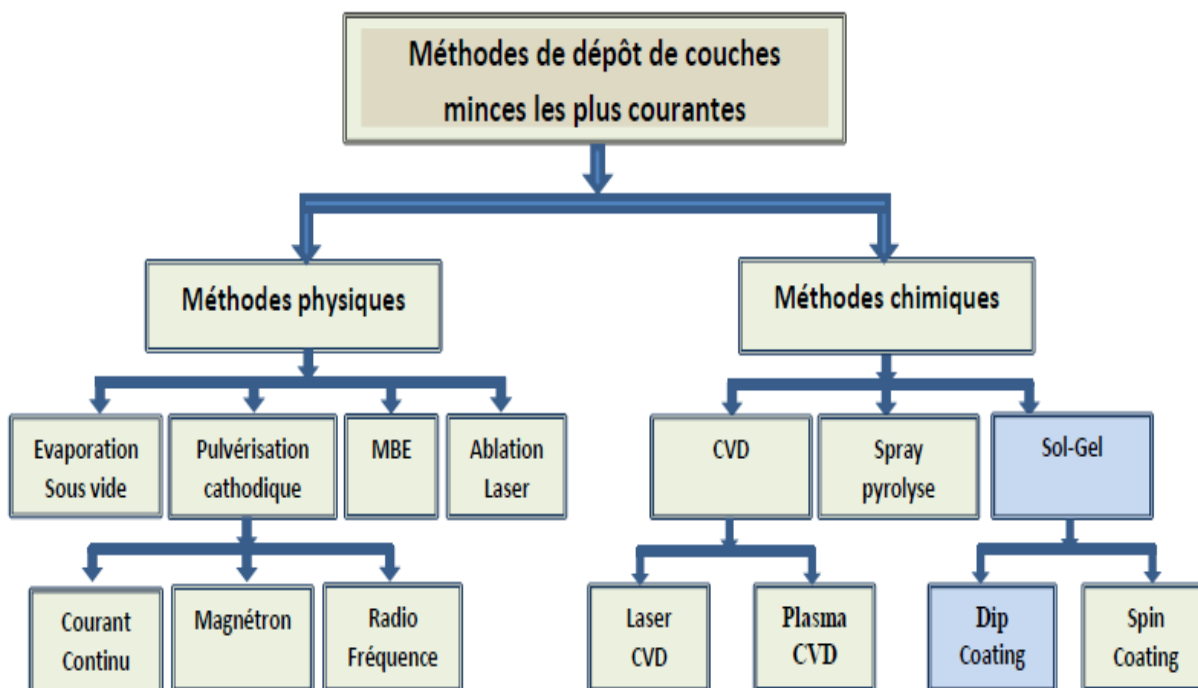
s'effectue suivant un des trois modes (voir le **tableau I.2** ci-dessous): Le modèle de *Volmer-Weber*, de *Frank Van der Merwe* ou de *Stranski-Krastanov* [09].

**Tableau I.2:** Les trois catégories de croissance [09].

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

## I. 2. Méthodes d'élaboration des films minces

Les couches minces du dioxyde de titane sont réalisées en utilisant une grande variété de techniques de synthèse, en raison de diverses applications de ce matériau. Selon la nature du processus, les méthodes d'élaboration peuvent être classées en deux grandes catégories: méthodes physiques et méthodes chimiques, dont les plus répandues peut être représentée selon la façon indiquée dans la (figure I.4) [10].



**Figure I.4:** Méthodes de dépôt de couches minces les plus courantes [10].

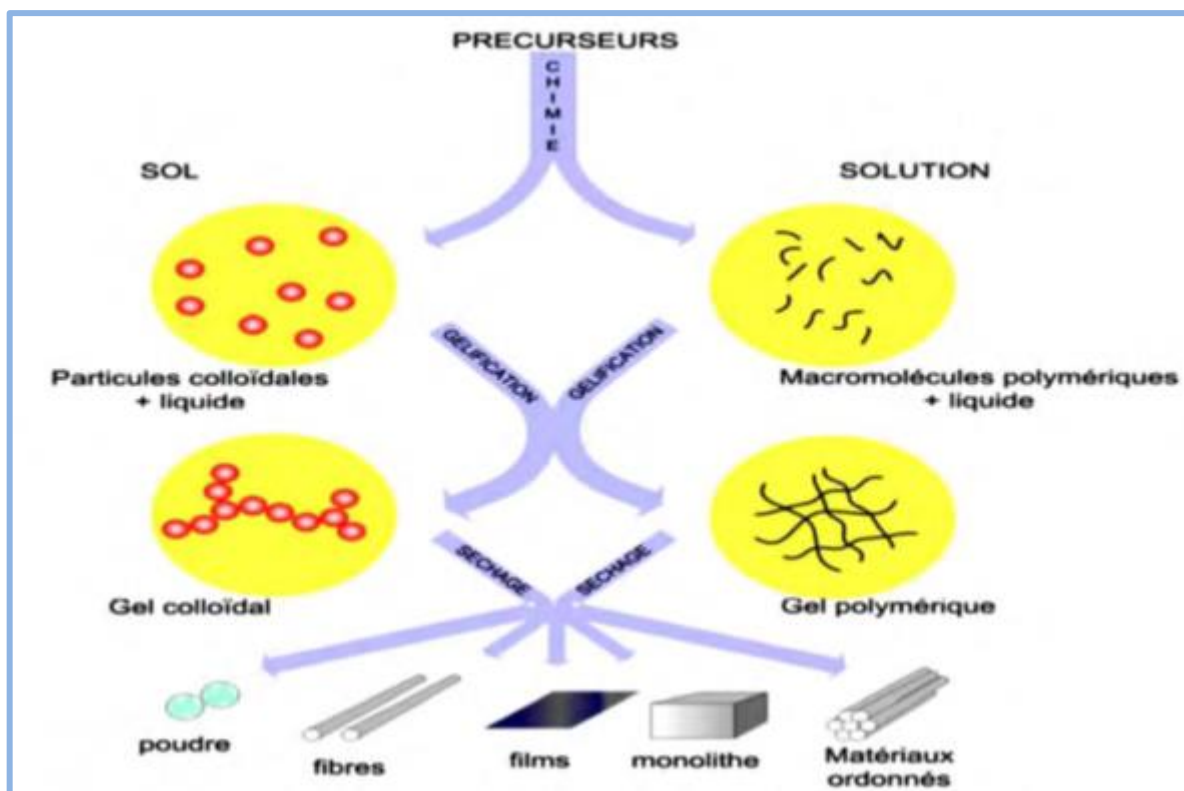
Comme indiqué précédemment (figure I.4), il est possible d'utiliser différentes méthodes de synthèse pour l'élaboration des films minces de  $TiO_2$ . Parmi ceux-ci, nous détaillerons uniquement la technique *Sol-Gel*, qui est la méthode que nous avons utilisée lors de ce travail.

### I. 2. 1. Voie *Sol-Gel*

La première polymérisation *Sol-Gel* a été réalisée par *Ebelmen*, qui décrit dès 1845 «la conversion en verre solide à l'acide Silicique exposé à l'air humide». Le procédé *Sol-Gel* était né mais il fallut attendre près d'un siècle pour que cette idée soit reprise par l'industrie verrière. Dans les années 1930, la firme Allemande *SchottGlaswerke* utilise pour la première fois le procédé de polymérisation *Sol-Gel* pour la fabrication des récipients en verre, le premier brevet *Sol-Gel* a été déposé en 1939 en Allemagne par *SchottGlaswerke* pour la réalisation de rétroviseurs [11].

#### I. 2. 1. 1. Principe du procédé *Sol-Gel*

La technique *Sol-Gel* permet la fabrication d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (monolithes, films minces, fibres, poudres) (figure I.5).



**Figure I.5:** Les différents types de mise en forme de matériaux obtenus par *Sol-Gel* [12].

Cette grande diversité, tant de matériaux que de mises en forme, a rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques comme l'optique, l'électronique, la photochimie et les biomatériaux. Elle présente, en outre, l'avantage d'utiliser une chimie douce et de pouvoir conduire à des matériaux très purs et stœchiométriques [13].

Le principe de base du procédé *Sol-Gel* (correspondant à l'abréviation de «solution-gélification») est le suivant: une solution à base de précurseurs en phase liquide se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques de type polymérisation à température ambiante [13].

### I. 2. 1. 2. Principes physico-chimiques

La solution de départ est constituée en général d'un précurseur, un solvant (en général un alcool), parfois un catalyseur (acide ou basique) et de l'eau. Chaque composé est dosé de façon très précise car les propriétés du gel en dépendent. La nature du matériau souhaité impose le précurseur. Le choix du solvant et du catalyseur est alors dicté par les propriétés chimiques du précurseur. Ce dernier constitue le composé central de la solution [06].



### I. 2. 1. 3. Les précurseurs

Les précurseurs sont, soit des particules colloïdales dispersées dans un liquide, soit des précurseurs organométalliques en solution dans un solvant. Quelle que soit sa nature, le précurseur est dissout avant d'être hydrolysé. C'est la polymérisation de ces précurseurs qui conduit à un réseau solide tridimensionnel interconnecté et stable par la formation de liaisons M-O-M. En suite, le système est alors dans l'état gel [09].

Les précurseurs constituant 'le sol' peuvent être de deux natures:

- (i) **Les précurseurs inorganiques:** Ce sont des sels de type cation métallique. Dans ce cas l'hydrolyse se réalise via la modification du pH de la solution aqueuse,
- (ii) **Les précurseurs métal-organiques:** les précurseurs métal-organiques les plus couramment utilisés sont les alkoxydes métalliques de la formule générale  $M(OR)_n$  où M désigne un métal de valence n et R une chaîne d'alkyle de type  $(C_nH_{2n+1})$ , dispersés dans un solvant organique (généralement l'alcool parent de l'alkoxyde). L'hydrolyse consiste à remplacer les ligands alkoxydes (-OR) par des ligands hydroxyles (-OH). Les réactions de condensation des ligands hydroxyles produisent des oligomères ou des polymères composés de liaisons de type M-O-M [09].

### I. 2. 1. 4. Mécanismes réactionnels

Les réactions impliquées dans le processus de polymérisation Sol-Gel sont essentiellement de deux types : hydrolyse et condensation. Elles sont déclenchées lorsque les précurseurs sont mis en présence d'eau et elles se déroulent simultanément [07].

#### ✓ L'hydrolyse

L'hydrolyse correspond à l'étape d'initiation du processus réactionnel d'hydrocondensation du précurseur métallo-organique et peut s'écrire comme suit :



Elle fait apparaître des fonctions réactives M-OH et s'accompagne d'une consommation d'eau et de libération d'une molécule d'alcool. La réaction se répète sur chaque groupement OR lié à l'atome métallique [01].

### ✓ *La condensation*

Les groupements –OH générés au cours de l’hydrolyse sont des bons nucléophiles et vont, au cours de l’étape de condensation, entraîner la création des ponts oxygènes entre deux noyaux métalliques (ponts oxo-métal M-O-M). Tout comme l’hydrolyse, la condensation modifie la sphère de coordination du métal, mais n’augmente pas sa coordinence [08].



#### I. 2. 1. 5. Transition Sol-Gel

Au cours de l’avancement des réactions d’hydrolyse et condensation des amas polymériques, dont la taille croît avec le temps, sont créés. Lorsqu’un de ces amas atteint une dimension infinie, la viscosité devient également infinie: c’est le point de transition *Sol-Gel*. D’un point de vue macroscopique, la transition *Sol-Gel* peut être suivie par le comportement mécanique de la solution. Elle se traduit par la divergence de la viscosité de solution et d’une croissance de la constante élastique du gel (module de Coulomb) [09].

#### I. 2. 1. 6. Paramètres influençant la cinétique des réactions

Pour réaliser des solides sous forme de couches minces, il faut privilégier une porosité fine et donc la prépondérance de l’hydrolyse sur la condensation. Plusieurs paramètres permettent d’influer sur ces cinétiques de réaction et donc sur les structures des couches minces que nous avons réalisées à partir de ces solutions [06].

- ✓ **La température** intervient dans les réactions d’hydrolyse et de condensation en augmentant les cinétiques de réaction, elle influence à la fois la préparation du sol, la formation du gel, et le vieillissement de la solution.
- ✓ **Le pH** de la solution influence différemment hydrolyse et condensation, une catalyse acide accélère l’hydrolyse tandis qu’une catalyse basique augmente la vitesse de réaction de la condensation. Nous recherchons une prépondérance de l’hydrolyse sur la condensation, c’est donc la catalyse acide que nous avons utilisée.
- ✓ **Le taux d’hydrolyse** est défini par le rapport du nombre de moles d’eau par le nombre de moles du métal. Elle influence la prépondérance de l’une des réactions sur l’autre. Elle permet de choisir le type de produit final désiré : film, massif ou poudre.
- ✓ **La concentration en alcoxyde** de la solution influe sur la cinétique de la condensation, plus elle est faible, plus les molécules sont loin les unes des autres et plus la vitesse de la condensation est faible. Inversement, plus la solution est

concentrée, plus les molécules sont proches les unes des autres et plus la condensation est rapide.

- ✓ **Les vitesses de réaction** peuvent être sensibles à la nature du solvant, pour éviter des réactions parasites entre les alcools produits lors des deux types de réactions, le solvant utilisé est généralement l'alcool correspondant au ligand -OR de l'alcoxyde utilisé. Le sol de départ est donc une solution alcoolique.

### I. 2. 1. 7. Les différentes méthodes de dépositions de couches minces par voie

#### Sol-Gel

Plusieurs méthodes ont été développées pour le dépôt des couches minces sur un substrat donné. Le choix de la méthode de dépôt dépend des caractéristiques du substrat telles que sa géométrie ou sa taille. Les méthodes présentées dans cette section sont les plus utilisées aux laboratoires et industriellement [14].

Les deux procédés les plus connus pour la réalisation de couches minces avec contrôle de l'épaisseur déposée sont le trempage-retrait (*dip-coating*) et l'enduction centrifuge (*spin-coating*). Tous deux sont utilisés à température et pression ambiante. Les épaisseurs des films sont contrôlées par variation de la vitesse de dépôt [07].

#### a) Le trempage-retrait (*dip-coating*)

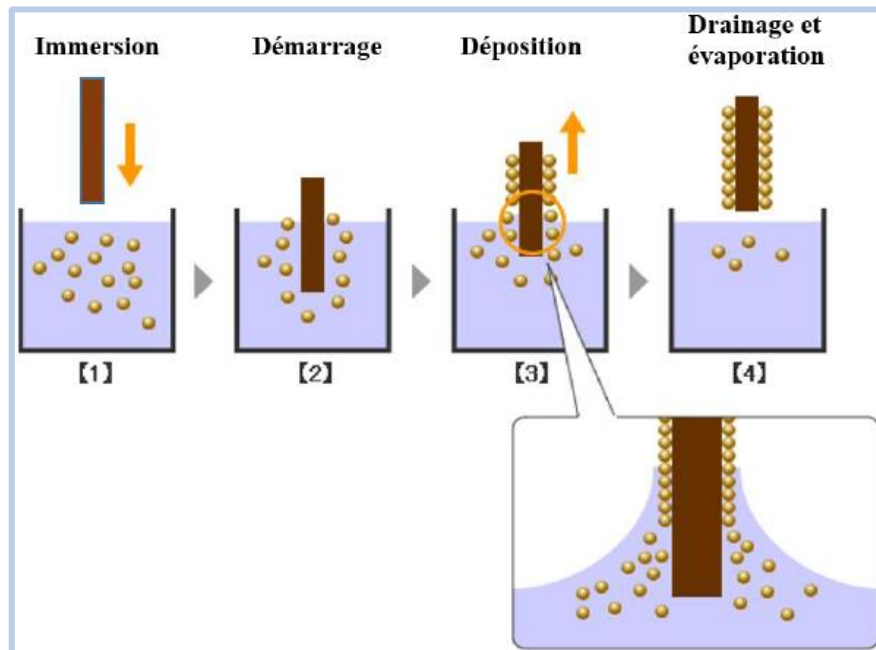
C'est une méthode de dépôt fréquemment utilisée basée sur l'immersion d'un substrat dans la solution de revêtement, le laisser pendant un certain temps à l'intérieur de la solution, puis le retirer avec une vitesse constante. La couche mince se dépose sur le substrat pendant qu'il est tiré vers le haut. Cette démarche peut être répétée plusieurs fois pour augmenter l'épaisseur de la couche. La vitesse d'immersion, le temps d'immersion, la viscosité de la solution et la volatilité des solvants sont des paramètres à étudier lors du processus de dépôt par immersion. L'activité de surface et la morphologie du substrat influencent le processus de dépôt [15].

Le processus de revêtement par immersion s'effectue donc en cinq étapes [15] (figure I.6):

- ✓ **Immersion:** le substrat est immergé dans la solution du matériau de revêtement à une vitesse constante;
- ✓ **Démarrage:** le substrat est resté à l'intérieur de la solution pendant un certain temps et commence à être relevé;
- ✓ **Déposition:** la couche mince se dépose sur le substrat pendant qu'il est tiré vers le haut. Le retrait s'effectue à une vitesse constante pour éviter toute irritation. La vitesse

détermine l'épaisseur du revêtement (un retrait plus rapide donne un matériau de revêtement plus épais);

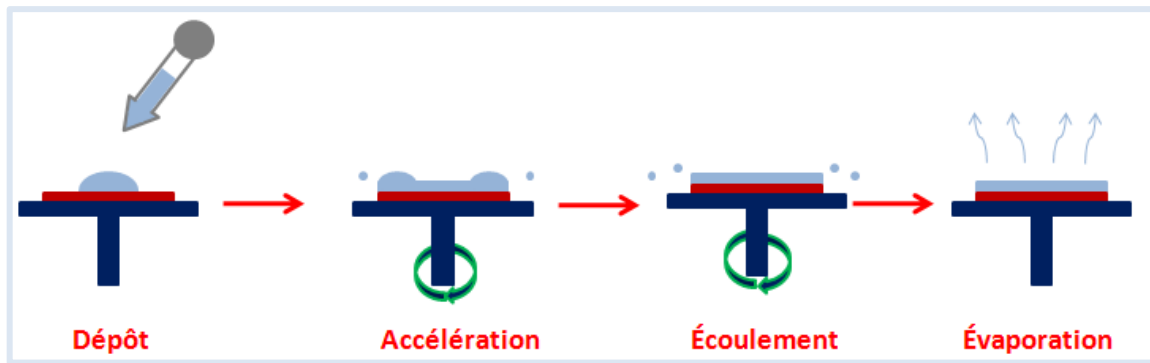
- ✓ **Drainage:** l'excès de liquide s'écoule de la surface;
- ✓ **Évaporation:** le solvant s'évapore du liquide, formant la couche mince. Pour les solvants volatils, comme les alcools, l'évaporation commence déjà pendant les étapes de dépôt et de drainage.



**Figure I.6:** Etapes principales de la méthode du dip-coating [15].

### b) La centrifugation « Spin-Coating »

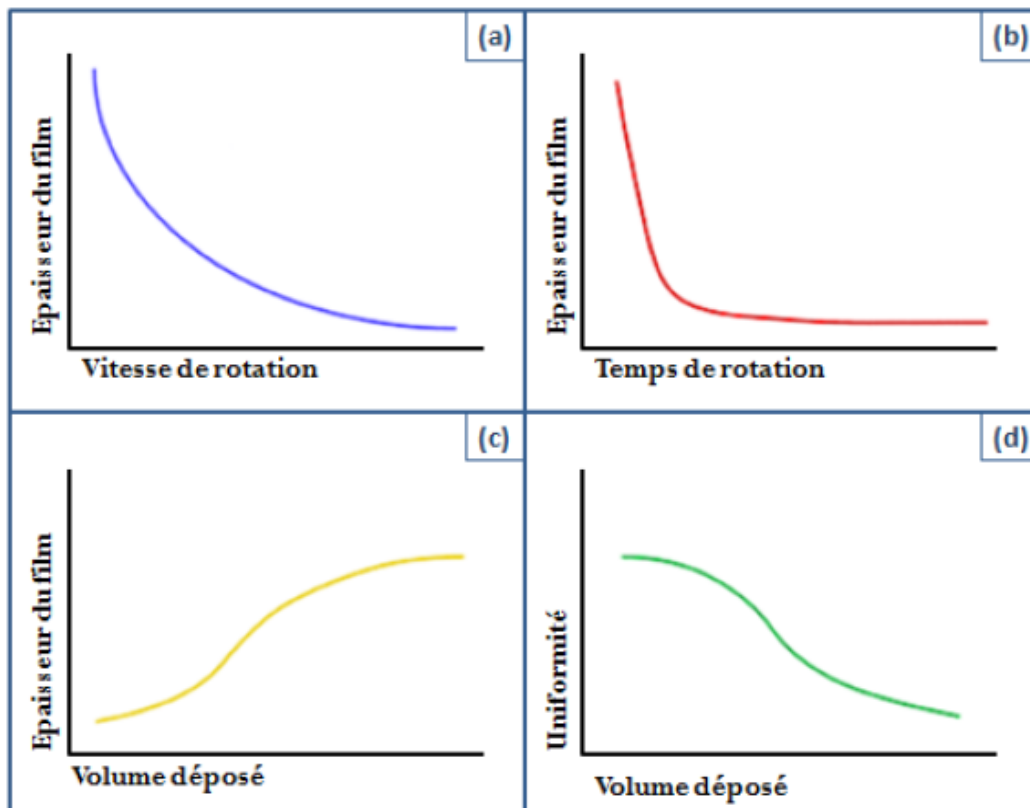
C'est la technique utilisée lors de la préparation de nos échantillons. Cette méthode de dépôt par centrifugation (Spin-coating) est utilisée depuis plusieurs dizaines d'années pour la préparation des films minces. Le procédé consiste à déposer une petite « goutte » du sol au centre d'un substrat, puis de faire tourner le substrat à grande vitesse (typiquement de l'ordre de 3000 tours par minute). Le liquide est expulsé de la surface du substrat en raison du mouvement de rotation et une couche assez mince tourne avec le substrat. En continuant la rotation à une vitesse constante, l'épaisseur du film se réduit et devient plus uniforme. En outre de la concentration de la solution, la combinaison « vitesse et temps de rotation » sélectionnée va généralement définir l'épaisseur du film final. Le dépôt par Spin-coating est représenté schématiquement dans la [figure I.7 \[16\]](#).



**Figure I.7:** Principe de dépôt par Spin – Coating [16].

Principalement, trois paramètres sont contrôlés dans l'utilisation de la tournette (spin-coater): l'accélération de la tournette jusqu'à la vitesse de rotation voulue, la vitesse de rotation du spin et le temps de rotation. Ces paramètres jouent un rôle clé sur l'épaisseur du film obtenu [17].

Les graphes représentés sur la [figure I.8](#) présentent les tendances générales pour les différents paramètres de dépôt et leur influence sur l'épaisseur du film. Pour la plupart des matériaux l'épaisseur du film final sera inversement proportionnelle à la vitesse et au temps de rotation ([figure I.8 -a](#) et [b](#)). L'épaisseur finale est aussi proportionnelle au volume déposé ([figure I.8-c](#)), l'uniformité du film est dépendante aussi de ce volume; cette épaisseur est uniforme si le volume déposé n'est pas trop élevé ([figure I.8 -d](#)) [16].



**Figure I.8:** Variation de l'épaisseur du film en fonction des paramètres de dépôts [16].

### I. 2. 1. 8. Traitement thermique

Les études menées sur le traitement thermique ont montré qu'il améliorerait considérablement la microstructure et la cristallisation, ainsi que les propriétés physicochimiques des couches minces, alors l'étape du dépôt et de la formation des gels est suivie par deux autres opérations: le séchage et le recuit [18].

#### a) Séchage

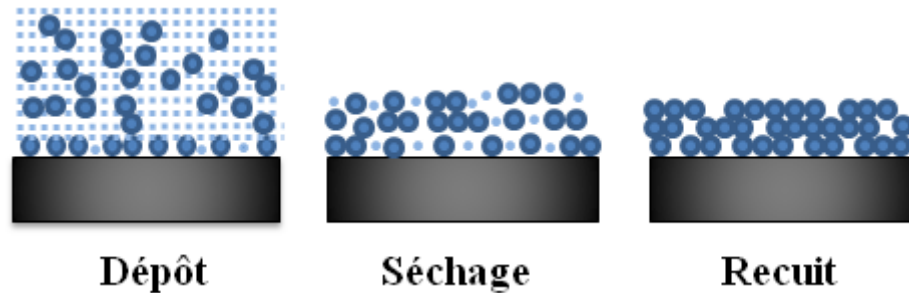
Lors du dépôt sur un substrat par dip-coating, l'évaporation du solvant est un aspect important. En effet, juste après le dépôt et avant le traitement thermique, une grande partie du solvant s'est évaporée. L'étape de séchage des films minces est en général beaucoup plus courte que pour les matériaux massifs. Le séchage utilisé pour l'ensemble film/substrat est de 15 min à 100 °C. Le séchage correspond à l'évaporation des solvants les plus volatils contenus dans les pores [19].

#### b) Le recuit

Cette phase est primordiale dans la formation du matériau. Le recuit a deux fonctions principales [07]:

- ✓ L'élimination des espèces organiques présentes dans la solution de départ (groupements organiques de type Alkyles (-OR-)),
- ✓ La cristallisation et densification du matériau. C'est uniquement après ce recuit que l'on peut obtenir le matériau désiré.

Les recuits sont généralement réalisés à des températures comprises entre 300°C et 700 °C.



**Figure I.9:** Influence du séchage et traitement thermique sur la porosité des couches minces [12].

### I. 2. 1. 9. Les avantages et les inconvénients du procédé Sol-Gel

#### a) Avantages du procédé Sol-Gel

Cette voie de synthèse est de plus en plus utilisée dans plusieurs domaines, et ce pour les avantages qu'elle offre par rapport aux autres voies [11]:

- ✓ Faible coût énergétique: les gels secs peuvent être vitrifiés ou frittés à une plus basse température que celle utilisée dans l'industrie pour les matières premières conventionnelles,
- ✓ Mise en œuvre simplifiée: la viscosité des sols et des gels permet d'élaborer directement les matériaux sous des formes variées: couches minces, fibres, poudres fines et matériaux massifs,
- ✓ Des matériaux sur mesure: le contrôle des réactions de condensation permet d'orienter la polymérisation et d'optimiser les caractéristiques du matériau en fonction de l'application envisagée,
- ✓ grande pureté et meilleure homogénéité du matériau,
- ✓ Dépôt de couches minces sur les deux faces du support en une seule opération.
- ✓ Réalisation de dépôts multi-composants en une seule opération.

### b) Limitations du procédé Sol-Gel

Il est à noter que le procédé *Sol-Gel* a également ses inconvénients par rapport aux autres méthodes, tels que [09, 11]:

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

## I. 3. Le dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>)

### I. 3. 1. Généralités

Le dioxyde de titane 'TiO<sub>2</sub>' est une molécule composée d'atomes d'oxygène et de titane de formule TiO<sub>2</sub>. C'est un semi-conducteur à large bande interdite (gap = 3,2 eV). Il a un indice de réfraction élevé et un fort coefficient de diffusion (96% de la lumière incidente est réfléchi dans le visible). Sa densité théorique, élevée pour un oxyde, est de 4,25 (mesurée entre 3,9 et 4,2). Il possède une température de fusion 1855°C. Le TiO<sub>2</sub> est chimiquement et biologiquement inerte [20].

C'est un matériau abondant sur terre sous forme d'ilménite (oxyde de titane et de fer) et de rutile. Le TiO<sub>2</sub> est obtenu par traitement du minerai ilménite par le procédé sulfate directement ou par le procédé au chlore (pour les minerais rutile), procédés assez simples. Ce matériau n'est pas cher [20].

### I. 3. 2. Propriétés des couches minces de TiO<sub>2</sub>

#### I. 3. 2. 1. Propriétés Structurales

Le dioxyde de titane se présente dans la nature sous quatre formes cristallines: le rutile, l'anatase, la brookite et plus rarement le TiO<sub>2</sub>(B) (monoclinique). En plus de ces polymorphes naturels, d'autres phases sont obtenues sous haute pression à partir de la forme rutile, comme le TiO<sub>2</sub>(II) qui est de structure plattnerite et le TiO<sub>2</sub>(H) de structure hollandite. Parmi toutes ces formes cristallines, les trois premières sont les plus courantes, surtout l'anatase et le rutile pour lesquelles de nombreux travaux [20].

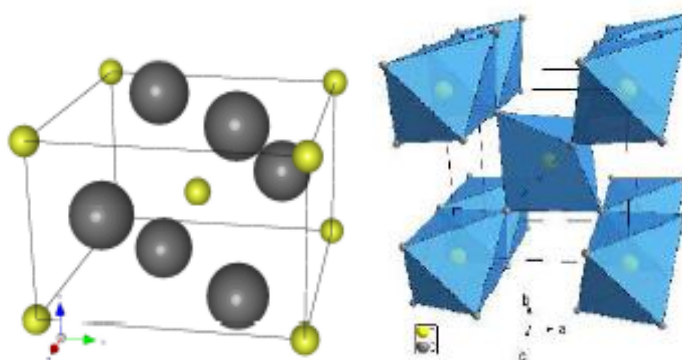


### a) Structure rutile

Le mot rutile dérive son nom du latin rutilus, qui veut dire rouge. Le rutile est la forme la plus stable du dioxyde de titane, et il est produit à haute température. Il est synthétisé et commercialisé depuis 1941. Il a un réseau tétraédrique de cations, des octaèdres d'oxygène entourent les cations. L'octaèdre  $\text{TiO}_6$  partage une arête commune le long de l'axe [001] et un sommet commun avec un autre octaèdre adjacent. Bien que le rutile soit un isolant, par l'ajout de petites quantités de  $\text{Ti}^{3+}$ , sa conductivité électrique peut être induite via des interactions cation-cation ou  $\text{Ti}^{3+}$  - anion -  $\text{Ti}^{4+}$ . La distance inter-ionique moyenne dans le rutile est de 1,959 Å pour la liaison Ti-O, et de 2,96 Å et 3,57 Å pour les liaisons Ti-Ti (figure I.10). Ses paramètres de maille sont :  $a = b = 2,959$  Å ;  $c = 4,549$  Å .Le rutile a une bande gap de 3,02 eV (411 nm). Cette phase présente des activités photovoltaïques et photo-catalytique intéressantes [21].

Cette structure possède les caractéristiques suivantes [19]:

- **La couleur:** est noire ou brun rougeâtre dans de grands cristaux épais ou jaune d'or ou jaune rouillé comme inclusions dans les cristaux minces,
- **Transparence:** transparents dans les cristaux plutôt minces autrement sombres,
- **L'indice de réfraction:** l'indice de réfraction est élevé (2,75) lui donne une étincelle plus grande que le diamant (2,42).



**Figure I.10:** Structure de la phase rutile du  $\text{TiO}_2$  [23].

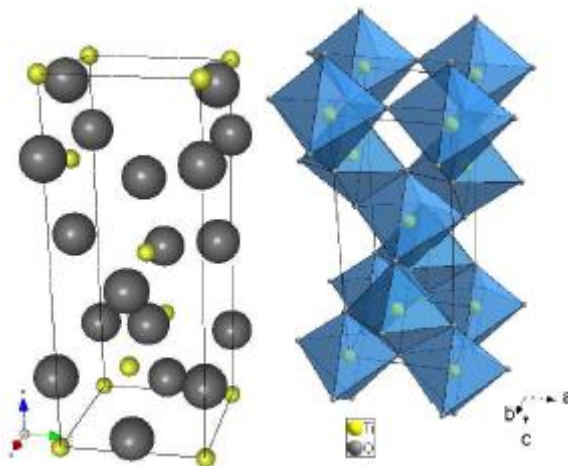
### b) Structure anatase

Le rutile et la brookite aussi bien que l'anatase ont la même chimie, mais ils ont des structures différentes. A températures élevées, aux environs de 800°C, l'anatase se transformera en rutile. L'anatase partage plusieurs propriétés avec le rutile telles que la dureté et la densité [21].

L'anatase a une structure tétraédrique allongée, avec des octaèdres d'oxygène irréguliers ; mais les distances Ti-O (1,917Å de moyenne) sont sensiblement égales à celles du rutile. Ses paramètres de maille sont :  $a=b=3,785 \text{ \AA}$ ;  $c=9,514 \text{ \AA}$  (figure I.11). L'anatase partage plusieurs propriétés avec le rutile, en particulier la dureté et la densité. Cette structure est formée à des températures plus basses que celles de la formation du rutile. La structure anatase disparaît totalement à une température supérieure à  $700^\circ\text{C}$  suite à une transformation irréversible anatase-rutile. L'anatase a une bande gap de 3,23 eV (384 nm) [24].

Cette structure possède les caractéristiques suivantes [22]:

- **La couleur:** est brune au noir, également jaune et bleu,
- **Transparence:** les cristaux sont sombres,
- **L'indice de réfraction:** l'indice de réfraction est élevé (2,57) lui donne une étincelle plus grande que diamant (2,42).



**Figure I.11:** Structure de la phase anatase du  $\text{TiO}_2$  [23].

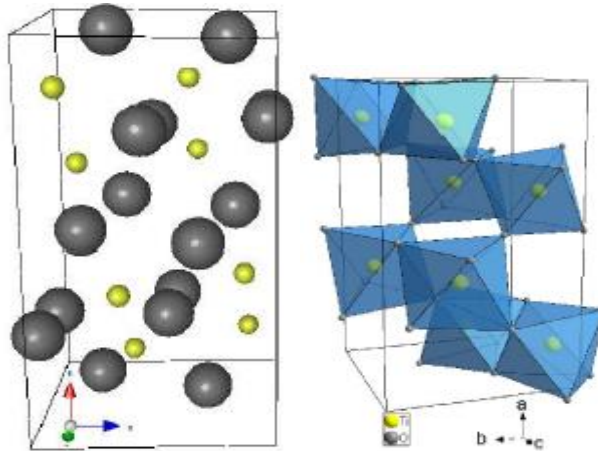
### c) Structure Brookite

La troisième forme cristalline du  $\text{TiO}_2$  est la brookite qui est métastable et est de structure orthorhombique (figure I.12). Ses paramètres de maille sont :  $a = 9,182 \text{ \AA}$ ;  $b = 5,456 \text{ \AA}$ ;  $c = 5,143 \text{ \AA}$ . La brookite a une structure plus complexe, bien que les distances Ti-O soient similaires aux autres structures [24].

Elle se forme à des températures plus basses que celles du rutile. A températures élevées, environ  $800^\circ\text{C}$ , la brookite se transforme en rutile. La brookite partage presque les mêmes propriétés que le rutile: la couleur, la dureté et la densité. Cette phase a été peu étudiée. De plus, à l'heure actuelle cette phase présente peu d'intérêt aux yeux de la communauté scientifique [21].

Cette structure possède les caractéristiques suivantes [22]:

- **La couleur:** est brun foncé au noir verdâtre,
- **Transparence:** les cristaux sont sombres.



**Figure I.12:** Structure de la phase brookite du  $\text{TiO}_2$  [23].

Plusieurs études ont été consacrées au dopage et à leur influence sur les propriétés structurales des couches minces d'oxyde de titane obtenues par différentes méthodes. La modulation de ces propriétés ne dépend pas seulement du type de dopant, mais aussi de sa concentration, de sa distribution dans le réseau de  $\text{TiO}_2$ , de la technique et des conditions de préparation. Les couches minces de  $\text{TiO}_2$  ne sont pas seulement modifiées du point de vue chimique, mais chaque dopage est accompagné par des changements de structure et de morphologie importants, comme la transformation de la structure anatase à la structure rutile, ou la transformation de la structure brookite à la structure rutile et l'apparition des nouvelles phases [25].

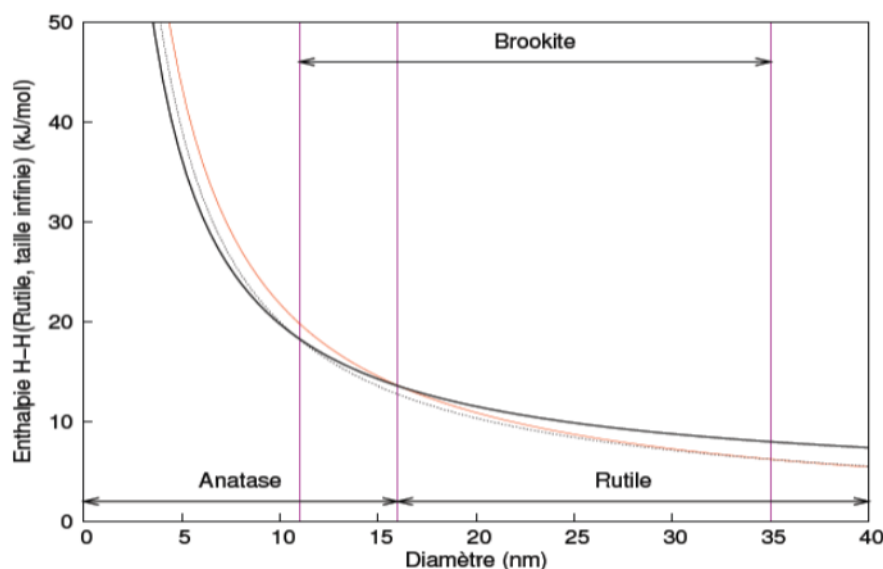
#### **d) Stabilité thermodynamique des phases cristallines**

Du point de vue thermodynamique, le rutile est la forme la plus stable de dioxyde de titane. La stabilité respective des deux phases rutile et anatase peut s'inverser quand les cristaux sont de taille nanométrique. *Zhu et al.*, ont identifié les domaines de stabilité des trois variétés anatase, rutile et brookite élaborées par *Sol-Gel*, en fonction de la taille des cristallites:

- L'anatase est stable pour une taille inférieure à 4,9 nm,
- La brookite pour une taille comprise entre 4,9 et 30 nm,
- Le rutile pour une taille supérieure à 30 nm.

*Zhang et al.*, ont montré que l'anatase est plus stable que le rutile quand la taille des grains est inférieure à 14 nm. Dans les travaux effectués par *Sarantopolos*, la taille critique de

la transition Anatase-rutile est de 16 nm alors que la taille critique de transition de phase calculée à partir de données thermodynamiques est de 14 nm. Les deux approches conduisent à des tailles critiques de transition très proches. *Banfield et al.*, ont montré que pour des nanocristaux de taille inférieure à 11 nm, la phase anatase est stable. Entre 11 et 35 nm, la phase stable est la brookite et pour des tailles supérieures à 35 nm, le rutile est stabilisé (figure I. 13) [26].



**Figure I.13:** Evolution de l'enthalpie de l'anatase (trait gras), du rutile (trait fin) et de la brookite (pointillés) 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 [26].

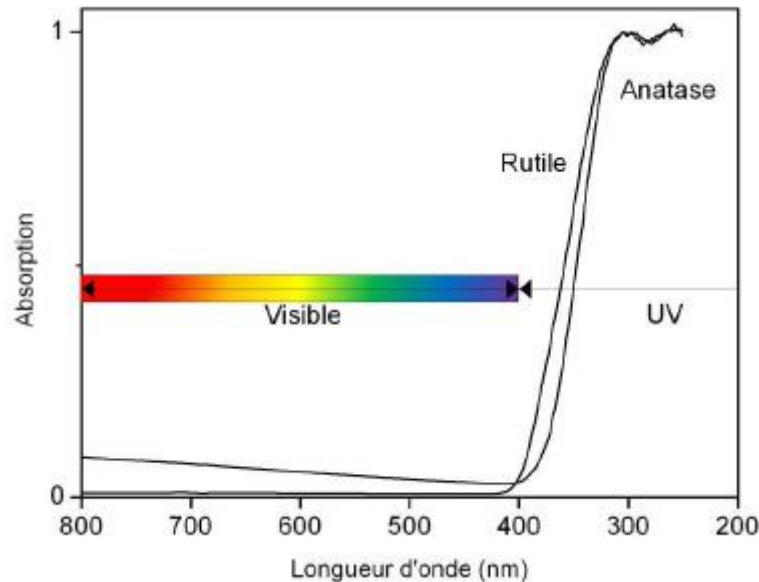
### I. 3. 2. 2. Propriétés Optiques

Le TiO<sub>2</sub> est donc un matériau semi-conducteur avec une large bande interdite (band-gap). Les gaps optiques du rutile, de l'anatase et de la brookite ont pour valeur 3,02 eV (411 nm), 3,23 eV (384 nm) et 3,10 eV (400 nm), respectivement. Ces valeurs de gap donnent lieu à des transitions correspondant à des photons se situant dans le domaine de l'ultraviolet (figure I.14). Plusieurs études dans la littérature ont estimé les propriétés optiques du TiO<sub>2</sub> en adoptant des transitions directe ou indirecte de l'énergie du gap optique. *Yanfeng Gao et al.*, ont obtenu des valeurs de l'énergie du gap optique de 3,23 pour une transition indirecte et de 3,63 eV pour une transition directe [10].

Les bonnes propriétés optiques du dioxyde de titane TiO<sub>2</sub> sont dues, d'une part à sa transparence dans le visible, et d'autre part son indice optique élevé [27], parmi les trois phases cristallines stables, c'est le rutile qui possède le plus grand indice. Ceci combiné à un coefficient

de diffusion de la lumière visible élevé, font de la phase rutile un pigment blanc de choix pour l'industrie (peintures, colorant alimentaire ou pharmaceutique...) [28].

Le  $\text{TiO}_2$  présente pour le spectre de la lumière visible un coefficient de diffusion élevé, 96% de la lumière est réfléchi, ce qui donne à l'œil humain l'impression de couleur blanche [11].



**Figure I.14:** Absorption du dioxyde de titane dans le domaine des UV [10].

La plupart des techniques d'élaboration des couches minces ont été utilisées pour préparer des films de  $\text{TiO}_2$  de qualité supérieur pour des applications optiques : Sol-Gel (spin-coating,...), évaporation sous faisceau d'électron, pulvérisation cathodique, CVD (PECVD, LPCVD,...),... Les points communs des films élaborés pour les applications optiques est leur haute densité et leur faible cristallinité. Ces films peuvent être obtenus à basses températures, ils sont transparents dans un large domaine de longueur d'ondes et ne présentent pas de pertes optiques [11].

### I. 3. 2. 2. 1. Porosité des couches minces de $\text{TiO}_2$

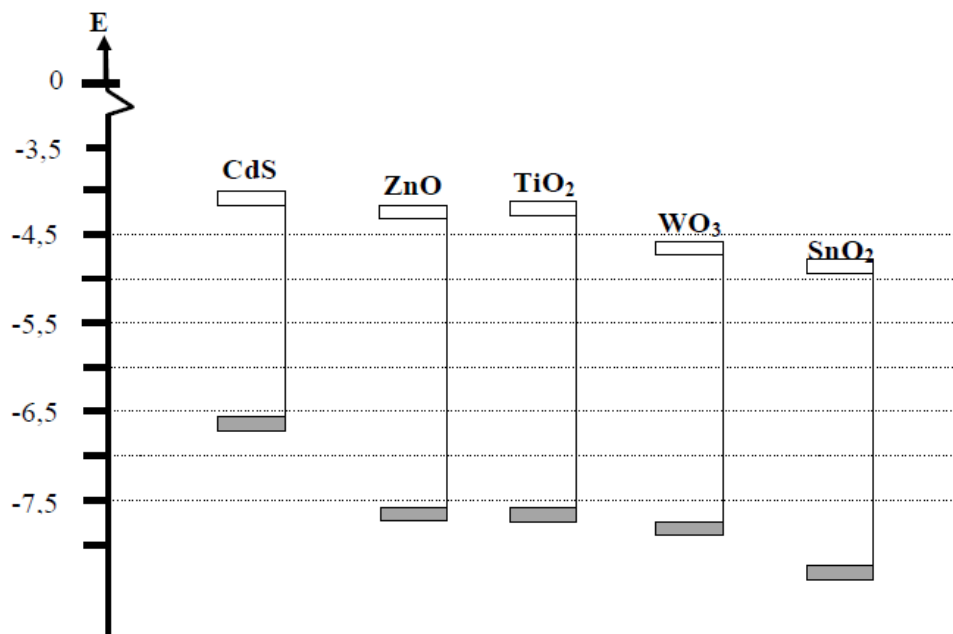
La diminution de la porosité avec la température de recuit, a été confirmée par les travaux de *Negishi* et *Takeuchi*, en utilisant le polyéthylène glycol comme catalyseur, ils ont constaté que la température du traitement thermique contrôle également la taille des pores ainsi que la taille des cristaux de  $\text{TiO}_2$  [11].

*Kim* et *al.*, ont montré que la taille des pores de  $\text{TiO}_2$  diminue avec l'augmentation de la température de recuit. Ils attribuent ce phénomène à la transition de phase de l'anatase vers

le rutile. Comme la surface du  $\text{TiO}_2$  présente des propriétés de photocatalyse en présence d'ultraviolets. Cette dernière est très intéressante pour des applications industrielles: piles solaires, miroirs antibuée, autonettoyants, purification de l'eau [11].

### I. 3. 2. 3. Propriétés électroniques

Le  $\text{TiO}_2$  peut être considéré soit comme un semi-conducteur de type n à large bande interdite, soit comme un oxyde à band gap étroit. Il possède une bande interdite légèrement supérieure à 3eV. Dans son état stœchiométrique, les états occupés dérivent principalement des atomes d'oxygène; les états libres dérivent des atomes de Ti. Une fois réduit, le matériau contient des lacunes d'oxygène [29].

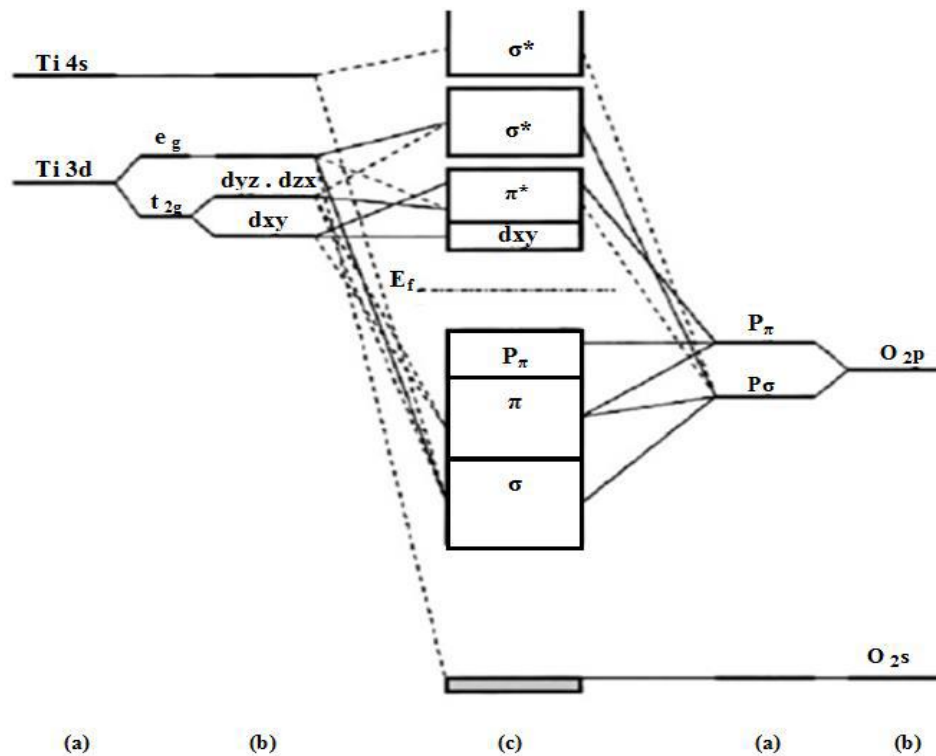


**Figure I.15:** Position des bandes de valence et de conduction de quelques Semi-conducteurs [29].

#### I. 3. 2. 3. 1. Structure électronique

Les distinctions entre les mailles cristallines des trois polymorphes du  $\text{TiO}_2$  conduisent à des structures électroniques différentes. On peut considérer les états électroniques des motifs  $\text{TiO}_6$  comme des états atomiques du titane modifiés par un champ cristallin d'oxygène spécifique selon la différence de distorsion de l'octaèdre de base  $\text{TiO}_6$ . Ainsi, les structures de bandes s'en trouvent modifiées à leur tour. Les niveaux énergétiques du haut de la bande de valence sont principalement constitués des orbitales  $2p$  des atomes d'oxygène (d'où la notation  $p\pi$ ), tandis que le bas de sa bande de conduction est formé en grande partie par les

orbitales 3d des atomes de titane (d'où la notation  $d$ ). La figure I.16 présente en détails les interactions formant les différentes orbitales moléculaires dans l'anatase. Les traits en pointillés représentent des contributions faibles et les traits pleins les fortes contributions [10].



**Figure I.16:** Structure électronique schématique de  $\text{TiO}_2$  anatase, (a) niveaux atomiques, (b) éclatements des niveaux sous l'effet du champ cristallin, (c) niveaux d'interactions [10].

### I. 3. 2. 3. 2. Types de défauts et leurs mobilités

Comme tout cristal, le  $\text{TiO}_2$  peut être pollué par des impuretés, principalement du calcium. Ce dernier perturbe la reconstruction des surfaces terminales et crée des points d'attaches pour les marches atomiques. Cependant ce sont les défauts intrinsèques du  $\text{TiO}_2$  qui est les plus intéressants pour comprendre ses propriétés. Ils se retrouvent aussi bien en surface que dans le volume et sont généralement créés lors d'un chauffage à haute température du cristal ( $T > 850\text{K}$ ). On en rencontre de plusieurs types: lacunes d'oxygène, atomes de titane interstitiels, défauts linéaires ou même plans de cisaillement.

Les lacunes d'oxygène perturbent fortement les propriétés électroniques. En diminuant le band gap, elles donnent au cristal une couleur bleutée, dont l'intensité dépend de leur

concentration dans le bulk. On observe que les atomes, tant (i) d'oxygène que (ii) de titane, peuvent se déplacer dans les olide et à sa surface [30]:

**(i) Atomes d'oxygène:** lorsqu'un atome est voisin immédiat d'une lacune d'oxygène, il peut se déplacer sur ce site libre. A son tour, un nouvel atome peut agir de même, et ainsi de suite. La mobilité des atomes d'oxygène peut donc être vue comme une migration des lacunes [30].

**(ii) Atomes de titane:** dans le cas de la structure cristallographique rutile, les atomes de titane ont été observés migrant préférentiellement selon la direction sous la forme de Ti interstitiels. Autant qu'il est possible de réduire le cristal, il est envisageable, dans une certaine mesure, de le "réparer", c'est-à-dire de le réoxyder afin de rétablir la stœchiométrie d'origine. Ceci se fait sous atmosphère d'oxygène à température moyenne. Cependant, si la concentration de défauts est trop importante, la structure du cristal devient tellement perturbée que ceci devient impossible [30].

### I. 3. 4. Le dopage du dioxyde de titane

Plusieurs études ont été consacrées au dopage et à son influence sur les propriétés structurales des couches minces des oxydes métalliques obtenues par différentes méthodes. La modulation de ces propriétés ne dépend pas seulement du type de dopant mais aussi de sa concentration [13].

Le dioxyde de titane peut être utilisé dans une forme pure ou dopée avec des métaux ou des oxydes métalliques. Il a été montré dans certains cas que le dopage donne lieu à une augmentation de sa photoactivité et améliore ses propriétés optiques, électriques et magnétiques. Les paramètres déterminants qui peuvent influencer sur les propriétés de  $\text{TiO}_2$  dopé sont: la méthode de synthèse, la concentration, la nature du dopant et le traitement thermique. Le dopage des couches minces de  $\text{TiO}_2$  est accompagné par des changements de structure et de morphologie importants, comme par exemple la transformation de la structure anatase à la structure rutile, la transformation de la structure brookite à la structure rutile et l'apparition de nouvelles phases [13].

#### I. 3. 4.1. Dopage cationique avec métaux de transition

Le dopage de l'oxyde de  $\text{TiO}_2$  avec des métaux de transition est l'une des plus importantes approches et plusieurs travaux ont été réalisés avec différents métaux: fer (III), zirconium, cérium, manganèse, chrome et cobalt, tungstène, argent. Plusieurs auteurs rapportent que ce type de dopage cationique diminue le seuil énergétique du  $\text{TiO}_2$  en réduisant



la largeur de sa bande interdite. Cependant, la majorité des travaux adhèrent au fait que ce dopage augmente la recombinaison des charges (électrons et trous) [31].

#### **I. 3. 4. 2. Dopage anionique avec les non métaux**

C'est à la fin des années 80 que le premier rapport sur le dopage anionique a été réalisé par *Sato et al.*, en utilisant l'azote. Il a fallu attendre les travaux d'*Asahi et al.*, en 2001 qui ont rapporté l'activité photocatalytique suite au dopage à l'azote. Cette étude a stimulé la recherche afin de produire une seconde génération de TiO<sub>2</sub>, qui soit à la fois active dans l'UV, et encore plus dans la région du visible. L'engouement des scientifiques pour ce challenge se traduit par le nombre de publications croissant sur ce type de dopage. Les études relatives à la photocatalyse hétérogène établissent que le dopage anionique est un prélude à une nouvelle génération de nanomatériaux photocatalytiques actifs sous le rayonnement visible. L'activité photocatalytique dans le visible a été rapportée dans plusieurs études portant sur le dopage anionique de TiO<sub>2</sub> par l'azote, le carbone, le soufre, le fluor et le chlore [13].

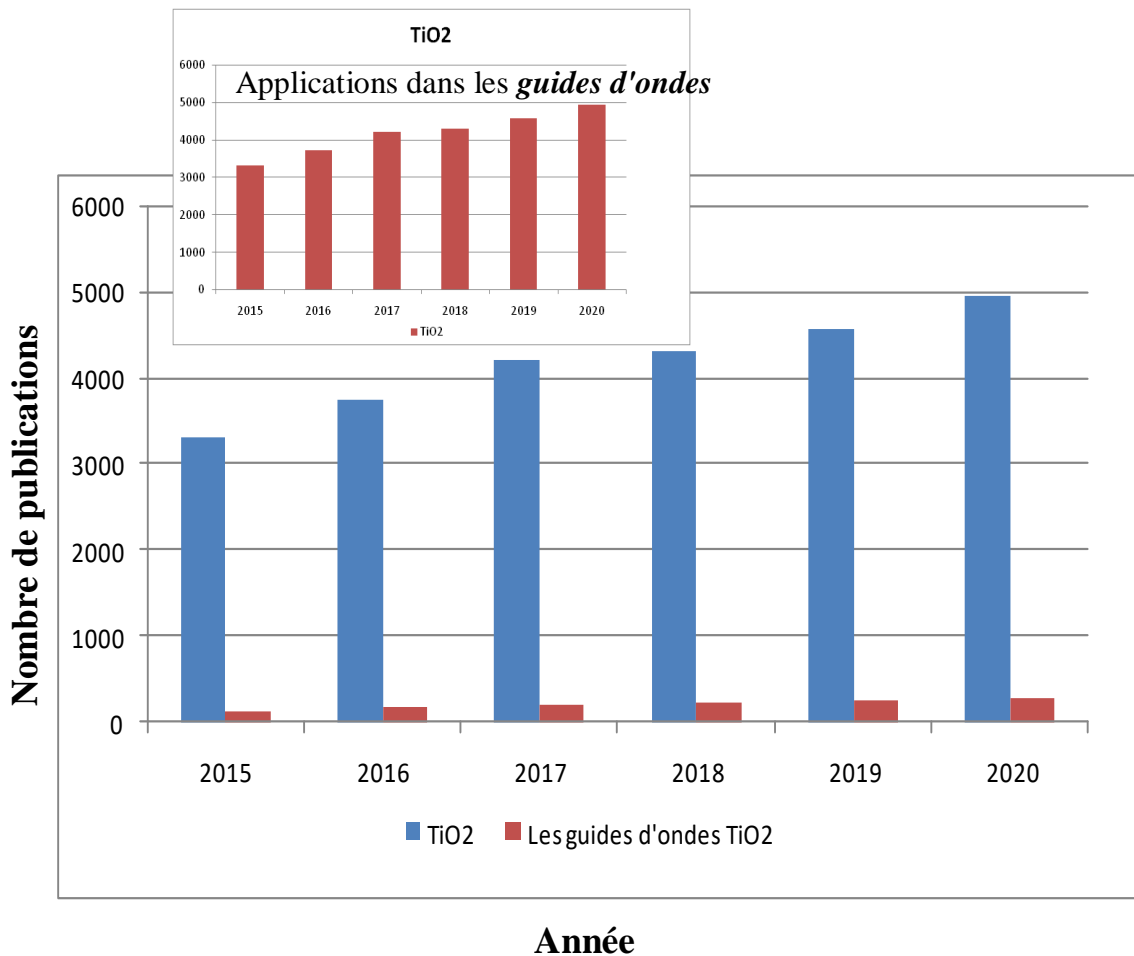
# Chapitre II

## Applications de $TiO_2$ et guidage optique



## II. 1. Les applications du dioxyde de titane

Comme tous les oxydes de métaux de transitions, le dioxyde de titane présente de nombreuses applications, tant dans le domaine de la catalyse qu'en électronique ou en optique. Etant facilement réductible, le dioxyde de titane occupe une place privilégiée parmi ces oxydes étudiés, cela se traduit par le nombre grandissant des publications liées à ce matériau, ainsi que ses applications dans les guides d'ondes, qui fait l'objet de nos travaux (figure II.1).

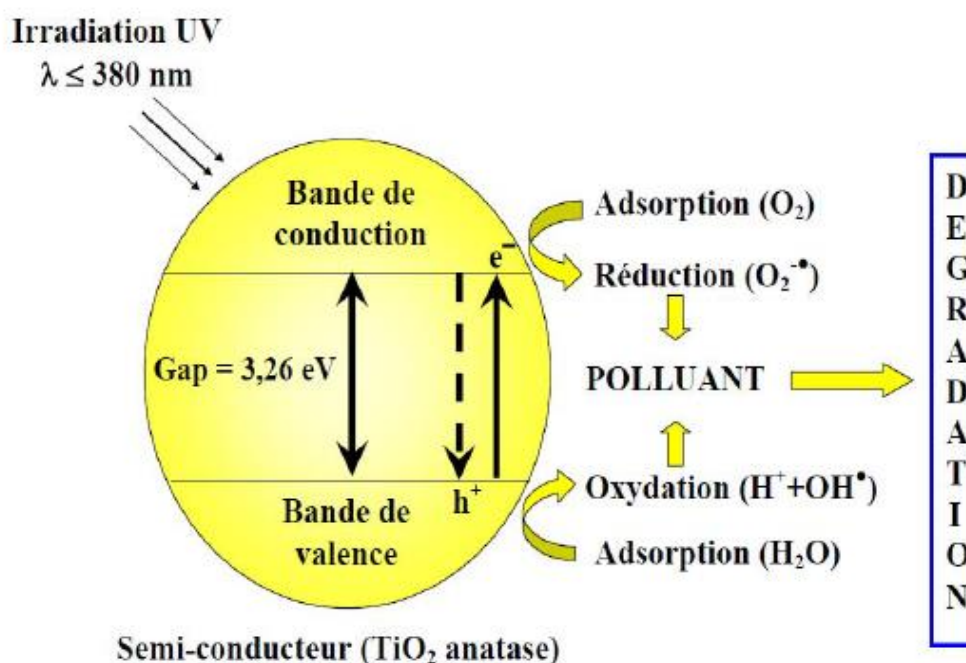


**Figure II.1:** Nombre de publications concernant le  $\text{TiO}_2$  et applications dans les *guides d'ondes* (source Science Direct).

### II. 1. 2. Photocatalyse

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 photoanode de  $\text{TiO}_2$  de structure anatase 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 dioxyde de titane et ont constaté que l'épaisseur des parois des nanotubes est un paramètre principal qui influence l'activité photocatalytique. La photocatalyse repose sur un processus électronique qui se produit à la surface du catalyseur ( $\text{TiO}_2$ ) (figure II.2). L'irradiation avec une énergie égale ou supérieure à la bande interdite du SC ( $\text{TiO}_2$ ) a pour effet le passage d'un électron de la BV à la BC et cet état excité se traduit par la création de deux espèces très réactives, un électron sur la BC et un trou sur la BV, Les trous réagissent avec l'eau et les polluants organiques adsorbés sur la surface de  $\text{TiO}_2$ , Les radicaux hydroxyles formés dans la réaction, participent également à la dégradation des polluants [32].



**Figure II.2:** Schéma du processus photocatalytique dans une particule de  $\text{TiO}_2$  anatase [13].

L'anatase et le rutile, sont connus pour leurs activités photocatalytiques. Cette activité est due aux propriétés électroniques des deux variétés. En effet, l'énergie de la bande interdite de l'anatase et du rutile et la position de la bande de valence permet la formation de trous énergétiques et une oxydation facile des espèces adsorbées [32].

### II. 1. 3. La photochimie

Le  $\text{TiO}_2$  sous forme pulvérulente est très utilisé en photocatalyse hétérogène car il est très stable, non toxique, efficace, peu coûteux et ne libère pas de métaux lourds, ce qui permet son utilisation à l'échelle industrielle. C'est, de plus, un excellent support pour les métaux du groupe VIII. Des catalyseurs à base de nickel et de fer déposés sur  $\text{TiO}_2$  sont employés

respectivement pour l'hydrogénation du monoxyde de carbone et la synthèse de l'ammoniac. Dans le domaine de la photochimie, le dioxyde de titane 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. Ces phénomènes sont basés sur la création de paires électron-trou lorsque les photons utilisés ont une énergie supérieure à la bande interdite de  $\text{TiO}_2$ , générant ainsi un système oxydo-réducteur [33].

#### **II. 1. 4. Les écrans solaires**

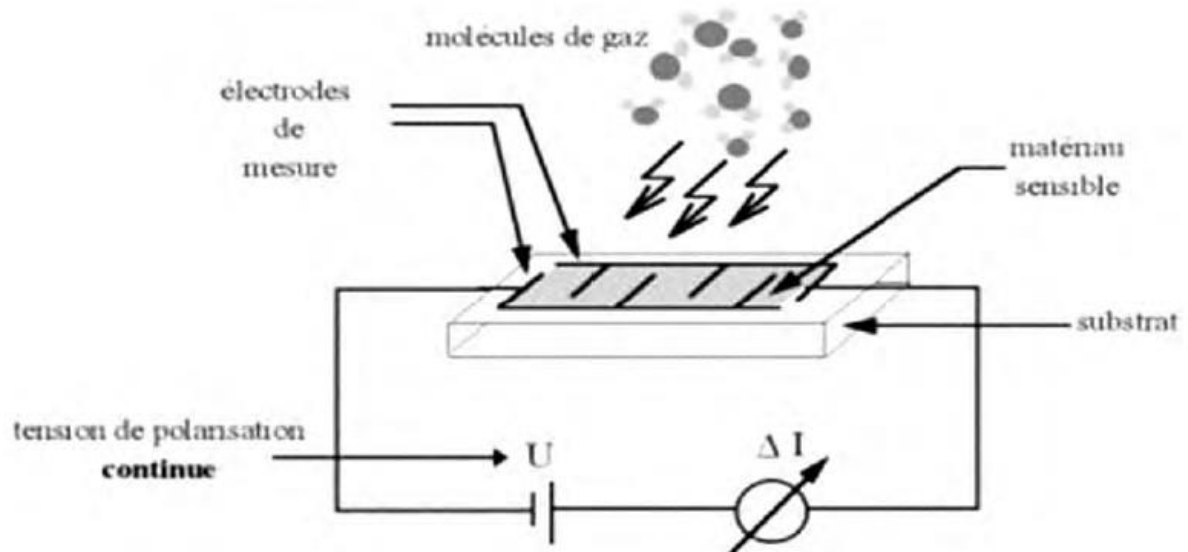
Le  $\text{TiO}_2$  est beaucoup utilisé dans l'industrie cosmétique comme pigment mais aussi comme écran solaire, du fait de son indice de réfraction et de ses propriétés d'absorption d'UV. Le  $\text{TiO}_2$  est, à l'heure actuelle, utilisé dans presque toutes les crèmes solaires, car les absorbeurs d'UV minéraux (à base de  $\text{TiO}_2$  ou d'oxyde de zinc) entraînent moins de problèmes de photo-allergie que les absorbeurs d'UV chimiques. De plus, le  $\text{TiO}_2$  nanométrique est plus intéressant que le  $\text{TiO}_2$  micrométrique pour les crèmes solaires car il laisse moins de traces sur la peau [11].

#### **II. 1. 5. Application dioxyde de titane comme capteur de gaz**

La détection de gaz est basée sur l'effet de l'interaction gaz-solide et plus particulièrement sur l'adsorption des molécules de gaz (adsorbat) par la surface de la couche (adsorbant), suite à cette interaction des réactions d'oxydoréduction se produisent à la surface du matériau et font varier la conductivité électrique du détecteur. Alors, on peut définir un capteur de gaz comme étant un composant dont au moins une de ses propriétés physiques (généralement la conductivité électrique) change quand il est soumis à un changement d'environnement gazeux. La détection de gaz est devenue un outil très important aussi bien dans l'industrie que dans la vie quotidienne. Les matériaux les plus utilisés comme détecteur sont les oxydes semi-conducteurs et principalement  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{WO}_3$  et  $\text{TiO}_2$ , ces derniers jouent un grand rôle dans cette filière étant donné leur réponse favorable aux gaz et également leur stabilité [12].

La **figure II.3** illustre un schéma du dispositif de détection. D'une manière générale, un capteur est composé d'un élément sensible qui constitue le cœur du capteur, sur lequel se passe la réaction avec l'espèce gazeuse et d'un dispositif permettant la conversion du résultat

de la réaction entre le gaz et l'élément sensible en un signal électrique ou optique facilement mesurable [12].



**Figure II.3:** Principe de fonctionnement d'un capteur de gaz [12].

### II. 1. 6. Les phénomènes de "super-hydrophilie"

Il existe un phénomène appelé "super-hydrophilie" qui a été mis en évidence sur le  $\text{TiO}_2$ . Lorsque l'angle de contact de  $\text{TiO}_2$  avec de l'eau devient proche de zéro, la surface du matériau ne retient plus de l'eau et on parle de "super-hydrophilie". Cependant, ces surfaces ne conservent pas ce caractère hydrophile très longtemps. Or, quand la surface de  $\text{TiO}_2$  est exposée à un rayonnement UV, l'angle de contact avec l'eau diminue graduellement. Après une exposition suffisamment longue à la lumière, la surface devient "super-hydrophile". Ce caractère particulier peut être obtenu pendant un ou deux jours. Ce type de photocatalyseur est le seul connu possédant une propriété super hydrophile semi permanente [13].

### II. 1. 7. Contacts ohmiques

Les films minces de  $\text{TiO}_2$  ont été utilisés pour la réalisation de contacts ohmiques dans les cellules solaires au silicium. La procédure est de déposer le film de  $\text{TiO}_2$  entre la couche d'aluminium et le silicium. Le film formé par l'alliage Titane/silicium ( $\text{Ti}_x\text{Si}_y$ ) sous l'effet du recuit thermique ( $850^\circ\text{C}$  pendant 5 – 30 min) réduit la résistivité électrique du contact à  $13 \times 10^{-5} \Omega\text{cm}$  [11].

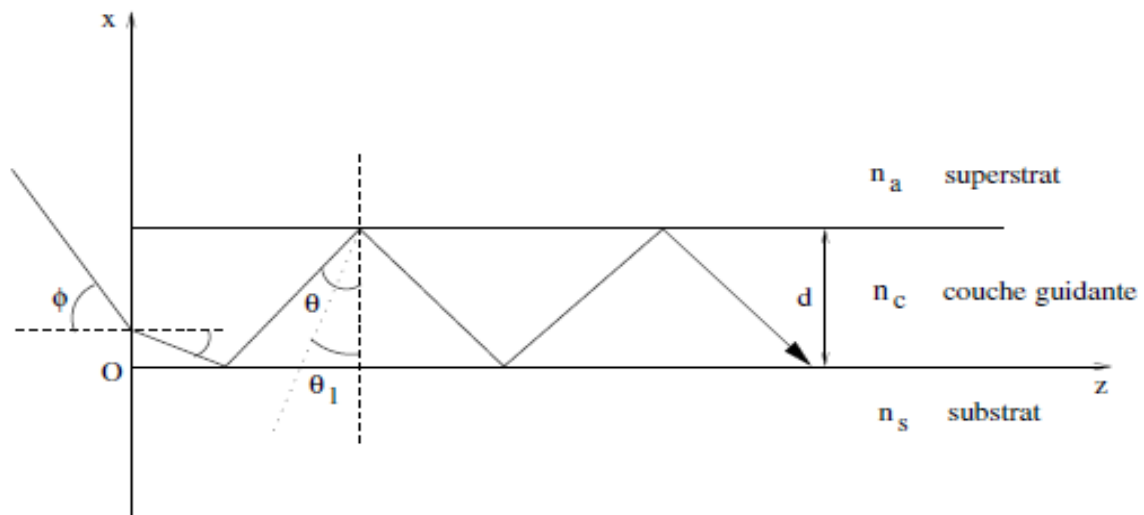
### II. 1. 8. Chauffage

Il est aussi utilisé pour la fabrication du titanate de baryum: céramique ayant les propriétés d'une thermistance (résistance à coefficient de température positif, CTP), utilisée comme élément chauffant de petits appareillages électroménagers: cafetières électriques, chauffe biberons, plaques chauffantes. Sa résistance augmentant avec la température, lorsque la température voulue est atteinte, la résistance est suffisante pour empêcher le passage du courant électrique et ainsi arrêter le chauffage, puis le réguler [11].

### II. 1. 9. Autres applications

Le  $\text{TiO}_2$  est également utilisé comme revêtements pour la protection contre la corrosion, en photovoltaïque avec le développement d'une nouvelle génération de pile solaire sensibilisée dite de type *Grätzel* et en matériaux photochromiques. Certaines variétés de  $\text{TiO}_2$  sont susceptibles de stocker des ions lithium au sein de leur structure. Cette propriété est notamment intéressante pour la réalisation d'accumulateurs [33].

Egalement, la fabrication de guides d'ondes actifs constitue l'un des plus grands champs d'application. Le fort confinement de la lumière dans les guides permet d'atteindre de fortes intensités lumineuses et d'accroître ainsi l'efficacité d'interaction entre les ions actifs et les photons [35].



**Figure 11.4:** Guide d'ondes plan à saut d'indice [35].

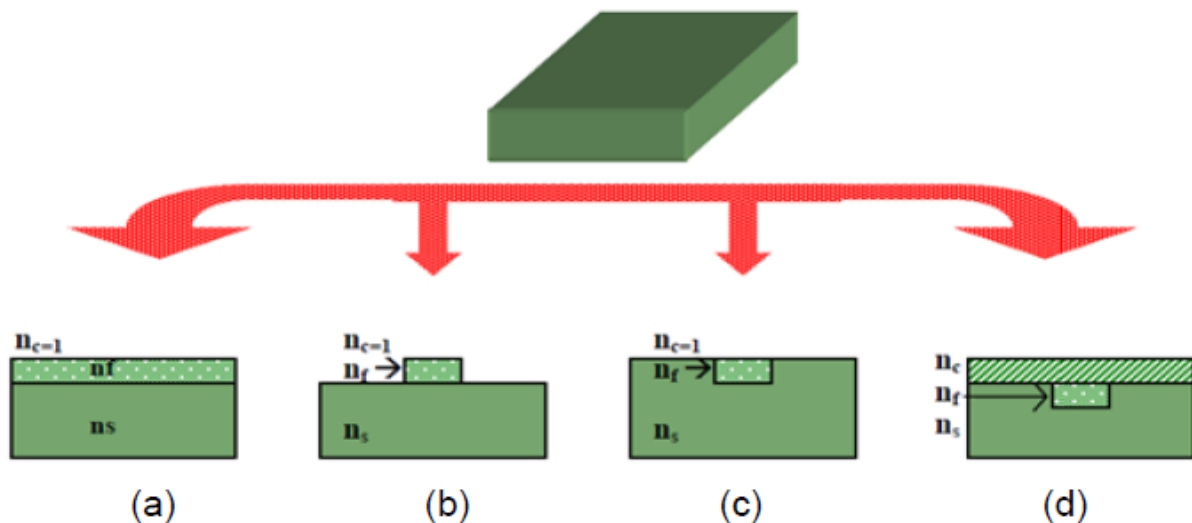
De plus, notre travail s'articule autour des guidages optique, nous allons donc discuter de leur côté théorique dans les paragraphes suivants plus en détail pour les comprendre.

## II. 2. Guidage optique

### II. 2. 1. Rappel théorique

Le guide d'onde optique est un des fondements du développement de l'optique intégrée dans ces divers domaines, comme la communication optique, le traitement du signal optique, ou l'informatique optique. Il s'applique dans des fonctions de couplage, de modulation, de multiplexage et d'amplification [10].

Généralement un guide d'onde optique est défini comme une structure à trois milieux (ou couches) d'indices de réfraction différents, permettant de confiner et de guider de la lumière dans une direction bien déterminée à l'intérieur du milieu central appelé couche guidante ou cœur. La propagation de la lumière dans la structure guidante est basée sur le principe de la réflexion totale aux interfaces entre les milieux et impose que les couches qui l'entourent soit moins réfringentes. Ces systèmes optiques peuvent être séparés en deux grandes familles: les fibres optiques à géométrie cylindrique et les guides d'onde planaires. Les couches minces que nous avons utilisées dans notre travail entrent dans la famille des guides d'onde planaires. De tels guides peuvent être plans, en relief, canal ou enterrés, et ils sont présentées schématiquement dans la figure II.5 [10].



**Figure II.5:** Différents types de guides d'ondes planaires : (a) plan, (b) en relief, (c) canal et (d) en terré [10].



II. 2. 2. Spectroscopie des lignes noires

II. 2. 2. 1. Introduction

Il existe différentes techniques de couplage qui permettent d’injecter la lumière dans une structure guidante telles que: le couplage par la tranche, par réseau, par sources secondaires et le couplage par prisme (figure II.6). Pour la caractérisation des propriétés optiques linéaires de nos guides d’ondes, nous avons utilisé la technique dite « spectroscopie *M-lines* » qui est basée sur le principe de couplage par prisme. C’est une méthode pratique est non destructive et permet de caractériser rapidement et précisément les guides plans. Elle a été largement discutée par Ulrich et Torge [36].

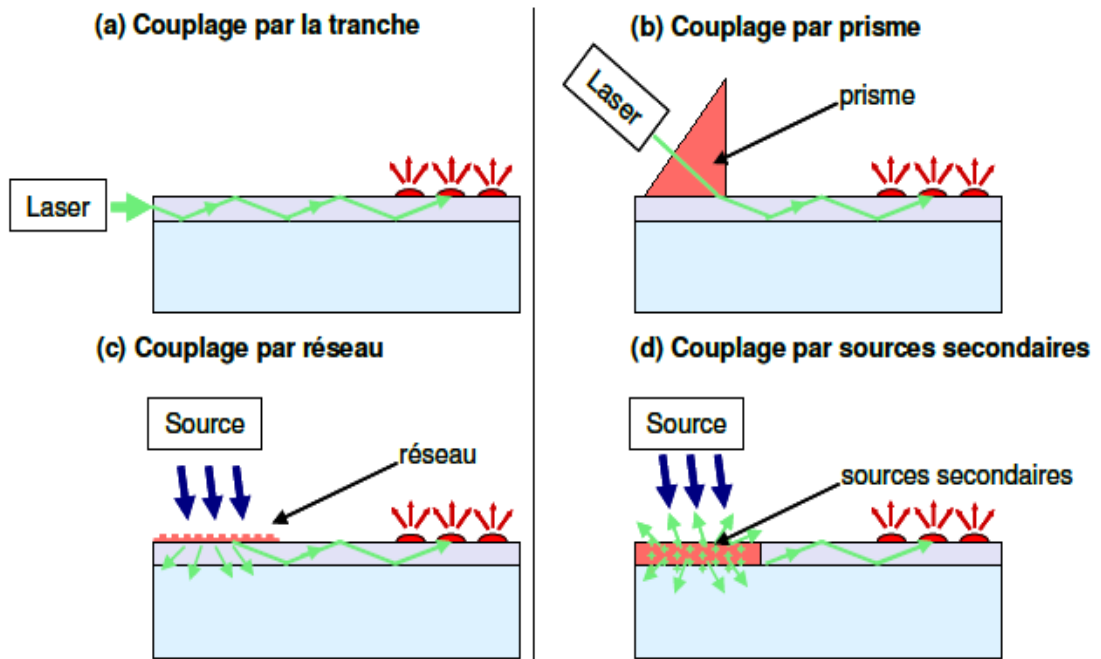


Figure II.6: Présentation des différents types de coupleurs [37].

II. 2. 2. 2. Définition du guide

On se place dans le cas d’un guide d’ondes plan à saut d’indice de réfraction. Le superstrat et le substrat ont des indices de réfraction inférieurs à celui de la couche guidante (figure II.7). On considère des ondes électromagnétiques se propageant suivant l’axe Oz dans la couche guidante.

Le champ électrique  $\vec{E}$  et l’excitation magnétique  $\vec{H}$  dans un guide d’ondes sont solutions des équations de Maxwell. Le diélectrique est supposé linéaire homogène et isotrope, il est non magnétique et ne possède pas de charges libres. Les équations de Maxwell s’écrivent alors sous la forme suivante [35].

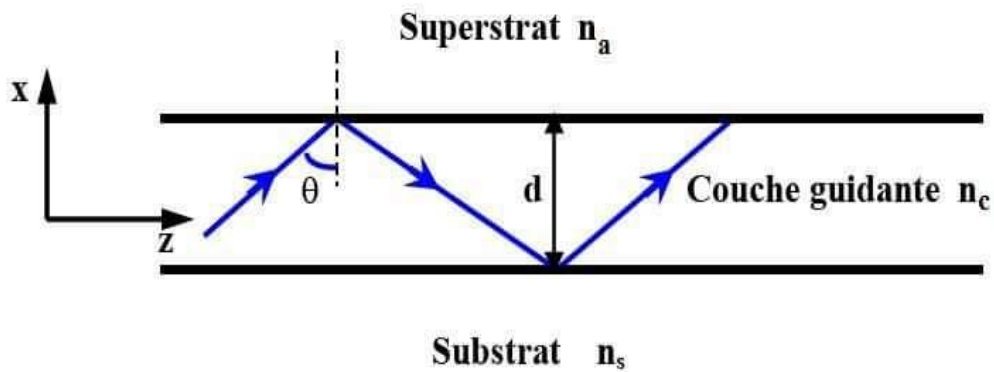
$$\text{div}\vec{D} = 0 \quad \text{avec} \quad \vec{D} = \epsilon\vec{E}, \dots \dots \dots \text{(II.1)}$$

$$\text{div} \vec{H} = 0 \quad \text{avec} \quad \vec{H} = \frac{\vec{B}}{\mu_0}, \dots\dots\dots (II.2)$$

$$\text{rot} \vec{E} = -\mu_0 \frac{\partial \vec{H}}{\partial t}, \dots\dots\dots (II.3)$$

$$\text{rot} \vec{H} = \varepsilon \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}, \dots\dots\dots (II.4)$$

avec  $\vec{E}$ : champ électrique (V/m) ;  $\vec{D}$ : déplacement électrique (C/m<sup>2</sup>) ;  $\vec{H}$ : vecteur champ magnétique (A/m) ;  $\vec{B}$ : induction magnétique (Tesla)



**Figure II.7:** Guide d'ondes plan à saut d'indice [10].

**II. 2. 2. 3. Propagation de la lumière dans un guide d'onde plan**

Le traitement de la propagation d'une onde électromagnétique dans un guide d'onde plan peut être effectué en utilisant deux approches :

- La première utilise les rayons optiques (l'optique géométrique);
- La seconde est basée sur les équations de Maxwell.

Ces deux approches permettent de déterminer l'équation de dispersion des modes guidés qui traduit une condition de résonance à l'intérieur de la couche guidante et apporte des informations sur les paramètres optogéométriques (indice et épaisseur) du guide d'onde. Toutefois seule la deuxième approche permet de déterminer les expressions des champs électromagnétiques associés aux modes guidés ainsi que leurs distributions dans le guide. Nous allons nous intéresser au développement de cette méthode [36].

**II. 2. 2. 4. Equation de dispersion**

Les solutions des équations de Maxwell peuvent être données sous forme d'une onde plane [36]:

$$\vec{E}(x, y, z) = \vec{E}_0 \exp i(\omega t - \vec{k}\vec{r}) = \vec{E}(x, y) \exp i(\omega t - \beta z), \dots\dots\dots (II.5)$$

$$\vec{E}(x, y, z) = \vec{H}_0 \exp i(\omega t - \vec{k}\vec{r}) = \vec{H}(x, y) \exp i(\omega t - \beta z), \dots \quad (\text{II.6})$$

où  $m\beta = k n \sin\theta = k N_{\text{eff}}$  est la constante de propagation dans le guide,  $N_{\text{eff}}$  l'indice effectif pour un mode donné  $m$  et  $k = \omega\sqrt{\epsilon_0\mu_0}$ , le module du vecteur d'onde dans le vide.

D'après la géométrie considérée, on distingue deux types de modes guidés : les modes *TE* (transverse électrique) où  $\vec{E}$  est parallèle à  $Oy$  et les modes *TM* (transverse magnétique) avec  $\vec{H}$  parallèle à  $Oy$ .

Les équations de Maxwell permettent d'écrire [36]:

$$\text{En mode TE : } \begin{cases} \frac{\partial^2 E_y}{\partial x^2} + (k^2 n^2 - \beta^2) E_y = 0 \\ H_x = -\frac{\beta}{\omega\mu_0} E_y \\ H_z = \frac{1}{i\omega\mu_0} \frac{\partial E_y}{\partial x} \end{cases}, \dots \quad (\text{II.7})$$

$$\text{En mode TM : } \begin{cases} \frac{\partial^2 H_y}{\partial x^2} + (k^2 n^2 - \beta^2) H_y = 0 \\ E_x = -\frac{\beta}{\omega\mu_0} H_y \\ E_z = \frac{1}{i\omega\mu_0} \frac{\partial H_y}{\partial x} \end{cases}, \dots \quad (\text{II.8})$$

Dans le cas d'un guide d'onde plan dont l'indice de réfraction est constant (cas du guide à saut d'indice), les équations (II.7) et (II.8) se simplifient et peuvent se mettre sous la forme de l'équation d'Helmholtz suivante [36]:

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + (k^2 n^2 - \beta^2) \varphi = 0, \dots \quad (\text{II.9})$$

avec:  $\varphi = E_y$  ou  $H_y$  selon la polarisation de l'onde électromagnétique.

Les solutions de cette équation de propagation dépendent du signe de  $(k^2 \cdot n^2 - \beta^2)$ :

$$\text{Si } n \geq \frac{\beta}{k} : \varphi(x) = A \exp(i\sqrt{k^2 n^2 - \beta^2} x) + B \exp(-i\sqrt{k^2 n^2 - \beta^2} x), \dots \quad (\text{II.10})$$

Cette solution correspond à une onde oscillante propagative

$$\text{et Si } n \leq \frac{\beta}{k} : \varphi(x) = C \exp(i\sqrt{\beta^2 - k^2 n^2} x) + D \exp(-i\sqrt{\beta^2 - k^2 n^2} x), \dots \quad (\text{II.11})$$

La solution (II.11) est une onde exponentielle évanescence

En appliquant l'équation (II.9) sur tout l'espace et en considérant la condition de guidage dans le milieu n ( $kn \geq \beta \geq kn_s \geq kn_a$ ), les amplitudes des champs électromagnétiques dans les trois milieux constituant du guide sont [36]:

**Solutions TE:**

Le champ  $E_y$  s'écrit:

$$E_y(x) = \begin{cases} C \exp(-qx) & 0 \leq x \leq \infty \\ A \cos(hx) + B \sin(hx) & -d \leq x \leq 0 \\ D \exp[p(x+d)] & -\infty \leq x \leq -d \end{cases} \dots\dots\dots (II.12)$$

Avec:

$$\left. \begin{aligned} q^2 &= \beta^2 - K^2 n_a^2 \\ h^2 &= k^2 n^2 - \beta^2 \\ p^2 &= \beta^2 - K^2 n_s^2 \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (II.13)$$

La détermination des constantes A, B, C et D se fait en considérant la continuité de la composante tangentielle du champ électromagnétique  $\vec{E}$  (c.-à-d. la continuité de  $E_y$  et de  $\frac{\partial E_y}{\partial x}$ ) aux interfaces entre les deux milieux (superstrat-guide ( $x = 0$ ) et guide-substrat ( $x = -d$ )). D'une part, cela permet de transformer le système d'équations précédent sous la forme suivante

$$E_y(x) = \begin{cases} C \exp(-qx) & 0 \leq x \leq \infty \\ C [\cos(hx) - (q/h) \sin(hx)] & -d \leq x \leq 0 \\ C [\cos(hd) + (q/h) \sin(hd)] \exp[p(x+d)] & -\infty \leq x \leq -d \end{cases} \dots\dots\dots (II.14)$$

À partir de ces équations on peut facilement obtenir les composantes du champ électromagnétique  $\vec{H}$ .

D'autre part, on peut également obtenir l'équation de dispersion de modes guidés suivantes:

$$dh = \arctan\left(\frac{q}{h}\right) + \arctan\left(\frac{p}{h}\right) + m\pi \quad m \text{ entier } \geq 0 \dots\dots\dots (II.15)$$

En remplaçant les quantités  $p$ ,  $q$  et  $h$  par leurs expressions, on trouve l'équation de dispersion des modes guidés TE:

$$\frac{2\pi}{\lambda} d \sqrt{n_c^2 - N_{eff}^2} = \arctan\left(\sqrt{\frac{N_{eff}^2 - n_a^2}{n_c^2 - N_{eff}^2}}\right) + \arctan\left(\sqrt{\frac{N_{eff}^2 - n_s^2}{n_c^2 - N_{eff}^2}}\right) + m\pi, \dots\dots\dots (II.16)$$

Où *m*: l'ordre du mode guidé ; *N<sub>eff</sub>*: l'indice effectif du mode guidé

**Solutions TM:**

D'une manière similaire au cas des modes *TE*, on trouve l'expression du champ  $\vec{H}$ :

$$H_y(x) = \begin{cases} -(h/q_1)C \exp(-qx) & 0 \leq x \leq \infty \\ C[-(h/q_1) \cos(hx) + \sin(hx)] & -d \leq x \leq 0 \\ -C[(h/q_1) \cos(hd) + \sin(hd)] \exp[p(x+d)] & -\infty \leq x \leq -d \end{cases}, \dots\dots\dots (II.17)$$

La continuité de  $\frac{1}{n^2} \frac{\partial H_y}{\partial x}$  (ou de *E<sub>z</sub>*) en *x* = 0 et *x* = -*d* permet d'obtenir l'équation suivante:

$$dh = \arctan\left(\frac{q_2}{h}\right) + \arctan\left(\frac{p_1}{h}\right) + m\pi, \dots\dots\dots (II.18)$$

Avec:  $p_1 = \frac{n^2}{n_s^2} p$  et  $q_1 = \frac{n^2}{n_a^2} q$

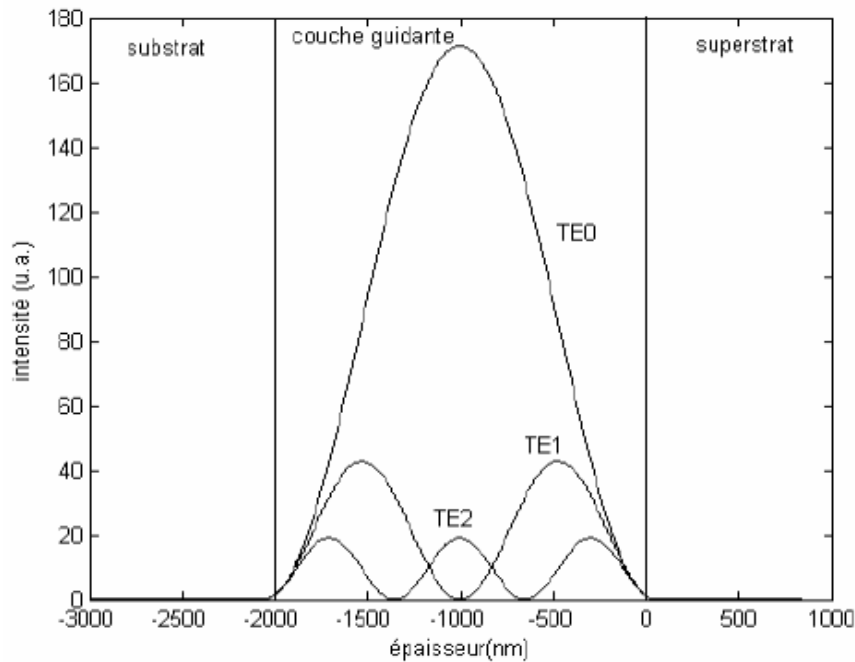
En remplaçant *p*, *q* et *h* par leurs expressions, on obtient l'équation de dispersion des modes *TM*:

$$\frac{2\pi}{\lambda} d \sqrt{n_c^2 - N_{eff}^2} = \arctan\left(\frac{n_c^2}{n_a^2} \sqrt{\frac{N_{eff}^2 - n_a^2}{n_c^2 - N_{eff}^2}}\right) + \frac{n_c^2}{n_s^2} \arctan\left(\sqrt{\frac{N_{eff}^2 - n_s^2}{n_c^2 - N_{eff}^2}}\right) + m\pi, \dots (II.19)$$

Ces deux équations de dispersion modales (en *TE* et en *TM*) montrent que la propagation dans le guide plan ne se fait que pour des valeurs discrètes de la constante de propagation  $\beta_m$ . Leur résolution se fait par un traitement numérique et permet de donner les valeurs des indices effectifs *N<sub>eff</sub>* pour les modes guidés. Le guide est dit monomode s'il n'admet qu'un seul mode guidé et multimode s'il en admet plusieurs. D'un point de vue pratique, pour un substrat donné, l'indice *N* effectif dépend seulement de l'épaisseur et de l'indice de réfraction du matériau. Ainsi, si un guide possède au moins deux modes, son indice de réfraction et son épaisseur peuvent être déterminés. Nous disposons maintenant des paramètres optogéométriques du guide ainsi que des amplitudes des champs électriques qui vont nous permettre de finaliser l'étude du guide en déterminant la distribution de l'énergie lumineuse [36].

Sur la figure II.8 on montre un exemple de la distribution transverse du champ électrique pour les trois premiers modes en polarisation *TE*. On remarque que la majeure partie de l'énergie est confinée dans la couche guidante, une faible partie se propage dans le

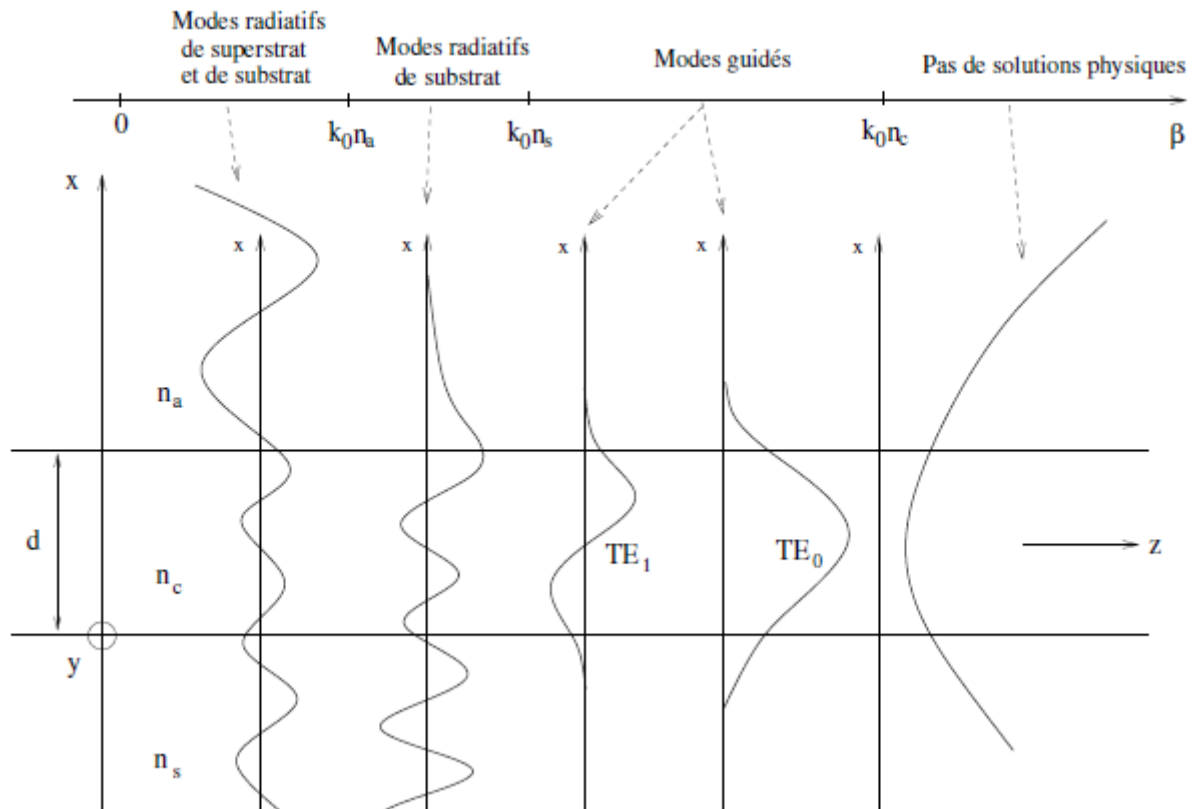
substrat et le superstrat. Il s'agit des contributions du champ évanescent présent dans les deux milieux adjacents à la couche guidante. On constate aussi que le mode d'ordre le plus faible (le mode  $TE_0$  dans cet exemple) montre un très bon confinement par rapport aux autres modes ( $TE_1$  et  $TE_2$ ). Le transport de l'énergie dans les guides d'onde est plus favorable avec l'utilisation des modes fondamentaux  $TE_0$  et  $TM_0$ . Pour cette raison, les guides d'ondes utilisés dans la pratique sont principalement monomodes [36].



**Figure II.8:** Densité d'énergie des trois premiers modes TE du guide d'ondes plan en fonction de l'épaisseur:  $n_s = 1.5$ ,  $n = 2.2$ ,  $n_a = 1$  et  $d = 2 \mu m$  [36].

### II. 2. 2. 5. Expression des champs dans les différents milieux

Les différentes solutions de l'équation d'ondes en champ électrique sont présentées sur la figure (II.9) en fonction des valeurs de la constante de propagation  $\beta$ . Ces solutions sont propagatives lorsque le terme  $(n^2 k_0^2 - \beta^2)$  est supérieur à zéro et elles sont de la forme d'une atténuation exponentielle dans le cas contraire, il s'agit alors d'un champ évanescent. Un mode guidé est caractérisé par une propagation dans la couche et par des champs évanescents dans le substrat et le superstrat. Les conditions d'existence d'un mode guidé sont donc  $\beta > n_s k_0$ ,  $\beta > n_a k_0$  et  $\beta < n_c k_0$ . Comme l'indice de réfraction du superstrat est inférieur à celui du substrat la condition de guidage optique s'écrit sous la forme [35]:  $k_0 n_c > \beta > k_0 n_s > k_0 n_a$



**Figure II.9:** Champ électrique pour différentes valeurs de la constante de propagation [35].

# Chapitre III

## *Elaboration des échantillons et techniques de caractérisation utilisées*





Dans ce chapitre nous décrirons dans un premier temps le protocole expérimental permettant l'élaboration des couches minces de dioxyde de titane non dopé et dopé en aluminium par la voie *Sol-Gel*. Nous présenterons ensuite les différentes techniques d'investigations que nous avons utilisées pour la caractérisation de ces couches minces.

### III. 1. Procédés de dépôt des couches minces de $\text{TiO}_2$

#### III. 1. 1. Nettoyage des substrats

La qualité du dépôt dépend de la propreté et de l'état du substrat. Son nettoyage est donc une étape très importante: il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière. Il faut aussi vérifier l'état de la surface du substrat, qui doit comporter aucunes rayures, ni défauts de planéité. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur le substrat, et à son uniformité (épaisseur constante).

Pour effectuer l'étude des couches minces, nous avons utilisé des substrats en verre. Il est indispensable de passer ce dernier au nettoyage car leur caractérisation est très sensible aux techniques de préparation de la surface.



**Figure III.1:** Substrat de verre utilisé dans cette étude.

Avant de nettoyer la surface des substrats, les lames de verre sont découpées avec un stylet diamant (figure III.1) afin d'obtenir des substrats homogènes ( $2.5 \times 2 \text{cm}^2$ ) puis nettoyées comme suit:

- Lavage dans un bain savonneux pendant 10 minutes;
- Rinçage à l'eau distillée et puis à l'acétone pendant 15 min;
- Rinçage à l'eau distillée;

- Lavage dans le méthanol à température ambiante pour éliminer les traces de graisses et d'impuretés collées à la surface du substrat ensuite ils sont nettoyés dans un bain d'eau distillée;
- Nettoyage et séchage à l'aide d'un séchoir et au papier optique.

### III. 1. 2. Dispositif de dépôt Centrifugation ou spin-coating

Le dispositif de centrifugation (spin-coating) pour déposer nos couches minces de  $\text{TiO}_2$ : Al obtenues par voie *Sol-Gel*, a été conçu et réalisé au niveau du Laboratoire de Physique Appliquée et Théorique à l'Université Larbi Tébessi – Tébessa. Une photographie du dispositif de centrifugation est donnée par la [figure \(III.2\)](#).



**Figure III.2:** Dispositif expérimental de *spin-coating* des couches utilisé au Laboratoire de physique appliquée et théorique, Université Larbi Tébessi - Tébessa.

### III. 1. 3 Elaboration des couches minces de TiO<sub>2</sub> dopé Al par voie Sol-Gel

Les couches minces de TiO<sub>2</sub> ont été préparées à partir des produits donnés dans le tableau ci-dessous (Tableau III.1).

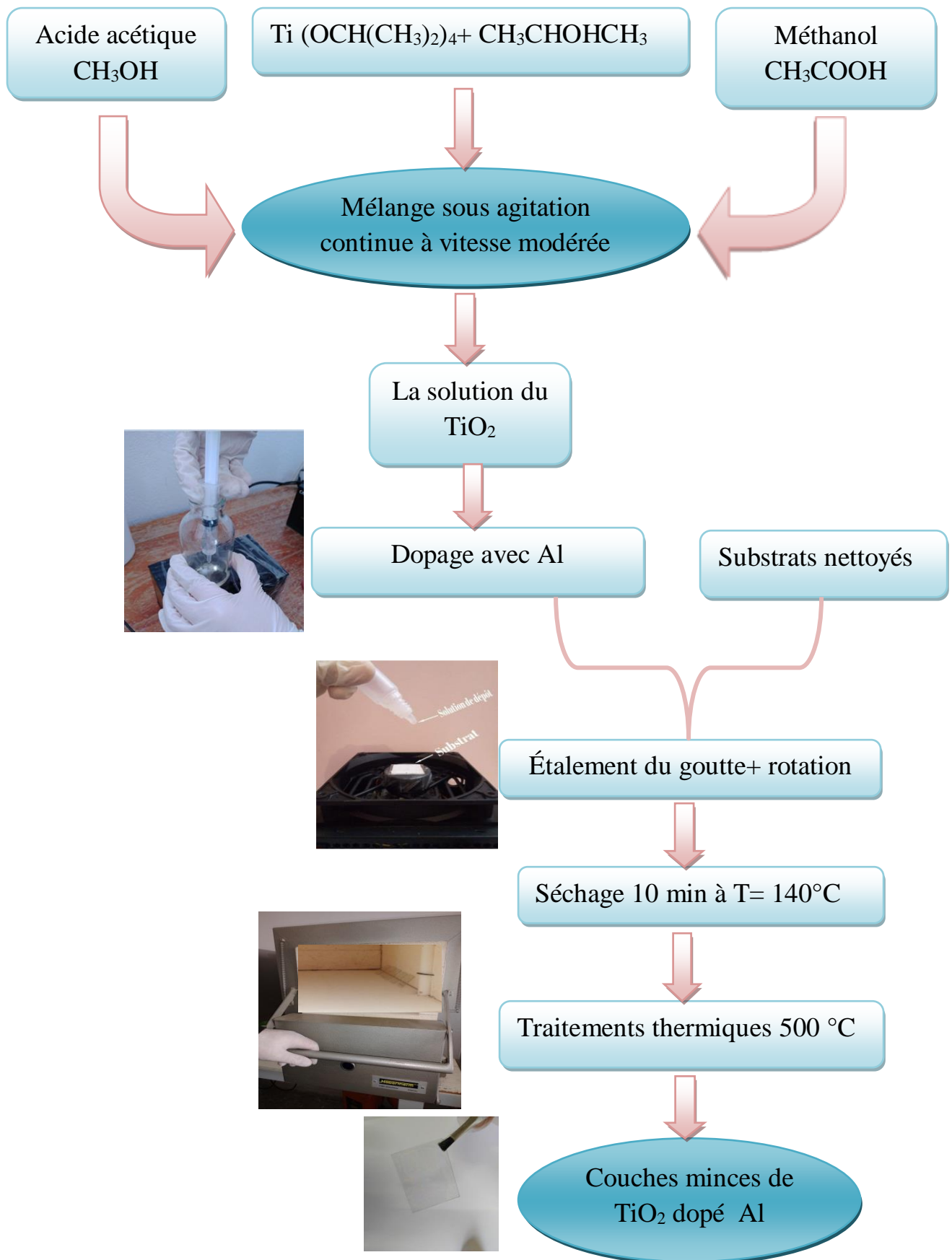
**Tableau III.1:** Produits utilisées dans ce travail expérimental

| Produit                          | Formule                     | Marque         | Pureté(%) |
|----------------------------------|-----------------------------|----------------|-----------|
| <i>Isopropoxyde de titane</i>    | $Ti(OCH(CH_3)_2)_4$         | <i>Aldrich</i> | 97+       |
| <i>Isopropanol</i>               | $Ti(OCH(CH_3)_2)_4$         | <i>prolabo</i> | 99,9      |
| <i>Acide acétique</i>            | $CH_3COOH$                  | <i>prolabo</i> | 99,5      |
| <i>Octadecahydrate aluminium</i> | $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ | <i>Aldrich</i> | 99,99     |
| <i>Méthanol</i>                  | $CH_3OH$                    | <i>prolabo</i> | 99        |

Des films minces de TiO<sub>2</sub>: Al ont été préparées (figure III.3) à partir du précurseur de l'isopropoxyde de titane  $Ti(OCH(CH_3)_2)_4$ , qui a été dilué en ajoutant de l'isopropanol ( $CH_3CHOHCH_3$ ) sous agitation magnétique. Le méthanol pur ( $CH_3OH$ ) a été ajouté pour rendre la solution moins visqueuse et de acide acétique:  $CH_3COOH$  comme catalyseur. Cette solution est transparente et légèrement visqueuse Le dopage est fait par le précurseur: octadecahydrate aluminium:  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$  qui est ajouté directement au méthanol.

Le pourcentage massique du dopant dans la solution est 3% et 7%. Les films minces de TiO<sub>2</sub>:Al sont déposés sur des substrats de verre par la technique spin coating comme on a vu dans le chapitre précédent, cette méthode consiste en l'étalement d'une goutte (quelques gouttes) versée au centre du substrat (verre), par force centrifuge. Grâce à cette force due à la rotation d'un « spineur » (ou tournette) avec vitesse de rotation de 3000 rot/min pendant 15 s, le sol tend à recouvrir uniformément toute la surface du substrat. Le liquide en excès est poussé vers l'extérieur du support.

Après le dépôt, chaque échantillon est séché à 140°C pour éliminer les résidus de dépôt. Pour améliorer la qualité cristalline, les films sont recuits à 500° C pendant 90 min.



**Figure III.3:** Différentes étapes de préparation des couches minces de TiO<sub>2</sub> non dopées et dopé Al.

## III. 2. Les techniques de caractérisation

### III. 2. 1. La spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie UV-Visible est une méthode d'analyse optique non destructive qui repose sur la transition d'un état fondamental vers un état excité d'un électron d'un atome ou d'une molécule par excitation par une onde électromagnétique. Le principe de spectrophotomètre consiste en une source constituée de deux lampes qui permettent un continuum d'émission sur toute la gamme de longueur d'onde UV-Visible [13].

Un monochromateur mobile permet de sélectionner des longueurs d'ondes et donc de faire un balayage de la gamme spectrale. Le faisceau de photons à la longueur d'onde sélectionnée est réfléchi par un miroir qui synchronise le mouvement du monochromateur, puis le faisceau traverse l'échantillon et la référence. Enfin, un amplificateur permet de comparer l'intensité transmise par rapport à l'intensité d'émission. A partir des spectres UV-Visible il est possible d'estimer l'épaisseur de la couche et les indices optiques et de déterminer le coefficient d'absorption, la valeur de la largeur de la bande interdite (le gap optique) ainsi que l'énergie d'*Urbach* [13].

Les courbes de transmission des couches minces étudiées sont obtenues à l'aide d'un spectrophotomètre enregistreur à double faisceau, UV-Vis de type *UV-3101 PC SHIMADZU*, dont le principe de fonctionnement est représenté par le schéma (figure III.4) piloté par ordinateur, il peut effectuer un balayage entre 300 nm et 900 nm. Le traitement des spectres s'effectue à l'aide du logiciel *UVPC* [13].

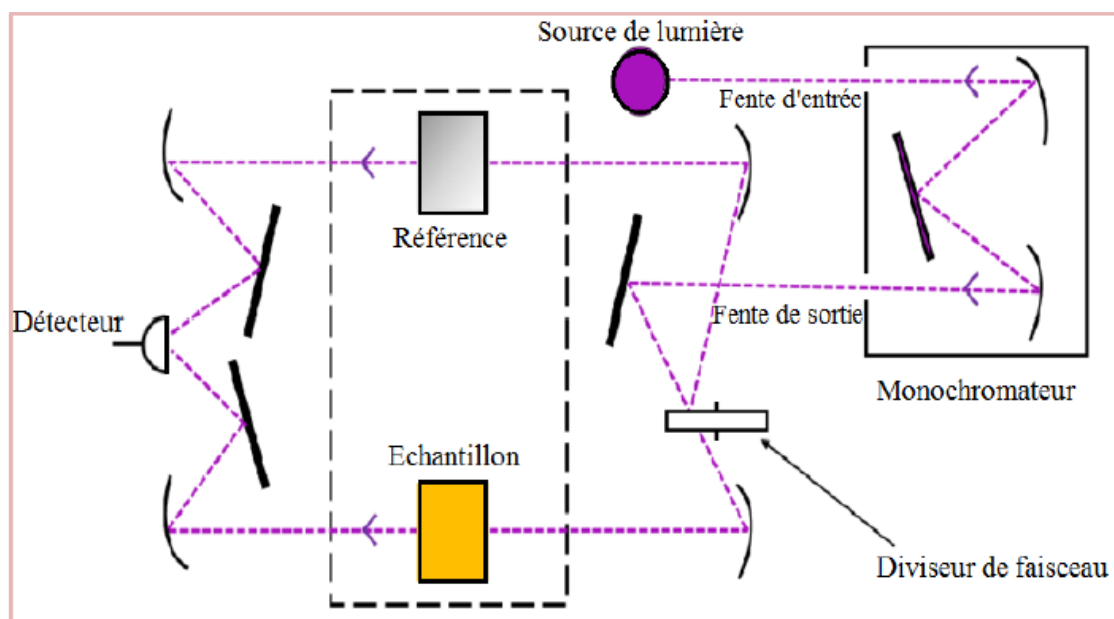


Figure III.4: Représentation schématique d'un spectrophotomètre à double faisceau [11].

## III. 2. 2. Spectroscopie des lignes noires

### III. 2. 2. 1. Coupleur à prisme (*M-Lines*)

Cette technique permet de déterminer l'épaisseur du film et son indice de réfraction. Le principe consiste à coupler un faisceau laser dans le guide à étudier par l'intermédiaire d'un prisme (isocèle ou droit) placé à proximité de la surface du guide. L'indice  $n_p$  du prisme est supérieur à l'indice  $n_c$  du guide. Une pression est exercée à l'arrière du substrat à l'aide d'un piston pneumatique afin d'optimiser le gap d'air entre le guide et le prisme. Le faisceau incident converge sur la base du prisme où il est réfléchi avec un angle  $\theta_m$  qui est directement lié par la loi de Descartes à l'angle d'incidence externe  $\theta_i$ . Cette réflexion totale est accompagnée au point de couplage (où le gap d'air est ajusté) d'une onde évanescente qui est couplée dans le guide par effet tunnel optique (Figure III.5) [13].

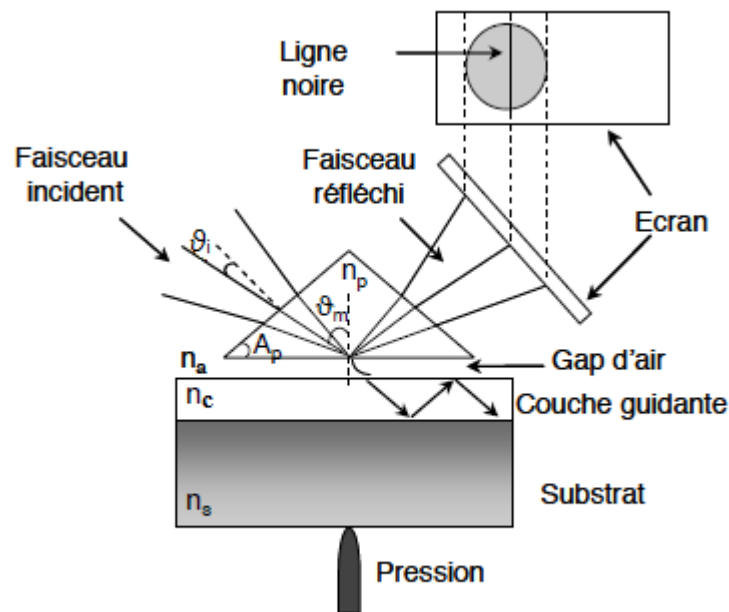


Figure III.5: Couplage par prisme [13].

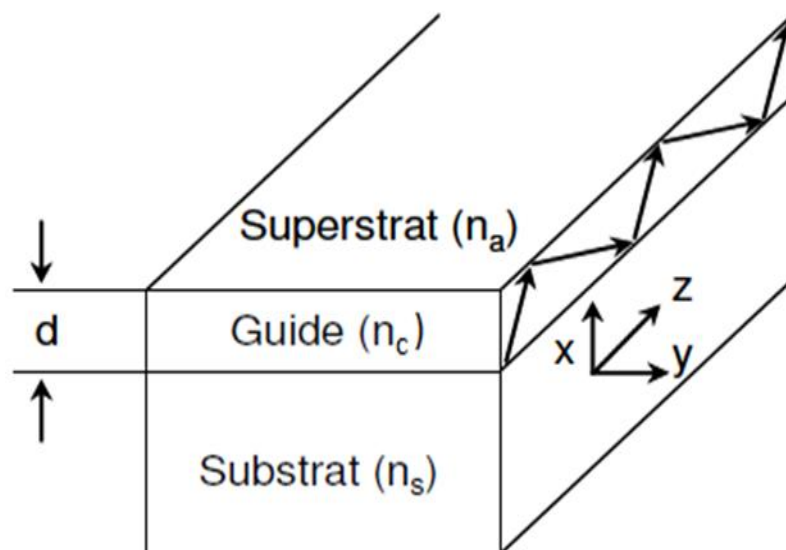
Le transfert d'énergie n'aura lieu que si l'accord de phase entre la composante horizontale du vecteur d'onde de l'onde incidente et du mode guidé d'ordre  $m$  est satisfait et cela pour certains angles  $\theta$  dits "angles synchrones". On enregistre alors une intensité nulle du faisceau réfléchi à l'aide d'une photodiode placée devant la face de sortie du prisme. En utilisant la relation de Descartes aux différentes interfaces, on obtient l'équation qui relie l'indice effectif  $N_{eff}$  à l'angle d'incidence  $\theta_i$  [13]:

$$N_{eff} = n_p \sin \theta_m = n_p \sin \left[ A_p + \arcsin \left( \frac{\sin \theta_i}{n_p} \right) \right], \dots \dots \dots (III.1)$$

Où  $n_p$ : l'indice du prisme,  $A_p$ : l'angle du prisme exprimé en degré et  $\theta_m$ : l'angle synchrone du mode d'ordre  $m$ .

A partir de cette relation (III.1) on peut déterminer les indices effectifs des modes guidés par simple connaissance des angles d'incidence  $\theta_i$  qui sont facilement mesurables.

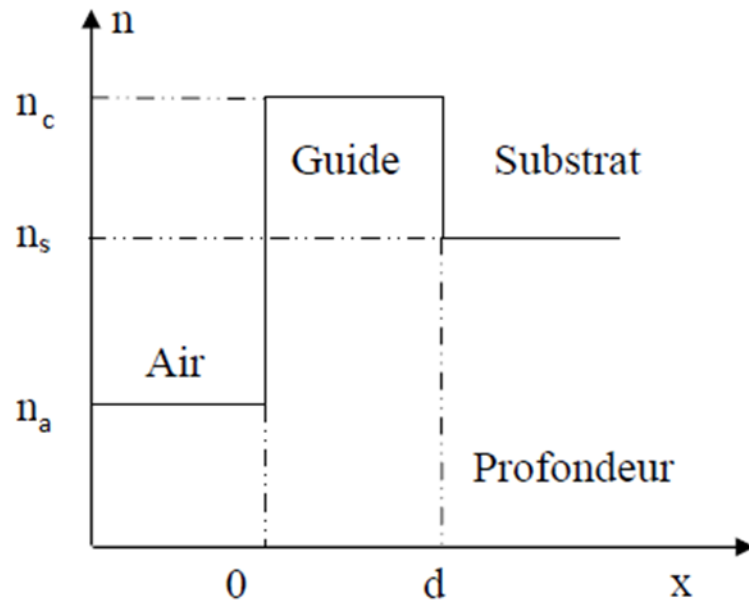
Les principes de la propagation guidée s'appuient sur le modèle du guide d'ondes plan à saut d'indice constitué d'un empilement de trois films diélectriques différents: un superstrat (dans notre cas il s'agit de l'air) d'indice de réfraction  $n_a$  et de dimension semi infinie, une couche diélectrique guidante d'indice de réfraction net un substrat d'indice de réfraction  $n_s$  et également de dimension semi-infinie (figure III.6). Les guides d'ondes plans seront considérés comme homogènes, isotropes et non-absorbants [13].



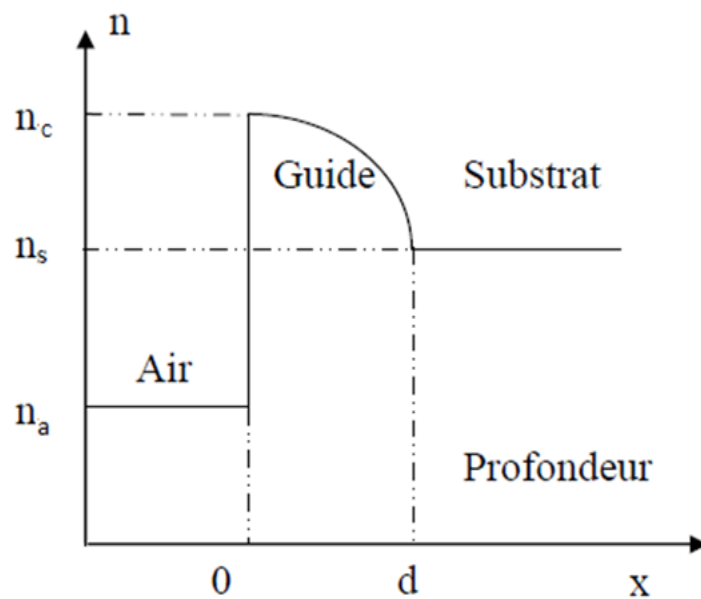
**Figure III.6:** Schéma d'un guide d'onde plan [13].

Les couches minces que nous avons utilisées dans notre travail entrent dans la catégorie des matériaux diélectriques homogènes et transparents (d'indice  $n_c$  et d'épaisseur  $d$ ), limités d'un côté par un substrat d'indice  $n_s$  et de l'autre côté par un superstrat (l'air) d'indice  $n_a$ . La condition essentielle à vérifier pour qu'il y ait guidage, concerne l'indice du guide (la couche) qui doit être supérieur aux indices des deux milieux adjacents ( $n_c > n_s, n_a$ ).

L'indice d'un guide d'onde peut être constant le long de son épaisseur, on parle alors de guide à saut d'indice (figure III.7). Il peut aussi varier avec la profondeur et il s'agit dans ce cas d'un guide à gradient d'indice (figure III.8) [13].



**Figure III.7:** Profil à saut d'indice [39].

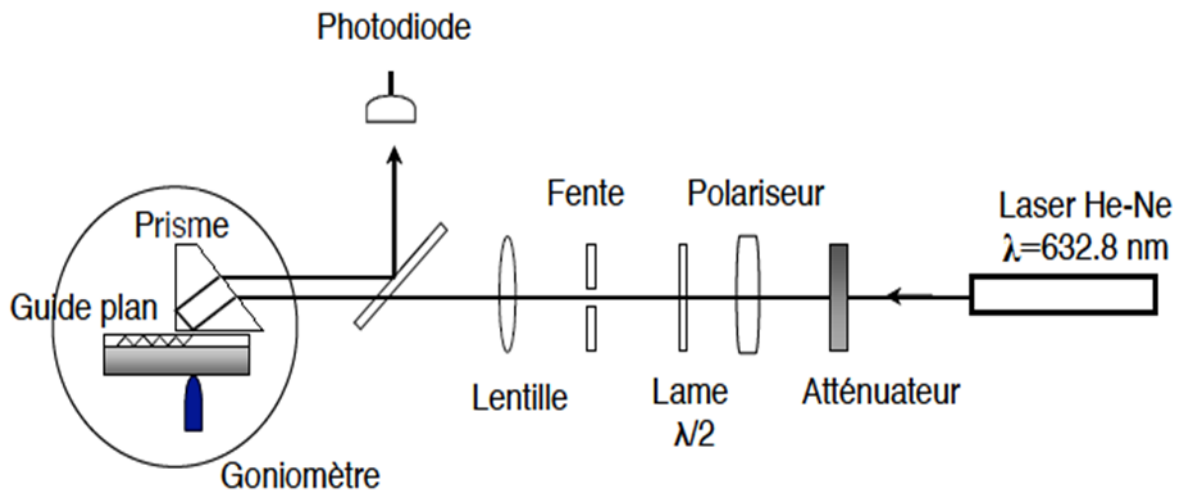


**Figure III.8:** Profil à gradient d'indice [39].



### III. 2. 2. 2. Le montage expérimental

Sur la (figure III.9) est représenté le schéma du dispositif expérimental de la spectroscopie *M-Lines* utilisé dans ce travail est un coupleur à prisme de marque *Metricon-Modèle 2010/M*.



**Figure III.9:** Dispositif de spectroscopie *M-Lines* [36].

Ce banc optique comprend [36].

- une source laser He-Ne ( $\lambda = 632.8 \text{ nm}$ ),
- un atténuateur pour régler l'intensité du laser,
- un polariseur assurant la polarisation du faisceau laser,
- une lame  $\lambda/2$  pour pouvoir sélectionner les modes TE et TM,
- une fente de faible diamètre,
- une lame séparatrice semi-réfléchissante qui permet de réfléchir le faisceau réfléchi vers une photodiode,
- une lentille pour focaliser le faisceau laser sur la base du prisme,
- un prisme de couplage de rutile ( $n_p = 2.5822$  (TM)  $n_e = 2.8639$ (TE) à  $632.8 \text{ nm}$  et  $A_p = 44.60^\circ$ ),
- un porte échantillon comprenant un montage à 3 translations xyz, un goniomètre avec deux moteurs pas à pas, un support à prisme et une vis micrométrique qui sert à plaquer l'échantillon contre le prisme,
- une photodiode.

Ce dispositif expérimental est entièrement automatisé. Il permet l'enregistrement en temps réel de l'intensité réfléchie en fonction de l'angle d'incidence.

### III. 2. 2. 3. Les pertes optiques dans les guides

La propagation du faisceau laser dans un guide peut être affectée par l'absorption, la radiation ou la diffusion d'une partie de la lumière propagée. Deux types de pertes sont considérés:

- Pertes intrinsèques, liées à la nature du matériau, comme l'absorption et la radiation;
- Pertes extrinsèques, liées à la diffusion de la lumière à cause des défauts du matériau (impuretés, nucléation inhomogène, discontinuité d'indice ou d'épaisseur, contraintes résiduelles, rugosité des interfaces, etc.).

Toutes ces pertes sont dépendantes les unes des autres. Elles sont quantifiées avec un coefficient d'atténuation global. Ce coefficient dépend de la longueur d'onde et de la répartition du champ électrique et s'exprime en dB/cm. La spectroscopie *M-Lines* permet d'accéder aux pertes par diffusion qui sont dominantes dans le cas des guides d'ondes diélectriques. Les pertes sont mesurées par l'analyse de la trace du faisceau guidé. La lumière diffusée est estimée proportionnelle à l'intensité guidée à la même position et la diffusion est supposée uniforme le long du guide. La relation entre la lumière diffusée et la position le long de la trace permet de déterminer le coefficient d'atténuation. L'injection de la lumière est réalisée sur le banc de la spectroscopie *M-Lines* décrit précédemment [10, 36].

La décroissance du signal est modélisée par une exponentielle décroissante de type:

$$I = I_0 \exp(-\alpha L), \dots \dots \dots \text{(III.2)}$$

Où  $I_0$ : l'intensité diffusée à l'entrée du guide,  $L$ : la longueur de propagation et  $\alpha$ : est le coefficient d'atténuation en  $\text{cm}^{-1}$ . On peut remonter aux pertes en  $\text{dB/cm}^{-1}$  par la relation suivante:

$$\alpha(\text{dB.cm}^{-1}) = 10 \log_{10}(e) \alpha(\text{cm}^{-1}) \cong 4.343 \alpha(\text{cm}^{-1}), \dots \dots \dots \text{(III.3)}$$

# Chapitre IV

## Résultats et discussions

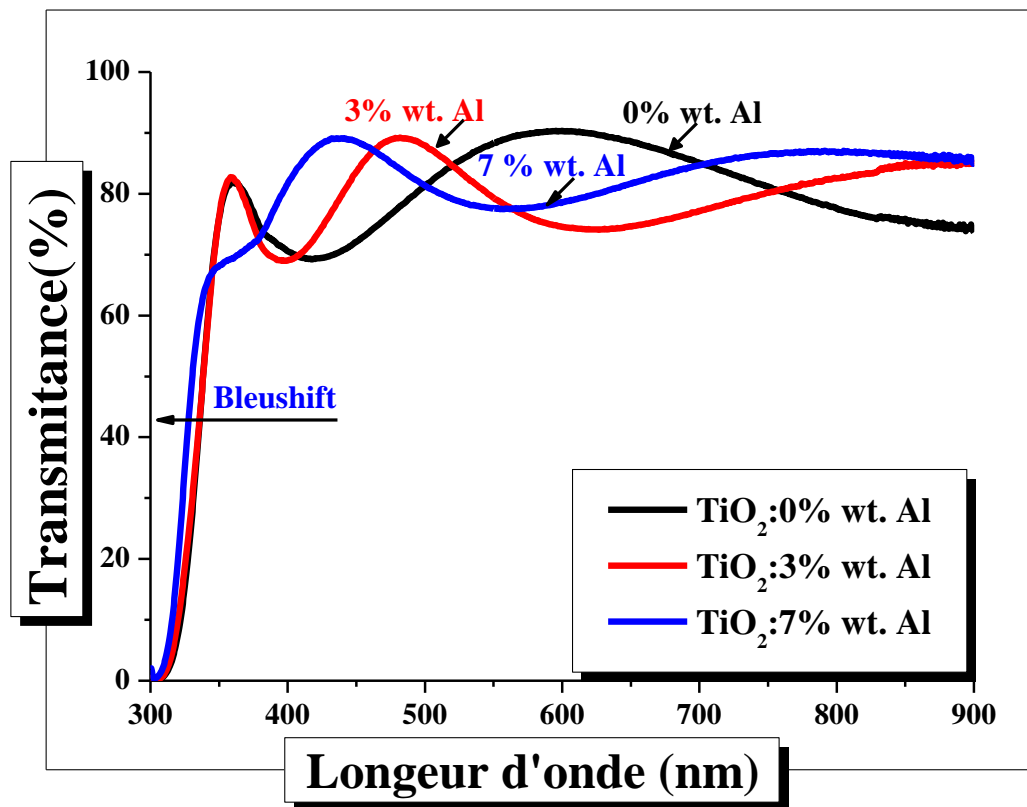


## IV. Propriétés optiques

Afin de comprendre l'effet de dopage d'aluminium sur les propriétés optiques des films de dioxyde de titane, des études ont été réalisées à l'aide de deux méthodes expérimentales simples et rigoureuses: *la spectrophotométrie UV-visible* et *la spectroscopie des lignes noires*.

### IV. 1. Etudes optique par spectroscopie UV-VIS

La **figure IV.1** montre les spectres de transmittance des films de  $\text{TiO}_2$  à différentes concentrations d'aluminium en fonction de la longueur d'onde dans la plage spectrale de 300 nm à 900 nm.



**Figure IV.1:** Spectres de transmissions des couches minces  $\text{TiO}_2$  pour des concentrations de 0, 3 et 7% wt. Al.

Sur cette figure, bien que l'allure générale des spectres soit identique, la région de forte transparence est située entre 360 et 900 nm. Ce qui attribue aux couches minces de  $\text{TiO}_2$  le caractère de transparence dans le violet et le visible. Toute fois, la région de forte

absorption correspond à l'absorption fondamentale ( $\lambda < 360\text{nm}$ ) dans les films de  $\text{TiO}_2$  est due à la transition électronique inter-bande [36].

Un décalage du seuil d'absorption vers les petites longueurs d'ondes (*bleu-shift*) a été observé dans les films minces dopés en aluminium indiquant généralement l'augmentation du gap des films  $\text{TiO}_2$  [02,40], comme on peut le constater sur la figure IV.3.

En outre, le phénomène de franges d'interférence observé pour les longueurs d'onde au-delà du seuil d'absorption, dues à la réflexion multiple du rayonnement entre la surface inférieure en contact avec le substrat et la surface libre de la couche. Un tel comportement des spectres de transmittance est une preuve d'une part, de l'uniformité de l'épaisseur et de l'homogénéité des films de  $\text{TiO}_2:\text{Al}$  élaborés par *Sol-Gel*, et d'autre part, que les surfaces de nos films sont très lisses [41,42].

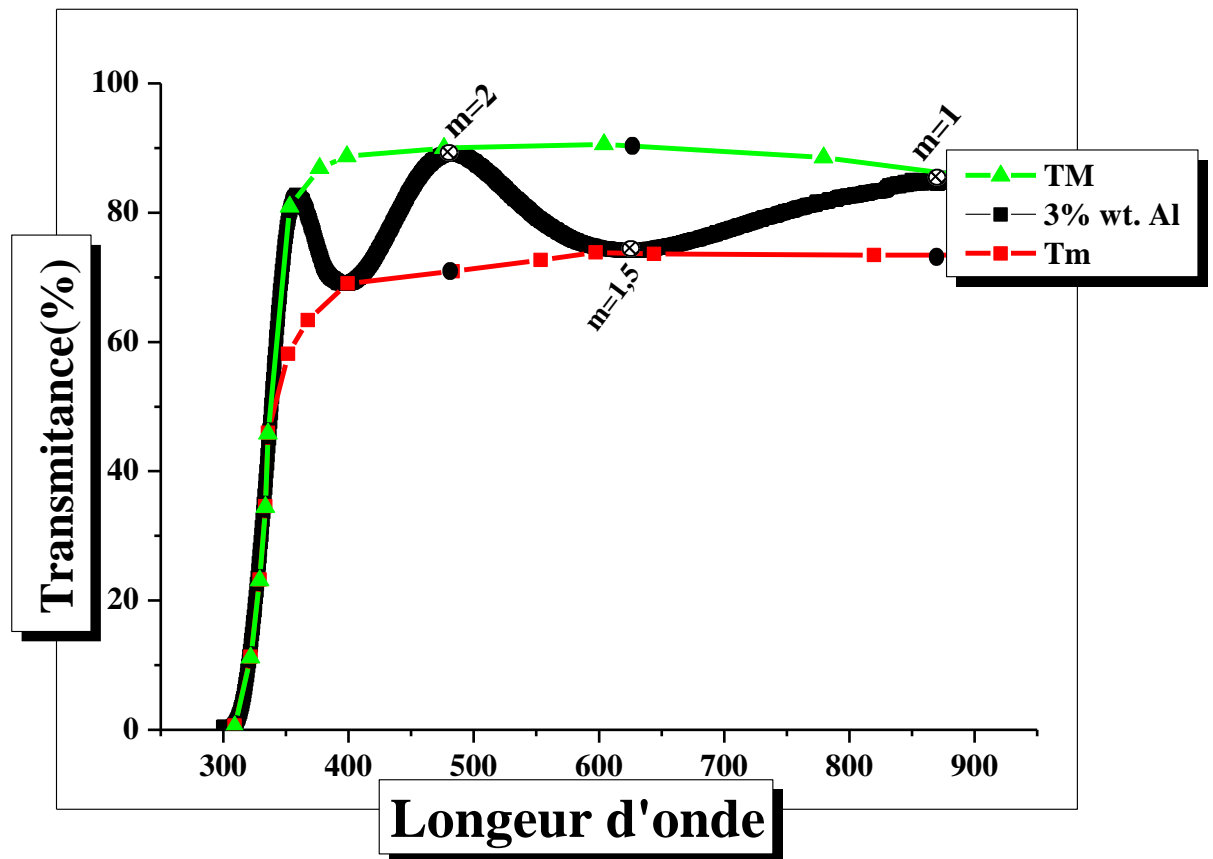
Egalement, on peut être calculée la transmittance sans interférence ( $T_a$ ) en utilisant la formule [39]:

$$T_a = \sqrt{T_M \times T_m} \text{ , ..... (IV.1)}$$

D'où la transmittance  $T_a$  est environ 80% dans le visible.

#### IV. 1. 1. Détermination de l'épaisseur 'd'

Suite à cette forme des spectres de transmission, nous pouvons donc calculer l'épaisseur et l'indice de réfraction par l'utilisation de la méthode de *Swanepoel* [43-45], qui consiste à dessiner une enveloppe entourant la courbe de transmission et reliant les maximums ( $T_M$ ) et les minimums ( $T_m$ ) (figure IV.2).



**Figure IV.2:** Courbes de transmittance TM et Tm en fonction de la longueur d’onde correspondant à l’échantillon de TiO<sub>2</sub> dopé 3% wt. Al .

Soient  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  les longueurs d’ondes de deux maxima consécutifs,  $T_{M1}$  et  $T_{M2}$  les transmissions respectives,  $T_m$  la transmission du minima qui se trouve entre les deux maxima (figure IV.2). L’épaisseur ‘d’ de la couche est déterminée à partir de la relation suivante [44]:

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

Les indices de réfraction ( $n_1$  et  $n_2$  de la couche pour les longueurs d’onde  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$ ) sont tirés de la relation suivante [44]:

$$n = \sqrt{N + \sqrt{N^2 - n_s^2}} \dots\dots\dots (IV.3)$$

Où, ‘ $n_s$ ’ indice de réfraction du substrat (1,5172), et ‘N’ coefficient de Swanepoel dans la région spectrale transparente peut être calculé par la relation suivante:

$$N = 2n_s \frac{T_M - T_m}{T_M T_m} + \frac{n_s^2 + 1}{2}, \dots \dots \dots (IV.4)$$

Les valeurs de l'épaisseur, 'd' des films obtenues à partir de l'équation (IV.2) sont regroupées dans le **tableau IV.1**.

**Tableau. IV.1:** Les valeurs de l'épaisseur 'd'.

| Dopage en % wt. Al | Epaisseur, 'd' (nm) |
|--------------------|---------------------|
| 0                  | 255                 |
| 3                  | 175                 |
| 7                  | 246                 |

La précision de l'épaisseur 'd' peut également être augmentée en tenant compte l'équation de base des franges d'interférence:

$$2n^{(m)}d^{(corr.)} = m\lambda, \dots \dots \dots (IV.5)$$

Où, *m* désigne le numéro d'une frange, où est un entier pour les maximums et un demi-entier pour les minimums.

La valeur de l'épaisseur,  $d^{(corr.)}$  obtenue à partir de l'introduction de l'équation (IV.5) est regroupée dans le **tableau IV.2**. Les épaisseurs de nos films (TiO<sub>2</sub>:Al) recalculées par l'introduction de la relation (IV.5) se situaient entre 130 nm et 230 nm.

**Tableau. IV.2:** Valeurs de  $\lambda$ ,  $T_M$ ,  $T_m$  correspondant aux spectres de transmission de nos films ( $\text{TiO}_2:\text{Al}$ ), ainsi que les valeurs calculées de l'indice de réfraction, des nombres d'ordre des franges et de l'épaisseur  $d^{(\text{corr.})}$  du film basées sur la méthode de l'enveloppe.

| $\lambda$ (nm)   | $T_{\max}$ | $T_{\min}$ | $n^{(m0)}$ | $m_0$ | $m$ | $d^{(\text{corr.})}$ (nm) | $n^{(\text{corr.})}$ |
|--|------------|------------|------------|-------|-----|---------------------------|----------------------|
| <b>TiO<sub>2</sub> non dopé</b>                                      |            |            |            |       |     |                           |                      |
| <b>400</b>   | 0,850      | 0,690      | 2,100      | 2,678 | 2,5 | 238,070                   | 2,174                |
| <b>478</b>   | 0,889      | 0,699      | 2,153      | 2,297 | 2   | 222,027                   | 2,078                |
| <b>636</b>   | 0,912      | 0,741      | 2,068      | 1,658 | 1,5 | 230,699                   | 2,074                |
| <b>Epaisseur moyenne de <math>d^{(\text{corr.})} = 230</math> nm</b> |            |            |            |       |     |                           |                      |
| <b>TiO<sub>2</sub> dopé 3 % wt. Al</b>                               |            |            |            |       |     |                           |                      |
| <b>423</b>   | 0,84       | 0,695      | 2,060      | 1,704 | 2   | 154,018                   | 2,440                |
| <b>574</b>   | 0,892      | 0,703      | 2,146      | 1,309 | 1,5 | 133,735                   | 2,208                |
| <b>887</b>   | 0,962      | 0,743      | 2,154      | 0,850 | 1   | 102,953                   | 1,706                |
| <b>Epaisseur moyenne de <math>d^{(\text{corr.})} = 130</math> nm</b> |            |            |            |       |     |                           |                      |
| <b>TiO<sub>2</sub> dopé 7 % wt. Al</b>                               |            |            |            |       |     |                           |                      |
| <b>437</b>   | 0,887      | 0,781      | 1,888      | 2,126 | 2   | 231,458                   | 1,995                |
| <b>556</b>   | 0,885      | 0,775      | 1,902      | 1,683 | 1,5 | 219,210                   | 1,904                |
| <b>798</b>   | 0,87       | 0,753      | 1,937      | 1,194 | 1   | 206,017                   | 1,822                |
| <b>Epaisseur moyenne de <math>d^{(\text{corr.})} = 219</math> nm</b> |            |            |            |       |     |                           |                      |

En conséquence, il a été observé que la précision dans la détermination de l'épaisseur de nos couches minces par l'introduire de l'équation (IV.5) a été est augmenté plus que 9%.



### IV. 1. 2. Détermination du gap optique et de l'énergie d'Urbach

#### (a) Energie de gap

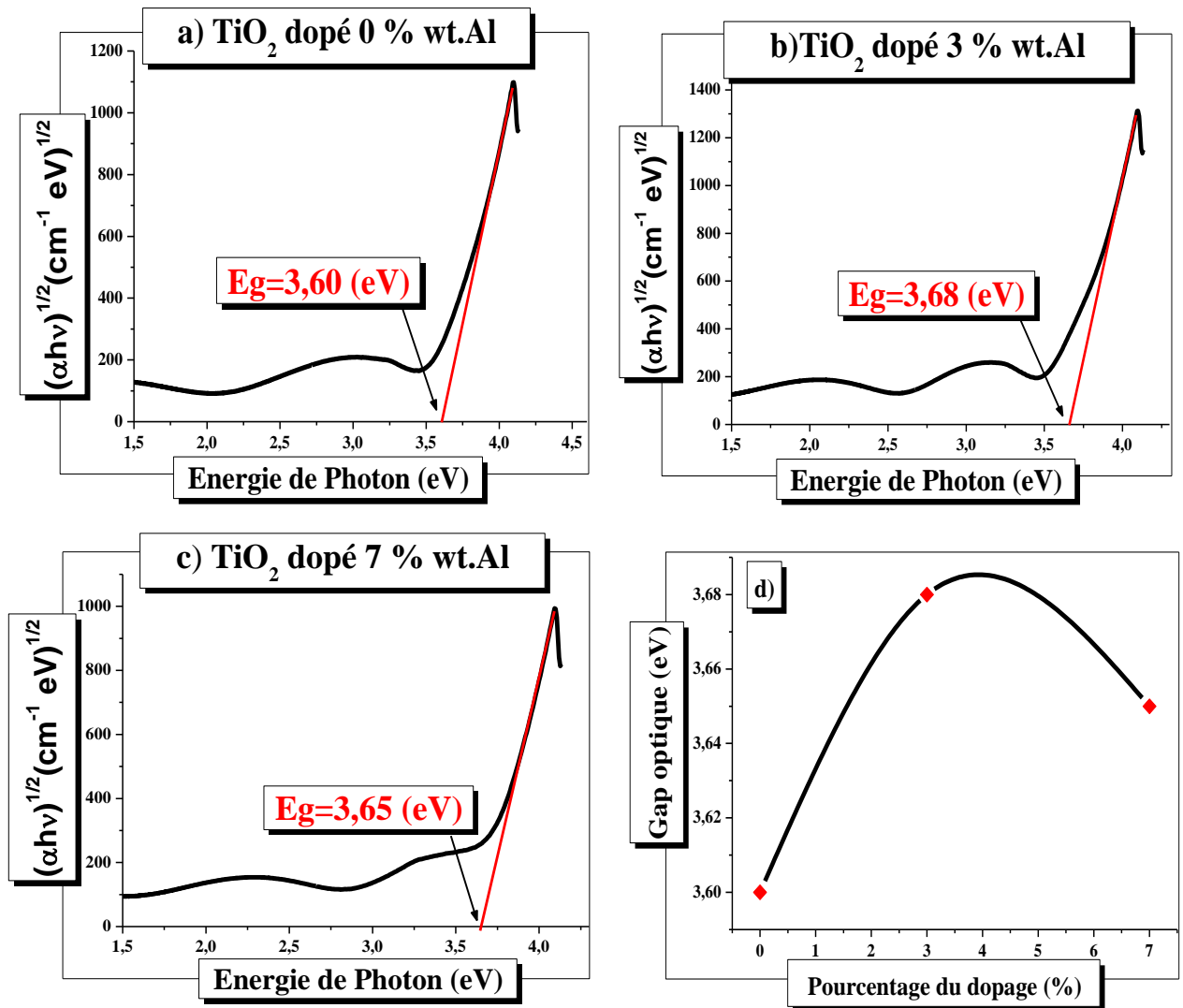
Pour déterminer les valeurs du gap d'un matériau semi-conducteur, plusieurs approches sont possibles, selon qu'il se présente sous forme d'une couche mince. Souvent, le spectre d'absorption de l'échantillon est enregistré en mode transmission. Le gap optique est déterminé en appliquant le modèle de *Tauc* dans la région de la haute absorption [47]:

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g), \dots \dots \dots (IV.6)$$

Où ' $h\nu$ ' est l'énergie photonique ; ' $E_g$ ' est le gap optique, ' $A$ ' est une constante 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.

Selon des études antérieures [46, 48-50] basées sur la même technique que nous avons utilisé pour l'élaboration des couches minces TiO<sub>2</sub> non dopées et dopées, elles se cristallisent principalement dans la phase anatase, ce qui donc correspond à  $n = 1/2$ .

En traçant  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  en fonction de  $h\nu$ , la courbe doit donc présenter une partie linéaire, et que l'on prolonge cette partie jusqu'à l'axe des abscisses ( $\alpha=0$ ), on obtient la valeur de ' $E_g$ ' (figure IV.3 a-c).



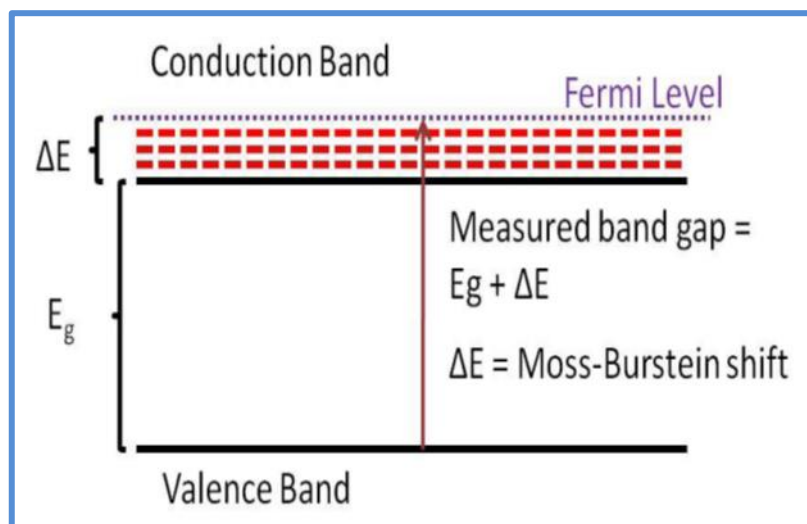
**Figure IV.3:** Détermination du gap optique par extrapolation à partir de la variation de  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  en fonction de  $h\nu$ , dans les couches minces de TiO<sub>2</sub> dopé Al: a) 0% wt. Al ; b) 3% wt. Al ; c) 7% wt. Al; d) Energie de gap  $E_g$  en fonction de concentration de dopage.

A partir de la [figure IV.3-d](#), on observe que le gap optique de nos films augmente avec le taux de dopage en aluminium de 3,60 eV pour TiO<sub>2</sub> non dopé jusqu'à 3,65-3,68 eV pour TiO<sub>2</sub> dopé Al. Tandis que la petite diminution du gap optique pour TiO<sub>2</sub>:7% wt. Al, vis-à-vis TiO<sub>2</sub>:3% wt. Al est peut être expliqué par la diminution de leur épaisseur.

En revanche, l'augmentation du gap optique enregistré confirme que l'aluminium a bien été introduit dans les couches minces de TiO<sub>2</sub>. Aussi, ces valeurs du gap optique sont comparables à celles trouvées par [Hanini et al. \[40\]](#), dans les couches minces TiO<sub>2</sub> dopé Al préparés par le procédé *PLD* et qui varient entre 3,43 et 3,53 eV.

L'augmentation du gap avec le taux de dopage est essentiellement due aux distorsions provoquées dans le réseau suite à l'introduction de l'impureté, et donc aux états d'énergie électronique bien décrits par l'effet *Burstein-Moss* (figure IV.4).

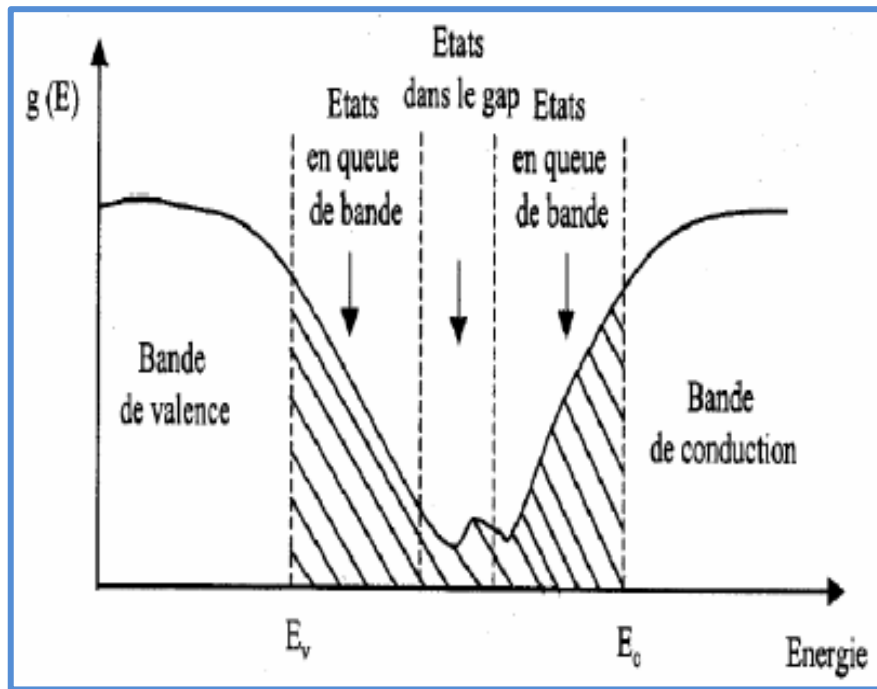
Pour les films de TiO<sub>2</sub> dopé Al, et par rapport aux films de TiO<sub>2</sub> non dopé, la contribution des ions Al<sup>3+</sup> qui sont en substitution des ions Ti<sup>4+</sup> détermine l'élargissement de la largeur de bande interdite provoquée par l'augmentation de la concentration des porteurs de charge. Ceci est due à déplacer le niveau de *Fermi* dans la bande de conduction, en raison d'un blocage des états les plus basses de la bande de conduction par électrons en excès. Comme le dopage par l'aluminium augmente la concentration de porteurs dans la bande de conduction, l'énergie de la bande interdite augmente [02].



**Figure IV.4:** Effet de *Burstein-Moss* [02].

### (b)Énergie d'Urbach

Un autre paramètre important permettant de caractériser le désordre d'un matériau est l'énergie d'*Urbach*  $E_{00}$ . Il correspond à des transitions entre les états étendus de la bande de valence et les états localisés de la bande de conduction. *Bougrine et al.*, ont interprété l'énergie d'*Urbach*  $E_{00}$  comme étant la largeur des bandes des états localisés dans la bande interdite (figure IV.5) [51].



**Figure IV.5:** Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes [51].

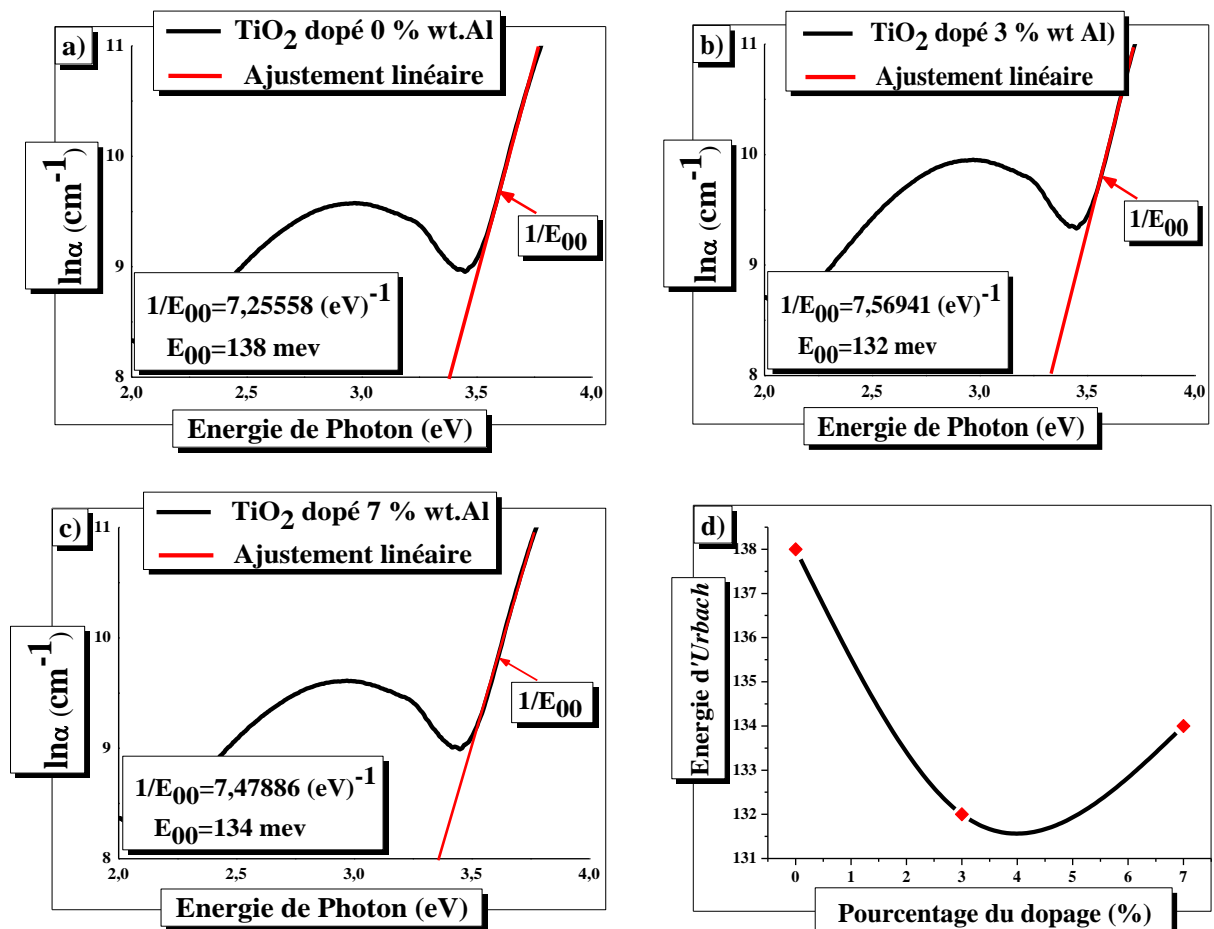
Dans les couches minces, les atomes du réseau ne sont pas dans une position idéale, il apparaît ce qu'on appelle des « désordres ». Dans ce cas, les bords de bande décrits dans les réseaux cristallins et délimités par  $E_v$  et  $E_c$  peuvent disparaître. On observe ce que l'on appelle des états localisés formés en queue de bande aux frontières de la bande interdite dans la bande de valence et de conduction et des états étendus se trouvent pour les énergies supérieures à  $E_c$  et inférieures à  $E_v$  (figure IV.5) à partir de la relation suivante [51]:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_{00}}\right) \dots\dots\dots (IV.7)$$

Et en traçant  $\ln \alpha$  en fonction de  $h\nu$ , on peut accéder à la valeur d' $E_{00}$ .

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \frac{h\nu}{E_{00}} \dots\dots\dots (IV.8)$$

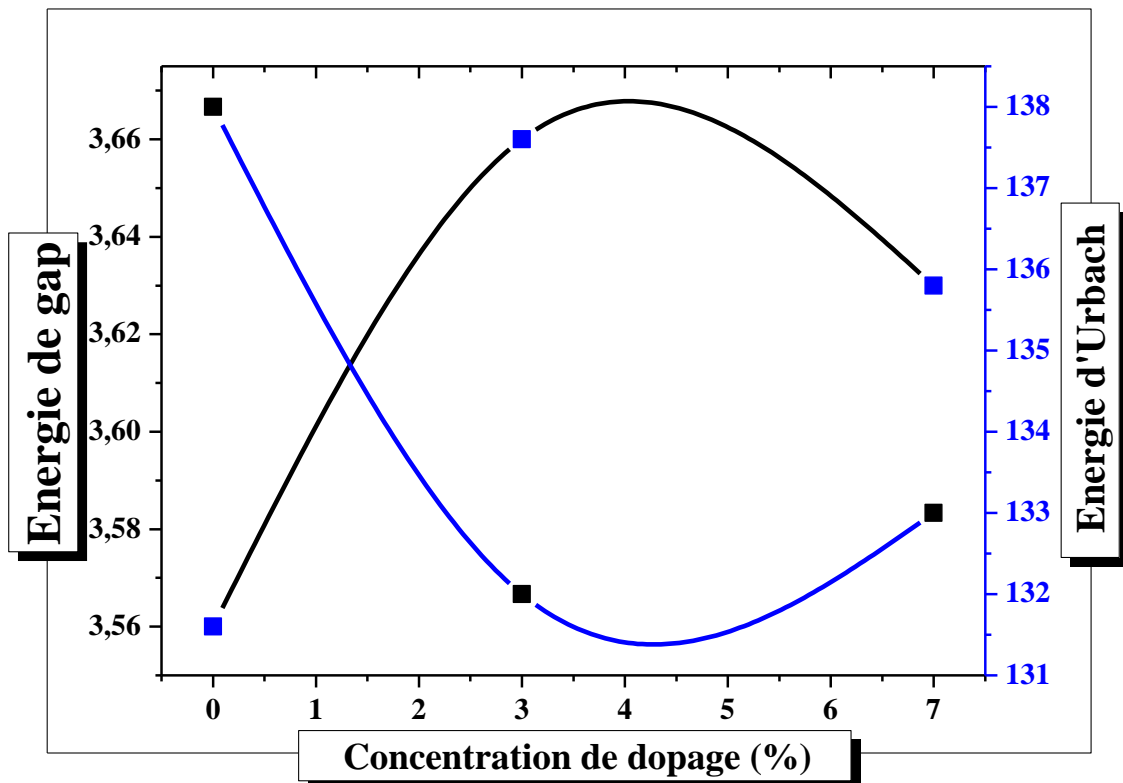
L'énergie d'*Urbach* est déterminée à partir de l'inverse de la pente de la partie linéaire de la courbe  $\ln \alpha = f(h\nu)$  comme le montre (figure IV.6).



**Figure IV.6:** Détermination du désordre par extrapolation à partir de la variation de  $\ln\alpha$  en fonction de  $h\nu$ , dans les couches minces de TiO<sub>2</sub> dopé Al: a) 0% wt. Al ; b) 3% wt. Al ; c) 3% wt. Al; d) Energie d'Urbach  $E_{00}$  en fonction de concentration de dopage.

On constate que l'énergie d'Urbach ' $E_{00}$ ' des couches mince de TiO<sub>2</sub>: Al déduite de figure IV.6 a-c, varie de 138 pour 0% wt. Al à 132 pour 3% wt. Al et à 134 meV pour 7% wt. Al.

On remarque l'existence d'une variation inverse entre le gap optique et l'énergie d'Urbach (figure IV.7), cette variation inverse est logique parce que, le désordre est caractérisé par le largeur de queue de bande de valence ou de conduction, le gap optique est l'écart énergétique entre les queues de bandes. Donc, une augmentation de désordre, lorsque la concentration des atomes étrangers (dopants) augmente, est accompagnée par une diminution du gap optique [46].



**Figure IV.7:** L'énergie de gap  $E_g$  et l'énergie d'Urbach  $E_{00}$  en fonction de concentration de dopage

## IV. 2. Etudes optique par spectroscopie des lignes noires

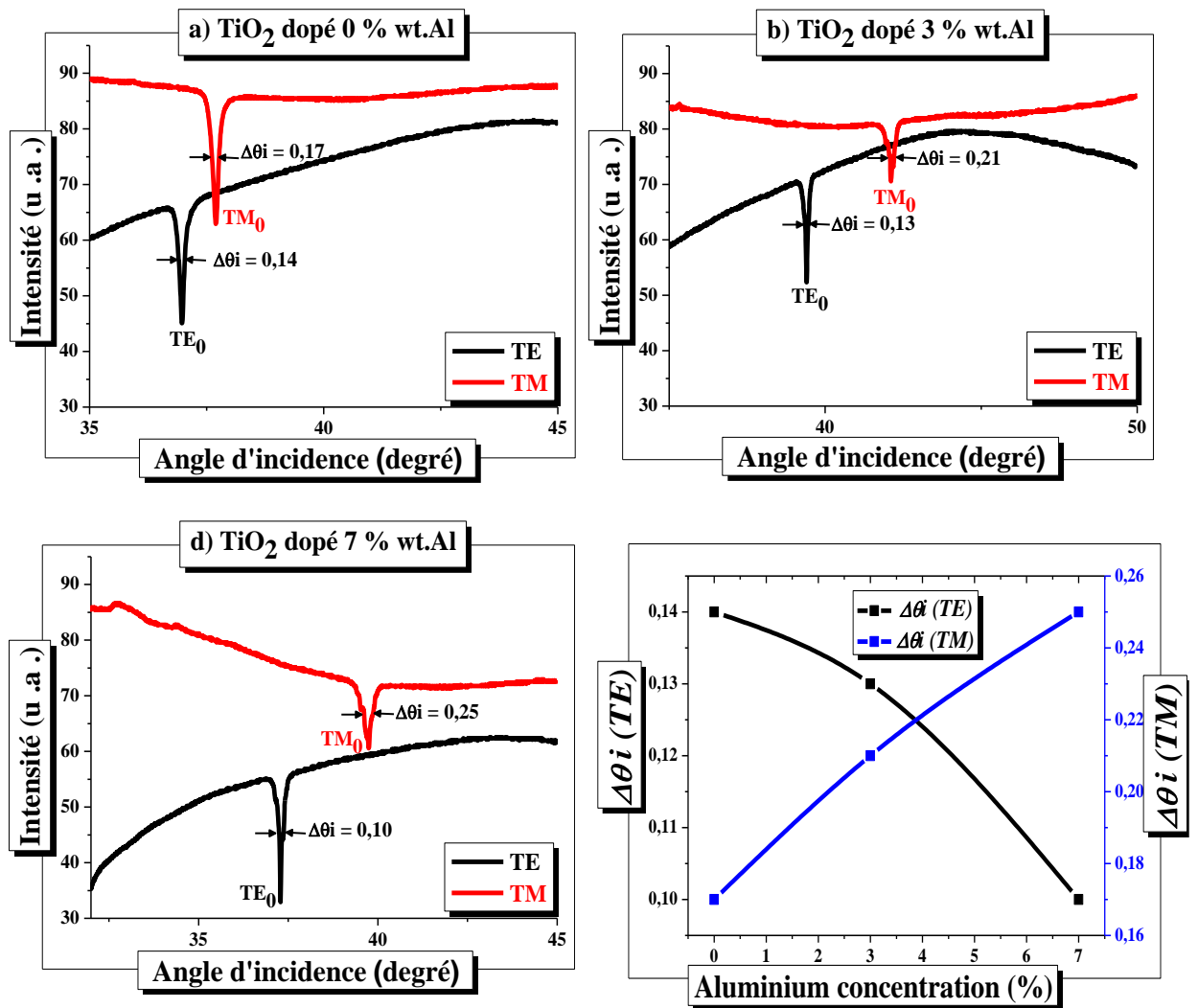
Les couches minces du dioxyde de titane  $TiO_2$  ont été analysées par la spectroscopie des lignes noires (*M-lines*) afin de tester leurs performances dans le guidage de la lumière d'un côté et de déterminer leurs caractéristiques opto-géométriques de l'autre.

Généralement, les propriétés de guidage optique d'un film dépendent de la structure du matériau constituant le film: la rugosité de la surface, la porosité, la taille des grains et les joints de grains. Ces propriétés sont à leur tour reliées aux conditions de fabrication des couches telles que la nature et la température du recuit [52].

Les paramètres caractéristiques des guides d'ondes sont: les indices de réfraction, l'épaisseur et les indices effectifs des ondes guidés. Ces trois paramètres sont liés entre eux par les équations de dispersion (*voir chapitre II*).

L'analyse à l'aide de cette technique nécessite au moins la présence d'au moins monomodes optiques se propageant dans le guide pour pouvoir effectuer des mesures exactes sur les indices effectifs et par suite les indices des réfractions  $n(\text{TE})$  et  $n(\text{TM})$  dans chaque polarisation (TE et TM).

Les mesures par spectroscopie *M-lines* consistent en un spectre de l'intensité de la lumière réfléchi (par le prisme) en fonction de l'angle d'incidence de cette dernière. Les résultats obtenus pour les différents échantillons montrent que nos couches supportent un mode guidé dans chaque polarisation (TE et TM) (figure IV.8) avec un creux de réflectivité bien fin, ce qui indique un bon confinement de la lumière dans le guide et par conséquent on peut s'attendre à avoir des pertes optiques faibles, les minima d'intensité indiquent l'excitation de modes guidés dans les couches minces. La position angulaire de ces minima conduit aux angles synchrones caractéristiques des modes guidés de la couche mince [52].



**Figure IV.8:** Modes optiques guidés TE et TM dans les couches minces de TiO<sub>2</sub> dopé Al : a) 0%wt. Al ; b) 3%wt. Al ; c) 7%wt. Al; d) Variation de la largeur à mi-hauteur de  $\Delta\theta_i$  en fonction du pourcentage de dopage.

La figure IV.8 montre les résultats obtenus dans les couches TiO<sub>2</sub> non dopé et dopé en aluminium. Ces spectres donnent la variation de l'intensité du rayonnement réfléchi à la sortie du prisme en fonction de l'angle du faisceau incident.

L'analyse des spectres enregistrés montre clairement que les spectres *M-lines* mesurés dans ces échantillons sont identiques et ils sont constitués d'un seul mode guidé en chaque polarisation (TE et TM). L'excitation d'un seul mode guidé est due à la faible épaisseur de nos couches TiO<sub>2</sub> dopé Al.

*Hanini et al.*, ont également obtenu des guides d'onde monomodes en TE et TM à partir des couches TiO<sub>2</sub>:Al déposées par le procédé *PLD* [40] et des couches TiO<sub>2</sub>:In déposées par



le procédé *Sol-Gel* [53]. En revanche *Mechiakh et al.* [54] ont rapporté l'absence des modes TM dans les couches minces TiO<sub>2</sub> préparés par le procédé *Sol-Gel* à partir de la solution de *tétrabutyl-orthotitanate* comme précurseur. Ils ont suggéré que l'absence des modes TM pourrait être due à la rugosité de la surface des films.

En outre, l'étroitesse des profils apparus dans  $\Delta\theta$  (figures IV.8-d) est synonyme d'un bon confinement de la lumière dans les couches fabriquées, ce qui confirme que le procédé *Sol-Gel* s'avère être un bon moyen intéressant pour fabriquer des guides d'ondes à base de TiO<sub>2</sub>.

#### IV. 2. 1. Indice de réfraction des couches

Pour chaque angle synchrone mesuré  $\theta_i$ , on détermine l'indice effectif  $N_{eff}$  du mode guidé correspondant, et l'indice de réfraction  $n$  de la couche mince sont reliés à ces indices effectifs par l'équation de dispersion. Donc, afin de déterminer  $n(TE)$  et  $n(TM)$ , la connaissance de deux angles synchrones enregistrés dans les spectroscopies *M-lines* des couches minces (figure IV.8) pour les calculer est nécessaire [52].

Cependant, la détermination des indices de réfraction  $n(TE)$  et  $n(TM)$  demande la connaissance d'au moins deux indices effectifs (excitation de deux modes guidés).

Pour s'affranchir de ce problème, il est nécessaire de connaître l'épaisseur de la couche étudiée. Dans notre cas, la valeur de l'épaisseur a été obtenue par spectroscopie UV-Visible, laquelle a été utilisée dans les équations de dispersion pour déterminer les indices de réfraction pour les deux polarisations. Dans ces conditions, nous avons trouvé: l'indice de réfraction en polarisation *TE* et l'indice réfraction en polarisation *TM*.

Par conséquent, à partir de la position angulaire de ces modes guidés, on détermine les indices effectifs  $N_{eff}$  de la structure guidante en utilisant l'équation III.1. Ces indices effectifs vont être ensuite utilisés dans les équations de dispersion pour extraire les valeurs des indices de réfraction.

Les valeurs des paramètres opto-géométriques des films TiO<sub>2</sub>:Al obtenues en utilisant les monomodes TE<sub>0</sub> et TM<sub>0</sub> déduites à l'aide du couplage optique par prisme sont regroupées dans le tableau IV.3.

**Tableau IV.3:** Paramètres opto-géométriques des films TiO<sub>2</sub>:Al déterminés à l'aide de la spectroscopie des lignes noires (*M-lines*).

| Dopage en % wt. Al | Paramètres opto-géométriques ( $\pm 4 \times 10^{-4}$ ) |                               |                  |                  |            |
|--------------------|---|-------------------------------|------------------|------------------|------------|
|                    | $N_{\text{eff}}(\text{TE}_0)$                           | $N_{\text{eff}}(\text{TM}_0)$ | $n(\text{TE}_0)$ | $n(\text{TM}_0)$ | $\Delta n$ |
| 0                  | 1.7225  | 1.5789                        | 1.9022           | 1.9883           | 0.0861     |
| 3                  | 1.8200  | 1.7328                        | 2.0508           | 2.4034           | 0.3526     |
| 7                  | 1.7352  | 1.6515                        | 1.8908           | 1.8140           | 0.0768     |

La différence  $|n(\text{TM}) - n(\text{TE})|$  est estimée compris entre 0.2454 et 0.2591 pour tous nos films TiO<sub>2</sub>:Al. Cela peut indiquer que les films de TiO<sub>2</sub>:Al possèdent des propriétés optiques anisotropes. Des résultats similaires sont rapportés par plusieurs auteurs [40, 53].

Nous présentons sur le [tableau IV.3](#) les indices de réfraction pour les modes guidés  $TE_0$  et  $TM_0$  dans les 3 milieux constituant de la structure **substrat/TiO<sub>2</sub>:Al/air**.

Il est évident que les valeurs de l'indice de réfraction obtenues à l'aide de la technique de spectroscopie des lignes noires à 632.8 nm sont inférieures à celles déduites des mesures de transmittance *UV-Vis* ([Tableau VI.2](#)). Cependant, la valeur de  $n$  obtenue par la spectroscopie *M-lines* est en bon accord avec les valeurs rapportées par plusieurs auteurs [40, 46, 53, 56]. Il faut rappeler que la méthode *M-lines* fournit des mesures directes et, par conséquent, elle est considérée comme une technique de détermination précise de l'indice de réfraction.

En outre, dans les échantillons du TiO<sub>2</sub> non dopé et dopé 3% wt. Al, on constate que, les valeurs des indices de réfraction du mode TM sont supérieures à celles du mode TE, tandis que, on enregistre le contraire, pour l'échantillon TiO<sub>2</sub> dopé à 7% wt. Al.

En somme, on peut conclure que l'utilisation du mode *TM* pour le guidage de la lumière est plus intéressante avec ces couches, de sorte que la teneur en dopage ne dépasse 3% wt. Al.

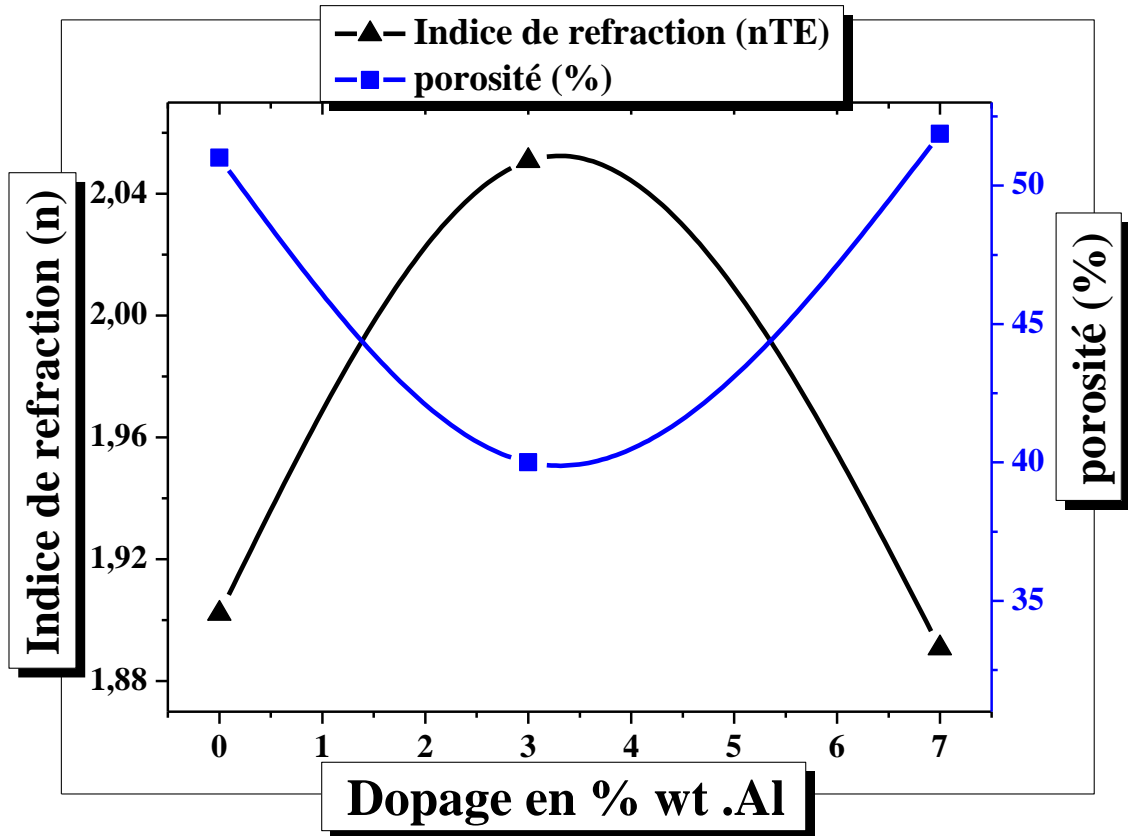
#### IV. 2. 2. Détermination de la porosité

Il ressort clairement du [tableau IV.3](#) que les valeurs indices de réfraction atteintes ses valeurs maximales pour les deux polarisations avec des taux d'aluminium allant de 0 à 3% wt, puis elle se diminuent pour l'échantillon TiO<sub>2</sub> dopé 7% wt. Al, ce qui traduit en principe l'accroissement des pores du film. Au demeurant, la corrélation de l'indice de

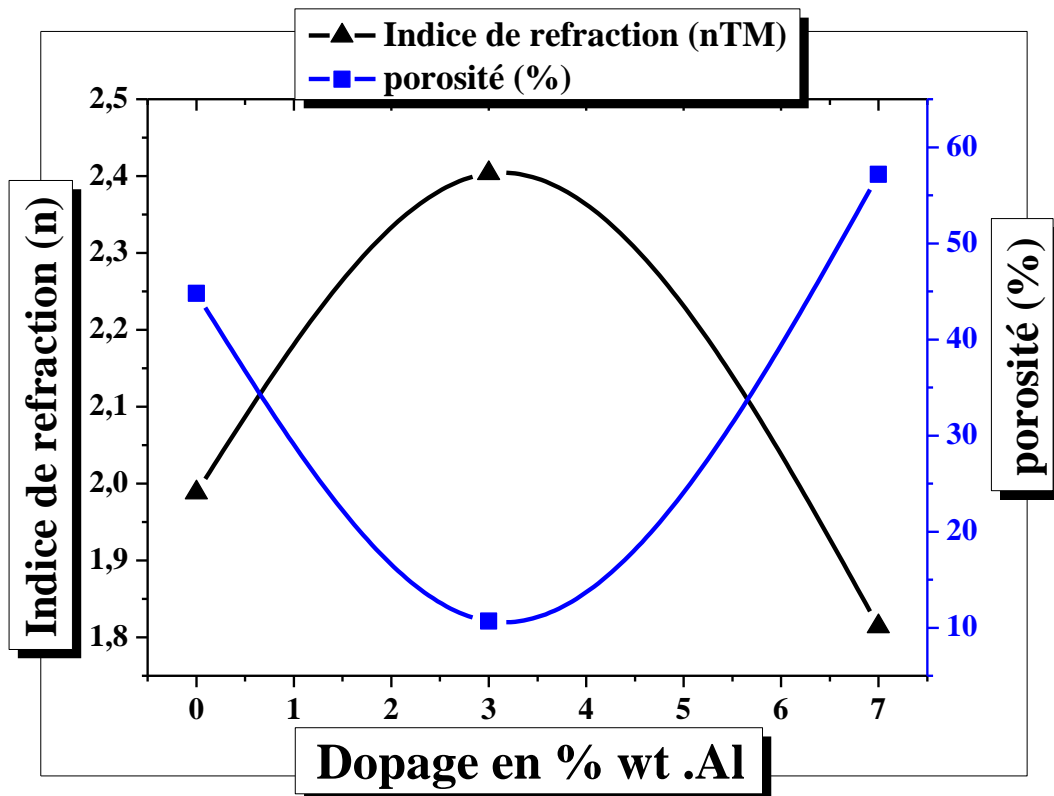
réfraction et la porosité 'p' du film pourrait facilement être expliquée par l'expression suivante [54]:

$$P = \left( 1 - \frac{n_c^2 - 1}{n_d^2 - 1} \right) \times 100\% \dots\dots\dots (IV.9)$$

Où  $n_d$  est l'indice de réfraction de l'anatase sans pores ( $n_d = 2,52$ ), et  $n_c$  l'indice de réfraction des couches minces poreuses.



**Figure IV.9:** Variation de l'indice de réfraction en polarisation *TE* et de la porosité en fonction du dopage en aluminium.



**Figure IV.10:** Variation de l'indice de réfraction en polarisation  $TM$  et de la porosité en fonction du dopage en aluminium.

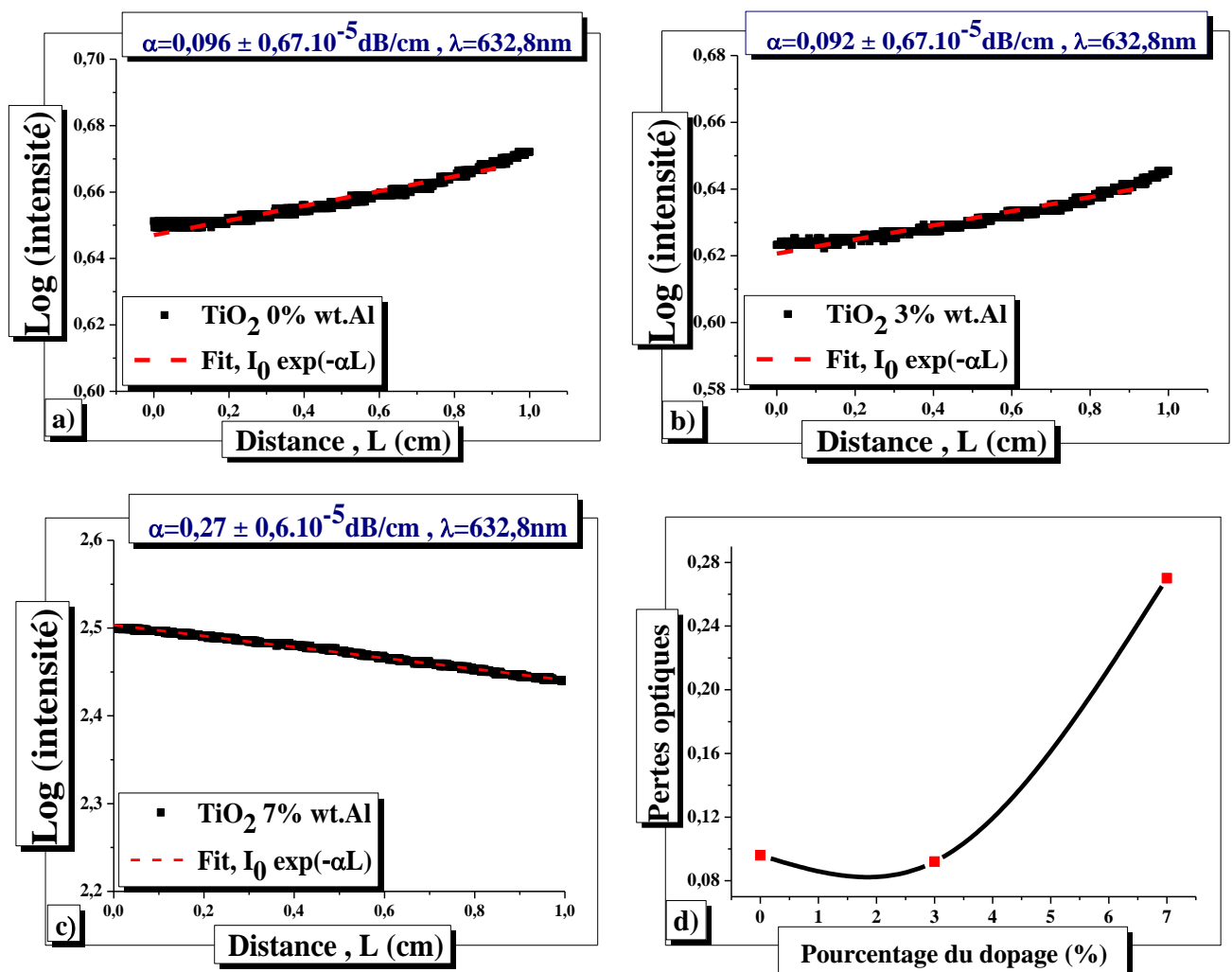
La porosité des films est calculée (par rapport à la phase anatase) à partir des valeurs de l'indice de réfraction pour les deux polarisations. Les figures IV.9 et 10 représentent la variation de la porosité et de l'indice de réfraction pour les deux polarisations de films  $TiO_2$  en fonction de la concentration d'aluminium. On voit que la porosité de nos films varie d'une façon inverse avec l'indice de réfraction (pour les deux polarisations) en fonction de la concentration d'aluminium.

### IV. 2. 3. Mesure des pertes

La détermination des pertes optiques dans les guides d'ondes est un autre paramètre important à prendre en considération car l'utilisation pratique de ces structures guidantes dans les dispositifs photoniques en dépend directement. Cette mesure des pertes optiques utilise l'intensité diffractée par la surface en fonction de la distance. Les détails du principe de mesure sont rappelés dans le deuxième chapitre. Il est basé sur l'analyse de la lumière diffusée par la surface de la couche lors de l'excitation du mode guidé  $TM_0$  [10].

La **figure IV.11** montre les intensités diffusées à la longueur d'onde 632,8 nm en fonction de la distance pour les films de TiO<sub>2</sub>. cette figure aussi montre les courbes ajustées (*fitting*) avec les pertes optiques mesurées,  $\alpha$ (dB.cm<sup>-1</sup>) varie de 0,096 pour 0% wt. Al à 0,092 pour 3% wt. Al et à 0,27 dB/cm pour 7%wt. Al.

Ces résultats relatifs à la mesure des pertes par diffusion s'avèrent être en lien avec la morphologie de surface des films comme s'est déjà affirmé auparavant que les pertes optiques dépendent fortement de la rugosité de surface du matériau, et ils sont plutôt en rapport avec la largeur à mi-hauteur du mode spectrale [10].



**Figure IV.11:** Détermination des pertes optiques du mode fondamental *TM* à partir de l'intensité diffractée par la surface en fonction de la distance, dans les couches minces de TiO<sub>2</sub> dopé Al: a) 0%wt. Al ; b) 3%wt. Al ; c) 7%wt. Al; d) Pertes optiques du mode fondamental *TM* en fonction de concentration de dopage.

Ces résultats, nous pouvons déduire qu'on a obtenu de bonnes qualités de films de  $\text{TiO}_2$  avec une surface lisse, un bon confinement de la lumière et de faibles pertes optiques. Ce résultat suscite certainement l'intérêt de l'utilisation des couches minces de  $\text{TiO}_2$  comme guide d'ondes optiques pour des applications en photonique. De plus, l'utilisation du même procédé d'élaboration conforté avec un bon control des conditions de synthèse et une optimisation plus poussée de la température de traitement thermique, nous permettra probablement de produire des couches minces de  $\text{TiO}_2$  avec de très faibles pertes de propagation.

*Conclusion générale*



## Conclusion générale

Le travail que nous avons réalisé dans le cadre de ce mémoire avait pour objectif essentiel l'étude des caractéristiques optiques des couches minces du dioxyde de titane.

Il existe une large gamme de possibilités pour réaliser des couches minces de  $TiO_2$ , sachant que les matériaux mis en œuvre pour élaborer des composants pour la photonique nécessitent une parfaite maîtrise de leur composition et de leur microstructure. Parmi ces techniques de dépôt, le procédé *Sol-Gel* nous a paru comme étant l'une des méthodes d'élaboration de couches minces la plus simple et la plus performante en termes de qualité de couches et de coût du prix de revient. Nous avons opté pour le procédé *spin-coating*. Comme précurseur nous avons choisis un précurseur organométallique, à savoir l'*Isopropoxyde de titane IV* de formule chimique  $Ti(OCH(CH_3)_2)_4$ .

C'est dans le but justement de bien cerner ces propriétés que ce mémoire a été réalisé. L'étude consiste à déterminer l'influence du dopage en aluminium sur les propriétés optiques des couches minces du dioxyde de titane, avec différents taux du dopage en pourcentage massique (0 %, 3 %, 7 %) est réalisé au moyen d'un précurseur adéquat ( $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ ). Pour cela on a utilisé deux méthodes expérimentales, simples mais rigoureuses et adaptées à ce genre de travaux de recherche scientifique: (i) la spectroscopie *UV-Visible*, et (ii) la spectroscopie *M-lines*.

- (i) Les résultats de transmittance *UV-visible* montrent que les films sont transparents dans la fenêtre visible (transmittance variant de **75% à 95%**) et opaques dans l'Ultra Violet, quelque soit le taux du dopage en aluminium. Un déplacement vers le bleu (*blue shift*) est remarqué à la limite d'absorption de  $TiO_2$  avec l'augmentation de la teneur du dopant Al, ce qui favorise l'élargissement de la largeur de la gamme de transmission. La valeur de gap optique déterminées à partir des spectres de transmittance *UV-visible*, et est déduite par la relation de *Tauc*. Elle se situe entre 3,60 et 3,68 eV, et ces valeurs sont en bon accord avec des études antérieures,
  
- (ii) Les mesures par la spectroscopie *M-lines* à une longueur d'onde de **632,8 nm** ont montré que ces derniers ne supportent qu'un seul mode de propagation pour chaque état de polarisation ( $TE_0$  et  $TM_0$ ), avec un bon confinement optique et



## *Conclusion générale*

que les indices de réfraction maximales de  $n(TE) = 2.0508$  et  $n(TM) = 2.4034$  obtenues pour le film dopé à 3 % Al. De plus, les pertes optiques ' $\alpha$ ' estimées, varie de  $0,096$  pour 0% wt. Al à  $0,092$  pour pour 3% wt. Al et à  $0,27$  dB/cm pour 7% wt. Al.

Ces résultats obtenus montrent que nos films minces de **TiO<sub>2</sub>: Al** possèdent de très bonnes qualités optiques et présentent de bonne performances en guidage de la lumière d'où leur intérêt pour la fabrication de structures photoniques pour la lumière visible.

# Références bibliographiques





## Références bibliographiques

- [01] Widad BEKHTI « synthèse par voie hydrothermale et caractérisation des micros /nanostructures d'oxyde de zinc », Thèse de Doctorat, Université ORAN I Ahmed Ben Bella (2015)
- [02] Abdelhafid Mahroug « Etude des couches minces d'Oxyde de Zinc dopé Aluminium et Cobalt élaborées par la technique sol gel-spin coating. Application à la photodétection et au photocourant », Thèse de Doctorat, Université Des Frères Mentouri-Constantine (2015).
- [03] Benkara Salima « Etude des propriétés électroniques et photoniques des couches minces à base d'oxydes nanostructurés », Thèse de Doctorat, Université du 20 Août 1955 Skikda (2014).
- [04] Majda MOKHTARI «Produits de pulvérisation cathodique magnétron d'alliages légers à base d'aluminium Caractérisations microstructurales et physico-chimiques », Thèse de Doctorat, BADJI MOKHTAR-ANNABA (2015)
- [05] CHOUIKH Fathi «Optimisation des propriétés des couches minces ZnO dopées et Co-dopées élaborées par voie chimique pour des applications photovoltaïques», Thèse de Doctorat, Université Mohammed Seddik (2018)
- [06] HEIDER DEHDOUH «Etude de l'influence de terre rare ( $Er^{3+}$ ) sur les propriétés structurales, optiques et magnétiques des couches minces et xérogels de  $TiO_2$ », Thèse de Doctorat, Université DES FRERES MENTOURI-CONSTANTINE-1(2019)
- [07] Amari Rabie «Etude de l'effet de dopage sur les propriétés physiques et chimiques des semiconducteurs à base d'oxyde synthétisées par la technique sol- gel spin coating », Thèse de Doctorat, Université Mohamed Boudiaf - M'sila(2019)
- [08] HAFRI salim «Étude de la croissance des nanostructures de ZnO déposées par la technique spray ultrasonique», Thèse de Doctorat, Université d'Oran des Sciences et de la Technologie Mohamed BOUDIAF (2015)
- [09] DJELLOUL Abdelkader «Etude des propriétés morphologiques, structurales et optiques des couches de CdS, ZnS et CIS pour application cellules solaires de type métal/TCO/CdS/CIS», Thèse de Doctorat, Université d'Oran des Sciences et de la Technologie Mohamed BOUDIAF(2017)

- [10] Mohamed Atoui « Elaboration et caractérisation de couches minces de dioxyde de titane par procédé sol-gel pour des applications en photonique », Thèse de Doctorat, Université badjimokhtar-Annaba- (2017).
- [11] Fayçal La brèche «Elaboration et caractérisation des films minces d'oxyde de titan pur et dopés Nd et Ag», Thèse de Doctorat, Université DE JIJEL (2018)
- [12] ABBAS FOUZIA « ETUDE DE L'INFLUENCE DES EFFETS DES ELEMENTS LOURDS SUR LES PROPRIETES PHYSIQUE DES COUCHES MINCES DE TIO<sub>2</sub> », Thèse de Doctorat, Université mentouri Constantine 1 (2015).
- [13] Yassine BOUACHIBA «Contribution à l'élaboration de l'oxyde de titane par le procédé sol-gel: Effet du dopage et des conditions expérimentales », Thèse de Doctorat, Université Constantine 1 (2014).
- [14] Mohamed Cherif Ben Achour « Elaboration et caractérisation des couches minces de matériau CZTS (Cu<sub>2</sub> Zn Sn S<sub>4</sub>) obtenues par voie Sol-Gel : Applications a la photovoltaïque », Thèse de Doctorat, Université mentouri Constantine 1 (2020).
- [15] Chantal KARAM «ÉLABORATION ET CARACTÉRISATION DES STRUCTURES COEUR-COQUILLE À BASE DE NANOFILS DE ZNO POURDES APPLICATIONS PHOTOVOLTAIQUES», Thèse de Doctorat, Université DE MONTPELLIER(2017)
- [16] Sara ABOU DARGHAM «Films piézoélectriques sans plomb par une approche sol gel et applications potentielles dans les MEMS» ,Thèse de Doctorat,UNIVERSITE LIBANAISE(2016)
- [17] Mohamed Souheib CHEBIL «Etude de films ultraminces de polystyrène par réflectivité des rayons X et ellipsométrie en fonction de leur exposition à du CO<sub>2</sub>», Thèse de Doctorat, Université du Maine(2013)
- [18] Amara Saâd «Caractérisation optique et structurale des couches minces d'oxydes complexes pour applications photoniques», Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif 1(2015)
- [19] Wael Hamd « Elaboration par voie sol-gel et étude microstructurale de gels et de couches minces deSnO<sub>2</sub>», Thèse de Doctorat, Université DE LIMOGE(2009)
- [20] Andreea CRISBASAN « Etude de croissances de nanostructures de TiO<sub>2</sub> en réacteur MOCVD en présence de catalyseurs métalliques. Valorisation des nanostructures de TiO<sub>2</sub> », Thèse de Doctorat, Université BOURGOGNE FRANCHE-COMTE (2017).
- [21] Heider Dehdouh «Propriétés physico-chimiques des couches minces de l'oxyde de titane. Effet de la concentration », Thèse de Doctorat, Université MENTOURI-CONSTANTINE (2009).
- [22] Dounia ADNANE « Caractéristiques optiques et structurales des couches minces d'oxyde de titane obtenues par voie Sol-Gel », Thèse de Doctorat, Université DE CONSTANTINE (2005).

- [23] Bruno PATTIER «Étude de gels d'oxyde de titane entrant dans la fabrication de cellules photovoltaïques», Thèse de Doctorat, Université du Maine(2010)
- [24] Karima MADOUÏ «ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS PHOTOPHYSIQUES DE TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> EN PRÉSENCE D'UN COLORANT ET SON APPLICATION », Thèse de Doctorat, Université FERHAT ABBAS – SÉTIF 1(2019).
- [25] TOUBAL BADREDDINE «Etude de l'influence de la concentration du cobalt sur les propriétés physico-chimiques des couches minces de TiO<sub>2</sub>, obtenues par voie sol-gel », Thèse de Doctorat, Université MENTOURI-CONSTANTINE(2009).
- [26] Boutelala Abderahmane «ELABORATION ET CARACTERISATION DE COUCHES MINCES DE TiO<sub>2</sub> DOPE », Mémoire De Magister , Université Mentouri – Constantine (2012).
- [27] Toubal Badreddin «Etude de l'influence des éléments ferromagnétiques sur les propriétés physique des couches minces de TiO<sub>2</sub> », Thèse de Doctorat, Université MENTOURI – CONSTANTINE (2017).
- [28] Pardis SIMON«SYNTHÈSE DE NANOPARTICULES D'OXYDES DE TITANE PAR PYROLYSE LASER - ETUDE DES PROPRIÉTÉS OPTIQUES ET DE LA STRUCTURE ÉLECTRONIQUE», Thèse de Doctorat, Université PARIS SUD XI(2011)
- [29] BOUSSOUM Ouiza «Etude de l'effet d'une couche mince deTiO<sub>2</sub> sur les paramètres d'une cellule solaire au Silicium», Mémoire De Magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou(2011)
- [30] Raphaël Vallotton «Etude des propriétés morphologiques et catalytiques d'agrégats d'oxydes de titane en taille et déposés sur TiO<sub>2</sub>(110)», Thèse de Doctorat, ÉCOLE POLYTECHNIQUE FÉDÉRALE DE LAUSANNE(2009)
- [31] HANINI Faouzi «Etude des propriétés physiques de couches minces TiO<sub>2</sub> élaborées par différentes techniques », Thèse de Doctorat, UNIVERSITE CONSTANTINE 1(2014).
- [32] FRAOUCENE Henia «Effet de la température (traitement thermique) sur les propriétés optoélectroniques et structurales de TiO<sub>2</sub> nanotube», Mémoire De Magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou
- [33] MOHAMED CHERIF BENACHOUR «Elaboration et caractérisation des couches minces de TiO<sub>2</sub>dopées à l'erbium, à différentes températures et épaisseurs», Mémoire De Magister, Université MENTOURI-CONSTANTINE(2011)
- [34] Kamel ATAMNIA «Synthèse par voie sol-gel et caractérisation des gels d'oxydes de titane (TiO<sub>2</sub>) nanostructures: applications en photocatalyse Gel », Thèse de Doctorat, Université 8 Mai 1945 Guelma(2018)
- [35] Julien CARDIN «ELABORATION ET CARACTERISATION DE COUCHES MINCES FERROELECTRIQUES POUR DES APPLICATIONS OPTIQUES », Thèse de Doctorat, UNIVERSITÉ DE NANTES (2004).

- [36] Faïza MERICHE «Structuration 1D et 2D de matériaux diélectriques par ablation laser nanoseconde : Applications aux couches minces et monocristaux de LiNbO<sub>3</sub> et couches minces de TiO<sub>2</sub> », Thèse de Doctorat, UNIVERSITE PAUL VERLAINE – METZ, UNIVERSITE MENTOURI – CONSTANTINE (2008).
- [37] Mélanie BEDU « DÉVELOPPEMENT DE GUIDES D'ONDES PLANAIRES DE TiO<sub>2</sub> OPTIQUEMENT ACTIFS POUR BIOPUCES À ONDES ÉVANESCENTES », Thèse de Doctorat, L'ECOLE NORMALE SUPERIEURE DE CACHAN (2009).
- [38] HOCINI Abdesselam « ETUDE DES GUIDES D'ONDES MAGNÉTO OPTIQUES SOLGEL EN COUCHES MINCES POUR L'APPLICATION EN OPTIQUE INTEGRÉE », Thèse de Doctorat, UNIVERSITE MENTOURI DE CONSTANTINE(2008).
- [39] K. Bedoud, R. Graine, H. Merabet « Propriétés Optique de TiO<sub>2</sub> et Application de la Méthode de Swanepoel pour la Détermination de l'Épaisseur Optique et de l'Indice de Réfraction»,7. 20-23
- [40] Faouzi Hanini, Yacine Bouachiba,Fouad Kermiche, Adel Taabouche and Abderrahmane Bouabellou « Characteristics of Al-doped TiO<sub>2</sub> thin films grown by pulsed laser deposition », Vol. 6, Nos. 2/3, 2013.
- [41] HAFDALLAH Abdelkader, YNINEB Fayssal, DARANFED Warda, ATTAF Nadhir et AIDA Mohamed Salah « Les propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de ZnO:Al élaborées par spray ultrasonique », (2012).
- [42] Sebti KHODJA «Elaboration et caractérisation de couches minces de ZnO pour des applications optoélectroniques », Thèse de Doctorat, UNIVERSITE BADJI MOKHTAR (ANNABA) (2017).
- [43] Ambika, P.B.Barman« An optical study of vacuume vaporated Se<sub>85-x</sub>Te<sub>15</sub>Bi<sub>x</sub>chalcogenidethinfilms»,405(2010)822–827
- [44] E.R.SHAABANE «Calculation of the optical canstants of amorphous semiconducting As<sub>40</sub>Se<sub>60</sub> thin films from transmitances and reflactance measurments »,6(2) :340-346(2006)
- [45] A.El-Denglawey « Characterization of As–Se–Tl films nearinfraredregion », 357 (2011) 1757–1763.
- [46] Faouzi Hanini, Abderrahmane Bouabellou, Yassine Bouachiba, Fouad Kermiche, AdelTaabouche, Kamel Boukheddaden « Physicalproperties of nanosized cobalt doped TiO<sub>2</sub> films grown by pulsed laser deposition », 9 (2017) 3.
- [47] ABDELKRIM ALLAG, SAAD RAHMANE«LES PROPRIETES STRUCTURALES, OPTIQUES ET ELECTRIQUES DES COUCHES MINCES DE ZnO: AL ELABOREES PAR SPRAY PNEUMATIQUE», N°20(2015) ,119-122
- [48] Selma M.H. AL-Jawad, Ali A. Taha, Mohammed M. Salim «Synthesis and characterization of pure and Fe doped TiO<sub>2</sub> thin films for antimicrobialactivity », 142 (2017) 42–53.

- [49] Adawiya J. Haidera, Riyad Hassan AL- Anbarib, Ghadah Rasim Kadhimb, Chafic Touma Salame « Exploring potential Environment al applications of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles »,119 (2017) 332–345.
- [50] Y. BOUACHIBA, A. BOUABELLOU, F. HANINI, F. KERMICHE, A.TAABOUCHE, K. BOUKHEDDADEN «Structural and optical properties of TiO<sub>2</sub> thin films grown by sol-gel dipcoating process », 32(1), 2014, 1-6
- [51] Houyem SLIMI « Elaboration et caractérisation de couches minces codopées In, Co, préparées par la pulvérisation cathodique, applications aux cellules photovoltaïques», Thèse de Doctorat, Université du Littoral Côte d'Opale(2019)
- [52] KERMICHE Fouad «Elaboration de couches minces ZnO par ablation laser et caractérisation physique», Thèse de Doctorat, Université Frères Mentouri Constantine (2015)
- [53] Faouzi Hanini, Abderrahmane Bouabellou, Yassine Bouachiba, AdelTaabouche and Fouad Kermiche, Mohamed Mahtali, ZahiaDaas « Elaboration and Characterization of in Doped TiO<sub>2</sub> Thin Films », 1662-9507(2019). 397, 59-68
- [54] R. Mechiakh, F. Meriche, R. Kremer, R. Bensaha, B. Boudine, A. Boudrioua « TiO<sub>2</sub> thin films prepared by sol–gel method for waveguiding applications: Correlation between the structural and opticalproperties », 30 (2007) 645–651
- [55] Adel Taabouche, Abderrahmane Bouabellou, Fouad Kermiche, Faouzi Hanini, Yacine Bouachiba , Azzeddine Grid , Tahar Kerdjac «Properties of cobalt-doped zinc oxide thin films grown by pulsed laser deposition on glass substrates», 28(2014)54–58