

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

UNIVERSITE FARHET ABBAS –SETIF

THESE

Présenté à la Faculté des Sciences
Département de Physique

PAR

HEMISSI MELIA

POUR L'OBTENTION

DU DIPLOME DE DOCTORAT EN SCIENCE

SPECIALITE : PHYSIQUE DU SOLIDE

TITRE

**SYNTHESE DES COUCHES DE TiO_2 ET SnO_2
ET CARACTERISATION DE LEURS PROPRIETES
OPTIQUES.**

Devant le jury

A. Boucenna	Professeur	Université de Sétif	Président
H. Amardjia	Professeur	Université de Sétif	Rapporteur
J.C. Plenet	Professeur	Université Lyon I	Examineur
M. Boumaour	Directeur de Recherche	UDTS D'Alger	Examineur
N. Gabouze	Directeur de Recherche	UDTS D'Alger	Examineur
A. Chergui	Professeur	Université de Sétif	Examineur
S. Madani	Maître de Conférence	Université de Bejaïa	Invité

Promotion 2008-2009

Remerciements

Je tiens à remercier profondément le Professeur Amardjia-Adnani Hania directrice de ce travail de recherche. Elle est l'initiatrice à l'Université Ferhat Abbas de Sétif, d'un sujet fort intéressant dont je suis chargée de développer une petite partie. Je la remercie pour ses conseils, ses corrections, ses remarques, sa persévérance, son aide que je trouve indispensable au bon déroulement de ce travail. Je la remercie, également de m'avoir permis de rencontrer d'autres professeurs en France et en Algérie qui sont, soit bien équipés pour me permettre de caractériser mes échantillons, soit parce qu'ils préparent des couches de TiO_2 ou de SnO_2 pour des objectifs qui ne sont pas spécialement les mêmes.

La partie expérimentale de ce travail de recherche a été réalisée entre quatre laboratoires de recherche, à savoir, le **Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et Nanostructures**, Université Claude Bernard Lyon1, le laboratoire **Dosage, Analyse et Caractérisation en Haute Résolution** de l'Université Ferhat Abbas de Sétif, le **Groupe d'Etudes des Métallurgie Physique et de Physique des Matériau GEMPPM** de l'INSA de Lyon et l'Unité de **Développement des Technologies du Silicium UDTS**. Je tiens vivement à remercier les directeurs de laboratoire respectifs: Professeur **Jean-Claude PLENET**, Professeur **Amardjia-Adnani Hania**, Professeur **Jean-Marc PELLETIER** et directeur de recherche **Messaoud Boumaour**.

Ce travail doit énormément à Monsieur **J.M.PELLETIER** Professeur à l'Université Claude Bernard Lyon1, du laboratoire **Groupe d'Etudes des**

Métallurgie Physique et de Physique des Matériau, qui m'a aidé à caractériser mes échantillons pendant ces travaux. Je lui adresse mes remerciements les plus chaleureux.

J'ai un grand plaisir à remercier Monsieur Ahmed Boucenna, Professeur au Département de Physique, Faculté des Sciences à l'Université Farhet Abbes deuxième pole -El Baz, Sétif. Je le remercie d'avoir accepté de présider ce Jury.

Je désire exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur. Jean-Claude PLENET Professeur au Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et Nanostructures, Université Claude Bernard Lyon1, de m'avoir accueilli à de nombreux reprises et m'a permet la synthèse des couches minces de TiO_2 et SnO_2 par le procédé sol-gel, et leur caractérisation Optique dans son laboratoire, j'ai beaucoup apprécié son soutien pendant ces années. Ses conseils se sont toujours révélés judicieux. Je suis sensible à l'honneur qu'il m'a fait de participer au jury.

Je remercie vivement Monsieur Messaoud Boumaour et Monsieur Nour-eddine Gabouze directeurs de recherche à l'Unité de Développement de la Technologie du Silicium (UDTS) d'Alger pour leur soutien, leur disponibilité et leur patience lors des discussions concernant la technologie du TiO_2 , lors de ma visite à l' UDTS, je suis honorée de leur présence au jury de cette thèse.

Je tiens à remercier Monsieur Abdelhamid Chergui, Professeur, au Département de Physique, Faculté des Sciences à l'Université Farhet Abbes deuxième pole -El Baz, Sétif, pour avoir accepter de participer à ce jury.

J'exprime ma profonde reconnaissance à Monsieur Samah Madani, Maître de Conférence à l'Université de Bejaia, qui a toujours répondu présent dès qu'on a besoin de lui.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE 1	
1.1 Dioxyde de titane TiO_2	4
1.2 Dioxyde d'étain SnO_2	6
1.3 Le procédé sol gel	7
- 1.3.1 Définitions.....	7
- 1.3.2 Chimie du procédé sol gel	7
- 1.3.3 Mécanismes réactionnels	7
1.3.3.1 L'hydrolyse	8
1.3.3.2 La condensation	8
1.3. 3.3 La transition Sol-Gel	9
- 1.3.4 Paramètres influençants la cinétique des réactions chimiques	10
1.3.4.1 La température	11
1.3.4.2 Le choix de l'alcoxyde et de sa concentration	11
1.3.4.3 Le solvant.....	11
1.3.4.4 Le pH du sol (choix du catalyseur)	11
- 1.3.5 Dépôt de couches minces par voie Sol-Gel	12
1.3.5.1 Les différentes méthodes de dépôt de couches minces par voie sol Gel	12
1.3.5.2 Centrifugation ou spin coating	12
1.3.5.3 Trempage-tirage ou dip-coating.....	14
1.3.5.4 L'enduction laminaire.....	16
1.3.5.5 L'aérosol-gel	17
1.4 Choix des substrats	18
- 1.4.1 Les lames de verre	18
- 1.4.2 les lames de pyrex.....	18
- 1.4.3 Les lames de silice pure.....	18
- 1.4.4 Le silicium	19

1.5	Densification des couches minces	19
- 1.5.1	Le séchage des couches minces.....	19
- 1.5.2	Le recuit des couches minces.....	20

CHAPITRE 2

Elaboration des couches minces et techniques expérimentales d'analyse et de caractérisation

2.1	Préparation de la solution TiO_2	24
- 2.1.1	La solution de TiO_2	26
2.2	Méthode adoptée pour la préparation de la solution de SnO_2	27
- 2.2.1	Préparation de la solution SnO_2	27
2.3	Préparation des substrats.....	29
- 2.3.1	Les lames de verre ordinaire	29
- 2.3.2	les lames de pyrex.....	29
2.4	Etapes d'élaboration des couches.....	29
- 2.4.1	Procédé trempage-tirage ou dip-coating.....	29
- 2.4.2	Séchage.....	32
- 2.4.3	Recuit des couches.....	33
2.5	Four tubulaire.....	33
2.6	Méthodes d'analyse des couches minces élaborées.....	35
- 2.6.1	Diffraction de rayons X.....	35
- 2.6.2	L'Ellipsométrie spectroscopique.....	35
2.6.2.1	Mesure d'épaisseur des couches.....	35
- 2.6.3	La microscopie électronique à balayage Environnementale MEBE.....	37
2.6.3.1	Les électrons secondaires.....	38
2.6.3.2	Les électrons rétrodiffusés.....	38
2.6.3.3	Les rayons X	39
- 2.6.4	Profilométrie	40
- 2.6.5	Spectrophotomètre UV VISIBLE- NIR.....	41
- 2.6.6	Mesure de la résistivité par la méthode des quatre pointes	42

CHAPITRE 3

Propriétés optiques des semi-conducteurs

3.1	Introduction.....	43
3.2	Les nanocristaux des semi-conducteurs.....	43
- 3.2.1	L'effet de taille.....	44
3.3	Propriétés optiques des nano particules	46
- 3.3.1	Paramètres optiques d'une couche Semi Conductrice sur substrat transparent.....	46
3.3.1.1	Indice de réfraction n de la couche dans la zone de transparence.....	47
3.3.1.2	Epaisseur d de la couche.....	48
3.3.1.3	Coefficient d'absorption α	49
3.3.1.4	Largeur de la bande interdite du semiconducteur	50
3.4	Optique non linéaire	50
- 3.4.1	Réponse optique d'un matériau	50
- 3.4.2	Origine microscopique des phénomènes non linéaires	52
- 3.4.3	Polarisation macroscopique induite par une onde optique.....	53
- 3.4.4	Expression de la polarisation macroscopique dans un matériau vitreux	54
3.5	L'effet Kerr optique	55
3.6	Relation entre la susceptibilité d'ordre trois et l'indice de réfraction.....	56

CHAPITRE 4

Caractérisation structurale et morphologie des couches de TiO₂ et SnO₂

4.1	Etude structurale des couches de TiO ₂	58
- 4.1.1	Taille des grains.....	62
- 4.1.2	Étude de la structure des couches par MEBE	62
4.2	Etat de surface et rugosité.....	66
4.3	Propriété électrique du TiO ₂	69
4.4	Evolution structurale des couches de SnO ₂	69
- 4.4.1	Morphologie des couches de SnO ₂	71
4.5	Calcul des tailles des grains SnO ₂	72
4.6	Etat de surface et rugosité	73
4.7	Microstructure et propriétés électriques de SnO ₂	75
4.8	Résistivité.....	78

CHAPITRE 5

Caractérisation optique des couches minces de TiO₂ et SnO₂ obtenues

5.1	Taux de transmission.....	80
5.2	Décalage de la transmission	85
4.3	Etude de l'absorption.....	86
5.4	Détermination du gap des nanocristaux	88
- 5.4.1	Gap du dioxyde de titane.....	89
- 5.4.2	Effet de taille pour le TiO ₂	93
5.5	Spectres de transmission des couches minces de SnO ₂	94

CHAPITRE 6

Calcul des paramètres optiques

6.1	Influence de la température de recuit sur l'évolution de l'indice de réfraction des couches de TiO ₂ élaborées.....	101
6.2	L'épaisseur des couches de chaque échantillon.....	105
6.3	Constante diélectrique.....	106
6.4	Conductivité optique (σ).....	119
6.5	Susceptibilité optique.....	122
CONCLUSION		125

Références

Références chapitre 1	128
Références chapitre 2.....	132
Références chapitre 3.....	135
Références chapitre 4.....	137
Références chapitre 5.....	140
Références chapitre 6.....	143

Articles publiés

Introduction

Introduction

Dans cette thèse notre but est d'abord, de préparer les couches minces de TiO_2 , SnO_2 , et de contrôler les conditions de leurs préparations. Ceci dans le but d'étudier et de développer expérimentalement et théoriquement les propriétés optiques, électriques et structurales: épaisseurs des couches, indices de réfraction, gap, de ces couches et tout particulièrement leurs propriétés optiques non linéaires, lorsque le cas se présente(expositions des couches à des intensités de lumière intenses). On ajoute aux buts cités, celui de préparer des couches minces pour la protection contre le rayonnement UV qu'on peut utiliser sur les vitres des voitures et des maisons les lunettes, etc....

Bien qu'ils ne représentent qu'une faible partie du rayonnement solaire (8,3% de l'irradiance totale), les UV provoquent des dégâts, du fait de leur grande énergie dans les matrices organiques. En effet, ils possèdent un fort pouvoir pénétrant et provoquent donc, des dommages en profondeur. D'où la nécessité d'absorbants UV performants.

A ce jour, de nombreux composés inorganiques (poudres), colorés ou transparents, ont été utilisés pour l'absorption des UV, on cite : TiO_2 , ZnO , SnO_2 , MgSiO_4 (talc), oxydes de fer,

Ces absorbants UV sont des poudres et ont les caractéristiques suivantes:

- La taille des grains est de quelques dizaines de nanomètres inférieur à 100 nm (car la taille des grains influe sur la largeur de bande), ceci permettant de diminuer la diffusion et d'augmenter l'absorption
- Présentant un gap de 3,1 et 4,5 eV.

L'efficacité de ces poudres est assez variable mais, pour les trois premiers, la protection est excellente et, de plus, durable. Les méthodes de synthèse « classiques » permettant d'obtenir une taille de particule de l'ordre du micron. Les principales difficultés d'utilisation de TiO_2 et ZnO sont dues au fait que ce sont des absorbants UV par diffusion de la lumière. Pour palier à ce problème, les industriels ont cherché à diminuer la taille des particules à quelques dizaines de nanomètres, ceci permettant de diminuer la diffusion.

- L'utilisation de ces composés en poudre qui ont un indice de réfraction faible (synthétisé) par rapport au massif paraît une solution préférable à la diminution du diamètre des particules, et améliore encore les qualités de protection contre partie du rayonnement.

L'histoire scientifique des nanomatériaux a débuté en 1959 avec le Prix Nobel Richard Feynman qui, lors d'un de ses discours, fut certainement un des premiers à évoquer les potentialités de maîtriser la matière à l'échelle nanométrique.

Lorsqu'on diminue les dimensions d'un matériau pour atteindre la taille des nanomètres, une autre frontière apparaît à cette échelle: le comportement de la matière donne lieu à de nouvelles propriétés fondamentales, c'est-à-dire que les propriétés électroniques, magnétiques, structurales et optiques dépendent de la taille des nanostructures à cause du confinement quantique qui confère ainsi, des comportements originaux aux matériaux et peuvent différer du matériau massif.

La présente thèse vise en premier lieu à partir des propriétés recherchées cités ci dessus d'élaborer des couches minces de TiO_2 et de SnO_2 protectrices contre les UV, au lieu des poudres utilisées jusqu'ici par les industries. Ces couches sont recuites à des températures entre 400°C et 600°C pour des durées comprises entre 15 minutes et deux heures trente minutes. Nous allons déposer ces couches minces par la méthode Sol-Gel et le procédé dip-coating et ensuite nous étudions l'influence du temps et la température de recuit sur les morphologies, les structures et les phases cristallines formées et l'influence des dimensions des grains nanométriques formés sur ces propriétés. On tentera de relier par la suite les résultats du comportement structural aux propriétés optiques et électriques des couches d'oxydes métallique élaborées, TiO_2 et SnO_2 .

Le choix de ces deux oxydes, TiO_2 , SnO_2 et ZnO , est en rapport avec le fait que ces oxydes s'avèrent les plus appropriés pour la plupart des applications environnementales courantes.

Durant ces dix dernières années, le nombre de travaux sur le TiO_2 et le SnO_2 a fortement augmenté. En effet, il sont biologiquement et chimiquement inertes, facilement synthétisables, résistent à la corrosion chimique et sont très peu chers.

Cette thèse est composée de six chapitres :

Le premier chapitre présente la méthode sol-gel utilisée pour l'élaboration et la synthèse des couches minces nanocristallines des deux oxydes TiO_2 et SnO_2 à partir de précurseurs non toxiques, nous expliquerons les avantages et les inconvénients de cette méthode.

Le deuxième chapitre concerne l'élaboration des couches minces et la description des techniques expérimentaux utilisés: Diffraction des Rayons X, le Microscope Electronique à Balayage Environnemental, Elliposométrie, système de mesure de résistivité (des quatre pointes), spectroscopie UV Visible PIR et enfin profilométrie.

Le troisième est une présentation générale des propriétés optiques des semiconducteurs ainsi que les propriétés optiques non linéaires.

Le quatrième chapitre concerne les synthèses et les caractérisations de couches minces de TiO_2 et SnO_2 que nous prévoyant d'obtention de taille nanocristallines, la méthode de dépôt est le dip-coating qui sera particulièrement développée, les différentes températures et temps de recuits seront présentés. La caractérisation des couches obtenues seront effectuée, le plus souvent, par diffraction des rayons X en incidence rasante, puis par Microscopie Electronique à Balayage, Elliposométrie etc... , l'état de surface sera donné par profilométrie. La résistivité des couches sera également, mesurée.

Le cinquième chapitre concerne des mesures de taux de transmission dans les domaines UV, Visible, PIR. Ces spectres nous permettrons de calculer les gaps optiques de nos couches.

Enfin, le dernier chapitre est une approche théorique pour déterminer les paramètres optiques à partir des spectres de transmittance. Nous avons étudié l'influence de la température et de la taille des nanocristaux sur le comportement des couches élaborées, à savoir leurs indices de réfraction, leurs constantes diélectriques. La susceptibilité optique d'ordre trois des couches minces de TiO_2 obtenues sera étudié.

Chapitre 1

Chapitre 1

Le procédé Sol-gel

1.1 Dioxyde de titane TiO_2

L'oxyde de titane peut se cristalliser dans différentes structures, dans les conditions ambiantes. Quatre structures sont connues: le rutile, l'anatase, la brookite et la structure srilankite [1]. Cette dernière s'obtient à des pressions très élevées supérieures à 10Gpa. Ces quatre structures de TiO_2 peuvent être synthétisées par différentes méthodes, mais seule les phases anatase et rutile sont fréquentes. La structure brookite est obtenue par la méthode sol gel, et cela pour les conditions suivantes au delà de 5 couche recuite à $450^\circ C$ [2] [3].

Les deux phases anatase et le rutile sont de structure tétragonale, par contre la brookite est de structure orthorhombique [4]. La structure cristallographique des deux premières phases sont présentées sur *la figure 1.1* et *le tableau 1.1* résume les données cristallographiques de ces trois phases.

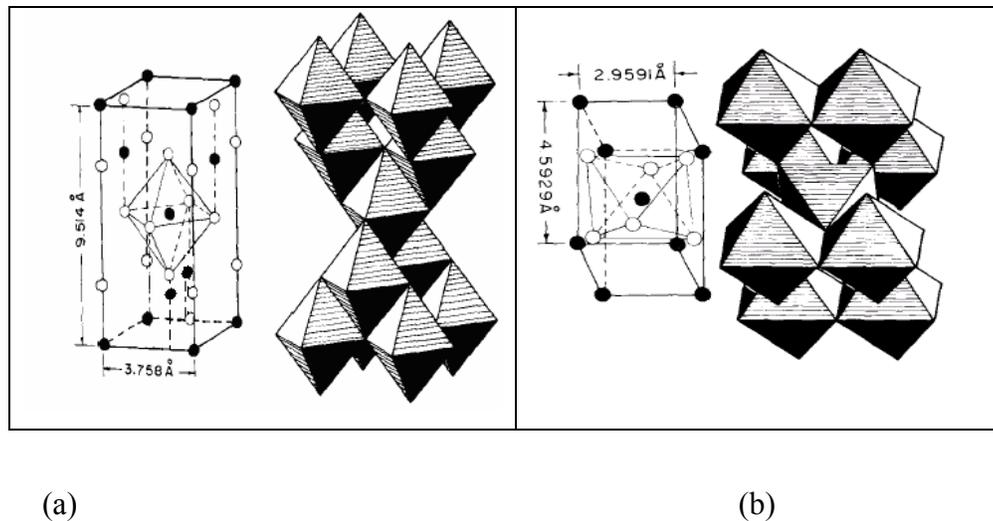


Fig. 1.1 – Structures cristallographiques de TiO_2 : (a) anatase et (b) rutile. En noir Ti^{4+} et en blanc O^{2-} . [5]

Dans les deux structures, l'atome de titane est entouré de six atomes d'oxygène et chaque atome d'oxygène est entouré de trois atomes de titane. Le TiO_2 possède une bande interdite de (3,23- 3,40 eV) pour l'anatase et 3,04 eV pour le rutile [6].

Les applications de TiO_2 peuvent être classées en quatre catégories relatives à ses propriétés optiques, photocatalytiques, électriques et à ses propriétés hydrophobiques [1].

	Anatase	Rutile	Brookite
Structure	Tétraгонаle	Tétraгонаle	Orthorhombique
Paramètre de maille (Å)	a = 3,7852 c = 9,5139	a = 2,9590 c = 4,5930	a = 5,4558 b = 5,1429 c = 9,1819
Z (nombre d'atomes dans la maille)	4	2	8

Tableau 1.1 : Données cristallographiques des phases anatase, rutile et brookite du dioxyde de titane

Une des plus anciennes applications du dioxyde de titane est la protection contre les UV grâce à ses propriétés optiques (écran solaire absorbant les UV). Il est aussi très utilisé comme photo catalyseur [7], dans les cellules solaires pour la production d'électricité [8] et comme détecteur de gaz [9], comme pigment blanc (dans les peintures et les cosmétiques) et comme couche protectrice contre la corrosion. Il peut aussi trouver des applications dans les films photochromes ou électrochromes (la propriété de changer de couleur de manière réversible lorsqu'une charge électrique ou la lumière leur est appliquée) [2, 3] et dans les batteries à base de lithium.

Les propriétés photoélectriques et photochimiques sont les plus intéressantes. Ces applications peuvent être la purification des effluents liquides, la désinfection basée sur les propriétés bactéricides de TiO_2 (par exemple, dans les salles d'opérations des hôpitaux) et l'utilisation de dépôts de TiO_2 comme autonettoyants sur les vitres de voitures ou d'immeubles [10].

1.2 Dioxyde d'étain SnO_2

Les données cristallographiques du dioxyde d'étain sont résumées dans le **tableau 1.2**, le SnO_2 cassitérite possède la même structure cristallographique que TiO_2 rutile, c'est-à-dire: la structure tétragonale **figure 1.2**, de paramètre de maille $a = b = 3,186 \text{ \AA}$ et $c = 4,737 \text{ \AA}$ [11].

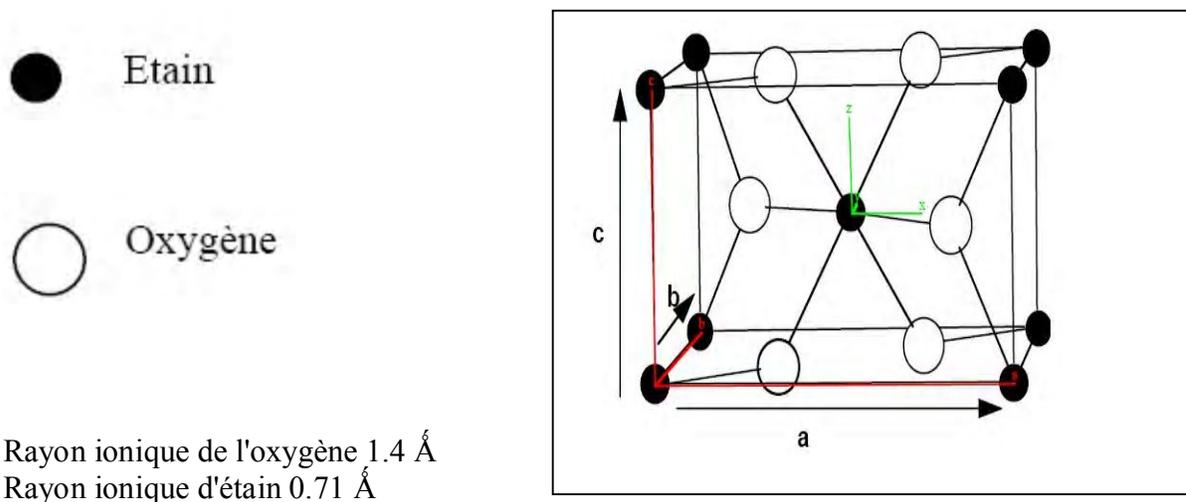


Fig 1.2 : Maille conventionnelle du réseau de l'oxyde d'étain [12].

Le dioxyde d'étain est principalement utilisé comme oxyde transparent conducteur, comme catalyseur et comme capteur de gaz [13]. SnO_2 possède une large bande interdite (3,6 eV à 4 eV) [14, 15]. Il peut être utilisé comme électrode dans les cellules solaires ou dans des dispositifs optoélectroniques. Le SnO_2 est absorbant dans l'UV, transparent dans le visible et le proche infrarouge. Son utilisation comme dépôt sur les fenêtres permet de transmettre la lumière tout en étant un isolant thermique. Il peut aussi être utilisé dans des dispositifs électrochromes.

Le SnO_2 est sensible au monoxyde de carbone, aux oxydes d'azote et à l'hydrogène. C'est pourquoi il est devenu l'oxyde (le détecteur à gaz toxique) le plus utilisé pour les alarmes domestiques ou industrielles [16]. Associé au platine ou au palladium, l'oxyde d'étain est utilisé comme électrode dans les piles à combustibles. Comme de nombreux semiconducteurs, le SnO_2 peut lui aussi trouver des applications en photocatalyse pour la purification de l'air ou de l'eau [17].

1.3 Le procédé sol gel

Le procédé sol gel, bien que connu depuis plus de 150 ans, n'a eu un essor important que depuis les deux dernières décennies. L'attrait pour cette méthode est dû aux divers avantages qu'elle présente :

- la pureté chimique des matériaux obtenus,
- la synthèse de poudres très fines,
- des méthodes de mise en forme variées, solides, poudres et couches minces.

1.3.1 Définitions

La méthode Sol-Gel permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes et de matériaux sous différentes formes, (films minces, fibres, poudres). Cette grande diversité, tant de matériaux que de mise en forme, a rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques comme l'optique [18] [19], l'électronique [20], les biomatériaux [21]. Elle présente, en outre, l'avantage d'utiliser une chimie douce et de pouvoir conduire à des matériaux très purs et stoechiométriques [22]. 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.

1.3.2 Chimie du procédé sol gel

La solution de départ est constituée en général par 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 étant le composé principal de la solution.

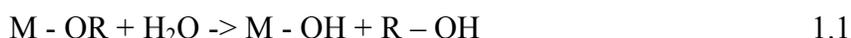
1.3.3 Mécanismes réactionnels

Les différentes étapes de formation de l'oxyde permettront par la suite de comprendre le rôle de chaque constituant des solutions élaborées. Le procédé Sol-Gel repose sur deux réactions qui sont: l'hydrolyse et la condensation [23].

1.3.3.1 L'hydrolyse :

Les alcoxydes de métaux de transition M (OR)_n sont très réactifs parce qu'ils possèdent des groupes alcoxy (OR) très réactifs qui stabilisent le métal M dans l'état d'oxydation le plus élevé. L'hydrolyse des groupements alcoxy intervient tout d'abord, puis la condensation des produits hydrolysés conduit à la gélification du système [24, 25].

La première étape est l'hydrolyse de l'alcoxyde suivant la réaction:



Pour que les alcoxydes puissent condenser à température ambiante, l'hydrolyse des groupements -OR doit débiter le processus réactionnel. Cette étape est nécessaire pour donner naissance aux groupements hydroxyles -OH :

L'hydrolyse est une substitution d'un ligand -OH à un ligand -OR. Elle s'accompagne d'une consommation d'eau et d'une libération d'alcool. Au cours de cette étape, on crée la fonctionnalité du précurseur vis à vis de la condensation.

1.3.3.2 La condensation :

Les groupements -OH générés au cours de l'hydrolyse entraînent la création des ponts M-O-M au cours de la condensation, et les réactions de condensation se déroulent de la manière suivante:



Lorsque ces réactions (hydrolyse et condensation) sont achevées, on obtient un gel. La transformation de la solution en un amas polymérique est généralement appelée la transition sol-gel. La structure et la morphologie de l'oxyde résultant, sont fortement dépendantes de l'hydrolyse et la condensation qui dépend de plusieurs paramètres: choix du solvant, du précurseur, PH de la solution etc.... Tout ces facteurs affectent la structure et la morphologie du film obtenu.

1.3. 3.3 La transition Sol-Gel

Le schéma généralement adopté pour la gélification est celui de chaînes polymériques en croissance qui s'agglomèrent par condensation et forment des amas. Au cours de l'avancement des réactions d'hydrolyse et de condensation, des amas polymériques, dont la taille croît avec le temps, sont créés. Lorsque l'un de ces amas atteint une dimension infinie (c'est à dire de façon pratique la taille du récipient), la viscosité devient également infinie: c'est le point de transition Sol-Gel. A partir de cet instant, l'amas infini appelé «fraction gel » continue à grossir. Lorsque toutes les liaisons ont été utilisées, le gel est formé. D'un point de vue macroscopique, on voit une transition mécanique du sol c'est-à-dire de l'état liquide à l'état gel par augmentation de la viscosité, donc une croissance des modules élastiques [23]. L'évolution de la viscosité d'un sol et celle du module d'élasticité de la phase gel, sont ainsi présentées schématiquement sur la **figure 1.4**, en fonction du temps.

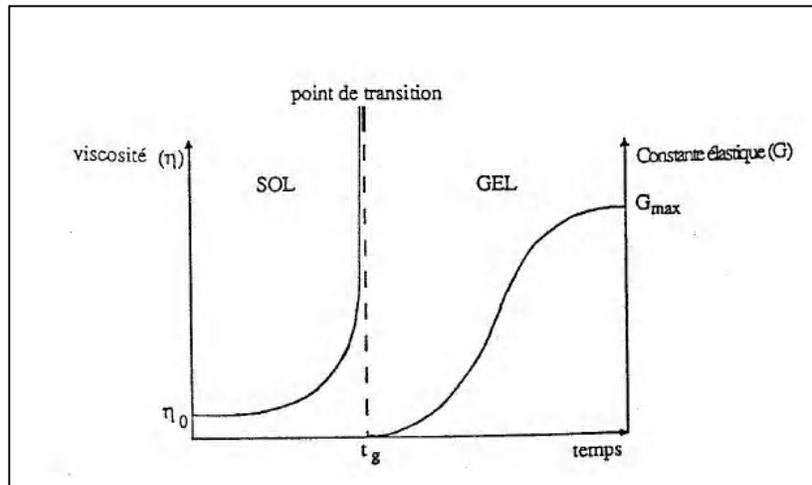


Fig. 1.4 : Evolution de la viscosité du sol et de la constante élastique du gel, t_g correspond à la transition Sol-Gel [23]

A la formation complète du gel, la viscosité devient infinie, alors que la constante élastique tend vers sa valeur maximale pour devenir un solide après. L'amas solide (gel opaque) obtenu est formé à partir de la solution de base et l'imbrication des chaînes polymériques qui donnent une structure solide désordonnée.

Cette structure contient encore des masses liquides emprisonnées, leurs éliminations se fait par évaporation [24].

Comme toutes réactions chimiques, la transition Sol-Gel est sensible à son environnement, telle: la température ou l'humidité, qui peuvent ainsi, modifier la cinétique des réactions chimiques mises en jeux.

1.3.4 Paramètres influençant la cinétique des réactions chimiques

Dans le cas des précurseurs alcoxydes, la transition Sol-Gel n'est pas réversible. La structure finale du gel se met en place au moment où les réactions chimiques se produisent, et par conséquent, elles déterminent déjà ses propriétés à venir. Seules quelques caractéristiques du dépôt: structurales, morphologiques, optiques; peuvent être modifiées au cours des étapes de séchage et de recuit. Les cinétiques relatives à l'hydrolyse et à la condensation sont responsables de la croissance des amas polymériques. Elles vont imposer les caractéristiques de la forme (acide ou basique) du gel obtenu figure 1.5.

Ces vitesses de réaction, et par suite la viscosité, dépendent de plusieurs paramètres dont il faudra donc, tenir compte lors du choix d'un processus d'élaboration :

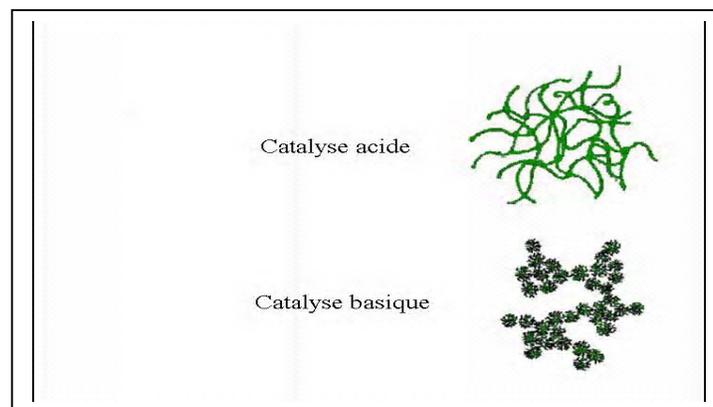


Fig.1.5 assemblages possibles des amas polymériques suivant le type de catalyse. Une catalyse acide, favorisant l'hydrolyse, conduit à la formation d'amas longitudinaux; une catalyse basique, augmente la condensation gènère, des amas caractérisés par une forme sphérique.

1.3.4.1 La température

C'est le premier paramètre à considérer, qui intervient dans toute réaction chimique. Dans notre cas, elle a une influence sur les vitesses d'hydrolyse et de condensation dès la préparation du sol, puis pendant le vieillissement ou le stockage. Evidemment, plus elle est élevée, plus les réactions sont rapides.

1.3.4.2 Le choix de l'alcoxyde et de sa concentration

Le choix de l'alcoxyde, se fait en fonction du type d'échantillon que l'on veut élaborer sa concentration dans le sol, est surtout importante lors de la condensation; en effet, plus elle est faible, plus les molécules aptes à se lier sont éloignées les unes des autres, ce qui retarde les réactions [25].

1.3.4.3 Le solvant

Les alcoxydes ne sont pas miscibles dans l'eau, il est donc nécessaire de mélanger les précurseurs, l'eau et éventuellement le catalyseur, dans un solvant commun. Il est alors préférable d'utiliser un alcool correspondant au ligand -OR de l'alcoxyde, ceci afin d'éviter d'éventuelles réactions entre les différents composants susceptibles de modifier les cinétiques de réactions. Le sol de départ est donc généralement une solution alcoolique [26].

1.3.4.4 Le pH du sol (choix du catalyseur)

le pH joue un rôle important dans l'évolution des réactions pendant les mécanismes mis en jeu lors de la gélification, en effet, les ions H_3O^+ et OH^- n'ont pas la même influence sur les deux types de réaction: le cation H_3O^+ , attiré par l'oxygène, facilite la substitution des groupes OR par OH^- (hydrolyse), tandis que l'anion OH^- , attiré par le métal M électro-négatif, privilégie la formation de liaison M-O-M (condensation).

En résumé, on peut dire qu'un milieu acide favorise l'hydrolyse, alors qu'un milieu basique accélère la condensation. La catalyse agit donc, directement sur la forme du matériau élaboré.

Ce facteur interviendra également de façon importante sur la porosité du matériau final, ce qui conditionnera partiellement les propriétés physiques [27] [28].

1.3.5 Dépôt de couches minces par voie Sol-Gel

Une fois la transition Sol-Gel décrite ci-dessus, est obtenue des couches minces dont les épaisseurs varient entre 1 nm et 1 μm peuvent être élaborées [29]. Grâce à la souplesse du procédé, qui sera détaillé ci-dessous. L'élaboration de couches minces par la voie Sol-Gel, permet la fabrication de films protecteurs: anti-UV, anti-corrosion, de films conducteurs (Oxydes Transparents Conducteurs): électrodes pour cellules solaires, optoélectroniques, des verres optiques: films antireflets, filtres optiques.

Dans la première partie de ce paragraphe, les différentes techniques de dépôts seront présentées, enfin les deux étapes du traitement thermique, le séchage et le recuit, seront exposées.

1.3.5.1 Les différentes méthodes de dépôt de couches minces par voie sol Gel

Plusieurs méthodes ont été développées pour le dépôt des couches minces sur différents substrats.

Le choix de la méthode de dépôt dépend des caractéristiques du substrat telle que sa géométrie ou sa taille. Les différentes méthodes présentées dans ce chapitre sont les plus souvent utilisées.

1.3.5.2 Centrifugation ou spin coating [30]

Cette méthode consiste la centrifugation d'une goutte de solution déposée en excès sur un substrat. Cette technique a l'avantage d'être facilement mise en oeuvre, pour des échantillons modérés. Elle donne d'excellents résultats sur les substrats plans dont les dimensions sont de l'ordre du cm².

La *figure 1.6* montre les quatre phases de dépôt:

- 1) le dépôt de la solution
- 2) le début de la rotation: la vitesse accélérée provoque l'écoulement du liquide vers l'extérieur de substrat
- 3) la rotation à vitesse constante permet l'éjection de l'excès de liquide sous forme de gouttelettes et la diminution de l'épaisseur du film de façon uniforme
- 4) l'évaporation des solvants les plus volatils qui accentue la diminution de l'épaisseur du film déposé.

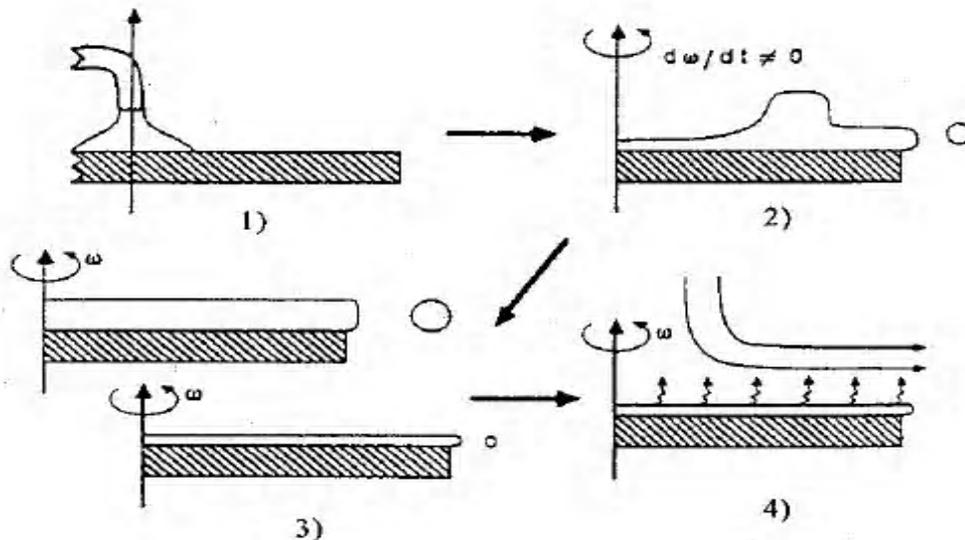


Fig. 1.6: dépôt de couches minces par centrifugation : les quatre étapes du dépôt (ω représente la vitesse de rotation du substrat) [31]

En contrôlant la vitesse de rotation, il est possible de calculer l'épaisseur du film déposé, Meyerhofer a publié un modèle prenant en compte les paramètres entrant en jeu lors du dépôt [31], l'épaisseur est alors donnée par la relation suivante:

$$h = c \cdot \left(\frac{3\eta e}{2\rho\omega^2} \right)^{\frac{1}{3}} \quad 1.3$$

avec:

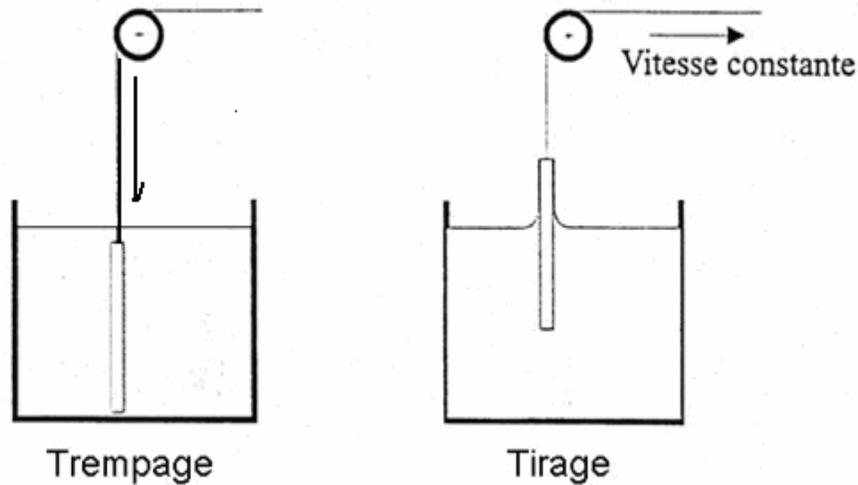
- c une constante qui dépend de la méthode de dépôt utilisé.
- e la vitesse d'évaporation.

- η la viscosité de la solution.
- ω la vitesse de rotation.
- ρ la densité de la solution.

Il est alors possible pour une solution dont la viscosité et la densité sont données, de maîtriser l'épaisseur des films en fixant la vitesse de rotation.

1.3.5.3 Trempage-tirage ou dip-coating

Cette méthode consiste à immerger le substrat dans la solution et à le retirer dans des conditions très contrôlées (température, l'humidité et PH) et stables pour obtenir un film d'épaisseur régulière.



***Fig. 1.7 : dépôt de couches minces par trempage-tirage
le substrat est immergé dans la solution et est remonté à vitesse constante***

Lors du tirage, le liquide va s'écouler sur le substrat, à la fin de l'écoulement, le substrat est recouvert d'un film mince et uniforme.

La *figure 1.8* montre les changements structuraux du film déposé par dip-coating, au cours du retrait, l'évaporation des solvants, la condensation et les forces Capillaires [32]. Tous ces phénomènes physico-chimiques sont simultanés.

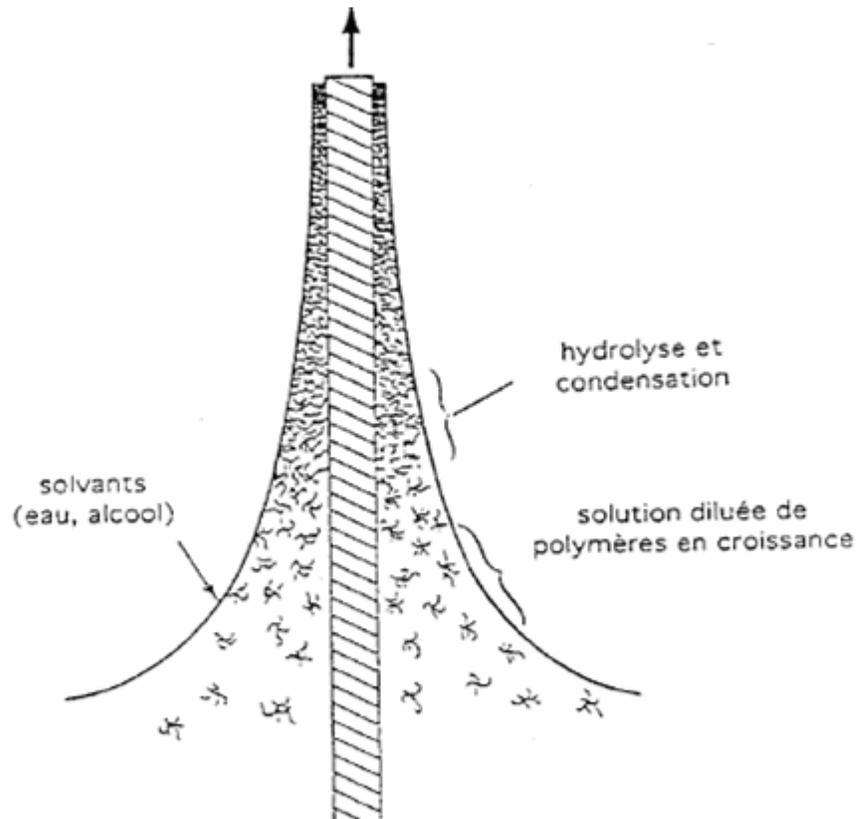


Fig. 1.8 : schéma de la formation de la couche par la méthode trempage- tirage. Tous les processus physico-chimiques présentés se déroulent simultanément [33].

1.3.5.3.1 L'épaisseur des couches

L'épaisseur des couches est fonction de la viscosité du sol, la vitesse de tirage, la force de gravitation et la résultante des forces de tension superficielles (tiré dans l'atmosphère).

Il est possible d'ajuster certains paramètres pour obtenir l'épaisseur désirée.

Lorsque la viscosité du liquide, notée η , et la vitesse de tirage du substrat sont assez importantes pour minimiser la courbure du ménisque, l'épaisseur du film déposé, notée h , est donnée par la relation :

$$h = c \sqrt{\frac{\eta v_0}{\rho g}} \quad 1.4$$

Où v_0 est la vitesse de tirage, ρ la densité de la solution, g la constante de gravité et c est une constante égale à 0.8 [34].

Quand la vitesse de tirage du substrat et la viscosité sont faibles (ce qui est souvent le cas dans le procédé Sol-Gel), la relation précédente est modifiée afin de tenir compte de la tension de surface γ_{lv} (liquide/vapeur), on obtient alors [35]:

$$h = 0.94 \frac{(\eta v_0)^{\frac{2}{3}}}{\gamma_{lv}^{1/6} \sqrt{\rho g}} \quad 1.5$$

De ces relations, nous pouvons conclure que l'ajustement de l'épaisseur est fonction de la vitesse et de la viscosité donc il suffit de modifier par exemple la vitesse de tirage du substrat, pour faire varier l'épaisseur du film déposé, en maintenant la viscosité constante. Ou en maintenant la vitesse constante et en variant la viscosité de la solution l'épaisseur de la couche mince varie. L'épaisseur de la couche augmente lorsque la viscosité augmente (lorsque la solution est dense plus le substrat prend de la matière) .

1.3.5.4 L'enduction laminaire

On fait défiler le substrat sur un rouleau dont la moitié baigne dans la solution. Ce procédé permet de traiter de grandes surfaces, ce qui conduit à son utilisation dans le domaine industriel [36].

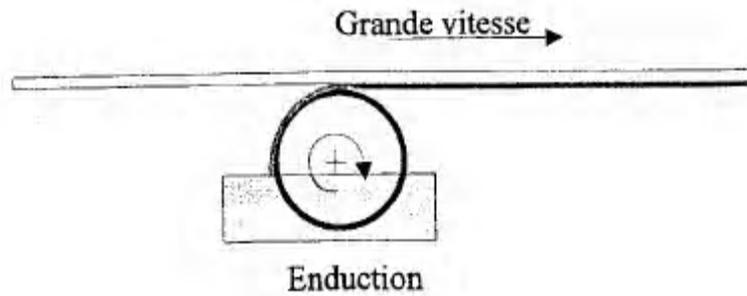


Fig. 1.9 : Dépôt de couches minces : enduction laminaire [36]

1.3.5.5 L'aérosol-gel

Ce procédé consiste à générer un brouillard de solution et de l'amener jusqu'au substrat où il se dépose [37]. Cette technique offre des possibilités particulières très intéressantes, principalement lorsque le substrat possède des surfaces complexes, mais pour des grandes surfaces son utilisation est difficile.

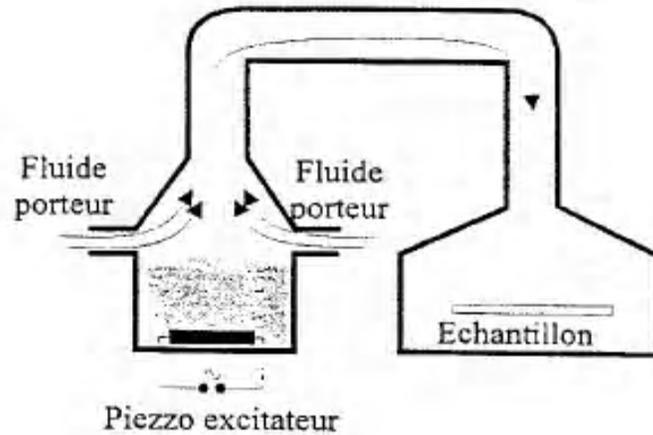


Fig.1.10 : Dépôt de couches minces : Aérosol-gel [37].

1.4 Choix des substrats

Le choix des substrats est dicté par les propriétés physico-chimiques des couples substrat /sol et substrat/matériau à déposer (couche mince). Pour le premier couple, il faut bien entendu que l'adhésion du sol liquide sur le substrat soit bonne.

Pour le second couple, la première caractéristique à vérifier correspond au fait que la composition chimique du substrat ne doit pas contaminer le film mince déposé, et cela par la diffusion d'espèces chimiques au cours des recuits [37]. .

Suivant l'étude que l'on veut poursuivre après le dépôt, l'indice de réfraction optique du substrat peut avoir son importance; par exemple, les mesures d'optique guidée imposent que l'indice de réfraction du substrat doit être plus faible que celui de la couche mince élaborée.

1.4.1 Les lames de verre

Ces substrats sont couramment utilisés pour les essais préliminaires vu leur faible coût ; l'indice de réfraction, est de 1,513 pour une longueur d'onde de 632.8 nm. Cependant leur utilisation est limitée par la température de ramollissement de ce type de verre qui est de 500°C.

1.4.2 les lames de pyrex

Les lames de pyrex sont des substrats transparents. Le pyrex étant un verre borosilicaté, sa température de ramollissement se situe vers 650°C. Son indice optique est plus faible que celui des lames de verre puisqu'il est de 1,472 à une longueur d'onde de 632.8 nm [29].

1.4.3 Les lames de silice pure

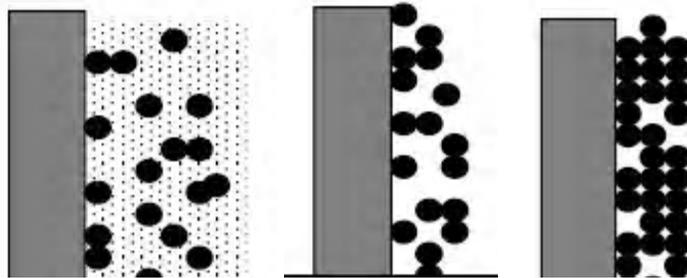
Elles seront utilisées pour des recuits supérieurs à 650°C puisque leur température de fusion est élevée elle est de 1200°C [29]. L'indice de réfraction optique de ce type de substrat est légèrement plus faible que le pyrex, il est de 1.457, toujours à une longueur d'onde de 632.8 nm

1.4.4 Le silicium

Ces substrats présentent un excellent état de surface et de plus, ils permettent d'effectuer des recuits à des températures aussi élevées que la silice pure. Ces substrats étant complètement opaques dans le domaine visible, leur emploi compliquent parfois l'étude de la caractérisation optique de la couche mince déposée dans le domaine des longueurs d'onde à étudier.

1.5 Densification des couches minces

Après la formation du gel et l'étape du dépôt, cette dernière opération est suivie par deux autres opérations : le séchage et le recuit. Le séchage s'effectue de 20 à 200°C [38], il a pour but d'éliminer la quasi-totalité du solvant. Après le séchage, le gel subit un traitement thermique pour le transformer en un film céramique dense.



Couche élaborée après séchage après recuit

Fig. 1.11: influence du traitement thermique sur la porosité des couches minces

1.5.1 Le séchage des couches minces

Le séchage de la couche déposée est une étape très importante dans la réalisation de matériaux de qualité; elle correspond à l'évaporation des solvants résiduels par diffusion à travers les pores. Cette évaporation s'accompagne d'un effondrement de la structure [33] comme illustré sur *la figure 1.12*.

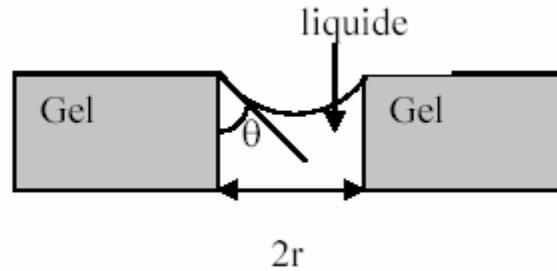


Fig. 1.12 : Schéma de principe de l'apparition des contraintes lors du séchage [33].

Sachant que la taille des pores est faible (généralement de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres pour les couches minces), des pressions très élevées, estimées de l'ordre de 50 MPa [38], dût aux sols résiduels à l'intérieur de ces pores. Ces très fortes pressions induisent des contraintes mécaniques importantes dans le matériau pouvant mener à une dégradation irréversible de la qualité du film déposé. De plus, la taille des pores va diminuer lors du séchage, certains peuvent même se refermer complètement. Si ces pores se referment avant la fin du processus d'évaporation, des craquelures apparaîtront.

1.5.3 Le recuit des couches minces

Le recuit, est une phase primordiale dans la formation du matériau. Le recuit a deux fonctions principales : l'élimination des espèces organiques présentes dans la solution de départ et la densification du matériau [39]. C'est uniquement après recuit que l'on peut obtenir le matériau désiré. En effet, après le séchage, les groupements organiques de type Alkyles (-OR-) sont toujours présents dans le film déposé. Seul le recuit peut les éliminer. Les recuits sont généralement réalisés à des températures comprises entre 300 °C et 700 °C [30]. Afin d'accélérer l'élimination des espèces carbonées, pour une température donnée, de l'oxygène gazeux est souvent injecté dans le four lors du recuit.

La seconde caractéristique du recuit est la densification du matériau. Comme le séchage, ce phénomène est responsable de l'apparition de contraintes mécaniques dans le film mince déposé. La fermeture des pores va s'accélérer lors du recuit; cette densification s'accompagne d'une réduction du volume, également de l'épaisseur.

L'autre source de contrainte provenant des recuits est la différence de coefficients de dilatation thermique entre le matériau déposé sous forme de couche mince et le substrat. Le substrat, beaucoup plus épais que la couche, va alors imposer sa déformation à la couche mince, qui est fixée au substrat, des failles ou des craquelures destructives peuvent apparaître [40], de tels défauts peuvent rendre les échantillons (couches minces) inutilisables pour leurs études ou leurs applications.

Chapitre 2

Elaboration des couches minces et
Techniques expérimentales d'analyse et de
caractérisation

Chapitre 2

Elaboration des couches minces et Techniques expérimentales d'analyse et de caractérisation

Dans cette partie du travail, nous allons décrire les équipements et les méthodes de dépôt et de caractérisation utilisés. Ces équipements, d'une part, permettent l'élaboration des couches minces de TiO_2 et de SnO_2 , et d'autre part, leur caractérisation. Dans un premier temps, on présentera de façon détaillée les moyens techniques permettant l'élaboration des couches minces, à savoir l'appareil trempage tirage dit "dip-coating", le four utilisé pour le recuit de nos échantillons ainsi que les différentes méthodes de caractérisations. Nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés optiques et électriques des couches minces de TiO_2 et SnO_2 , synthétisées à température ambiante au Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et Nanostructure de l'Université Claude Bernard, Lyon 1. Ceci a été réalisé selon les protocoles suivants :

2.1 Préparation de la solution TiO_2

Les matériaux à base d'oxyde de titane et d'oxyde d'étain connaissent un attrait important depuis ces dernières années en raison de leurs propriétés optiques très intéressantes: l'indice de réfraction, taux de transmission, taux d'absorption, gap etc... La voie classique de préparation de ces verres transparents, par fusion suivie de la trempe du mélange fondu, présente différents inconvénients : difficulté de produire des verres de TiO_2 purs et forte volatilité de l'oxygène [1].

La synthèse d'oxyde par voie Sol-Gel est donc, très attractive car cette méthode permet d'obtenir des couches minces sur des matériaux sous diverses formes, de préparer des films et des fibres et d'éviter le passage à la fusion, etc....

L'ensemble des réactifs utilisés lors des synthèses du TiO₂ et SnO₂ est présenté dans le **Tableau 2.1**

Produit	Formule	Marque	Pureté (%)
Isopropoxyde de titane IV	Ti(OCH(CH ₃) ₂) ₄	ALDRICH	97
Isopropanol	CH ₃ CHOHCH ₃	Prolabo	99,8
Chlorure d'antimoine	SbCl ₃		99,99
Chlorure d'étain	SnCl ₂ ·2H ₂ O		98
Eau distillée	H ₂ O		
Ethanol	C ₂ H ₅ OH	Aldrich	99
Acide acétique	CH ₃ COOH	Prolabo	99,5
Méthanol	CH ₃ OH	Prolabo	99
Acide chlorhydrique	HCl	Prolabo	37

Tableau 2.1 : Différents réactifs utilisés pour l'élaboration des couches minces de TiO₂ et SnO₂ par sol-gel

2.1.1 La solution de TiO_2 :

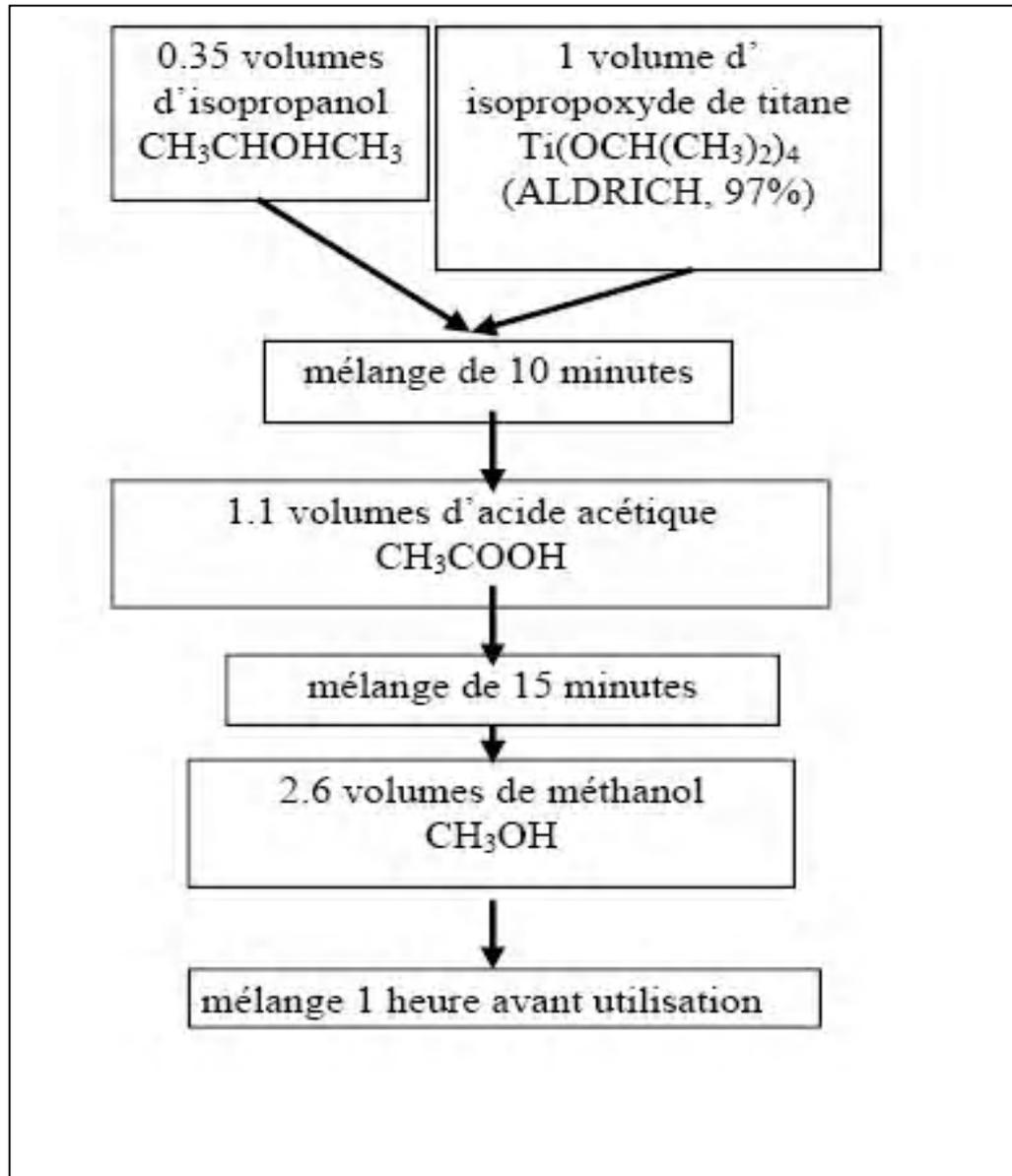


Diagramme 2.1 diagramme d'élaboration des couches minces de TiO_2 [1].

2.2 Méthode adoptée pour la préparation de la solution de SnO_2

2.2.1 Préparation de la solution SnO_2

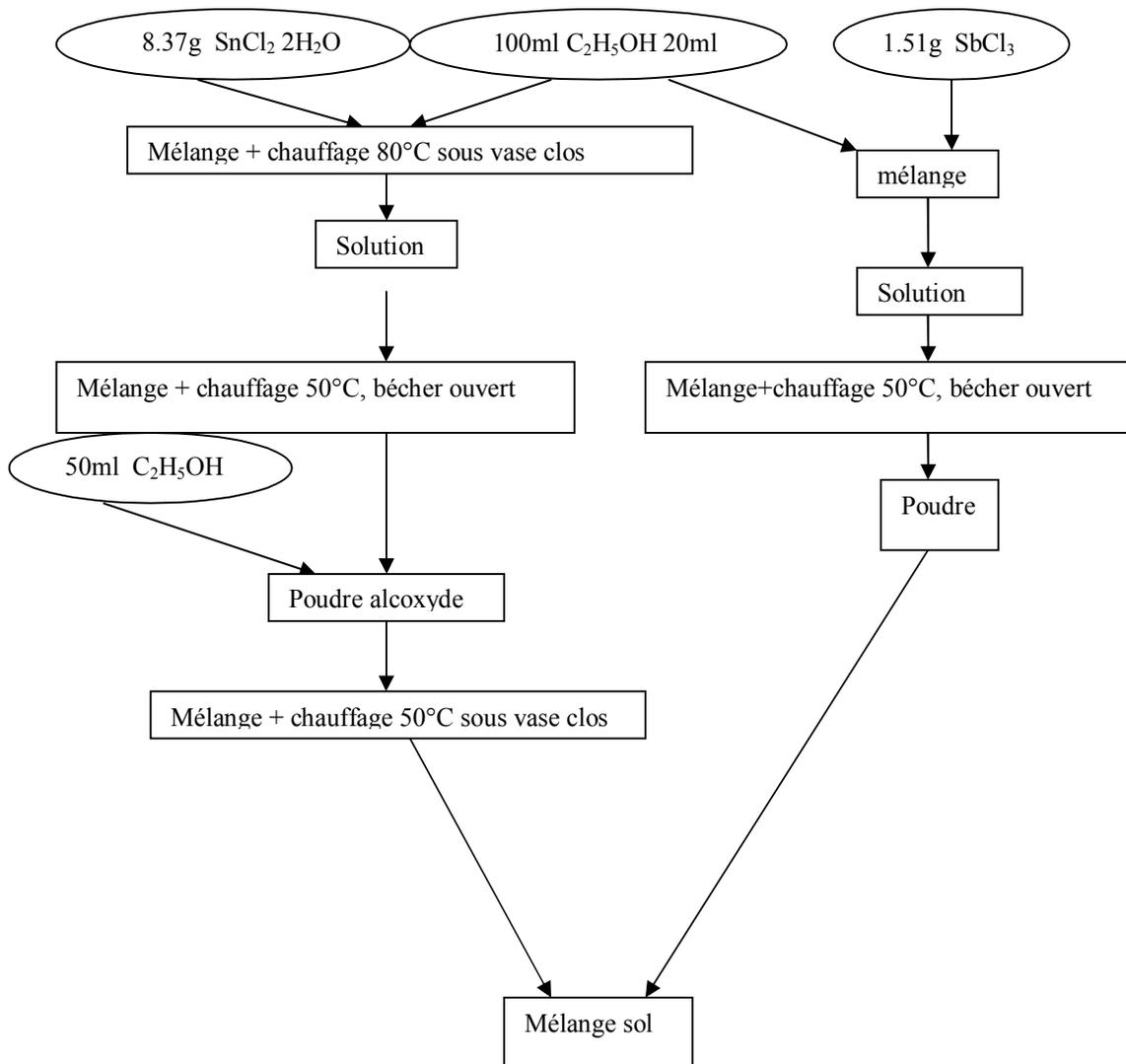


Diagramme 2.2 E élaboration des couches minces de SnO_2 dopé à 14 % atomique d'antimoine [2]

2.3 Préparation des substrats

Le choix des substrats est dicté par les propriétés physico-chimiques (conductivité thermique, densités, point de fusion) des couples substrat/sol et substrat/matériau à déposer. Pour le premier couple, il faut bien entendu que l'adhésion du sol liquide sur le substrat soit bonne. Ainsi, la propreté des supports est impérative afin d'éviter une mauvaise adhérence de la couche sur le support, comme le montre *la figure 2.1*



Fig 2.1 Décollement de la couche sur substrat [3]

Donc, le nettoyage est une étape primordiale de l'élaboration des couches minces, le but étant d'éliminer poussières et graisses se trouvant sur le substrat. Les différences séquences sont le lavage des substrats au détergent avec une brosse douce, puis un bain de détergent dans un bac à ultrasons, puis plusieurs rinçages avec de l'eau distillée toujours dans un bain à ultrasons, puis on l'immerge dans de l'éthanol et on passe dessus du papier joseph.

La première caractéristique à vérifier correspond au fait que la composition chimique du substrat ne doit pas entraîner la contamination du film mince déposé. Le coefficient de dilatation thermique du substrat peut jouer un rôle important, lors des recuits nécessaires à la densification du matériau [4].

2.3.1 Les lames de verre ordinaire

Ces substrats sont ceux que nous avons couramment utilisés, vu leur faible coût. Leurs indices de réfraction, est de 1,513 pour une longueur d'onde de 632.8 nm. Cependant leur utilisation est limitée par la température de ramollissement de ce type de verre qui est de 500°C.

2.3.2 les lames de pyrex

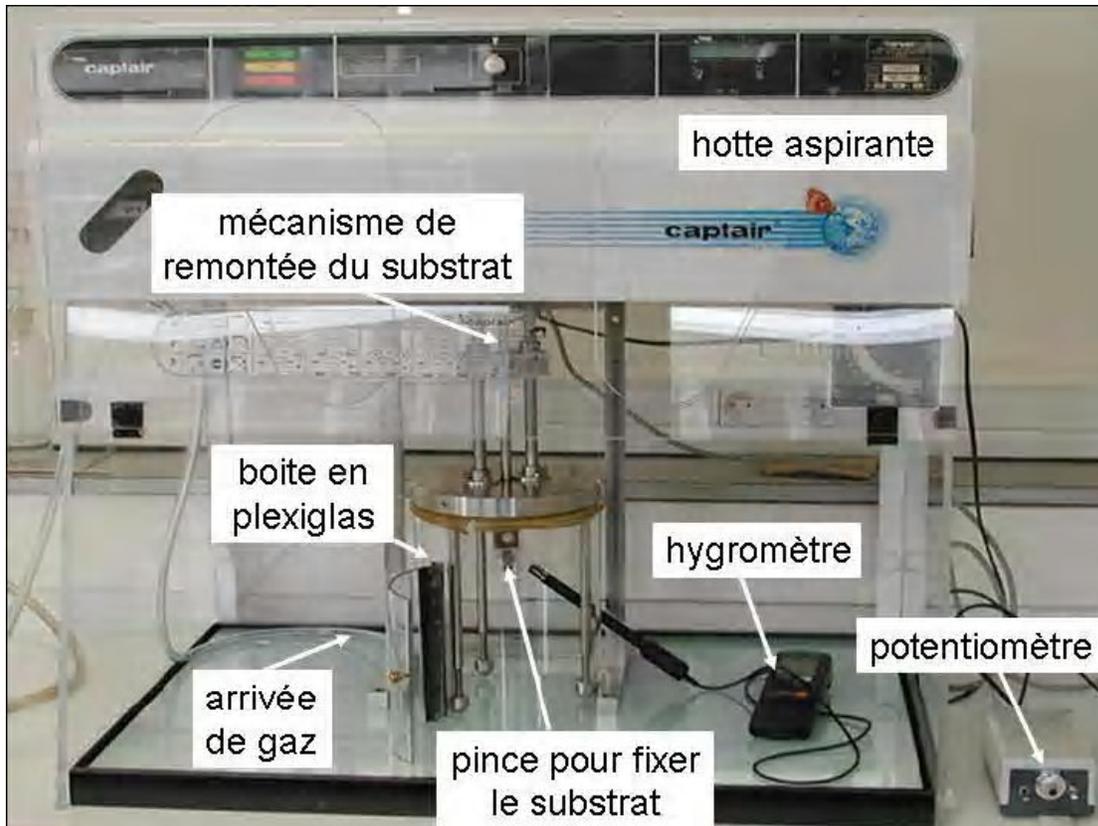
Les lames de pyrex sont les substrats transparents. Le pyrex étant un verre borosilicaté (borate silicate), sa température de ramollissement se situe vers 650°C. Son indice de réfraction optique est plus faible que celui des lames de verre puisqu'il est de 1,472 à une longueur d'onde de 632.8 nm.

2.4 Etapes d'élaboration des couches

2.4.1 Procédé trempage-tirage ou dip-coating

Cet appareillage est placé dans une hotte aspirante par mesure de sécurité. En effet certains sols peuvent être nocifs, que se soit par la nature toxique des précurseurs chimiques ou celle des autres produits entrant dans la composition de la solution.

L'échantillon est soigneusement disposé au-dessus de la solution contenue dans un récipient spécial en Téflon (adhésion minimale de la solution au récipient). On descend alors, l'échantillon fixé à une pince, à la vitesse constante choisie grâce à un réglage approprié du potentiomètre pilotant le moteur; une fois le substrat immergé, on le laisse quelques secondes se stabiliser dans le liquide (solution) et on le remonte à vitesse constante. La stabilité de la surface est primordiale pour éviter la formation de stries sur l'échantillon. Ces stries sont généralement dues à la présence de petites vaguelettes à la surface du liquide. Le substrat doit être maintenu immobile quelque secondes hors de la solution pour permettre l'évaporation des solvants les plus volatils [5].



**Fig 2.2 : dispositif expérimental de tirage des couches fabriqué
Au Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et Nanostructure de l'Université
Claude Bernard, Lyon 1 [1].**

L'ensemble de ces opérations est effectué dans une boîte en plexiglas, ce qui évite la contamination des couches par les poussières extérieures. En effet, on injecte de l'air un gaz (généralement de l'argon ou l'oxygène), pour favoriser l'évaporation des solvants les plus volatils et pour contrôler l'humidité. Une photographie du dispositif de tirage et de la hotte aspirante est représentée sur **la figure 2.2**. Les différentes étapes de la formation d'une couche mince par dip-coating sont illustrées sur la **figure 2.3**.

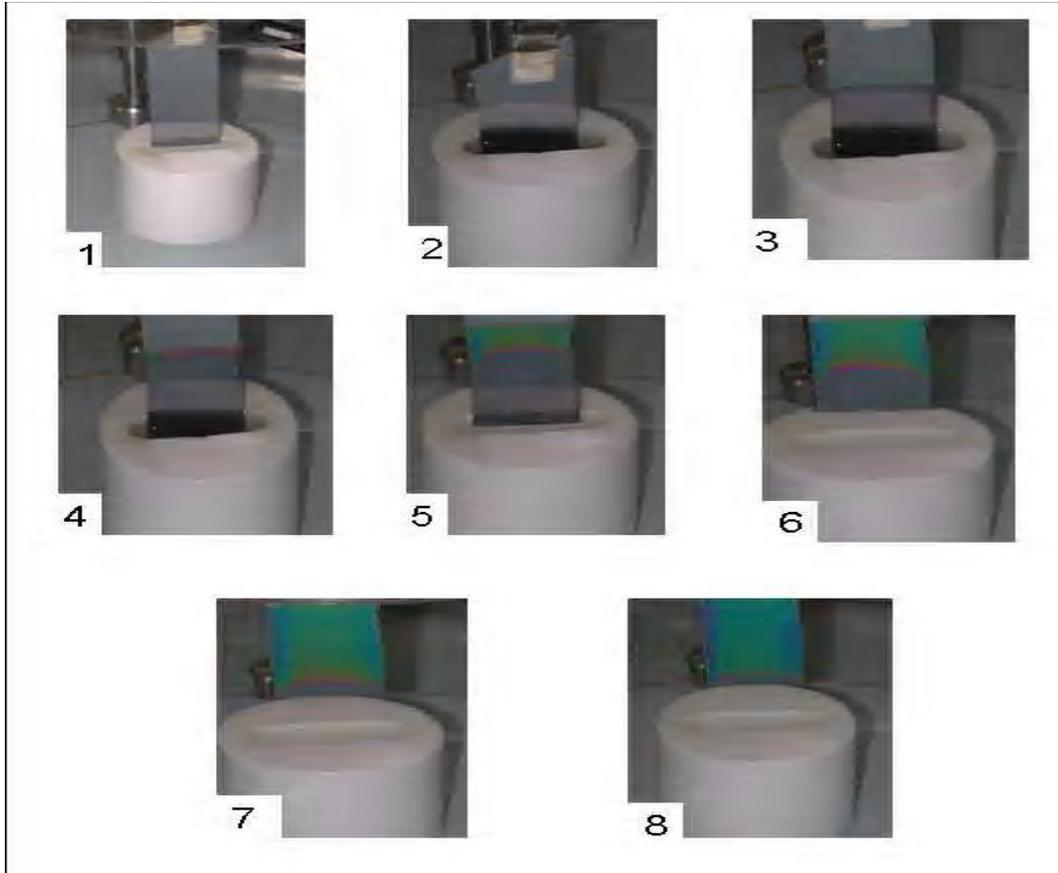


Fig. 2.3 : les différentes étapes de la formation d'une couche mince par la méthode de trempage-tirage (l'exemple ci-dessus présente l'élaboration d'une couche de TiO_2) : le substrat est situé au dessus du pot en téflon contenant la solution (1), puis il est immergé dans le liquide (2). Après avoir attendu quelques secondes la stabilisation de la surface de la solution, il est procédé à la remontée du substrat (3). Le liquide s'écoule alors uniformément, laissant apparaître le film uniforme et poreux (4), (5), (6), (7). Ce film est formé après l'évaporation des solvants les plus volatils (8) [1].

En ajustant la vitesse de remontée du substrat hors de la solution, il est possible d'élaborer des couches minces dont l'épaisseur est celle souhaitée. Ce procédé d'élaboration est toutefois assez sensible au taux d'humidité de l'atmosphère environnante, ce taux joue un rôle important dans l'évaporation des solvants les plus volatils; l'humidité de l'atmosphère ambiante peut changer l'hydrolyse et la vitesse d'évaporation des solvants, et ainsi modifier l'écoulement de la solution le long du substrat. Des modifications sensibles de l'épaisseur finale et de la porosité des couches

peuvent alors être observées, suivant les variations du taux d'humidité de l'atmosphère [6]. Pour contrôler ce paramètre climatique, toutes les couches minces ont été élaborées, en injectant de l'air sec dans la boîte à gants avant la remontée de l'échantillon et cela afin de travailler avec un taux d'humidité constant. Toutes les couches de SnO₂ ont été élaborées avec un taux d'humidité de 20%, car des films très homogènes sont obtenus à ce taux d'humidité [6].

2.4.2 Séchage

Le film déposé par le procédé « dip-coating », doit subir une étape de séchage puis de recuit.

Nous avons procédé à déposer quatre couches de TiO₂ et cinq couches de SnO₂, donc nous avons adopté un séchage de 3 minutes à 100°C, suivit d'un bref recuit à 300°C pendant 5 minutes, pour obtenir des films de qualité, pour que le film se solidifie, pour éviter des chocs thermiques entre la phase de séchage et la phase de recuit et favoriser l'élimination des résidus carbonés pour chaque couches mince déposée de TiO₂ et SnO₂.

Ainsi, chaque couche élaborée de SnO₂ et de TiO₂ est séchée pendant 3 minutes à 100°C et ensuite recuite 5 minutes à 300°C. Toutes ces étapes sont réalisées à l'aide d'un four RTA (Rapid Thermal Annealing), Cette procédure est résumée sur la *figure 2.4*.

2.4.2.1 procédure de séchage et de prérecuit des couches

Nous avons déposé cinq couches d'épaisseurs différentes de SnO₂ dopé à l'antimoine Sb et de TiO₂ sur des substrats de verre ordinaire.

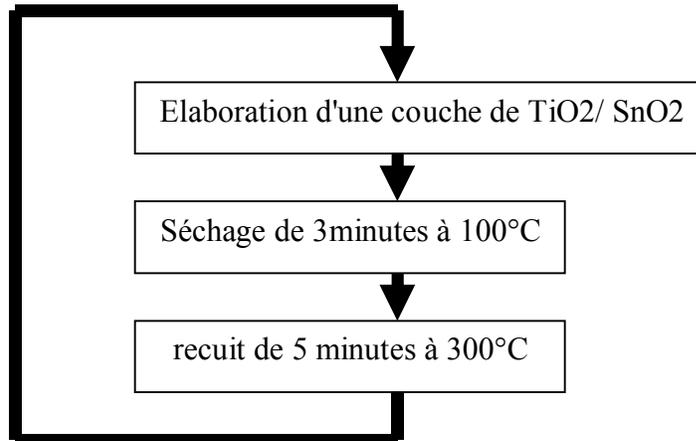


Fig.2.4 : procédure d'élaboration d'un empilement de quatre couches de TiO_2 , et un empilement de cinq couches de SnO_2 .

2.4.3 Recuit des couches

Lorsque les couches minces ont été élaborées et puis séchées, nous avons procédé à un recuit final pour différents temps et températures:

Pour le TiO_2

- 400°C 20 minutes 25 minutes et 30 minutes.
- 500°C, 20 minutes et 25 minutes.
- 600°C, 20 minutes, 25 minutes et 30 minutes.

Pour le SnO_2

- 500°C, 1 heure, 1heure 30 minutes, 2heures, 2h30 minutes.
- 600°C, 1 heure, 1heure 30 minutes, 2heures, 2h30 minutes.

2.5 Four tubulaire

Nous avons réalisé le recuit avec un four tubulaire, ce four est constitué d'un cylindre comprenant la partie chauffante, à l'intérieur duquel passe un tube en quartz contenant l'échantillon. Ces fours sont très bien adaptés pour les recuits sous oxygène ou sous un autre gaz, comme le montre la *figure 2.5*.

La température de l'échantillon peut dépendre de sa position dans le tube; les températures indiquées sont généralement étalonnées au centre du tube.

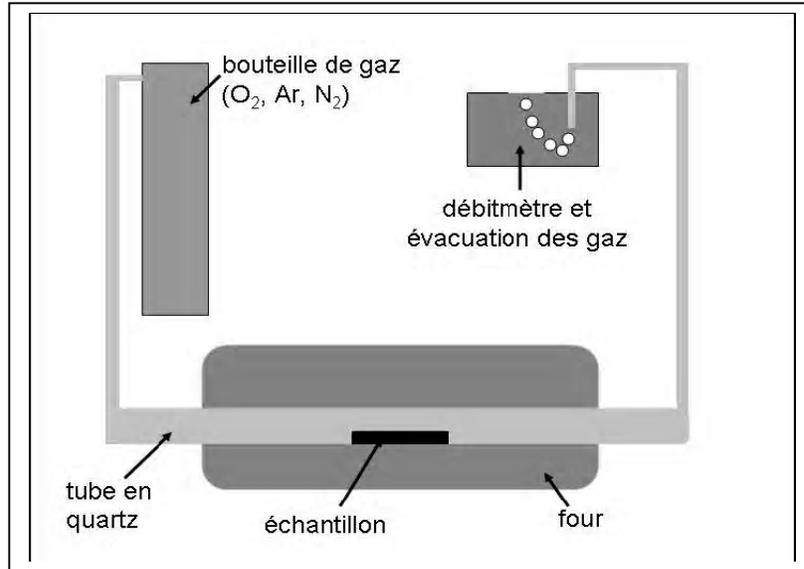


Fig. 2.5 : schéma d'un four tubulaire



Fig 2.6. Four tubulaire appartenant au Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et Nanostructures, Université Claude Bernard Lyon1.

2.6 Méthodes d'analyse des couches minces élaborées

Lorsque les couches sont recuites, leur caractérisation est indispensable, d'une part pour vérifier la qualité et la structure des échantillons, et d'autre part pour déterminer leurs caractéristiques optiques et électriques, qui sont: leurs épaisseurs, leurs indices de réfraction, leurs résistivités, leurs structures, leurs morphologies (rugosité) etc...

2.6.1 Diffraction de rayons X

Cette méthode permet la détection de phases cristallines et donc d'observer les changements de phase de réactifs par disparition des pics d'une phase et apparition de pics de l'autre (passage de l'anatase au rutile). De même, on peut observer simultanément la diminution de pics correspondant à une phase et l'augmentation d'autres pics correspondant à une autre phase de la couche élaborée, pour aboutir à une évaluation de la structure cristalline [7].

Nous avons utilisé cette méthode pour premièrement l'étude structurale de la poudre précurseur de la solution de SnO_2 . Deuxièmement pour l'étude des films de TiO_2 et de SnO_2 obtenus, vu la faible épaisseur des couches déposées (inférieures à $1 \mu\text{m}$), la caractérisation a été faite par la diffraction de rayons X à incidence rasante ($\text{Cu K}\alpha$ Drom - 3m diffractomètre) de L'INSA de Lyon, en utilisant la raie $\text{K}\alpha$ du cuivre de longueur d'onde 1.54 \AA . La source des rayons X utilisée est de 40KV et son courant est de 300mA. Les angles de diffraction utilisés (2θ) varient de 20° à 70° ; et la vitesse de déplacement du détecteur est $w = 0.05^\circ/\text{min}$.

2.6.2 L'Ellipsométrie spectroscopique

2.6.2.1 Mesure d'épaisseur des couches

L'ellipsométrie est une technique optique d'analyse et de mesure de l'épaisseur et l'indice de réfraction, basée sur la mesure du changement de l'état de polarisation d'une lumière incidente, après réflexion sur la surface d'un matériau. Ce changement d'état de polarisation est caractérisé par le rapport ρ des coefficients de réflexion suivant les polarisations s (perpendiculaire) et p (parallèle):

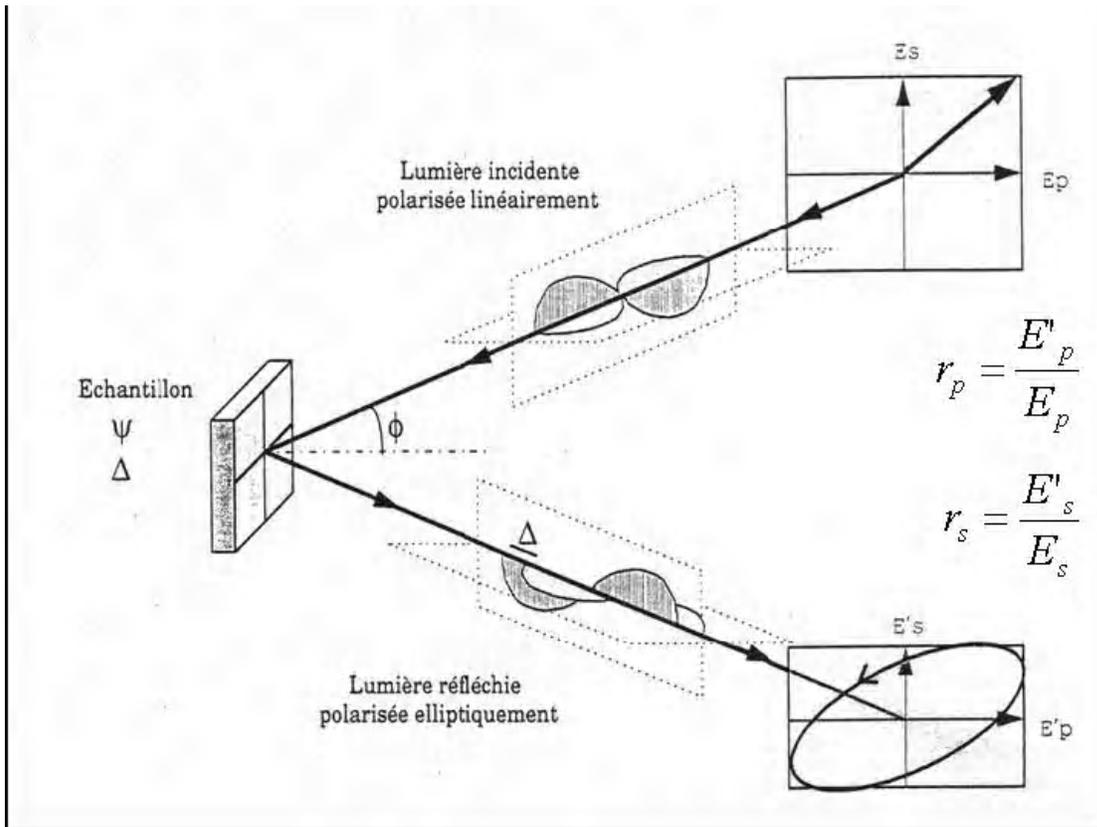


Fig. 2.7 : principe de l'ellipsométrie [8]

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \left| \frac{r_p}{r_s} \right| e^{i(\delta_{rp} - \delta_{rs})} \quad 2.1$$

où $(\delta_{rp} - \delta_{rs})$ est la différence de phase introduite par la réflexion entre les deux composantes de l'onde. Après réflexion sur l'échantillon, le vecteur champ électrique parcourt une ellipse que l'on peut caractériser par deux paramètres :

a- L'ellipticité : qui est donnée par le rapport du grand axe et du petit axe,

$$\left| \frac{r_p}{r_s} \right| = \tan \Psi \quad 2.2$$

b- L'angle de rotation : entre le grand axe et l'axe de polarisation,

$$(\delta_{rp} - \delta_{rs}) = \Delta.$$

Ψ et Δ sont deux angles que l'on peut mesurer de façon indépendante, c'est donc une mesure absolue qui ne nécessite aucune référence. L'avantage principal de cette méthode, est la détermination de la partie réelle et de la partie imaginaire de l'indice des matériaux, en fonction de la longueur d'onde. Pour le domaine optique, l'indice de réfraction d'un matériau dépendant de la longueur d'onde du rayonnement. La qualité des échantillons élaborés dépend également de l'état de surface, puisqu'une rugosité trop importante est responsable de la diffusion du rayonnement incident.

Le Spectromètre ellipsométrique que nous avons utilisé pour la mesure des épaisseurs des couches déposées et de leurs indices de réfraction est le **Jobin Yvon UVISEL (HORIBA)** appartenant à l'INSA de Lyon.

2.6.3 La microscopie électronique à balayage environnementale MEBE

Le fonctionnement du microscope électronique à balayage est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode chauffée qui est un filament de tungstène. Ces électrons sont accélérés par une différence de potentiel et arrive sur l'échantillon. Ils effectuent alors, un balayage de la surface de cet échantillon. L'interaction produit alors, des électrons secondaires, des électrons rétrodiffusés et des RX. Des détecteurs spécifiques à chaque rayonnement sont disposés autour du SAS.

Ces électrons qui irradient la surface de l'échantillon pénètrent assez profondément dans le matériau et affectent un volume appelé "poire d'interaction". Le volume de cette poire dépend du numéro atomique moyen de l'échantillon et de l'énergie des électrons incidents. Dans ce volume d'interaction, les électrons du faisceau vont perdre leur énergie par collisions multiples avec les atomes du matériau générant ainsi de nombreux phénomènes secondaires : réémission d'électrons et de photons, absorption d'électrons, élévation de température locale, vibration du réseau.

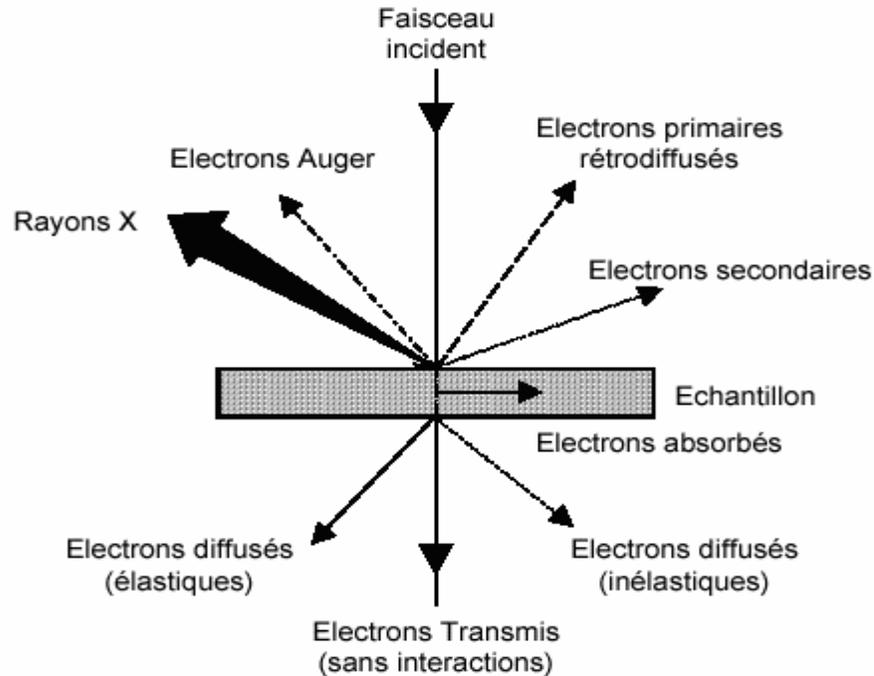


Fig 2.8 ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre un faisceau d'électrons et l'échantillon [9]

2.6.3.1 Les électrons secondaires

Les électrons secondaires sont créés par le passage d'un électron incident près d'un atome. L'électron incident peut transmettre une partie de son énergie à un électron peu lié de la bande de conduction provoquant ainsi une ionisation par éjection de ce dernier électron. L'énergie cinétique de ce dernier ne peut excéder 50eV. Chaque électron incident peut créer plusieurs électrons secondaires.

A cause de leurs faibles énergies, seuls les électrons secondaires émis proches de la surface (<10nm) peuvent s'échapper de l'échantillon et être recueillis par le détecteur.

2.6.3.2 Les électrons rétrodiffusés

Les électrons rétro diffusés sont émis lors de la collision entre un électron incident et un atome de l'échantillon. Ce sont des électrons primaires qui ont réagi de façon élastique avec des

noyaux d'atomes de l'échantillon. Ils sont dispersés dans toutes les directions avec une faible perte d'énergie.

Du fait de leur forte énergie, les électrons rétrodiffusés récupérés peuvent provenir d'une plus grande profondeur que celle des électrons secondaires. Du fait de leur origine, la quantité d'électrons rétrodiffusés croît avec le numéro atomique des atomes constitutifs de la cible.

2.6.3.3 Les Rayons X (ou photons X)

L'émission d'un photon X permet à un atome ionisé sous l'impact du faisceau d'électrons, de revenir à l'état fondamental. Quand un électron d'une couche interne d'un atome a été éjecté, un électron d'une couche plus externe va combler la lacune, la différence d'énergies entre ces deux couches va provoquer l'émission d'un photon X.

Les photons X possèdent une énergie caractéristique propre à chaque élément qui les a provoqués. Ces photons sont recueillis et classés suivant leurs énergies ou leurs longueurs d'onde pour donner des informations sur la composition de l'échantillon. Ils sont très pénétrants et sont émis d'une poire d'interaction d'un volume de l'ordre du micron³ [10].

Le Microscope Electronique à Balayage Environnemental que nous avons utilisé pour la caractérisation structurale de nos échantillons est de type **ESEM XL 30 FEI Company (PHYLIPS)** appartenant au **Groupe d'Etudes des Métallurgie Physique et de Physique des Matériau GEMPPM** de l'INSA de Lyon 1.



Fig 2.9. Porte échantillon du MEBE appartenant Groupe d'Etudes des Métallurgie Physique et de Physique des Matériaux GMPPM de l'INSA de Lyon

2.6.4 Profilométrie

Malgré son utilisation comme un moyen de mesure des épaisseurs de couches minces, nous l'avons utilisé pour observer les états de surfaces (rugosités), et de mesurer la taille des grains de nos échantillons.

Le profilomètre est constitué d'un stylet sur lequel est exercée une pression constante, ce stylet balaye la surface de l'échantillon avec une vitesse et sur une distance choisie. On obtient le profil de la surface explorée.

Pratiquement pour mesurer l'épaisseur d'une couche mince, on fait passer le stylet sur le film, on commençant par la partie nue du substrat et on termine par la couche la différence de hauteur détecté c'est l'épaisseur du film.

Le profilomètre que nous avons utilisé pour déterminer la rugosité R_a et R_{am} des surfaces de nos échantillons est le **SURFASCAN 436017** France.



Fig 2.10 tête du profilomètre (France)

2.6.5 Spectrophotométrie UV- VISIBLE-PIR

Les spectres d'absorption sont réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre UV- visible proche infrarouge (**Perkin Elmer Lambda 19**) Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et nanostructures, Université Claude Bernard Lyon1.

L'adsorption des molécules dans les régions UV ou visible permet d'obtenir des informations sur leur structure électronique. La spectroscopie électronique correspond à des transitions des électrons de valence d'un niveau électronique à un autre.

La technique de transmission n'est pas applicable aux matériaux opaques non transparents. On opère par réflexion, ce qui englobe la réflexion des cristaux du matériau qui agissent comme un miroir et les grains diffusent le rayonnement incident dans tout l'espace. Par suite de l'absorption, l'intensité diffusée I est plus faible que l'intensité incidente I_0 .

L'absorption de l'échantillon s'exprime en fonction de la réflexion ou pouvoir de réflexion $R = I/I_0$, les spectres sont enregistrés à température ambiante. Une des caractéristiques des matériaux semi-conducteurs est la largeur de la bande interdite " E_g (eV)", c'est-à-dire la transition électronique de la bande de valence vers la bande de conduction. Cette transition se traduit sur les spectres par une forte absorption aux longueurs d'onde inférieures à une valeur de seuil $\lambda_g = 1240 / E_g$ [10].

2.6.6 Mesure de la résistivité par la méthode des quatre pointes

C'est la méthode des quatre pointes qui a été retenue pour l'étude des propriétés électriques des matériaux. La méthode est utilisable soit pour un matériau épais, soit pour une couche mince déposée sur substrat isolant. On applique sur l'échantillon quatre pointes métalliques qui peuvent être soit alignées soit disposées en carré.

Dans notre cas nous avons utilisé des pointes alignées. Deux pointes servent d'amener de courant: ce sont les deux pointes externes. Les deux autres pointes servent de prise de potentiel [11].

On mesure le rapport $\Delta V / I$, ce dernier peut être relié à la résistivité du matériau. Ceci est dépendant de la forme de l'échantillon. Nous considérons que nous avons un échantillon bidimensionnel (c'est-à-dire dont l'épaisseur w est petite devant la distance entre les pointes).

La résistance R carrée est donnée par

$$R_{carrée} = 4.53 \frac{\Delta V}{I} = \frac{\rho}{w} \quad (\Omega)$$

Et la résistivité par $\rho = \pi w \frac{\Delta V}{I \ln 2} = 4.53 w \frac{\Delta V}{I} \quad (\Omega.cm)$

$$\pi / \ln 2 = 4.53$$

I : courant appliqué.

ΔV : voltage détecté.

W : épaisseur de la couche.

Cette méthode, non destructive, permet d'obtenir rapidement la résistivité des films.

Chapitre 3

Propriétés optiques des semi-conducteurs

Chapitre 3

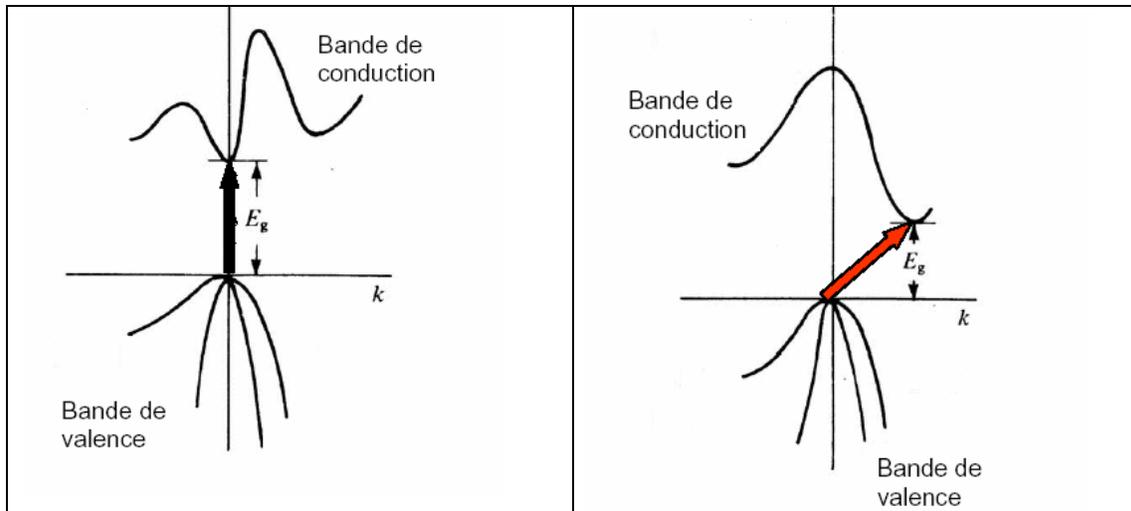
Propriétés optiques des semi-conducteurs

3.1 Introduction

Depuis la découverte du transistor, dans les années 50, les semi-conducteurs ont une importance primordiale en électronique, et par conséquent dans notre vie de tous les jours. A la fin des années soixante-dix, avec l'introduction de nouvelles techniques de croissance cristalline contrôlée : Metallo-Organic Chemical-Vapor-Deposition (MOCVD) [1], Epitaxie par jets moléculaires (MBE) [2], Colloïdes, Sol Gel etc...Il est devenu possible de faire croître des solides de plus basse dimensionnalité. Du point de vue théorique, les nanocristaux de semi-conducteur sont de très bons exemples de modèles physiques car ils sont caractérisés par une très faible dispersité et la possibilité d'obtenir une taille de grain comprise entre 2 et 10 nm, par exemple dans la référence [3] les 8 premières transitions optiques pour des nanoparticules de CdSe ont été calculées avec précision, et dans la référence [4] ces mêmes transitions ont été mesurées expérimentalement quelques années auparavant.

3.2 Les nanocristaux des semi-conducteurs

Dans cette partie nous n'allons pas décrire les propriétés physiques des semi-conducteurs à l'état massif et l'origine des bandes d'énergie car ce sont des résultats très connus qui existent dans plusieurs ouvrages de physique du solide [5]. Nous allons juste rappeler le diagramme de bandes pour un semi-conducteur à transition directe et indirecte illustré dans la *figure 3.1*.



A

B

Fig 3.1 : Diagramme de Bandes d'un semi-conducteur à transition directe (A) et transition indirecte (B) de structure Zinc Blende [6].

3. 2. 1 L'effet de taille

Nous allons maintenant décrire l'influence de la diminution de taille sur les propriétés électroniques et optiques du matériau. Dans le cas des nanoparticules, le confinement des porteurs de charge se traduit par un déplacement des transitions électroniques vers les hautes énergies,

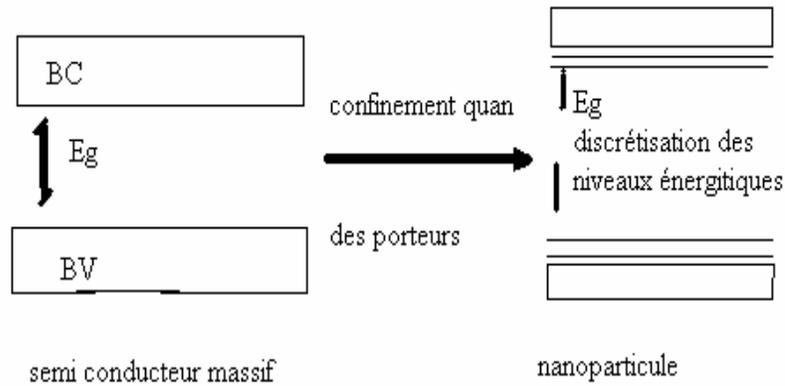


Fig 3.2 : Schéma récapitulatif de la discrétisation des niveaux lorsque la taille diminue. Les traits indiquent les états quantiques accessibles [7].

En effet, il est bien connu que le confinement des porteurs de charge dans le nanocristal produit une augmentation de la largeur de bande interdite du semi-conducteur et une discrétisation **figure 3.2**, des niveaux électroniques. [7].

L'approximation, qui a été proposée [8], pour voir la relation entre le gap et la taille des particules, considère que l'agrégat (grain) est sphérique et que l'électron et le trou sont des particules indépendantes. Cela revient à résoudre le problème d'une particule dans un puits de potentiel infini.

En fonction du diamètre ($d = 2R$) des nano particules d'un matériau, on peut déduire l'énergie de la bande interdite donnée par la formule suivante [8].

$$E_g = E_g^0 + \frac{\hbar^2 \pi^2}{MR^2} \quad 3.1$$

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

Où E_g gap calculé, R est le rayon de la nanoparticule, m_e^* la masse effective de l'électron, m_h^* la masse effective du trou et E_g^0 le gap du matériau massif.

$$E_g^0(\text{SnO}_2) = 3,6 \text{ eV} \text{ et } E_g^0(\text{TiO}_2 \text{ anatase}) = 3,23 \text{ eV}.$$

$m_e = 0,34.m_0$ et $m_h = 0,23m_0$ et $m_0 = 9,109.10^{-31}$ kg, c'est la masse de l'électron [9,10].

\hbar Constante de Planck réduite.

L'effet de taille nanocristalline a pour effet d'augmenter la largeur de bande interdite dans les semi-conducteurs nanométriques [10, 11, 12]. Ce phénomène a été observé pendant l'étude expérimentale dont les résultats sont discutés au Chapitre 5.

3.3 Propriétés optiques des nano particules

3.3.1 Paramètres optiques d'une couche SC sur substrat transparent

L'étude des propriétés électroniques et optiques des nanoparticules a été l'objet d'un très grand nombre d'études, un aperçu général de ces études peut être trouvé dans la référence [13].

Les constantes optiques sont calculées à partir des mesures du taux de transmission en utilisant la méthode suggéré par Swanepoel [14, 15, 16, 17].

On considère donc, une couche semi-conductrice d'épaisseur 'd' déposée sur un substrat de grande épaisseur par rapport à la couche déposée.

L'ensemble est éclairé perpendiculairement à la surface par une lumière de longueur d'onde variable. La gamme de variation de la longueur d'onde est choisie pour couvrir le domaine allant de la transparence quasi totale de la couche à l'absorption totale par celle-ci. La longueur d'onde correspondant à la bande interdite du semiconducteur est ainsi, comprise dans ce domaine il s'agit du domaine qui commence dans l'UV et qui se termine à la limite du moyen IR passant par le visible et IR proche.

La lumière transmise par l'ensemble est détectée et mesurée par spectrophotomètre. La mesure donne directement le taux de transmission T, rapport des intensités transmise et incidentes. Une courbe typique est présentée sur la figure suivante.

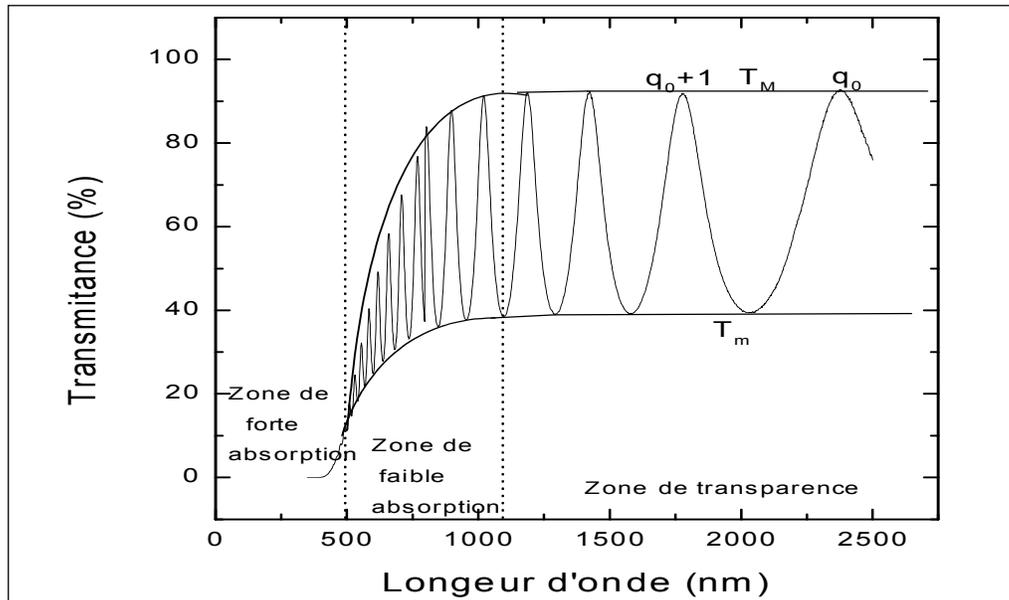


Fig 3.3 Courbe typique de transmission d'une couche Mince semiconductrice déposée sur un substrat transparent.

Cette courbe comporte 3 zones :

- Une zone de transparence à grande longueur d'onde dans laquelle les valeurs de transmission qui peuvent être identiques pour tous les maxima et tous les minima,
- Une zone de faible absorption dans laquelle les valeurs de transmission aux maxima et aux minima diminuent,
- Une zone de forte absorption dans laquelle les interférences ont disparu et la transmission diminue fortement.

Les différents coefficients optiques de la couche semiconductrice peuvent être déterminés à partir de ce type de courbe.

3.3.1.1 Indice de réfraction n de la couche dans la zone de transparence.

L'équation de base des interférences optiques en chaque maximum est:

$$nd = q \frac{\lambda}{2} \quad 3.2$$

où q est un nombre entier appelé ordre d'interférence, λ est la longueur d'onde au maximum, n est l'indice de réfraction de la couche et d est son épaisseur.

Dans les zones d'interférences, la valeur de la transmission aux maxima est donnée par :

$$T_M = \frac{A X}{B - C X + D X^2} \quad 3.3$$

et celle des minima par :

$$T_m = \frac{A X}{B + C X + D X^2} \quad 3.4$$

où :

$$X = e^{-\alpha d} \quad 3.5$$

α coefficient d'absorption, d épaisseur de la couche.

$$A = 16 n^2 N \quad 3.6$$

$$B = (n+1)^3 (n+N^2) \quad 3.7$$

$$C = 2(n^2-1)(n^2-N^2) \quad 3.8$$

$$D = (n-1)^3 (n-N^2) \quad 3.9$$

N est l'indice de réfraction du substrat et α le coefficient d'absorption de la couche.

Combinant les deux relations 3.3 et 3.4, on trouve :

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_M} = 2 \frac{C}{A} = \frac{1}{4} \frac{(n^2-1)(n^2-N^2)}{n^2 N} \quad 3.10$$

A partir de cette relation et des valeurs expérimentales de T_M et T_m et en connaissant l'indice de réfraction du substrat N , l'indice de réfraction n de la couche dans la zone de transparence peut être déterminé.

3.3.1.2 Epaisseur d de la couche.

Reprenant l'équation de base des interférences optiques au premier maximum, on peut poser :

$$nd = q_0 \frac{\lambda_{q_0}}{2} \quad 3.11$$

au second maximum

$$nd = (q_{0+1}) \frac{\lambda_{(q_{0+1})}}{2} \quad 3.12$$

où q_0 est l'ordre d'interférence au premier maximum et q_{0+1} est l'ordre d'interférence au second maximum, λ_{q_0} et $\lambda_{(q_{0+1})}$ sont les longueurs d'onde au premier et au second maximum. L'ordre q_0 au premier maximum peut être déterminé en combinant ces 2 relations pour obtenir :

$$q_0 = \frac{\lambda_{(q_{0+1})}}{\lambda_{q_0} - \lambda_{(q_{0+1})}} \quad 3.13$$

Connaissant q_0 , on peut calculer l'épaisseur d de la couche à partir des relations (3.11).

3.3.1.3 Coefficient d'absorption α

Utilisant l'équation de base des interférences optiques 3.2 et la valeur de l'épaisseur d de la couche, il est possible de calculer l'indice de réfraction n en chaque maximum.

Il est alors possible de calculer les coefficients A , B , C et D en chaque maximum si l'indice N du substrat est donné.

Enfin, utilisant l'expression du taux de transmission T_M en chaque maximum 3.3, on peut calculer X et ainsi le coefficient d'absorption α en chaque maximum

Pour cela, l'équation 3.3 donne

$$DX^2 - \frac{A + CT_M}{T_M} X + B = 0 \quad 3.13$$

qui est une équation du second degré en X .

Les franges d'interférence ont disparu dans cette zone. Il n'y a aucun moyen de calculer indépendamment l'indice n et le coefficient d'absorption α .

L'expression donnant la transmission en générale s'écrit :

$$T(\lambda) = \frac{16 N (n^2 + k^2)}{[(n+1)(n+N^2) + k^2][(n+1)^2 + k^2]} e^{-4\pi \frac{k d}{\lambda}} \quad 3.14$$

où $k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi}$ est le coefficient d'extinction et α coefficient d'absorption.

3.3.1.4 Largeur de la bande interdite du semiconducteur

La largeur de la bande interdite E_G du semiconducteur peut être déterminée en traçant $\sqrt{\alpha \frac{hc}{\lambda}}$ en fonction de $\frac{hc}{\lambda}$ qui correspond à l'énergie de l'onde.

3.4 Optique non linéaire

3.4.1 Réponse optique d'un matériau

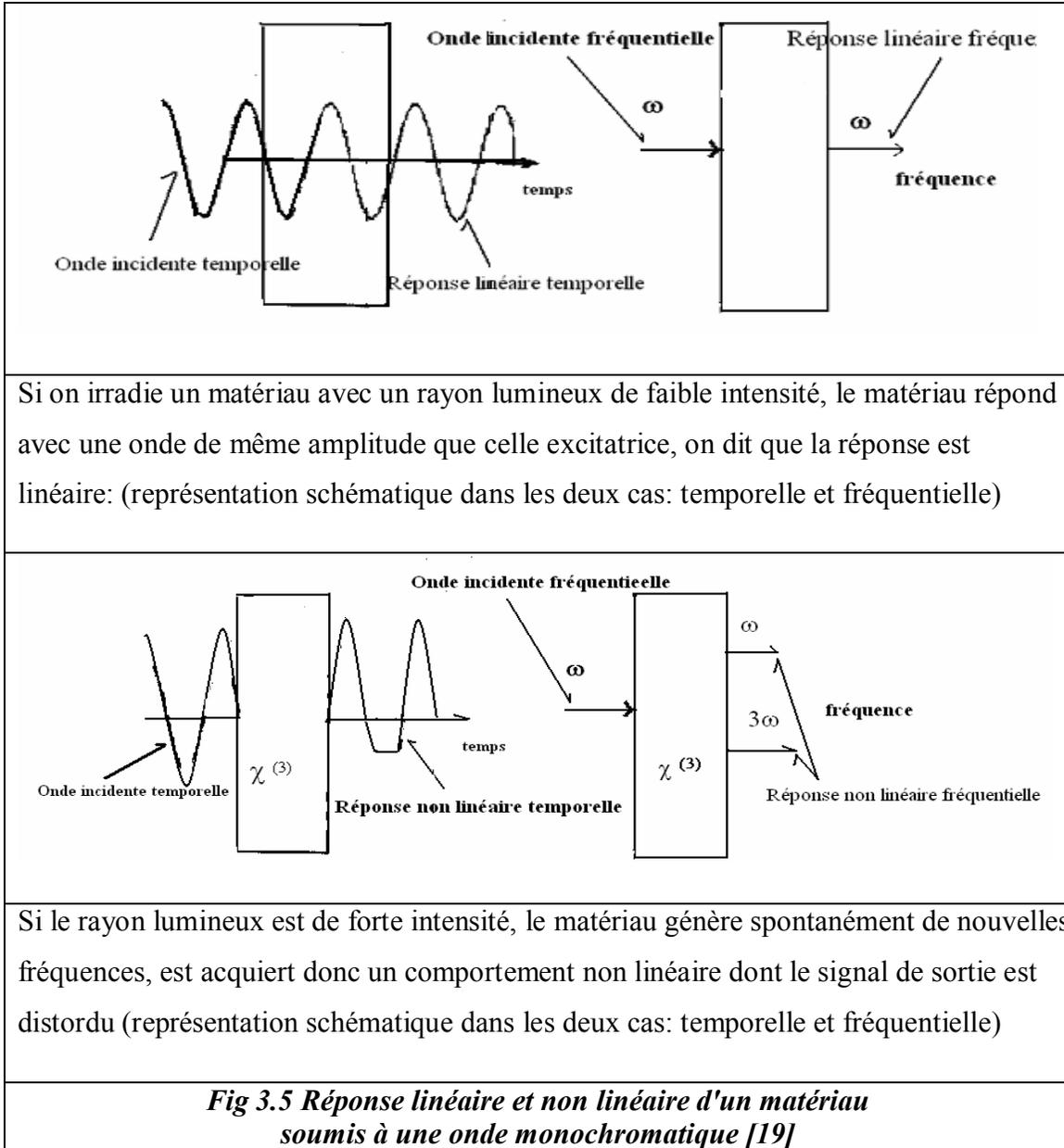
Les propriétés optiques d'un matériau sont révélées par l'interaction onde matière, l'onde optique est représentée comme l'association de deux champs orthogonaux, l'un électrique et l'autre magnétique reliés par les lois d'électromagnétisme (équation de Maxwell), se propageant sinusoïdalement dans la direction de l'axe perpendiculaire au plan formé par les vecteurs associés (vecteur k , avec $k=2\pi/\lambda$).

Si un matériau est traversé par une onde optique de faible intensité, sa réponse optique sera considérée linéaire et le signal sera donc directement proportionnel à l'amplitude du champ électrique extérieur appliqué.

Dans le cas d'un matériau soumis à un champ électromagnétique extérieur monochromatique de fréquence ω , la réponse spectrale non résonante du matériau sera alors similaire au spectre d'excitation

Au contraire la réponse d'un milieu traversé par une onde optique de forte intensité n'aura pas la même allure que celle de l'onde excitatrice et on aura en plus du signal linéaire une superposition d'un signal non linéaire qui amène une distorsion du signal.

En reprenant le cas précédent, il va apparaître une réponse non linéaire non seulement à la fréquence ω mais également à des fréquences multiples de ω , c'est le phénomène de génération d'harmonique **figure 3.5**. [18].



Ceci peut se modéliser, en premier approximation, en écrivant la réponse comme un développement en puissance de l'amplitude du champ extérieur.

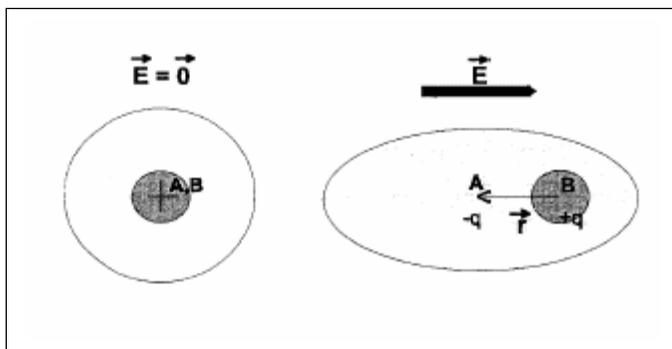
Une des manières d'aborder les phénomènes non linéaires dans un matériau est de tenter de comprendre l'origine microscopique afin d'établir le comportement macroscopique du milieu.

3.4.2 Origine microscopique des phénomènes non linéaires

Pour expliquer le phénomène non linéaire, l'image couramment utilisée est celle d'une assemblée de charges (électrons, noyaux ou ions) se déplaçant dans des diélectriques, lors de l'application d'un champ électrique toutes les charges, sont liées, ces liens (liaisons chimiques) sont déformables.

Ainsi, lorsqu'un milieu est placé dans un champ électrique extérieur associé à l'onde électromagnétique, les charges positives (noyaux des atomes) se déplacent dans le sens du champ tandis que les charges négatives (électrons) se déplacent en sens inverse.

Dans le cas d'une molécule non polaire, le barycentre A de la charge négative $-q$ (nuage électronique) coïncide avec le barycentre B de la charge positive $+q$ avant l'application du champ électrique, lorsque celui-ci est appliqué, il sépare ces barycentres, de telle sorte que celle-ci apparaît comme un petit dipôle : c'est le phénomène de polarisation induite illustré à la *figure 3.6*



A : barycentre du nuage électronique.

B : barycentre de la charge positive.

R : distance entre A et B.

Fig 3.6 Polarisation d'une molécule non polaire sous l'effet d'un champ électrique extérieur appliqué [20].

Le dipôle microscopique peut être défini par son vecteur polarisation ou moment dipolaire :

$$\vec{p} = -q\vec{r} \quad 3.15$$

Dans le cas où la réponse du matériau est linéaire, les déplacements de l'électron sont faibles et il est possible de les décrire par un modèle type oscillateur harmonique qui assimile le dipôle induit à un ressort de constante de raideur k reliant les électrons à la charge positive.

Cependant la force de rappel du ressort ne peut pas être considérée linéaire pour des déplacements importants c'est-à-dire pour des champs électriques élevés de l'ordre (10^6 V/m).

Il en résulte, lors de la résolution de l'équation du mouvement de l'électron en présence du champ électrique, l'apparition, outre la réponse $r^{(1)}$ qui induit une polarisation linéaire en fonction du champ, des termes de développement d'ordre supérieur $r^{(2)}$ $r^{(3)}$. Ces derniers ne correspondent plus à une polarisation linéaire induite par le champ électrique:

$$r = r^{(1)} + r^{(2)} + r^{(3)} + \dots \quad 3.16$$

les termes $r^{(n)}$, déplacement de l'électron à l'ordre n , sont fonction du temps,

Ainsi, la polarisation moléculaire ou moment dipolaire n'est plus proportionnelle au champ vu par l'électron mais se développe comme fonction du champ électrique.

La relation simplifiée du moment dipolaire couramment utilisée est la suivante:

$$\vec{p} = -er^{(1)} - er^{(2)} - er^{(3)} - \dots \quad 3.17$$

\vec{p} le moment dipolaire.

$-e$: charge de l'électron

3.4.3 Polarisation macroscopique induite par une onde optique

Tout solide contient un très grand nombre de molécules, placées dans un champ électrique, un milieu non polaire va se comporter comme une distribution volumique de dipôles induits microscopiques. Nous pourrions donc, caractériser ce volume par un moment dipolaire volumique \vec{P} macroscopique appelé **polarisation** du milieu.

Cette grandeur peut être considéré comme le vecteur polarisation macroscopique (moment dipolaire), directement reliée au champ électrique extérieur et développé pour chaque composante comme une série de puissance de celui-ci :

$$\vec{P} = \chi^{(1)} \vec{E} + \chi^{(2)} \vec{E}\vec{E} + \chi^{(3)} \vec{E}\vec{E}\vec{E} + \dots \quad 3.18$$

Le champ électrique intervenant dans la relation 3.18 n'est pas toujours égal au champ extérieur appliqué.

$$\chi^{(2)} \vec{E}\vec{E} + \chi^{(3)} \vec{E}\vec{E}\vec{E} + \dots \quad 3.19$$

Ce terme est la polarisation non linéaire noté \vec{P}^{nl} [21].

Dans cette expression le champ électrique \vec{E} est le champ macroscopique extérieur appliqué au milieu. Le premier terme $\chi^{(1)} \vec{E}$ représente la polarisation linéaire, les autres termes constituent la partie non linéaire. Lorsque le champ électrique atteint des valeurs de l'ordre de 10^6 V/m les termes non linéaires ne peuvent plus être négligeables.

3.4.4 Expression de la polarisation macroscopique dans un matériau vitreux

Les verres sont des milieux isotropes (même propriétés dans toute direction) du point de vue des propriétés physiques et donc, optique, de plus ces matériaux peuvent être considérés comme des diélectriques parfaits. La partie linéaire de la polarisation macroscopique $\chi^{(1)}$ est une matrice diagonale avec les termes de la diagonale non nul et égaux les autres sont nuls. Les termes non linéaires ont une propriété importante, toutes les contributions du second ordre s'annulent et donc les fonctions de réponse paires en particulier d'ordre deux $\chi^{(2)}$ seront nulles pour les corps cristallisant dans une structure symétrique [22].

. Les premières non linéarités attendues auront donc pour origine les composantes du tenseur d'ordre trois $\chi^{(3)}$ et seront faibles.

Dans un matériau vitreux, La réponse non linéaire de l'interaction des électrons avec les ondes électromagnétiques auxquelles ils sont soumis, a donc une influence très importante [20] dans le cas où l'on se rapproche d'une absorption à un, deux ou trois photons.

En effet, si l'une des fréquences ou la combinaison de deux ou trois fréquences se rapprochent d'une transition électronique, la valeur du $\chi^{(3)}$ est amplifiée, le signal non linéaire est alors exalté (surexcité).

On note dans la littérature deux principaux effets non linéaires très étudiés, la génération de troisième harmonique et la variation "instantanée" de l'indice de réfraction sous l'effet d'un champ externe intense (effet Kerr optique) [23].

3.5 L'effet Kerr optique [24]

Dans le formalisme de l'optique non linéaire. Cet effet découvert par G.Mayer et F.Gires [25], l'effet Kerr optique correspond à l'existence d'une susceptibilité non linéaire de troisième ordre *purement réelle* dans un matériau de la forme $\chi^{(3)}$. Si on irradie un matériau ayant un $\chi^{(3)}$, avec un intense rayon lumineux le matériau génère spontanément de nouvelles fréquences **figure 3.5**, est acquiert donc une polarisation non linéaire de la forme :

$$P^{NL} = \epsilon_0 \chi^3 I^2 \quad 3.20$$

Ce phénomène engendre une orientation le long du champ électrique associé, des charges électriques qui suivent les oscillations des fréquences optiques du champ électrique appliqué. les molécules possèdent un moment dipolaire électrique se réorientent également. Suite à cette réorientation électronique l'indice de réfraction le long du champ électrique de la lumière est différent de celui dans les autres directions [26]

qui se traduit par une modification de l'indice de réfraction du matériau du type :

$$n(\omega) = n_0(\omega) + n^{nl}(\omega)I \quad 3.21$$

Le premier terme n_0 est l'indice de réfraction linéaire "habituel", tandis que le second terme

$n^{nl}(\omega)$ corrige l'indice d'une quantité proportionnelle à l'intensité du champ et I est l'intensité de l'onde électromagnétique incidente. Ce phénomène photoinduite est appelé *effet Kerr optique*, $n^{nl}(\omega)$ est relié à la susceptibilité non linéaire par :

$$n^{nl}(\omega) = \frac{\chi^3}{2n_0(\omega)} \quad 3.22$$

La relation qui lie $n_0(\omega)$ l'indice linéaire, à $n^{nl}(\omega)$ l'indice non linéaire est donné par la relation suivante

$$n^{nl}(\omega) = (n_0^2(\omega) - 1)^4 \quad 3.23$$

3.6 Relation entre la susceptibilité d'ordre trois et l'indice de réfraction

Après avoir défini les deux grandeurs qui vont nous intéresser, l'indice de réfraction et la composante de la susceptibilité d'ordre trois, l'équation qui les relie:

Par définition la susceptibilité d'ordre un est lié à l'indice linéaire par [27]

$$\chi^{(1)} = n_0^2(\omega) - 1 \quad 3.24$$

la variation de la susceptibilité d'ordre trois en fonction de l'indice de réfraction sous l'effet d'un champ intense s'exprime

$$\chi^{(3)} = n_1^{nl} \frac{4 \cdot \epsilon_0 \cdot c}{\sigma} = A(\chi^{(1)})^4 \quad 3.25$$

où $A = 1.7 \cdot 10^{-10}$.

On combinant l'équation 3.23 et l'équation 3.25 on aura:

$$\chi^{(3)} = A(n_0^2(\omega) - 1)^4 \quad 3.26$$

L'onde optique a donc engendré au sein du matériau initialement isotrope une anisotropie d'indice reliée à la susceptibilité optique. C'est ce phénomène induit qui est à l'origine de l'effet Kerr optique.

Chapitre 4

*Caractérisation structural et morphologie
des couches de TiO_2 et SnO_2 obtenues*

Chapitre 4

Caractérisation structural et morphologie des couches de TiO₂ et SnO₂ obtenues

Parmi les nombreux matériaux élaborés par voie sol gel, qui ont été largement étudiés au laboratoire et qui sont soit sous formes de poudres ou en couches minces, se trouvent principalement les oxydes métalliques.

Dans ce chapitre nous allons nous intéresser à l'élaboration et à la caractérisation des couches minces de dioxyde de titane TiO₂ et de dioxyde d'étain SnO₂, cette étude concerne l'influence de la température et du temps de recuit sur les propriétés structurales des films. La mesure de la taille des grains est déterminée à partir des spectres de diffraction des Rayons X, les résultats obtenus sont confirmés par les mesures faites sur les Microscopie Electronique à Balayage Environnemental (MEBE).

Les propriétés particulières des nanomatériaux sont dues, en partie, à la dimension des grains (l'effet de taille). La maîtrise des distributions granulométriques des films permettra de mieux comprendre l'effet de dimensionnalité des grains sur les propriétés optiques, électriques, magnétiques ou mécaniques des nanomatériaux.

4.1 Etude structurale des couches de TiO₂

Pour étudier l'influence de la température et le temps de recuit sur les propriétés structurales des couches minces déposées; nous avons déposés quatre couches de TiO₂ sur substrat en verre, ces couches ont été séchées à 100°C pendant 3min, prérecuit à 300°C puis recuites à différentes températures, 400°C, 500°C et 600°C pour des durées respectives de: 20, 25 et 30 minutes.

Le choix de la température de traitement thermique pour l'obtention de la structure anatase, est la plus adaptée généralement elle s'obtient à moins de 600°C, on doit respecter pour ceci les deux critères suivants:

- obtenir des films à particules nanocristallines

- la taille de ses grains est limitée à moins de 100 nm [1], (domaine des nanocristaux).

Ces températures sont aussi les plus adéquates car elles sont inférieures à la température de ramollissement des substrats que nous avons utilisé et qui est le verre.

Très important

Les 3 échantillons de la première série ont été mis ensemble dans le tube du four tubulaire pour les recuire à 400°C pendant 20 minutes, 25 minutes et 30 minutes. 20 minutes Passées j'ai ouvert l'ouverture du four (fermé des deux cotés pour faire circuler l'oxygène) pour faire sortir le premier échantillon, au premier contact avec l'ambiante l'échantillon a subit une fissure donc fissure de la couche, suivie d'une cassure.

Après 25 minutes, j'ai encor ouvert le four, j'ai tiré le deuxième échantillon du milieu du tube, pour le faire sortir je l'ai laissé presque deux minutes devant la sortie pour le sortir définitivement.

Après 30 minutes j'ai fais la même chose pour le troisième échantillon entraînant ainsi un transfère de chaleur entre le tube du four et l'extérieur.

Pour éviter cette fissure inattendue; j'ai recuit les échantillons de la deuxième et la troisième séries un par un, laissé jusqu'à le refroidissement complet du four pour les faire sortir.

En conclusion, la première série a subie indirectement une trempe, vu le passage direct d'un milieu chaud 400°C à l'ambiante 25°C-27°C ce changement de température entraîne des contraintes qui s'applique a ces couches qui peuvent modifier la structure de l'échantillon obtenu.

L'évolution des spectres de Diffraction de Rayons X (DRX), en fonction de la température de recuit, est donnée sur les *figures 4.1, 4.2. et 4.3*

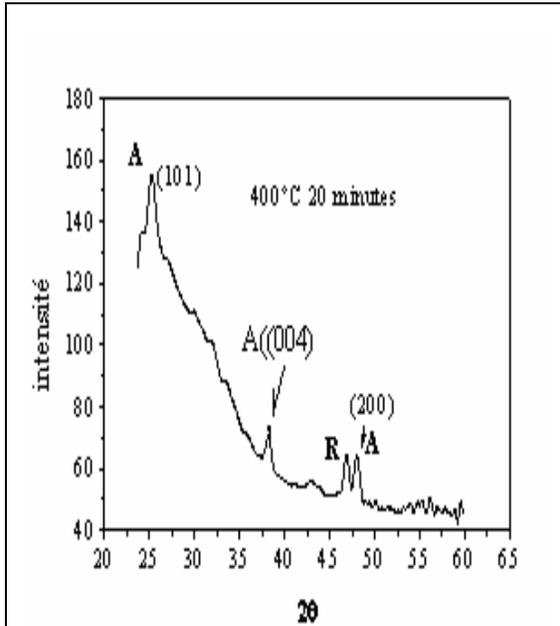


Fig .4.1: diffraction des rayons X de quatre couches de TiO₂ recuites à 400°C, pendant 20minutes.

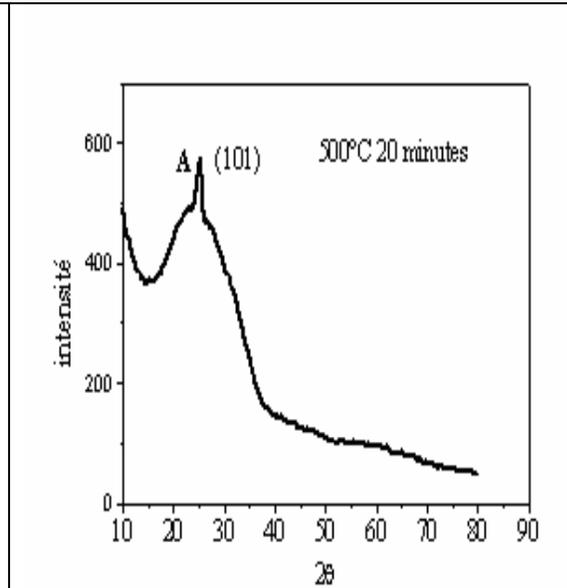


Fig .4.2: diffraction des rayons X de quatre couches de TiO₂ recuites à 500°C, pendant 20 minutes,

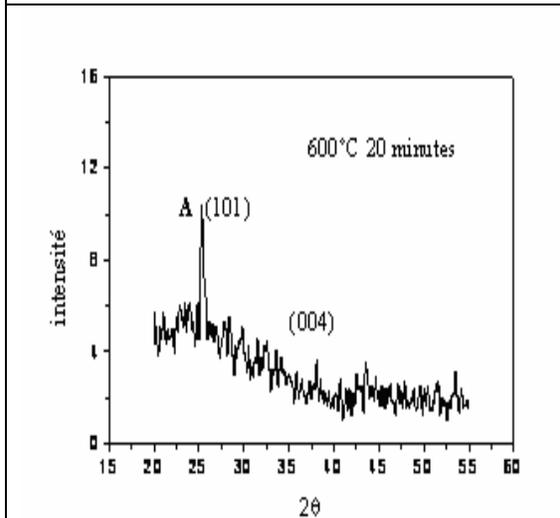


Fig .4.3 : diffraction des rayons X de quatre couches de TiO₂ recuites à 600°C pendant 20 minutes

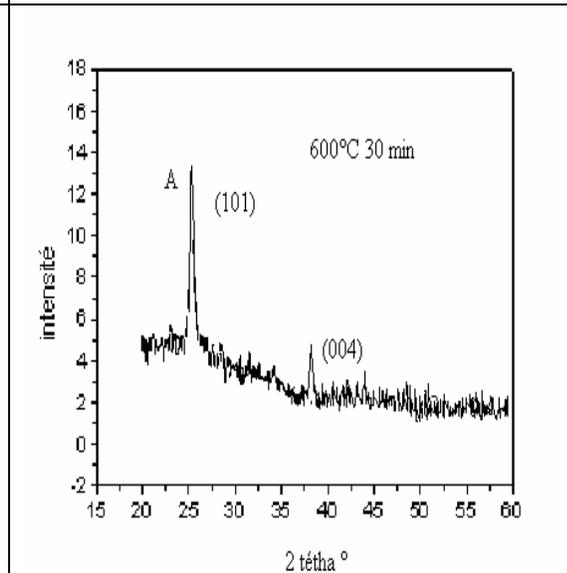


Fig .4.3 : diffraction des rayons X de quatre couches de TiO₂ recuit à 600°C, pendant 30 minutes

Notre but est la synthèse du TiO₂ de structure anatase. La température de traitement thermique choisie ne doit pas être trop élevée pour éviter la croissance des grains. Cette structure s'obtient à partir de 400°C pour des temps de recuit très court (20 minutes).

On remarque que pour le TiO₂ recuit à 400°C pendant 20 min *figure 4.1* en plus du pic de l'anatase à $2\theta = 25.06^\circ$ qui correspond au plan réticulaire (101), il y a apparition d'un pic à $2\theta = 47,93$ on consultant la référence[2], nous avons trouvé que ce pic existe selon l'auteur à la même température de recuit 400°C, et il correspond à celui du rutile, la phase obtenue à 400°C pendant un temps de 20 minutes est donc un mélange de phase anatase, rutile avec un pourcentage de 20% de rutile (rapport des pic des intensités).

Les plans qui diffractent correspondent aux plans (101) de la phase anatase. La phase obtenue est toujours de l'anatase pour 500°C *figure 4.2*, ou 600°C *figure 4.3 (A) et (B)*, pour cette dernière l'intensité augmente lorsque le temps de recuit est de 30 minutes, ceci signifie que le taux de cristallisation augmente avec l'augmentation de la température ainsi la taille des grains augmente, ceci est confirmé par d'autres recherches [3].

La formation de chaque phase soit l'anatase ou le rutile dépend de la méthode de dépôt: précurseurs utilisés, méthode de dépôt, le temps et la température de recuit.

Lorsque le TiO₂ déposé par la méthode DC magnétron sputtering recuit à 450°C pendant 4h à 5h donne de l'anatase, recuit à 500°C pendant 1h les intensités des pics augmentent [4-1], pour donner une cristallisation complète.

L'apparition de nanocristaux d'anatase est observée à 400°C, [4-2]. Pour les poudres de TiO₂ la phase d'anatase est observée dans la gamme de température entre 400°C à 500°C, dans la gamme 600°C à 750°C la rutile et l'anatase existent simultanément au de là de 800°C le rutile est la seule phase qui existe[5].

L'analyse par Diffraction de Rayon X (DRX) montre que le nombre de couches déposées sur substrat affecte aussi, la phase formée, moins de quatre couches on observe la phase anatase pour plus de 5 couches on obtient de l'anatase et de la brookite obtenue par voie sol gel à une température comprise entre 400°C-450°C [6]

On peut voir sur nos spectres la confirmation de nos résultats, ainsi la phase anatase est stable jusqu'à 500°C et 600°C. Sur les échantillons recuits à 500°C le pic de rutile disparaît.

Des études montrent que pour des synthèses de TiO₂ à partir de butoxyde de titane de formule (Ti(OnBu)₄, l'apparition du rutile est détectée en spectroscopie Raman à partir de 350°C

[7] mais seulement à partir de 500°C par diffraction des Rayons X pour un traitement sous air pendant une heure [8]. L'augmentation du temps jusqu'à 15 heures à 300°C entraîne la cristallisation de la phase anatase et l'augmentation de la taille moyenne des cristallites.

Malgré tout, la croissance des nanocristaux est limitée même après un palier de 15 heures à 300°C.

4.1.1 Taille des grains

La détermination de la taille des cristallites est un paramètre très important à maîtriser.

On utilisant la formule de Scherrer [9], nous avons pu déterminer la taille des grains des cristallites en fonction de la température de recuit. Ces résultats sont présentés sur le **tableau 4.1** où on y trouve la comparaison avec les tailles des grains déduites des mesures obtenues sur les images (MEBE), Microscope Electronique à Balayage Environnementale.

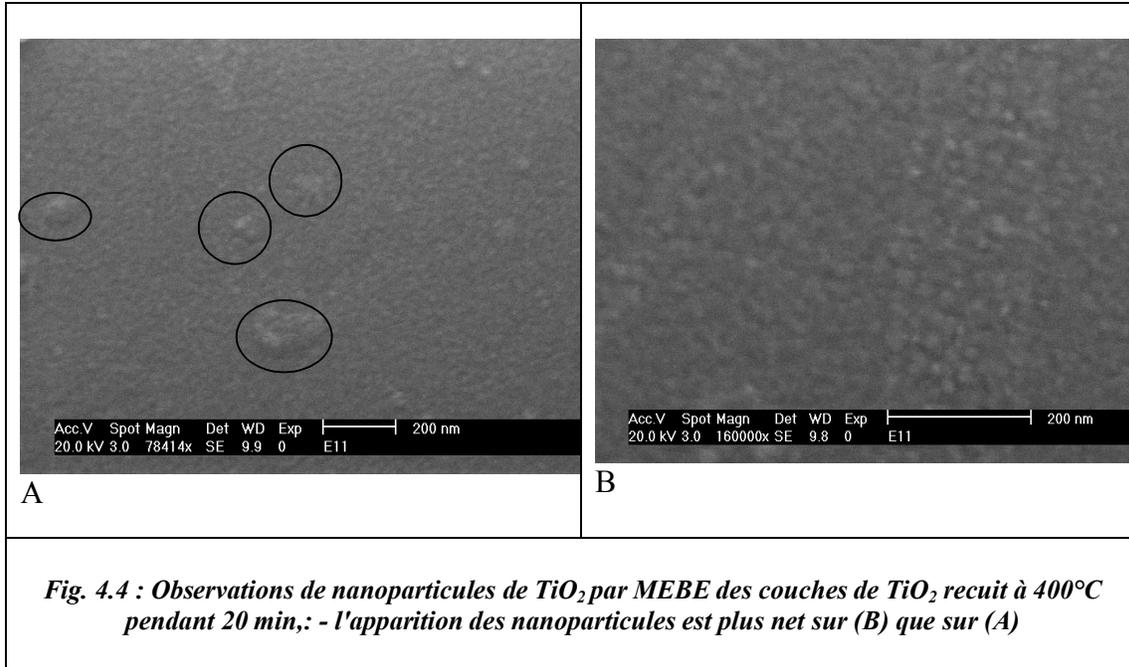
$$T = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad 4.1$$

Où T est la taille de cristallite,

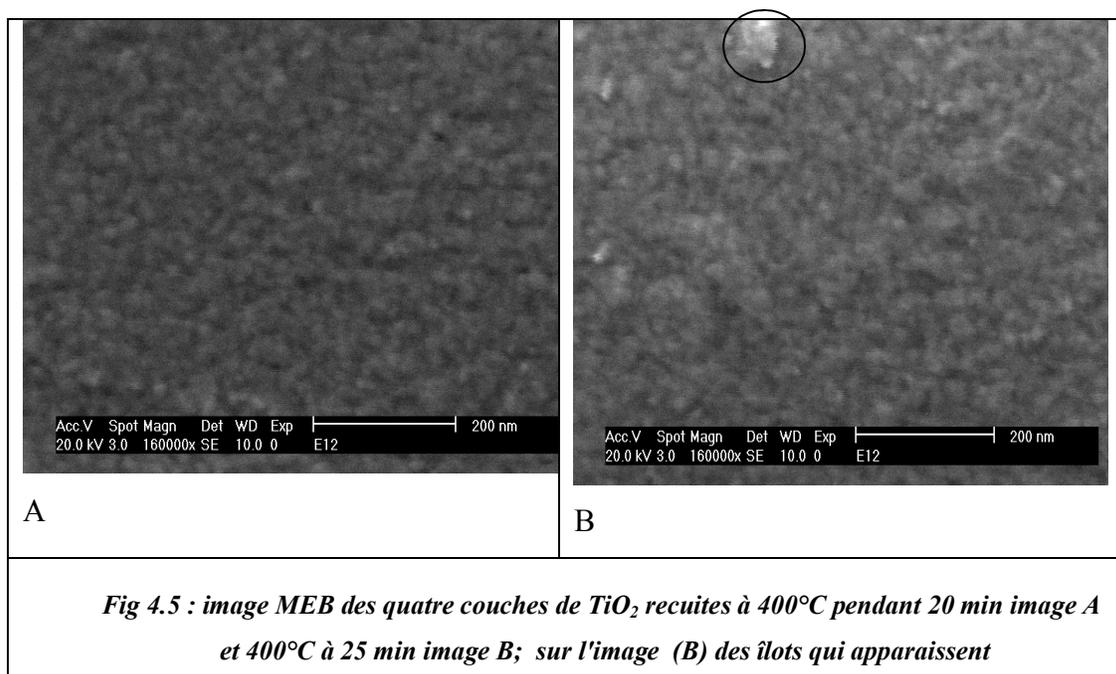
λ : est la longueur d'onde incidente (Cu ,1.54 Å) , β : largeur à mi hauteur

4.1.2 Étude de la structure des couches par MEBE

La morphologie des couches minces obtenues est illustrée par les images obtenues par MEBE. Les surfaces des couches obtenues sont rugueuses, compactes, constituées de grains qui évoluent (augmentent) en fonction de la température et le temps de recuit.



Les images observées - *figure 4.4* - sont nettes et homogènes, des regroupements de particules - entourées sur le cliché A – commencent à apparaître. Sur l'image (B) l'apparition des granulons plus net est plus développés. La taille des grains est d'environ 14.2 nm, mesurée directement sur les images obtenues par MEBE pour 400°C à 20 min.

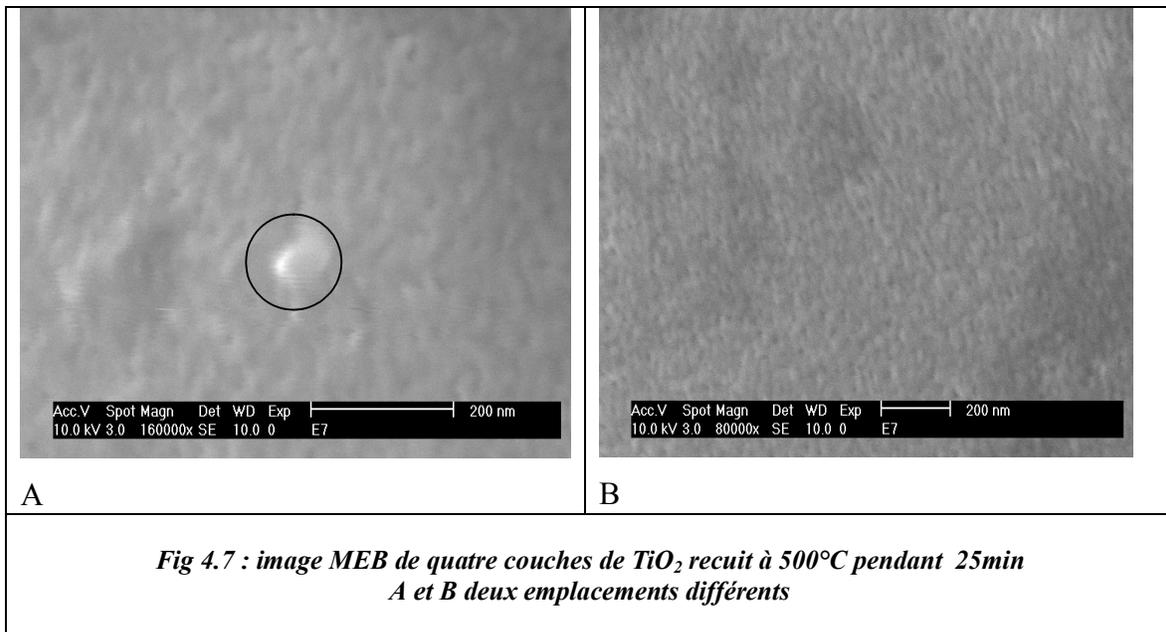


Cette image *figure 4.5* montre l'évolution des grains de TiO_2 lorsqu'on passe de 20min à 25min, et cela pour un traitement thermique à 400°C , ce passage entraîne une augmentation des grains qui passe de 14,2 nm à 18.18 nm .

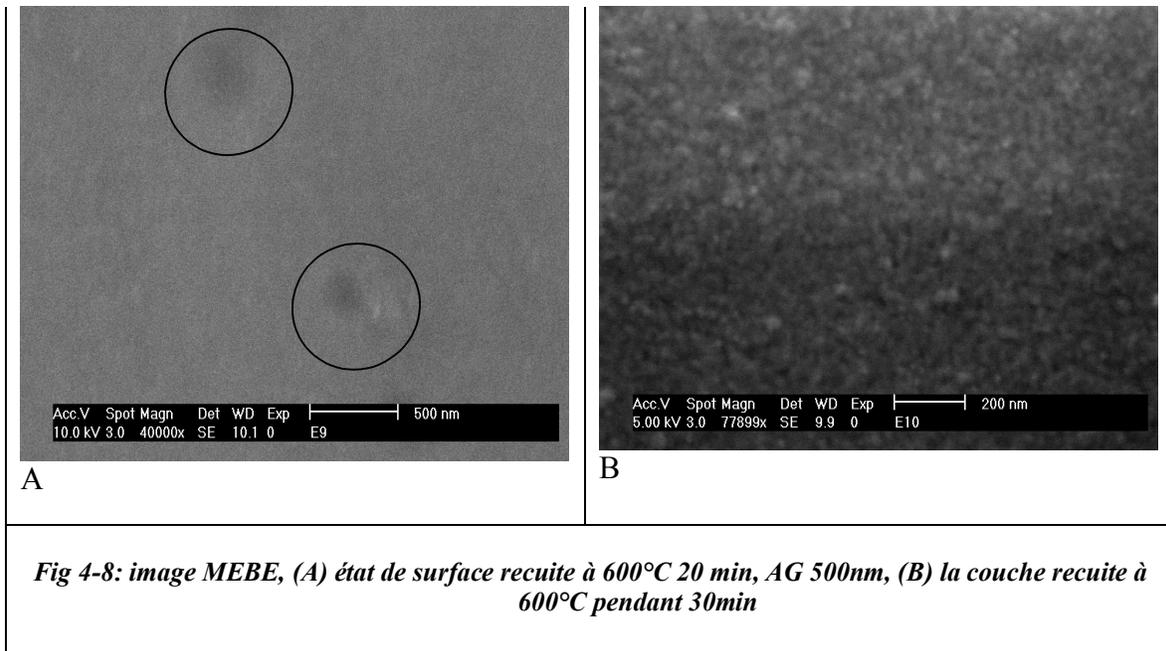


Fig 4.6 : image MEBE des quatre couches de TiO_2 recuites à 500°C 20min

Nous avons réalisé une couche homogène *Figure 4.6* d'épaisseur de 280 nm, cette épaisseur à été mesurée par ellépsometrie, les défauts observés – entourées sur le cliché- à sa surface semblent liés à la présence d'irrégularités initialement présentes sur le substrat utilisé.



*Fig 4.7 : image MEB de quatre couches de TiO_2 recuit à 500°C pendant 25min
A et B deux emplacements différents*



AG : agrandissement

la **figure (4.7 B)** montre l'état de surface d'une couche de TiO₂ recuite à 500°C pendant 25 minutes, la **figure (4.8 A)** est un autre endroit sur la même photos. On remarque des îlots brillants de diamètre de 60nm environ- entourés sur la photo **4.7 A**, implantés sur le dépôt recouvrant la surface du film de manière aléatoire, mais après un recuit de 600°C, **figure (4.8 A)** la plupart de ces sphères ont disparues et la surface est maintenant recouverte par des empreintes sombres – entourées sur le clichés - On peut donc penser que ces sphères étaient composées en majorité par la condensation hydrocarbure (C-H) qui se sont évaporés après un recuit élevé qui passe de 500°C à 600°C.

A 600°C et pour un recuit de 30 min **figure (4.8 B)**, l'apparition des grains devient plus nette et plus importante de l'ordre de (37,26 nm), de morphologie très compacte. Le dépôt est constitué de grains larges, assemblés de manière très compacte.

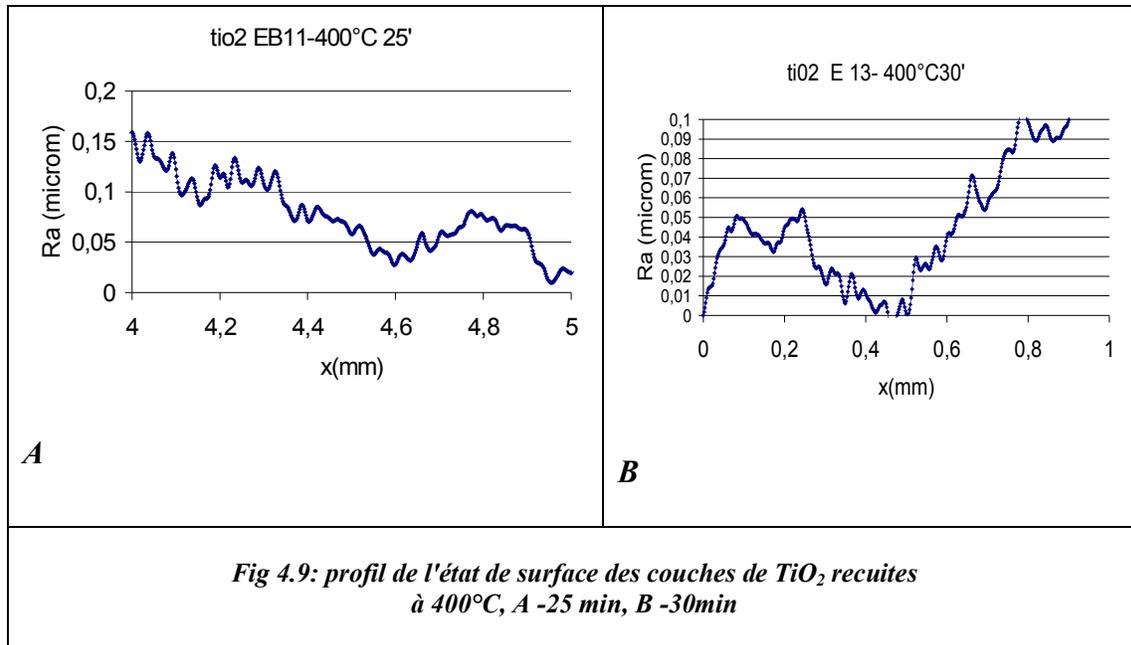
	MEBE Taille (nm)	RX Taille (nm)
400°C 20 min	14,2	15,2
25 minutes	18,18	-
30 minutes	-	-
500°C 20 min	-	23.59 nm
25 minutes	-	-
600°C 20 min	-	35,7 nm
25 minutes	-	-
30 minutes	37,26	38,41 nm

Tableau 4.1 : comparaison entre les tailles des cristallites mesure par MEBE et calculée par RX en fonction du temps et température de recuit

La croissance des cristallites est faible à une température de 400°C, elle devient importante à partir de 600°C. Si l'on désire avoir une structure nanocristalline de phase anatase, la température adéquat du traitement thermique devra donc se faire idéalement dans une gamme de température très restreinte : $400^{\circ}\text{C} < T < 600^{\circ}\text{C}$, puisque dans la littérature le changement de phase anatase – rutile se produit au-delà de 600°C [10].

4.2 Etat de surface et rugosité

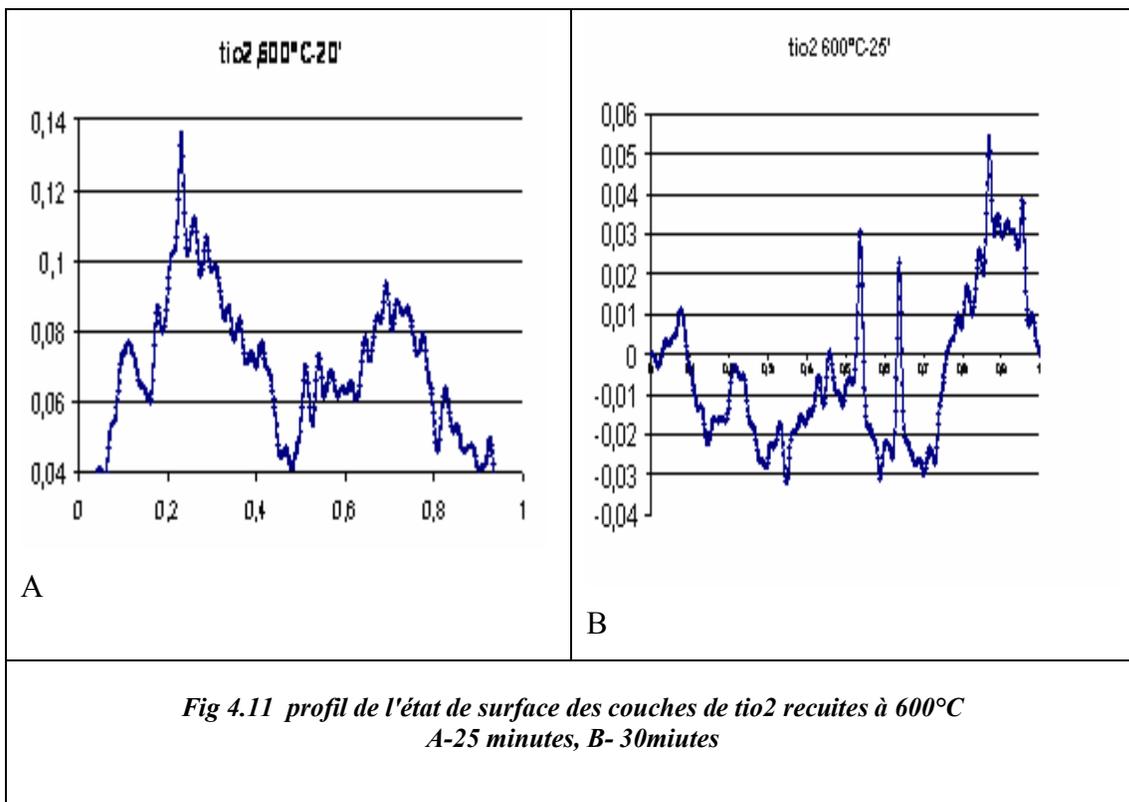
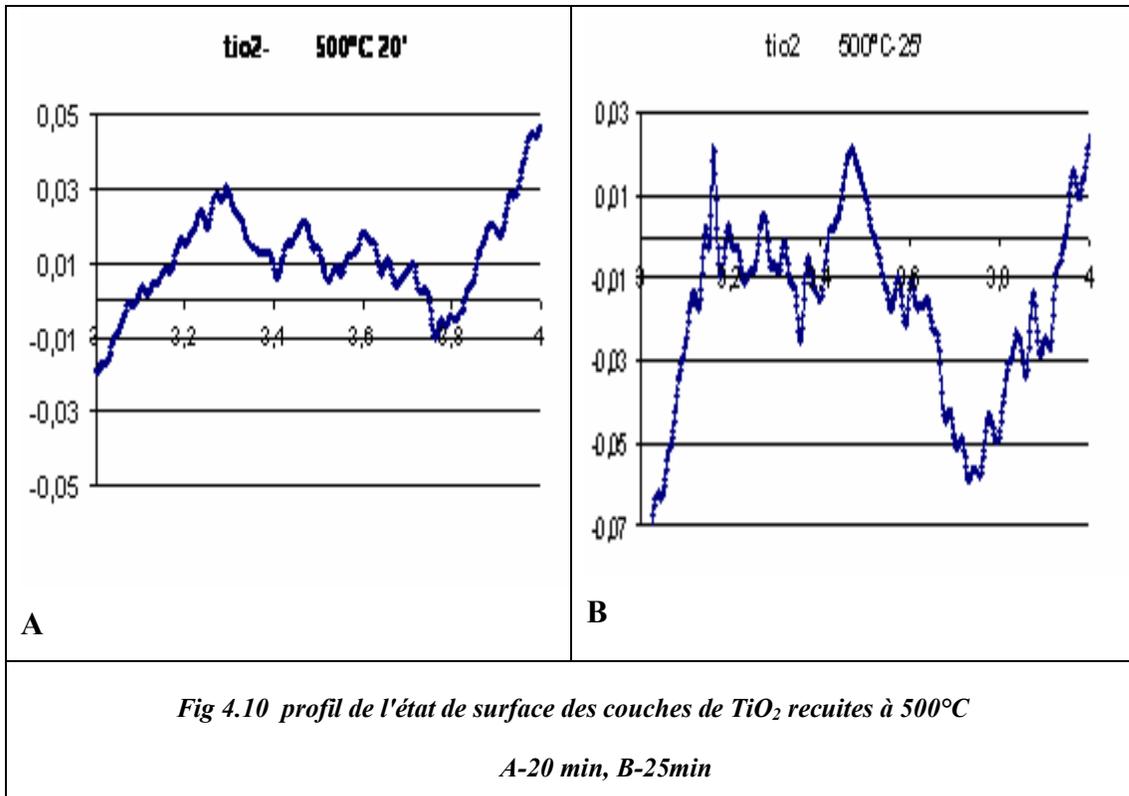
La rugosité de la surface obtenue pour les couches de TiO₂ préparées par la méthode Sol-Gel et la technique dip-coating, est observée sur *la figure 4.9*. Le facteur de rugosité est présenté sur le *tableau 4.2*.



la figure 4.9 A et B, montrent que les traitements thermiques correspondant à cette étude, n'introduisent pas de rugosité importante puisque la hauteur quadratique Ra (mesure l'intensité la plus élevée) donnée par le profilomètre est de $0.0022\mu\text{m} = 2.2 \text{ nm}$, pour l'échantillon recuit à 400°C pendant 30 minutes et de $0.0031\mu\text{m} = 3.1 \text{ nm}$ pour l'échantillon recuit a 400°C pendant 20 minutes comparée à l'épaisseur de nos échantillons mesurée par ellépsometrie et par une méthode théorique voir (chapitre 6), qui est inférieure à 300 nm.

On observe l'allure de la surface, qui change d'un échantillon à un autre et cela en fonction de la température et le temps de recuit **figures 4.10 et 4.11**.

Le profil de la rugosité est différent selon le temps et la température de recuit la rugosité croit lorsque la température augmente et cela pour les deux températures 400°C et 500°C . Le changement de la hauteur quadratique Ra de la rugosité est en accord avec la variation de la température. On note que la hauteur quadratique Ra augmente avec la température et le temps de recuit.



Pour la température de 600°C la hauteur quadratique de la rugosité Ra est de 0.0034 = 3.4 nm pour le temps de 25 min, par contre elle est de 0.004 = 4nm pour un temps de recuit de 30 min **Tableau 4.2**, ces valeurs (hauteur quadratique Ra et hauteur quadratique moyenne Ra moy (moyenne des intensité mesurées)) sont données directement par le profilomètre.

Rugosité	400°C 30min	400°C 20min	500°C 20min	500°C 25min	600°C 25min	600°C 30min	Verre nu
Ra (nm)	2.2	3.1	3.3	3.2	3.4	4	3.1
Rmoy (nm)	1.5	1.3	2.9	1.7	3.3	2.8	2.0

Tableau 4.2 rugosité des films de TiO₂

Le **tableau 4.2** résume les valeurs de la rugosité des couches de TiO₂ on remarque que plus la température augmente 400°C ,500°C et 600°C la valeur augmente sans donner d'importance au temps de recuit qui est très faible pour juger la différence de la valeur de la rugosité, on remarque aussi que nos films sont plus rigoureux que le substrat.

4.3 Propriété électrique du TiO₂

Les couches de TiO₂ sont très résistives, aucune valeur de résistivité n'est mesurée par la méthode des quatre pointe, lorsque on envoie un courant on ne détecte aucune différence de potentielle, pourtant les gap mesurés des couches de TiO₂ sont petites comparées à ceux des couches de SnO₂

4.4 Evolution structurale des couches de SnO₂

La **figure 4.12** montre le spectre de diffraction des Rayons X de la poudre de SnO₂ que nous avons préparé (voir chapitre 2).

Le spectre montre que presque tous les plans cristallographiques du SnO₂ diffractent. les pics représentés sur le spectre de RX correspondent respectivement aux plans (110), (101), (211)

et le (200) le pic (211) est le plus intense indiquant l'orientation préférentielle des grains de l'oxyde de taille 2.30 nm (calculé en utilisant la loi de Debye Scherrer).

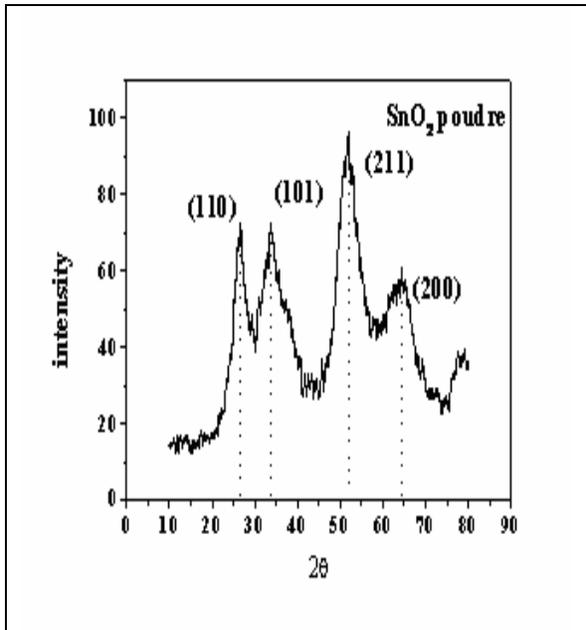


Fig 4.12 : spectre de Diffraction des Rayons X de la poudre du SnO₂ préparée

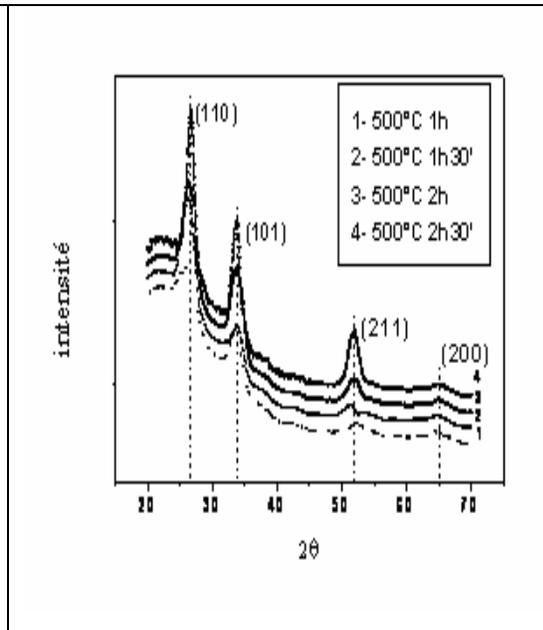


Fig 4.13 diffraction des rayons X à incidence rasante du SnO₂ recuit 500°C -1h 1 h30 2h et 2h30 minutes

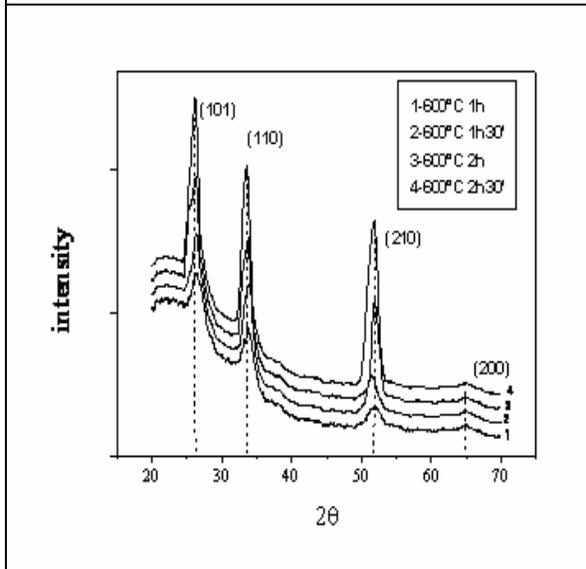


Fig 4.14 spectres de Diffraction des Rayons X à incidence rasante du SnO₂ recuit 600°C -1h 1 h30 2h et 2h30minutes.

Comme pour le TiO₂, *La figure 4.13* montre les spectres de Diffraction des RX des différents films constitués de cinq couches de SnO₂ et recuits à 500°C pendant 1h, 1h30min, 2h, 2h30min. Les spectres montrent l'apparition de pics qui correspondent à des plans réticulaires, de la couche mince du SnO₂, qui diffractent les rayons X. les plans réticulaires qui diffractent sont mentionnés sur chacun des pics, il s'agit des plans : (110), (101), (211) ; le 4^{ème} pic correspond au plan (200). Le SnO₂ forme une solution solide de substitution dont la structure cristalline est celle du SnO₂ tétragonale, de paramètres de maille : a = b= 4.73 Å et c = 3.18 Å [11].

On remarque que plus le temps de recuit augmente plus les pics de la structure de SnO₂ sont plus intense et plus fins, ceci correspond certainement à la taille des grains de SnO₂ qui augmente lorsque la température de recuit augmente. Même remarque est observée pour les couches recuites à 600°C *figure 4.14* pour différent temps.

L'évolution de la taille des cristallites calculées à partir des spectres de DRX (méthode de Scherrer), montre que le matériau est nanostructuré et que la taille des grains augmentation est fonction des conditions de traitement thermique: de 5,7nm à 15,1nm pour 500°C pendant l'intervalle de temps 1h à 2h30 minutes et de 10,6 à 21,21 nm pour 600°C pour le même intervalle *figures 4.13 et 4.14*.

4.4.1 Morphologie des couches de SnO₂

L'observation et la comparaison des clichés *figure 4.15, A et B* obtenus par MEBE montrent que les couches recuites, sont composées d'agglomérats de nanooxydes ces observations présentent une structure granuleuse, avec la présence d'agglomérats de grains. Le traitement thermique des nanoparticules s'accompagne d'une densification des agglomérats.

Nous avons mesuré la taille du grain de l'échantillon recuit à 600°C pendant 2h30min, cette mesure fournit un ordre de grandeur de la taille des grains qui est d'environ 24.01nm, cette taille est très comparable à celle obtenue par les spectres DRX qui est de 21.21nm.

Le matériau cristallise et les nano cristallites grossissent au cours des traitements thermiques.

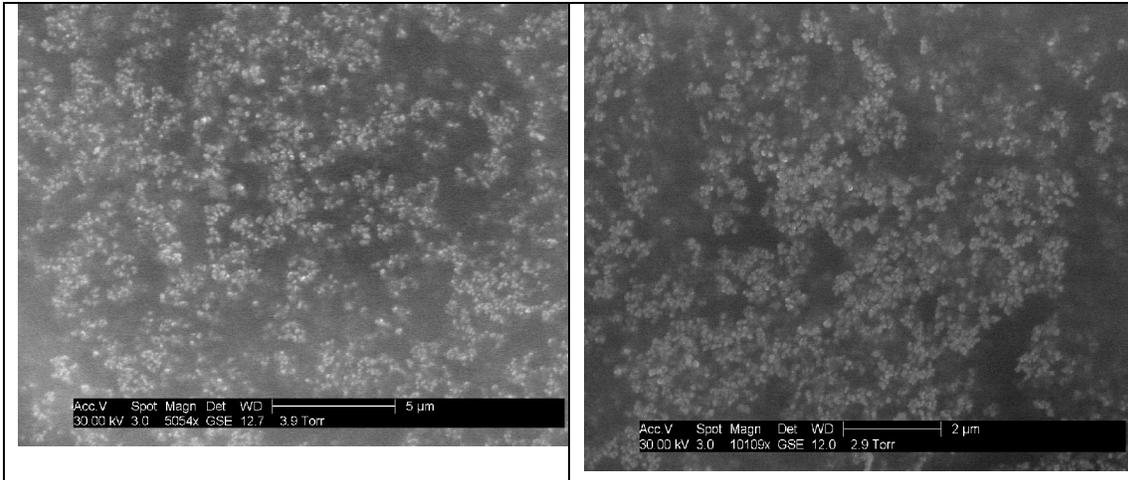


FIG. 4.15 : Observations - par MEBE de nanoparticules de SnO₂ recuite à 600°C pendant 2h30min B, (A) nanoparticules indépendantes grossissement 5 micromètre (B) grossissement 2micometres

4.5 Calcul des tailles des grains SnO₂

La température de recuit choisie, 500°C, nous permet d’avoir la cristallisation complète de notre structure [12]. Nous avons calculé la taille des cristallites formées en utilisant l’équation de Scherrer qui représente une estimation du diamètre moyen des cristallites.

Comme pour le TiO₂ nous avons utilisé la formule de Scherrer, **Le tableau 4.3** résume les tailles des cristallites.

Température	500°C				600°C			
Time	1h	1h30	2h	2h30	1h	1h30	2h	2h30
FWHM	2.71	2.04	1.98	1.18	1.57	1.30	1.25	0.74
T (nm)	5.7	7.8	8.1	15.1	10.6	13.3	14.4	21.21

Tableau 4.3 : influence du temps et la température recuit sur la taille des cristallites T(nm)

4.6 Etat de surface et rugosité

Les images MEBE de la surface des couches de SnO₂, sont montrées sur la **figure 3.16** des différences importantes peuvent être observées sur la surface de la couche après recuit. La surface présente des reliefs de formes diverses. Nous avons essayé de voir un autre endroit sur le même film et nous avons observé les pores de forme presque ovale **figure 3.16 B**, nous avons essayé d'estimer la longueur du petit diamètre et du grand diamètre elle ont été évaluées à 120 µm et 47 µm respectivement. Nous pensons qu'il y a un rassemblement de plusieurs trous formant ainsi, des trous de taille importante.

L'image C de la figure 4.16 montre le grossissement des reliefs de *l'image A*, ces derniers sont formés de trous d'environ 10 micrometres de diamètre.

On voit très bien une augmentation de la porosité, et ce, de manière assez importante. On peut supposer que les charges peuvent s'attirer entre eux ou se repousser jusqu'à la formation des ces petits clusters [13].

Les observations faites en MEBE ne peuvent donc pas nous renseigner sur la texture de la couche, mais sont utiles pour confirmer les données structurales. Sur toutes les figures, nous avons reporté les clichés MEBE obtenus à différents grossissements pour l'échantillon recuit à 600°C pendant 2h 30min.

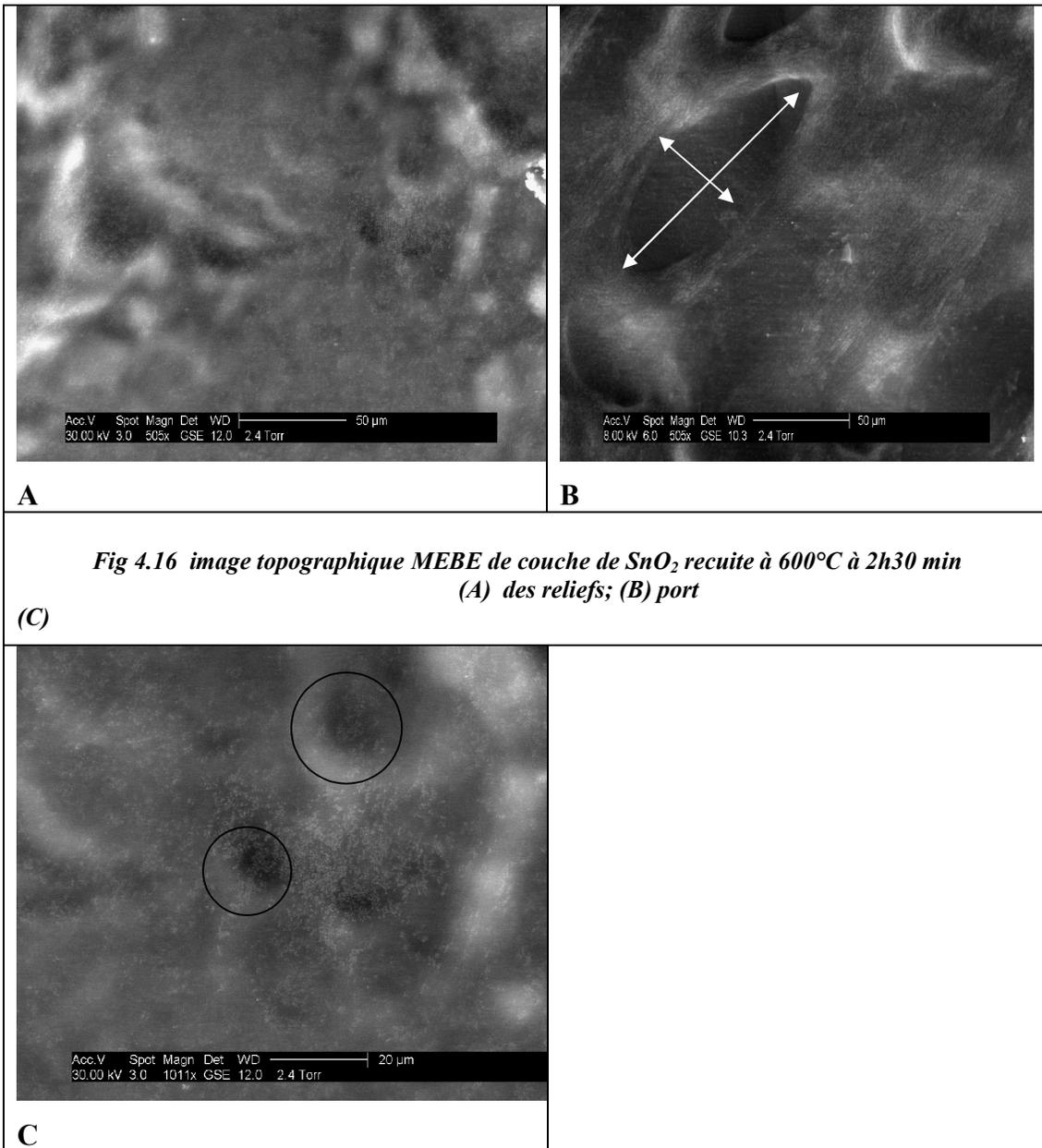


Fig 4.16 image topographique MEBE de couche de SnO_2 recuite à 600°C à 2h30 min
(A) des reliefs; (B) port

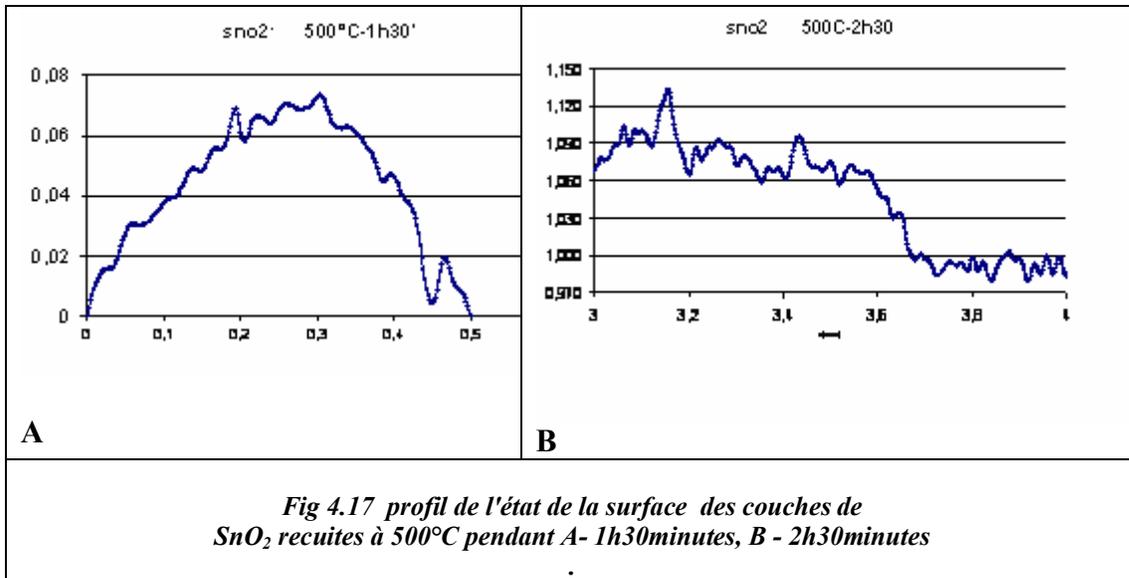


Fig 4.17 profil de l'état de la surface des couches de SnO₂ recuites à 500°C pendant A- 1h30minutes, B - 2h30minutes

La figure (4.17) montre la l'allure générale de la rugosité de la surface des couches de SnO₂, la valeur quadratique moyenne Ra des l'échantillons recuits à 500°C pour 1h30 minutes est de Ra = 0.0052μm = 5.2 nm et pour 500°C pour 1h30 elle est de Ra = 0.0051μm = 5.1nm, pour les autres échantillons voir **tableau 4.4**

Plus la température augmente plus la rugosité augmente, on remarque aussi que les couches recuites à 600°C sont plus rigoureux que celle recuites à 500°C.

Rugosité	500°C 60min	500°C 90min	500°C 120min	500°C 180min	600°C 60min	600°C 90min	Verre nu
Ra (nm)	2.1	5.2		5.1	3.2	3.4	3.1
Ra moy (nm)	1.1	3.6	1.5	3.1	1.7	2.4	2.0

Tableau 4.4 rugosité des films de SnO₂

4.7 Microstructure et propriétés électriques de SnO₂

La microstructure des couches (taille des grains, rapport surface-volume, porosité,...) joue un rôle important pour les propriétés électriques d'un oxyde semiconducteur puisque la hauteur des barrières de potentiel qui existent entre les grains dépend essentiellement de la morphologie du matériau de départ et des conditions de synthèse.

Des études concernant la conductivité sous air en fonction de la taille des grains ont été effectués sur des couches minces d'oxyde d'étain [11]. **La figure 4.18**, montre une augmentation de la résistance lorsque la taille des cristallites est inférieure à 6 nm.

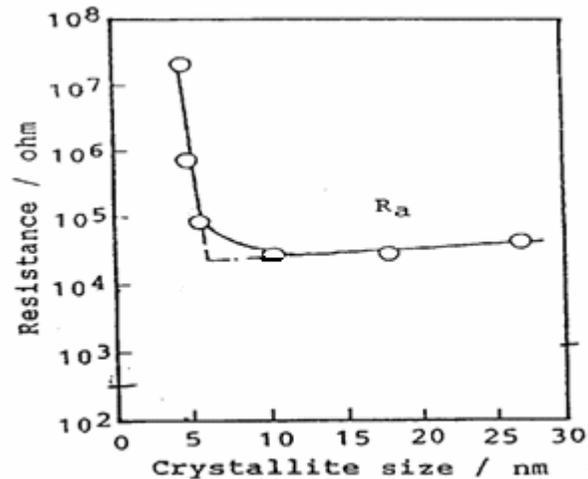


Figure 4.18 : Influence de la taille des cristallites sur la résistance électrique (R_a) d'un semiconducteur recuit à 400°C sous air sec [14].

Nous avons mesuré les valeurs des résistances par la méthode des 4 pointes- pointe des couches minces obtenues en fonction de leurs temps de recuit **figure 4.19**.

L'allure des courbes est similaire pour les températures 500°C et 600°C. Pour la température de recuit à 500°C, on remarque que pour une durée d'une heure la valeur de la résistance carrée est de 1632,9 Ω , pour 1h 30mn elle est de 694,31 Ω et pour 2 heures elle atteint 222,43 Ω et pour 2h 30 elle augmente jusqu'à 282 Ω .

Il en est de même pour le recuit à 600°C, les valeurs des résistances passent de 694,31 Ω pour le recuit d'une heure, à 480,08 Ω pour 1h 30mn, à 252,2 Ω pour 2h et elle passe à 1472,25 Ω pour 2h 30mn. Cette dernière est plus importante que celle mesurée pour le temps de recuit de 2h 30min à 500°C.

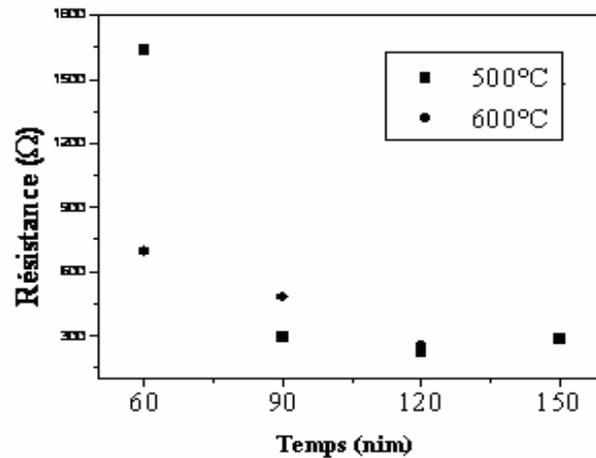


Figure 4.19 : résistance des films pour différents temps de recuits

Pour expliquer cet effet, Williams et Yamazoe [14], présentent un modèle, où la couche mince de SnO₂ est constituée de grains de petite taille (5 à 30 nm de diamètre), et formant de petits amas. Selon la taille T du grain, Yamazoe distingue trois modes de conduction :

Pour les gros grains, la surface est formée donc d'amas de grains, et la conductivité de l'ensemble est contrôlée par des joints de grain.

Lorsque la taille de grains est moyenne, le contrôle de la conductivité s'effectue au niveau du col (la partie supérieur du grain) entre deux grains dans un amas.

Dans le troisième cas, les grains sont très petits. Ils sont alors entièrement déplétés et la conductivité est contrôlée par le grain.

Les valeurs des résistances pour le recuit à 600°C sont plus faible que pour le recuit à 500°C ceci pour des temps de recuit de 1h, 1h 30mn et pour 2 heures. On peut remarquer que l'écart entre ces deux valeurs diminue lorsque le temps de recuit augmente. Lorsque le temps de recuit atteint 2h 30mn, les deux valeurs de résistance pour les deux températures augmentent mais l'augmentation de la résistance à 600°C est très importante. En effet, elle passe de 252,2 Ω pour 2h à 1472,25 Ω pour 2h 30 min.

Enfin, les propriétés électriques des couches de SnO₂ semblent être aussi influencées par leurs épaisseurs. De nombreuses études montrent l'effet de la variation de l'épaisseur et des tailles

de gains des couches sur la résistivité [15]. Cet effet se manifeste seulement pour des épaisseurs très faibles de quelques nanomètres.

4.8 Résistivité

A partir de toutes les résistances calculées et les épaisseurs mesurées, qui sont de l'ordre de 250nm, on calcule les résistivités des différents échantillons. **La figure 4.20** représente les valeurs des résistivités en fonction des temps de recuit. Les films de SnO₂ élaborés par la méthode sol gel sont très résistifs, leur résistivité est comprise entre 250 Ω cm et 2500 Ω.cm [16], pour une comparaison le SnO₂ élaboré par d'autres techniques de dépôt est caractérisé par une conductivité initial due à la présence de lacunes d'oxygène [18]. Dans notre cas, la tendance générale, observée pour l'évolution de la résistivité des couches obtenues en fonction du temps de recuit **figure 4.20**, est une diminution de celle-ci lorsque le temps de recuit augmente. Sa valeur minimale est de $5.5 \cdot 10^{-3} \Omega.cm$ à 500°C et de $6.3 \cdot 10^{-3} \Omega.cm$ à 600°C ceci pour le même temps de recuit qui est de 2h.

Pour des couches de SnO₂ dopé à 10% de Sb, le minimum de la résistivité est voisine de $4.5 \cdot 10^{-3} \Omega.cm$ [17] pour une épaisseur de 345 nm pour une température de recuit de 500°C et un temps de recuit d'une heure. Badawy [18,19] montre que pour des échantillons de SnO₂ préparé par voie sol gel dopé au Ru et de même épaisseurs que nos échantillons la résistivité minimale est de $6,7 \cdot 10^{-3} \Omega cm$.

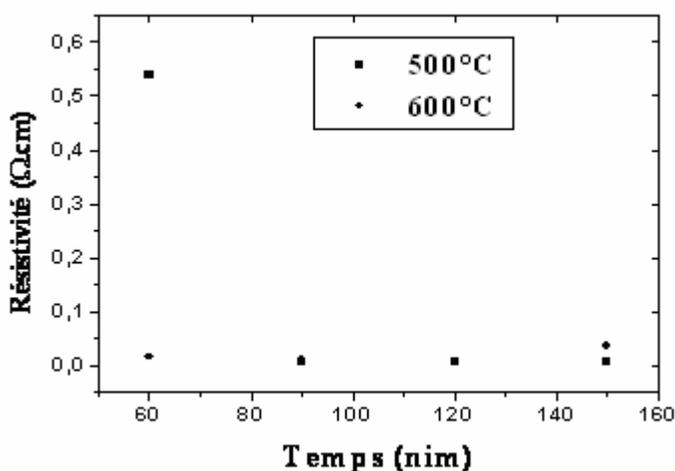


Figure 4.20: résistivité des films pour différents temps de recuits

A partir de ces résultats on peut dire que nos résultats sont du même ordre de grandeurs que ceux cités au paravent.

Une autre conséquence qui intervient est la taille du grain qui est un facteur important intervenant dans les valeurs des résistances électriques comme des résistivités. En effet, les surfaces actives (étalées) de nos couches minces sont directement liées à la taille des cristallites et des pores.

Nous avons constaté, que lors de l'augmentation de la température et des temps de recuits, le diamètre moyen des cristallites augmente, donc la surface étalée de la couche formée par ces petits cristallites augmente, également, et lorsque les cristallites formés atteignent une certaine taille limite, comprise entre 5.1nm et 15.7nm pour le recuit à 500°C et entre 10.6nm et 21.21 nm pour 600°C, cette surface étalée et active diminue et par conséquent la valeur de la résistivité électrique des couches augmentent.

Certains auteurs expliquent cette augmentation de la résistance ou de la résistivité, pour des durées de recuit importante (2h30mn), à la diffusion à l'intérieur de la couche des alcalins (impuretés) provenant du substrat. Il a été montré que la présence d'atomes étrangers pouvant influencer la conduction électrique des couches au cours du recuit [20].

Comme nous l'avons déjà signalé au dessus, les propriétés électriques des couches de dioxyde d'étain dépendent fortement de leur microstructure et en particulier de la taille de grains et de la nature des joints de grains.

Chapitre 5

Caractérisation optique des couches
minces de
TiO₂ et SnO₂ obtenues

Chapitre 5

Caractérisation optique des couches minces de TiO₂ et SnO₂ obtenues

En comparant avec les propriétés électroniques de l'échantillon, les propriétés optiques dans la gamme du proche infrarouge, visible et ultra-violet sont une riche source d'information. Dans le lointain et moyen infrarouge, ils reflètent les vibrations et les rotations des atomes appartenant aux molécules constituant le matériau (phonons), ainsi que les transitions électroniques de vibration et de rotation de ces molécules, dans le visible et la gamme des UV, les transitions inter bandes sont prédominantes.

5.1 Taux de Transmission

Le taux de transmission est l'un des paramètres qui détermine la qualité du matériau semiconducteur transparent, il caractérise le taux de passage d'un faisceau lumineux à travers un milieu homogène d'épaisseur définie.

La transmission des matériaux dans un domaine où il ne se produit aucune absorption n'atteint jamais 100 %, c'est la réflexion R qui diminue le taux de la transmission [1], car:

$$T + R + A = 1 \qquad 5.1$$

Où: T: transmission

A: Absorption

R: Réflexion

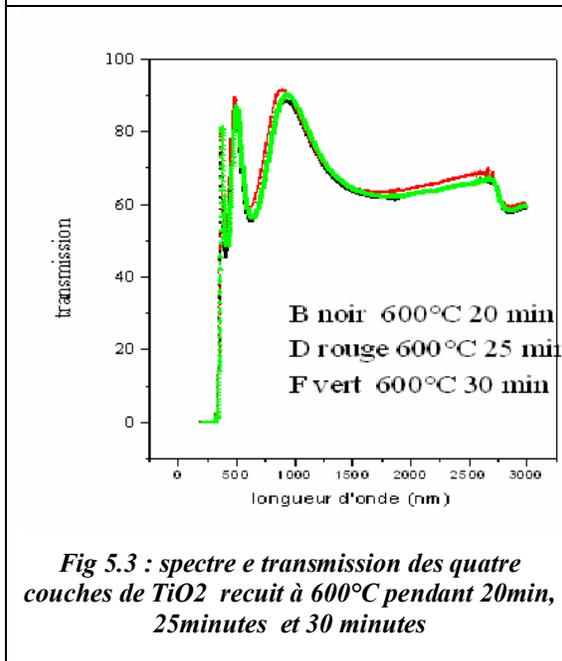
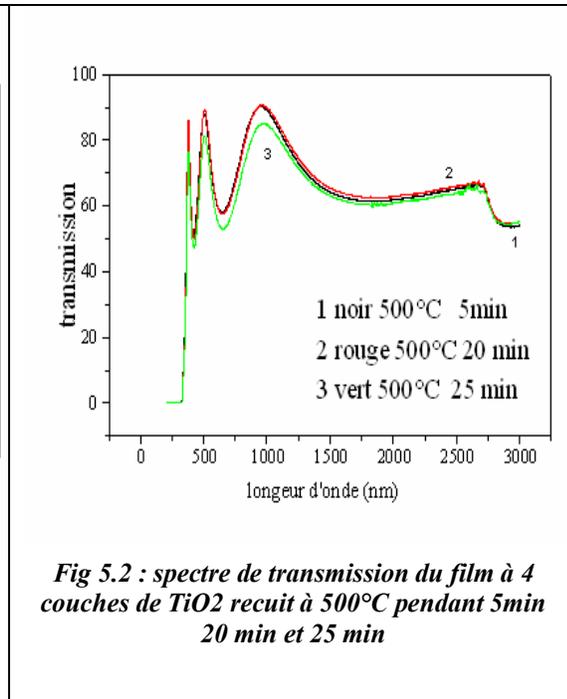
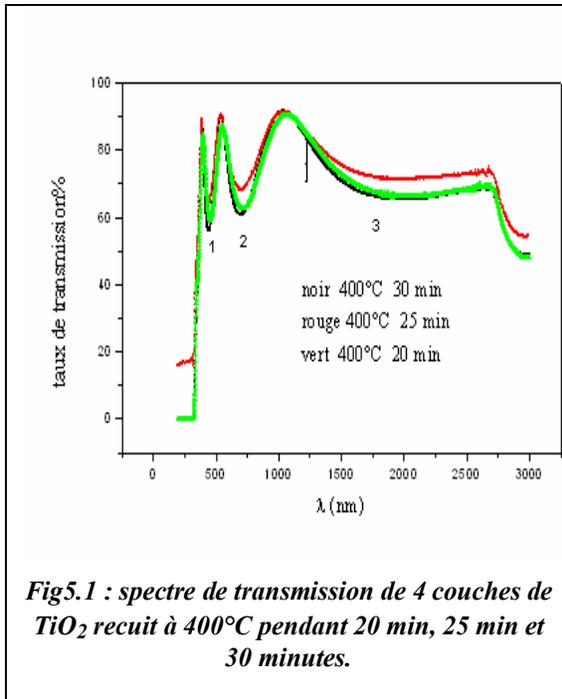
Pour la mesure des spectres de transmissions, l'échantillon (y compris le support) doit être suffisamment transparents. Pour les mesures du taux de réflexion, tout substrat peut être utilisé.

La détermination des constantes optiques, c'est-à-dire l'indice de réfraction n et le coefficient d'absorption k, nécessite une mesure de la transmission et une bonne connaissance de la structure des couches déposées (propriétés optiques du substrat, l'épaisseur du film, la rugosité du film,...).

Les mesures du taux de transmission ont été effectuées dans la gamme 200 nm à 3000 nm soit (6,2 eV à 0,41 eV).

Propriétés optiques du TiO₂

Les spectres de transmission optique des films minces de TiO₂ déposés sur des substrats en verre sont présentés sur les *figures 5.1, 5.2 et 5.3*.



La première remarque qu'on peut en déduire, est que tous les films de TiO₂ sont transparents dans la gamme du visible dépassant les 90% de transmission.

Pour un recuit à 400°C et à 600°C on remarque que l'évolution des spectres de transmission a la même allure pour les différents temps de recuit. Concernant le recuit à 500°C, on remarque que pour une durée de 25 minutes le taux de transmission ou transmission diminue cela est dû, probablement, à la condensation de la matière qui devient plus opaque.

Pour voir clairement la différence des taux de transmissions, dans le domaine du visible, nous avons tracé les spectres dans la gamme des longueurs d'ondes allant de 358 nm à 750 nm, voir *figures 5.4, 5.5 et 5.6.*

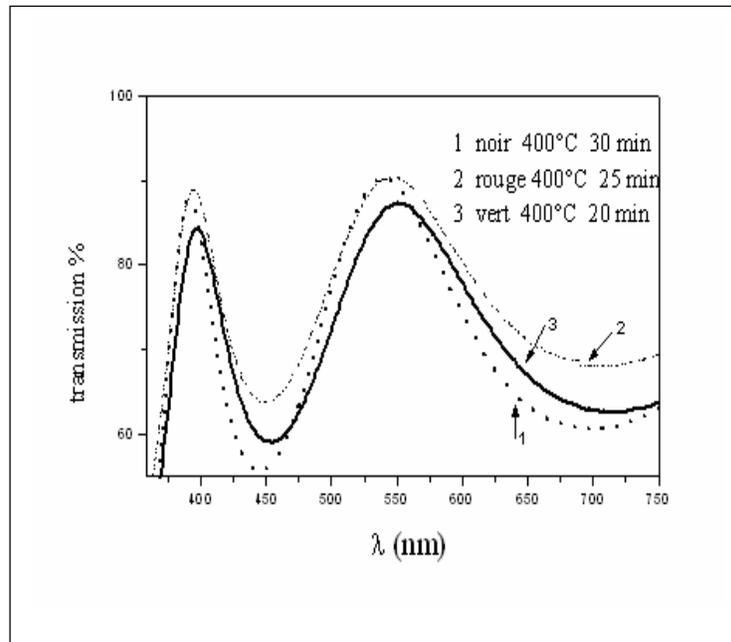
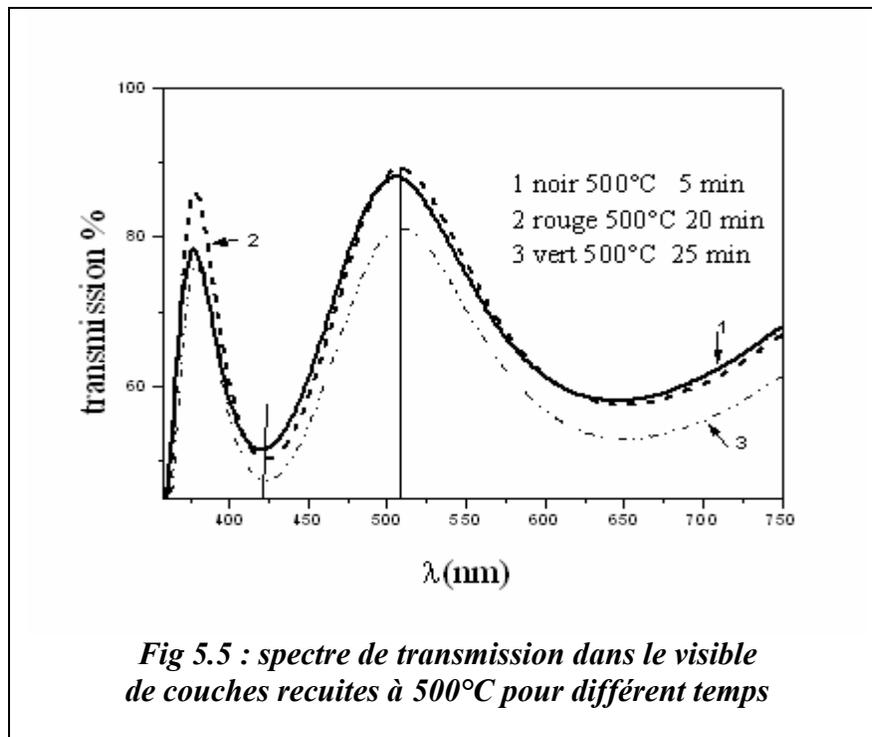


Fig 5.4 : spectre de transmission dans le visible des couches recuites à 400°C pendant 20min, 25 min et 30 min.

La figure 5.4 montre la position des différents pics d'absorption et de réflexion (minima) et de transmission (maxima). Aux environs de 400 nm et pour les temps de recuit de 25 minutes et 30 minutes, on observe un taux maximum de transmission 90%; les deux pics correspondant presque ils coïncident, par contre pour un recuit à 20 minutes l'intensité est plus faible, c'est-à-dire

que le taux de transmission diminue. Il y a également, un léger décalage des pics de transmissions recuits à 25 minutes et 30 minutes vers des longueurs d'onde plus petites. Il est de même pour leurs pics d'absorptions. En effet, la position du pic d'absorption correspondant au film recuit à 20 minutes est de 454,55nm et les deux autres pics correspondant à 25 minutes et 30 minutes de recuit sont positionnés à 448.73nm et à 443,99 nm respectivement on voit biens le décalage vers les :ou petite longueurs d'ondes. Les taux de transmission est minimal (55%) puisque l'onde est absorbée et /ou réfléchie, pour le recuit à 30 minutes, et il est égale à 65% pour le recuit à 25 minutes; on peut considérer ces couches comme filtres partiel pour ces longueurs d'ondes, ces mêmes films transmettent aux longueurs d'ondes 554,96nm, 543.75nm et 533,82nm pour les même temps de recuit respectivement des trois spectres qui peuvent jouer le rôle de fenêtres optiques. Dans ce cas l'enveloppe inférieure des spectres correspond à un recuit pendant 30 minutes, qui signifie une plus grande condensation de la couche et par conséquent un taux de transmission plus faible.

La même logique de transmission et d'absorption se reproduit pour les spectres relatifs au recuit à 500°C et 600°C. En effet, on y trouve deux autres pics de transmission et d'absorption qui viennent après le premier pic, avec d'autres longueurs d'ondes d'absorption et de transmission.



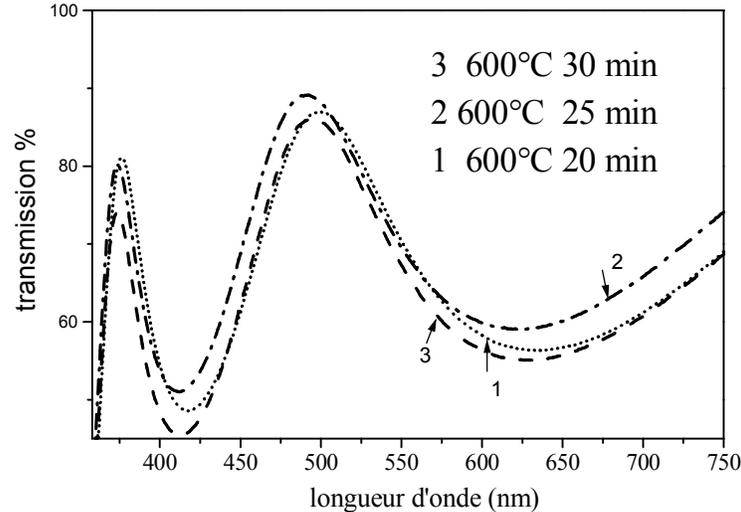


Fig 5.6 : spectre de transmission des quatre couche recuite à 600°C pour différent temps de recuit

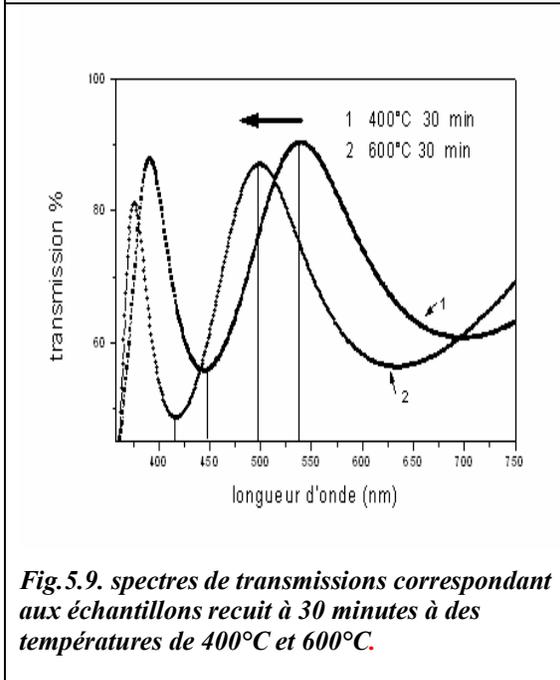
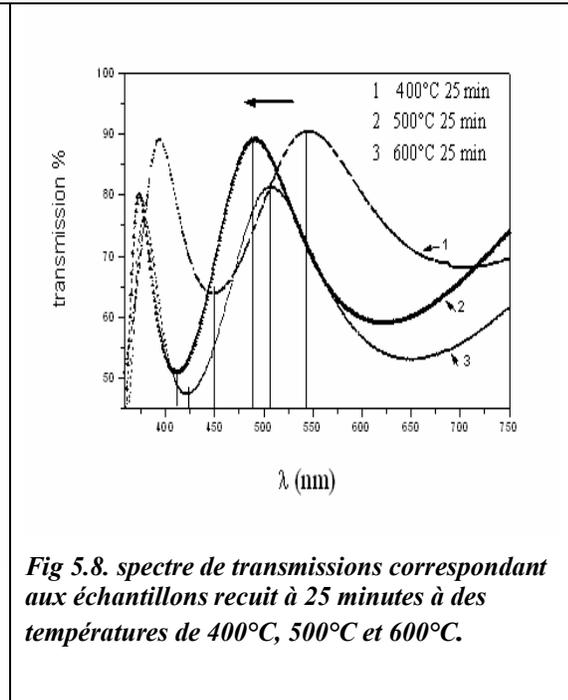
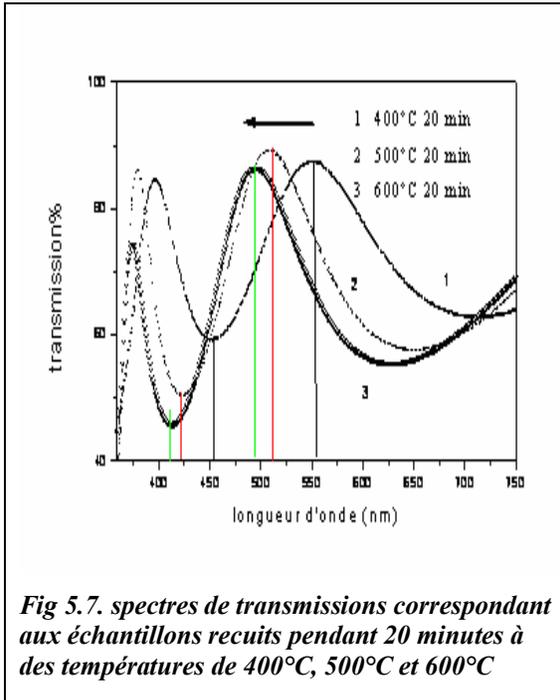
Les échantillons recuits à 500°C diffèrent de ceux recuits à 400°C. Les temps de recuit sont différents de ceux utilisés à 400°C. On remarque clairement que la courbe correspondant au recuit à 25 minutes forme une l'enveloppe la plus inférieure des deux autres courbes, ceci s'explique par le fait que le taux de transmission lui correspondant est plus faible. Son absorption est donc, plus importante, elle peut être expliqué toujours par la condensation de la matière qui est plus importante que ce pour les deux couches recuites à 5 minutes et 20 minutes *figure 5.5*. Plus le temps de recuit augmente plus la matière se condense et elle devient plus dense.

Si on s'intéresse au pic d'absorption et de transmission, on remarque que la position de ces pics coïncident dans les 3 cas (3 courbes).

La figure 5.6 montre la position des différents pics d'absorption et de transmission. Au environ de 345 nm et pour les temps de recuit de 20 et 25 minutes, on observe un taux maximum de transmission, par contre pour un recuit à 30 minutes, l'intensité est plus faible, c'est-à-dire que le taux de transmission diminue, l'absorption est donc plus importante dans ce cas. Le spectre de l'échantillon recuit pendant 30 minutes forme une enveloppe inférieure des deux autres, cela veut dire que le taux d'absorption de cet échantillon est légèrement supérieur aux deux autres recuits à 20 minutes et 25 minutes.

5.2 Décalage de la transmission

Afin d'étudier l'influence de la température de recuit sur les positions des pics d'absorption et de transmission nous avons superposé les spectres correspondants aux échantillons préparés dans presque les mêmes conditions et dont seulement la température de recuit varie.



On remarque pour *les figures 5.7, 5.8 et 5.9* que plus la température de recuit augmente plus les pics correspondant aux maximums des spectres sont décalés vers des longueurs d'onde les plus courtes donc, vers des énergies plus grandes.

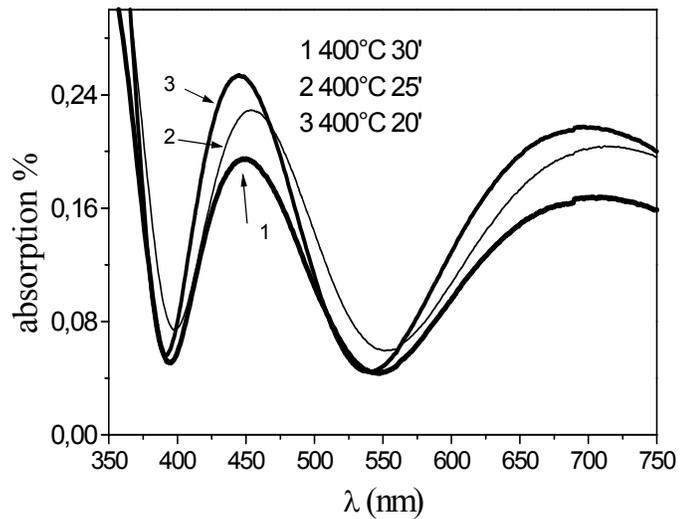
La figure 5.7 montre que les longueurs d'ondes correspondant aux pics de transmission sont 400°C ($\lambda= 554,96$ nm), 500°C ($\lambda=511,08$ nm) et 600°C ($\lambda=494.11$ nm) pour un temps de recuit de 20 minutes. La même remarque est attribuée aux échantillons recuits à 25 minutes *figure 5.8* les longueurs d'ondes correspondantes au température 400°C, 500°C et 600°C sont respectivement, $\lambda=543.75$ nm $\lambda= 506.92$ nm et $\lambda= 488.50$ nm, on remarque que les positions des pics se décalent donc vers les petites longueurs ondes, Le seuil de transmission se déplace donc, vers le bleu (446-500 nm) lorsque la température augmente.

L'explication des résultats obtenus précédemment pourrait être en relation avec l'évolution de la taille des particules ou grains le *tableau 5.1*. résume la taille des grains calculées en utilisant *l'équation 3.1* chapitre 3. Le calcul de la taille des grains en utilisant les spectres DRX et leur mesure par les images MEBE des surfaces des couches minces; on remarque que pour le recuit pendant 20 minutes à 500°C et 600°C, la taille des grains sont de l'ordre de 23.59 nm et 28.39nm et la transmission est de 89.39 % et 89.05 % respectivement.

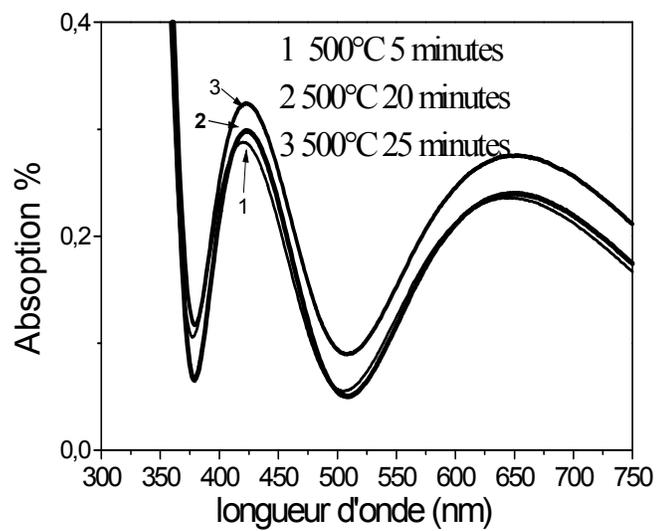
Donc pour les particules les plus petites, le taux de transmission augmente, pour les particules -grains-) plus grosses elle diminue car l'onde est atténuée lors de sa propagation dans un film qui est donc, plus opaque.

4.3 Etude de l'absorption

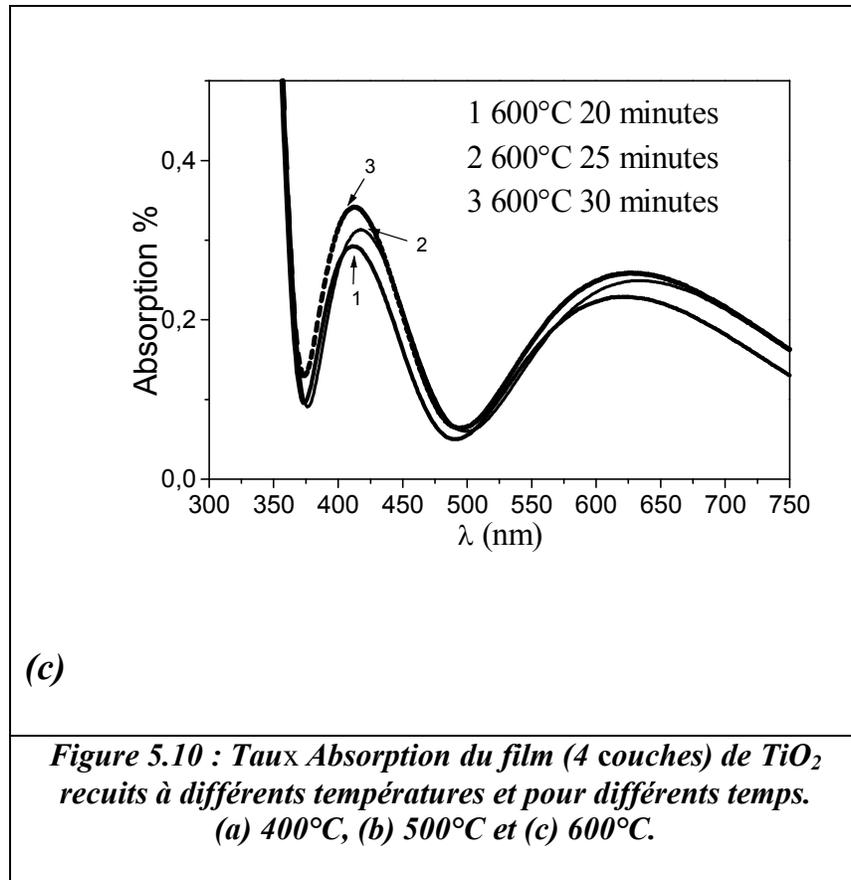
Comme cela a été expliqué dans la partie bibliographique, le but est d'avoir un maximum d'absorption dans le domaine des UV. Comme il est montré sur *les Figures. 5.10 a, b et c* représentent les taux d'absorption des couches minces formées, on remarque En effet, que le pic l'absorption pour une température de 400°C augmente en fonction du temps de recuit sa valeur passe de 0.19% à 0.25% *figure 5.10 (a)*, qui s'étale sur un domaine UV 392,17 nm – 400 nm, on remarque aussi qu'il y un petit décalage vers les courtes longueurs d'ondes de l'échantillon recuit à 400°C 30 minutes,



(a)



(b)



sur la figures 5.10 (b), la courbe montre l'échantillon recuit à 500°C et (c) montrent les pics d'absorptions, est compris entre 28% et 32%, le domaine d'absorption des UV s'étend sur un intervalle de 377,27nm - 400nm, la figure 5.10 (c), montre le recuit de l'échantillon recuit à 600°C pour différents temps, le pic d'absorption de cet échantillon passe de 0.28% à 0.34%, le domaines d'absorption s'étale su l'intervalle 372.96 nm- 400nm, on remarque que pour les échantillons recuits à 500°C et 600°C, les pics ont le taux d'absorptions par contre des le échantillon absorbe plus les UV que les deux autres. Cette dernière propriété me semble la plus adapté pour notre recherche.

5.4 Détermination du gap des nanocristaux

Tous les spectres UV-Visible- PIR présentent une grande absorption dans l'UV.

Comme cela a été expliqué dans la partie bibliographique, un paramètre important à déterminer est le gap des couches que nous avons élaboré. En effet, sa valeur déterminera les différentes possibilités et domaines d'application des couches minces obtenues, notamment pour leur utilisation dans les piles solaires.

On peut remarquer qu'un décalage vers les courtes longueurs d'ondes se produit lorsque la température du traitement thermique (recuit) augmente.

A partir des spectres de transmissions on peut évaluer la largeur de la bande interdite avec la méthode citée dans la référence [2, 3], elle s'évalue à partir du coefficient d'absorption d'un matériau lié à la bande interdite par la relation suivante:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad 5.3$$

Où α est le coefficient d'absorption liée à la transmission par la relation:

$$\alpha = -\log(T)/d \quad 5.4$$

A une constante, h la constante de Planck et ν la fréquence du photon. Cette méthode n'est rigoureuse que pour les semi-conducteurs à l'état massif, mais elle est de plus en plus utilisée pour les nano particules, ceci dans le cas où le photon d'énergie $h\nu$ provient du matériau ayant une transition directe entre la bande de valence et le bande de conduction [9].

5.4.1 Gap du dioxyde de titane

L'oxyde de titane est un semi-conducteur de bande interdite directe [10].

Le coefficient d'absorption de notre dépôt est déduit de son taux de transmission, en utilisant la relation suivante [4, 5]:

$$DO = \alpha \cdot z = -\log(T) \quad 5.5$$

DO :densité optique ou absorbance

α : Coefficient d'absorption

d : épaisseur de l'échantillon

T : taux de transmission

Par l'extrapolation linéaire de la courbe densité optique (Absorbance) au carrée \square en fonction de l'énergie, on détermine le gap de la couche.

Les figures 5.11, 5.12 et 5.13 représentant le comportement du carré de la densité optique DO^2 en fonction de l'énergie des photons incidents ($h\nu$). Le gap de chaque échantillon est déterminé en traçant la tangente à la courbe, l'intersection de cette dernière avec l'axe des énergies

donne la valeur du gap optique dans le domaine de forte absorption [3, 6, 11, 12]. On peut aussi déduire le gap de la même façon, à partir de la courbe $(\alpha h\nu)^2$, en fonction de l'énergie *équation 5.3* [13, 14].

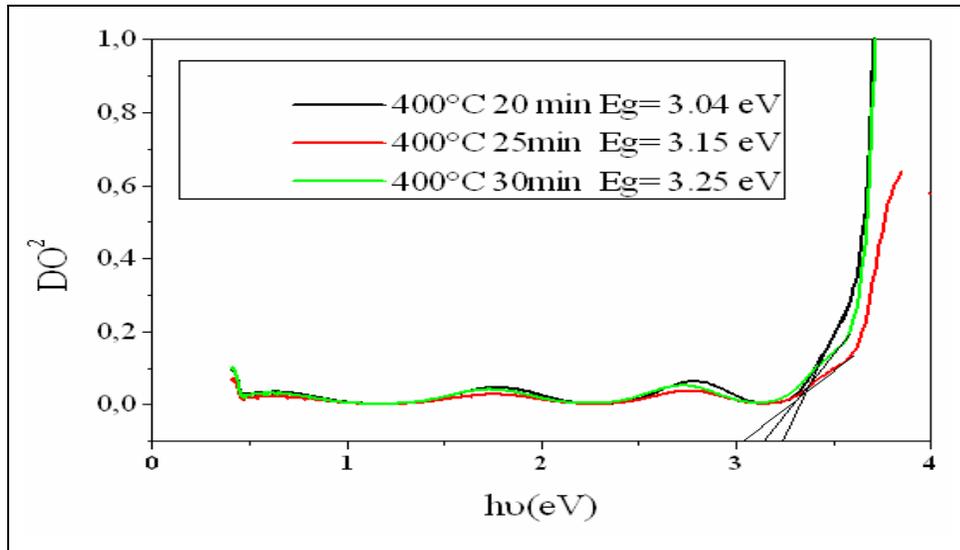


Fig 5.11 Détermination du gap en fonction du temps de recuit du TiO_2 recuite à 400°C pendant 20 minutes, 25 minutes et 30 minutes

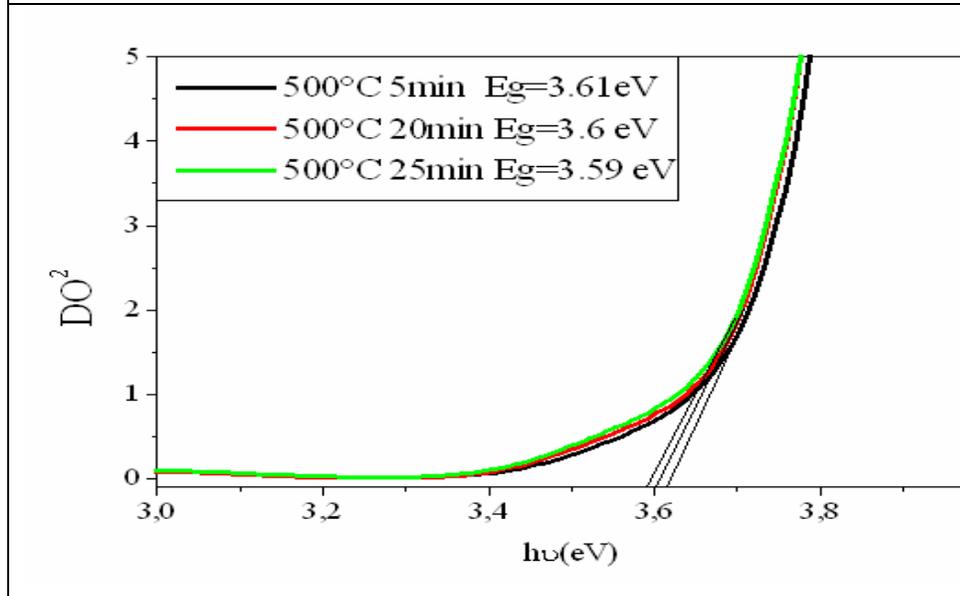
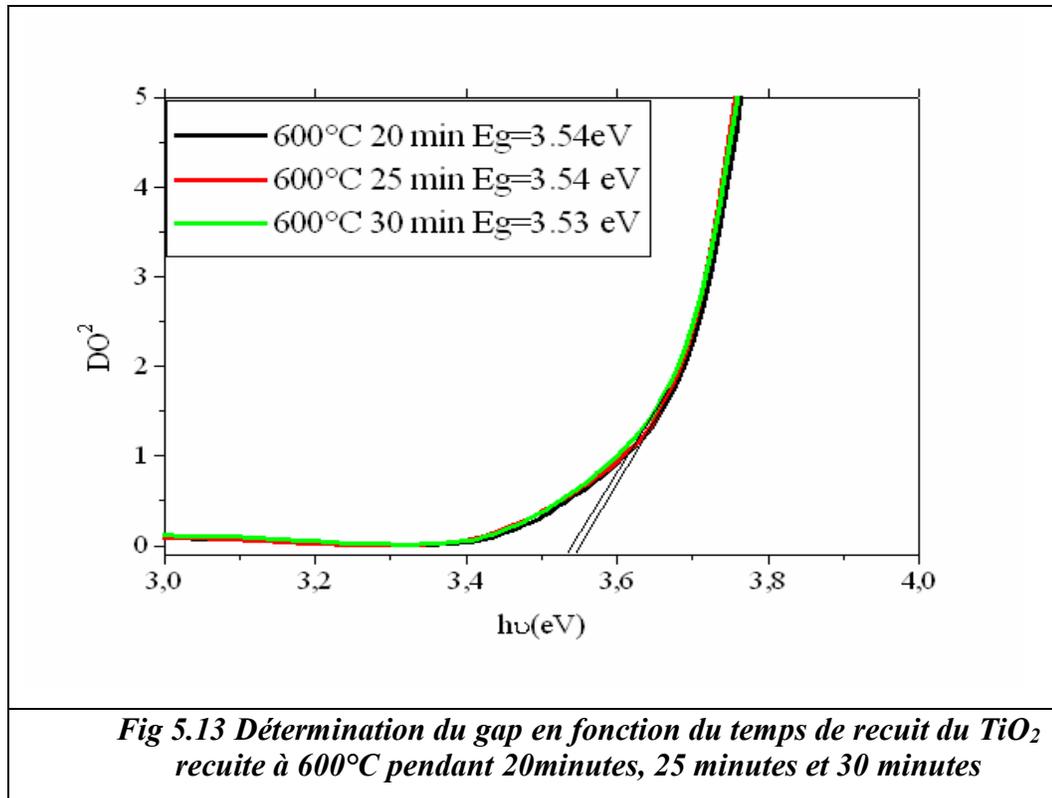


Fig 5.12 Détermination du gap en fonction du temps de recuit du TiO_2 recuite à 500°C pendant 5 minutes, 20 minutes et 25 minutes.



On remarque, en général, que lorsque le temps de recuit augmente le gap optique diminue, pour la température 400°C, ce gap passe de 3.25eV à 3.15 eV, seul l'échantillon recuit à 20 minutes est de 3.04 eV, la même remarque est observée pour la température 500°C et 600°C .

Lorsque la température de recuit augmente le gap diminue, pour un recuit de 25 minutes, le gap passe de 3.25 eV à 3.59 eV et 3.54 eV pour les températures 400°C, 500°C et 600°C respectivement; la même remarque est attribuée au échantillons recuits à 25 minutes pour différents températures, voir Sur **le tableau 5.1** on résume les gaps obtenus en fonction de la température et le temps de recuit.

Nous nous sommes proposé d'expliquer pourquoi le gap à la température de recuit de 400°C est plus petit que celui des deux autres températures de recuit. On remarque que les spectres DRX montrent que pour un recuit à 400°C pour 20 minutes, la structure obtenue est un mélange des deux phases: anatase et rutile et puisque le gap du rutile (3.01 eV) [15] est plus faible que celui de l'anatase (3.4 eV) [9], Notre analyse des propriétés optiques doit tenir compte du caractère hétérogène dans cet échantillon qui est composé de grains nanocristallins d'anatase et rutile.

Pour les deux autres temps de recuits c.à.d 25 minutes et 30 minutes, on remarque que le gap est proche de l'anatase massif, on peut conclure l'absence du pic du rutile sur les spectres de la diffraction des rayons X.

Température °C→	400			500		600		
Temps minutes	20	25	30	20	25	20	25	30
Gap (eV)	3.04	3.25	3.15	3.60	3.59	3.54	3.54	3.53
Taille des grains (nm)	14.2	18.18	-	23.59	24.86 <i>c</i>	35.7	35,27 <i>c</i>	37.26

Tableau 5.1 valeurs du gap du TiO_2 calculés à partir de la densité optique ainsi que la taille des grains.

C :calculé en utilisant *l'équation 3.1* chapitre 3, voir *tableau 5.2*.

On remarque sur le *tableau 5.1*, Pour le recuit à 500°C et 600°C où la structure est uniquement constituée de la phase anatase que le gap diminue en fonction de la température et temps de recuit, nous avons fait une correspondance entre les gap optiques et les tailles de gains; on remarque qu'il y a une relation inversement proportionnelle entre les deux entités.

On remarque aussi que le gap obtenue pour les recuits à 500°C et à 600°C sont supérieur à celui du gap de l'anatase dense, ce comportement est probablement dus à la structure nanométriques de nos échantillons cette nanométrie implique un confinement quantiques qui se produit au niveau du grain, voir *figure 3.2* chapitre 3.

En effet, lorsque la taille de la nanoparticule atteint la taille de quelques nanomètres, il y a un élargissement de la bande interdite. Le confinement quantique modifie les propriétés électroniques d'un matériau, c'est l'effet quantique de taille qui peut être donné par deux aspects différents [16]:

- Soit par la diminution du nombre d'atomes dans un semi-conducteur qui induit une discrétisation des niveaux électroniques dans de la bande interdite ce qui entraîne son augmentation.
- Soit par un effet de confinement de l'exciton (celui-ci est une paire électron-trou en interaction électrostatique). En revanche lorsque la taille de l'exciton est du même ordre que celle de la

nanoparticule, il y a un effet de confinement qui se traduit par une augmentation de la bande interdite.

5.4.2 Effet de taille pour le TiO₂

Le diamètre d des nanoparticules du TiO₂ peut être déduite de l'énergie de la bande interdite par la formule suivante [17] :

$$E_g = E_g^0 + \frac{\hbar^2 \pi^2}{Md^2} \quad \hbar = \eta \tag{5.5}$$

avec E_g est le gap calculé, E_g^0 le gap de TiO₂ (anatase) massif est 3.4eV est de 3,6 eV, pour le SnO₂ massif, E_g^0 est multiplié par 1,12 pour $E_g^0 > E_g$, est de 0,97 pour $E_g^0 < E_g$ [18].

$M = m_e + m_h$ ou m_e et m_h sont les masses effectives d'un électron et d'un trou ($m_e = 0,34m_0$ et $m_h = 0,23m_0$) et $m_0 = 9,109.10^{-31}$ kg, c'est la masse [18]. Connaissant le gap calculé par notre 2eme méthode, on peut déterminer le diamètre du grain.

Cette équation est valable pour un régime de confinement faible, c'est-à-dire pour des tailles nanométriques.

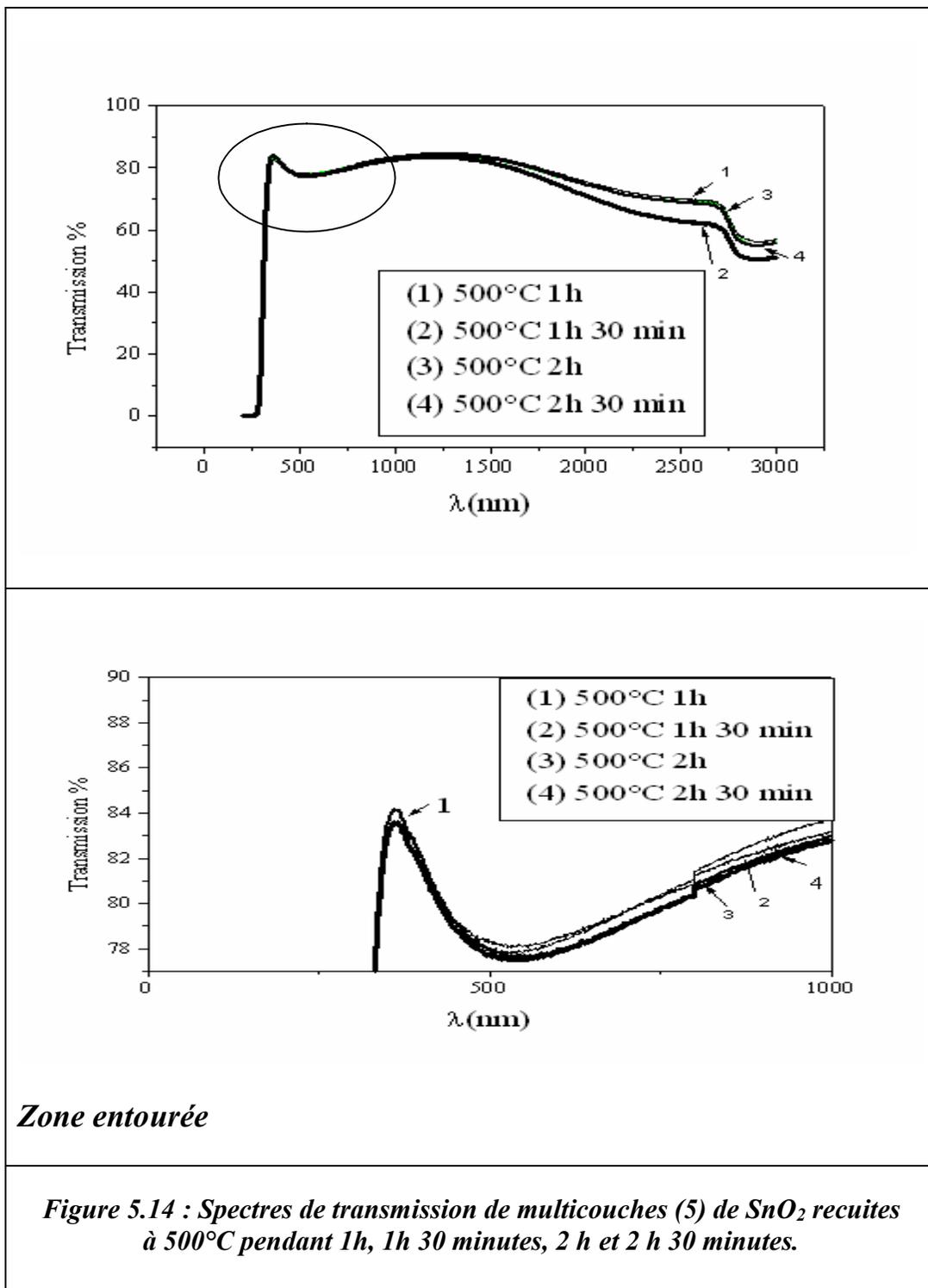
Dans le **tableau 5.2** on déduit la taille de nos nanoparticules (en les supposant sphériques) avec cette théorie.

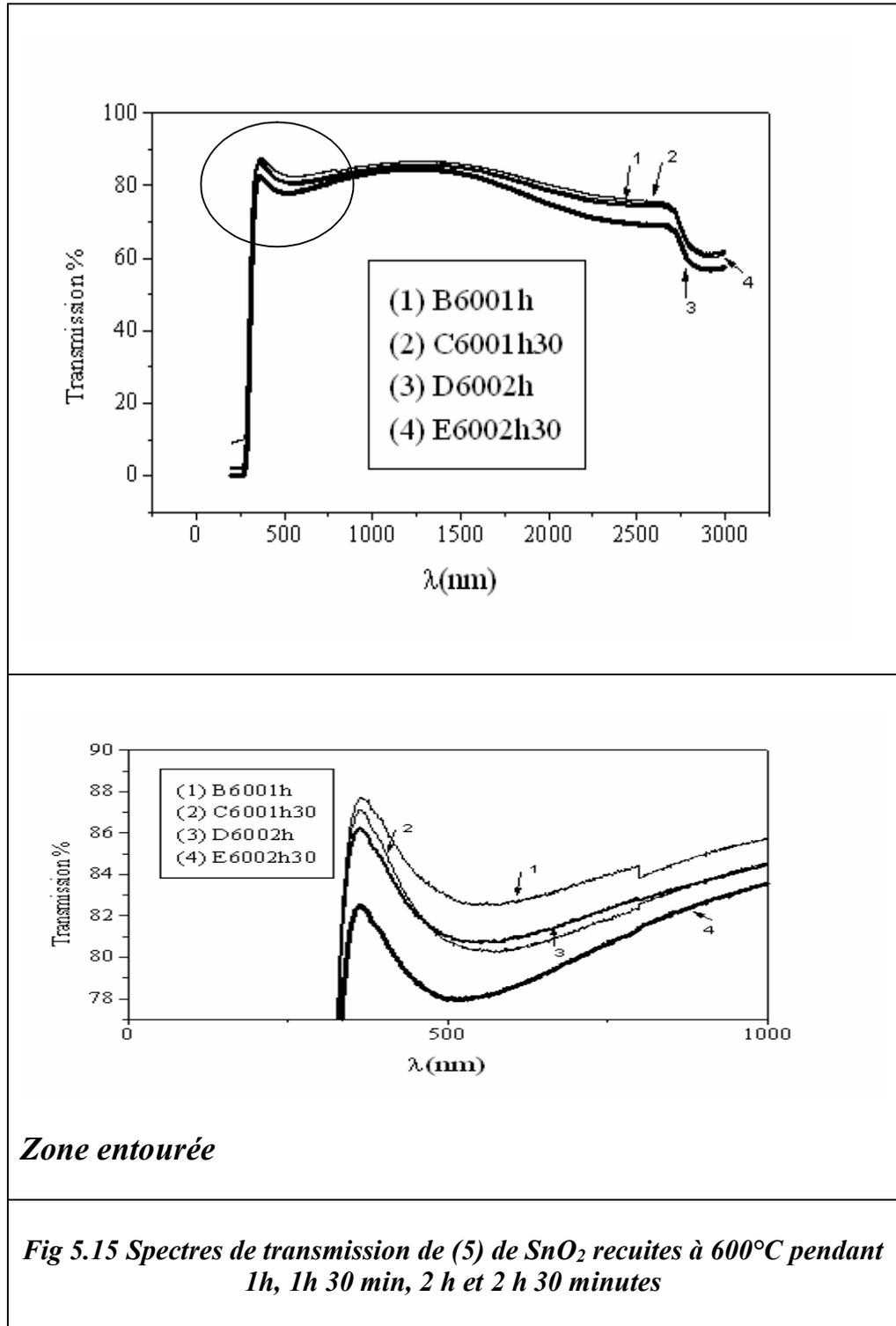
	Gap eV équa 5.3	Taille (nm) équa 5.5	MEB Taille (nm)	RX Taille (nm)	T%
400°C 20 min	3.04	13,82	14,2 nm	15,2	87.46
25 minutes	3.15	18,22	18,18nm		90.41
30 minutes	3,25	-	-		90.41
500°C 20 min	3.6	23.51	-	23.59	89.05
25 minutes	3.59	24.86	-		81.14
600°C 20 min	3.54	35.27	-	35,7	89.39
25 minutes	3.54	-	-		86.72
30 minutes	3.53	40,40	37.26	38,41	85.75

Tableau 5.2 : valeurs du gap optique du TiO₂, taux de transmission et la taille des grains correspondants; calculés à partir de l'équation 5.3, mesurés en utilisant les images observées par le MEBE et calculés à partir des spectres DRX

Propriétés optiques du SnO_2

5.5 Spectres de transmission des couches minces de SnO_2





Que ce soit pour un recuit à 500°C ou à 600°C les spectres de transmission ont une forme générale semblable. On peut observer 3 pics de transmission maximale sur ces spectres.

La transmission optique du SnO_2 a été mesurée dans le même domaine de longueurs d'onde que celui du TiO_2 . (300 - 3000nm)

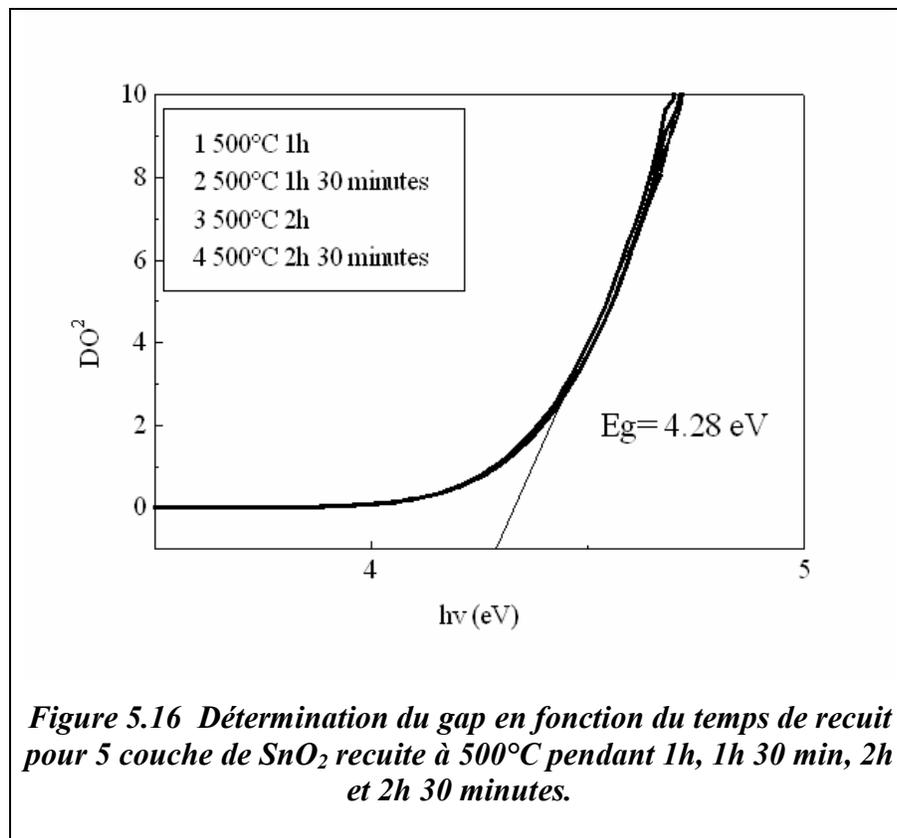
On constate, de manière générale, une diminution du taux de transmission pour des longueurs d'ondes comprises entre 1500 et 3000 nm, voir **figures : 5.14 et 5.15**.

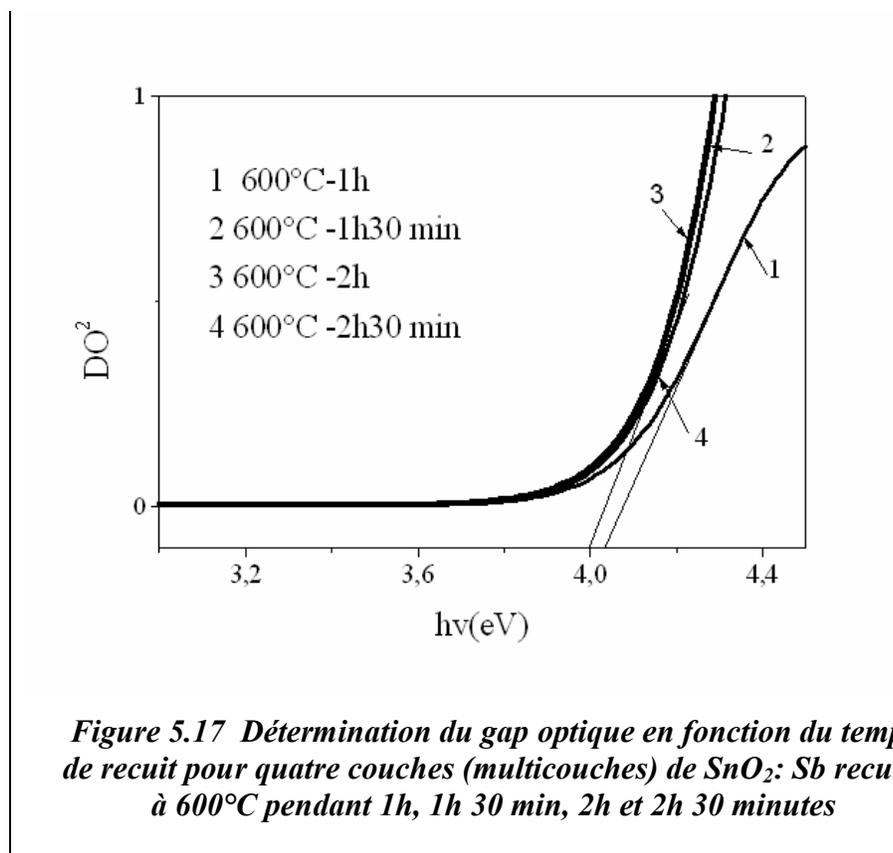
L'absorption des couches de SnO_2 est très importante dans le domaine de l'ultra-violet s'étalant de 200 à 300 nm. Dans ce domaine le taux de transmission est proche de 0, au delà de ce domaine les échantillons recuits à 500°C, correspondant à un temps de 1h 30 min, 2h et 2h 30 minutes leur courbes sont confondues, seul l'échantillon recuit à 1h est plus grand (haut) voir zone entourée de la **figure 5.15**, elles correspondent toutes à un taux de transmission 90% ; autrement dit, à une absorption proche de 0 Pour le cas d'un recuit à 600°C et des durées similaires à celles citées auparavant et dans le domaine des ultra-violet, s'étalant de 200 à 300 nm la transmission varie lorsque le temps de recuit varie il est de 87,71% pour un recuit de 1h il devient 87,06% pour un recuit pendant 1h 30 min, elle est de 86.17 % pour 2h et de 82,38 % pour 2h30 min, ces maximum correspondent à une longueur d'onde de 365.80 nm, une petite absorption est observée à une longueur d'onde de 525.30 nm à partir de ce maximum de transmission l'allure de la transmission diminue due à une absorption qui diminue la transmission est devient presque constante. A partir de 2717,87 nm il y a une autre absorption qui apparaît (domaine de infra rouge). En effet, l'atténuation de la lumière due à la diffusion aux interfaces (nanocristaux) dans le matériau nanocomposite [19].dépend de la taille des particules R (rayon de la particule), de leur dispersion dans la matrice [20]. De plus, comme nous l'avons vu sur les images de la figure **MEBE 4.16 (a),(b) et (c)**, l'apparition de trous augmente de manière considérable la diffusion de la lumière donc une faible transmission.

5.4.1 Gap du SnO_2

Comme pour le TiO_2 , nous avons déterminé le gap des couches de SnO_2 obtenues en utilisant la densité optique *équation 5.4* calculée à partir du taux de transmission.

Sur *les figures 5.16 et 5.17*, On constate, de façon générale que toutes les courbes des échantillons recuits à $500^\circ C$, sont confondues cela implique qu'il ont le même gap optique égale à 4.28 eV, et pour les échantillons recuits la température de $600^\circ C$. Les trois derniers graphes coïncident donnant un gap optique de 3.99 eV, comparé à celui de l'oxyde opaque qui est de 3.6 eV [21], sauf pour l'échantillon recuit durant 1h, il est égal dans ce cas à 4.02 eV .





Le recuit a donc un rôle important pour la formation de la structure, cristallisé plus ordonnée. Comme pour le TiO_2 , Ceci s'explique probablement par la taille des grains obtenue. En effet, la structure est poreuse (Photos MEBE 4.15 (a), (b) et (c)) et la taille des grains croît lorsque la température de recuit augmente. Cela peut être aussi expliqué par, Lorsque la taille du grain qui augmente, et la distance entre les grains qui diminue, en supposant que la taille des trous diminue également, ceci permet ainsi un rapprochement des grains et donc, une diminution du gap.

5.4.2 Effet de taille pour le SnO_2

Le diamètre d des nanoparticules du SnO_2 a été déterminé on utilisant l'équation 5.5
 Les résultats sont regroupés sur le tableau 5.3.

	Gap eV équa 5.4	Taille (nm) équa 5.5	MEB Taille (nm)	RX Taille (nm)	T%
500°C, 60 minutes	4.28	6,5	-	5.7	84.10
90 minutes	4.28	-	-	7.8	83.66
120 minutes	4.28		-	8.1	83.66
180 minutes	4.28	-	-	15.1	83.66
600°C, 60 minutes	4.02	8,06	-	10.6	86.14
90 minutes	3.99	12,97	-	13.3	86.05
120 minutes	3.99	-	-	14.4	84.72
180 minutes	3.99	-	24.01	21.21	82.44

Tableau 5.3 : valeur du gap optique du SnO₂, du taux de transmission et de la taille des grains correspondants; calculés à partir de l'équation 5.3, mesurés en utilisant les images observées par le MEB et calculés à partir des spectres DRX

Sur **le tableau 5.3** nous avons porté les valeurs du gap calculé des échantillons recuits à 500°C, les valeurs du gap sont égales à 4.28eV, le diamètre estimé est de 6.5 nm cette taille correspond au diamètre de l'échantillon recuit à 500°C 60 minutes, et pour 600°C le diamètres estimé est de 8,06 nm et 12,97 nm pour des temps de 60 minutes et 90 minutes, pour les autre échantillons **l'équation utilisé 5.5** donne des estimations de la taille des grains calculés.

5.6 Influence de la taille des grains sur la valeur du gap et sur le taux de transmission : tab 5.2 et 5.3

Effectivement, la présence de nombreuses liaisons OH au sein du matériau diminue l'émission lumineuse (transformation de l'énergie émise en énergie vibratoire) [22]. Après le recuit, la proportion de ces liaisons diminue et l'intensité lumineuse transmise augmente.

L'influence de la taille des grains à été étudiée et malgré une étude sur un nombre restreint d'échantillons, on n'a pas pu établir une relation entre ce paramètre et le taux de transmission.

Cependant, d'autres paramètres (le pH du sol, le taux d'hydrolyse, et le séchage de la couche) ont sûrement un impact sur la structure du composite. Leurs influences, sûrement corrélées, sont difficilement mesurables et auraient nécessité une étude systématique.

Il est fréquent que le confinement et la faible taille des grains modifient les propriétés thermodynamiques d'un matériau cristallisé.

Le spectre de transmission des couches minces de SnO₂ montre une relation entre la taille des grain et le niveau de transmission, donc une taille maximum correspond sur le spectre voir figures une transmission minimum voir tableau 5.3 et 5.4, du à la densité de la structure qui augmente lorsque la taille des grains augmente.

Ces deux spectres 5.14 et 5.15 correspondants aux recuits à 500°C et à 600°C permettent de confirmer l'évolution du taux de transmission en fonction de la taille de particules.

Chapitre 6

Calcul des paramètres optiques

Chapitre 6

Calcul des paramètres optiques

Le dioxyde de titane est largement utilisé comme couche protectrice et, ou antireflet [1] [2]. Le paramètre important dans ces applications est l'indice de réfraction. Plus l'indice de réfraction est élevé plus les performances optiques du matériau sont meilleures, sans oublier l'épaisseur de la couche, la longueur d'onde utilisée et l'indice de réfraction du substrat qui interviennent et ceci selon l'application envisagée.

L'analyse de ce genre de spectre de transmission permet de déterminer les constantes optiques de la couche, à savoir: son épaisseur (d), son indice de réfraction (n) etc... La méthode de calcul que nous avons utilisée a été développée par Swanepoel [3],

Dans ce chapitre nous avons étudié l'influence de la température et le temps de recuit sur les propriétés optiques des films nano structurés (comme nous l'avons observé au chapitre 4) synthétisés par la méthode sol-gel et recuits à 400°C, 500°C et 600°C pendant des temps différents.

6.1 Influence de la température de recuit sur l'évolution de l'indice de réfraction des couches de TiO₂ élaborées

Le comportement de l'indice de réfraction en fonction de la température est déterminé en utilisant les spectres de transmission et l'expression suivante (**relation 6.1**) qu'on a déjà donné par **l'équation 3.10** (chapitre 3)

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_M} = \frac{1}{4} \frac{(n^2 - 1)(n^2 - N^2)}{n^2 N} \quad 6.1$$

Les figures 6.1, 6.2 et 6.3 montrent la dépendance en température des indices de réfractons. Les courbes que nous avons tracé suivent l'allure de l'indice théorique donné par la loi de dispersion de Cauchy [4]

$$n = \alpha + \frac{\beta}{\lambda^2} \quad 6.2$$

Où α et β sont les paramètres de Cauchy et λ est la longueur d'onde incidente, ces paramètres sont les résultats du fit polynomial de ces courbes. Nous avons alors, trouvé que pour l'échantillon recuit à 600°C pendant 20 minutes, les paramètres α et β valent, 2,39 et $8,00036 \cdot 10^{-8}$ respectivement donc, on peut écrire.

$$n = 2,39 + \frac{8,00036 \cdot 10^{-8}}{\lambda^2} \quad \text{Unité en (nm)}$$

6.3

On voit, en générale, qu'on a une décroissance de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde, si on compare entre les deux températures de recuit, les valeurs des indices de réfraction de la couches recuite à 600°C sont plus grandes comparées aux valeurs obtenues lorsque le recuit est effectué à 500°C, pour les même temps de recuits

A 400°C, la structure obtenue est un mélange de deux phases (anatase- rutile), elle se comporte donc, autrement. La couche obtenue pour un recuit à 400°C est moins dense que les couches obtenues pour les deux autres cas; c'est pour cette raison que son indice de réfraction est plus faible.

Les valeurs des indices de réfractions sont moins faible à 500°C qu'à 600°C , cette variation d'indice est directement liée à la densification de la couche qui est peut être due à l'évaporation supplémentaire des groupement O-H [5] et à la proportion du volume des trous ('vides') qui diminue lorsque la température de recuit augmente, l'augmentation de la température de recuit permet également, d'augmenter la taille des grains et de diminuer l'épaisseur des couches, ce qui contribue à augmenter la densité de la structure donc, à augmenter les valeurs des indices de réfraction correspondants.

En effet, différents travaux ont montré que l'indice de réfraction (n) augmente lorsque la température ou le temps de recuit augmente [6].

On voit également, sur *la figures 6.1* qu'à 500°C et 600°C et pour une durée de recuit de 20 minutes, les deux courbes se croisent dans le domaine des grandes longueurs, à un indice de

réfraction de 2,31, pour une longueur d'onde de 952 nm c'est-à-dire, dans le domaine du proche infrarouge. Par contre sur la figure 6.2, on voit que les courbes se croisent dans les domaines des petites longueurs d'ondes. La valeur de l'indice de réfraction.

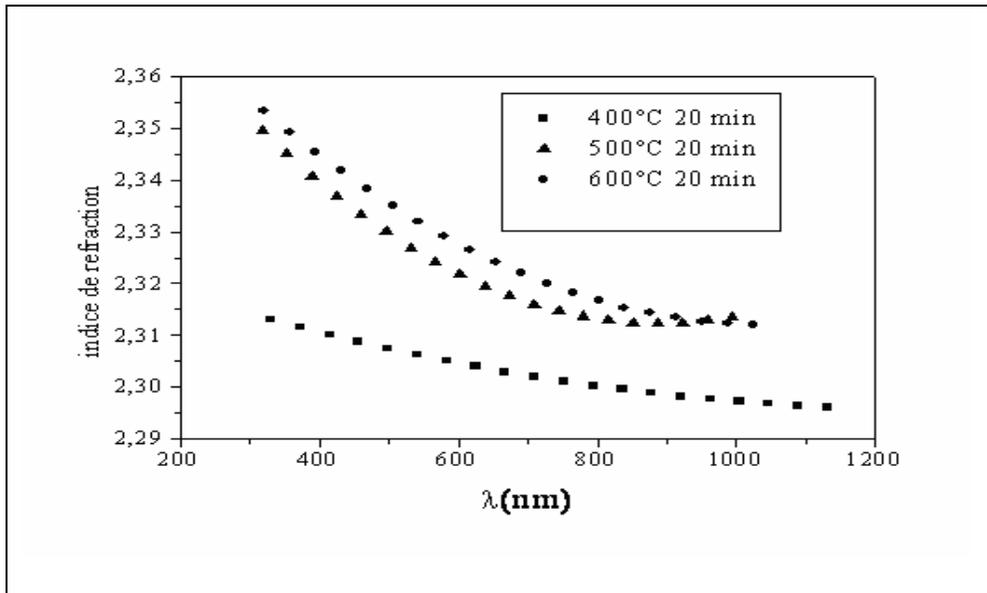


Fig 6.1: Dispersion de l'indice de réfraction n en fonction de la longueur d'onde des couche (multicouches) de TiO_2 sur substrat en verre, recuit pendant 20 min à 400°C, 500°C et 600°C.

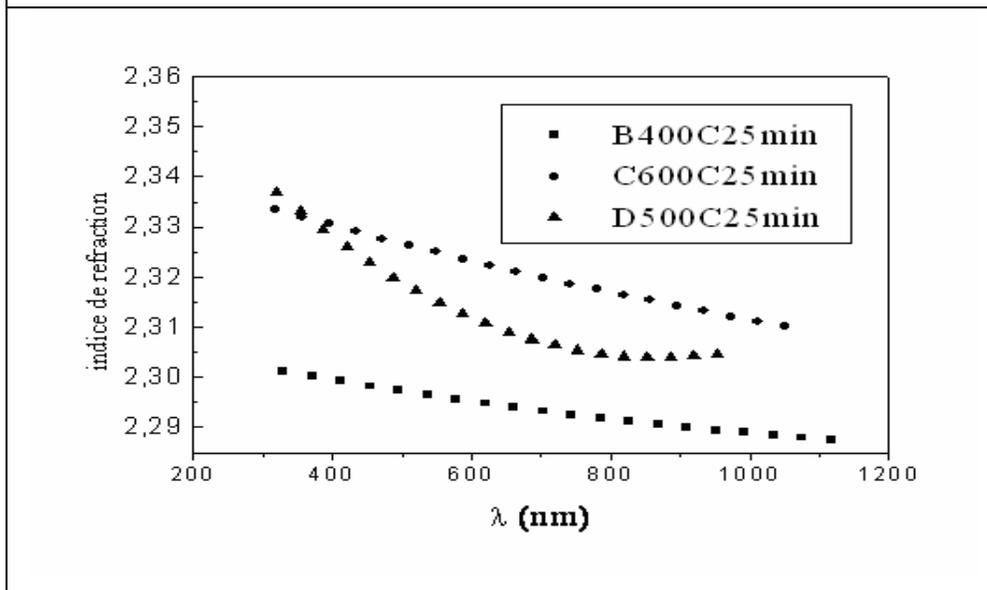
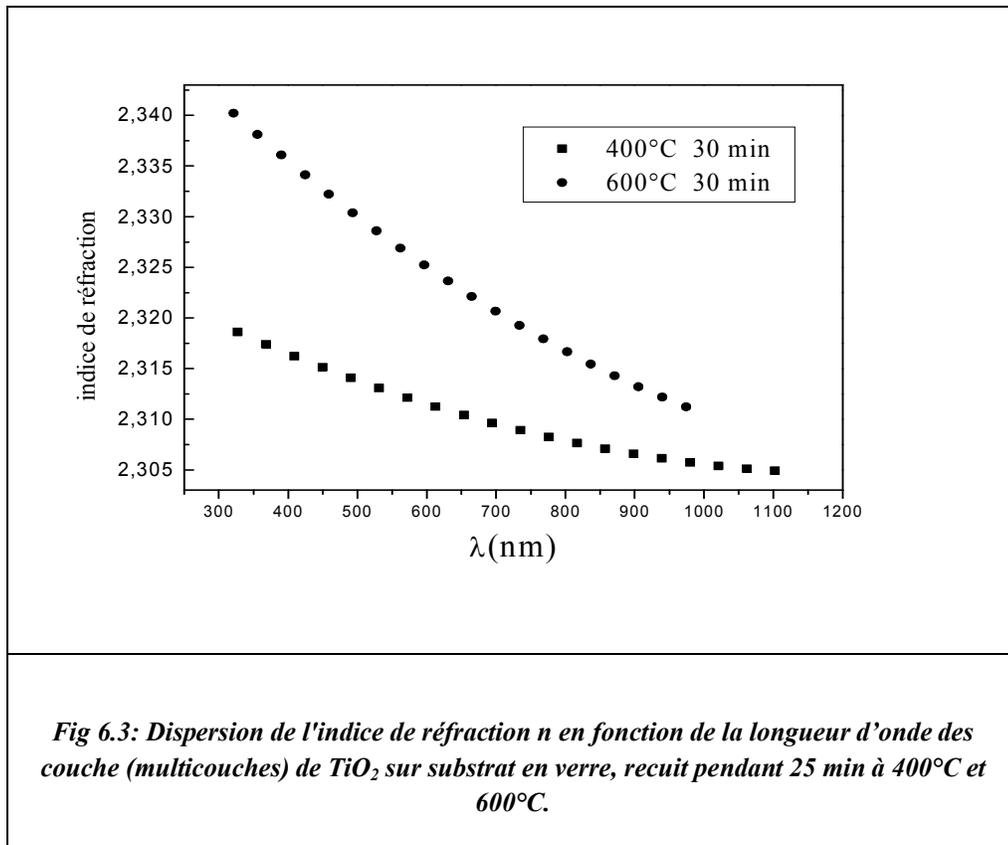


Fig 6.2: Dispersion de l'indice de réfraction n en fonction de la longueur d'onde des couche (multicouches) de TiO_2 sur substrat en verre, recuit pendant 25 min à 400°C, 500°C et 600°C.



est de 2.33 pour une longueur d'onde de 353 nm qui se trouve dans le domaine des ultraviolets

La figure 6.3 montre que l'indice de réfraction pour l'anatase pure est plus élevé que celui de la phase mélange (anatase et rutile).

La référence [7] donne une explication de ce comportement par le fait que: si la taille des grains est petite cela implique une porosité élevée est plus les grains augmente en dimensions les pores diminue d'avantage qui implique à son tour un indice élevé

On en conclue que les couches recuite à 500°C, sont peut être plus poreuses par rapport à celle recuites à 600°C, taux des pores plus important.

On postule que les films recuits à 400°C contiennent une petite fraction de rutile et que ces couches sont de plus en plus poreuses, menant à une diminution de l'indice de réfraction.

Le recuit des films cause l'augmentation de la densité de ces films, il est connu qu'il y a une relation linéaire entre densité et indice de réfraction des couches minces de TiO₂

[8-9], la variation linéaire entre l'indice de réfraction et la densité en cas générale est donnée par la relation [10]

$$\rho = \frac{n_f - 0.91933}{0.42751} \quad 6.4$$

ρ est la densité des couches de TiO_2 (g/cm^3), n_f est l'indice de réfraction de la structure obtenue. La porosité des couches est estimée en utilisant la relation suivante, où n_b est l'indice de réfraction du matériau massif.

$$\Phi = 1 - \frac{n_f^2 - 1}{n_b^2 - 1} \cdot 100 \quad 6.5$$

La référence [11] notent que les densités élevées des films de TiO_2 étaient atteintes lorsqu'on augmente la température de recuit. La densité élevée des films a été attribuée à la cristallisation. Cette série de mesures nous permettra par la suite de déterminer d'autres paramètres, Cléf, à savoir: l'épaisseur de la couche, ses constantes diélectriques, sa conductivité optique et sa susceptibilité optique

6.2 L'épaisseur des couches de chaque échantillon

Nous avons utilisé l'équation suivante pour calculer les épaisseurs 'd' de nos couches [12] :

$$d = \frac{M\lambda_1\lambda_2}{2[n(\lambda_1)\lambda_2 - n(\lambda_2)\lambda_1]} \quad 6.6$$

M : l'ordre de l'interférence

Les épaisseurs 'd' calculées et mesurées sont groupées dans le **tableau 6.1**. Les épaisseurs sont celles calculées en utilisant la relation 6.6, que nous comparons aux résultats donnés par la

méthode éllipsométrique, qui consiste à mesurer expérimentalement les épaisseurs des couches déposées sur un substrat réfléchissant comme le silicium monocristallin. Cette méthode d'analyse des propriétés optiques permet également de déterminer l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction des couches minces étudiées.

On remarque que lorsque la température de recuit augmente, l'épaisseur des couches diminue. Ceci est en relation avec le taux de densification de la couche.

Temps de recuit	20 min en (nm)		25 min en (nm)		30min en (nm)	
	(c)	(m)	c	m	c	m
Epaisseur à 400°C	276,45	280	275.80	239,8	275.25	203,8
Epaisseur 500°C	298.25	294,80	293.22	220,5	-	-
Epaisseur 600°C	280.25	291,74	284.76	228,	289.36	

Tableau 6.1: Valeurs des épaisseurs calculées (c) en utilisant la relation 6.6 et (m) mesurées expérimentalement en utilisant la méthode éllipsométrique.

Les valeurs des épaisseurs mesurées et calculées pour une durée de recuit de 20 minutes sont très proches, que ce soit pour un recuit à 400°C, à 500°C ou à 600°C. Par contre, pour un recuit à 25 et 30 minutes l'écart entre les valeurs mesurées et calculées est important. Cela peut du au erreur de calcul (l'indice de réfraction augmente en fonction de la température augmentation de l'épaisseur).

6.3 Constante diélectrique

Les propriétés optiques d'un isolant ou d'un semiconducteur sont toujours décrites en terme de fonction diélectrique complexe, cette dernière est une propriété intrinsèque fondamentale du matériau considéré. Elle est donnée par la relation: $\mathcal{E}(h\nu) = \epsilon_r(h\nu) + i\epsilon_i(h\nu)$. Les deux parties de

cette fonction diélectrique, sont fonction de la fréquence. La constante diélectrique imaginaire ε_i donne des informations physiques sur le matériau étudié par exemple: la dispersion des porteurs libres, les modes de vibration du réseau, la dispersion résultant des porteurs attachés au réseau [13], et cela par l'analyse des spectres optiques de transmission. Il est bien connu que la partie imaginaire de la constante diélectrique $\varepsilon_i(\omega)$ est liée directement à l'absorption liée aux transitions inter bandes [14].

En s'accordant au modèle de l'oscillateur simple [15], la seule contribution à la dispersion de la constante diélectrique est due aux transitions inter bandes et on suppose que chaque électron se comporte comme un oscillateur harmonique.

La partie réelle de la constante diélectrique est exprimée comme suit:

$$\varepsilon_r(\omega) = 1 + \omega_p^2 \sum_n \frac{f_n}{\omega_n^2 - \omega^2} \quad 6.5$$

Où, ω_p est la fréquence de plasma d'électrons, f_n est la force de rappel de la charge piégée, autrement dit la force de l'oscillateur dont les transitions sont à la fréquence ω_n .

Une autre forme de la partie réelle de la constante diélectrique, a été proposé en introduisant d'autres termes (Wemple Di-Domenico) [15] donnée comme suit:

$$\varepsilon_r(\omega) = 1 + \frac{F}{E_0^2 - (\hbar\omega)^2} \quad 6.6$$

Dans cette approximation, l'énergie de l'oscillateur simple E_0 et F sont des paramètres qui dépendent des forces f_n et les fréquences des oscillateurs ω_n .

Dans le modèle original de Wemple Di-Domenico, le paramètre F est exprimé comme: $F = E_d E_0$.

E_d est définie comme l'énergie de dispersion et E_0 comme l'énergie de l'oscillateur simple. Finalement la constante diélectrique pour n'importe quel matériau est donnée par:

$$\varepsilon_r(\omega) = n^2(\omega) - k^2(\omega) = \frac{E_d E_0}{E_0^2 - (\hbar\omega)^2} = \frac{E_d}{E_0} \left[1 - \frac{(\hbar\omega)^2}{E_0^2} \right]^{-1} \quad 6.7$$

n indice de réfraction, k coefficient d'extinction

L'énergie de dispersion E_d est la mesure de l'énergie des transitions optiques inter bandes.

Cette même constante peut être écrite de la manière suivante [16, 17]:

$$\varepsilon_r(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{e^2 N}{4\pi^2 c^2 \varepsilon_0 m^*} \lambda^2 \quad 6.8$$

ε_∞ : constante diélectrique à haute fréquence, e : charge électronique, ε_0 : permittivité du vide, c : célérité de la lumière, N/m^* : rapport de la concentration en porteur par rapport à la masse efficace de l'électron, il caractérise le nombre total de charges intervenant dans les oscillateurs.

La partie imaginaire de la constante diélectrique ε_i a été donnée par la relation suivante [18]

$$\varepsilon_i = 2nk = (\varepsilon_\infty \omega_p / 8\pi^2 C^3 \tau) \lambda^3 \quad 6.9$$

Où:

k : coefficient d'extinction donné par la relation $k = \alpha \cdot n \cdot c / 4\pi$

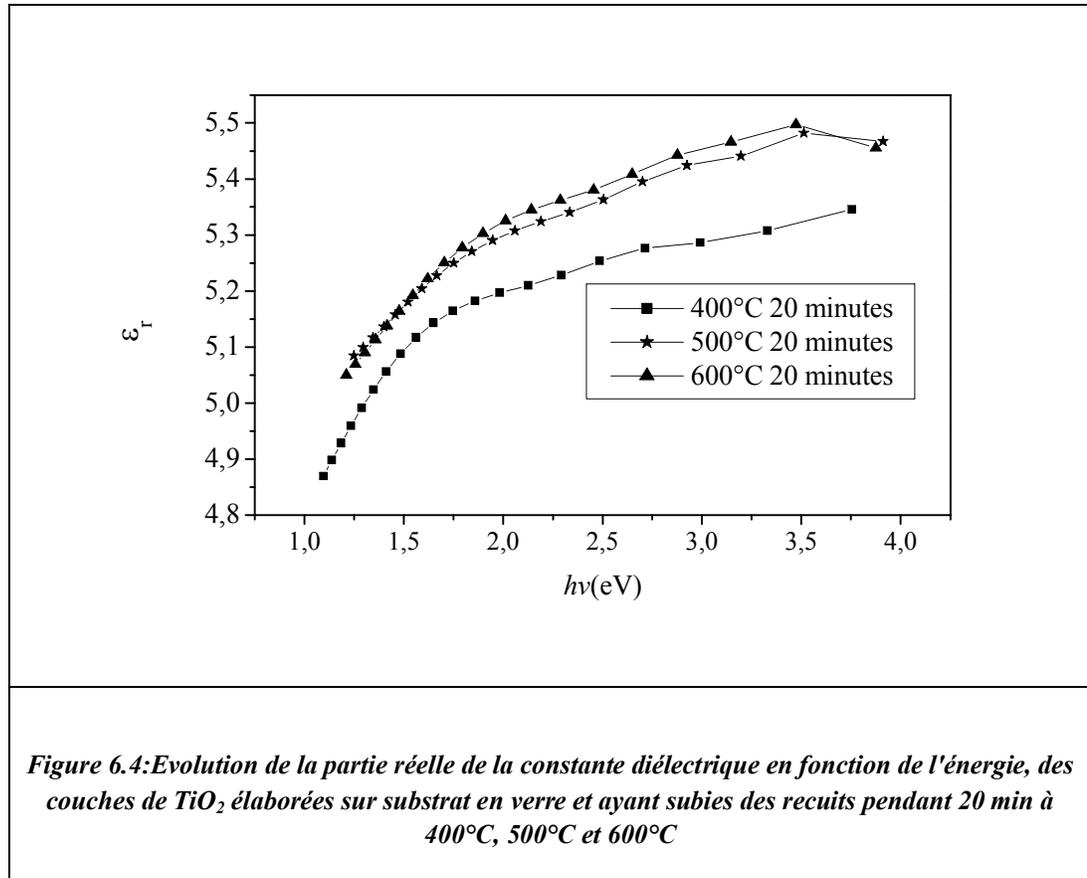
α : Coefficient d'absorption donné par la formule suivante $\alpha = \ln(1/T)/d$

d : épaisseur de l'échantillon.

ω_p est la fréquence du plasma électronique, τ est le temps de relaxation optique. La partie réelle donne la vitesse du ralentissement de la lumière dans le matériau et la partie imaginaire montre comment un diélectrique absorbe de l'énergie pour impliquer le mouvement des dipôles [19]

On utilisant *l'équation 6.6*, on a tracé la courbe de la constante diélectrique réelle $\varepsilon_r(\omega)$ en fonction de l'énergie ($h\nu$), en fixant le temps et en variant la température.

Les figures 6.4 et 6.5, illustrent la variation des constants diélectriques réels et imaginaires des couches minces de TiO_2 . *Les figures 6.4 et 6.5* montrent le comportement de la partie réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie, l'allure générale est une fonction croissante de la température et du temps de recuit *figure 6.5*.

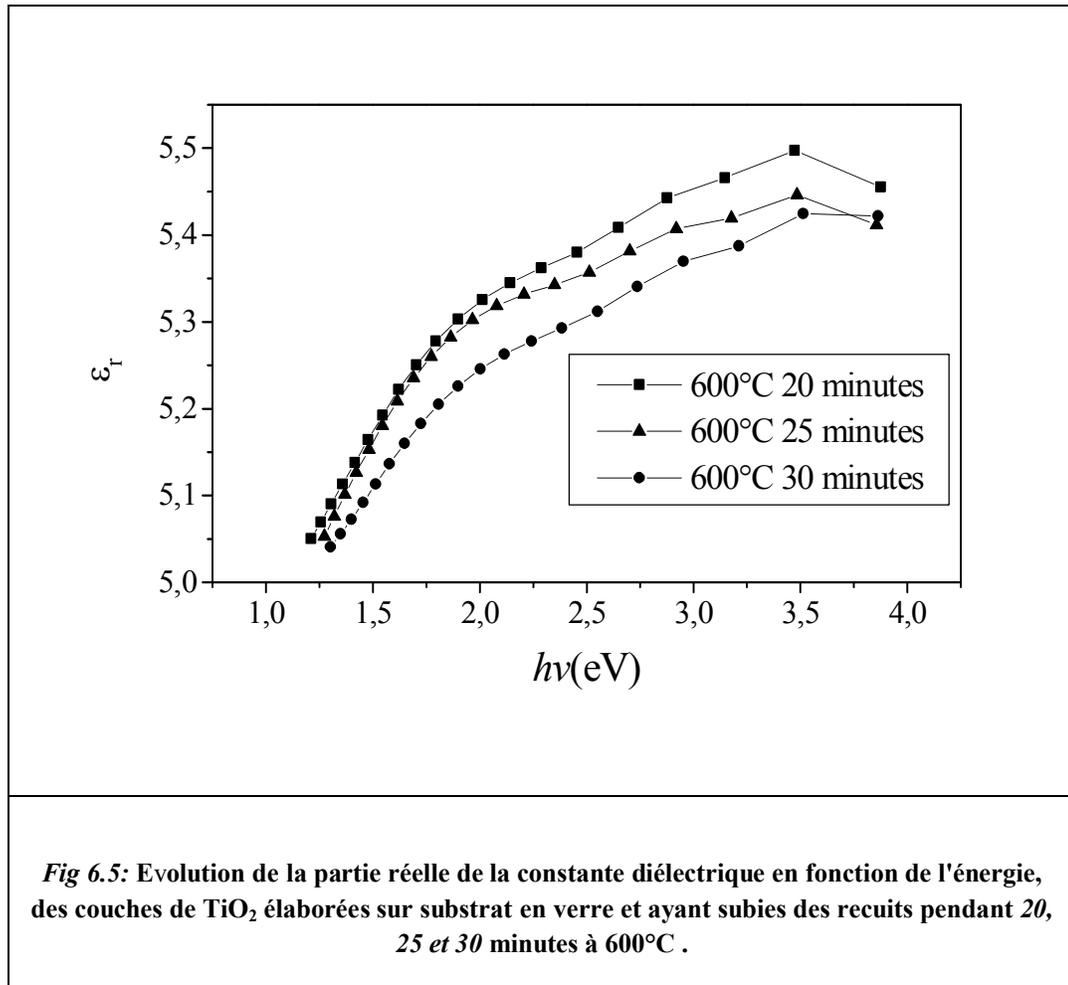


Les deux courbes, de la partie réelle de la constante diélectrique en fonction de l'énergie, pour un recuit à 500°C et 600°C, sont très proches.

Ces trois courbes semblent croître de manière identique avant d'arriver à une asymptote qui est atteinte à 5.45 pour les recuits à 500°C et 600°C et elle est de 5.3 pour le recuit à 400°C. Puisque la partie réelle de la constante diélectrique est en relation avec le ralentissement de la vitesse de la lumière dans le matériau, donc on remarque que pour les échantillons recuits à 500°C et 600°C pendant 20 min, **figure 6.4**, la lumière se propage moins vite dans l'échantillon recuit à 500°C que celui recuit à 600°C cela est peut être du à la taille des grains. En effet, ceux de 500°C sont plus petites comparés à ceux de 600°C.

Le ralentissement de la lumière pour les échantillons recuits à 400°C est plus faible que celui dans les deux autres échantillons, ceci est du en premier lieu au taux de densification qui est plus faible et peut être aussi à la proportion de la phase rutile.

Puis nous avons fixé la température à 600°C et nous avons varié le temps de recuit, *la figure 6.5* montre l'évolution de la partie réelle de la constante diélectrique en fonction de l'énergie.



Lorsque le temps de recuit augmente *figure 6.5*. On observe que dans le domaine des énergies comprises entre 1eV et 2eV toutes les courbes *figure 6.4 et figure 6.5* sont des droites qui signifient une dépendance linéaire entre l'énergie et le ralentissement de la vitesse de la lumière. Lorsque l'énergie dépasse les 2eV, c'est-à-dire pour les grands énergies, il y a excitation donc il se produit un confinement d'excitons qui ralentissent cette évolution. On remarque aussi que Dans le domaine d'énergie compris entre 1 et 1.7 eV, les courbes correspondant au recuit 25 minutes et 30 minutes coïncident, dans ce domaine le confinement est peut être très faible.

La partie imaginaire de la constante diélectrique ϵ_i a été tracée en utilisant l'équation 6.9. L'allure du comportement de cette partie imaginaire est illustrée sur les figures 6.6 et 6.7.

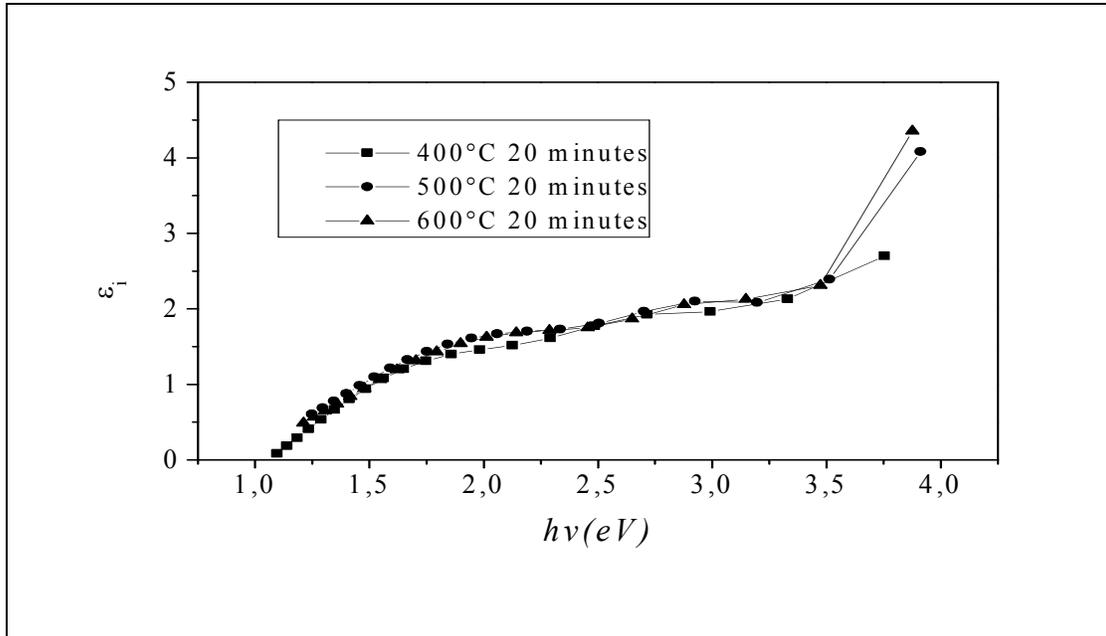


Fig 6.6 : Evolution de la partie imaginaire de la constante diélectrique en fonction de l'énergie, des couches de TiO_2 élaborées sur substrat en verre et ayant subies des recuits pendant 20 min à 400°C, 500°C et 600°C.

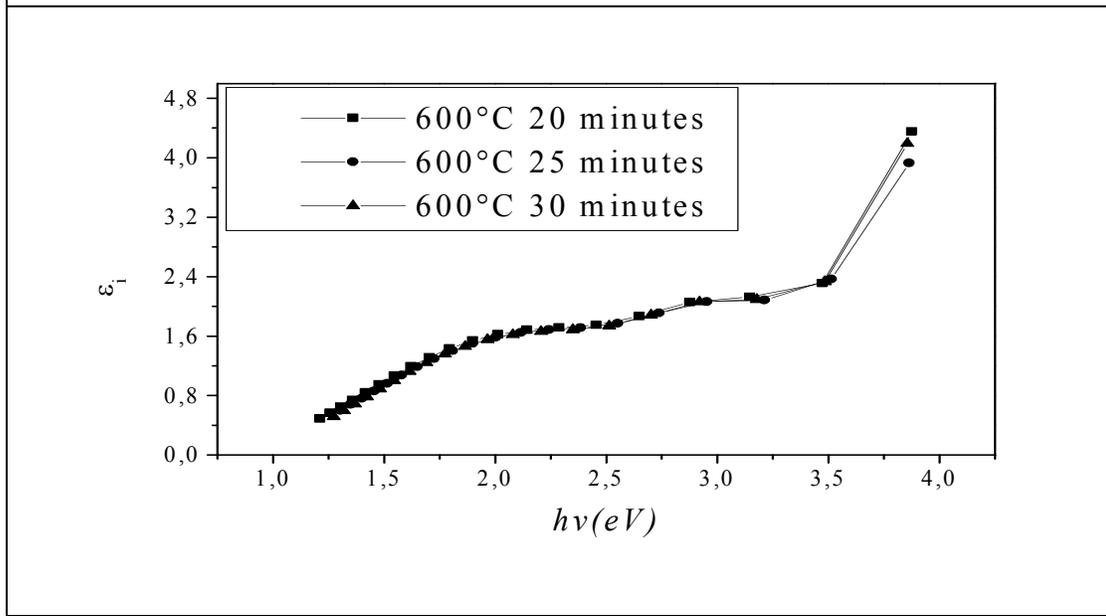


Fig 6.7: Evolution de la partie imaginaire de la constante diélectrique en fonction de l'énergie, des couches de TiO_2 élaborées sur substrat en verre et ayant subies des recuits pendant 20, 25 et 30 minutes à 600°C.

On observe, comme pour le cas précédent l'évolution de la partie réelle de la constante diélectrique imaginaire en fonction de l'énergie, dans le domaine des énergies comprises entre 1eV et 2eV toutes les courbes **figure 6.6 et figure 6.7** sont des droites qui signifie une dépendance linéaire entre l'énergie et l'évolution de la partie imaginaire de la constante diélectrique. Lorsque l'énergie dépasse les 2eV il y a une forte absorption donc, une générations d'excitons.

L'allure des courbes est divisée en 3 domaines d'énergies:

Le premier domaine est situé entre 1eV et 2eV, le deuxième domaine est situé entre 2eV et 3.5eV et le troisième domaine est au-delà de 3.5eV.

Le premier domaine correspondant compris entre 1eV et 2eV. Un matériau peu absorbant n'interagit presque pas avec l'onde lumineuse donc les dipôles absorbent peu d'énergie. L'absorption, bien que faible, n'est pas nulle et augmente en fonction de l'énergie et d'après [20] en fonction de la taille des particules, plus la distance parcourue dans la particule est élevée, plus l'onde sera absorbée.

Le modèle Wemple- DiDomenico propose aussi une relation qui lie les paramètres $E_0 E_d$ à l'indice de réfraction n et à l'énergie des photons incidents ($h\nu$), donnés par la relation suivante :

$$n = \left[1 + \frac{E_0 E_d}{E_0^2 - (h\nu)^2} \right]^{1/2} \quad 6.10$$

En traçant $(n^2-1)^{-1}$ en fonction $(h\nu)^2$ on peut extraire les deux énergies E_0 et E_d , comme il est montré sur les **figures 6.8, 6.9 et 6.10**, $(E_0 E_d)^{-1}$ est la pente de la droite, par contre E_0/E_d et l'extrapolation de cette droite avec l'axe vertical. On résolvant deux équations

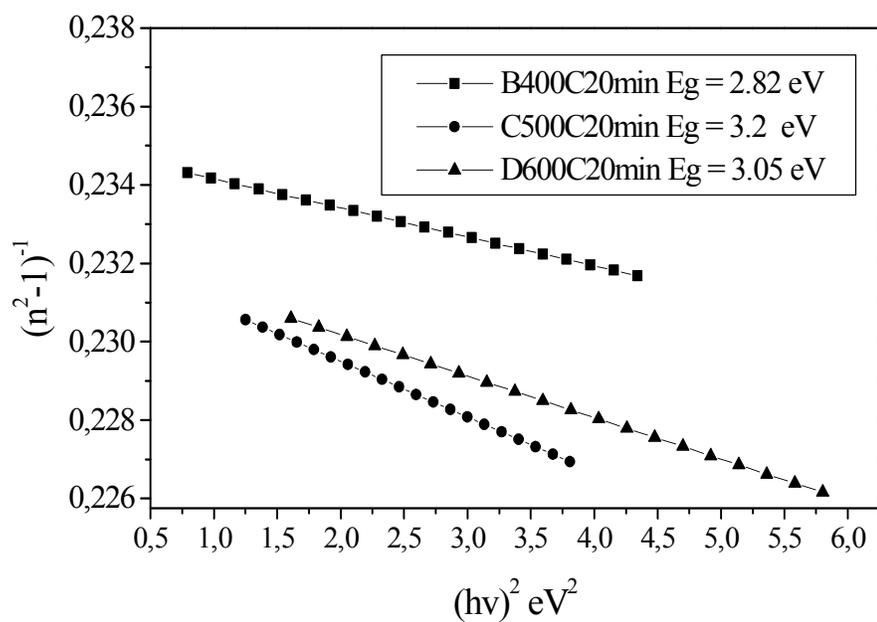


Fig 6.8: Evolution de $(n^2-1)^{-1}$ en fonction de $(hv)^2$ des couches de TiO_2 élaborées sur substrat en verre et ayant subies des recuits pendant 20 min à 400°C, 500°C et 600°C .

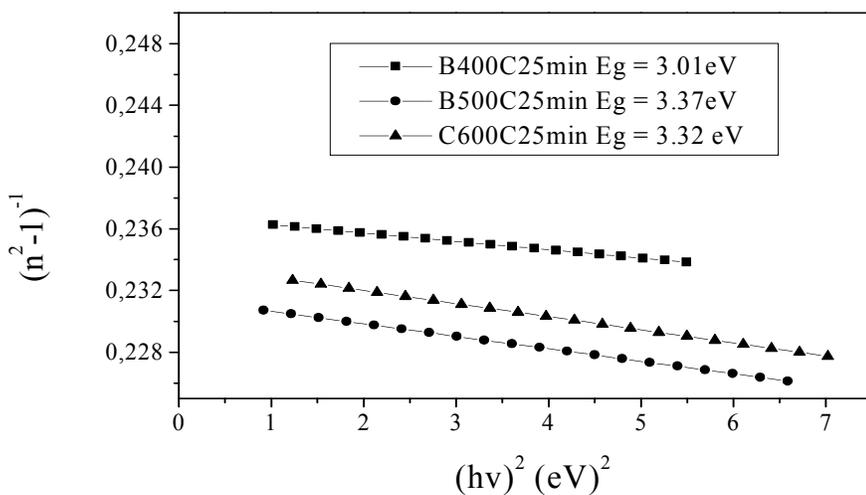
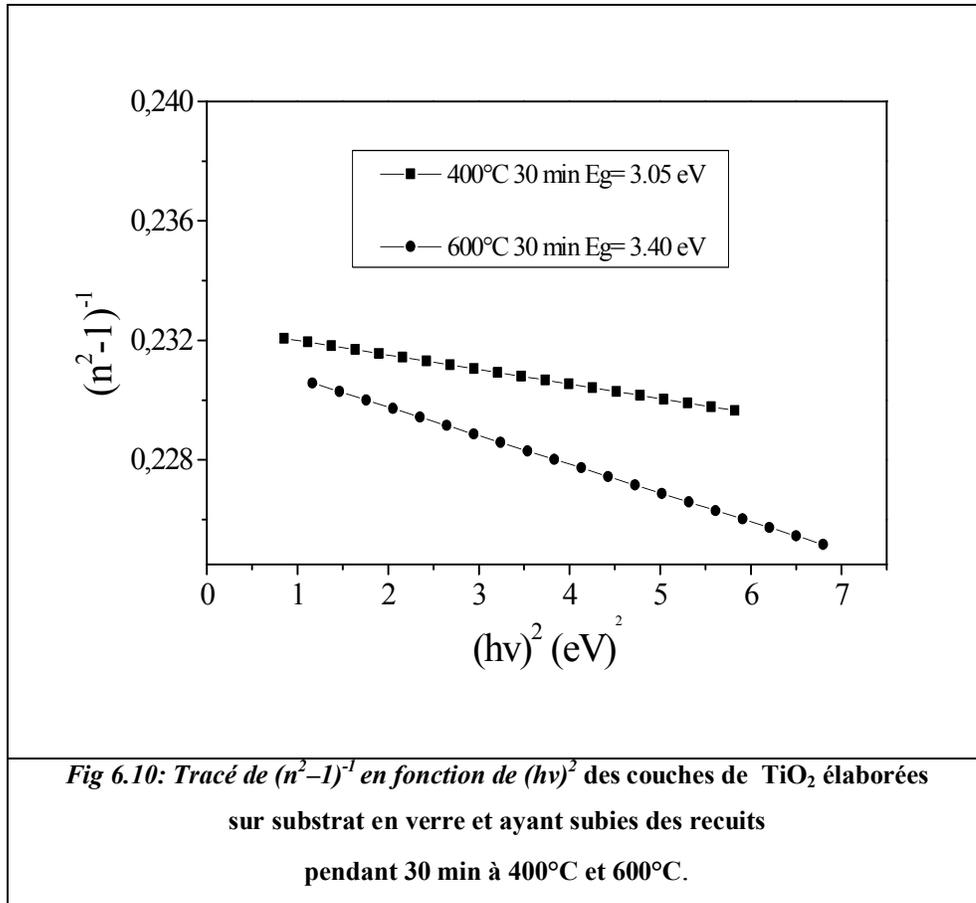


Fig 6.9: Tracé de $(n^2-1)^{-1}$ en fonction de $(hv)^2$ des couches de TiO_2 élaborées sur substrat en verre et ayant subies des recuits pendant 25 min à 400°C, 500°C et 600°C



à deux inconnues on peut évaluer l'énergie de dispersion E_d ainsi que l'énergie de l'oscillateur simple E_0 , et par suite l'énergie du gap optique E_g ; ces deux énergies sont reliées approximativement par la relation [21]:

$$E_0 \approx 2E_g . \tag{6.11}$$

On peut écrire que la constante diélectrique statique à haute fréquence en fonction des paramètres de dispersion est donnée comme suit:

$$n_0^2 = \varepsilon_\infty = 1 + \frac{E_d}{E_0} \tag{6.12}$$

Donc, la connaissance des paramètres de dispersions est utile pour déterminer en utilisant *l'équation 6.12*, la constante diélectrique statique (haute fréquence), ainsi que l'indice de réfraction extrapolé à l'infini de chaque échantillon,

Le tableau 6.2 résume les valeurs estimées des paramètres de l'oscillateur, E_0 , E_d , E_g , ϵ_∞ la constante diélectrique à haute fréquence, ou permittivité haute fréquence ainsi que les valeurs de l'indice de réfraction n_0 .

	E_d (eV)	E_0 eV)	E_g eV	n_0 (c)	n_0 (m)	$\epsilon_\infty = n_0^2$
400°C 20min	25.06	5,64	2.82	2.29	2.44	5,2441
400°C 25 min	25.06	6,62	3.01	2.28	2.14	5,1984
400°C 30 min	25.32	6,9	3.05	2.30	2.29	5,29
500°C 20 min	25.49	6.4	3.2	2.31	2.28	5,3361
500°C 25min	25.77	6.74	3.37	2.30	2.77	5,29
600°C 20min	25.22	6.10	3.05	2.31	2.27	5,3361
600°C 25min	25.16	6.64	3.32	2.31	2.49	5,3361
600°C 30min	25.97	6.8	3.4	2.31	-	5,3361

Tableau 6.2 : Tableau donnant les différentes valeurs calculées de E_d , E_0 , E_g , ainsi que n_0 et ϵ_∞

Nous avons essayé de calculer E_d en utilisant une équation empirique [8] données par une relation simple :

$$E_d = \beta \cdot N_c \cdot Z_a \cdot N_e \quad 6.13$$

N_c est le nombre de coordination effectif des plus proche voisins (N_c (TiO_2) = 6).

Z_a est la valence chimique de l'anion, pour l'anion (Z_a (TiO_2) = 2).

N_e est le nombre effectif des électrons de valence par anion excepté celle du cœur, (N_e (TiO_2) = 8).

β est une constante qui dépend des interactions des bandes inter atomiques égale à 0.27eV pour le TiO_2 [14, 15].

Nous avons trouvé que l'énergie de dispersion E_d est de 25.92 eV.

Sur le **tableau 6.2**, on peut remarquer

- 1^{ère} remarque que les indices de réfractions calculés et mesurés sont en très bon accord.
- 2^{ème} remarque que l'indice de réfraction mesuré, le plus élevé est 2.77, étant obtenu pour le film soumis à un traitement thermique à 500°C 20 minutes, cette valeur n'est vraiment satisfaisante car elle excède celle de l'anatase du matériau brute qui est égale à 2.52, cela est peut être du à des erreurs systématique ou de lecture de la mesure

Pour les autres films on remarque que plus la température augmente l'indice de réfraction augmente, elle passe de 2.29 pour 400°C à 2.30 pour 500°C et à 2.31 pour 600°C, cela est dû à la densification des films, le taux des pores (des vides) plus faible.

Les films recuits à 600°C reflètent une structure plus compacte vu leurs indices élevées, les films recuit à 400°C de plus petit indice de réfraction se conforment à la plus grande porosité, des conclusions semblables mentionnées, ont été données par [18].

Pour confirmer nos résultats, les indices de réfractions mesurées, des couches minces de TiO_2 préparé par sol gel est compris entre 1.7-2.3 pour des traitements de recuit compris entre 200°C et 900°C.

La référence [18] a rapporté aussi que pour des films de TiO_2 préparés par l'isopropoxide de titane, éthanol, et acide acétique (notre cas), recuits à 400°C, l'indice de réfraction obtenu est de 2.44, cette dernière donnée confirme nos résultats, d'autres recherches [22] ont montré également l'augmentation de l'indice de réfraction en fonction de la taille des cristallites.

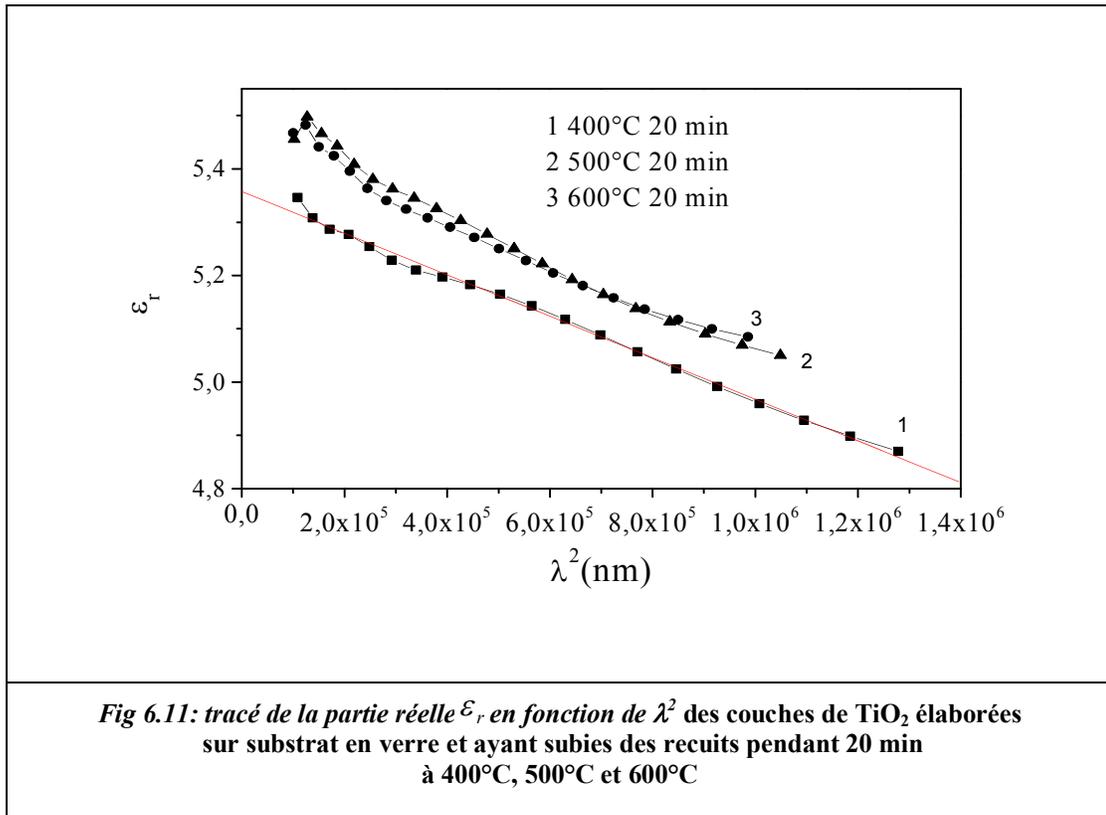
Il est évident de la discussion ci-dessus que nos films préparée par voie sol gel sont fortement poreuse puisque, les indices de réfraction des films rapportés dans ce travail sont sensiblement inférieur à celui de l'anatase dense qui est de 2.52 [21].

On comparant les gaps obtenus par cette méthode à ceux calculés au *chapitre 5*, on remarque qu'on a obtenu des valeurs comparables.

Les valeurs obtenues pour l'énergie de dispersion sont comparables à celles calculées par *l'équation 6.13*.

La constante diélectrique à haute fréquence paraît être constante entre 5,2 et 5.3 pour le TiO₂ cette valeur qui n'a pas été calculée pour le TiO₂ jusqu'à présent.

Nous avons aussi utilisé *l'équation 6.8* cité ci-dessus, cette équation est une autre variante de la partie réelle de la constante diélectrique, elle permet de calculer d'une autre manière la constante diélectrique à haute fréquence ϵ_{∞} ainsi que N/m^* : Le rapport de la concentration en porteur à la masse effective.



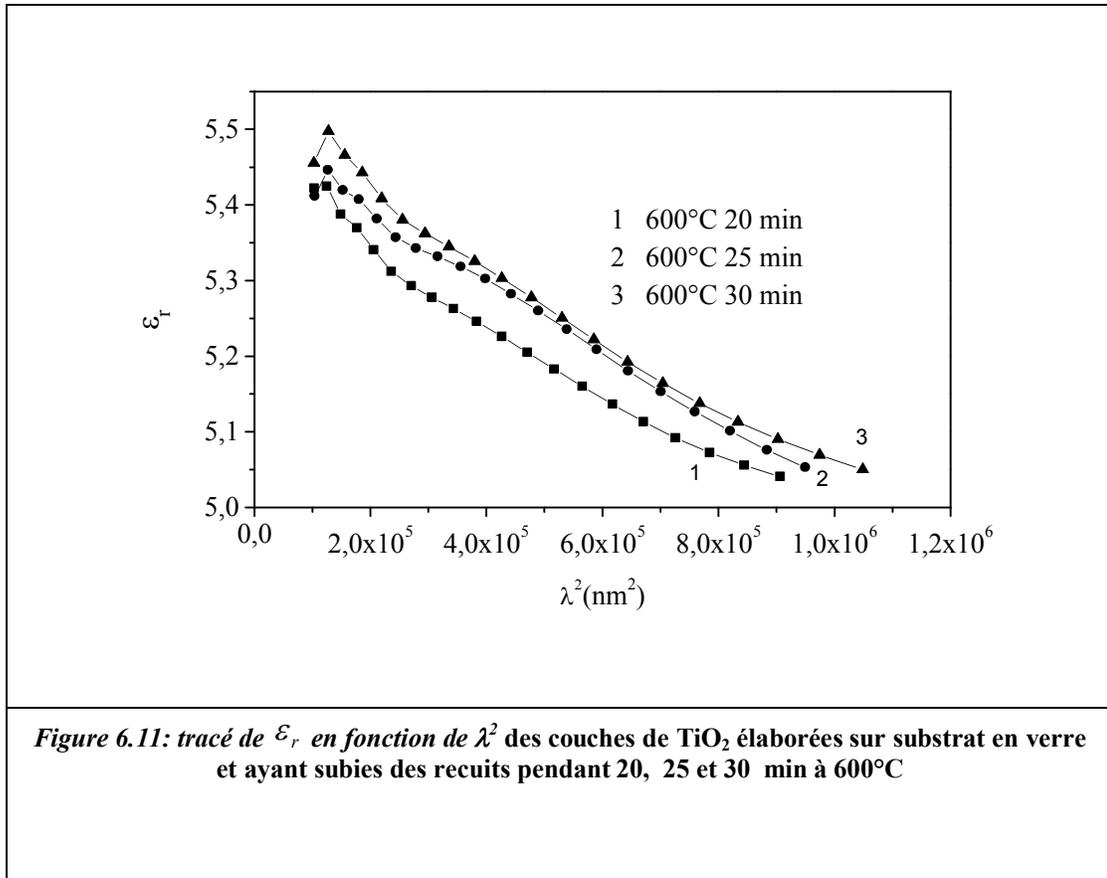


Figure 6.11: tracé de ϵ_r en fonction de λ^2 des couches de TiO_2 élaborées sur substrat en verre et ayant subies des recuits pendant 20, 25 et 30 min à 600°C

Nous avons tracé la constante diélectrique réelle ϵ_r en fonction de λ^2 , figures 6.11 et 6.12, en utilisant l'équation 6.8, pour nous permettre de calculer le rapport N/m^* , les courbes obtenues sont des droites dont l'intersection avec l'axe des abscisses donne la valeur de ϵ_∞ , et la pente donne la valeur du rapport N/m^* .

Le tableau 6.3 regroupe les résultats de nos calculs.

	400°C /20min	500°C/ 20min	600°C/20min	600°C/25min	600°C/30min
ϵ_{∞}	5.37	5.48	5.51	5.44	5.58
$N/m^* \cdot 10^{+34}$	4.77	4.47	5.81	5.87	5.62

Tableau 6.3 : Valeurs de ϵ_{∞} et N/m^* des différentes films de TiO_2

On remarque que les constantes diélectriques à haute fréquence sont presque égales dans l'ensemble à celle calculées par l'équation 6.13. Les faibles différences peuvent être dues aux erreurs de calculs. Comme il est montré sur le tableau précédent, le rapport de concentration en porteur à la masse efficace a été évalué. Ce nombre qui est fonction de la température et du temps de recuit, permet de bien expliquer l'allure de la conductivité optique (électrique)

6.4 Conductivité optique (σ)

Quand on s'intéresse à l'interaction du rayonnement avec la matière, le comportement d'un matériau est trivial aux pulsations limites. Aux très hautes pulsations, le matériau ne subit pas d'interaction avec le rayonnement, se comporte ainsi comme dans le vide.

Dans le cas d'un matériau conducteur, les porteurs libres (ou charges libres tels les électrons des couches externes dans un métal) sont excités optiquement à basse énergie de la pulsation nulle à la pulsation du plasma, la conductivité est ainsi assurée par les électrons libres.

Dans le cas d'un matériau isolant, les porteurs liés (ou charges liées tels les électrons de coeur d'un atome) sont excités optiquement dans tout le domaine des pulsations supérieures à l'infrarouge. Les excitations optiques dans le visible et l'ultraviolet peuvent ainsi être liées à la transition des charges entre les bandes électroniques.

Dans le cas d'un matériau solide cristallin, les atomes formant le réseau sont excités collectivement sous la forme de vibrations cohérentes qui se propagent. Ces excitations à basse

énergie, dans le domaine de l'infrarouge lointain, sont appelées phonons, charges liées au réseau cristallin, la conductivité est dite dans ce cas optique [23].

Nous avons essayé de comprendre le comportement de la conductivité optique ou électrique de nos films en fonction de l'énergie des photons incidents, de la température et du temps de recuit, pour tracer cette courbe nous avons utilisé l'équation suivante [23] :

$$\sigma = \frac{2\varepsilon_i}{k\lambda} \quad 6.14$$

k est la constante coulombienne, $k=9 \cdot 10^9 \text{ N.m}^2/\text{C}^2$.

L'allure de la conductivité optique en fonction de l'énergie est montrée sur la **figure 6.13**. On remarque, en premier lieu, que cette conductivité est de l'ordre de $10^{-7} \text{ ohm}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ donc, une très faible conductivité, le nombre d'électrons susceptibles de donner lieu à la conduction est très faible car aucune conductivité n'est mesurée sur les couches de TiO_2 (résultats obtenus pour la résistivité du TiO_2 **chapitre 4**). On peut supposer qu'ils sont relativement liés au réseau. L'évolution en fonction de l'énergie de la conductivité optique dépend de la force de couplage entre l'électron et le réseau. Si le couplage est fort, les électrons sont piégés dans leur site de localisation, ils se libéreront dès que l'énergie et la température deviennent suffisantes. Ils pourront alors, se délocaliser par saut sur le réseau. L'évolution de la résistivité en fonction de l'énergie présente deux pentes, le changement de pente ayant lieu pour l'énergie de libération E_l . Ce type de comportement a été mis en évidence la première fois par C. Sanchez [24] en 1982 en s'appuyant sur une théorie de Ioffé et Patrino [24, 25]. On remarque que les courbes correspondant aux trois échantillons ont presque la même allure mais elles diffèrent pour la deuxième partie de la pente à partir de E_l . L'énergie de libération est reliée à la fréquence de vibration des phonons (ω_{ph}) avec lesquels sont couplés les électrons selon la formule donnée par [26, 27] :

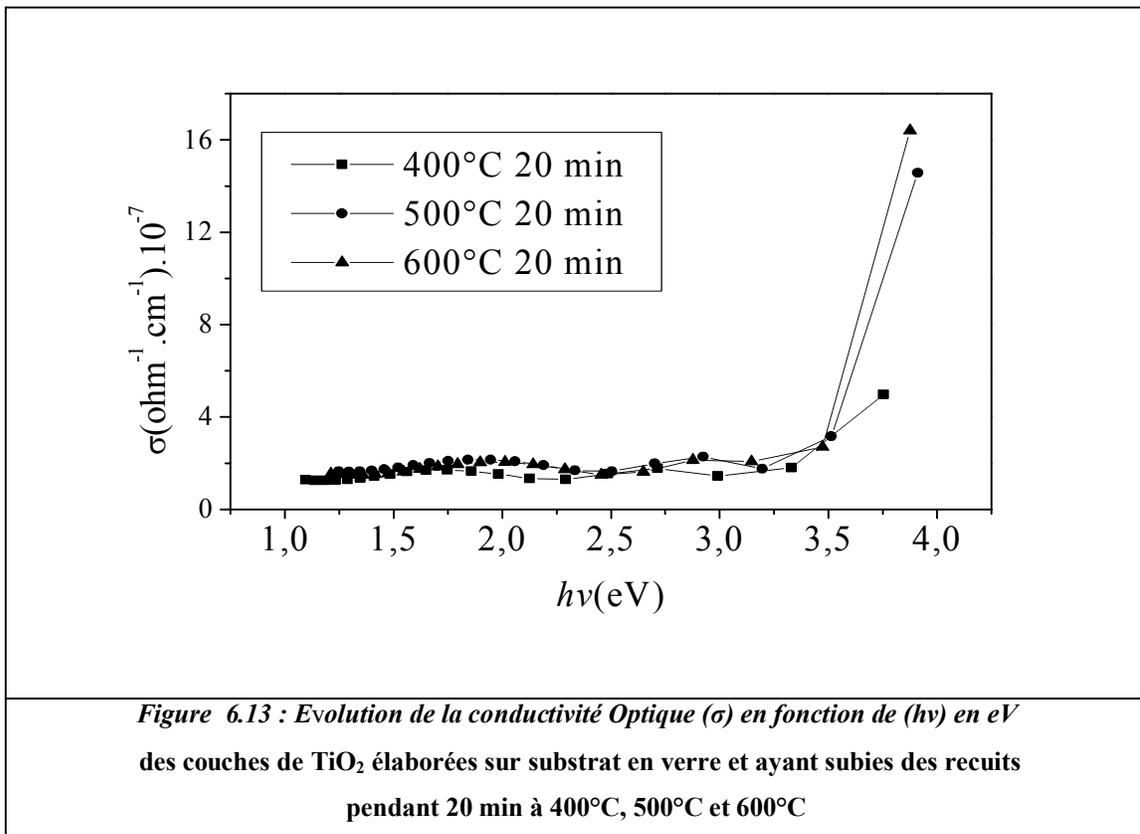
$$E_l = 0.3 \cdot h \cdot \omega_{ph} \quad 6.15$$

Où h est la constante de Planck.

La courbe de la conductivité en fonction de l'énergie présente une allure qui se divise en deux domaines :

- le premier est caractéristique d'un mécanisme thermiquement activé (recuit) compris entre 1eV et 3.2eV, l'allure est presque constante. Ce phénomène peut être dû aux électrons qui sont donc piégés. Ceci est probablement dû au phénomène de déplétion qui restreint la mobilité des électrons. Les électrons sont piégés à la surface des grains

- Le deuxième domaine supérieur à 3,2eV, où l'allure de la courbe change de comportement avec un changement de pente, on remarque que pour un recuit de 20 minutes à 400°C, la pente commence à changer à partir de $E_l = 3.32\text{eV}$, pour un recuit à 500°C la pente commence à changer à partir de $E_l = 3.51\text{eV}$, et pour un recuit à 600°C, la pente commence à changer à partir de $E_l = 3.47\text{eV}$. Ce changement peut être dû à la libération des électrons exposés aux énergies incidents élevés.



La fréquence de vibration de phonon correspondant à chaque échantillon est de $2.83 \cdot 10^{15}$ Hz et $2.79 \cdot 10^{15}$ Hz pour les recuits à 500°C et 600°C respectivement on utilisant **l'équation 6.15** sachant qu'on a déterminé E_l directement du graphe.

Pour l'échantillon recuit à 400°C mélange (anatase – rutile), la fréquence de vibration des phonons est de $2,67 \cdot 10^{15}$ Hz en utilisant l'équation 6.5.

On remarque que la fréquence de vibration des phonons à 500°C est plus élevée que celle à 600°C , ce résultat ne peut s'expliquer que si l'on fait intervenir le facteur taille, puisque nous sommes donc, dans le domaine nanométrique, plus la taille est petite plus la vibration des phonons est facile au contraire plus le grain est gros il y a accumulation de particules donc S'à gêne la vibration [28].

6.5 Susceptibilité optique

Pour toutes les applications et au développement dans le domaine de l'optique et de l'optoélectronique, la transmission est un critère important pour l'étude des propriétés optiques [29]

Pour cela nous avons essayé de voir le comportement de la réponse non linéaire des échantillons de TiO_2 une fois exposés à une source lumineuse en utilisant l'équation de la susceptibilité optique non linéaire $\chi^{(3)}$ déjà cité au **chapitre 3**

$$\chi^{(3)} = A (\chi^{(1)})^4 = A \left[\frac{E_0 E_d}{4\pi^4 (E_0^2 - (h\nu)^2)} \right]^4 = \frac{A}{4\pi^4} \cdot (n^2 - 1)^4 \quad 6.17$$

où A est une constante $= 1.7 \cdot 10^{-10}$.

Les figures 6.14, 6.15 et 6.16 représentent la variation de la susceptibilité d'ordre trois en fonction de l'énergie des photons incident. Elles montrent que, l'augmentation de polarisabilité est corolée à l'augmentation de la température. En effet la non linéarité de l'échantillon recuit pour 20 minutes à 500°C est plus importante que celui recuit à 600°C - comparer à celle des couches recuites à 400°C (mélange de phase) .

L'autre information que l'on peut tirer de l'analyse de la figure 6.16, concerne la différence d'efficacité de l'oxyde de titane recuit en fonction de la température.

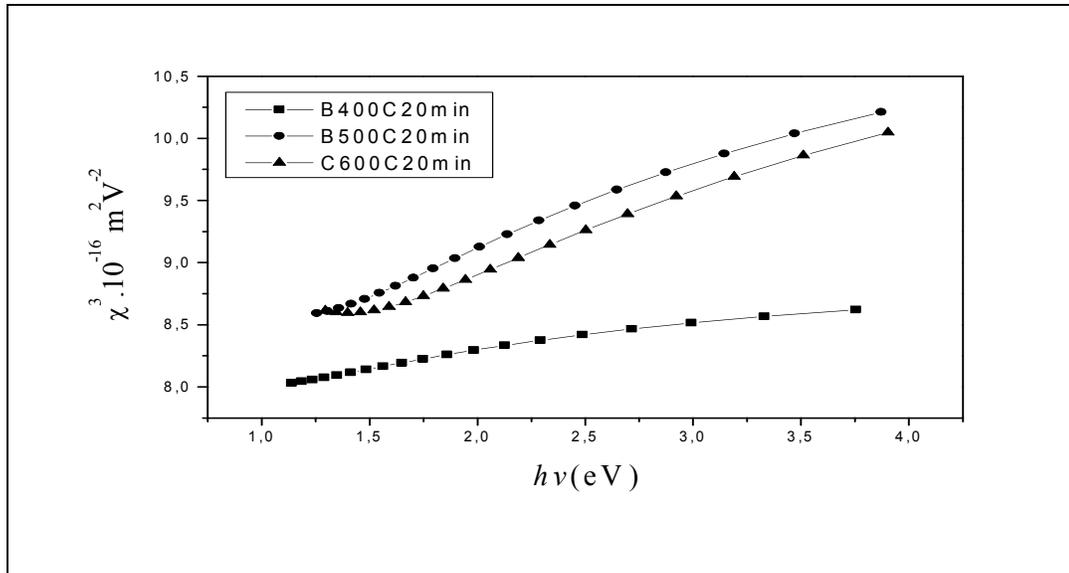


Fig 6.14 Evolution de la susceptibilité non linéaire optique d'ordre trois en fonction de l'énergie, des couches de TiO_2 élaborées sur substrat en verre et ayant subies des recuits pendant 20 min à 400°C, 500°C et 600°C

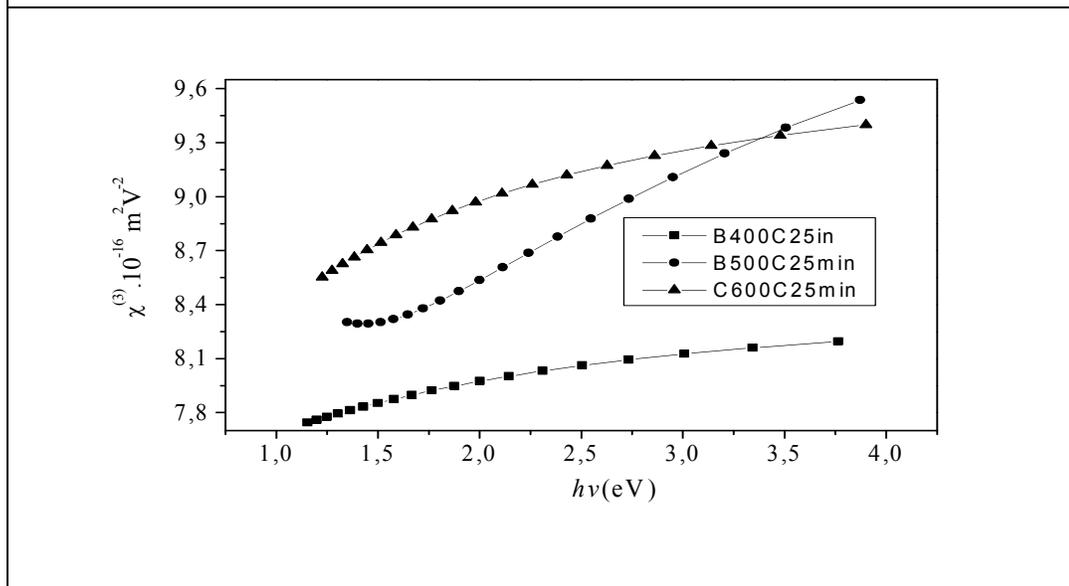
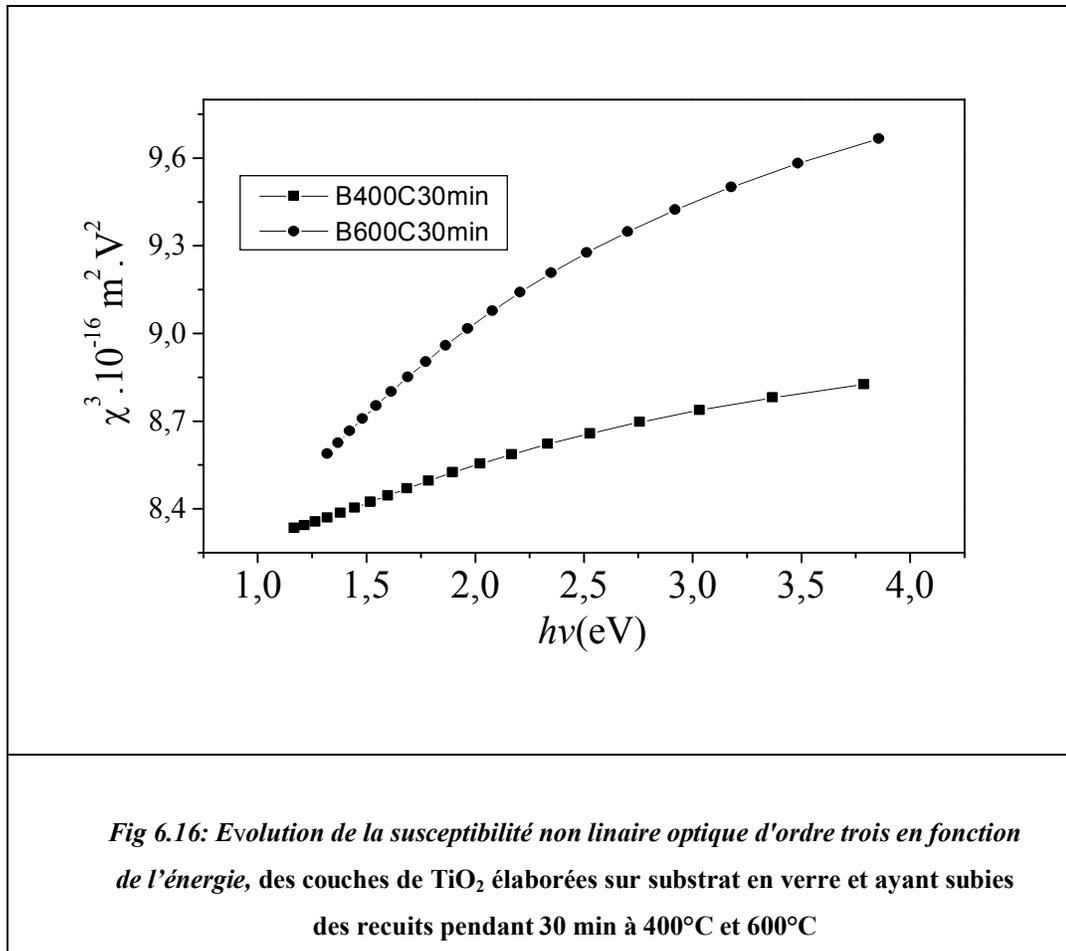


Fig 6.15: Evolution de la susceptibilité non linéaire optique d'ordre trois en fonction de l'énergie, des couches de TiO_2 élaborées sur substrat en verre et ayant subies des recuits pendant 25 min à 400°C, 500°C et 600°C

La figure 6.17 par contre montre un décalage entre les deux courbes pour les températures 500°C et 600°C, ainsi on peut supposer, soit que l'oxyde de titane recuit à 600°C devient plus hyper polarisable donc plus convenable à la non linéarité que celui recuit à 500°C, au-delà de 3.38 eV l'échantillon recuit à 500°C devient le plus hyper polarisable. La non linéarité de l'échantillon recuit à 400°C est faible par rapport aux deux autres.



La figure 6.16 montre l'efficacité la plus prononcée de la non linéarité, pour la phase anatase que celle du mélange de phase anatase et rutile.

L'intersection de la courbe avec l'axe des (y) donne la valeur estimée de $\chi^{(3)}$ correspondant à n_0 .

Conclusion

Conclusions

Ce travail de recherche est divisé en deux parties : la première est expérimentale et la deuxième est plutôt théorique basée sur les résultats expérimentaux. En effet, les résultats expérimentaux, notamment ceux relatifs aux spectres UV-Visible-PIR des couches minces obtenues (TiO_2), nous ont permis en utilisant les modèles mathématiques existants, de déterminer les paramètres optiques et structuraux de ces couches minces.

La synthèse des couches minces nanocristallines d'oxyde de titane TiO_2 et d'oxyde d'étain SnO_2 est obtenue par voie Sol-Gel et le procédé dip-coating. Les couches minces de TiO_2 ainsi élaborées ont été recuites à 400°C , 500°C et 600°C , pour des courtes durées de 20 minutes, 25 minutes et 30 minutes. Celles de SnO_2 ont été recuites à 500°C et 600°C , pour 1h, 1h30 minutes, 2h et 2h 30 minutes. Ces traitements thermiques permettent la formation de particules d'une taille comprise entre 14,2 nm à 35,7 nm pour le TiO_2 , et entre 5,7 nm et 21,21 nm pour le SnO_2 . Les surfaces des couches obtenues sont très lisses avec une très faible rugosité, dont la hauteur quadratique moyenne est fonction de la température de recuit. Ces surfaces, comme au sein de la couche, sont dotées de pores de taille relative au traitement thermique appliqué et de distribution aléatoires. L'analyse par RX a mis en évidence, les structures cristallographiques et les phases obtenues, l'analyse des couches minces de TiO_2 a montré la présence d'un pic de diffraction qui correspond à la structure rutile, ceci est obtenu pour un recuit à 400°C pendant 20 minutes. Néanmoins cette dernière n'apparaît selon les auteurs qu'à partir de 700°C . Ce résultat important et original a fait l'objet d'une publication (voir article). Ce pic n'a jamais été observé aussi clairement dans la littérature pour le TiO_2 dans les conditions d'élaboration utilisées. Ceci pourrait s'expliquer par des contraintes mécaniques appliquées sur la structure lors du recuit (**trempe**). Pour les couches minces de TiO_2 recuites à la température de 500°C et 600°C (refroidissement lent), seule la structure anatase est formée. Les couches minces de SnO_2 obtenues par recuit à des températures de 500°C et 600°C pendant 1h, 1h 30 min, 2 h et 2h 30 min et refroidies lentement dans le four sont de structure tétragonale de structure rutile.

Pour les couches minces obtenues, que se soient celles correspondant aux TiO_2 ou celle de SnO_2 , l'utilisation de l'équation de l'effet de taille se basant sur les spectres UV-VISIBLE-PIR,

nous a permis de déterminer la taille des grains. Ce qui est en concordance avec celle calculées à partir des spectres DRX et celle déterminées à partir des clichés obtenus par l'observation au MEBE.

La largeur de la bande interdite a été calculée en utilisant, également, les spectres d'absorbance (densité optique) UV-VISIBLE-PIR. La variation des conditions de traitement thermique conduit à des couches avec un gap optique croissant lorsque la température ou le temps de recuit augmente. De plus ce gap est plus important que celui de l'anatase (TiO_2) massif (3,4 eV) et de la structure cassitérite de SnO_2 massif (3.6 eV) ; cela est dû à la dimension réduite des cristallites. Le gap varie entre 3.04 eV et 3.25 eV pour les couches de TiO_2 recuites à 400°C .

Le gap optique des couches de $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ est de 3.61 eV et 3.59 eV pour le recuit à 500°C ; pour le recuit à 600°C , il varie entre 3.54 eV et 3.53 eV. Pour ce dernier cas la bande interdite est stable. On remarquera que la couche mince de TiO_2 recuite à 400°C , 20min suivi d'une trompe donne un résultat important, en effet, dans ce cas le gap correspondant est de 3.04 eV. Cette valeur de Gap nous semble intéressante pour l'utilisation de ces couches de TiO_2 comme électrode dans les DSSC.

Les couches minces de SnO_2 recuites à 500°C possèdent un gap constant de 4.28 eV, et il varie entre 3.99 eV et 4.02 eV pour le recuit à 600°C .

Les pics d'absorptions, pour les couches minces de TiO_2 , évoluent en fonction du temps et de la température de recuit, plus le temps ou la température de recuit augmente plus les pics sont intenses et, de plus, ils se décalent vers les courtes longueurs d'ondes c à d, vers le bleu (446-500 nm) lorsque la température ou le temps augmentent.

La synthèse des couches de TiO_2 et de SnO_2 a permis d'obtenir en fonction de la température et temps de calcination une morphologie et tailles de particules d'excellentes propriétés d'absorptions dans le domaine des UV.

L'absorption des couches de SnO_2 est très importante dans le domaine de l'ultraviolet s'étalant de 200 à 300 nm. Dans ce domaine le taux de transmission est faible, dans le domaine du visible la transmission est importante correspondent à un taux de 90%.

La mesure de la résistivité Les couches du SnO_2 donne des valeurs très grande cette valeur est la conséquence peut être du faible dopage à l'antimoine, par contre pour le TiO_2 aucune valeur n'est mesurée.

Enfin, le dernier chapitre qui constitue la deuxième partie de ce travail, a permis de montrer l'influence de la structure des nanocristaux sur les propriétés optiques des couches minces de TiO₂. Cette étude et à partir des spectres de transmittance UV-VISIBLE-PIR, nous a permis de déterminer les indices de réfraction des différentes couches de TiO₂ obtenues en fonction de la température, nous avons pu évaluer la constante diélectrique à haute fréquence ϵ_{∞} qui vaut 5.3; l'énergie de dispersion E_d et l'énergie de l'oscillateur simple E_0 valent 6.43 eV et 25.52 eV respectivement; le rapport de la concentration en porteur de charge (électron) par rapport à la masse effective de l'électron N/m^* , ce rapport est fonction de la température et du temps de recuit.

A partir des valeurs calculées des indices de réfractons et en utilisant les modèles mathématiques déjà établis par d'autres auteurs, nous avons déterminé la susceptibilité optique non linéaire d'ordre trois. Nous avons ensuite déterminé sa variation en fonction de la température et du temps de recuit. Lorsque la température ou le temps de recuit augmente la valeur de la susceptibilité optique augmente.

Cette étude est originale car, à notre connaissance, aucun travail expérimental ou théorique n'a été publié sur la mesure de la susceptibilité optique de troisième ordre des couches minces de TiO₂.

Références

Références Chapitre 1

- [1] X. Chen and S. S. Mao, "Synthesis of titanium dioxide TiO₂ nanomaterials," *J Nanosci Nanotechnol* V6, p906–925. (2004).
- [2] A. E. Aliev and H. W. Shin, "Nanostructured materials for electrochromic devices," *Solid State Ionics* 154-155, 425 (2002).
- [3] N. N. Dinh, N. T. T. Oanh, P. D. Long, M. C. Bernard, and A. H.-L. off, "Electrochromic properties of TiO₂ anatase thin films prepared by a dipping sol-gel method," *Thin Solid Films* V70, p423, (2003).
- [4] Standard CPDS X-ray diffraction spectra database.
- [5] <http://antoine.picopo.free.fr/dioxyde-de-titane.html>
- [6] J. D'Ans, P. Ten Bruggengate, A. Eucken, G. Joos, and W. A. Roth, *Landolt-Börnstein 6 II /8*, Springer Verlag, Berlin, 2-145 (1965).
- [7] L. Znaidi, R. Seraphimova, J. F. Bocquet, C. Colbeau-Justin, and C. Pommier, "A semicontinuous process for the synthesis of nanosize TiO₂ powders and their use as photocatalysts," *Materials Research Bulletin* 36, 811 (2001).
- [8] M. Gratzel, "Photoelectrochemical cells," *Nature* 414 (6861), 338 (2001).
- [9] M. Baraton and L. Merhari, "Surface chemistry of TiO₂ nanoparticles : influence on electrical and gas sensing properties," *Journal of the European Ceramic Society* 24, 1399 (2004).
- [10] U. Diebold, "The surface science of titanium dioxide," *Surface Science Reports* 48, 53 (2003).

- [11] J.P.Chatelon étude de différents paramètres d'élaboration de films minces d'oxyde d'étain obtenues par la technique Sol-gel, université Claude bernard lyon 1, 1995
- [12] J.M.Themlin, R.Sporcken, J.Darville, R.Caodano, Physical Rev B, vol 42 n° 18 1990
- [13] M. Batzill and U. Diebold, "The surface and materials science of tin oxide," Progress in Surface Science 79, 47 (2005).
- [14] W. Gopel and K. D. Schierbaum, "SnO₂ sensors : current status and future prospects,"Sensors and Actuators B 26-27, 1 (1995).
- [15] V.Casey, and M.Stephenson, J.of physics D: Applied physics Vol 23 (1990)1212.
- [16] W. Gopel and K. D. Schierbaum, "SnO₂ sensors : current status and future prospects," Sensors and Actuators B 26-27, 1 (1995).
- [17] K. Melghit, A. K. Mohammed, and I. Al-Amri, "Chimie douce preparation, characterization and photocatalytic activity of nanocrystalline SnO₂," Materials Science and Engineering B 117, 302 (2005).
- [18] J.P. Boilot, F. Chaput, L. Malier, A. Brun, Y. Lévy et J.-P. Galaup. Images de la Physique, 44 (1998).
- [19] B Darracq, F. Chaput, K. Lahlil, J.P. Boilot, Y. Levy, V. Alain, L. Ventelon, M. Blanchard-Desce, Optical Materials 9, 265 (1998).
- [20] D.B. Wolfe, J.C. Love, K.E. Paul, M.L. Chabiny, G.M Whitesides, Appl. Phys. Let Vol 80, p12, (2002).
- [21] J. Zhang, B. Li, Z. Wang, G. Cheng, S. Dong, Analytica Chimica Acta 388, 71 (1999).

- [22] C.J. Brinker and G.W. "Sol-gel sciences, the physics and Chemistry of sol-gel Processing" Scherer, Academic press, San Diego (1990).
- [23] C. J. Brinker and G. W. Scherrer, "The physics and chemistry of sol-gel processing," Academic Press (1990).
- [24] A. Ponton, S. Barboux-Doeu_, and C. Sanchez, "Rheology of titanium oxide based gels determination of gelation time versus temperature," Colloids and surfaces A 162, 177 (1999).
- [25] D. Gallagher and T.A. Ring: Sol-gel processing of ceramic films, *Chimia* 43, 298 (1989).
- [26] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez : *Prog. Solids St. Chem.* 18, 259 (1988) .
- [27] C.J. Brinker et G.W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, New York (1990).
- [28] S. RABASTE, Microcavités optiques élaborées par voie sol-gel applications aux ions terre rare d'Eu³⁺ et aux nanocristaux semiconducteurs de CdSe l'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1, 2003.
- [29] L.C. Klein, "Sol-Gel technology for thin films, fibers, preforms, electronics and specialty shapes", , Noyes Publication, New Jersey.
- [30] M.P. Pechini, « *Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor* », brevet U.S. n°3 330 697, 11 juillet 1967.
- [31] Fundamentals of Sol-gel thin films formation», C.J. Brinker, A.J. Hurd and K.J Ward

Références Chapitre 1

Machenzie and Ulrich , Wiley, New York (1988).

[32] C.J. Brinker, G.C. Frye, A.J. Hurd, C.S. Ashley, *Thin Solid Films* 201, 97 (1991).

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

[34] H. Zhang and J. Banfield, “Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania,” *Journal of Materials Chemistry* 8(9), 2073 (1998).

[35] A. Barnard, P. Zapol, and L. A. Curtiss, “Modeling the morphology and phase stability Of TiO₂ nanocrystals in water,” *Journal of Chemical Theory and Computation* 1(1), 107 (2005).

[36] M.Langlet, D.Walz, P. Marage, J.C. Joubert, *Thin Solid Films* 238, 218 (1994).

[37] A.C. Pierre, *Introduction aux procédés sol-gel*, Editions Septima, Paris (1992).

[38] Sol-Gel technology for thin films, fibers, preforms, electronics and specialty shapes», L.C. Klein, Noyes Publication, New Jersey (1998).

[39] J. Livage, C. Sanchez et F. Babonneau, *Molecular precursor routes to inorganic solids dans Chemistry of advanced materials : an overview*, Edité par Wiley-VCH, New York (1998).

[40] H. Zhang and J. Banfield, “Understanding polymorphic phase transformation behavior during growth of nanocrystalline aggregates : insights from TiO₂,” *Journal of Physical Chemistry B* 104, 3481 (2000).

Références chapitre 2

- [1] M. Sébastien RABASTE, thèse de doctorat, Microcavités optiques élaborées par voie sol-gel : applications aux ions terre rare d'Eu³⁺ et aux nanocristaux semiconducteurs de CdSe, l'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1,(2002).
- [2] J.P.Chatelon, C.Terrier, " thin films obtained by the sol gel technique, thin solid films Vol 247, p 162-168 (1994).
- [3] F. BOSC, these de doctorat, SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE COUCHES MINCES ET DE MEMBRANES PHOTOCATALYTIQUES ET MESOSTRUCTURÉES À BASE DE TiO₂ ANATASE, UNIVERSITE MONTPELLIER II, 2004.
- [4] J. Zhang, B. Li, Z. Wang, G. Cheng, S. Dong, Analytica Chimica Acta Vol 388, p71 (1999).
- [5] «Sol-gel sciences, the physics and Chemistry of sol-gel Processing» C.J. Brinker and G.W. Scherer, Academic press, San Diego (1990).
- [6] R.C. Mehrotra ,Chemistry of metal β -diketonates, Pure Appl. Chem.,Vol. 60, p 1349-1356, (1988)
- [7] D.C. Bradley : "Nature" Vol 182, p1211 (1958)
- [8] M. Bathat, Caractérisation spectroscopique des guides d'onde plans dopés avec des ions de terres rares pour l'optique intégrée. thèse de doctorat, Lyon (1992).
- [9] Le microscope électronique à balayage Philips XL 30,
<http://www.mssmat.ecp.fr/mat/meb/meb.html>

- [10] B Darracq, F. Chaput, K. Lahlil, J.P. Boilot, Y. Levy, V. Alain, L. Ventelon, M. Blanchard-Desce, *Optical Materials Vol 9*, p 265 (1998).
- [11] J.P.Catelon, thèse de doctorat, étude de différents paramètres d'élaboration de Couches minces d'oxyde d'étain obtenus par la technique sol gel université Lyon 1 1995.

Références chapitre 3

- [1] M. P. Pileni, **Reverse Micelles as Microreactors**, *J. Phys. Chem Vol 97*, p 6961-6973, 1993.
- [2] M. P. Pileni, *Langmuir*, Nanoparticules made in Colloidal assemblies, American Chemical Society, Vol 13, P3266, 1997).
- [3] L.W. Wang, A. Zunger, High energy excitonic transitions in CdSe quantum dots *J. Phys. Chem. B, Vol 102*, p 6449 **1998**.
- [4] D. J. Norris, M. G. Bawendi, Size Dependence of Exciton Fine Structure in CdSe Quantum Dots *Phys. Rev. B, Vol 53*, p16338, **1996**.
- [5] W. Jones, N. H. March, *Theoretical Solid State Pysics, Vol 1*, **1973**.
- [6] <http://www.cnam.fr/elau/publi/hincelin/images/4bis.DEL%20et%20photodiodes.Pdf>.
- [7] www.Matriaupourloptiquenon-linaire.htm.
- [8] A. L. Efros, Band Edge Smearing in Solid Solutions *Sov. Phys. Semicond VOL 16*, p772, **1992**,
- [9] L. E. Brus, 'Electronic Structure of 1 to 2 nm Diameter Silicon Core/Shell Nanocrystals: Surface Chemistry, Optical Spectra, Charge Transfer, and Doping '*J. Chem. Phys, Vol 79*, p5566, 1993.
- [10] Y. Kayanuma, Quantum-size effects of interacting electrons and holes in semiconductor microcrystals with spherical shape, *Phys. Rev. B, Vol 38*, p9797, **1988**.

- [11] Nicola Pinna, thèse de doctorat, Nanomatériaux: Etude Structurale et Propriétés Optiques, <http://www.pinna.info/nano/these/thesehtml.htm>
- 1
- [12] M. V. Rama Krishna, R. A. Friesner., *J. Chem. Phys*, Vol 95, p8309, **1991**.
- [13] U. Kreibig, M. Vollmer, *Optical Properties of metal clusters (Springler)*, **1993**
- [14] V. Stronski a, M. Vlèk b, P. E. Shepeliavyi a , A. Sklenaø b, S. A. Image formation properties of As₄₀S₂₀Se₄₀ thin layers in application for gratings fabrication Kostyukevicha *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics..* Vol 2, p111-114, 1999.
- [15] R Swanepoel 'determining refractive index and thickness of thin films from wavelength measurements only' *J.opt.soc.amer* 2,N8 P 1339,1343 1985,
- [16] R. Swanepoel, *J. Phys. E* **16**, , 1214 (1983).
- [17] R. Swanepoel, *J. Phys. E* **17**, (1984), 896.
- [18] T.Cardinal, thèse de doctorat, propriétés optiques non linéaire des verres borophosphatés de titane ou niobium, université Bordeaux 1,1997.
- [19] J. Teyssier, thèse de doctorat, Réalisation de guides d'ondes pour l'optique nonlinéaire développement de nanocomposites inorganiques, l'Universit´e de Savoie, 2004.
- [20] T.Cardinal, thèse de doctorat, propriétés non linéaire des verres borophosphatés de titane ou niobium, bordeaux 1 1997.
- [21] Hellwarth R .W.*Prog.Quant. Electr*, 5,1, Pergamon Press.1977.

- [22] J. JERPHAGN'ON Intérêt et applications des semiconducteurs en optique non linéaire, centre national d'étude des Télécommunications 92220.
- [23] Butcher .P.N.and Cotter D. The elements of non linear optics, Cambridge University Press 1990.
- [24] http://www.bibsciences.org/bibsup/opt-coll/pub/4/pdf/11t4p101_II.pdf
- [25] Maker.P.D. and Terhume R. W.phys.rev A.137,801,1965.
- [26] E. Vauthey thèse de doctorat, introduction à la spectroscopie optique non-linéaire, Département de Chimie-Physique de l'Université de Genève, 2004
- [27] H. Tichá, L. Tichý, Semiempirical relation between non linear susceptibility (reactive index),linear refractive index and optical gap and its application to amorphous chalcogenides, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials Vol. 4, No. 2, June p 381-386, 2002.

Références Chapitre 4

- [1] T. Lei, H.Bo, S.Da , effect of microstructure of TiO₂ thin films on optical band Gap energy ,phys.lett vol 22, p1787, 2005.
- [2] N. Yamazoe et N. Niura, Chemical Sensor Technology, vol 4, Kodansha LTD, Elsevier. Vol 4, p19, (1992).
- [3] D.Mardare, G.I.Rusu, structural and electrical properties of TiO₂ RF sputtered thin films, materials science and engineering B, Vol 75 p 68-71, (2000).
- [4] R Mechiak, Bensaha, Analyse of optical and structural properties of sol gel TiO₂ Thin films M.J.Condensed mater Vol 7, p 54-57, 2006.
- [5] J.X.LiuD.Z.Yang, Sol-gel deposited tio₂ film on NiTi surgical alloy for biocompatibility improvement, thin solid films Vol 429, p 225-230, (2003).
- [6] Mechiakh, R.Bensaha, Analysis of optical and structural properties of sol gel tio₂ thin films, M. J. condensed mater Vol 7, p 54-57, 2006.
- [7] S.Kambe, S.Nacade, Y.Wada, effect of crystal structure, size, shape and surface structural differences on photo-induced electron transport in tio₂ mesoporous electrodes j.Mater Chem, Vol 12, p723,-728, 2002.
- [8] Z. Topalian, J.M. Smulko, resistance noise in tio₂ based thin film gas sensors under ultraviolet irradiation , Journal of physics Vol 76, p1-5. 2007.
- [9] T. INO; MINAMI N, Intensity profile of Debye–Scherrer line from small crystallites, Acta crystallographica , Vol. 40, p. 538-544, 1984.

- [10] K.D. Roger, D.W.lane, J.D.Panter, structural characterisation of sprayed TiO₂ films for extremely thin absorber layer solar cells; thin solid films Vol 466, p 97-102. 2004.
- [11] Mounir GAIDI, Films minces de SnO₂ dopés au platine ou au palladium et utilisés pour la détection des gaz polluants : analyses *in-situ* des corrélations entre la réponse électrique et le comportement des agrégats métalliques, l'institut national polytechnique de Grenoble 99.
- [12] P.Chatelon thèse de doctorat, etude de différents parametres d'élaboration de films minces d'oxyde d'étain obtenus par la technique sol gel, université de Lyon,(1995)
- [13] <http://www.millenniumchem.com/NR/rdonlyres/9A329A58-DCEF-4A3D-B023-2D1D9274D0D/0/Figure42TiO2F.pdf>
- [14] M. gaidi S. H. Hahna, N. Bârsan, U. Weimara, S. G. Ejakovb, J. H. Visserb and R. E. Soltis, " CO sensing with SnO₂ thick film sensors: role of oxygen and water vapour"
[Volume 436, Issue 1](#), Pages 17-2422 July 2003.
- [15] N. Yamazoe, Sensors et Actuators, vol 5, p 7 (1991).
- [16] C .Terrier, thèse de doctorat, élaboration et caractérisation de films minces d'oxyde d'étain dopé à l'antimoine obtenues par la méthode sol gel,université de Lyon 1995
- [17] J.P.Chatelon, C.Terrier, " thin films obtained by the sol gel technique, thin solid films ' Vol 247, p 162-168 (1994).
- [18] W.A Badawy, Solar Energy Mataterials & SolarCells vol,71 p 281-294 (2002).
- [19] W.A Badawy , E.A El Tahar, Thin Solid Films Vol 158 p277, (1988).

- [20] D.E. Williams, Solid State gas sensors, Ed. by, P.T. Mosely and B.C. Tofield, Adam Hilger Bristol p 71, (1985).

Références Chapitre 5

- [1] S.R.aghunath reddy, A.K.Mallik et S.R.Jawalekar, "UV absorption studies of undoped and fluorine-doped tin oxide films", *Thin solid films* Vol 143, p113-118 (1986).
- [2] Catherine Pighini, Synthèses de nanocristaux de TiO₂ anatase à distribution détaillée contrôlée. Influence de la taille des cristallites sur le spectre Raman et étude des propriétés de surface. Université de Bourgogne, novembre 2006.
- [3] A. Dietrich, K. Schmalzbauer et H. Hoffmann, "The effect of annealing on the optical properties of indium tin oxide", *Thin Solid Films* Vol 122, p19-29 (1984).
- [4] Titilayo A.Kuku, "Physical properties of thin SnO₂ and SnO₂: Sb films obtained by a photolytic method", *Thin solid films* Vol 142, p241-250 (1986).
- [5] Seon-Soon Kima, Se-Young Choia, Chan-Gyung Parkb, et Hyeon-Woo Jin, "Transparent conductive ITO thin films through the sol-gel process using metal salts", *Thin Solid Films* Vol 347, p155-160 (1999).
- [6] Joseph George et C.S.Menonu, "Electrical and optical properties of electron beam evaporated ITO thin films", *Surface and Coatings Technology*, 132 45-48 (2000).
- [7] John H. Davies, "The physics of low dimensional semiconductors an introduction", Cambridge,1998.
- [8] Geeta Sanon, Raj Rup, et Abhai Mansingh, "Band-gap narrowing and band structure in degenerate tin oxide (SnO₂) films", *Physical Review B*, Vol 44, N° 11 (15 September 1991-I) 5672-5680.
- [9] Alain Bally, electronic properties of nanocristallines titanium dioxyde thin films, Ecole polytechnique de lausanne, 1999.

- [10] B. Mercier, C. Dujardin, G. Ledoux, C. Louis, O. Tillement, P. Perriat, *J. Appl. Phys.*, **2004**, *93* (1), 650-653.
- [11] M. Losurdo, D. Barreca, P. Capezzuto, G. Bruno, et E. Tondello, "Interrelation between nanostructure and optical properties of oxide thin films by spectroscopic ellipsometry", *Surface and Coatings Technology* Vol 2, p151–152 (2002).
- [12] A.K. Saxena, R. Thangaraj, S.P. Singh et O.P. Agnihotri, "**Characterization of fluorinated SnO₂ films prepared by chemical vapor deposition**", *Thin solid films* Vol 131, p 121-129 (1985).
- [13] Feng Gu, Shu Fen Wang, Chun Feng Song, Meng Kai Leu, Yong Xin Qi, Guang Jun Zhou, Dong Xu, et Duo Rong Yuan, "**Synthesis and luminescence properties of SnO₂ nanoparticles**", *Chemical Physics Letters* Vol 372, p 451–454 (2003).
- [14] E.A. Morais, L.V.A. Scalvi, V. Geraldo, R.M.F. Scalvi, S.J.L. Ribeiro, C.V. Santilli, et S.H. Pulcinelli, "**Electro-optical properties of Er-doped SnO₂ thin films**", *Journal of the European Ceramic Society* Vol 24 p1857–1860 (2004).
- [15] Michel-Calandini, F. M., Niveaux d'énergie et spectres de rayons X du rutile, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Volume 35, Issue 9, p 1163-1168.
- [16] Nicola Pinna, These de doctorat, La caractérisation, l'étude de la structure et de la forme et les propriétés optiques des nanocristaux, Thèse a Paris VI, 1998.
- [17] N. Miyata et H. Kitahata, "**Preparation and properties of antimony-doped tin oxide films deposited by R.F. reactive sputtering**", *Thin solid films* Vol 125, p 33-38 (1985).
- [18] L. E. Brus, "Electron–electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites The size dependence of the lowest excited electronic state," *Journal of Chemical Physics* Vol 80, p 4403 (1984).

- [19] J.Melsheimer et D.Ziegler, "*Band Gap energy and urbach tail studies of amorphous ,partially crystalline and polycrystalline tin dioxide*", Thin solid films vol 37m p129 35- (1985).
- [20] M.D.Stoev, J.Touskova, et J.Tousek, "*X-ray photoelectron spectroscopy, scanning electron microscopy and optical transmittance studies of indium tin oxide and cadmium sulphide thin films for solar cells*", Thin solid films Vol 299, p 67-71, (1997).
- [21] Zhengtian Gu et Peihui Liang, "*Novel optical film sensor design based on polarized reflectance*", Optics & Laser Technology Vol 36, p 211 – 217, (2004).
- [22] B. Bhattacharjee, D. Gangguli, K. Iakoubovskii, A. Stesmans, and S. Chaudhuri, "Synthesis and characterization of sol-gel derived ZnS :Mn²⁺ nanocrystallites embedded in a silica matrix," Bulletin of Materials Science Vol 25(3), p 175, (2002).

Références chapitre 6

- [1] Atanassov, G. Thielsch, R. and Popov, D. Optical properties of TiO₂, Y₂O₃ and CeO₂ thin films deposited by electron beam evaporation. *Thin Solid Films*, 223(2), 288 (1993).
- [2] Pulker, H. K. *Coatings on Glass*. Elsevier Science Publishers B. V., p. 311. (1984)
- [3] S. H. Wemple, M. DiDomenico, *Phys. Rev.*, **B 1**, (1970), 193.
- [4] M. Modreanu, Mariuca Gartner, N.Tomozeiu, A. Szekeres, OPTICAL AND ELECTRICAL PROPERTIES OF AS-DEPOSITED LPCVD SiO_xN_y THIN FILMS, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, Vol. 3, No. 2, p. 575 –580, 2001.
- [5] Jérémie Teyssier, Thèse doctorat, Réalisation de guides d'ondes pour l'optique Non-linéaire. Développement de nano composites inorganiques Thèse doctorat, 29 Septembre 2004 de l'Université de Savoie Université Lyon I
- [6] Suhail, M. H., Mohan Rao, G. and Mohan, S. dc reactive magnetron Sputtering of titanium-structural and optical characterization of TiO₂ films. *J. Appl. Phys.*, 71(3), 1421. (1992).
- [7] Amita Verma a, A. Basu a, A.K. Bakhshi b, S.A. Agnihotr, Structural, optical and electrochemical properties of sol–gel derived TiO₂ films: Annealing effects, *Solid State Ionics* 176 2285 – 2295 (2005).
- [8] E.T Ffitzgibbons, K.J.Sladek, W.H. Hartwig, TiO₂ film properties as function of processing temperature, *J.Electrochem.Soc.* 119 735-739 (1972).
- [9] M.Huppaufl, K.Bange B.Lengeler, Density thickness and interface roughness of SiO and TiO₂ Ta₂O₅ on BK-7 glasses analyzed by X ray reflection, *thin solid films* Vol 230 p191-198. (1993).

- [10] S.A.Campbell, H.Skim, D.CGilmer B.He T.MaW.L.Gladfelter, titanium dioxide (tio2) based gate insulators, IBMJ.Res Develop Vol 43 p 383-392, (1999).
- [11] J.L Keddie, P.V.BraunE.P.Giannelis, interrelationship between densification, cristallisation and chemical evolution in sol gel Titania thin films, J Am .ceram.Soc, Vol 77 p1592-1596, (1994).
- [12] P. Sharma, V. Sharma, S. C. Katyal, VARIATION OF OPTICAL CONSTANTS IN GE10SE60TE30 THIN FILM, Chalcogenide Letters Vol. 3, No. 10, p. 73 - 79 October 2006.
- [13] J. N. Zemel, J. D. Jensen, R. B. Schoolar, Phys. Rev. A **140**, 330 (1965).
- [14] K. H. Hermann, V. Melzer, U. Muller, *IR Phys.*, **34**, (1993), 117.
- [15] S. H. Wemple, M. DiDomenico, *M., Phys. Rev.*, **B 3**, (1971), 1338.
- [16] J. N. Zemel, J. D. Jensen, R. B. Schoolar, Phys. Rev. A 140, 330 (1965).
- [17] W. G. Spitzer, N. Y. Fan, Phys. Rev. 106, 882 (1957).
- [18] Lionel Beluze, Matériaux et dispositifs électroactifs dans l'infrarouge;
L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE – PARIS VI; novembre 2004
- [19] P. Sharma, V. Sharma, S. C. Katyal VARIATION OF OPTICAL CONSTANTS IN GE10SE60TE30 THIN FILM Chalcogenide Letters Vol. 3, No. 10, p. 73 – 79. October 2006.
- [20] P. P. Kircheva, G. B. Hadjichristov, J. Physics, **B 27**, (1994), 3781
- [21] W.D. Kingery, H.K. Bowen, D.R. Uhlmann, Introduction to Ceramics,
Wiley, New York, 1976, p. 669.

- [22] K.A. Vorotilov, E.V. Orlova, V.I. Petrovsky, *Thin Solid Films* 207, (1992) 80.
- [23] R. Sopracase, contribution à l'étude de la conductivité optique du système $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, Thèse de doctorat université de tours, novembre 2005
- [24] C Sanchez, Henry M., Grenet J.C. and Livage J, *Free and bound polaron in Vanadium pentoxide* *J. Phys. C Solid State Phys.*, 15 7133 (1982).
- [25] Ioffe V.A. and Patrino I.B., Comparaison of the small-polaron theory with the experimental data of current transport in V_2O_5 *phys. stat. sol.*, 40, No. 389 (1970)
- [26] Bosman A.J. and Van Daal H.J., Small polaron versus band conduction in some transition metal oxides *Adv. Phys.*, 77 (1970)
- [27] Holstein T., *Studies of Polaron Motion* *Ann. Phys.*, 8, No. 325-343 (1959)
- [28] Salje E., Liang W.Y. and Alexandrov A.S, *Polarons and bipolarons in high- T_c superconductors and related materials*, Cambridge University Press (1995)
- [29] T. Cardinal, thèse doctorat, propriétés optiques non linéaire borophosphatés de Titane ou de niobium, université de bordeaux1, 1997.

Articles publiés