



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE



وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

جامعة باجي مختار- عنابة

UNIVERSITÉ BADJI MOKHTAR - ANNABA

FACULTÉ DES SCIENCES

DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE

LABORATOIRE DES SEMI-CONDUCTEURS

THÈSE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de

DOCTORAT

Option : Physique des Matériaux et Composants

Etude de l'effet du pH acide et de la température de recuit sur les propriétés physiques et de guidage optique de couches minces de TiO_2 élaborées par procédé sol-gel

Par : Ouissem CHIBANI

Devant le jury :

Président:	HADJOUJJA Bouzid	Professeur	UBM-Annaba
Directeur de Thèse:	TOUAM Tahar	Professeur	UBM-Annaba
Co-Directeur de Thèse:	CHELOUCHE Azeddine	Professeur	U. Bejaïa
Examineurs:	BELFARHI Brahim	Professeur	U. Guelma
	GHERS Mokhtar	Professeur	UBM-Annaba

Année Universitaire : 2020/2021

Je dédie cette thèse

A MA TRÈS CHÈRE MÈRE

*Source inépuisable de tendresse, de patience et de sacrifice.
Ta prière et ta Bénédiction m'ont été d'un grand secours
tout au long de ma vie.*

*Quoique je puisse dire et écrire, je ne pourrais exprimer ma
grande affection, ma reconnaissance et mon profond
amour.*

*En ce jour, j'espère réaliser l'un de tes rêves.
Puisse Dieu tout puissant, te préserver et t'accorder santé,
longue vie et Bonheur.*

A MON TRÈS CHER PÈRE

*Tu as été et tu seras toujours un exemple pour moi par tes
qualités humaines, ta persévérance et
ton perfectionnisme.*

*En témoignage de brut d'années de sacrifices, de
sollicitudes, d'encouragement et de prières.*

*Pourrais-tu trouver dans ce travail le fruit de toutes tes
peines et tes efforts.*

J'espère ne jamais te décevoir,

*Aucune dédicace ne saurait exprimer mon respect, mon
amour et ma profonde reconnaissance.*

Puisse Dieu te préserver et te procurer santé et bonheur.

A MES FRÈRES AMIR ET OUSSAMA

*Je ne saurais traduire sur du papier l'affection que
j'ai pour vous,
vous êtes mes piliers dans cette vie.
j'implore Allah de vous réserver un avenir
meilleur.*

A MON EPOUX SOHAIB

*Je ne saurais exprimer ma profonde reconnaissance pour le
soutien continu dont tu as toujours fait
preuve.
Puisse dieu, tout puissant te combler de santé, de bonheur
et d'exaucer tous nos rêves.*

A MON ONCLE MOHAMED

*J'aurai voulu que tu assistes à l'aboutissement de
ces années de dur labeur,
J'imagine quelle serait ta joie aujourd'hui.
Que Dieu te bénisse et t'accorde la santé et le bonheur
autour de ta famille.*

A MA PETITE NIECE SIRI

*Puisse dieu te protéger, te procurer santé et longue vie
pleine de joie.
Je te souhaite tout le bonheur du monde.*

A MES BEAUX PARENTS

*Vous m'avez accueilli les bras ouverts.
Je vous dédie ce travail en témoignage de mon grand
respect et mon estime envers vous.
Pour vos conseils et votre soutien moral.
J'implore dieu qu'il vous apporte bonheur et santé*

A LA MEMOIRE DE MES GRANDS PARENTS ET MON ONCLE MESSOUD

*Que Dieu vous accorde la paix éternelle et vous accueille
dans son paradis.*

A TOUTE MA FAMILLE ET TOUS MES AMIS

*Trouvez ici l'assurance de mon profond respect et de mon
fidèle attachement.*

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier mon dieu le tout puissant de m'avoir octroyé cette force avec laquelle j'ai pu terminer ce travail et d'arriver à ce stade.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire des Semi-conducteurs à l'Université Badji Mokhtar-Annaba. Que Monsieur Le Professeur Abdelaziz Doghmane, Directeur du Laboratoire. trouve ici tous mes parfaits respects et considérations.

J'adresse mes vifs remerciements à mon directeur de thèse Monsieur Tahar TOUAM, Professeur à l'Université d'Annaba et Directeur de l'Unité de Recherche en Optique et Photonique, Université de Sétif 1 d'avoir accepté de m'encadrer et de me diriger avec beaucoup d'attention pendant les années de la thèse. Sa disponibilité, son soutien et sa patience ont été les clés de la réussite de ce modeste travail. Je lui exprime également toute ma gratitude de m'avoir bénéficié de ses larges connaissances scientifiques. Sincèrement, j'ai appris avec lui : la rigueur, la précision, le travail minutieux et l'exploitation rationnelle du temps. Ses qualités intellectuelles et humaines font de lui un meneur d'hommes digne du nom.

J'adresse bien évidemment mes remerciements les plus profonds à mon co-directeur de thèse Monsieur Azeddine CHELOUCHE, Professeur à l'Université de Bejaia et Directeur du Laboratoire de Génie de l'Environnement pour sa disponibilité et son amabilité. Du fond du cœur, je le remercie de m'avoir encouragé et soutenu ainsi que de son aide aux travaux de caractérisations de mes échantillons et pour ses conseils avisés.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur Bouzid Hadjoudja, Professeur à l'Université d'Annaba d'avoir accepté de présider le jury de ma soutenance de thèse. Je tiens à lui exprimer toute ma profonde reconnaissance.

Je tiens à remercier chaleureusement, Monsieur Mokhtar GHERS, Professeur à l'Université d'Annaba d'avoir accepté de juger ce modeste travail et d'être membre de jury de ma soutenance de thèse.

Je suis très reconnaissante à la respectueuse personne Monsieur Brahim BELFARHI, Professeur à l'Université de Guelma pour m'avoir fait l'honneur d'accepter d'être examinateur de ce jury et d'avoir apporté un regard éclairé sur mon travail de thèse.

Mes remerciements vont aussi à tous les collègues et amis du Département de Physique pour leur soutien moral et leur sympathie et à mes chers professeurs qui m'ont éclairci le chemin de la science.

Je voudrais remercier également ma famille et ma belle-famille et à tous ceux qui m'ont inspiré et soutenu au cours de la réalisation de ce travail de thèse.

Enfin, une pensée particulière à mes chers parents pour leurs soutien permanent, leurs compréhension, leurs sacrifices, et leurs prières tout au long de mes études.

ملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة تأثير حموضة المحلول والمعالجة الحرارية على خصائص الأغشية الرقيقة من TiO_2 المحضرة بطريقة محلول - جمود فوق قواعد من الزجاج. في الجزء الأول من هذا العمل، تمت دراسة تأثير pH الحمض من خلال القيم (2,4,6) والتسخين عند $500^{\circ}C$ خلال ساعة على كل من البنية المجهرية، المورفولوجية، الخواص الضوئية والتوجيه للأغشية الرقيقة المحضرة بواسطة مختلف تقنيات التمييز. حيث بين تحليل حيود أشعة X (DRX) و مطيافية رامان (RS) أن كل الأفلام الغير معالجة حراريا غير مبلورة، بينما تلك المعالجة حراريا متعددة التبلور مكتسبة طور واحد فقط و هو الأنازاز، بتوجيه مفضل وفق المستوى (101). كما ازدادت ذروات الحيود و رامان وكذا حجم البلورات بازدياد حموضة المحلول، مبينة تحسن بلورة الأفلام. فقد أظهرت صور المجهرية الالكترونية بالمسح (MEB) و بالقوة الذرية (AFM). أن المورفولوجية، حجم الحبيبات و خشونة سطح الأفلام تأثرت كذلك بالمعالجة الحرارية و pH المحلول. وحسب القياسات فوق البنفسجية- المرئية (UV-Visible) فان كل الأفلام الرقيقة من TiO_2 ذات شفافية عالية و نفاذية متوسطة تفوق % 74 في المجال المرئي. لقد لاحظنا أيضا انخفاض في النفاذ الضوئي و فجوة الطاقة عند التسخين وازدياد حموضة المحلول. وبينت أيضا قياسات مطيافية الخطوط النمطية (MLS) بطول موجة 632,8nm أن جميع موجات الأمواج المستوية من TiO_2 أحادية النمط و محصورة جيدا لكلا من الاستقطابين العرضي الكهربائي (TE) والعرضي المغناطيسي (TM). إضافة إلى ذلك فقد أزداد سمك الأفلام، قرينة الانكسار و الانكسار للأفلام الأنازاز بازدياد حموضة المحلول.

أما في الجزء الثاني من هذا العمل، فقد تم ضبط pH المحلول عند القيمة الانتقائية (6 pH) فتمت دراسة تأثير الحرارة عبر القيم ($550^{\circ}C$ و 500 و 450) لمدة ساعة على الخواص الفيزيائية و التوجيه الضوئي للأفلام الرقيقة من TiO_2 . فقد بينت النتائج أن جميع الأفلام المعالجة حراريا متبلورة جيدا وتظهر بنية رباعية من نوع الأنازاز بتوجيه مفضل وفق المستوى (101). كما تأثرت قليلا بدرجة الحرارة كل من حجم البلورات، المورفولوجية و خشونة سطح الأفلام TiO_2 . الفيلم الغير معالج حراريا من TiO_2 يظهر شفافية عالية و نفاذية متوسطة تفوق % 80 في المجال المرئي. فقد تم ملاحظة كذلك، انخفاض النفاذية الضوئية و فجوة الطاقة و ذلك بازدياد في درجة الحرارة. بالإضافة إلى ازدياد قرينة الانكسار للأفلام (TE) و (TM) لما ازدادت درجة الحرارة. إن موجات الأمواج المستوية من TiO_2 الغير معالجة حراريا و المعالجة حراريا عند $450^{\circ}C$ أظهرت ضياع في الانتشار نسبيا ضعيف يقدر ب 0,8 و $(1,5 \pm 0,1)$ dB/cm على الترتيب و ذلك عند طول موجة 632,8nm. هذه النتائج المحصل عليها تبين أن الأفلام المعدة من TiO_2 لديها تطبيقات واعدة في المجال الضوئي.

كلمات مفتاحية : الأغشية الرقيقة من TiO_2 ، pH الحمض، درجة حرارة المعالجة الحرارية، ضياع ضوئي، تطبيقات فوتونية.

Résumé

L'objectif de cette thèse est d'étudier l'influence de l'acidité du sol et du traitement thermique sur les propriétés de couches minces de TiO_2 préparés par le procédé sol-gel sur des substrats en verre. Dans une première partie de ce travail, l'effet du pH acide (2, 4 et 6) et du recuit à 500°C pendant une heure sur la microstructure, la morphologie, les propriétés optiques et de guidage des couches minces préparées ont été étudiés à l'aide de différentes techniques de caractérisation. L'analyse par la diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie Raman (RS) montre que tous les films non recuits sont amorphes, tandis que ceux recuits sont polycristallins possédant uniquement la phase anatase avec une orientation préférentielle suivant le plan (101). L'intensité des pics de diffraction et de Raman ainsi que la taille des cristallites ont augmentés avec l'augmentation de l'acidité du sol indiquant une amélioration de la cristallinité des films. Les images des microscopies électronique à balayage (MEB) et à force atomique (AFM) ont révélé que la morphologie, la taille des grains et la rugosité de surface des films sont influencées par le traitement thermique et le pH du sol. Selon les mesures UV-Visibles, tous les films minces de TiO_2 sont hautement transparents avec une transmittance moyenne de plus de 74% dans la région visible. Nous observons également une diminution de la transmission optique et de la largeur de bande interdite avec le recuit et l'augmentation de l'acidité du sol. Les mesures par la spectroscopie des lignes modales (MLS) à 632,8 nm a mis en évidence que tous les guides d'ondes planaires de TiO_2 sont monomodes et bien confinés pour chacune des deux polarisations transverse électrique (TE) et transverse magnétique (TM). De plus, L'épaisseur de tous les films, ainsi que les indices de réfraction et la biréfringence des films anatases augmentent avec l'augmentation de l'acidité du sol.

Dans une deuxième partie, le pH du sol a été ajusté à la valeur optimale de 6, et l'effet du recuit à 450, 500 et 550°C pendant 1h sur les propriétés physiques et de guidage optique des films minces de TiO_2 a été systématiquement étudié. Les résultats montrent que tous les films recuits sont bien cristallisés et présentent une structure tétragonale de type anatase avec une orientation préférentielle de (101). La taille des grains, la morphologie et la rugosité de surface des films de TiO_2 ont été significativement affectées par la température de recuit. Le film non recuit de TiO_2 révèle une transparence élevée avec une transmittance moyenne supérieure à 80% dans la région visible. Une diminution de la transmittance optique et de la largeur de la bande interdite ont été également observées avec l'augmentation de la température de recuit. Les indices de réfraction TE et TM des films augmentent avec la température de recuit. De plus, les guides d'ondes planaires de TiO_2 non recuits et recuits à 450°C montrent des pertes de propagation remarquablement faibles de 0,8 et $1,5 \pm 0,1$ dB/cm à une longueur d'onde de 632,8 nm, respectivement. Ces résultats suggèrent que les films de TiO_2 élaborés pourraient trouver des applications prometteuses en photonique

Mots clés: Couches minces de TiO_2 , pH acide, Température de recuit, Pertes optiques, Applications en photonique.

Abstract

The aim of this work is to study the influence of sol acidity and heat treatment on the properties of TiO₂ thin films prepared by sol-gel process on glass substrates. In the first part of this work, the effect of acidic pH (2, 4 et 6) and annealing at 500°C for one hour on the microstructure, morphology, optical and waveguide properties of the prepared thin films were investigated using various characterization techniques. X-ray diffraction (XRD) and Raman spectroscopy (RS) analysis show that all the as-deposited films are amorphous, whereas the annealed films are polycrystalline and have only anatase crystal structure with a preferential orientation along the (101) plane. The intensity of the diffraction and Raman peaks as well as crystallite size were found to increase with increasing sol acidity indicating an improvement in the crystallinity of the films. Scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM) images revealed that morphology, grain size and surface roughness of the films are influenced by heat treatment and pH of the sol. According to UV-Visible measurements, all the TiO₂ thin films are highly transparent with an average transmittance of more than 74% in the visible region. It is also observed that the optical transmission and energy band gap decrease with annealing and sol acidity increases. M-lines spectroscopy (MLS) measurements at a 632.8 nm wavelength put into evidence that TiO₂ planar waveguides support single well-confined guided modes for both transverse electric (TE) and transverse magnetic (TM) polarizations. In addition, the thickness of all the films, as well as the refractive indices and birefringence of anatase films are found to increase with acidity of the sol.

In the second part, the pH of the solution is adjusted to the optimal value of 6 and a systematic investigation of the effect of annealing at 450, 500 and 550 °C for one hour on the TiO₂ thin film physical and optical waveguiding properties is carried out. The results show that all the annealed films are crystallized in the anatase tetragonal structure with a preferential orientation of (101). The grain size, morphology and surface roughness of the TiO₂ films are significantly affected by the annealing temperature. The as-deposited TiO₂ thin films reveal high transparency with an average transmittance greater than 80% in the visible region. Moreover, a decrease in the optical transmission and energy band gap with increasing the annealing temperature is also observed. All the TiO₂ planar waveguides exhibit only single-mode confinement regardless of the polarization. Both transverse electric (TE) and transverse magnetic (TM) refractive indexes are found to increase upon annealing. Moreover, unpaneled and annealed at 450°C TiO₂ planar waveguides show remarkable low propagation losses of 0.8 and 1.5 ± 0.1 dB/cm at a 632.8 nm wavelength, respectively. These results suggest that the fabricated TiO₂ films are promising for photonic applications. .

Keywords: TiO₂ thin films, Acidic pH, Annealing temperature, Optical losses, Photonic applications.

Table des matières

	Page
ملخصi
Résumé	ii
Abstract	iii
Table des matières	iv
Liste des figures	vii
Liste des tableauxx
Liste des abréviations et symboles	xi
INTRODUCTION GENERALE	01
CHAPITRE I : LE DIOXYDE DE TITANE: PROPRIÉTÉS ET APPLICATIONS	05
I.1 Introduction.....	05
I.2 Propriétés de TiO₂	05
I.2.1 Propriétés structurales	05
I.2.2 Propriétés thermodynamiques.....	07
I.2.3 Propriétés optiques.....	08
I.2.4 Propriétés électriques	09
I.3 Applications de TiO₂.....	09
I.3.1 TiO ₂ et la photocatalyse	10
I.3.2 Cellules photovoltaïques de Grätzel	12
I.3.3 Couches antireflets.....	13
I.3.4 Super-hydrophilie photo-induite	15
I.4 Conclusion	17
CHAPITRE II : METHODES DE DEPOT DE COUCHES MINCES	18
II.1 Introduction	18
II.2 Méthodes d'élaboration de couches minces par procédé physique	19
II.2.1 Dépôt physique en phase vapeur	19
II.2.1.1 Evaporation par effet Joule	19
II.2.1.2 Evaporation réactive	20
II.2.1.3 Evaporation à canon à électrons	20
II.2.2 Ablation laser pulsé	21

II.2.3 Epitaxie par jet moléculaire	22
II.2.4 Pulvérisation cathodique	23
II.3 Méthodes d'élaboration de couches minces par voie chimique	24
II.3.1 Dépôt chimique en phase vapeur	24
II.3.1.1 Dépôt chimique en phase vapeur thermique	25
II.3.1.2 Dépôt chimique en phase vapeur à basse pression	26
II.3.1.3 Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma	26
II.3.1.4 Dépôt chimique en phase vapeur assisté par laser	27
II.3.1.5 Dépôt chimique en phase vapeur à source organométallique	27
II.3.2 Pulvérisation chimique réactive	28
II.3.3 Dépôt par bain chimique.....	29
II.3.4 Electrodeposition	30
II.3.5 Procédé sol-gel	31
II.4 Conclusion.....	31
CHAPITRE III : PROTOCOLE DE SYNTHÈSE - DEPOT DE TiO₂ ET TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION.....	32
III.1 Introduction	32
III.2 Procédé sol-gel	32
III.2.1 Introduction	32
III.2.2 Etape physico-chimique	33
III.2.2.1 Solution à base d'un précurseur inorganique	34
III.2.2.2 Solution à base d'un précurseur organique	34
III.2.2.3 Réactions d'hydrolyse et de condensation	34
III.2.3 Paramètres mis en jeu dans le procédé sol-gel	36
III.2.3.1 La température.....	36
III.2.3.2 Le choix de l'alcoxyde et sa concentration	36
III.2.3.3 Le solvant	36
III.2.3.4 Taux d'hydrolyse.....	37
III.2.3.5 Nature des ligands et additifs	37
III.2.3.6 Le pH du sol	38
III.2.4 Les méthodes de dépôt de couches minces par voie sol-gel	38
III.2.4.1 La centrifugation "spin-coating"	38
III.2.4.2 Le trempage-retrait "dip-coating"	39

III.3 Elaboration des films de TiO₂	41
III.3.1 Préparation des sols	41
III.3.2 Dépôt de couches minces de TiO ₂	42
III.4 Techniques de caractérisation	44
III.4.1 Profilométrie à stylet	44
III.4.2 Diffraction des rayons X	45
III.4.3 Spectroscopie Raman	47
III.4.4 Microscopie électronique à balayage	49
III.4.5 Microscopie à force atomique	50
III.4.6 Spectrophotométrie UV-Visible	53
III.4.7 Spectroscopie des lignes modales	54
III.5 Conclusion	57
CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS	58
IV.1 Introduction	58
IV.2 Etude de l'effet de l'acidité du sol	58
IV.2.1 Caractérisation structurelle	58
IV.2.2 Analyse Raman	60
IV.2.3 Etude morphologique par MEB et AFM.....	62
IV.2.4 Caractérisation optique	65
IV.2.5 Propriétés des guides d'ondes de TiO ₂	71
IV.3 Etude de l'effet de la température de recuit	72
IV.3.1 Propriétés microstructurales	72
IV.3.2 Propriétés morphologiques	75
IV.3.3 Transmittance et gap optique	77
IV.3.4 Modes guidés et pertes optiques	79
IV.4 Conclusion	84
CONCLUSION GENERALE	86
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	90

Liste des figures

	Page
Figure I.1. Mailles cristallographiques des trois phases cristallines courantes de TiO ₂ : (a) anatase, (b) rutile et (c) brookite	06
Figure I.2. Photoexcitation dans le solide suivi par le processus de désexcitation	11
Figure I.3. Schéma de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque de type Grätzel	12
Figure I.4. Schéma représentant les phénomènes de réflexion (R) et transmission (T) d'un faisceau lumineux incident à l'interface entre deux milieux.....	14
Figure I.5. Mécanismes de super-hydrophilie photo-induite du TiO ₂	16
Figure II.1. Méthodes de dépôt de couches minces	18
Figure II.2. Schéma de principe de l'évaporation sous vide.....	19
Figure II.3. Schéma de principe de l'ablation laser	22
Figure II.4. Schéma du phénomène de pulvérisation.....	23
Figure II.5. Illustration des diverses étapes du procédé CVD	25
Figure II.6. Schéma du système de dépôt par spray pyrolyse.....	29
Figure II.7. Schéma de la technique d'électrodéposition	30
Figure III.1. Principales étapes de synthèse d'un matériau par voie sol-gel	33
Figure III.2. Etapes du dépôt par centrifugation.....	39
Figure III.3. Dépôt par trempage-tirage : le substrat est immergé dans la solution et remonté à vitesse constante	40
Figure III.4. Schématisation de la couche déposée après trempage	40
Figure III.5. Schéma de préparation de couches minces de TiO ₂	41
Figure III.6. Photographie du dispositif de trempage-retrait	43
Figure III.7. Profilomètre de type Alpha-step IQ surface profiler (KLA TENCOR)	44
Figure III.8. Schéma de principe de la diffraction des rayons X	45
Figure III.9. Schéma de diffraction de rayons X classique $\theta/2\theta$	46
Figure III.10. Diffractomètre Panalytical X'Pert Pro de type Bragg-Brentano	46
Figure III.11. Schéma de principe de la spectroscopie Raman	47
Figure III.12. Spectrophotomètre Raman Horiba Jobin Yvon LabRAM HR 800	48
Figure III.13. Principe du microscope électronique à balayage	49
Figure III.14. Microscope électronique à balayage haute résolution Raith PIONEER	50
Figure III.15. Principe de la microscopie à force atomique	51
Figure III.16. Nanosurf easyScan 2 AFM	53

Figure III.17. Schéma simplifié d'un spectrophotomètre	53
Figure III.18. Spectrophotomètre Safas UVmc ²	54
Figure III.19. Schéma d'un guide plan à saut d'indice	55
Figure III.20. Schéma du principe de la méthode m-lines	55
Figure III.21. A gauche, photo du système Metricon utilisé pour ce travail. A droite, couche mince de TiO ₂ guidant la lumière rouge	57
Figure IV.1. Diffractogrammes des films de TiO ₂ obtenus à partir de sols à différents pH et recuits 1h à 500°C	59
Figure IV.2. Evolution de la taille des cristallites <i>D</i> et de la largeur à mi-hauteur des films TiO ₂ recuits 1h à 500°C en fonction du pH du sol	60
Figure IV.3. Spectres Raman des couches minces de TiO ₂ recuits pendant 1h à 500°C pour différentes valeurs de pH	61
Figure IV.4. Agrandissement de la zone de la bande Raman E _g la plus intense des films de TiO ₂ pour différentes valeurs de pH	62
Figure IV.5. Micrographies MEB de la surface des films TiO ₂ non recuits en fonction du pH du sol : (a) pH = 2 (b) pH = 4 et (c) pH = 6	62
Figure IV.6. (a) Micrographies MEB et (b) histogrammes de taille des particules de la surface des films minces de TiO ₂ déposés à différents pH et recuits à 500°C	63
Figure IV.7. Images AFM en 3D de la topographie de surface des films minces de TiO ₂ recuits à 500°C en fonction du pH du sol : (a) pH = 2 (b) pH = 4 et (c) pH = 6	64
Figure IV.8. Variation de la transmission optique en fonction de la longueur d'onde des films de TiO ₂ non recuits et recuits 1h à 500°C : (a) pH = 2, (b) pH = 4 et (c) pH = 6	66
Figure IV.9. Détermination de gap de films TiO ₂ en fonction du pH par la technique de la dérivée de la transmittance par rapport à l'énergie : (a) non recuits et (b) recuits 1h à 500°C	67
Figure IV.10. Variation du gap optique des films de TiO ₂ non recuits et recuits à 500°C en fonction du pH du sol	68
Figures IV.11. Spectres de modes guidés TE et TM des films de TiO ₂ non recuits et recuits à 500°C : (a) pH = 2, (b) pH = 4 et (c) pH = 6	69
Figures IV.12. Variation des indices de réfraction TE et TM et de la biréfringence des films de TiO ₂ recuits à 500°C en fonction du pH	71
Figure IV.13. Spectres DRX des films de TiO ₂ obtenus à partir d'un sol de pH = 6 non recuits et recuits à différentes températures	73
Figure IV.14. Evolution de la largeur à mi-hauteur et de la taille des cristallites <i>D</i> des films de TiO ₂ obtenus à partir d'un sol de pH = 6 et recuits à différentes températures	73

Figure IV.15. Spectres Raman de films de TiO ₂ obtenus à partir d'un sol de pH = 6 non recuits et recuits à différentes températures.....	74
Figure IV.16. Agrandissement de la zone de la bande Raman E _g la plus intense des films de TiO ₂ obtenus à partir du sol de pH = 6 et recuits à différentes températures.....	75
Figure IV.17. Micrographies MEB de la surface des films de TiO ₂ obtenus à partir du sol de pH = 6 : (a) non-recuit et recuits pendant 1h à (b) 450°C, (c) 500°C et (d) 550°C	76
Figure IV.18. Images AFM 3D de la topographie de surface des films minces de TiO ₂ obtenus à partir du sol de pH = 6 et recuits pendant 1h à : (a) 450°C, (b) 500°C et (c) 550°C	77
Figure IV.19. Transmittance optique des films de TiO ₂ obtenus à partir d'un sol de pH = 6 non recuits et recuits à différentes températures. L'encart montre le shift du bord d'absorption	78
Figure IV.20. Détermination de l'énergie du gap par la technique de la dérivée de la transmittance des films de TiO ₂ obtenus à partir d'un sol de pH = 6 non recuits et recuits à différentes températures	79
Figure IV.21. Spectres de modes guidés des films de TiO ₂ obtenus à partir d'un sol de pH = 6 non recuits et recuits à différentes températures : (a) modes TE et (b) modes TM 2	80
Figures IV.22. Variation des indices de réfraction TE et TM et de la biréfringence des films de TiO ₂ obtenus à partir d'un sol de pH = 6 en fonction de la température de recuit	82
Figure IV. 23. Intensité diffusée en fonction de la distance propagation du mode fondamental TE ₀ de guides d'ondes de TiO ₂ obtenus à partir d'un sol de pH = 6 : (a) non recuit et recuits à (b) 450°C, (c) 500°C et (d) 550°C avec un fit exponentiel (ligne pointillée rouge)	83
Figure IV. 24. Evolution des pertes de propagation du mode fondamental TE ₀ de guides d'ondes de TiO ₂ obtenus à partir d'un sol de pH = 6 en fonction de la température de recuit	84

Liste des Tableaux

	Page
Tableau I.1. Les caractéristiques cristallographiques des différentes phases du TiO ₂	06
Tableau I.2. Indices de réfraction des polymorphes de TiO ₂ , diamant et ZnO.....	08
Tableau III.1. Caractéristiques des produits utilisés.....	42
Tableau III.2. Quantité d'HCl rajoutée à la solution	42
Tableau IV.1. Paramètres optogéométriques des films de TiO ₂ obtenus à partir de sols à différents pH non recuits et recuits à 500°C	71
Tableau IV.2. Paramètres optogéométriques des films de TiO ₂ obtenus à partir d'un sol de pH = 6 non recuits et recuits à différentes températures	81

Liste des abréviations et symboles

Abréviations

AFM	Microscope à force atomique (<i>Atomic Force Microscope</i>).
ALD	Dépôt par couche atomique (<i>Atomic Layer Deposition</i>).
BC	Bande de Conduction.
BV	Bande de Valence.
CBD	Dépôt par Bain Chimique (<i>Chemical Bath Deposition</i>).
CVD	Dépôt chimique en phase vapeur (<i>Chemical Vapor Deposition</i>).
dB	Décibel.
DC	Courant continu (<i>Direct current</i>).
DRX	Diffraction des Rayons X.
EBPVD	Dépôt par évaporation à canon à électrons (<i>Electron Beam Physical Vapor Deposition</i>).
FWHM	Largeur à mi-hauteur (<i>Full Width at Half Maximum</i>).
JCPDS	Comité mixte sur des normes de diffraction de poudre (<i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i>).
LACVD	Dépôt chimique en phase vapeur assisté par laser (<i>Laser Assisted Chemical Vapor Deposition</i>).
LPCVD	Dépôt chimique en phase vapeur réalisée à basse pression (<i>Low Pressure Chemical Vapor Deposition</i>).
MBE	Epitaxie par jets moléculaires (<i>Molecular Beam Epitaxy</i>).
MEB	Microscopie Electronique à Balayage.
MLS	Spectroscopie des lignes modales (<i>M-Lines Spectroscopy</i>).
MOCVD	Organométallique dépôt chimique en phase vapeur (<i>Metalorganic Chemical Vapor Deposition</i>).
MPCVD	Dépôt chimique en phase vapeur assisté par micro-ondes plasma (<i>Microwave Plasma assisted Chemical Vapor Deposition</i>).
PECVD	Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (<i>Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition</i>).
pH	Potentiel en hydrogène.
PLD	Ablation laser (<i>Pulsed Laser Deposition</i>).
PVD	Dépôt physique en phase vapeur (<i>Physical Vapor Deposition</i>).
Ra	Rugosité arithmétique.
RMS	Moyenne de la racine carrée (<i>Root Mean Square</i>).
R _{rms}	Rugosité quadratique moyenne (<i>Root Mean Square Roughness</i>).

RF	Radio fréquence.
TCO	Oxyde transparent conducteur (<i>Transparent Conductive Oxide</i>).
TCVD	Dépôt chimique en phase vapeur thermique (<i>Thermal Chemical Vapor Deposition</i>).
TE	Transverse Electrique.
TM	Transverse Magnétique.
TiO ₂	Dioxyde de titane.
TTIP	Tétra iso-propoxyde de titane (<i>Titanium Tetra Iso-Propoxyde</i>)
Si	Silicium.
SiO ₂	Dioxyde de silicium
Sol-gel	Solution-gélification.
SP	Pulvérisation chimique réactive (<i>Spray Pyrolysis</i>).
UV	Ultra-Violet.
ZnO	Oxyde de zinc

Symboles

λ	Longueur d'onde
ω	Vitesse angulaire
R	Réfectance optique
T	Transmittance optique
d	Epaisseur des films
n_{eff}	Indice effectif
n_{TE}	Indice de réfraction TE
n_{TM}	Indice de réfraction TM
n_c	Indice de réfraction du superstrat
n_f	Indice de réfraction de couche guidante
n_s	Indice de réfraction du substrat
m	Ordre de mode
$d_{(hkl)}$	Distance interréticulaire
θ	Angle de diffraction des rayons X
D	Taille des cristallites
α	Coefficient d'absorption
α_{dB}	Pertes optiques (dB/cm)

$h\nu$	Energie du photon
E_g	Energie du gap optique
L	Longueur (en cm) parcourue par la lumière guidée dans le guide d'onde
I_0	Intensité initiale de la lumière
d	Densité
p	Pureté exprimé en pourcentage
\AA	Angstrom (10^{-10} m)
C	Concentration du sol (mol/L)

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

L'optique et la photonique apparaissent aujourd'hui comme des technologies prometteuses pour les prochaines décennies dans le contexte du développement extraordinaire de l'optoélectronique. Cela est surtout dû à l'arrivée à maturité de la plupart des composants indispensables à la réalisation d'une chaîne optoélectronique complète et la demande accrue de circuits photoniques miniaturisés à faible coût. Ces besoins ont suscité une recherche pluridisciplinaire associant physicien, chimiste, biologistes et ingénieurs, dont l'objectif est de fournir des systèmes répondant à des spécifications données à partir d'une démarche reliant les performances désirées des matériaux à l'échelle nanométrique. A cet effet, la communauté scientifique s'est intéressée et de plus en plus au développement des nanomatériaux. Ces nanostructures aux propriétés remarquables, notamment physico-optiques connaissent un intérêt majeur. Leurs propriétés sont souvent plus intéressantes que celles des matériaux classiques. D'autre part, il y a eu un impact scientifique et technologique en utilisant certains nanomatériaux en couches minces pour fabriquer des guides d'ondes optiques [1], éléments clés des performances ultimes des systèmes optiques dans lesquelles ils interviennent, en particulier les oxydes métalliques semi-conducteurs tel que le dioxyde de titane (TiO_2).

En effet, l'étude de guides d'ondes sous forme de couches minces continue à susciter beaucoup d'intérêts. L'avantage des couches minces est qu'il est possible de réaliser une intégration hybride voire monolithique compatible avec la technologie semi-conductrice déjà existante. Cependant pour que le film mince soit réellement intéressant, il faudrait qu'il soit compétitif au niveau coût et performances comparativement aux matériaux massifs. De nombreuses techniques ont déjà été utilisées pour la réalisation de guides d'ondes plans actifs ou passifs sous forme de couches minces. En général, il est difficile de dire quelle technique est la meilleure. Cela dépend de l'application visée. Cependant un certain nombre de critères de sélections peuvent être envisagés tels que l'épaisseur et le profil d'indice du film, la pureté du matériau, la stabilité, les pertes optiques, l'adhérence au substrat et la reproductibilité du processus de fabrication.

Le TiO_2 matériau déjà connu par ses vertus à l'échelle massif devient très attrayant à l'échelle nanométrique et en couches minces. Dans ce contexte, il a attiré beaucoup d'attention et a fait l'objet d'un regain d'intérêt important autour de lui ces dernières années en tant que matériau photonique peu coûteux et respectueux de l'environnement. D'autre part, ses propriétés chimiques, électriques et optiques remarquables, telles qu'une non-toxicité, une grande stabilité

chimique, une large bande interdite, une grande transparence dans le visible, une grande non-linéarité optique et un indice de réfraction élevé [2–5], font de lui un candidat idéal pour des applications dans de nombreux domaines technologiques tels que les photocatalyseurs pour la purification de l'environnement [6], les cellules solaires sensibilisées aux colorants [7], la détection de gaz [8], les revêtements antireflets [9], les dispositifs optiques intégrés et les guides d'ondes photoniques [10, 11].

Le développement de couches minces à base de TiO_2 nécessite un meilleur contrôle de la nucléation et de la croissance pour l'élaboration de films de haute qualité. Les caractéristiques microstructurales comme la rugosité de surface des couches minces et leur homogénéité deviennent des paramètres critiques quand il est question de déposer des films pour le guidage optique car ils peuvent être très préjudiciables pour les pertes optiques dues à la diffraction [12]. La structure cristallographique, la cristallinité et la nature des interfaces et des substrats détermineront les propriétés et les performances finales. La déviation de la stœchiométrie au même titre que la nature des défauts structuraux des films déterminent les propriétés optiques de ces derniers. Ces propriétés sont aussi fortement influencées par les conditions de dépôt et le type de procédé utilisé. Il est donc nécessaire avant toute utilisation pratique du film de mener des études sur la procédure de fabrication et d'optimiser les paramètres de dépôt.

Les procédés d'élaboration de couches minces sont nombreux et leur pertinence est évaluée non seulement au travers du coût de fabrication et désormais de leur impact environnemental mais aussi vis à vis des propriétés requises pour l'application visée. Ils sont divisés en deux groupes : les méthodes physiques et les processus chimiques. L'élaboration des couches minces par les méthodes physiques est obtenue par extraction de la matière provenant d'une cible. Par contre, les processus chimiques utilisent les réactions chimiques ou la décomposition de molécules pour préparer les couches minces.

Différentes techniques ont été utilisées pour déposer du TiO_2 en couches minces, notamment le dépôt chimique en phase vapeur à source organométallique (MOCVD) [13], le dépôt par couche atomique (ALD) [14], l'implantation ionique [15], le dépôt par laser pulsé (PLD) [16], la pulvérisation cathodique [17] et la voie sol-gel associée soit au trempage-retrait ou bien à l'étalement à la tournette [18, 19]. Parmi ces méthodes, la voie sol-gel semble être l'une des plus prometteuses car c'est en particulier une technique simple, économique et efficace dans la production de films minces homogènes avec un contrôle parfait de l'épaisseur et de l'indice de réfraction adaptés à une variété de substrats [20].

Pour de nombreuses applications technologiques, la réduction de la température de traitement est très souhaitable car elle permet l'utilisation de certains matériaux de substrat et

empêche l'interaction film-substrat [20]. Les films élaborés par le procédé sol-gel à partir de précurseurs d'alcoxydes métalliques nécessitent toujours des traitements thermiques supérieures à 400°C pour la cristallisation et l'élimination des matières organiques [21, 22]. Cependant, les films minces TiO₂ déposés à basse température (moins de 400°C) ont généralement une structure poreuse de faible densité et donc un indice de réfraction plus faible [23]. Il serait donc intéressant de les traiter thermiquement à basse température autour de 500°C.

Les couches minces déposés par la méthode sol-gel présentent généralement des microstructures différentes selon les paramètres et conditions de dépôt utilisées tels que Le type et la concentration du précurseur, le solvant, le pH du sol ou le choix du catalyseur la vitesse de dépôt, le séchage et la température du recuit, d'où l'importance des étapes d'optimisation du procédé et des paramètres de dépôts . Parmi les paramètres cités, le pH jouer un rôle important dans l'évolution des réactions et agit donc directement sur la forme du matériau élaboré, ce qui conditionnera les propriétés physiques. La température de recuit est un autre facteur qui joue un rôle essentiel dans la détermination de l'efficacité des nanostructures finales en termes de qualité microstructurale, d'indice de réfraction et surtout de pertes optiques dans les guides d'onde planaires de TiO₂. Ce travail consiste, d'une part, à optimiser les différents paramètres de synthèse, et d'autre part, à mener une étude concernant l'influence du pH du sol et de la température de recuit sur les propriétés structurales, morphologiques, optiques et de guidage de couches minces de TiO₂ préparées par la méthode sol-gel. L'objectif est donc de préparer des couches minces à haut indice de réfraction pour l'élaboration de guides d'ondes monomodes possédant de faibles pertes de propagation. Un schéma synoptique décrivant l'organisation de ce travail de recherche est présenté ci-dessous :

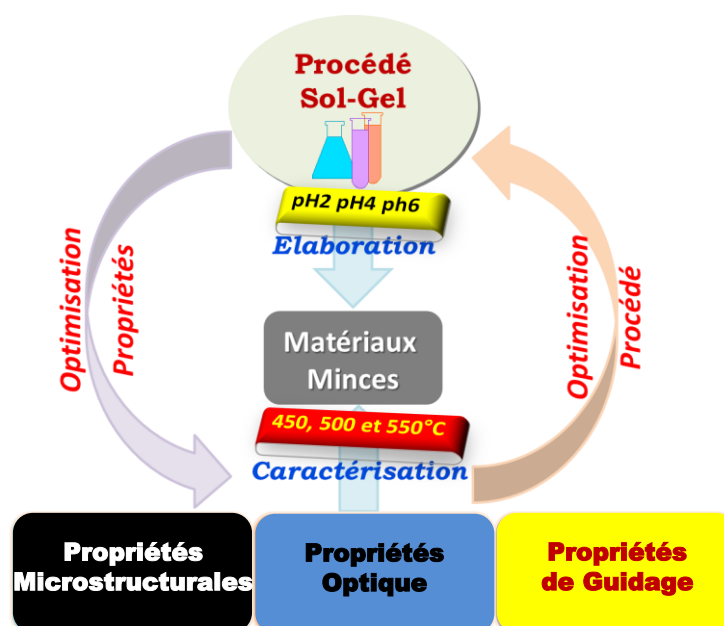


Schéma synoptique d'organisation des travaux expérimentaux.

Ce manuscrit est ainsi subdivisé en quatre chapitres :

La première partie du premier chapitre traitera de quelques généralités relatives au TiO_2 , en particulier ses différentes structures cristallines et ses principales propriétés. La deuxième partie portera sur une description sommaire de ses applications potentielles dans divers domaines technologiques.

Le deuxième chapitre sera dédié à la description des processus physiques et chimiques permettant l'élaboration et la synthèse de nanomatériaux et de couches minces d'une manière générale, en particulier des couches minces de TiO_2 .

Dans le troisième chapitre, nous nous intéressons aux procédures expérimentales d'obtention de couches minces de TiO_2 ainsi qu'aux techniques de caractérisation utilisées. La première partie du troisième chapitre sera consacrée à une étude détaillée sur la méthode sol-gel objet de notre travail suivi par une description de la procédure d'élaboration des sols et le protocole mis au point pour la réalisation des dépôts.

La deuxième partie portera sur les techniques et les équipements de caractérisation utilisés permettant l'évaluation de la qualité des couches minces élaborées. Ainsi, La diffraction des rayons X, la spectroscopie Raman, les microscopies à balayage électronique et à force atomique, la spectrophotométrie UV-visible et les mesures des indices de réfraction et des pertes optiques des guides d'ondes planaire par la méthode des lignes de modes (M-Lines spectroscopy) seront décrites.

les différents résultats expérimentaux obtenus à l'aide des méthodes de caractérisation mentionnées précédemment seront présentés et discutés dans le quatrième chapitre. Une attention particulière a été prise pour montrer que les films minces TiO_2 sont des candidats prometteurs en tant que guides d'ondes optiques pour des applications en photonique.

Enfin, nous terminons par une conclusion générale dans laquelle les principaux résultats de cette thèse seront résumés et les perspectives pour une continuité future de ce travail seront également présentées.

CHAPITRE I :
LE DIOXYDE DE TITANE : PROPRIÉTÉS ET
APPLICATIONS

CHAPITRE I :

LE DIOXYDE DE TITANE: PROPRIÉTÉS ET APPLICATIONS

I.1 Introduction

Le dioxyde de titane de formule TiO_2 est présent dans la nature, et fabriqué industriellement. Il existe sous différentes formes de poudres micrométriques et nanométriques. Il peut être aussi élaboré sous forme de céramique, cristal simple et en couche mince. En tant qu'oxyde, il présente certains avantages comme la non-toxicité, une grande stabilité chimique, une large bande interdite, une grande transparence dans le visible et un indice de réfraction élevé. Il est utilisé pour ses propriétés d'absorption des rayons ultraviolets mais aussi comme colorant alimentaire. Le TiO_2 présente également d'autres propriétés telles que la résistance aux produits chimiques, une stabilité thermique, un potentiel photocatalyseur, une bonne résistance à la corrosion et une biocompatibilité [24]. On rapporte une utilisation très variée dans différents secteurs comme l'alimentaire, le textile, l'environnement, la pharmacie, la médecine, le biomédical, l'industrie photovoltaïque ou encore l'électronique. Ainsi, le TiO_2 entre dans la composition d'une grande variété de produits finis tels que des peintures, des cosmétiques comme les crèmes solaires mais aussi des médicaments, des prothèses osseuses, des produits alimentaires, des cellules solaires ou des batteries au lithium [25].

Les propriétés et les applications du TiO_2 sont multiples, elles feront l'objet de ce chapitre. La première partie sera consacrée à un état de l'art de ses principales propriétés telles que ses différentes structures cristallines, ses propriétés thermodynamiques et ses caractéristiques optiques et électriques. Dans une deuxième partie, les principaux domaines de son application seront également décrits, en particulier, ceux faisant intervenir ses propriétés physico-chimiques et optiques.

I.2 Propriétés de TiO_2

I.2.1 Propriétés structurales

Le dioxyde de titane existe naturellement sous plusieurs formes cristallines. Les plus connues sont le rutile, l'anatase et la brookite [26]. Parmi celles-ci, seuls le rutile et l'anatase sont employés dans des applications pratiques. La brookite, quant à elle, est peu abondante et difficile à synthétiser en laboratoire. Les structures de ces trois phases cristallines peuvent être

décrites en termes d'unité octaédrique (TiO_6) et elles diffèrent par la distorsion de ces unités et leur mode d'assemblage, comme le montre la figure 1.1.

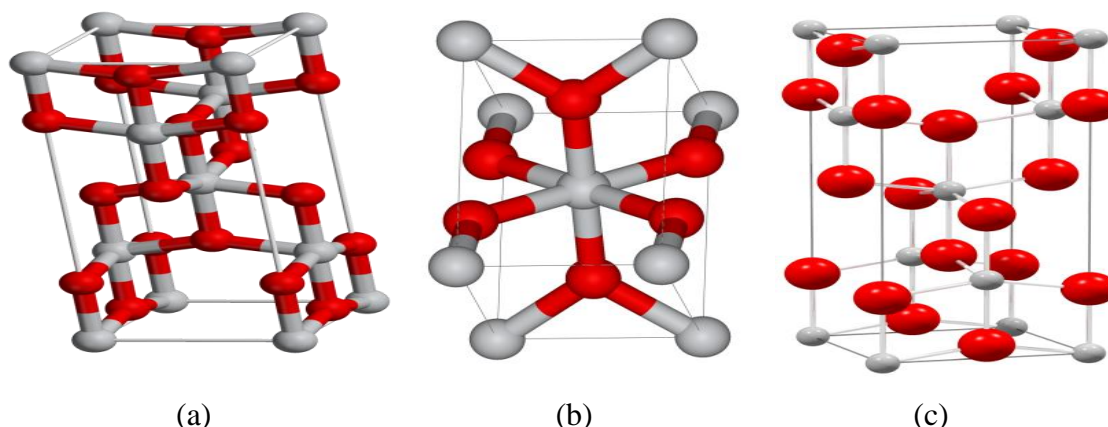


Figure I.1. Mailles cristallographiques des trois phases cristallines courantes de TiO_2 : (a) anatase, (b) rutile et (c) brookite.

L'octaèdre TiO_6 est centré sur un atome de titane, les sommets des octaèdres sont des atomes d'oxygène où chacun est lié à trois atomes de titane. Dans la phase rutile, les arêtes de l'unité octaédrique sont partagées formant ainsi une maille quadratique contenant deux motifs TiO_2 . Pour la phase anatase, celle-ci est formée à partir d'une maille quadratique contenant quatre motifs TiO_2 qui se partagent leurs sommets. La brookite possède une maille orthorhombique contenant huit motifs TiO_2 dans laquelle les sommets et les arêtes de l'octaèdre sont partagées. La longueur moyenne des liaisons Ti-O est de 1,93 Å dans l'anatase, 1,96 Å dans le rutile et 1,87 Å dans la brookite [27]. Les données cristallographiques de ces trois phases sont résumées dans le tableau I.1.

Tableau I.1. Les caractéristiques cristallographiques des différentes phases du TiO_2 [27].

Phase cristalline	Système	Groupe d'espace	Paramètres de maille (nm)
Rutile	Quadratique	$P\frac{4_2}{m}mm$	$a=b= 0,4587, c= 0,2954$
Anatase	Quadratique	$I\frac{4_1}{m}mm$	$a=b= 0,3782, c= 0,9514$
Brookite	Orthorhombique	Pbca	$a= 0,9184, b= 0,5447, c= 0,5145$

La comparaison des volumes d'espace occupés par une unité formulaire de TiO_2 dans les trois structures montre que la compacité diminue suivant la séquence rutile > brookite > anatase, cette dernière étant la moins compacte des trois. Ces dissemblances dans les paramètres de maille traduisent les différences de densité massique entre ces polymorphes ainsi qu'une variation de leurs structures électroniques.

Le rutile est la forme la plus utilisée dans les différents usages industriels et est la structure la plus commune et la plus étudiée. C'est la forme la plus dense de TiO_2 et peut exister à n'importe quelle température au-dessous de 1800°C , le point auquel le dioxyde de titane devient liquide. Les couches minces de TiO_2 avec les trois structures peuvent être synthétisées, bien que, généralement, seulement l'anatase et le rutile sont présents et pour lesquelles un grand nombre de travaux, aussi bien expérimentaux que théoriques, ont été menés.

I.2.2 Propriétés thermodynamiques

Du point de vue thermodynamique, le rutile est généralement la forme la plus stable du TiO_2 à toute température et pour des pressions pouvant atteindre 60 KBar. Il n'y a que de petites différences dans l'énergie libre de formation entre anatase, brookite et rutile (4-20 kJ/mol). Ce qui signifie que les polymorphes métastables sont presque aussi stables que le rutile dans les conditions normales de température et de pression [28]. Plusieurs travaux dans la littérature ont étudié l'effet de la taille des grains du matériau sur la stabilité des polymorphes [29]. Les résultats obtenus confirment que quand la taille des cristallites diminue suffisamment, l'énergie libre de formation du rutile devient plus grande que celle de l'anatase montrant que l'anatase devient la phase la plus stable. Cette différence dans l'énergie libre de formation s'explique par l'écart d'énergie de surface entre les deux variétés allotropiques. L'anatase présente une énergie de surface inférieure de 15% à celle du rutile, et devient donc, la forme la plus stable de TiO_2 lorsque les cristaux sont de taille nanométrique [30].

La stabilité de diverses phases de TiO_2 par a été aussi étudiée par diffraction des rayons X lors de réactions isochrones et isothermes [31]. Pour des dimensions de particules moins de 11 nm, c'est l'anatase qui est stable ; entre 11 et 35 nm, c'est la brookite qui est favorisée ; et pour des dimensions plus de 35 nm, les nanocristaux de TiO_2 sont sous forme de rutile. D'autre part, la taille critique de transition anatase-rutile déterminée dans cette étude est de 16 nm. La taille critique de transition de phase calculée à partir de données thermodynamiques est de 14 nm [32]. Les deux approches conduisent à des tailles critiques de transition très proches.

D'autre part, un autre facteur est considéré comme deuxième élément principal conditionnant la stabilisation des phases de TiO_2 , c'est l'état de surface des cristallites. Dans ce cas, une étude par modélisation a montré que la taille critique de la transition de phase anatase-rutile est fonction de l'état de surface des nanocristaux [33]. En effet, Lorsque l'anatase est déjà présente et si les cristallites sont recouvertes d'une couche d'eau adsorbée ou de groupements hydroxyles, la transition anatase-rutile se situe aux alentours de 15nm. Alors qu'en absence de cette couche d'hydratation, la valeur limite de la taille est ramenée à 9,5 nm. Une étude similaire

a montré l'influence des surfaces dans des conditions acides ou basiques sur la transition anatase/rutile. En jouant sur le pH du milieu réactionnel initial, on remarque que la phase anatase est stabilisée lorsque le milieu devient plus acide. La transition anatase/rutile a lieu pour une taille de 22,7 nm pour une surface acide contre 7 nm pour une surface basique [34]. Il est également possible d'augmenter la température de traitement, ce qui conduit à une déshydratation favorable à la transition de phase.

I.2.3 Propriétés optiques

Le TiO₂ est un matériau semi-conducteur avec une large bande interdite dont la valeur est de 3,0 eV, 3,2 eV et 3,4 eV, respectivement, pour le rutile, l'anatase et la brookite [35]. Quelle que soit sa structure, le TiO₂ absorbe donc dans l'ultraviolet. Ces différentes valeurs de gaps peuvent être modulées selon la taille du matériau par effet de confinement quantique. Plusieurs études dans la littérature ont estimé les propriétés optiques du TiO₂ en adoptant des transitions directe et indirecte de l'énergie du gap optique [36–39].

Parmi les trois phases cristallines du TiO₂, le rutile ayant l'indice de réfraction (n) le plus élevé (tableau I.2). De plus, le TiO₂ en poudre possède un coefficient de diffusion élevé de la lumière visible, 96 % de la lumière étant réfléchi, ce qui conduit à une couleur blanche intense pour les peintures et les colorants alimentaires ou pharmaceutiques.

Tableau I.2. Indices de réfraction des polymorphes de TiO₂, diamant et ZnO [40].

TiO ₂	Rutile	Anatase	Brookite	Diamant	ZnO
<i>n</i>	2,61-2,89	2,48-2,56	2,58-2,70	2,45	2,20

Il faut noter que la synthèse du dioxyde de titane engendre également de nombreux défauts cristallins. Ceci a été constaté lors de la préparation de ce matériau en couches minces par voie sol-gel [41]. Les défauts ont une grande influence sur le transport de charge parce qu'ils servent de pièges à électrons [42]. Parmi les défauts les plus couramment rencontrés, on peut citer : lacunes d'oxygène V_O, lacunes métalliques V_{Ti}, atomes interstitiels, électrons Ti³⁺ et trous O[·]. Ces défauts engendrent des niveaux énergétiques dans la bande interdite. Le TiO₂ présente principalement des lacunes en oxygène créant ainsi un niveau donneur dans la bande interdite et expliquant ainsi le fait qu'il est considéré comme un semi-conducteur de type n. Le matériau peut également être dopé par des métaux comme l'aluminium [43], par des métaux de transition comme le cobalt [44] ou par des ions non métalliques comme l'azote [45] pour la création de

niveaux énergétiques intermédiaires. En conséquence, le matériau est capable d'absorber la radiation du visible.

I.2.4 Propriétés électriques

Le TiO_2 et principalement dans ses formes cristallines anatase et rutile présente des propriétés électriques caractéristiques des semi-conducteurs classiques. Pour ces polymorphes, la conductivité électrique est modifiée pour des films minces sous stœchiométriques déficitaires en oxygène TiO_x ($1.75 < x < 2$). Elle se voit augmenter nettement avec la stœchiométrie, passant de 10^{-7} et $10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ à une conductivité de 1 et 10^2 S.cm^{-1} , respectivement pour les phases anatase et rutile [46, 47]. L'augmentation de la conductivité électrique peut être expliquée par la création de défauts tels que les lacunes d'oxygènes et les ions Ti^{3+} , qui génèrent un excès d'électrons dans le matériau, augmentant ainsi le nombre de porteurs. Le TiO_x ($x < 2$) est un semiconducteur de type n dont les lacunes d'oxygènes agissent comme des donneurs d'électrons [47].

La nature de la conduction dans un matériau peut être déterminée par l'évolution de la conductivité en fonction de la température. En effet, il est connu que la conductivité d'un métal diminue lorsque la température augmente tandis que le phénomène inverse se produit généralement dans les semi-conducteurs classiques. Le comportement de la résistivité en fonction de la température pour le rutile en couche mince n'est pas modifié par l'insertion de défauts et l'énergie d'activation est de l'ordre de 76 meV et de 60 meV après un recuit à 400°C et 450°C respectivement, valeurs proches de l'énergie d'ionisation déterminée dans le monocristal rutile réduit [48]. Dans les films anatase la conduction tend vers celle de type métallique quand la quantité de porteurs dépasse un certain niveau. Par contre, le rutile garde une conduction de type semi-conducteur même avec une grande concentration de porteurs. La structure et la composition du film influent sur les propriétés de conduction des films. Les différences de conductivité remarquées entre les deux matrices peuvent être interprétée par une mobilité des porteurs qui est plus élevée pour l'anatase ($\mu \sim 100 \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{S}^{-1}$) par rapport au rutile ($\mu \sim 0,3 \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{S}^{-1}$).

I.3 Applications de TiO_2

Le TiO_2 est employé dans plusieurs secteurs industriels. En plus du domaine traditionnel, dont il est utilisé principalement comme pigment blanc dans les peintures, on assiste également à un engouement pour son utilisation dans d'autres domaines émergents. Le développement surprenant de la recherche en nanosciences et en nanotechnologies ces deux dernières décennies a eu un impact majeur sur de nombreux aspects de la science des matériaux. Des propriétés chimiques et physiques nouvelles ont ainsi émergées avec la décroissance progressive de la taille

des matériaux, jusqu'à l'échelle nanométrique. Les trois principales variétés allotropiques de TiO_2 peuvent être synthétisées sous forme de nanoparticules, de nanotubes, de nanobâtonnets, de fil nanométriques, de films minces ou de structures nanoporeuses [49–51]. Ces structures ont été rendues accessibles par le développement d'outils de synthèse spécifiques et sont employées pour de nombreuses applications.

Les applications de TiO_2 peuvent être classées en quatre catégories relatives à ses propriétés optiques, photocatalytiques, d'hydrophilie et électrique [52]. La large gamme d'applications existantes ou potentielles du TiO_2 nanométrique englobe tout un ensemble de procédés faisant intervenir l'absorption ou la diffusion du rayonnement solaire dans le cas des pigments pour peinture, des dentifrices et de la protection solaire. Les phénomènes photo-induits interviennent surtout pour la photocatalyse, les détecteurs de gaz, le photochromisme, l'électrochromisme ou la conversion photovoltaïque. La non-toxicité du TiO_2 et sa biocompatibilité avec le corps humain font qu'il est utilisé comme biomatériau pour remplacer et renforcer mécaniquement les implants osseux [53]. Les couches minces de dioxyde de titane possèdent des propriétés favorables pour le guidage optique [54], notamment pour des utilisations dans la fabrication de cristaux photonique [55]. Le TiO_2 est également un bon candidat pour la fabrication des structures photoniques pour la lumière visible [56]. Dans ce qui suit, nous proposons de passer en revue certaines de ses applications les plus populaires à savoir : la photocatalyse, les cellules photovoltaïques de Grätzel, les couches antireflets et la super-hydrophilie photo-induite

I.3.1 TiO_2 et la photocatalyse

La photocatalyse est définie comme étant une photo-réaction sensibilisée reposant sur l'absorption d'une radiation lumineuse par le catalyseur, généralement un semiconducteur. Depuis la découverte du phénomène de photocatalyse par Fujishima et Honda en 1972 [57], le TiO_2 est resté le semiconducteur le plus utilisé en photocatalyse du fait de ses avantages considérables [58] : (i) stable, peu onéreux, non toxique, (ii) photocatalyseur le plus efficace, (iii) favorise la photodégradation d'une large gamme de polluants à température ambiante et (iv) l'utilisation d'additifs n'est pas nécessaire.

Il y'a d'autres semiconducteurs tels que ZnO , CdS et GaP , qui ont une activité photocatalytique supérieure à celle de TiO_2 , du fait qu'ils ont l'avantage d'absorber, par rapport au TiO_2 , une fraction plus importante du spectre solaire [59]. Malheureusement, certains d'entre eux sont dégradés pendant le processus photocatalytique. Instables en milieu aqueux, ces semiconducteurs sont sujets à la photocorrosion sous irradiation [60].

Le processus photocatalytique repose sur l'excitation de TiO_2 par un rayonnement lumineux de longueur d'onde ($\lambda < 387 \text{ nm}$), ce qui correspond à une énergie supérieure ou égale à la largeur de la bande interdite (3,2 eV) [61]. En présence d'eau contenant du dioxygène dissous et des composés organiques, plusieurs polluants organiques ont connus leur dégradation en CO_2 dans ces conditions [62]. La première étape de la photodégradation correspond à la génération des électrons et des trous dans les particules de TiO_2 . Des électrons dans la bande de valence du TiO_2 absorbent des photons, ayant une énergie supérieure au gap, ils passent dans la bande de conduction (e^-_{bc}), ce qui engendre une lacune électronique ou trou positif (h^+_{bv}) dans la bande de valence (figure I.2) [63] :

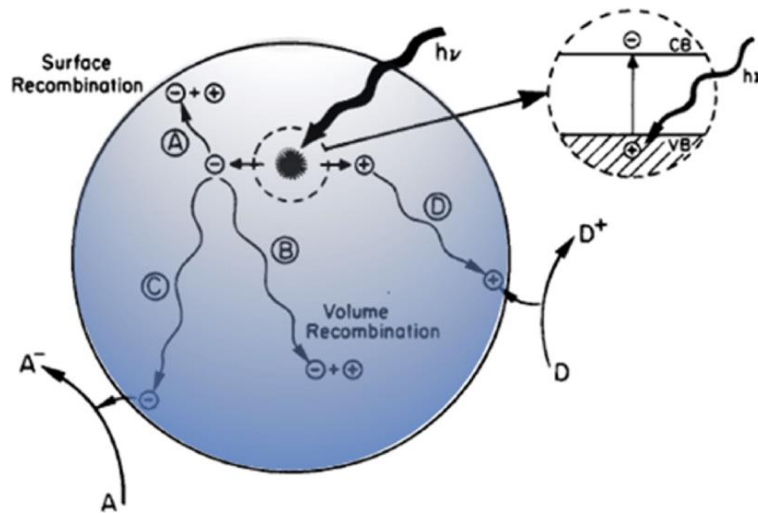


Figure I.2. Photoexcitation dans le solide suivi par le processus de désexcitation.

Les charges photo-excitées migrent vers la surface de TiO_2 et réagissent avec les espèces adsorbées. Les trous h^+ réagissent avec des donneurs d'électrons tels que l'eau, les anions OH^- et les polluants organiques (R) adsorbés à la surface du semi-conducteur en formant des radicaux hydroxyles OH° et des produits intermédiaires notés R° [64, 65]:



Dans le cas des nanoparticules, les électrons réagissent avec des accepteurs d'électrons, tel que le dioxygène pour former des radicaux superoxydes [66]. Cette réaction limite la recombinaison des charges :



Les deux types de radicaux ont un pouvoir oxydant très fort et peuvent décomposer les espèces chimiques à la surface du matériau. Il faut également considérer la réaction de recombinaison électron/trou dans le volume de la particule ou sur la surface :



La vitesse de formation des paires électron-trou sous l'impact des photons dépend de l'intensité de la lumière d'incidence et des propriétés optiques et physiques du photocatalyseur. La vitesse de diffusion des charges vers la surface des cristallites est déterminante pour la formation des radicaux et donc pour la vitesse de dégradation du polluant. La vitesse de diffusion des paires et leur taux de recombinaison dépendent de plusieurs facteurs, essentiellement structuraux : la composition allotropique [67], la cristallinité [68], la taille des cristallites [69], et le taux de dopage ionique [70]. Ces facteurs ont également une influence sur l'activité photocatalytique.

I.3.2 Cellules photovoltaïques de Grätzel

Les cellules photovoltaïques reposent sur le principe de l'effet photoélectrique, qui est la capacité pour un métal d'éjecter un électron après l'absorption d'un photon d'énergie suffisante. En effet la transformation de l'énergie solaire en énergie électrique est devenue une thématique de recherche florissante. Dans ce domaine, les cellules photovoltaïques développées par Grätzel [71] connues aussi comme "cellules sensibilisées avec colorant", présentent actuellement de fortes potentialités. Ces cellules photovoltaïques consistent en l'utilisation d'une photoanode recouverte d'un semiconducteur à base de dioxyde de titane nanocristallin (nc-TiO₂) et photosensibilisé par un colorant permettant l'absorption de la lumière solaire. Le principe général de fonctionnement d'une cellule à colorant est illustré sur la figure I.3. Après absorption de lumière, le colorant injecte à l'état excité (S*) un électron dans la bande de conduction du semiconducteur.

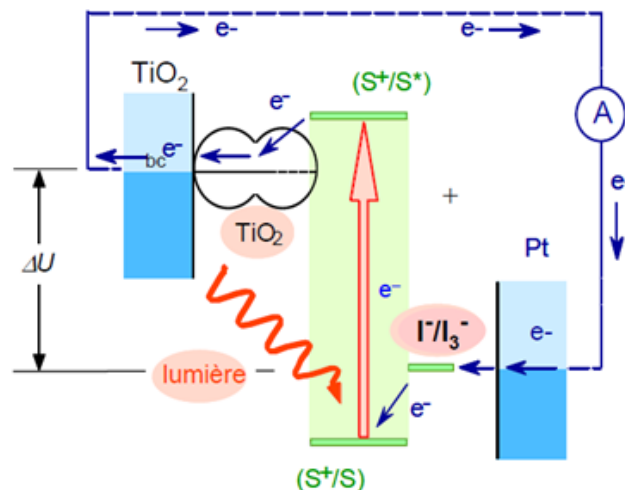


Figure 1.3. Schéma de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque de type Grätzel.

Ce cycle est donc bien régénératif, puisque aucune substance n'a été consommée ou produite durant le processus. Le fonctionnement de la cellule est comparable à la photosynthèse des végétaux dans la mesure où le rôle du colorant est similaire à celui de la chlorophylle. Les cellules solaires sensibilisées à colorant sont bien moins coûteuses à fabriquer que les cellules classiques à base de silicium et sont en outre efficaces dans le spectre infrarouge. Toutefois, leur taux de conversion pour l'instant est autour de 12 %, ce qui est deux fois inférieur au rendement des cellules photovoltaïques les plus performantes. Mais ce faible rendement est largement compensé par le gain en coût de production et la facilité d'utilisation.

L'un des principaux inconvénients des cellules solaires est la perte d'énergie par réflexion de la lumière à la surface d'un semiconducteur. La grande perte de lumière est due à la valeur élevée de l'indice de réfraction du matériau. L'obtention de propriétés antireflet est tout particulièrement recherchée dans le domaine de la conversion photovoltaïque, où la diminution de la réflexion se traduit par une augmentation de la quantité de lumière incidente convertie et donc à une augmentation du rendement de conversion. Etant donné l'importance des revêtements antireflets à base de TiO_2 pour des applications dans des domaines variés, notamment dans les cellules photovoltaïques [72], la section prochaine sera consacrée aux couches antireflets.

I.3.3 Couches antireflets

Dans le contexte actuel du fort développement des optiques plastiques (verres ophtalmiques, lentilles souples, etc...), de l'électronique flexible ou encore de l'optoélectronique, la synthèse de revêtements optiques sur substrat est un champ d'action en pleine ébullition.

Le principe d'une couche antireflet est basé sur le phénomène de réflexions lumineuses qui est un phénomène optique qui se produit lorsqu'un rayonnement lumineux rencontre lors de son déplacement un brusque changement d'indice de réfraction à l'interface entre deux milieux d'indices de réfraction n_1 et n_2 (figure I.4), comme le dioptre formé par une vitre avec l'air par exemple. Le rayonnement lumineux est alors réparti en deux composantes qui sont les composantes transmise (T) et réfléchi (R). Les coefficients en énergie de R et T en fonction de n_1 et n_2 sont donnés pour un faisceau à incidence normale à l'interface de deux milieux diélectriques, homogènes, isotropes et non absorbants.

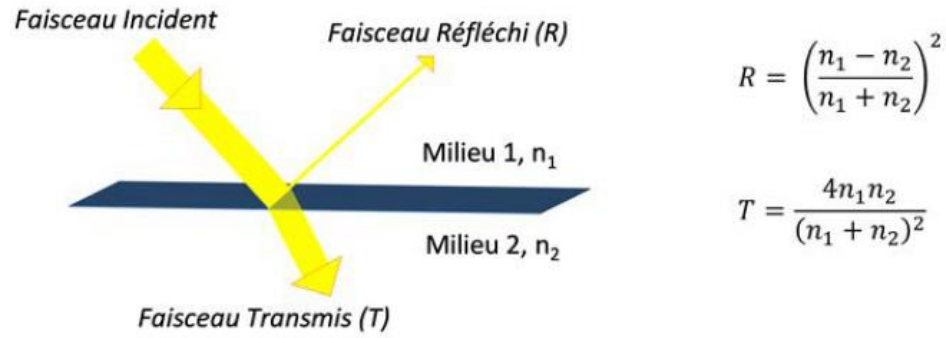


Figure I.4. Schéma représentant les phénomènes de réflexion (R) et transmission (T) d'un faisceau lumineux incident à l'interface entre deux milieux.

La connaissance des indices de réfraction des milieux permet de prévoir les directions des faisceaux réfléchis et transmis ainsi que leurs intensités grâce aux lois de Snell-Descartes et aux équations de Fresnel respectivement.

La première fabrication d'une couche antireflet a été rapportée par Fraunhofer en 1817, lorsqu'il observa que les réflexions à la surface d'une vitre soumise à un traitement dans une atmosphère concentrée en vapeurs d'acides sulfurique et nitrique était réduites [73]. Et dès 1896 des systèmes basés sur la gravure chimique du verre étaient proposés commercialement pour des objectifs de télescope [74]. Depuis, la compréhension du phénomène de réflexion a permis la mise en avant de différentes stratégies pour réaliser un revêtement antireflet sur substrat tels que l'utilisation d'une seule couche (monocouche) de matériau ou d'un empilement de couches homogènes d'indices de réfraction de plus en plus bas en allant du substrat vers l'air.

Concernant les applications, les antireflets les plus simples et donc les plus utilisés sont ceux n'utilisant qu'une seule couche. En effet, ils possèdent des propriétés optiques satisfaisantes pour bon nombre d'applications et cela pour un coût de production minimal. Le design de ces monocouches (épaisseur et indice de réfraction) se décide sur la base de calculs interférentiels. Par contre, les revêtements multicouches permettent la fabrication d'antireflets performants sur une large gamme de longueurs d'onde, ils sont aussi assez peu sensibles à l'angle d'incidence de la lumière [75].

Les synthèses de films minces générant des interférences destructives sont réalisables par le procédé sol gel. La chimie sol gel est à ce jour beaucoup plus développée et renseignée à propos de la fabrication d'antireflets à interférences destructives car elle y est intrinsèquement plus adaptée et aussi plus facile à mettre en œuvre. La grande adaptabilité de cette technique qui permet de jouer aisément sur les propriétés optiques des films en contrôlant leur composition ainsi que leur structure.

Les oxydes synthétisés par voie sol-gel pour revêtement antireflet se prêtent parfaitement à une utilisation pour des applications optiques et sont abondamment utilisés car ils ont l'avantage de présenter de bonnes propriétés optiques, une et une bonne transparence sur une large gamme spectrale. Le TiO_2 avec son haut indice de réfraction est parmi les matériaux sol gel les plus utilisés en raison de son faible absorption dans le visible et de sa bonne stabilité mécanique et chimique. Lors de mélanges avec des précurseurs d'oxydes d'indice plus faible tel que le dioxyde de silicium (SiO_2) connu sous le nom de silice, il est possible de moduler finement l'indice de réfraction du matériau final en fonction du ratio molaire $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ par exemple [76].

Dans la littérature, la synthèse par sol-gel de multicouches composées de TiO_2 et de SiO_2 pour faire des revêtements antireflets dans la totalité du domaine visible a été proposée [76, 77]. L'alternance des couches minces à haut et faible indices de réfraction permet les réflexions sélectives de certaines longueurs d'onde du visible par interférences constructives. C'est un système optique réfléchissant bidirectionnel composé d'un empilement de 4 couches minces déposé par dip-coating, réalisé en alternant des couches de silice mésoporeuse à faible indice de réfraction et des couches denses de dioxyde de titane à haut indice de réfraction. Respectivement, ces couches de TiO_2 et SiO_2 ont une épaisseur de 60 nm et 67 nm et un indice de réfraction à 700 nm de 2,10 et 1,35.

En conclusion, les couches minces de TiO_2 synthétisées par la méthode sol-gel sont bien adaptées pour l'application dans les photovoltaïques parce qu'ils sont versatiles et leur production est économique [78]. Les caractéristiques des couches minces de TiO_2 obtenues par trempage-retrait sont très favorables pour la performance des paramètres optiques tels que : la transmission, l'indice de réfraction, et l'épaisseur des films. L'aboutissement de la performance de ces paramètres optiques est d'une importance technologique fondamentale [79].

I.3.4 Super-hydrophilie photo-induite

L'hydrophilie est une caractéristique des matériaux présentant une affinité avec l'eau. En effet Les matériaux hydrophiles adsorbent facilement l'eau formant ainsi un film sur leur surface. Des composés hydrophiles possèdent également une forte énergie de surface et ont la possibilité de créer des liaisons hydrogène avec l'eau [80]. Dans le noir, le TiO_2 apparaît en tant que catalyseur hydrophobe. Par contre, dès qu'il est soumis à un rayonnement UV, l'angle entre la surface traitée et l'eau va diminuer jusqu'à devenir presque nul en constituant un film fin uniforme, on dit que le TiO_2 présente une super-hydrophilie photo-induite. Cet effet va notamment empêcher la formation de buée sur les vitrages et permettre à l'eau de s'écouler

régulièrement sur une surface, permettant une meilleure élimination des salissures. La figure I.5 illustre les mécanismes de super-hydrophilie photo-induite du TiO₂.

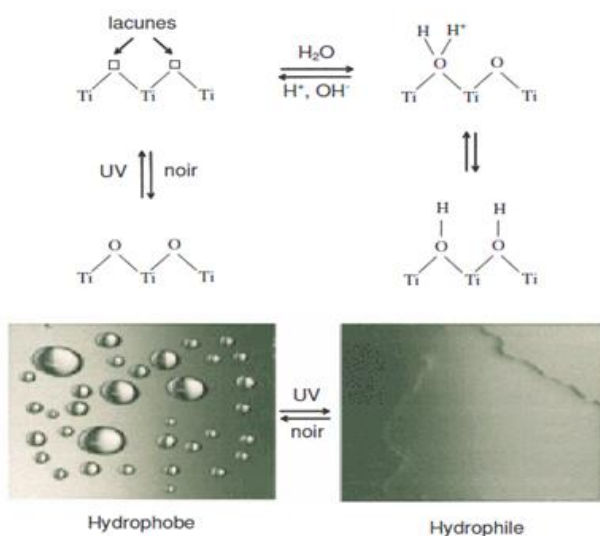


Figure I.5. Mécanismes de super-hydrophilie photo-induite du TiO₂ [80].

Bien que la super-hydrophilie photo-induite ait été intensivement étudiée par de nombreux chercheurs durant ces deux dernières décennies, précisément depuis les travaux précurseurs de Wang *et al.* [81, 82], les mécanismes mis en jeu demeurent moins bien compris que ceux de la photocatalyse. Dans un premier temps, la super-hydrophilie obtenue après irradiation UV a été attribué à l'élimination de la couche de contamination via un processus de décomposition photocatalytique. Cette hypothèse a cependant été remise en cause par Miyauchi *et al.* [83]. En effet leur étude sur l'activité photocatalytique et l'hydrophilie photoinduite des films de SrTiO₃, a permis de remarquer en particulier que sur ces films dont l'activité photocatalytique est aussi élevé que celle de TiO₂, aucune variation d'angle de contact n'est décelé après photo-irradiation UV. La super-hydrophilie des surfaces de TiO₂ serait finalement plus probablement liée à des modifications structurales de surface. Ainsi, au cours de la photo-irradiation UV, les électrons de la bande de valence sont excités et des paires électrons/trous sont donc photogénérées. Les électrons tendent à réduire les cations Ti⁴⁺ en Ti³⁺ (piégeage superficiel d'électrons), alors que les trous sont piégés dans le réseau des atomes d'oxygènes de la matrice TiO₂. Cette insertion de trous affaiblit les liaisons entre les atomes d'oxygènes et les atomes de titane associés, permettant ainsi la création de lacunes d'oxygène à la surface du TiO₂ [84]. Les lacunes d'oxygène sont ensuite capables de promouvoir une adsorption moléculaire ou dissociative de l'eau, produisant des groupements OH superficiels. La surface ainsi fonctionnalisée présente alors une grande affinité pour l'eau qui lui confère ses propriétés super-hydrophiles. Les corrélations entre l'activité photocatalytique et la super-hydrophilie photo-

induite prouvent que les deux propriétés sont influencées par de mêmes mécanismes, ce qui permet de les optimiser conjointement pour des applications autonettoyantes.

I.4 Conclusion

Ce premier chapitre a été consacré à des généralités sur le dioxyde de titane. Dans une première partie, afin de mieux comprendre ce matériau, nous avons fait une présentation de ses principales propriétés : structurales, thermodynamiques, optiques et électriques. Dans une deuxième partie, nous avons décrit ses applications les plus populaires tels que la photocatalyse, les cellules photovoltaïques de Grätzel, les revêtements antireflets et la super-hydrophilie photo-induite. Au-delà de ces applications, la recherche bibliographique a montré que le TiO_2 est aussi utilisé dans d'autres domaines incluant les peintures, les détecteurs de gaz, la pharmacie et la biocompatibilité.

les couches minces de TiO_2 ont représenté toujours un grand intérêt dans la fabrication de structures photoniques pour la lumière tels que les guides d'ondes optiques et les cristaux photonique. Ainsi, la fabrication de ces films a conduit au développement d'une série de méthodes de dépôt de plus en plus sophistiquées et contrôlables. Ces différentes techniques feront l'objet du chapitre suivant.

CHAPITRE II :
METHODES DE DEPOT DE COUCHES MINCES

CHAPITRE II :

METHODES DE DEPOT DE COUCHES MINCES

II.1 Introduction

De nos jours, tous les progrès technologiques et industriels dépendent fortement de l'avancement du domaine de la recherche en sciences des matériaux. Ceci reflète les développements récents en matière d'élaboration de matériaux nanostructurés. Actuellement, il existe plusieurs méthodes de préparation de ce type de matériaux particulièrement sous forme de couches minces que ce soit amorphes, polycristallines ou monocristallines [85].

Principalement, les technologies de dépôt de couches minces sont soit purement physiques, comme les méthodes d'évaporation, soit purement chimiques, comme les processus chimiques en phase gazeuse et liquide. Cependant, un grand nombre de processus basés sur des décharges lumineuses et des pulvérisations réactives combinent des réactions physiques et chimiques; ces processus qui se chevauchent peuvent être classés comme des méthodes physico-chimiques [86].

Dans ce chapitre nous allons présenter succinctement les méthodes de dépôts les plus populaires et dont la plupart ont été utilisées pour préparer des couches minces de TiO_2 . A cet effet, l'organigramme illustré par la figure II.1 résume les principales méthodes de déposition de matériaux en couches minces amorphes ou polycristallines.

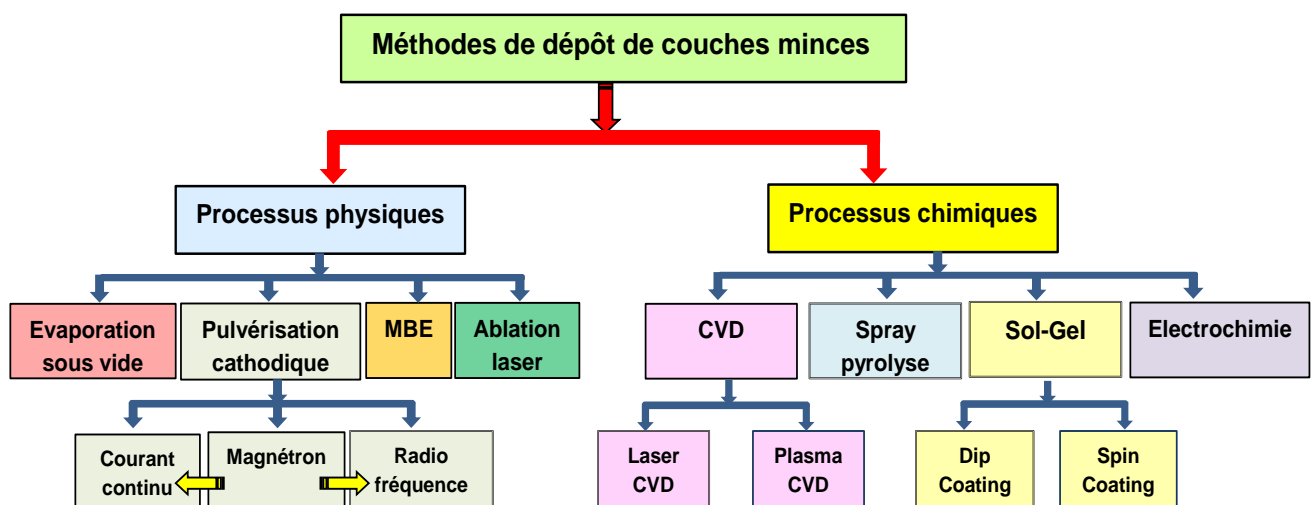


Figure II.1. Méthodes de dépôt de couches minces.

II.2 Méthodes d'élaboration de couches minces par procédé physique

Le dépôt par voie physique peut se réaliser sous vide ou dans un milieu plasma. Cette voie comprend plusieurs méthodes de dépôt dont on cite quelques-unes :

II.2.1 Dépôt physique en phase vapeur

Le dépôt physique en phase vapeur (Physical Vapor Deposition ; PVD) est un ensemble de méthodes de dépôt sous vide de films minces. C'est une technique de dépôt basée sur deux processus élémentaires : l'évaporation d'une source chauffée et la condensation à l'état solide de la matière évaporée sur le substrat. L'évaporation est effectuée sous un vide poussé (10^{-3} à 10^{-4} Pa) dans le but d'augmenter sa vitesse (figure II.2) [87]. Il existe une grande variété de méthodes d'évaporation plus ou moins complexes dont l'échauffement de la matière à déposer peut être généré par différents moyens : effet Joule, induction radio fréquence, arc électrique, canon à électrons avec ou sans plasma réactif ou faisceau laser. Dans ce qui suit, quelques-unes de ces méthodes seront brièvement décrites.

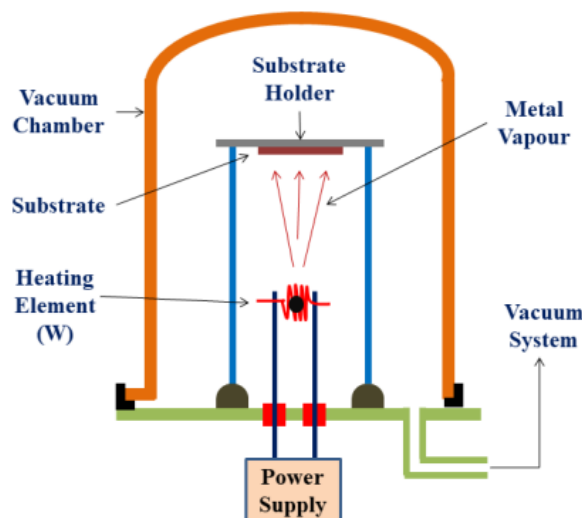


Figure II.2. Schéma de principe de l'évaporation sous vide [87].

II.2.1.1 Évaporation par effet Joule

L'évaporation thermique est l'une des techniques en phase vapeur la plus utilisée [88]. Ce type d'évaporation consiste à chauffer par effet Joule dans une chambre sous vide un matériau qui, vaporisé, va se déposer sur un substrat. Lorsque la température de liquéfaction est atteinte, la pression de vapeur du matériau peut transférer vers le substrat. Rappelons que la masse du matériau à déposer est contenue dans un creuset en tungstène ou en alumine. La vitesse de dépôt dépend de la température de la source, de la distance entre le creuset et le substrat mais aussi du coefficient de collage des espèces évaporées sur le substrat. Elle varie classiquement de 1 nanomètre par minute à 10 micromètres par minute. La méthode

d'évaporation par effet Joule a l'avantage d'être simple et facile à mettre en œuvre tout en permettant de grandes vitesses de dépôt. Cependant, elle n'offre généralement pas aux couches, une très bonne adhérence et il existe des problèmes de stœchiométrie pour les matériaux déposés à partir de source multiélément. Le problème réside dans la faible énergie des atomes évaporés lors de leur condensation sur le substrat. Des couches minces de TiO_2 déposées par cette méthode ont conduit à de bons résultats correspondant à la phase cristalline anatase [88].

II.2.1.2 Evaporation réactive

Le dépôt par évaporation réactive [89] est utilisé lorsque la rareté, la température de décomposition et/ou la pression de vapeur d'un composé ne permettent pas d'effectuer le dépôt par évaporation directe, d'une part, d'autre part pour pallier à la perte de l'élément le plus volatil surtout si celui-ci est un gaz. Afin de compenser cette perte, l'élément perdu est injecté sous forme de gaz réactif dans l'enceinte d'évaporation. La réaction de formation du composé à partir du matériau de la source et du gaz réactif peut se produire en trois endroits : (i) sur la source par l'évaporation du composé, (ii) en phase vapeur par la condensation du composé, et (iii) à la surface du dépôt en formation. La possibilité de réaliser un tel dépôt dépend de critères thermodynamiques tels que la stabilité du composé à la température du substrat et de critères cinétiques. En revanche, l'évaporation réactive activée a été développée pour permettre de remédier à ces inconvénients. Dans cette technique la phase vapeur est produite grâce à un faisceau d'électrons et la réactivité est accélérée par la présence d'un plasma réactif. D'autre part, la vitesse de dépôt du composé est souvent limitée par la cinétique de sa réaction de formation. L'effet attendu est l'activation de la phase vapeur, c'est-à-dire, l'accroissement de la réactivité de la vapeur et du gaz par création d'espèces actives, tels que des atomes ou molécules ionisés, des atomes ou molécules dans un état électronique excité, des molécules excitées en vibration et des atomes ou radicaux libres. En utilisant cette méthode Grodzicki *et al.* [89] ont réussi à élaborer des films TiO_2 très uniforme avec une structure nanocristalline de haute qualité.

II.2.1.3 Evaporation à canon à électrons

La technique du dépôt par évaporation à canon à électrons (Electron Beam Physical Vapor Deposition ; EBPVD) consiste à utiliser un canon d'électrons afin de chauffer un filament pour l'émission d'électron. Le faisceau d'électron est accéléré par le biais d'un potentiel de 5 à 10kV et focalisé sur le matériau à évaporer. Les électrons perdent presque toutes leurs énergies cinétiques en chaleur. La température du matériau évaporant peut s'élever par le bombardement des électrons au lieu de la chaleur de la résistance. La température du point de fusion de la cible pourrait atteindre 3000°C . A cette haute température, des taux d'évaporation

extrêmement élevés atteignent les points de fusion les plus élevés des matériaux. Cette méthode permet de déposer des métaux et diélectriques sur tous les types de substrats isolants ou conducteurs

Notons que les canons à électrons sont deux types, le chemin du faisceau d'électrons est une ligne droite dans les deux. D'autre part, la combinaison des champs électrostatique et magnétique est utilisée pour focaliser le faisceau d'électrons sur la cible. L'avantage de ce processus est qu'il offre un contrôle structural et morphologique des films, tandis que son inconvénient réside dans la dégradation du filament. Après une optimisation minutieuse, Duyar *et al.* [90] ont démontré qu'il est possible avec cette technique de préparer des films TiO_2 stœchiométriques reproductibles et de haute qualité à partir de Ti_3O_5 à un débit d'oxygène de 5 sccm avec des valeurs de vitesse de dépôt et de température du substrat de 0,2 nm/s et 200°C, respectivement..

II.2.2 Ablation laser pulsé

Le procédé de dépôt par ablation laser pulsé (Pulsed Laser Deposition ; PLD) est connu pour ces capacités d'élaboration de films de matériaux simples ou complexes de grandes qualités en termes de propriétés cristallographiques et physiques, difficiles à obtenir par d'autres techniques [91, 92]. Elle consiste à focaliser un faisceau laser sur un matériau dans le but de le vaporiser puis de condenser les particules ionisées sur un substrat chauffé ou non (figure II.3). Il est à noter que les particules ionisées ont une haute énergie cinétique (quelques dizaines d'électron volts). La source principale de l'énergie thermique est externe au système à vide et ne provoque pas d'effets secondaires de dégazage dus au rayonnement d'un filament chauffant porté à 2000°C ou plus à l'intérieure de l'enceinte. Le dépôt de couches minces de TiO_2 par PLD a l'avantage de pouvoir utiliser des pressions d'oxygène élevées et celui de réaliser des films cristallins de haute qualité avec une vitesse de croissance élevée même à basse température. La microstructure, la cristallinité, l'orientation et les propriétés optiques des couches de TiO_2 sont d'autant meilleures que la pression d'oxygène est importante.

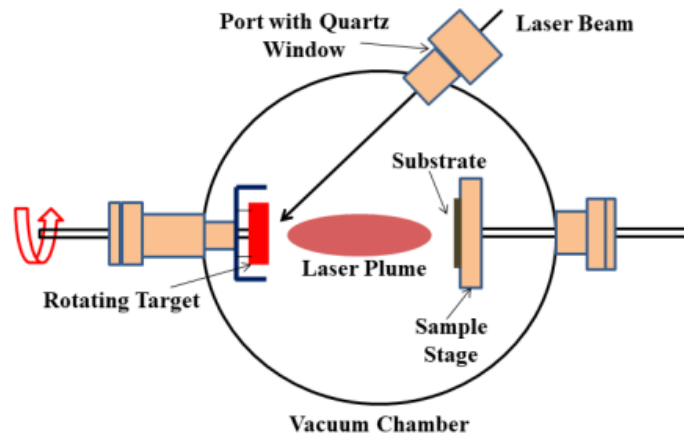


Figure II.3. Schéma de principe de l'ablation laser [87].

Ce processus est connu pour permettre le dépôt monocouche par monocouche atomique ce qui permet la réalisation de films cristallins de très faible rugosité. La simplicité et la flexibilité font de la PLD une méthode de dépôt très populaire dans le monde de la recherche et inégalée en ce qui concerne la qualité de certains films minces obtenus. Garapon *et al.* [91] ont élaboré des couches minces possédant une structure cristalline principalement anatase. Les potentialités des propriétés de guidage d'onde ont été évaluées en mesurant l'indice de réfraction et l'épaisseur par spectroscopie à m-lines. D'autre part, Lin *et al.* [92] ont trouvé que les films TiO_2 déposés sous atmosphère d'azote ont montré l'activité photocatalytique la plus élevée, tandis que par exposition à la lumière UV, les meilleurs résultats ont été obtenus pour les structures de TiO_2 déposées dans du méthane pur et sous atmosphère d'oxygène. L'ablation laser a toutefois des limitations dues au manque de fiabilité des lasers et de son coût onéreux. Un des plus gros inconvénients de l'ablation laser est la production de micro particules provoquées par les impacts trop énergétiques sur la cible.

II.2.3 Epitaxie par jet moléculaire

L'épitaxie par jets moléculaires (Molecular Beam Epitaxy ; MBE) [93] est une technique de croissance de cristaux orientée de couches minces sur un substrat monocristallin. Elle consiste à faire interagir des flux atomiques ou moléculaires dirigés vers un substrat généralement monocristallin porté à température adéquate relativement basse (400 à 900°C). C'est une méthode dite des trois températures particulièrement adaptée au dépôt des composés III.V du fait de leur évaporation non congruente. Elle permet de contrôler la vitesse de croissance et de faire des profils graduels de dopage; la vitesse est d'environ une monocouche par seconde. La rugosité obtenue peut être inférieure à 1 nm. A l'origine, le vide relativement poussé de la technique (10^{-10} Torr) entraînait souvent une déficience en oxygène dans les oxydes déposés. Depuis, cette technique est assistée par oxygène et aboutit à des résultats très intéressants. On lui confère de

nombreuses sources (à effusion thermique, à gaz, à bombardement électronique, à filament, électrochimique et ions). Cependant cette technique est très lente et très coûteuse et ne concerne que des dispositifs à très forte valeur ajoutée.

Murakam *et al.* [94] ont utilisé l'épitaxie par jets moléculaires pour fabriquer des films TiO_2 anatase sur des substrats de LaAlO_3 . Une absorption optique anisotrope a été clairement observée en raison du haut degré d'orientation des films. D'autre part, de nombreux autres matériaux de dispositifs sont aujourd'hui produits par épitaxie. C'est le cas notamment de certains composants électroniques tels que les diodes lasers, les transistors à forte mobilité d'électrons ou des cellules photovoltaïques.

II.2.4 Pulvérisation cathodique

La technique de pulvérisation cathodique (sputtering) est utilisée avec succès pour déposer des couches minces de TiO_2 [95, 96]. Le principe technique de cette méthode réside dans la création d'une décharge lumineuse entre deux électrodes. Cette décharge, réalisée au sein d'une atmosphère raréfiée, donc sous vide, permet la création d'un plasma composé de particules chargées (électrons, ions, photons) et d'atomes neutres. Le champ électrique engendré par la différence de potentiel, induit un mouvement des particules chargées positivement qui sont attirées par la cathode (cible) et entrent en collision avec elle. Ce bombardement provoque la pulvérisation d'atomes ou d'agrégats d'atomes de la cible qui vont se condenser sur le substrat (figure II.4).

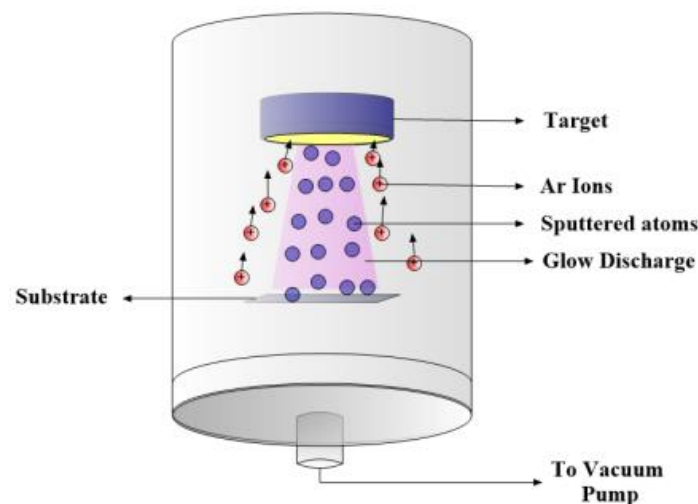


Figure II.4. Schéma du phénomène de pulvérisation [87].

Afin d'avoir une efficacité au niveau du taux de pulvérisation, le gaz plasmagène communément utilisé pour cette technologie est l'argon. Sa masse atomique, sa neutralité (couche de valence complète), ainsi que son coût en font le candidat idéal. D'autre part, cette

méthode présente plusieurs avantages, tels qu'une très bonne adhérence sur une variété de substrats à des températures relativement basses, une très bonne uniformité d'épaisseur, une densité élevée des films et une facilité relative de mise à l'échelle sur de grandes surfaces

Autour de ce dispositif de base peuvent se greffer d'autres fonctions qui permettent d'augmenter l'efficacité de la méthode de dépôt. On distingue en particulier le procédé triode qui inclue une source auxiliaire d'électrons et permet de travailler avec des pressions de gaz plus faibles (0,1 mTorr) ; le procédé magnétron, pour lequel des aimants permanents distribués autour de la chambre permettent de créer un confinement magnétique du plasma et par là même d'augmenter le rendement d'ionisation des électrons qui effectuent alors des trajectoires hélicoïdales ; et le procédé radiofréquence, pour lequel on applique une tension radiofréquence, qui permet de pulvériser des isolants contrairement aux procédés précédents. Le grand intérêt de la pulvérisation cathodique est sa capacité à synthétiser rapidement un grand nombre d'échantillons de caractéristiques variables.

Notons qu'Awitor *et al.* [95] ont utilisé la pulvérisation magnétron radio fréquence pour élaborer des couches minces de dioxyde de titane avec la structure anatase sur des substrats en verre afin d'étudier leurs activités photocatalytiques et bactéricides. Alors que Hadjoub *et al.* [96] ont fabriqué avec succès des couches minces de TiO_2 de très haute qualité optique possédant la structure anatase pour des applications en photonique.

II.3 Méthodes d'élaboration de couches minces par voie chimique

Le dépôt par voie chimique est basé sur une réaction chimique ou électrochimique localisée à la surface du substrat en faisant appel à l'énergie de dissociation des molécules. Cette voie utilise généralement les techniques qui dépendent des réactions en milieu liquide et en phase vapeur. Les méthodes de dépôt chimiques les plus utilisées sont brièvement présentées ci-dessous.

II.3.1 Dépôt chimique en phase vapeur

Le dépôt chimique en phase vapeur (Chemical Vapor Deposition ; CVD) est une technique de plus en plus utilisée pour l'élaboration des couches minces [97]. Le procédé consiste à faire réagir des réactifs gazeux (les précurseurs) transportés en phase vapeur sur ou au voisinage d'un substrat activée énergétiquement (figure II.5). Ce type de déposition fournit des matériaux solides, sous forme d'une couche mince, dont la (nano) structure peut être contrôlée de manière reproductible. Les autres produits de réaction doivent être gazeux afin d'être facilement éliminés du réacteur. La réaction nécessite un apport d'énergie pour activer la réaction chimique. Cet apport d'énergie influence l'adhérence du dépôt. En CVD

thermique, l'énergie est produite par activation thermique, en chauffant le substrat. Le précurseur est transporté jusqu'au substrat sous forme de vapeur, généralement par un gaz inerte dit gaz vecteur. La technique permet d'obtenir de films minces de métaux et composés métalliques et de céramiques oxydes et non oxydes sur des substrats variés. D'autre part, selon les valeurs de la pression de dépôt, on modifie la qualité des couches pour obtenir les propriétés physico-chimiques désirées.

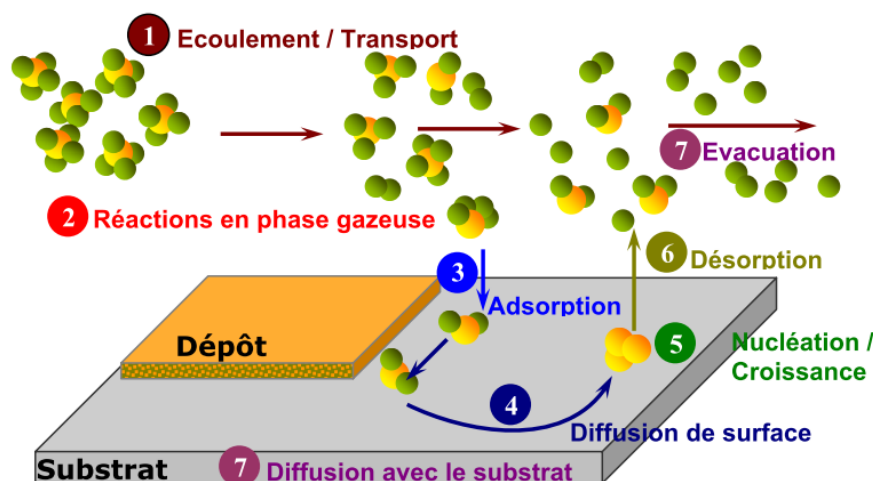


Figure II.5. Illustration des diverses étapes du procédé CVD.

Dans le processus de dépôt de TiO_2 , le titane et l'oxygène sont transportés sous forme gazeuse et réagissent entre eux, créant des nanostructures en TiO_2 . D'autres molécules de vapeur ou catalyseurs solides et liquides peuvent également être impliqués dans la réaction, ce qui affecte les propriétés de la nanostructure résultante [98].

Notons que la température du substrat, les conditions de pression (basse ou haute), l'assistance par plasma ou laser et l'utilisation de précurseurs organométalliques conduisent à plusieurs variantes du procédé CVD classique. Certaines de ces variantes sont décrites ci-dessous.

II.3.1.1 Dépôt chimique en phase vapeur thermique

Le dépôt chimique en phase vapeur thermique (Thermal Chemical Vapor Deposition ; TCVD) [99] est une méthode utilisée pour déposer un ou plusieurs matériaux isolants, conducteurs ou semi-conducteurs sur un substrat. Les précurseurs de dépôt sont fournis à une chambre à l'intérieur de laquelle il y a un substrat. Le substrat est soumis à une température élevée souhaitée, et les précurseurs réagissent pour déposer un matériau approprié sur le substrat. Plus de deux précurseurs de dépôt et un ou plusieurs gaz porteurs pourraient également être utilisés. C'est la température du substrat qui fournit l'énergie nécessaire à l'activation de la

réaction ainsi que la diffusion dans le substrat des atomes apportés à la surface. Cette température peut être obtenue par:

- Chauffage direct par passage d'un courant électrique dans le substrat
- Chauffage par induction haute fréquence: limite le choix du substrat puisque celui-ci doit être conducteur électrique et thermique.
- Chauffage par radiation thermique: peut s'appliquer aux substrats mauvais conducteurs électriques.

La CVD thermique a l'avantage de fabriquer des nanostructures de TiO_2 avec des morphologies contrôlables et une cristallinité élevée dans un processus économiquement viable et respectueux de l'environnement.

II.3.1.2 Dépôt chimique en phase vapeur à basse pression

Le dépôt chimique en phase vapeur à basse pression (Low Pressure Chemical Vapor Deposition ; LPCVD) est une technologie de dépôt qui utilise la chaleur pour initier une réaction d'un gaz précurseur sur le substrat afin de former le matériau en phase solide. Le dépôt est ainsi réalisé dans un four à des températures de l'ordre de 500 à 600 °C [100]. Pour ce type de dépôt les paramètres les plus importants sont la pression, la température et éventuellement le type de gaz dopant utilisé. La basse pression est utilisée pour diminuer les réactions indésirables en phase gazeuse et augmente également l'uniformité du dépôt. A noter que dans le processus de déposition par LPCVD, la pression de contrôle est en dessous de 0,1 Torr et que certains paramètres de dépôt influent directement sur la morphologie du matériau et affectent par conséquent ses propriétés électriques.

II.3.1.3 Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma

Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition ; PECVD) est un instrument puissant et flexible pour déposer des couches minces, des nanocomposites ou nanostructures. Cette technique est basée sur la création d'espèces ou d'éléments à déposer à basse température grâce à l'apport d'énergie sous forme électromagnétique induit par un champ haute-fréquence (source radiofréquence en général) [101]. Ce procédé permet les températures de dépôt les plus faibles (25-400 °C) autorisant alors l'utilisation de tout type de substrat et évitant ainsi toute réorganisation des dopants par exemple. De plus, les vitesses de dépôt atteintes sont supérieures à celles d'un procédé CVD classique. Cependant, pour améliorer la qualité du matériau des couches déposées, il est nécessaire de chauffer les substrats à quelques centaines de degrés. Les avantages de ce procédé sont la facilité d'obtenir un assez grand nombre d'éléments ou de composés chimiques, et la bonne qualité des couches. Cette technique est l'une des plus attrayantes pour une synthèse de couches

minces de TiO_2 à des températures de substrats basses et modérées avec un impact minimal. Par contre, en raison des températures très basses, l'élimination des produits de réaction parasites est difficile et les couches minces obtenues sont souvent contaminées par des gaz très réactifs issus de la réaction chimique. De plus, le bombardement du substrat par des particules énergétiques peut entraîner des défauts microstructuraux et de contraintes résiduelles qui peuvent être assez importantes.

II.3.1.4 Dépôt chimique en phase vapeur assisté par laser

Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par laser (Laser Assisted Chemical Vapor Deposition ; LACVD) a été développé en 1972 et parmi les premiers rapports de cette technique figuraient le dépôt de silicium par un laser infrarouge au CO_2 et le dépôt de carbone en utilisant le rayonnement visible d'un laser à argon ionisé [102]. Ce processus se déroule dans une chambre de réaction, qui contient des gaz précurseurs et le substrat. Le laser est utilisé pour chauffer localement le substrat, qui dissocie ensuite le précurseur de gaz et un film mince se dépose sur le substrat. Le taux de dépôt de LACVD dépend linéairement de la pression du gaz précurseur et de la densité de puissance du laser et diminue avec l'augmentation de la vitesse de balayage. Le taux de dépôt peut être ajusté par ces paramètres et est beaucoup plus élevé que dans les CVD conventionnels [103].

Un autre mode d'utilisation du laser (ou rayonnement électronique) consiste à activer des atomes ou des molécules de réactifs gazeux par leur absorption de la longueur d'onde spécifique de l'énergie photonique fournie. Les réactions chimiques en phase gazeuse qui en résultent sont très spécifiques, conduisant à des dépôts de film très purs. D'autre part, l'adaptation d'activation des propriétés spectrales avec les espèces réactives limite le choix des réactions et donc les dépôts de film qui peuvent être obtenus. Cette technique a été utilisée par Guo *et al.* [104] pour préparer des couches minces de TiO_2 sur des substrats de $\text{Pt/Ti/SiO}_2/\text{Si}$ et étudier les effets de la puissance du laser et de la pression totale sur leur microstructure.

Lorsque l'on compare la synthèse assistée par laser avec une méthode de croissance CVD conventionnelle, la principale différence est la chaleur localisée fournie sur le substrat. Cependant, cette méthode est encore à ses premiers stades de développement technologique, mais promet de nombreuses applications intéressantes et utiles à l'avenir.

II.3.1.5 Dépôt chimique en phase vapeur à source organométallique

Le dépôt chimique en phase vapeur à source organométallique (Metal Organic Chemical Vapor Deposition ; MOCVD) parfois appelé épitaxie en phase vapeur aux organométalliques (MOVPE), est une technique de débit beaucoup plus élevé par rapport à l'épitaxie par jets

moléculaires, et en tant que tel est l'outil de dépôt de production de choix pour la plupart des dispositifs semi-conducteurs composés [105]. Cette technique est presque identique aux autres types de CVD. Elle consiste à mettre un composé volatil du matériau à déposer en contact avec le substrat dans un niveau de vide très poussé et une très haute température. Le montage comprend une partie pour distribuer le gaz, un saturateur pour obtenir le matériau organométallique sous forme gazeuse et un bâti qui comprend l'arrivée du gaz et un porte-substrat pouvant se déplacer. De plus, l'échantillon peut être tourné à des vitesses aussi élevées que 1500 tr/min pour favoriser une uniformité et une qualité de film plus élevées. Le chauffage du substrat est contrôlé et un système de pompage assure l'évacuation des gaz résiduels. Elle est utilisée pour la synthèse de couches minces et des nanostructures. Bernardi *et al.* [106] ont rapporté la croissance par MOCVD des films minces de TiO_2 de bonne qualité, homogènes, adhérents, spéculaires et assez lisses. Les résultats obtenus ont montrés que les propriétés structurales des films dépendent fortement de la nature du substrat.

Il est à noter toutefois que les précurseurs composés organométalliques présentent une instabilité thermique leur permettant de se décomposer et de réagir à plus basse température. Cependant, des réactions parasites peuvent apparaître, entraînant l'introduction d'impuretés au sein de la couche, particulièrement la contamination en carbone. L'intérêt industriel pour cette technique est encore limité du fait du prix des précurseurs ainsi que de leur toxicité dans un bon nombre de cas.

En conclusion, la technique CVD et ses différentes variantes ont l'avantage d'être des méthodes relativement faciles à mettre en œuvre. Elles permettent de réaliser un dépôt à grande vitesse d'épaisseur uniforme possédant en plus une excellente adhérence avec un contrôle précis de la stœchiométrie, de la morphologie et de la structure cristalline. De plus, les films obtenus sont cristallisés sans avoir recours à un post-recuit, Cependant, ces techniques ont l'inconvénient de donner des films contaminés par les résidus des précurseurs et celui d'avoir une température de réaction souvent élevée. Le prix de certains précurseurs de pureté satisfaisante et généralement le substrat doit être chauffé.

II.3.2 Pulvérisation chimique réactive

La pulvérisation chimique réactive (spray pyrolyse ; SP) est une méthode qui consiste à vaporiser sur un substrat chauffé, une solution de précurseur contenant généralement des sels solubles d'atomes constituant le composé désiré (figure II.6). Elle permet de remédier aux problèmes rencontrés dans le procédé CVD [107]. De plus, le spray pyrolyse permet ainsi d'augmenter le champ d'application des techniques de dépôt chimique en phase gazeuse. Dans la pulvérisation chimique réactive, le matériau source n'est plus utilisé sous forme de vapeur,

mais en solution, sous forme d'un brouillard. Cet aérosol peut être transporté à une température voisine de la température ambiante jusqu'à proximité du substrat ou tout au moins jusqu'à la zone de réaction.

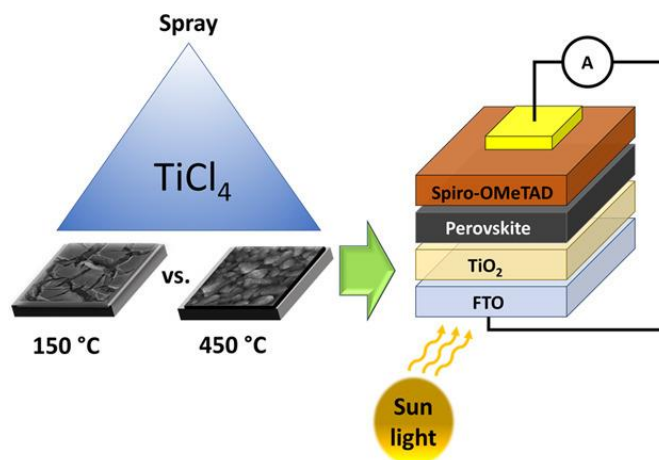


Figure II.6. Schéma du système de dépôt par spray pyrolyse [108].

Il y'a plusieurs dérivés de cette technique qui diffèrent surtout dans l'étape de formation de l'aérosol et dans le caractère de la réaction au substrat. La taille des particules formées et la morphologie du film produit dépendent fortement des paramètres de dépôt comme : la température du substrat, la composition et la concentration du précurseur, le flux du gaz et la distance entre la source de pulvérisation et le substrat. Comparé à d'autres méthodes de dépôt de films minces, la pyrolyse de spray a des mérites tels que : la simplicité, le faible cout, la reproductibilité et la possibilité de dépôt sur des grandes surfaces dans un temps relativement court [109]. Enfin, la pulvérisation chimique réactive a été employée pendant plusieurs décennies dans l'industrie du verre et dans la production des piles solaires.

II.3.3 Dépôt par bain chimique

Le dépôt par bain chimique (Chemical Bath Deposition ; CBD) [110] est une technique qui produit une structure solide en une seule immersion par le contrôle des cinétiques de formation du solide et ce sans changement des états d'oxydation des métaux. Les réactions chimiques mettant en jeu les précurseurs dissous (solution aqueuse) a généralement lieu à température modérée ($T < 100^{\circ}\text{C}$). La solution des précurseurs est portée à basse température (typiquement 90°C) pendant quelques heures. Généralement un agent complexant est employé pour limiter l'hydrolyse de l'ion métallique et pour donner une certaine stabilité au bain. C'est une technique simple et facile à réaliser et peut être employée pour des grandes surfaces. De plus, elle n'exige pas un équipement onéreux, uniquement des solutions et des composants montés sur des substrats. Elle offre une bonne reproductibilité, une maîtrise aisée de l'épaisseur déposée par le contrôle de la température du bain, du pH de la

solution chimique, ou encore de la concentration en précurseurs. L'inconvénient de cette méthode est lié à la protection de l'environnement, d'une part, et d'autre part des études ont montré que la composition de la solution et la température de croissance influent drastiquement sur la morphologie des nanostructures obtenues et que le dépôt de sulfures et oxydes est pénalisé par la présence régulière de groupes hydroxydes HO au sein des couches.

II.3.4 Electrodeposition

L'électrodeposition est considérée comme l'une des méthodes à faible coût pour la production de couches minces semi-conductrices. L'électrodeposition, également connue sous le nom de galvanoplastie, est la technique dans laquelle un matériau est déposé sur une surface conductrice à partir d'une solution contenant des espèces ioniques (figure II.7). Un courant électrique est établi, à travers une solution électrolytique contenant des ions du métal à déposer, entre une électrode métallique et le substrat. Le dépôt métallique résultant de ce courant électrique ne peut se réaliser que si une couche métallique adéquate appelée "couche germe" est présente à la surface du substrat. Le dépôt va seulement s'effectuer sur les parties du substrat recouvertes de cette couche métallique initiale. Les épaisseurs obtenues avec cette technique vont de quelques μm à plusieurs centaines de μm . La vitesse de dépôt et l'uniformité des dépôts dépendent de la densité du courant, la composition de l'électrolyte, l'agitation et la recirculation de l'électrolyte et du type de polarisation (continue, pulsée).

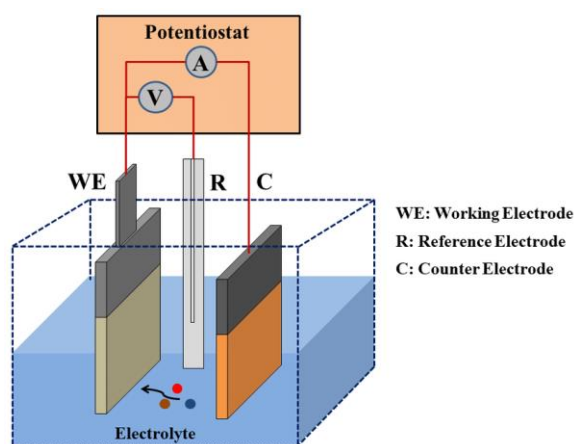


Figure II.7. Schéma de la technique d'électrodeposition [87].

La technique d'électrodeposition a été reconnue comme une méthode efficace pour la production de nanostructures de TiO_2 en raison de sa simplicité, de son procédé à basse température, de son taux de dépôt élevé et de sa compatibilité avec des substrats de grande surface tout en respectant l'environnement. En effet, des films minces nanocristallins TiO_2 ont été préparés avec succès par la méthode d'électrodeposition à partir d'une solution aqueuse alcaline contenant de l'oxalate de potassium et de titane et l'hydroxylamine [111]. La cellule

solaire à colorant construite à partir du film TiO_2 électrodéposé a atteint une efficacité de conversion lumière/électricité de 2,1% sous une seule illumination du soleil, indiquant son potentiel élevé comme photomatériau d'électrode pour les cellules solaires à pigment photosensible.

II.3.5 Procédé sol-gel

Dans le cadre de ce travail, nous avons élaboré nos couches minces par le procédé sol-gel. C'est une méthode chimique simple qui offre de nombreux avantages pour produire des matériaux de plus grandes homogénéité et pureté, à des températures inférieures à celles des méthodes conventionnelles qui sont très polluantes et demandent énormément d'énergie. Cette technique dite de "chimie douce" (température ambiante) fera l'objet d'une description détaillée dans le chapitre suivant.

II.4 Conclusion

Ce deuxième chapitre a été consacré aux différentes méthodes de dépôt de couches minces selon que le processus est essentiellement physique ou chimique. Nous avons constaté que la majorité de ces méthodes ont été utilisées pour synthétiser et élaborer des couches minces de TiO_2 . Cela nous a permis aussi d'appréhender certains inconvénients et avantages de chaque méthode de dépôt pour d'éventuelles utilisations futures. Dans le chapitre suivant, la voie sol-gel avec laquelle nous avons réalisés les dépôts sera décrite en détail. La procédure d'élaboration des sols et le protocole de dépôt ainsi que les équipements et les techniques utilisés pour la caractérisation des films TiO_2 seront également exposés.

CHAPITRE III :
PROTOCOLE DE SYNTHÈSE - DÉPÔT DE TiO₂ ET
TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION

CHAPITRE III :

PROTOCOLE DE SYNTHÈSE - DÉPÔT DE TiO_2 ET TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION

III.1 Introduction

Dans ce chapitre, la voie sol-gel utilisée pour l'élaboration de matériaux en couches minces sera présentée de manière détaillée. Le protocole de synthèse des sols et de dépôt des couches de TiO_2 seront décrits. Les différentes méthodes et les équipements utilisés pour les caractérisations des films obtenus seront également exposés. Ce qui nous a conduits à une organisation de ce chapitre en trois parties : Procédé sol-gel, élaborations des films de TiO_2 et techniques de caractérisation.

III.2 Procédé sol-gel

III.2.1 Introduction

Ces dernières décennies ont vu l'émergence d'une nouvelle voie de synthèse permettant d'obtenir des dépôts de couches uniformes de verre sans passer par la fusion. Cette nouvelle technique connue sous le nom de voie sol-gel qui correspond à l'abréviation Solution-Gélification. En effet, cette méthode présente un intérêt certain car elle permet non seulement de produire des matériaux de très grande pureté avec une grande homogénéité, mais aussi de contrôler précisément leurs morphologies.

Le sol qui correspond à une suspension de petites macromolécules de taille inférieure à 10 *nm* et le gel définit comme un solide amorphe formé par un réseau réticulé tridimensionnel, constituent deux formes de la matière connues depuis longtemps. Ils peuvent être rencontrés à l'état naturel comme les argiles ou l'encre, mais aussi de matériaux vivants comme le sérum ou le lait [112]. L'étude des gels est attribuée à Flory [113]. Alors que Thomas Graham est considéré comme le fondateur de la science des colloïdes en 1861 [114]. Cependant les sols les plus anciens sont ceux réalisés avec de l'or par Faraday [115]. Quant au procédé sol-gel, il a été connu depuis plus de 150 ans par un chimiste français J. J. Ebelmen [116] dont le verre de silice était la première synthèse.

De nos jours, les procédés de synthèse par la voie sol-gel désignent un nouveau type d'élaboration de matériaux en solution à partir de précurseurs moléculaires. Plus précisément, on

appelle procédé sol-gel, tout procédé qui permet d'élaborer un solide à partir d'une solution. Parmi les principaux facteurs qui contrôlent ce processus, nous pouvons citer : le taux d'humidité, la température, le pH de la solution, la nature du catalyseur et la concentration de la solution.

La méthode sol-gel permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes (figure III.1) sous différentes configurations : matériaux denses ou massifs, poudres, aérogels, fibres, composites, gels poreux ou membranes et, bien entendu, films ou couches minces.

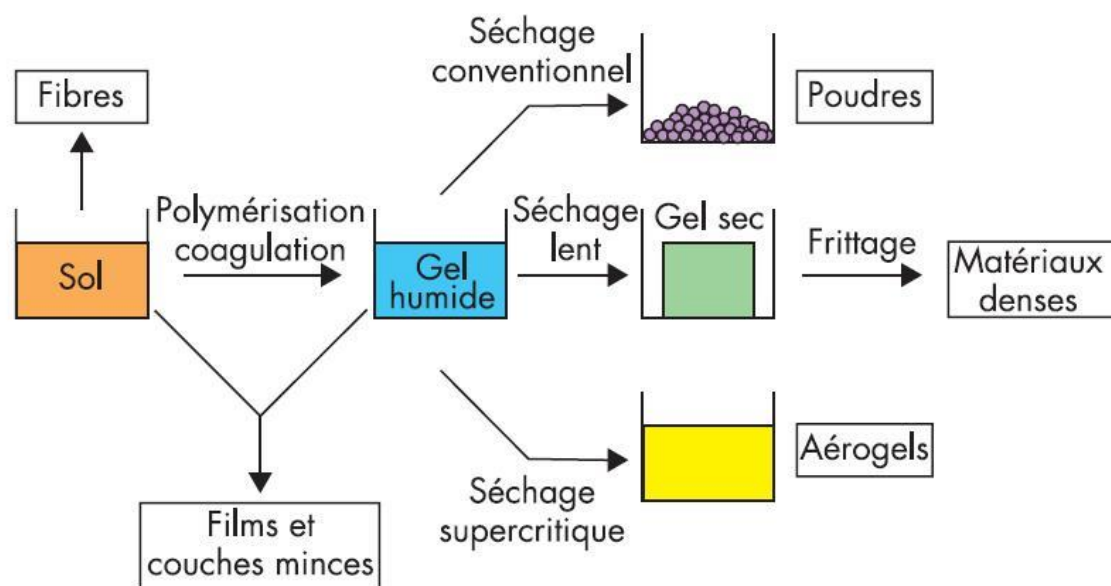


Figure III.1. Principales étapes de synthèse d'un matériau par voie sol-gel.

Le premier brevet à base du procédé sol-gel a été déposé en 1939 en Allemagne pour la réalisation de rétroviseurs d'automobiles commercialisés à partir de 1959 par la firme allemande Schott Glaswerke. Depuis, les progrès ont été très rapides et se sont poursuivis, ainsi les procédés sol-gel se sont étendus au domaine des céramiques, des hybrides organo-minéraux et même depuis peu aux biomatériaux [115]. Cette grande diversité et facilité de mise en forme des matériaux a rendu ce procédé très attractif dans différents domaines technologiques.

III.2.2 Etape physico-chimique

Le procédé sol-gel utilise un précurseur (organique ou inorganique) qui impose la nature du réseau chimique (silice, oxyde de zirconium, oxyde de titane, ...) et le type de réactions chimiques (hydrolyse, condensation...) mises en jeu lors de la gélification. Selon que le précurseur soit inorganique ou organométallique, on utilise l'une des méthodes de préparation des solutions décrite ci-dessous.

III.2.2.1 Solution à base d'un précurseur inorganique

Les précurseurs utilisés sont des sels métalliques tels que les acétates, les chlorures, les nitrates, en solution aqueuse et l'hydrolyse s'effectue alors par simple variation de pH qui peut être assuré par l'ajout d'un complexant. La condensation quant à elle conduisant à la précipitation, consiste à la réalisation d'édifices polymériques par liaisons oxo avec élimination de molécules d'eau dans cette situation. Notons cependant, que des solutions colloïdales et des gels stables peuvent être obtenus en gardant le pH constant [114].

Cette voie est peu coûteuse mais difficile à contrôler, c'est pour cela qu'elle est encore très peu utilisée. Toutefois, c'est la voie privilégiée pour obtenir de matériaux céramiques et est généralement utilisée dans les procédés industriels de fabrication des poudres.

III.2.2.2 Solution à base d'un précurseur organique

Les précurseurs organiques les plus utilisés sont les alcoxydes métalliques de formule générale $M(OR)_n$ où M désigne un métal, n est le nombre de plus proches voisins et R une chaîne alkyle de type $(C_n H_{2n+1})$ [117]. Ils peuvent être d'une très grande pureté et présenter une solubilité élevée dans une grande variété de solvants organiques. L'approche basée sur les alcoxydes fait l'objet de la plupart des travaux de recherches dans le monde. Ce grand intérêt est dû au fait que l'élaboration d'un solide à partir des précurseurs moléculaires permet de contrôler chimiquement chacune des étapes de la synthèse et donc de les orienter en fonction de l'objectif visé. De plus l'avantage des alcoxydes, est qu'un grand nombre d'entre eux est disponible commercialement, évitant les longues procédures de synthèse. Les alcoxydes présentent également quelques inconvénients comme leur prix qui reste relativement cher ainsi que leur réactivité vis à vis de l'humidité, ce qui demande de travailler dans la plupart des cas sous atmosphère contrôlée.

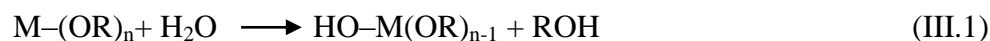
Lors de la synthèse d'oxydes métalliques, l'étape déterminante est l'étape initiale du processus caractérisé par des réactions d'hydrolyse et de condensation. Ces réactions dépendent de paramètres internes tels que la nature des atomes métalliques et des groupements alkyles, et la structure du précurseur et de facteurs externes à savoir le rapport eau/alcoxyde, la catalyse, le solvant et la température.

III.2.2.3 Réactions d'hydrolyse et de condensation

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

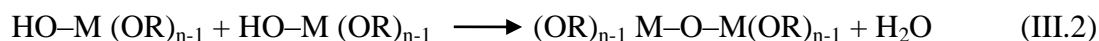
Hydrolyse :

Une étape d'initiation qui a pour but d'engendrer une fonction réactive et ce pour déclencher une attaque nucléophile de l'atome d'oxygène sur l'atome métallique. Selon un processus qui consiste à remplacer un groupement hydroxy ou un ligand hydroxyle (OH) par un groupement alcoxy (OR).

**Condensation :**

Une étape de propagation qui suit spontanément et conduit à la formation d'oxygènes pontants avec élimination d'une molécule d'eau ou d'alcool selon la réaction. Elle peut se réaliser de différentes manières :

L'oxolation : Cette réaction se produit entre deux alcoxydes partiellement hydrolysés. Elle consiste aussi à former un pont oxygène entre deux atomes métalliques mais s'accompagne, quant à elle, d'une déshydratation :



L'alcoxolation : Cette réaction se produit entre deux alcoxydes métalliques dont l'un seulement a été partiellement hydrolysé. Elle consiste à former un pont oxygène entre deux atomes métalliques tout en libérant une molécule d'alcool :



A la fin de l'opération de condensation, tous les atomes d'oxygène deviennent des ligands pontants et l'on forme un réseau d'oxyde. D'autre part, à partir de la cinétique des réactions hydrolyse – condensation, la catalyse acide ou basique modifie de façon sensible la morphologie des produits obtenus (poudres ou films). En milieu acide (pH faible), on favorise les réactions de condensation en bout de chaîne, et on forme des espèces peu ramifiées qui conduisent à des polymères linéaires, tandis qu'en milieu basique (pH fort) on favorise les réactions de condensation en milieu de chaîne et on forme des espèces très ramifiées qui conduisent à des particules colloïdales denses.

En outre, en ajustant les taux respectifs de complexation et d'hydrolyse, nous pouvons contrôler la taille des objets que l'on veut former et obtenir des clusters moléculaires ou de particules colloïdales. Par conséquent, le contrôle chimique des réactions de condensation permet d'optimiser la structure et la morphologie du matériau obtenu.

III.2.3 Paramètres mis en jeu dans le procédé sol-gel

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

III.2.3.1 La température

La température est le premier paramètre à considérer car il 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.

III.2.3.2 Le choix de l'alcoxyde et sa concentration

Le choix de l'alcoxyde se fait en fonction de la réactivité de ce dernier, et du type d'échantillon que l'on veut élaborer [118]. Quant à la concentration dans le sol, elle 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. La réactivité de l'alcoxyde de titane vis-à-vis de l'eau diminue dans le sens éthoxyde > isopropoxyde > butoxyde de titane. Pour la synthèse des couches minces de TiO_2 , il est donc plus pratique d'utiliser des alcoxydes avec une chaîne hydrocarbonée plus longue et branchée. Ceci va nous permettre de retarder la gélification et de garantir un bon dépôt de couches minces.

III.2.3.3 Le solvant

En général, les alcoxydes ne sont pas miscibles dans l'eau. Il est donc nécessaire de mélanger ces précurseurs, l'eau et éventuellement le catalyseur dans un solvant commun. Il est alors préférable d'utiliser comme solvant l'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 réaction [119]. Le sol de départ est donc généralement une solution alcoolique. Il est parfois indiqué d'utiliser un co-solvant permettant de mieux contrôler les réactions d'hydrolyse et de condensation. Le choix du solvant est également dicté par des impératifs du procédé : facilité de séchage, intégrité du matériau final et éventuellement, la non-toxicité.

III.2.3.4 Taux d'hydrolyse

La plupart des alcoxydes sont très réactifs vis-à-vis de l'hydrolyse. Pour cela, le contrôle de ce paramètre est très important dans les procédés sol-gel. On définit le taux d'hydrolyse (h) tel que $h = [H_2O]/[Ti(OR)_n]$. Ce rapport va réguler la cinétique de réaction d'hydrolyse ; il faut le choisir en fonction de l'alcoxyde et de son affinité pour l'eau, qui peut être déterminée par le modèle des charges partielles. Ce modèle a été développé par Livage *et al.* [120] et permet, de définir la charge électrique partielle de chaque atome d'une molécule. Il est alors possible de prédire les réactions et ainsi estimer cette réactivité. Souvent, seule une petite quantité d'eau est introduite dans le sol ; elle est ensuite régénérée lors de l'hydrolyse. Mais dans certains cas critiques, l'eau nécessaire à la réaction peut provenir uniquement de l'humidité ambiante lors du dépôt d'un film par exemple. Avec l'augmentation de la température, l'hydrolyse et la condensation sont accélérées. Il existe trois domaines pour le taux d'hydrolyse :

- $h < 1$: dans ce domaine, la gélification ne peut jamais apparaître tant que l'hydrolyse est parfaitement contrôlée, ce qui signifie qu'il n'y a pas d'excès d'eau localement.
- $1 < h < 4$: dans de telles conditions, une chaîne de polymères peut être obtenue.
- $h > 4$: des polymères, des gels et des précipités peuvent être obtenus quand un excès d'eau est ajouté à l'alcoxyde.

III.2.3.5 Nature des ligands et additifs

Il paraît que la nature des ligands influe sur les réactions sol-gel. La taille des ligands et la polarité de la liaison métal-ligand influe sur les processus chimiques. La charge partielle du métal diminue avec la longueur de la chaîne des alkyles, il s'en suit une baisse de réactivité de l'alcoxyde vis-à-vis de l'hydrolyse. L'augmentation de la taille des ligands ralentit non seulement la condensation en rendant l'accès au métal plus difficile à $Ti-OH$, mais aussi l'hydrolyse. La facilité d'hydrolyse décroît en générale quand la longueur de la chaîne alkyle (R) augmente [121]. La nature du ligand est aussi importante, on peut ralentir les réactions et éviter ainsi la précipitation rapide de l'oxyde en complexant le cation métallique par l'acétylacétone, par exemple, et ce avant l'initiation des réactions d'hydrolyse-condensation [122]. Pour effectuer un meilleur contrôle de l'évolution de la microstructure, il est préférable de séparer les étapes d'hydrolyse et de condensation en modifiant l'alcoxyde par complexation avec des agents de coordination tels que les carboxylates et les β -dicétonates. Ces agents s'hydrolysent plus lentement que les ligands d'alcoxyde.

III.2.3.6 Le pH du sol

Au vu des mécanismes mis en jeu lors de la gélification, il semble évident que le pH va jouer un rôle important dans l'évolution des réactions. 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 électropositif, privilégie la formation de liaison $M-O-M$ (condensation) [123].

Un pH fortement acide favorise l'hydrolyse par rapport à la condensation avec formation de petites particules inférieures à 1 nm. Ces particules vont s'agréger pour former des amas polymériques ramifiés. Ces amas vont continuer à s'agréger entre eux tout en augmentant la viscosité du milieu et conduire à un gel. En milieu neutre ou à pH basique, les réactions de condensation sont plus rapides que l'hydrolyse, favorisant l'accroissement des particules de plus en plus grosse au détriment des petites formant un sol stable. Le passage au gel se fait par modification du pH ou par changement des conditions ioniques du milieu. Avec un pH très basique, la dissolution des particules prend place par rupture des liens $M-O-M$ [124]. 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.

III.2.4 Les méthodes de dépôt de couches minces par voie sol-gel

Différentes techniques ont été développées pour le dépôt de couches minces par le procédé sol-gel. Le choix de la méthode dépend de la nature du substrat (verre, quartz, silicium, silice,...), de sa géométrie ainsi que des caractéristiques géométriques de la couche à préparer telle que l'épaisseur. Les deux méthodes présentées dans ce qui suit sont les plus souvent utilisées.

III.2.4.1 La centrifugation "spin-coating"

Il s'agit d'un dépôt par centrifugation. Cette méthode permet de réaliser des couches homogènes et extrêmement minces. Après avoir déposé un substrat dans le spin-coater et déposé dessus une petite quantité de la solution, celui-ci subit un mouvement de rotation, dont le but est d'avoir un étalement homogène de la solution. Le film ainsi formé s'amincit par écoulement centrifuge et évaporation. Trois paramètres sont contrôlés par cette méthode :

- La vitesse de rotation ;
- L'accélération ;
- Le temps de rotation.

Cette méthode consiste à déposer par centrifugation une solution déposée sur un substrat et permet de réaliser des couches homogènes et extrêmement minces. Nous pouvons distinguer quatre phases (figure III.2): la déposition, l'accélération, l'éjection de l'excès et l'évaporation. L'excès de liquide déposé sur le substrat s'écoule radialement vers l'extérieur, sous l'effet de la force centrifuge, durant la phase d'accélération. La phase de rotation uniforme permet l'éjection de l'excès du sol sous forme de gouttelettes et la diminution de l'épaisseur du film de façon uniforme. Enfin, durant l'étape de l'évaporation, le substrat tourne toujours à une vitesse constante et l'évaporation des solvants les plus volatils est dominante ce qui diminue l'épaisseur du film déposé.

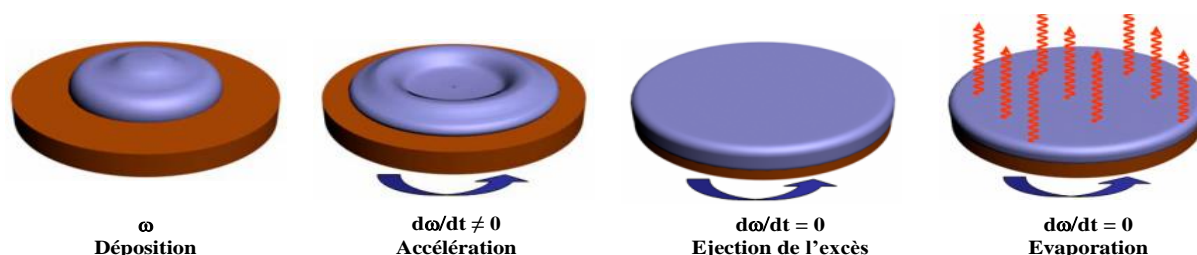


Figure III.2. Etapes de dépôt par centrifugation.

Notons que l'épaisseur de la couche dépend de la concentration, de la viscosité et de la diffusion à travers l'épaisseur du film couvrant le substrat. Le flux de liquide est gouverné par un équilibre entre la force centrifuge et la force résistante de viscosité. D'autre part, il a été décrit que la variation de l'épaisseur finale du film dépend des paramètres d'élaboration comme la vitesse angulaire, la viscosité et le taux d'évaporation du solvant [125].

III.2.4.2 Le trempage-retrait "dip-coating"

Le principe du trempage-retrait est illustré sur la figure III.3. Cette méthode consiste à immerger un substrat dans la solution ou le sol et à le retirer perpendiculairement à la surface du liquide dans des conditions très contrôlées et stables pour obtenir un film d'épaisseur régulière. L'épaisseur du film dépend de la quantité de matière entraînée lors du retrait substrat. Cette quantité dépend de la vitesse de retrait et de la viscosité de la solution. A la fin de l'écoulement, le substrat est recouvert d'un film uniforme et très poreux. C'est la méthode, que nous avons choisie dans le cadre de ce travail de recherche.

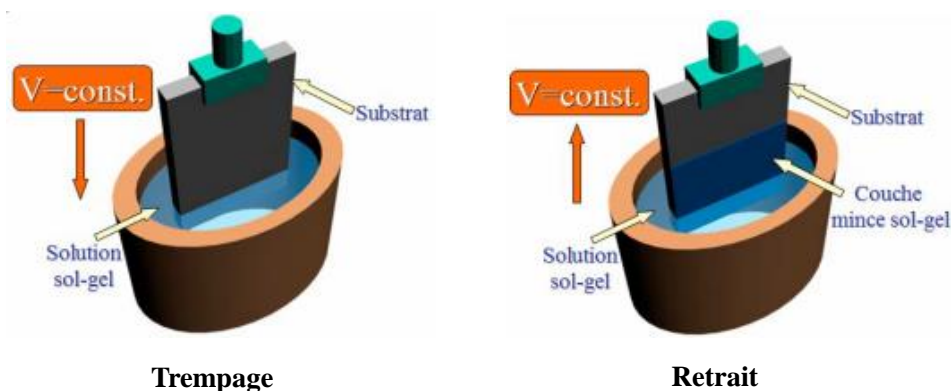


Figure III.3. Dépôt par trempage-tirage : le substrat est immergé dans la solution et remonté à vitesse constante.

La figure III.4 montre tous les phénomènes physico-chimiques qui se produisent simultanément lors de la remontée. Lors du retrait du substrat l'évaporation s'accompagne d'une augmentation de la concentration en amas polymériques dans le sol, ce qui conduit rapidement à leur agrégation. Il est difficile de déterminer précisément l'épaisseur du film final, tant les mécanismes d'évaporation et d'agrégation sont complexes dans ce cas. L'épaisseur du film entraîné, la vitesse d'évaporation et les forces en présence déterminent une échelle de temps pour le dépôt. Celui-ci est de l'ordre de quelques secondes, ce qui réduit considérablement le temps disponible pour l'agrégation, la gélification et le vieillissement par rapport à la formation d'un monolithe. Ces réactions sont donc plus ou moins simultanées, et les films minces sont ainsi généralement moins poreux que les monolithes.



Figure III.4. Schématisation de la couche déposée après trempage [126].

Dans le cas des couches minces, les réactions d'hydrolyse condensation sont initiées par la vapeur d'eau de l'atmosphère ambiante et les radicaux hydroxyles fixés à la surface du substrat. Une étape de séchage permet de libérer le solvant résiduel et gélifier la couche. Le traitement thermique permet de libérer les radicaux organiques et densifier la couche [127].

III.3 Elaboration des films de TiO_2

Dans cette partie, nous allons présenter notre méthode d'élaboration des différents sols ainsi que les paramètres utilisés pour le dépôt des couches minces de TiO_2 . La procédure expérimentale suivie est inspiré du schéma représenté sur la figure III.5. Elle comporte trois étapes principales : la préparation des sols, le dépôt des couches minces et le traitement thermique des échantillons.

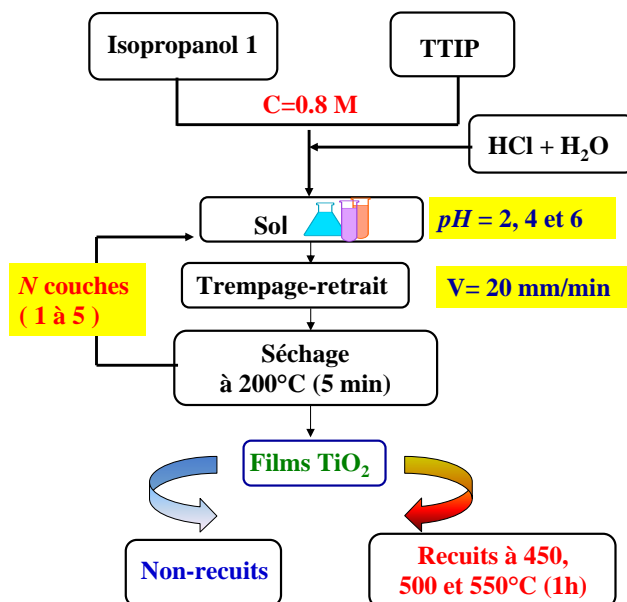


Figure III.5. Schéma de préparation de couches minces de TiO_2 .

III.3.1 Préparation des sols

Le précurseur utilisé dans la préparation des sols de TiO_2 est le tétraisopropoxyde de titane $\text{Ti}\{\text{OCH}(\text{CH}_3)_2\}_4$, en anglais "Titaniumtetraisopropoxyde" (TTIP : 97% Alfa Aesar). Les autres réactifs utilisés sont l'isopropanol 1 ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$, 100%, BioChem), l'acide chlorhydrique (HCl, 36%, Stinnes Chemicals-Deutschland) et l'eau distillée. Le TTIP est d'une manière générale le précurseur le plus utilisé pour le dépôt de TiO_2 par la méthode sol-gel. Dans les conditions normales, c'est un liquide incolore et sensible à l'humidité, il doit être manipulé sous atmosphère inerte. Idéalement, pour obtenir de très bonnes qualités de couches minces, la préparation des sols à partir de ce précurseur devrait être effectuée sous balayage d'azote. Néanmoins, dans le cadre de ce travail, la préparation des sols a été effectuée dans une atmosphère ambiante, mais acceptable, avec un taux d'humidité très réduit.

Pour un volume de 20 ml d'isopropanol 1, nous avons rajouté un volume de 4.90 ml de TTIP afin d'obtenir une concentration de 0,8 M. Cette valeur a été déduite à partir de la formule suivante :

$$V' = \frac{100 \times M \times V \times C}{d \times p} \quad (III.4)$$

Où :

$M = 284,23$ g/mol est la masse molaire du TTIP,

$C = 0,8$ mol/L est la concentration de la solution souhaitée,

$V = 20$ ml est le volume du solvant utilisé (isopropanol 1),

d est la densité et p est la pureté exprimé en pourcentage.

Nous donnons dans le tableau III.1 les caractéristiques des réactifs utilisés :

Tableau III.1. Caractéristiques des produits utilisés.

Réactifs	Masse molaire g/mol	Densité g/ cm ³	Pureté (%)
<i>TTIP</i>	284,23	0,955	97
<i>HCL</i>	36,46	1,18	36
<i>Isopropanol 1</i>	60,1	0,79	/

Lorsque la quantité du précurseur est déterminée, nous avons rajouté d'autres réactifs qui sont de l'eau distillée (0,5 ml) et une quantité d'acide chlorhydrique (HCl). Les quantités d'HCl rajoutées sont données dans le tableau III.2.

Tableau III.2. Quantité d'HCl rajoutée à la solution.

pH de la solution	Volume de HCl (ml)
$pH = 2$	0,50
$pH = 4$	0,19
$pH = 6$	0,04

Les sols préparés sont laissés au repos pendant un temps suffisant nécessaire à l'obtention d'une solution sol-gel présentant une viscosité sensiblement constante en fonction du temps (généralement de 24h à 72h) avant le dépôt par trempage-retrait.

III.3.2 Dépôt de couches minces de TiO_2

La nature et la qualité des substrats influent de manière directe sur la qualité des couches déposées. Dans ce travail, nous avons utilisé des substrats en verre. Le choix du verre comme substrat a été adopté en raison de son faible coût ainsi que de sa transparence qui s'adapte bien pour les caractérisations optiques des films dans le visible.

La préparation du substrat est une étape capitale. En effet, les couches minces que nous allons déposer sont nanométriques et la moindre poussière les rendrait vulnérables. Idéalement, toute la procédure de préparation devrait se dérouler en salle propre à température et humidité contrôlées. La préparation du substrat vise à assurer une adhésion adéquate et une bonne uniformité de la couche à déposer sur le substrat. Pour cela, la surface du substrat doit être intacte, très propre et exempte d'impuretés.

Les substrats sont nettoyés suivant les étapes suivantes :

- Nettoyage et rinçage à l'eau distillée dans un bain de savon ultrason pendant 5 min ;
- Nettoyage avec le méthanol pendant 10 min sous ultrason ;
- Nettoyage avec l'acétone pendant 10 min sous ultrason ;
- Séchage par un gaz neutre (azote air) ;
- Séchage dans une étuve à 200 °C pendant 10 min.

Le dip-coater utilisé est de marque "KSV Dip Coater" de l'industrie "Nima Instruments (figure III.6). Il est contrôlé par un ordinateur qui permet d'enregistrer la séquence de dépôt. La séquence utilisée pour le dépôt est :

Ligne 1 : {1 -22 60 60}

Ligne 2 : {1 5 20 5}.

Elle signifie :

La première ligne concerne le trempage. Le chiffre 1 représente le numéro de la séquence, (-22) est la profondeur d'immersion du substrat, (60) est la vitesse du trempage en mm/min et le dernier 60 est le temps d'immobilisation du substrat dans le sol en secondes.

La deuxième ligne est relative au retrait du substrat. Le chiffre 1 indique le numéro de la séquence, le premier 5 est la distance bas du substrat-surface libre du sol en mm, 20 est la vitesse de retrait en mm/min et le dernier 5 est le temps que doit rester le substrat au-dessus de la surface de la solution en seconde.



Figure III.6. Photographie du dispositif de trempage-retrait.

Dans un premier temps, nous avons élaborés à partir de chaque sol de pH = 2, pH = 4 et pH = 6 deux échantillons dont un de chaque a été recuit pendant une heure à une température de 500°C. Dans un second temps, à partir de ce premier travail, le pH optimal a été fixé à 6. Par la suite, nous avons préparé quatre échantillons dont trois ont subis un recuit pendant une heure à des températures de 450, 500 et 550°C, respectivement.

III.4 Techniques de caractérisation

Les différentes techniques de caractérisation utilisées dans le cadre de ce travail sont décrites ci-dessous :

III.4.1 Profilométrie à stylet

Les épaisseurs des couches minces de TiO_2 ont été déterminées par la mesure de relief d'une surface avec un profilomètre de type Alpha-step IQ surface profiler de la société KLA TENCOR (figure III.7). Il est doté d'une pointe très fine en diamant (de rayon 5 μm) qui lit l'altitude lorsqu'on la déplace le long de la surface. Les mouvements verticaux du stylet sont transmis par un système électromagnétique, mesurant ainsi la topographie de surface de l'échantillon. Les valeurs des épaisseurs sont des moyennes de 3 mesures. Nous avons réalisé le calcul sans tenir compte de l'effet de bord. Le système est contrôlé par une puissante plateforme informatique, offrant une variété d'options permettant une amélioration des capacités d'analyse et de stockage de données et ce au-delà du scan automatique en 2D et le tracé d'analyse. Le logiciel permet, en outre, de calculer différents paramètres parvenant à rendre compte de l'état de surface de l'échantillon comme par exemple la rugosité arithmétique (R_a).

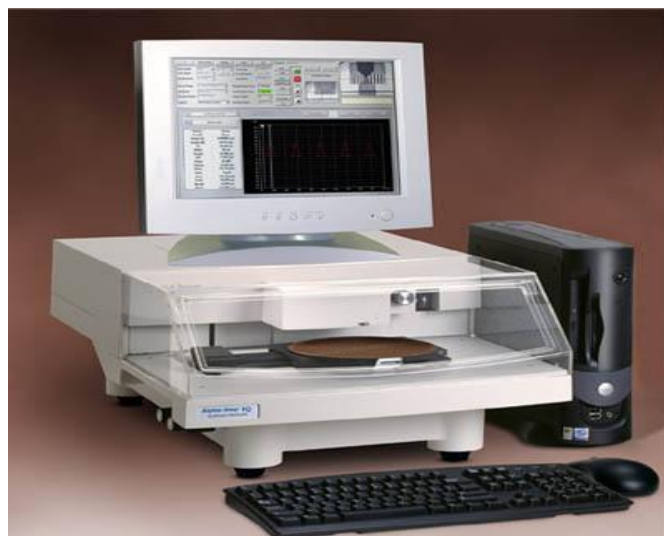


Figure III.7. Profilomètre de type Alpha-step IQ surface profiler (KLA TENCOR).

III.4.2 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une méthode de caractérisation qui permet d'obtenir des informations sur la structure cristalline des matériaux [128]. Elle permet notamment de connaître la qualité cristalline des matériaux et de remonter à d'autres informations telles que la nature des phases constitutives des matériaux, leurs paramètres de maille, leurs orientations préférentielles, leurs tailles de grains et leurs contraintes. Ces résultats sont obtenus en analysant les faisceaux diffractés par les atomes constituant le cristal lorsqu'il est soumis à un rayonnement monochromatique incident de longueur d'onde connue (figure III.8).

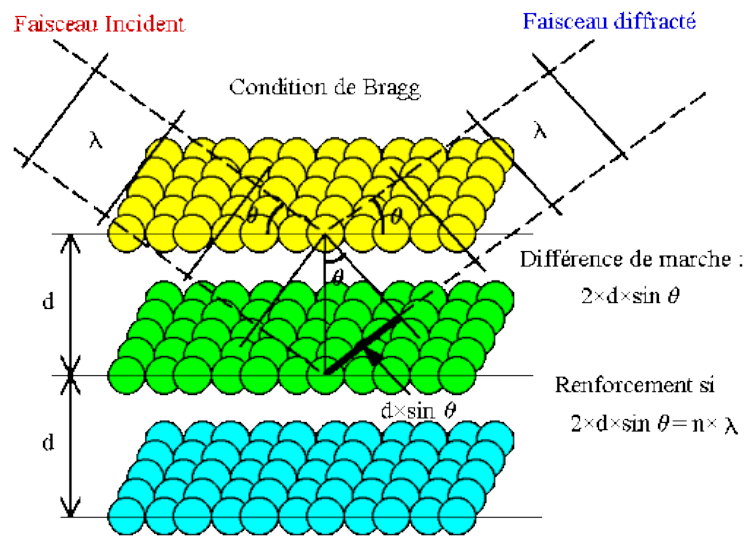


Figure III.8. Schéma de principe de la diffraction des rayons X.

Lors des mesures par le diffractomètre (figure III.9), l'échantillon est soumis à un faisceau de rayons X monochromatique produit par une anticathode de cuivre de longueur d'onde $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, bombardée par des électrons (émis par un filament de tungstène) accélérés sous une tension variant de 30 à 45 kV. Le diffractomètre est équipé de fentes à l'avant du porte échantillon tournant d'un mouvement uniforme autour d'un axe situé dans son plan (cercle goniométrique), permettant ainsi d'augmenter le nombre d'orientations possibles des plans réticulaires, de telle sorte à obtenir simultanément tous les faisceaux susceptibles de diffracter.

Le diffractomètre peut fonctionner suivant deux modes:

- Diffraction de rayons X classique $\theta/2\theta$ pour la caractérisation des poudres;
- Diffraction de rayons X en incidence rasante $\alpha/2\theta$, où α est l'angle (de l'ordre de 0,5) que forme le faisceau incident rasant avec la face avant de l'échantillon (technique adaptée à l'étude des couches minces).

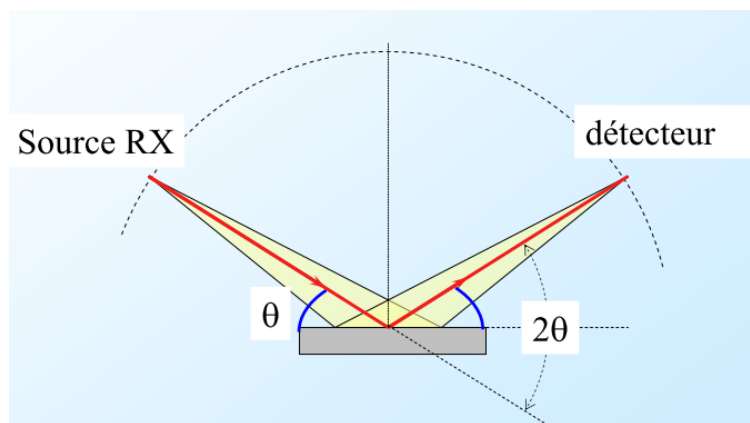


Figure III.9. Schéma de diffraction de rayons X classique $\theta/2\theta$.

Le diffractomètre est couplé à un micro-ordinateur ce qui permet le traitement des diffractogrammes. Un logiciel basé sur les fiches JCPDS faisant correspondre les distances inter réticulaires d_{hkl} aux angles 2θ enregistrés est utilisé. La connaissance du groupe d'espace du réseau couplée à la loi de Bragg permet de savoir à quel plan (hkl : les indices de Miller) correspond chaque pic

Le diffractomètre utilisé dans notre étude est un Panalytical X'Pert Pro en géométrie Bragg Brentano par réflexion (figure III.10) , où l'échantillon est fixe, mais le détecteur et la source en mouvement. Le diffractomètre est équipé d'un détecteur spatial X'celerator qui permet de couvrir une gamme d'environ 2 degrés avec une résolution de $0,017^\circ$ en 2θ . La radiation X utilisée est la raie $K\alpha$ d'une anticathode en cuivre ($\lambda \text{ Cu } K\alpha = 1,54056 \text{ \AA}$). Les conditions d'excitations sont les suivantes ; $U = 40 \text{ KV}$ et $I = 30 \text{ mA}$.



Figure III.10. Diffractomètre Panalytical X'Pert Pro de type Bragg-Brentano.

La taille moyenne des cristallites peut être obtenue par plusieurs méthodes. Dans tous les cas, on considère la valeur de la largeur à mi-hauteur du pic. Dans le cas de la méthode de

lumière. Le gain ou la perte d'énergie des photons inélastiques émis par rapport aux photons incidents est traduit sur les spectres Raman par un déplacement en fréquence. Les bandes Raman observées à un déplacement en fréquence donné correspond à l'écart en énergie entre les niveaux vibrationnels de la molécule analysée. On peut schématiser à l'extrême en disant que le faisceau laser va provoquer une forte augmentation de l'énergie dans les liaisons entre atomes et que pour éliminer cette énergie les liaisons vont réémettre des ondes dont la fréquence sera directement reliée à :

- La nature de la liaison chimique (simple, double, ionique,...) ;
- Le type de mouvement de la liaison (rotation, étirement,...) ;
- L'identification de phases ou de composés chimiques ;
- La mesure de la contrainte, l'état du dopage, la structure cristalline des semi-conducteurs.

Parmi les avantages de cette technique on cite : (i) les signatures vibrationnelles Raman sont donc complémentaires de celles observées en IR mais présentent l'avantage de ne pas être impactées par la présence d'eau (pas d'absorption et faible signal de diffusion de l'eau lors de l'illumination par une lumière visible). La spectroscopie Raman est donc adaptée à l'analyse in situ et aux mesures électrochimiques, (ii) de par des règles de sélection plus strictes qu'en IR (variation de la polarisabilité et non du moment dipolaire), les transitions sont moins nombreuses et les signatures chimiques d'autant plus claires et (iii) son association avec la microscopie confocale permet de plus d'établir une cartographie chimique avec une résolution latérale bien meilleure qu'en IR, de l'ordre de 300 nm avec les appareillages traditionnels (limitation par la diffraction).

Les spectres Raman de nos couches minces de TiO_2 ont été réalisés avec un spectrophotomètre Raman Horiba Jobin Yvon LabRAM HR 800 (figure III.12). Il est couplé à un laser He-Ne (632,8 nm) et un laser Ar* (488 ; 514,53 nm).



Figure III.12. Spectrophotomètre Raman Horiba Jobin Yvon LabRAM HR 800.

III.4.4 Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage est une technique traditionnellement utilisée dans l'analyse des surfaces [131]. Elle permet d'étudier la morphologie de la surface et la composition chimique de la plupart des matériaux solides. Cette technique a la particularité d'offrir une très grande profondeur de champ (plusieurs centaines de microns) et donne des vues qualitatives des surfaces d'une grande utilité.

Le fonctionnement du microscope est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon (figure III.13). Le microscope est essentiellement composé d'un canon à électrons et d'une colonne électronique dont la fonction est de produire une sonde électronique fine sur l'échantillon, d'une platine porte-objet permettant de déplacer l'échantillon dans les 3 directions et de détecteurs permettant de détecter et d'analyser les rayonnements émis par l'échantillon. En outre l'appareil doit nécessairement être équipé d'un système de pompes à vide. La microscopie électronique à balayage, dans le cas des couches minces, reste l'une des techniques d'études peu efficace en raison de la limite de sa résolution. Dans la majorité des cas, le MEB donne seulement des informations sur l'aspect statistique des agglomérats et permet de visualiser la surface des films.

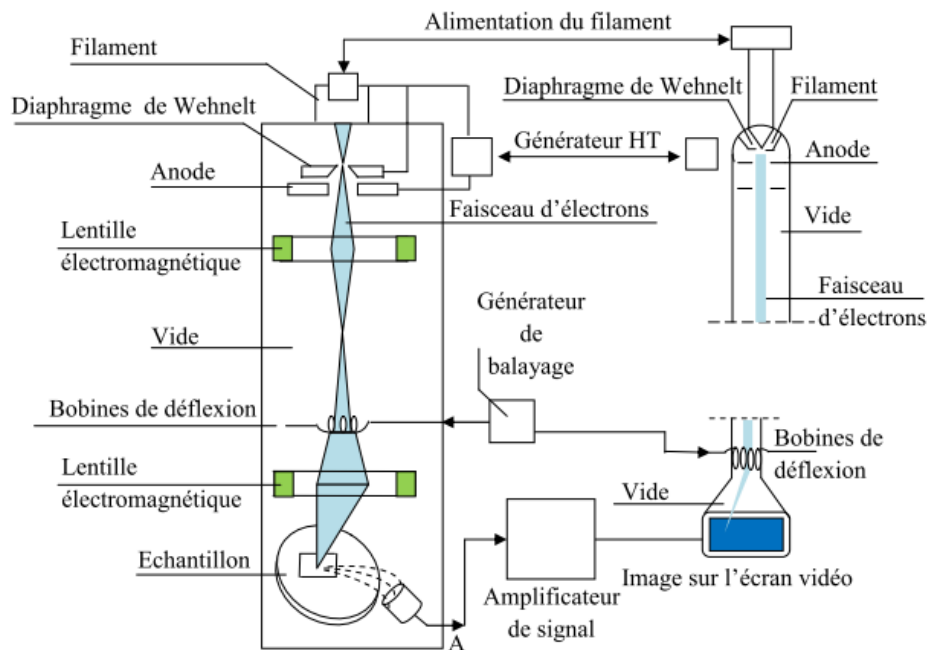


Figure III.13. Principe du microscope électronique à balayage.

Le microscope électronique à balayage utilisé dans le cadre de notre étude est le modèle Raith PIONEER fonctionnant avec une tension de 3KV (figure III.14).



Figure III.14. Microscope électronique à balayage haute résolution Raith PIONEER.

III.4.5 Microscopie à force atomique

La Microscopie à force atomique (AFM pour Atomic Force Microscopy en anglais), inventée en 1986 par Binnig *et al.* [132], permet en premier lieu l'analyse topographique tridimensionnelle des surfaces, avec une très haute résolution pouvant aller jusqu'à la résolution atomique. Cette technique est aussi capable de donner des informations sur les propriétés de surface : propriétés viscoélastiques, études tribologiques, mesure de forces d'adhésion, possibilité d'imager les composantes magnétiques ou électriques. Les études peuvent être réalisées sur tous types d'échantillons : métaux, polymères, molécules adsorbées, échantillons sous forme de pièces, de films, de fibres, de poudres, que ce soit à l'air, en atmosphère contrôlée ou en milieu liquide.

Le principe de l'AFM est de mesurer les différentes forces d'interaction entre une pointe idéalement atomique fixée à l'extrémité d'un bras de levier et les atomes de la surface d'un matériau (figure III.15). Elle balaye une pointe fine pour sonder la morphologie de surface au moyen d'un tripode piézo-électrique (déplacement rapide et précis suivant les directions x, y, z). Au lieu du courant tunnel, la grandeur caractéristique étudiée est la force d'interaction entre la pointe et l'échantillon (majoritairement force intra-atomique). L'AFM peut ainsi être utilisée pour observer tout type d'échantillons : conducteurs, non-conducteurs (polymères, entités biologique ...). La pointe AFM peut ainsi être à l'extrémité libre d'un cantilever (levier micro-usiné avec une faible constante de raideur). Une céramique piézoélectrique, solidaire du cantilever, permet ainsi d'appliquer de très faibles forces sur la pointe (10^{-9} N) (mode "contact") ou de le faire osciller (modes "non contact" et tapping). Durant l'acquisition de l'image, le

mouvement du cantilever est mesuré optiquement en détectant la déviation d'un faisceau laser se réfléchissant sur le dos du cantilever au moyen d'une cellule photoélectrique à cadrans (méthode la plus répandue). Le signal obtenu permet alors de détecter le mouvement du cantilever et de réguler sa force, sa hauteur, sa déflexion ou son oscillation afin de former une image.

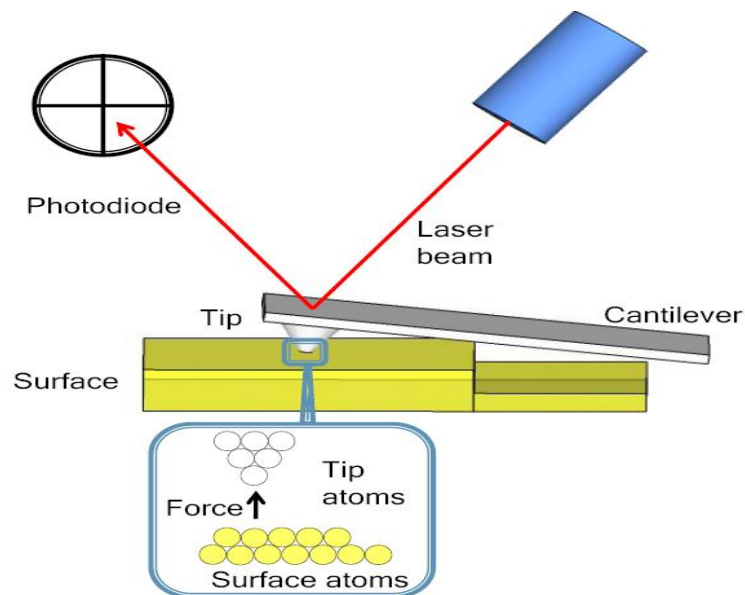


Figure III.15. Principe de la microscopie à force atomique.

Il existe trois principaux modes de fonctionnement pour l'AFM :

Mode "contact" ou mode répulsif

La pointe est à quelques angströms de la surface de l'échantillon ("contact"). Au cours du balayage de la surface, la variation des forces capillaires entre la pointe et la surface entraîne une déformation du cantilever détectée par la déviation du faisceau laser. Le système de régulation agit alors pour maintenir constante durant le balayage soit la force pointe-échantillon (généralement en conservant la déflexion du cantilever constante par déplacement suivant z), soit la distance pointe-échantillon (en ajustant la force). Le premier cas est le plus utilisé, la mesure est plus longue (régulation par un mouvement en z) mais elle permet un bon contrôle de la force exercée sur l'échantillon par la pointe. La deuxième solution est plus rapide mais le risque d'endommager la pointe ou l'échantillon est augmenté.

Ce mode, utilisable à l'air, sous vide et en milieu liquide, permet l'observation de surface avec une résolution atomique et moléculaire. A l'air, une couche fine et homogène d'eau adsorbée à la surface peut perturber la mesure par l'intervention de forces capillaires dont l'intensité dépend de la distance entre la pointe et l'échantillon. Comme la pointe est très proche de la surface, elle a plus de risque d'être endommagée par l'échantillon et inversement. Par

exemple, dans le cas de matériaux mous, la pointe subit des forces de cisaillement latéral qui perturbent fortement la mesure.

Mode "non contact" ou mode résonant

Au moyen d'un élément piézoélectrique, le cantilever vibre à une à une fréquence proche de sa fréquence de résonance (50-500KHz) avec une petite amplitude (< 1 nm). La pointe ne touche jamais la surface (distance 5 à 10 nm) et est sensible aux forces attractives à longues distances du type Van der Waals. Le gradient de ces forces modifie la constante de raideur du cantilever et décale donc sa réponse en fréquence (différemment en fonction de la hauteur de la pointe). La régulation agit alors sur le cristal piézoélectrique (distance pointe-échantillon) pour maintenir la fréquence de résonance ou l'amplitude des oscillations constante. La résolution latérale dépend généralement de la distance entre la pointe et l'échantillon. Les forces étudiées étant faibles et la pointe étant relativement éloignée de la surface, les mesures sont plus délicates, la résolution est moins bonne, mais la pointe subit moins de dommages comparés aux autres modes. La fine couche d'eau adsorbée sur la surface à l'air pose un véritable problème pour ce mode : le mode contact pénètre cette couche pour sonder la surface sous-jacente, tandis que le mode non contact » observe la surface de cette couche liquide. C'est pourquoi il est préférable d'utiliser ce mode sous vide. Le mode "non contact" est ainsi plutôt utile pour l'étude des forces d'interaction pointe-surface (nature et distribution) que pour l'étude topographique haute résolution.

Mode "contact intermittent" ou mode tapping

Le cantilever oscille également à une fréquence proche de sa fréquence de résonance, mais avec une plus grande amplitude que le mode précédent (5 - 25 nm), si bien que la pointe touche la surface lorsque le cantilever est à son maximum d'élongation. Le système de déflexion du laser permet de mesurer l'amplitude RMS (Root Mean Square) des oscillations du cantilever modifiée par les forces d'interactions entre la pointe et la surface. Le système d'asservissement agit alors sur le piézoélectrique (z) (distance pointe-échantillon) pour maintenir cette amplitude constante. Ce mode constitue une synthèse entre les modes "contact" et "non contact" en éliminant leurs inconvénients (respectivement, risque d'endommager la pointe ou l'échantillon et perturbation de la mesure par les forces latérales de cisaillement, résolution altérée par un éloignement de la pointe de la surface). Il permet d'obtenir des résolutions aussi bonnes qu'en mode contact, une très bonne qualité d'image et réduit les risques d'endommagement de la surface de l'échantillon. Chaque mode de fonctionnement dispose d'une pointe adaptée.

Dans le cadre du présent travail, nous avons utilisé un microscope à force atomique de marque Nanosurf easyScan 2 en mode contact à température ambiante (figure III.16). Nous

avons aussi utilisé le logiciel de traitement d'image Gwyddion [133] pour le calcul de la rugosité quadratique moyenne (R_{rms}) des couches minces déposées.



Figure III.16. Nanosurf easyScan 2 AFM.

III.4.6 Spectrophotométrie UV-Visible

La transparence des couches étudiées est un paramètre important pour certaines applications visées. Il est ainsi nécessaire de connaître l'influence des conditions expérimentales sur la transmittance des dépôts dans le domaine spectral visible. La spectrophotométrie offre cette possibilité et permet d'atteindre d'autres caractéristiques telles que l'épaisseur, la dispersion des indices optiques ainsi que le gap optique des films déposés [134]. La figure III.17 illustre la configuration d'un spectrophotomètre monofaisceau.

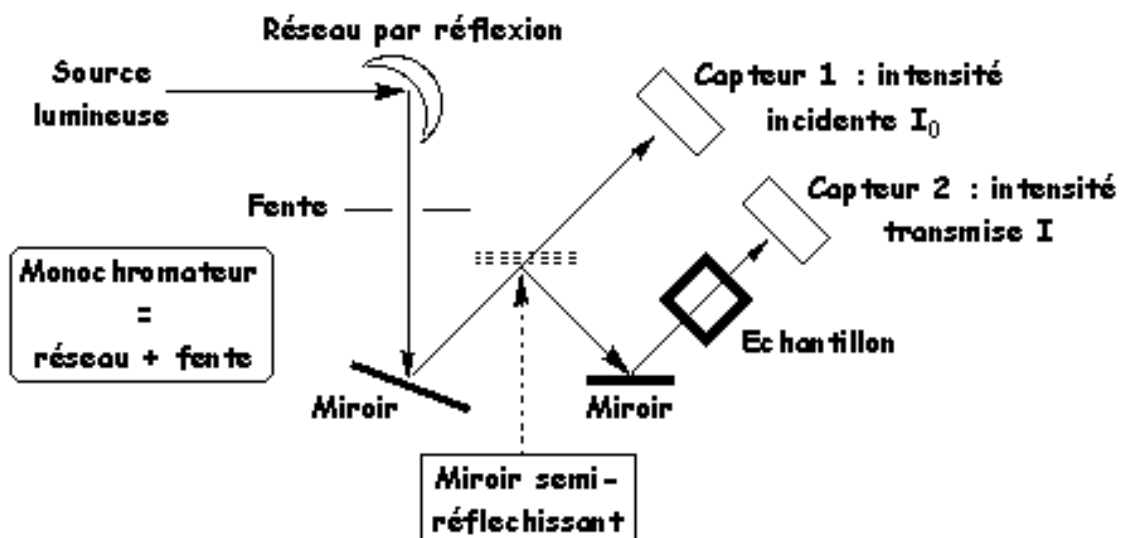


Figure III.17. Schéma simplifié d'un spectrophotomètre.

L'évolution de la transmittance de couches minces déposées sur verre est obtenue selon la méthodologie suivante :

- Détermination de la ligne de base. Les supports sont vides.
- Détermination de l'évolution de la transmittance du substrat. Une lame de verre est placée sur le support échantillon.
- Détermination de l'évolution de la transmittance du substrat avec film. Une lame de verre revêtue est placée sur le support échantillon.
- Obtention de l'évolution de la transmittance du film.

Pour étudier les propriétés optiques de nos encochures, nous avons réalisé les mesures à l'aide d'un spectrophotomètre Safas UVmc² UV-visible utilisable dans la gamme 300-1000 nm (figure III.18).



Figure III.18. Spectrophotomètre Safas UVmc².

III.3.7 Spectroscopie des lignes modales

La spectroscopie des lignes modales (m-lines spectroscopy : MLS) permet de caractériser tout film transparent d'indice supérieur à celui du substrat dont l'épaisseur et la qualité optique sont suffisantes pour favoriser le confinement et le guidage optique. C'est une méthode d'analyse optique qui permet de mettre en évidence les différents modes guidés et, par conséquent, de déterminer les différents paramètres optogéométriques, à savoir l'indice de réfraction et l'épaisseur du guide. La figure III.19 illustre le confinement de l'onde optique dans le guide par réflexion successive entre superstrat et substrat. Le confinement de l'onde optique s'effectue par des réflexions totales successives sur les deux interfaces guide-substrat et guide-superstrat, et la propagation est assurée par un phénomène de résonance dû aux interférences qui se produisent à l'intérieur du guide entre deux ondes dont l'une subit deux réflexions totales successives. Pour que la lumière ne s'autodétruisse pas à l'intérieur du guide, il faut qu'elle subisse des interférences constructives. Pour cela, il faut que le déphasage total après deux réflexions successives soit un multiple de 2π

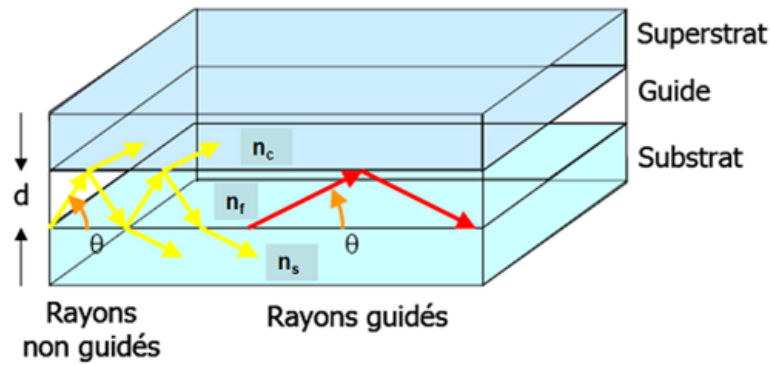


Figure III.19. Schéma d'un guide plan à saut d'indice.

Le principe de la MLS consiste à exciter les modes du guide à caractériser par l'intermédiaire d'un prisme de couplage placé à proximité de la surface du guide. Le montage présenté schématiquement sur la figure (III.20) consiste à coupler un faisceau laser (par exemple He-Ne à 632,8 nm) dans un guide au moyen d'un prisme d'indice de réfraction supérieur à l'indice du guide pour qu'il y ait réflexion totale.

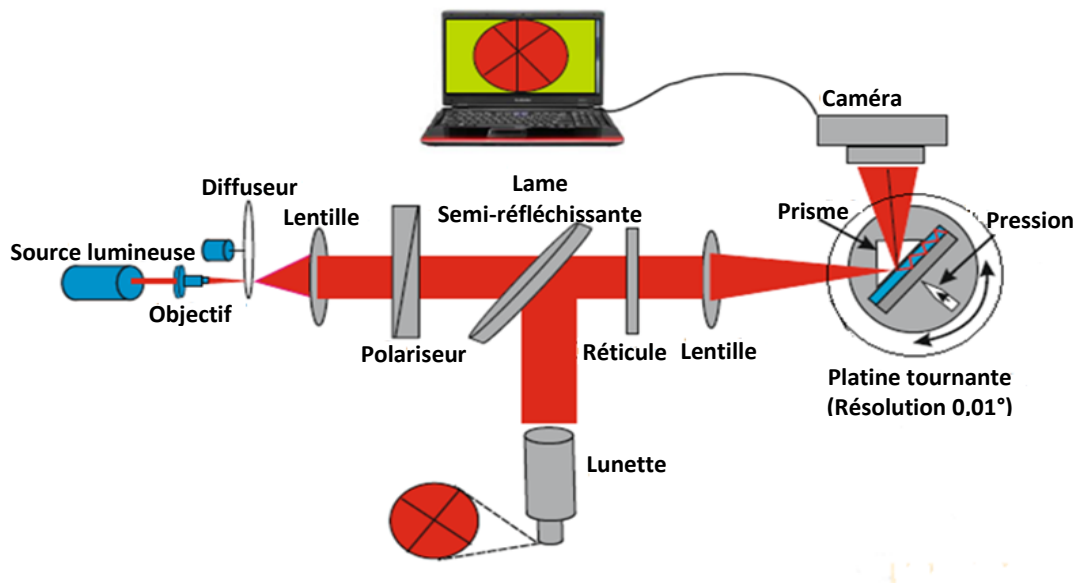


Figure III.20. Schéma du principe de la méthode m-lines.

Le couplage est obtenu par pression avec une tête de réglage, et en principe devant limiter l'épaisseur d'air entre le prisme et le guide. Le faisceau incident est focalisé sur la base du prisme où il est réfléchi suivant un certain angle. Cette réflexion est accompagnée, au point de couplage, d'une onde évanescente qui est couplée dans le guide moins réfringent que le prisme. Ceci entraîne l'apparition d'une ligne noire sur l'image réfléchie du faisceau incident. La mesure de l'angle d'incidence correspondant à une ligne modale permet de déterminer l'indice effectif du mode. Chaque ligne noire correspond à un mode excité (guidé) dans le guide d'onde. Par ailleurs, les différentes valeurs de l'indice effectif des modes guidés, nous permettent de calculer

les paramètres optogéométriques du guide d'ondes à savoir : son indice de réfraction réel n et son épaisseur d et ce à partir des équations de dispersion des guides d'ondes planaires obtenues à partir de la résolution des équations de Maxwell [135].

Les équations de dispersion pour les modes polarisés transverses électriques (TE) transverse magnétiques (TM) sont données par les relations suivantes :

$$\frac{d}{\lambda} = \frac{1}{2\pi\sqrt{n_f^2 - n_{eff}^2}} \left[m\pi + \tan^{-1} \left(\frac{\sqrt{n_{eff}^2 - n_c^2}}{\sqrt{n_f^2 - n_{eff}^2}} \right) + \tan^{-1} \left(\frac{\sqrt{n_{2ff}^2 - n_s^2}}{\sqrt{n_f^2 - n_{eff}^2}} \right) \right] \quad \text{Modes TE} \quad (\text{III.6})$$

$$\frac{d}{\lambda} = \frac{1}{2\pi\sqrt{n_f^2 - n_{eff}^2}} \left[m\pi + \tan^{-1} \left(\frac{n_f^2 \sqrt{n_{eff}^2 - n_c^2}}{n_c^2 \sqrt{n_f^2 - n_{eff}^2}} \right) - \tan^{-1} \left(\frac{n_f^2 \sqrt{n_{eff}^2 - n_s^2}}{n_s^2 \sqrt{n_f^2 - n_{eff}^2}} \right) \right] \quad \text{Modes TM} \quad (\text{III.7})$$

où d est l'épaisseur du film, λ la longueur d'onde du faisceau laser utilisé, n_c l'indice de réfraction du superstrat, n_f l'indice de réfraction du film, n_s l'indice de réfraction du substrat, m le rang du mode et n_{eff} l'indice effectif du mode [135].

La détermination de l'indice de réfraction s'appuie sur les propriétés des modes des guides d'ondes. En effet, les équations de dispersion des modes de polarisation TE et TM et les mesures des indices effectifs de ces modes guidées permettent de déterminer l'épaisseur et l'indice de réfraction du guide. Les mesures expérimentales de m indices effectifs différents nous conduisent donc à la résolution de m équations à deux inconnues qui sont l'indice de réfraction du guide et son épaisseur. Notons que la détermination simultanée de ces paramètres optogéométriques requiert la mesure de deux indices effectifs au minimum. Si l'on mesure plus de deux indices effectifs, il en résulte une meilleure précision. On détermine ainsi les valeurs de d et n_f qui sont le plus en accord avec les mesures des indices effectifs. Lorsque le guide est monomode, seule la mesure d'indice effectif est accessible, la détermination de l'indice de réfraction du film nécessite donc la connaissance de l'épaisseur.

La propagation du faisceau lumineux dans un guide peut être affectée par l'absorption, la radiation ou la diffusion d'une partie de la lumière propagée. Deux types de pertes sont considérés : Les pertes intrinsèques, liées à la nature du matériau, comme l'absorption et la radiation et les pertes extrinsèques, liées à la diffusion de la lumière à cause des défauts du matériau (impuretés, nucléation inhomogène, discontinuité d'indice ou d'épaisseur, contraintes résiduelles, rugosité des interfaces, etc.). Toutes ces pertes sont dépendantes les unes des autres. Elles sont quantifiées avec un coefficient d'atténuation global. Ce coefficient dépend de la longueur d'onde et de la répartition du champ électrique et s'exprime en dB/cm. La méthode MLS permet d'accéder aux pertes par diffusion qui sont dominantes dans le cas des guides

d'ondes diélectriques. Les pertes sont mesurées par l'analyse de la trace du faisceau guidé grâce à une fibre optique qui scanne la surface une fois les conditions d'injection trouvées. La lumière diffusée est estimée proportionnelle à l'intensité guidée à la même position et elle est supposée uniforme le long du guide.

La relation entre la lumière diffusée et la position le long de la trace permet de déterminer le coefficient d'atténuation. La lumière diffusée soit est photographiée à l'aide d'une caméra CCD de haute résolution placée en face du plan du guide ou bien collectée à l'aide d'une fibre optique multimodes se déplaçant le long de la surface du guide. L'intensité de la lumière est modélisée par une exponentielle décroissante de type [136] :

$$I = I_0 \exp(-\alpha L) \quad (\text{III.8})$$

où I_0 est l'intensité initiale, L (cm) est la distance de propagation du mode et α le coefficient de pertes en cm^{-1} . Il est possible de remonter aux pertes en dB/cm par la relation suivante :

$$\alpha (\text{dB/cm}) = (10/L) \log(\alpha) \quad (\text{III.9})$$

Dans le cadre de ce travail, l'indice de réfraction est les pertes de propagation des couches minces de TiO_2 ont été mesuré avec le système Metricon Model 2010/M Prism Coupler. La figure III.21 montre une photographie du système Metricon ainsi que le guidage de la lumière rouge dans la couche mince de TiO_2 .

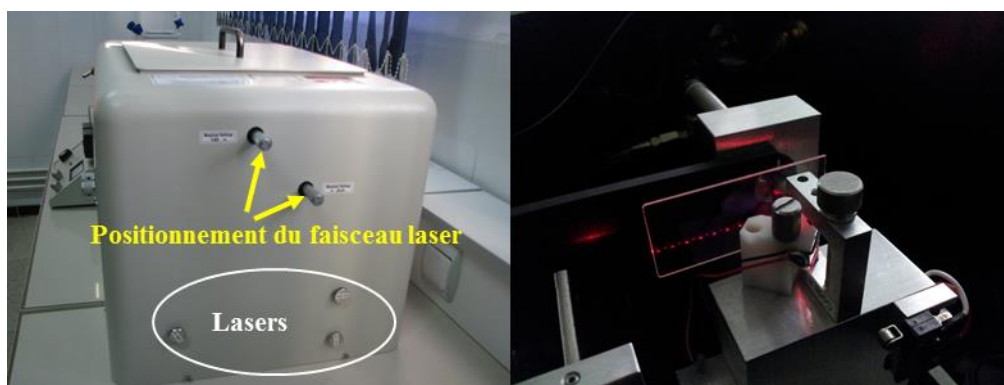


Figure III.21. A gauche, photo du système Metricon utilisé pour ce travail. A droite, couche mince de TiO_2 guidant la lumière rouge.

III.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons donné une description détaillée du procédé sol-gel. Le protocole de préparation des sols ainsi que les paramètres de dépôt des films de TiO_2 ont été aussi présentés. Enfin, les différentes techniques de caractérisations utilisées pour l'analyse des propriétés structurales, morphologiques, optiques et de guidage des films obtenues ont été exposées. Les différents résultats obtenus seront présentés et discutés dans le chapitre suivant.

CHAPITRE IV :
RESULTATS ET DISCUSSION

CHAPITRE IV :

RESULTATS ET DISCUSSION

IV.1 Introduction

Dans ce chapitre, tous les résultats obtenus de notre étude seront présentés et discutés. Cette étude est principalement consacrée à l'effet de l'acidité du sol et de la température de recuit sur les propriétés de couches minces de TiO_2 élaborées par le procédé sol-gel. A cet effet, nous avons utilisé les techniques de caractérisation telles que : la diffraction des rayons X, la spectroscopie Raman, les microscopies à balayage électronique et à force atomique, la spectroscopie UV-visible, la profilométrie mécanique et la spectroscopie des lignes de modes pour l'évaluation des propriétés structurales, morphologiques, optiques et de guidage d'ondes lumineuses.

En effet, nous avons structuré ce chapitre en deux parties : Dans une première partie, l'effet du pH acide sur les propriétés microstructurales, morphologique, optiques et de guidage optique de couches minces de TiO_2 non recuites et recuites à une température de 500°C pendant 1h a été étudié. Pour cela nous avons préparé des films minces dans les mêmes conditions de dépôt, mais avec des sols de $\text{pH} = 2$, $\text{pH} = 4$ et $\text{pH} = 6$. L'objectif de cette investigation est d'identifier le pH optimal qui permet l'obtention de couches minces de TiO_2 de très bonnes qualités physiques et présentant de bonnes propriétés de guidage optique. Dans une seconde partie, des couches minces de TiO_2 avec le sol à pH optimal de 6 ont été élaborées et une investigation aux alentours d'une température de recuit de 500°C , avec un intervalle plus rétrécis (450 , 500 et 550°C), pour une meilleure optimisation de l'effet de la température de recuit sur les propriétés des couches minces de TiO_2 a été réalisée.

IV.2 Etude de l'effet de l'acidité du sol

IV.2.1 Caractérisation structurale

Pour étudier la structure des couches minces de TiO_2 , la diffraction des rayons X est un outil indispensable, permettant à la fois de déterminer l'état de cristallisation, l'orientation des films et la taille des cristallites. Les spectres de diffraction des rayons X ont été enregistrés sur la plage d'angle 2θ de 20 à 60° avec un pas de balayage de $0,025^\circ$. Notons que tous les films de TiO_2 n'ayant pas subi de traitement thermique sont amorphes quel que soit le pH du sol utilisé.

La figure IV.1 illustre le diffractogramme des couches minces de TiO_2 déposées sur des substrats en verre et recuites à une température de 500°C pendant 1h. Sur tous les spectres, nous observons des pics de diffraction bien définis et situés aux mêmes angles de diffraction que ceux de la structure anatase de TiO_2 selon la fiche (JCPDS n° 21-1272). Ces pics correspondent aux plans (101), (004), (200) et (105) du TiO_2 . Aucune autre phase n'a été détectée, ce qui démontre la pureté cristalline des films élaborés. La formation du TiO_2 anatase après traitement thermique peut s'expliquer par l'absorption d'eau ainsi que l'acidité du sol

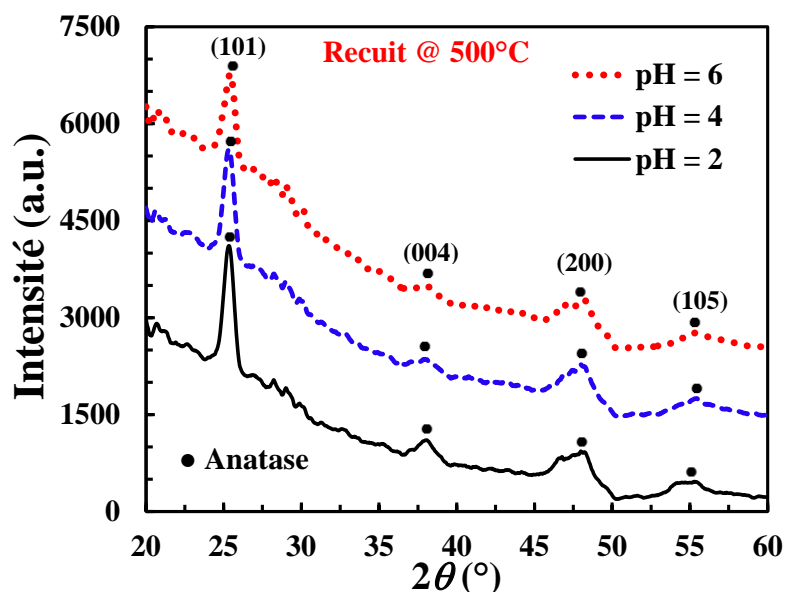


Figure IV.1. Diffractogrammes des films de TiO_2 obtenus à partir de sols à différents pH et recuits 1h à 500°C .

Lorsque l'acidité du sol augmente (diminution du pH), nous assistons à une augmentation de l'intensité des pics de diffraction, particulièrement, le pic majoritaire (101) du spectre de diffraction des rayons X des films TiO_2 . En même temps, nous constatons l'affinement de ce pic. Ces résultats traduisent une augmentation de la cristallinité du matériau associé à une orientation plus facile des cristallites selon le plan (101) avec la diminution du pH.

Pour étudier l'effet du pH du sol sur la qualité de cristallisation des couches, il est nécessaire de mesurer la largeur à mi-hauteur (FWHM) des pics de diffraction. Cette mesure nous permet de déterminer la taille moyenne des cristallites en utilisant la formule de Scherrer définie par l'équation III.5 dans le chapitre 3. La figure IV.2 montre la variation de la taille des cristallites et de la FWHM des couches minces de TiO_2 en fonction du pH du sol

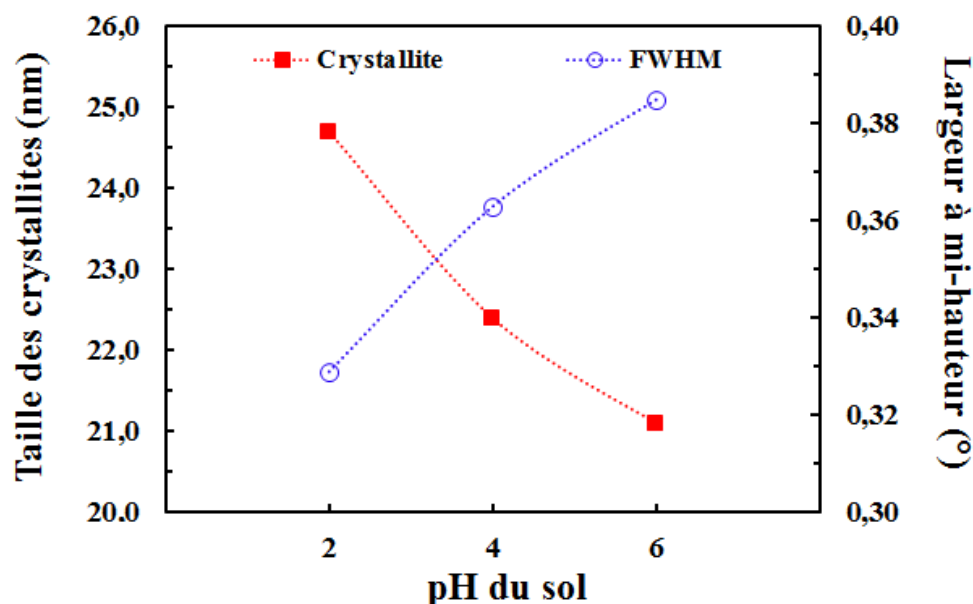


Figure IV.2. Evolution de la taille des cristallites D et de la largeur à mi-hauteur des films TiO_2 recuits 1h à 500°C en fonction du pH du sol.

L'analyse par DRX a donné des valeurs de $0,329$, $0,363$ et $0,385^\circ$ pour la largeur à mi-hauteur des films de TiO_2 préparés avec des sols de $\text{pH} = 2$, 4 et 6 , respectivement. D'après le résultat illustré sur la figure IV.2, nous constatons que la taille moyenne des cristallites (D) du pic (101) de la couche préparée avec un sol de $\text{pH} = 6$ est d'environ $21,1$ nm alors qu'elle augmente de $22,4$ nm à $24,7$ nm environ lorsque le pH du sol diminue de 4 à 2 . Ainsi, la formation de cristallites de plus grande taille se trouve favorisée avec l'acidité du sol. Ce comportement peut s'expliquer par le fait que pour les pH faibles, les espèces faiblement hydrolysées présenteront une vitesse de condensation élevée favorisant la formation de cristallites de grande taille [137]. Ces résultats suggèrent que les propriétés structurales des films sont améliorées avec l'acidité du sol et peuvent être attribuées à l'augmentation de la taille des cristallites. Nos résultats sont en bon accord avec les travaux d'Ibrahim et Srimala [138] où il a été démontré que la taille moyenne des cristallites de films minces de TiO_2 nanocristallins préparées par la méthode sol-gel a été affectée par le pH acide du sol. Dai *et al.* [139] ont également rapportés que la taille des particules de films sol-gel de TiO_2 a diminué légèrement avec l'augmentation du pH.

IV.2.2 Analyse Raman

La spectroscopie Raman a été aussi utilisée afin d'étudier l'effet de l'acidité du sol sur la structure cristalline et la qualité des couches minces de TiO_2 . La figure IV.3 montre des spectres Raman typiques de films de TiO_2 recuits à 500°C avec différentes valeurs de pH dans la plage des basses fréquences entre 900 et 100 cm^{-1} . Les spectres Raman de tous les films recuits

montrent des formes spectrales similaires dominées par la présence d'un pic très intense situé à 144 cm^{-1} suivis de quatre pics de plus faibles intensités situés à 199 , 397 , 516 et 639 cm^{-1} , respectivement, attribués aux modes de vibrations optiques de la phase anatase de TiO_2 [140].

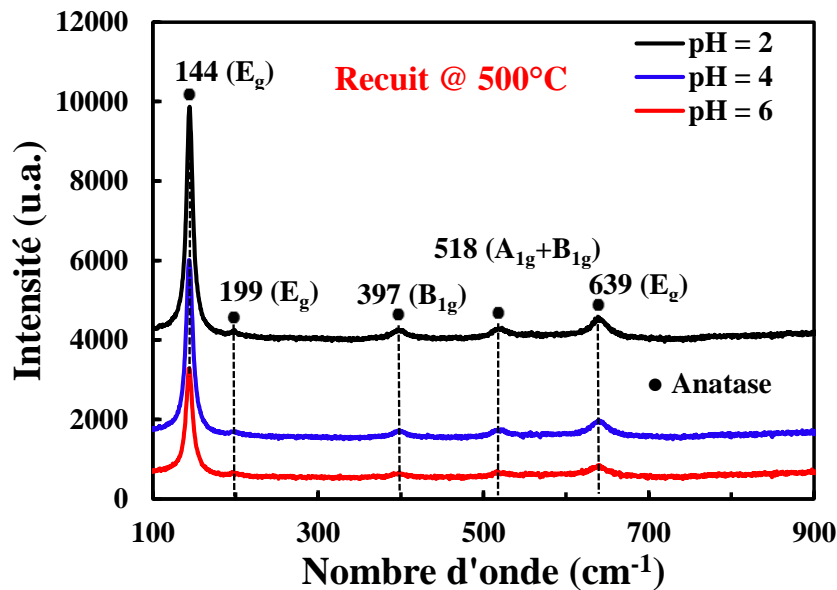


Figure IV.3. Spectres Raman des couches minces de TiO_2 recuits pendant 1h à 500°C pour différentes valeurs de pH.

Les modes Raman observés sont attribués comme suit: Les bandes Raman à 144 , 197 et 639 cm^{-1} sont assignées aux modes phonons E_g de type longitudinaux LO de la structure anatase, tandis que la bande à 399 cm^{-1} est affectée au mode B_{1g} phonon-LO. Cependant, la bande Raman à 516 cm^{-1} observée à température ambiante est apparemment divisée en deux pics centrés à 519 et 513 cm^{-1} à basse température. Puisque le mode A_{1g} est la vibration de type étirement Ti-O, l'une des deux bandes à 519 et 513 cm^{-1} correspond au mode A_{1g} et, par conséquent, l'autre au mode B_{1g} tel que conclu par Ohsaka *et al.* [141]. Toutes les positions des bandes sont cohérentes avec les résultats reportés dans la littérature pour la phase anatase [142]. Les pics Raman des films de TiO_2 augmentent avec l'augmentation de l'acidité du sol, indiquant une amélioration de leur cristallinité en bon accord avec les résultats DRX.

La figure IV.4 illustre l'agrandissement de la zone de la bande Raman E_g la plus intense en fonction du pH du sol. D'après la figure, nous constatons clairement que la largeur à mi-hauteur de cette bande diminue de $10,50\text{ cm}^{-1}$ à $9,90\text{ cm}^{-1}$ lorsque le pH est passé de 6 à 2, ce qui démontre une amélioration de la qualité structurale du film.

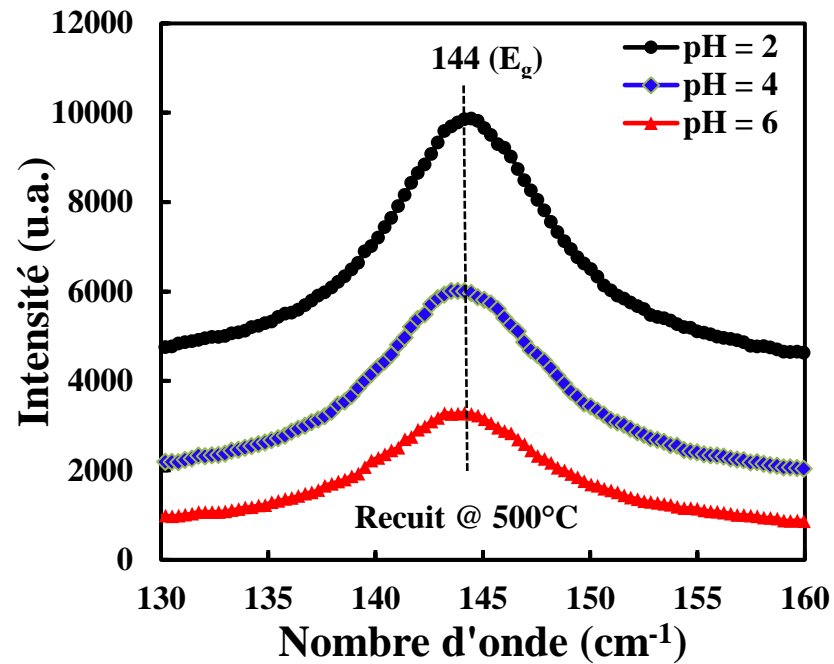


Figure IV.4. Agrandissement de la zone de la bande Raman E_g la plus intense des films de TiO_2 pour différentes valeurs de pH.

IV.2.3 Etude morphologique par MEB et AFM

Nous avons réalisé une analyse morphologique des films TiO_2 pour mettre en évidence certains effets dus au pH et au recuit à $500^\circ C$. Les micrographies de la surface des films TiO_2 non recuits en fonction du pH sont présentées sur la figure IV.5. D'après ces images, nous constatons que ces films présentent une surface uniforme et très lisse, quel que soit l'acidité du sol, indiquant que tous les films non recuits sont amorphes en parfait accord avec l'analyse par DRX.

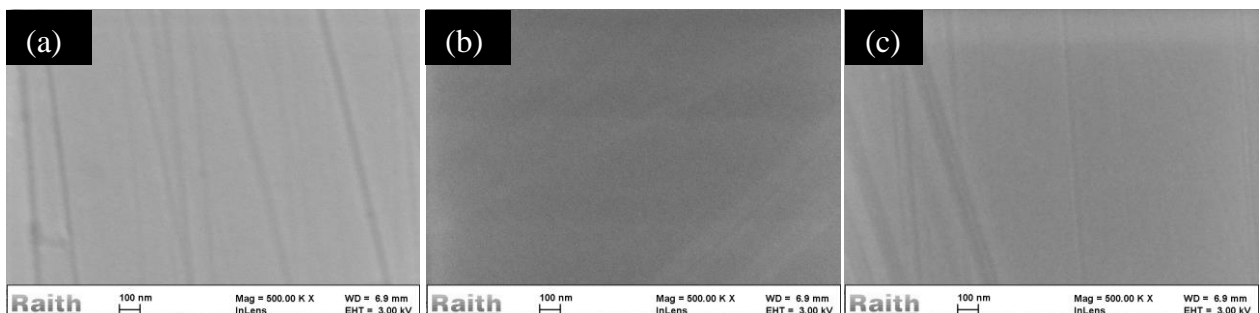


Figure IV.5. Micrographies MEB de la surface des films TiO_2 non recuits en fonction du pH du sol : (a) pH = 2 (b) pH = 4 et (c) pH = 6.

La figure IV.6 montre les micrographies MEB (à gauche) et les histogrammes de taille des particules (à droite) de la surface des films minces de TiO_2 déposés à différents pH et traités thermiquement à 500°C .

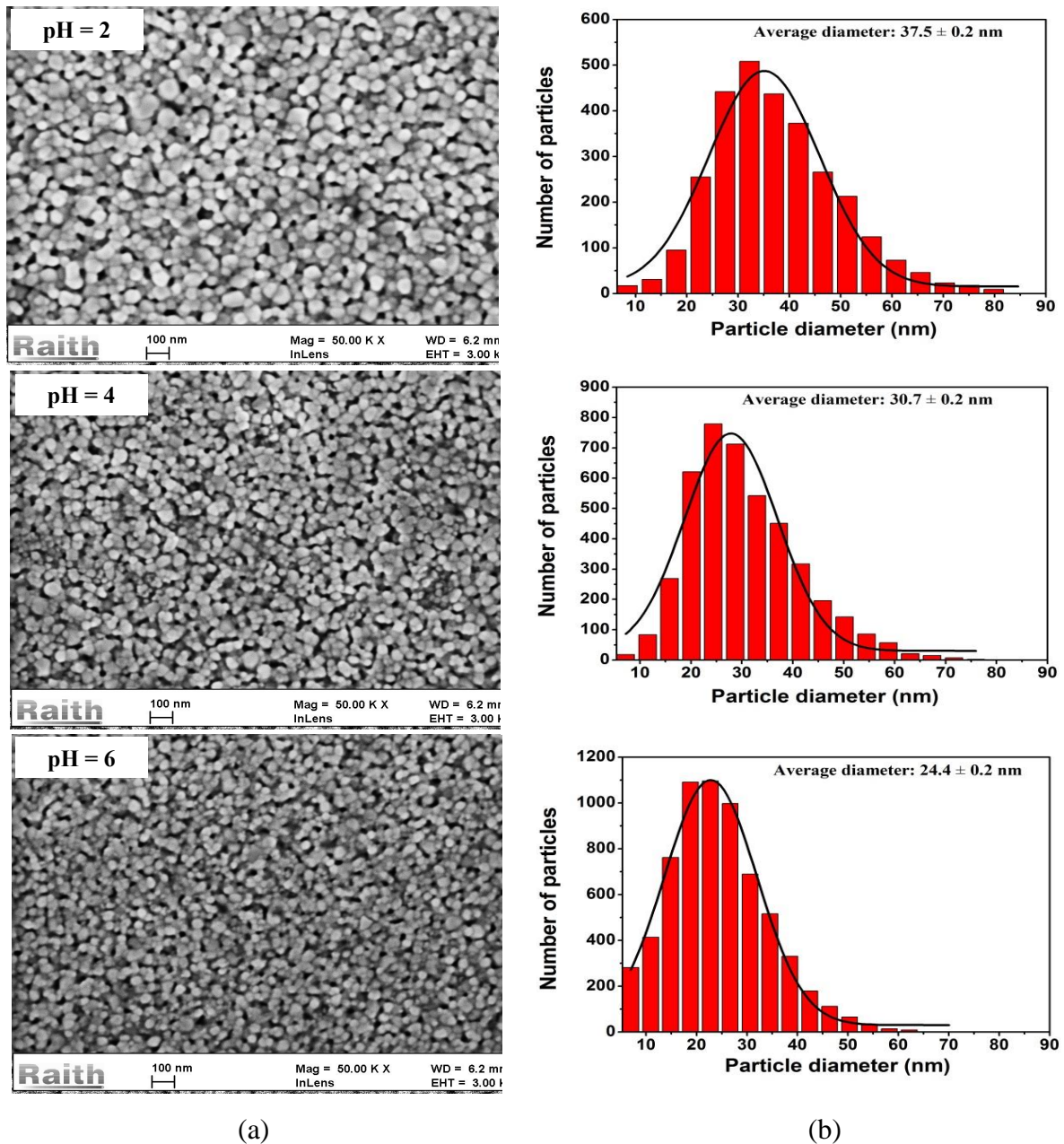


Figure IV.6. (a) Micrographies MEB et (b) histogrammes de taille des particules de la surface des films minces de TiO_2 déposés à différents pH et recuits à 500°C .

À partir de ces images, nous constatons que le film préparé à un pH de 6 présente une surface lisse qui se compose de petits grains sphériques semblables avec des tailles presque uniformes, ainsi que de quelques pores répartis sur la surface du film. Au fur et à mesure que le pH du sol diminue, la surface des films devient plus uniforme et dense avec une augmentation de la taille des grains indiquant une meilleure cristallisation de la couche. De plus, la distribution de

la taille des particules montre que la taille moyenne des particules est de 24,4, 30,7 et $37,5 \pm 0,2$ pour les films de TiO_2 synthétisés à partir de sols de pH 6, 4 et 2, respectivement. En effet, la largeur à mi-hauteur du fit gaussien des histogrammes s'élargit avec l'augmentation de l'acidité du sol, ce qui confirme également l'augmentation de la taille moyenne des particules. Cette tendance dans la taille des particules observées par MEB est cohérente avec celle de la taille des cristallites obtenues à partir de l'analyse des données DRX. Cependant, il convient également de noter que la taille des particules est supérieure à la taille des cristallites car une particule individuelle est généralement composée de plusieurs cristallites.

Les images AFM en trois dimensions (3D) de la topographie d'une surface de section $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ de couches minces de TiO_2 obtenus à partir de sols à différents pH sont illustrées sur la figure IV.7.

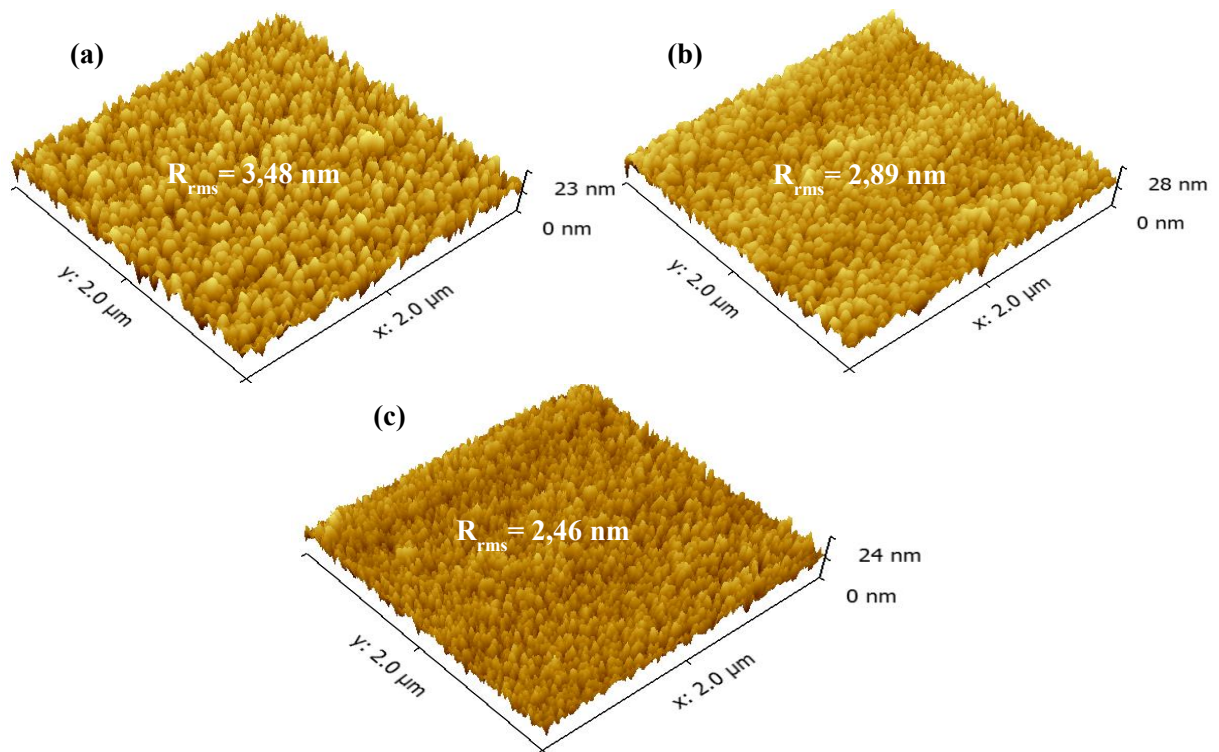


Figure IV.7. Images AFM en 3D de la topographie de surface des films minces de TiO_2 recuits à 500°C en fonction du pH du sol : (a) pH = 2 (b) pH = 4 et (c) pH = 6.

.Les images révèlent des topographies de surface différentes, qui semblent dépendre de l'acidité du milieu. L'analyse des données nous a permis de déduire des valeurs de rugosité quadratique moyenne (R_{rms}) de 2,46, 2,89 et 3,48 nm pour les films de TiO_2 préparés à partir de sols avec des pH de 6, 4 et 2, respectivement. Le film synthétisé à partir d'un pH de 6 présente notamment une faible rugosité cohérente avec la surface lisse observée par analyse MEB. D'un autre côté, les images montrent que les films préparés avec un pH inférieur présentent une

rugosité de surface plus élevée. Par conséquent, l'observation de l'augmentation de la rugosité avec l'acidité du sol peut être attribuée à la croissance de type colonnaire liée à l'augmentation de la taille des grains de TiO_2 par coalescence de grains en accord avec les images MEB et l'analyse DRX. Les résultats obtenus sont en accord avec ceux de Zayim [143], qui a également rapporté l'augmentation de la rugosité de surface de films de TiO_2 au fur et à mesure de la diminution de la valeur du pH acide du sol.

IV.2.4 Propriétés optiques

La figure IV.8 illustre la transmission optique dans la gamme spectrale allant de 300 à 1100 nm de couches minces de TiO_2 préparées à différents pH non recuites et recuites 1h à 500°C . Notons que la chute abrupte de la transmission pour les longueurs d'ondes inférieures à 380 nm correspond bien à l'absorption dans les films de TiO_2 due à la transition entre la bande de valence et la bande de conduction [144].

la présence marquante de franges d'interférences dans la région de forte transparence est généralement attribuée aux réflexions multiples qui se produisent aux niveaux des interfaces air/film et film/substrat. Cette présence de franges peut être expliquée par le fait que les films TiO_2 sont d'une part, suffisamment épais et d'autre part, présentent un aspect plus lisse à la surface libre.

Nous remarquons que la transmittance moyenne dans le domaine du visible est de l'ordre de 76,02, 78,79 et 80,94% pour les films non recuits préparés avec des sols de pH = 2, 4 et 6, respectivement. Nous constatons également une légère diminution de la transmittance moyenne des films TiO_2 recuits à 500°C (74,92, 75,26 et 76,06%), ce qui peut être attribué à l'augmentation de pertes de la lumière par diffusion ainsi que l'absorption intrinsèque du matériau quand la cristallinité s'améliore. Notons que Zhao *et al.* [145] ont aussi constaté une réduction de la transmittance des films TiO_2 avec le recuit. Ils ont attribué ce comportement à l'augmentation de la rugosité de surface due à la croissance de la taille des cristallites et l'amélioration de la cristallinité. D'autre part, nous avons également remarqué une influence du pH du sol sur la transmittance des films et ce indépendamment de leur phase (amorphe ou cristallisé). Ainsi, une légère diminution de la moyenne de transmittance est observée avec l'augmentation de l'acidité (diminution du pH).

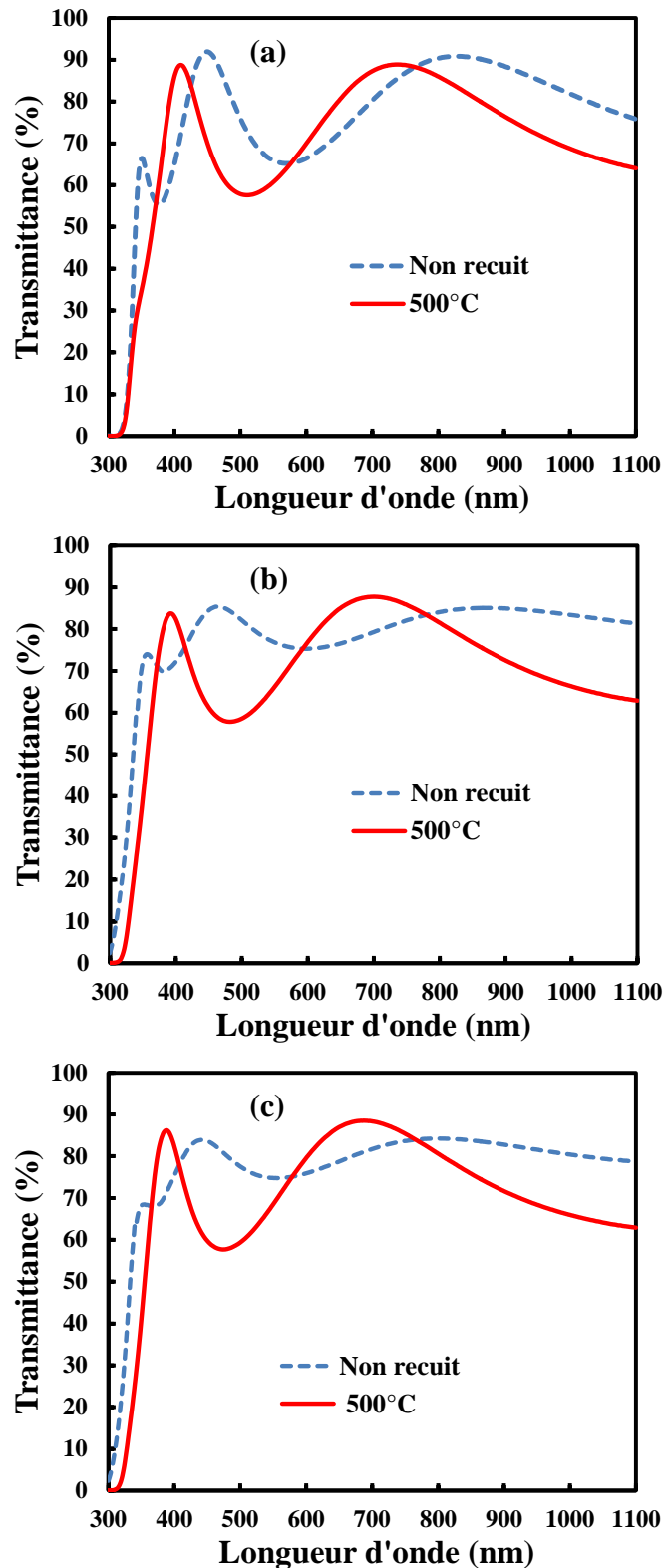


Figure IV.8. Variation de la transmission optique en fonction de la longueur d'onde des films de TiO₂ non recuits et recuits 1h à 500°C : (a) pH = 2, (b) pH = 4 et (c) pH = 6.

Le gap optique (E_g) directes des films TiO₂ peut être calculé à partir de leurs spectres de transmission en utilisant la technique basée sur la dérivée de la transmittance par rapport à l'énergie (dT/dE) [146]. Cette méthode très précise et indépendante de l'épaisseur des films a

été validée expérimentalement et utilisé par plusieurs chercheurs pour déterminer l'énergie de la bande optique interdite de semi-conducteurs [147, 148].

Les courbes présentées sur la figure IV.9 montrent les variations de dT/dE en fonction de l'énergie des films TiO_2 non recuits et recuits à 500°C préparés à partir de sols à différents pH.

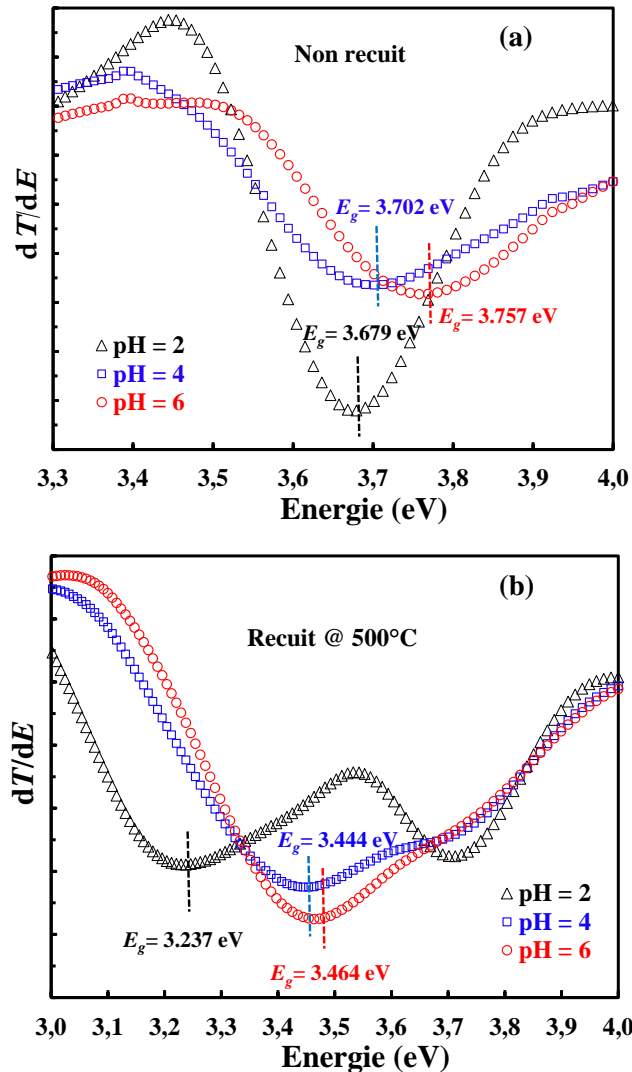


Figure IV.9. Détermination de gap de films TiO_2 en fonction du pH par la technique de la dérivée de la transmittance par rapport à l'énergie : (a) non recuits et (b) recuits 1h à 500°C .

Afin de mieux visualiser l'effet de l'acidité et du recuit à 500°C sur le gap optique des films, les résultats obtenus sont présentés sur la figure IV.10. Ces résultats indiquent que les valeurs de E_g des films non recuits et recuits à 500°C synthétisés à partir de sols de pH = 2, 4 et 6 sont respectivement de 3,679, 3,702, 3,757 et 3,237, 3,444, 3,464 eV. Ces valeurs confirment que le gap optique diminue avec le recuit, ce qui est en conformité avec les résultats

reportés dans la littérature [148]. Nous notons également une diminution du gap optique avec l'augmentation de l'acidité du sol et ce indépendamment du traitement thermique.

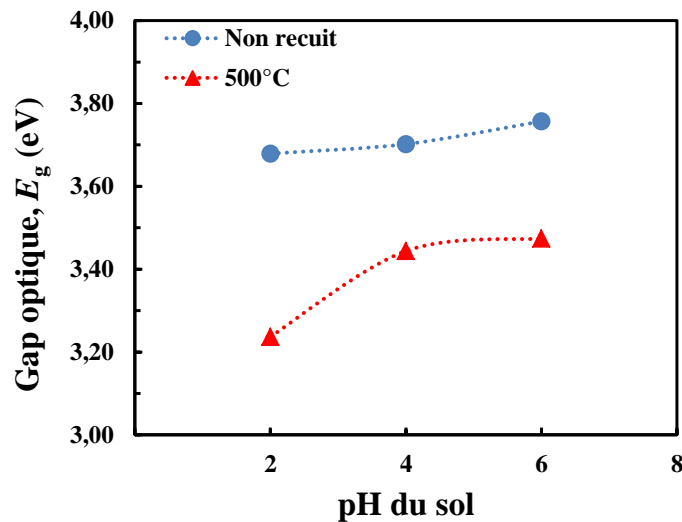


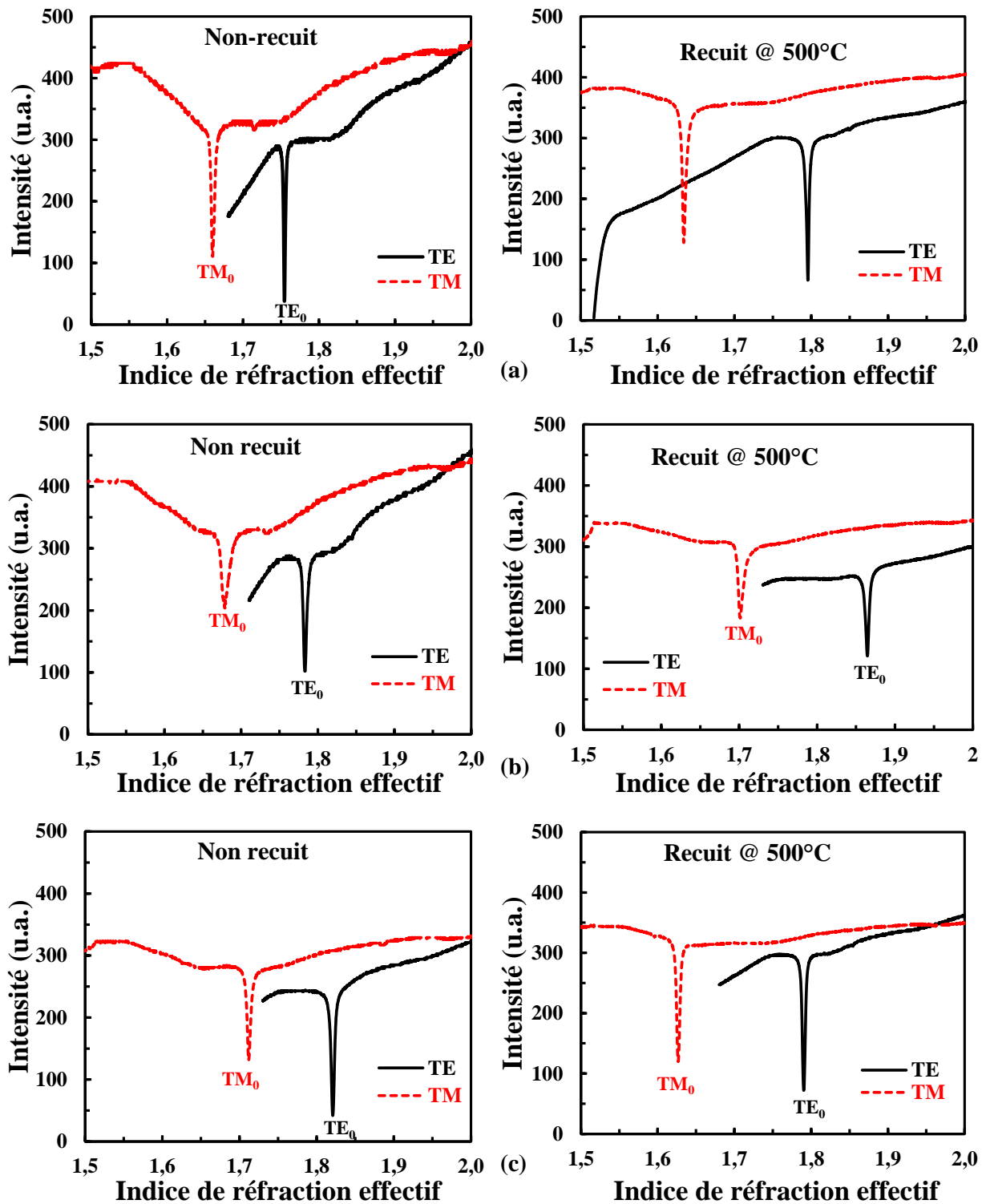
Figure IV.10. Variation du gap optique des films de TiO_2 non recuits et recuits à 500°C en fonction du pH du sol.

IV.2.5 Propriétés des guides d'ondes de TiO_2

Les paramètres optogéométriques des guides d'ondes optiques tels que l'épaisseur, l'indice de réfraction et les pertes optiques sont des facteurs importants pour la conception et la fabrication de composants optiques dédiés à des applications technologiques ciblées. A cet effet, plusieurs méthodes ont été développées pour estimer ces paramètres telles que l'ellipsométrie spectroscopique [149], la spectroscopie de transmission [150] et le couplage par prisme [135]. Parmi ces techniques, la méthode basée sur le coupleur à prisme; également appelée spectroscopie des lignes de modes, est l'une des méthodes les plus précises pour déterminer ces paramètres car seuls les angles doivent être mesurés. De plus, il s'agit d'une technique non destructive qui a l'avantage d'évaluer le degré d'anisotropie des films. Les détails théoriques de cette méthode ont été décrits dans le chapitre III.

Pour démontrer la formation des guides d'ondes de TiO_2 et étudier l'effet du pH acide et du recuit à 500°C sur leurs caractéristiques optiques, un système de couplage à prisme commercial de type Metricon 2010/M équipé d'un faisceau laser He-Ne polarisé de longueur d'onde 632,8 nm a été utilisé. Toutes les mesures ont été effectuées dans les conditions ambiantes. Dans ce qui suit, nous allons présenter les différents résultats de l'étude.

Les figures IV.11(a), IV.11(b) et IV.12(c) illustrent les spectres de modes guidés transverses électriques (TE) et transverses magnétiques (TM) des guides d'ondes de TiO_2 non recuits et recuits à 500°C obtenus à partir de sols à différents pH.



Figures IV.11. Spectres de modes guidés TE et TM des films de TiO₂ non recuits et recuits à 500°C : (a) pH = 2, (b) pH = 4 et (c) pH = 6.

D'après les figures, nous remarquons que tous les guides d'ondes planaires supportent seulement les modes fondamentaux TE₀ et TM₀. Nous avons constaté que les spectres des modes TE et TM des guides d'ondes non recuits préparés avec un pH de 6 présentent des creux de réflectivité plus fins et une largeur à mi-hauteur plus étroite, indiquant un meilleur confinement

optique. Ces observations semblent être cohérentes avec leur plus faible rugosité de surface et leur transparence plus élevée mises en évidence par l'analyse AFM et la caractérisation par spectrophotométrie. De plus, il est clairement visible que quel que soit le pH du sol, les spectres des modes TE et TM des guides d'onde de TiO₂ recuits à 500°C présentent une largeur à mi-hauteur plus grande et une intensité plus faible des creux de réflectivité, ce qui indique que ces guides d'ondes devraient présenter un confinement optique plus faible et des pertes de propagation plus élevées. Malgré que cet argument soit qualitatif, il est très cohérent avec des études précédemment rapportées dans la littérature indiquant que les spectres de mode de propagation avec des creux de réflectivité plus fins et des largeurs à mi-hauteur plus petites ont démontré des pertes optiques plus faibles [136].

Il est bien connu que la détermination des indices de réfraction TE (n_{TE}) et TM (n_{TM}) et l'épaisseur de la couche guidante peuvent être obtenus à partir du formalisme décrit dans le chapitre III. Cependant, il est nécessaire de connaître au moins deux indices effectifs (excitation de deux modes guidés). Étant donné que tous les guides d'ondes de TiO₂ non recuits sont amorphes, l'indice de réfraction et l'épaisseur des films peuvent être systématiquement déduits selon l'approche susmentionnée en supposant que le film est isotrope, c'est-à-dire $n_{TE} = n_{TM}$. Par contre, dans le cas des guides d'ondes TiO₂ recuits à 500°C, les valeurs mesurées des indices de réfraction effectifs pour les deux polarisations TE et TM et celles des épaisseurs déterminées par le profilomètre de surface sont utilisées pour calculer les indices de réfraction des films. Les valeurs des épaisseurs des films de TiO₂ non recuits et recuits à 500 °C préparées à partir de sols de pH = 6, 4 et 2 sont respectivement de 205, 210, 215 et 156, 168 et 170 ± 1 nm d'après les mesures par le profilomètre mécanique.

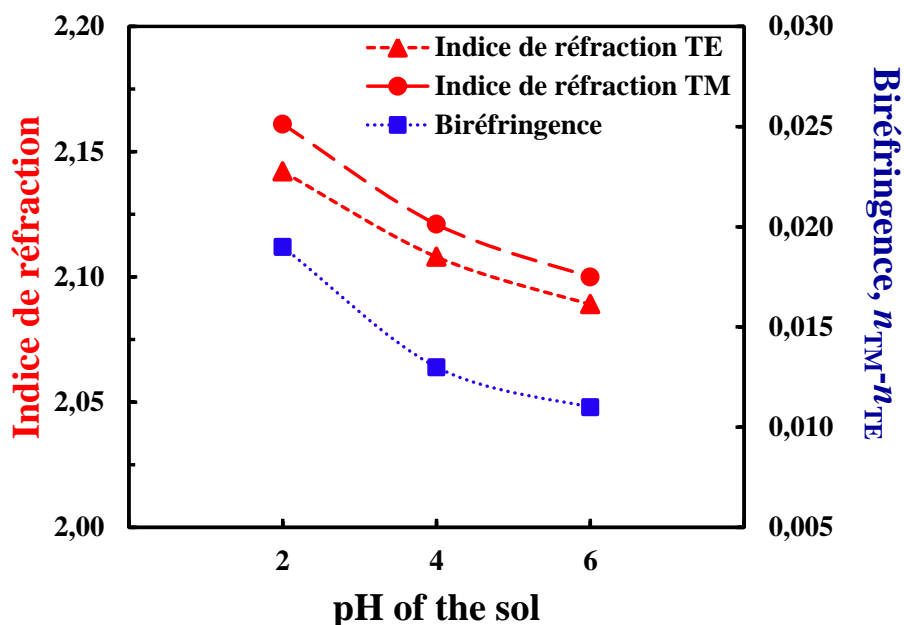
Tous les résultats obtenus sont présentés dans le tableau IV.1. Notons que l'indice de réfraction du substrat en verre à la longueur d'onde 628,8 nm utilisé dans les mesures est de $1,514 \pm 0,001$.

D'après ces données, nous constatons que l'augmentation de l'acidité du sol conduit à l'augmentation de l'épaisseur et de l'indice de réfraction des films de TiO₂ qu'ils soient non recuits ou recuits à 500°C.

Tableau IV.1. Paramètres optogéométriques des films de TiO₂ obtenus à partir de sols à différents pH non recuits et recuits à 500°C.

pH du sol	Film TiO ₂	Modes guidés	$n_{\text{eff}} \pm 0.0001$	$n_{\text{TE}} \pm 0.001$	$n_{\text{TM}} \pm 0.001$	Epaisseur (nm) ± 1.0
6	Non recuit	TE ₀	1.7591	1.970	1.970	205
		TM ₀	1.6556			
	Recuit @ 500°C	TE ₀	1.7904	2.089	2.100	156
		TM ₀	1.6267			
4	Non recuit	TE ₀	1.7830	1.990	1.990	210
		TM ₀	1.6787			
	Recuit @ 500°C	TE ₀	1.8293	2.108	2.121	168
		TM ₀	1.6703			
2	Non recuit	TE ₀	1.8208	2.026	2.026	215
		TM ₀	1.7212			
	Recuit @ 500°C	TE ₀	1.8645	2.142	2.161	170
		TM ₀	1.7013			

La figure IV.12 illustre la variation des indices de réfraction n_{TE} et n_{TM} ainsi que de la biréfringence, ($n_{\text{TE}}-n_{\text{TM}}$), des films de TiO₂ recuits en fonction du pH du sol.



Figures IV.12. Variation des indices de réfraction TE et TM, et de la biréfringence des films de TiO₂ recuits à 500°C en fonction du pH.

Les résultats montrent que n_{TE} et n_{TM} augmentent avec l'acidité du sol, ce qui peut s'expliquer par le fait que la densité des couches minces augmente en raison de l'agglomération supplémentaire de particules pendant le traitement thermique, provoquant ainsi une amélioration des indices de réfraction. Ces observations sont également cohérentes avec une meilleure cristallinité et une densification plus élevée des films préparés dans des conditions acides fortes tels que révélé par l'analyse DRX et l'imagerie MEB. De plus, nous avons constaté que la biréfringence augmente avec l'augmentation de l'acidité du sol. Notons qu'une biréfringence plus élevée indique une meilleure cristallisation de la couche mince.

Sur la base de tous les résultats mentionnés ci-dessus, nous pouvons conclure que les films minces de TiO_2 préparés à partir de sols avec un pH de 6 ont démontré des caractéristiques remarquables telles qu'une faible rugosité de surface, une transmittance élevée dans la région du visible et de meilleures propriétés de guidage optique.

IV.3 Etude de l'effet de la température de recuit

Dans cette partie, nous allons présenter et discuter les résultats de l'effet des traitements thermiques au voisinage de $500^\circ C$ sur les propriétés physiques et de guidage optique de couches minces de TiO_2 préparés à partir de sols avec le pH optimal de 6.

IV.3.1 Propriétés microstructurales

Les diffractogrammes des films minces de TiO_2 , associés aux conditions de dépôt à température ambiante, non recuits et recuits à 450 , 500 et $550^\circ C$ pendant 1h sont représentés sur la figure IV.13. L'échantillon non recuit ne montre aucun pic de diffraction de TiO_2 , indiquant sa nature hautement amorphe. Tous les films recuits présentent des pics de diffraction bien définis correspondant aux plans (101), (004), (200) et (105) de la phase anatase de TiO_2 selon le fichier JCPDS n° 04-0477. De plus, aucun pic relatif à la phase brookite et/ou rutile n'apparaît sur les spectres DRX quelle que soit la température de recuit. Avec l'augmentation de la température de recuit, les pics d'anatase deviennent plus intenses, indiquant l'amélioration de la structure cristalline. Les films minces de TiO_2 recuits à $550^\circ C$ révèlent une meilleure cristallinité, une croissance plus élevée de la phase anatase et plus de pics correspondant à cette phase. Ces résultats sont en bon accord avec des travaux rapportés dans la littérature [151].

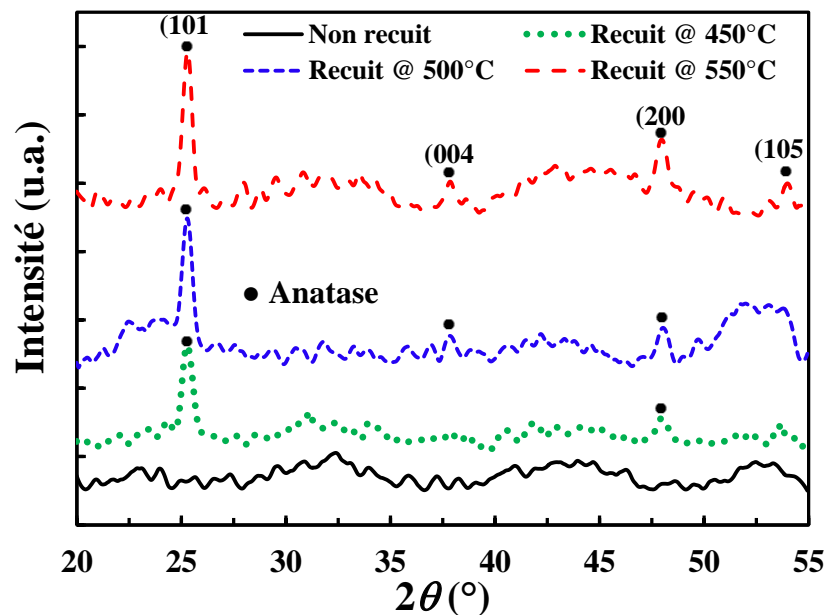


Figure IV.13. Spectres DRX des films de TiO_2 obtenus à partir d'un sol de $\text{pH} = 6$ non recuits et recuits à différentes températures.

Afin d'étudier l'effet de la température du traitement thermique sur la croissance des cristallites, la taille moyenne des cristallites des échantillons recuits à différentes températures est estimée à partir de largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic principal (101) en utilisant la formule de Scherrer. La figure IV.14 montre l'évolution de la FWHM et de la taille des cristallites des couches minces de TiO_2 en fonction de la température de recuit.

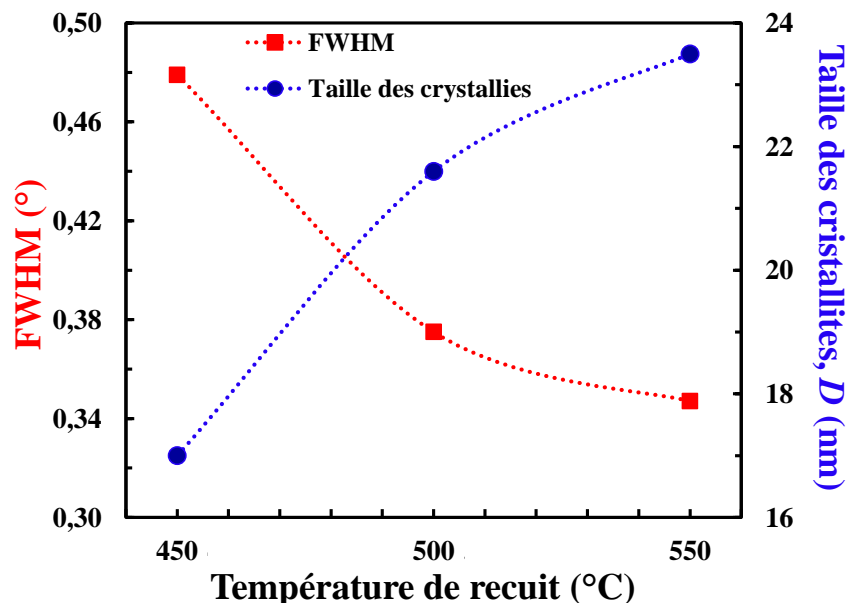


Figure IV.14. Evolution de la largeur à mi-hauteur et de la taille des cristallites D des films de TiO_2 obtenus à partir d'un sol de $\text{pH} = 6$ et recuits à différentes températures.

L'analyse des données montre que les paramètres structuraux des couches minces de TiO_2 sont influencés par la température du recuit. En effet, la FWHM diminue de $0,479^\circ$ à $0,347^\circ$ et la taille moyenne des cristallites augmente de 17,0 nm à 23,5 nm avec l'augmentation de la température de recuit de 450°C à 550°C . Ces résultats suggèrent que les propriétés structurales des films se sont améliorées avec la température de recuit.

La spectroscopie Raman est également utilisée pour étudier la microstructure et la qualité cristalline des couches minces de TiO_2 afin de confirmer la présence de la phase anatase. Les spectres Raman des films de TiO_2 issus d'un sol de $\text{pH} = 6$ non recuit et recuits à différentes températures sont illustrés sur la figure IV.15. Le spectre Raman de l'échantillon non recuit ne montre aucun pic des phases de TiO_2 , ce qui indique son état amorphe. Alors que les spectres Raman des films de TiO_2 recuits montrent des pics centrés à 144, 197, 399, 516 et 639 cm^{-1} , respectivement, caractéristiques de l'anatase TiO_2 [140]. Les positions des bandes observées sont en bon accord avec des travaux rapportés dans la littérature pour la phase anatase [142, 152]. Ces bandes représentent les modes $3E_g$ (144, 197 et 639 cm^{-1}), $2B_{1g}$ (399 et 516 cm^{-1}) et $1A_{1g}$ (516 cm^{-1}) [35].

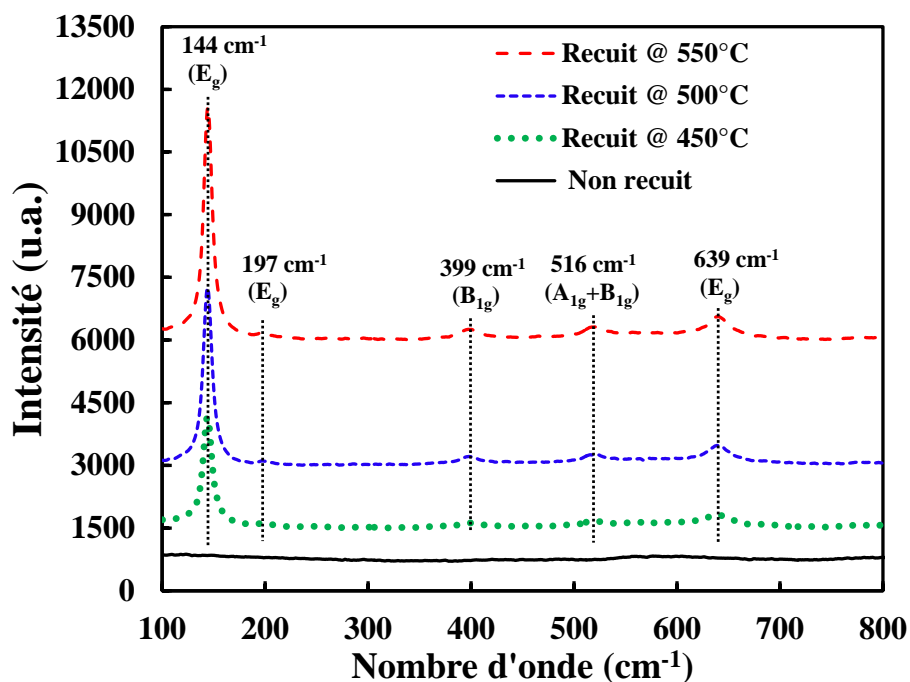


Figure IV.15. Spectres Raman de films de TiO_2 obtenus à partir d'un sol de $\text{pH} = 6$ non recuits et recuits à différentes températures.

L'étude comparative sur la structure des échantillons à partir des spectres Raman, nous a révélé qu'une augmentation de la température se traduit par une amélioration de la cristallinité des films élaborés. Ceci est parfaitement mis en évidence sur la figure IV.16, où le pic d'anatase le plus intense situé à 144 cm^{-1} (E_g) du spectre de l'échantillon recuit à 550°C affiche une

intensité relativement plus élevée avec un rétrécissement de sa largeur à mi-hauteur par rapport à ceux affichés par les pics de la même bande des spectres des échantillons recuits à 450 et 500°C, respectivement. En effet, la FWHM de la bande Raman diminue de $11,40 \text{ cm}^{-1}$ à $10,80 \text{ cm}^{-1}$ lorsque la température de recuit augmente de 450°C à 550°C. .

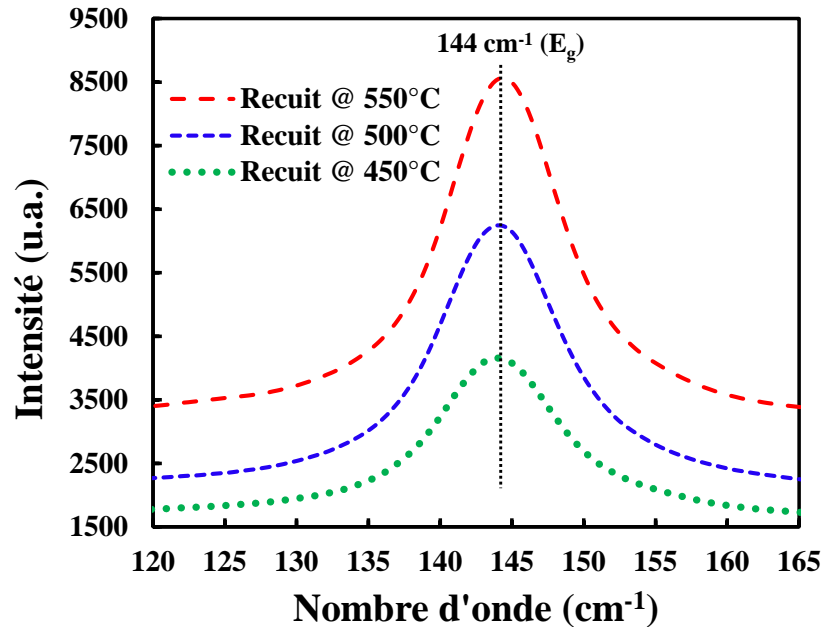


Figure IV.16. Agrandissement de la zone de la bande Raman E_g la plus intense des films de TiO_2 obtenus à partir du sol de pH = 6 et recuits à différentes températures.

IV.3.2 Propriétés morphologiques

Les films minces de TiO_2 sont examinés par les techniques MEB et AFM pour étudier leur morphologie et leur rugosité de surface. La figure IV.17 montre des micrographies MEB de la surface des couches minces de TiO_2 non recuites et recuites à différentes températures. Il ressort clairement de ces images que le film mince non recuit présente une surface parfaitement lisse caractéristique d'un film amorphe, alors que le film recuit à 450°C présente une surface très lisse constituée de petits grains sphériques de taille quasiment uniforme, ainsi que de certains pores répartis sur la surface. Lorsque la température de recuit augmente, la surface des films devient plus uniforme, compacte et plus dense avec une augmentation de la taille des grains, indiquant l'amélioration de la structure cristalline. L'accroissement de la taille des grains observée par MEB est en bon accord avec celle de la taille des cristallites obtenues à partir de l'analyse des données DRX.

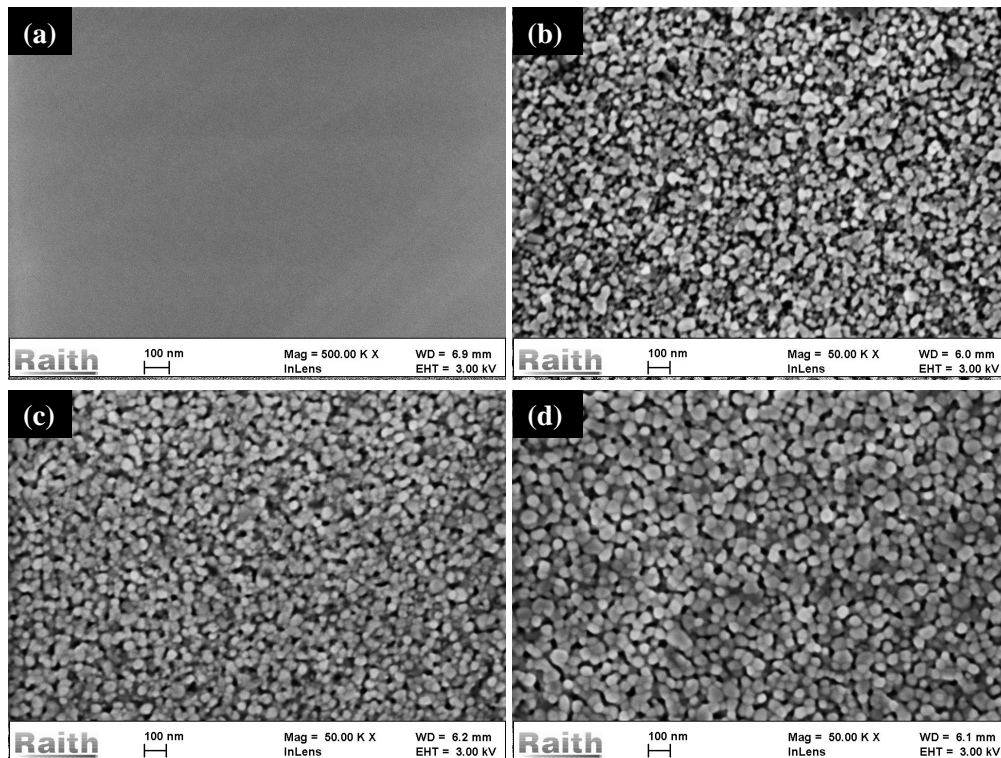


Figure IV.17. Micrographies MEB de la surface des films minces de TiO_2 obtenus à partir du sol de $\text{pH} = 6$: (a) non-recuit et recuits pendant 1h à (b) 450°C , (c) 500°C et (d) 550°C .

Les images AFM en trois dimensions (3D) de la topographie d'une surface de section $0,5 \times 0,5 \mu\text{m}^2$ des couches minces de TiO_2 issus d'un sol à $\text{pH} = 6$ et recuites à différentes températures sont illustrées sur la figure IV.18. Ces images indiquent clairement que la topographie de surface a été affectée par le traitement thermique. Nous constatons également que la taille des grains augmente avec la température de recuit. Le film recuit à 450°C se caractérise par un dépôt homogène de faible rugosité. Quant aux films recuits à 500 et 550°C , ils présentent des morphologies presque similaires. Ils sont homogènes et plus rugueux, ce qui concorde avec les résultats obtenus par MEB. L'analyse des données nous a permis de remarquer que la rugosité quadratique moyenne R_{rms} de la surface des films augmente avec la température de recuit. Elle est estimée à 1,75 ; 2,54 et 3,42 nm pour les films recuits à 450, 500 et 550°C , respectivement. L'augmentation de R_{rms} avec la température de recuit est principalement due à la croissance des grains de TiO_2 . De plus, ces résultats sont en accord avec des études antérieures où il a été démontré que les valeurs de R_{rms} de films de TiO_2 augmentent avec la température de recuit [153, 154].

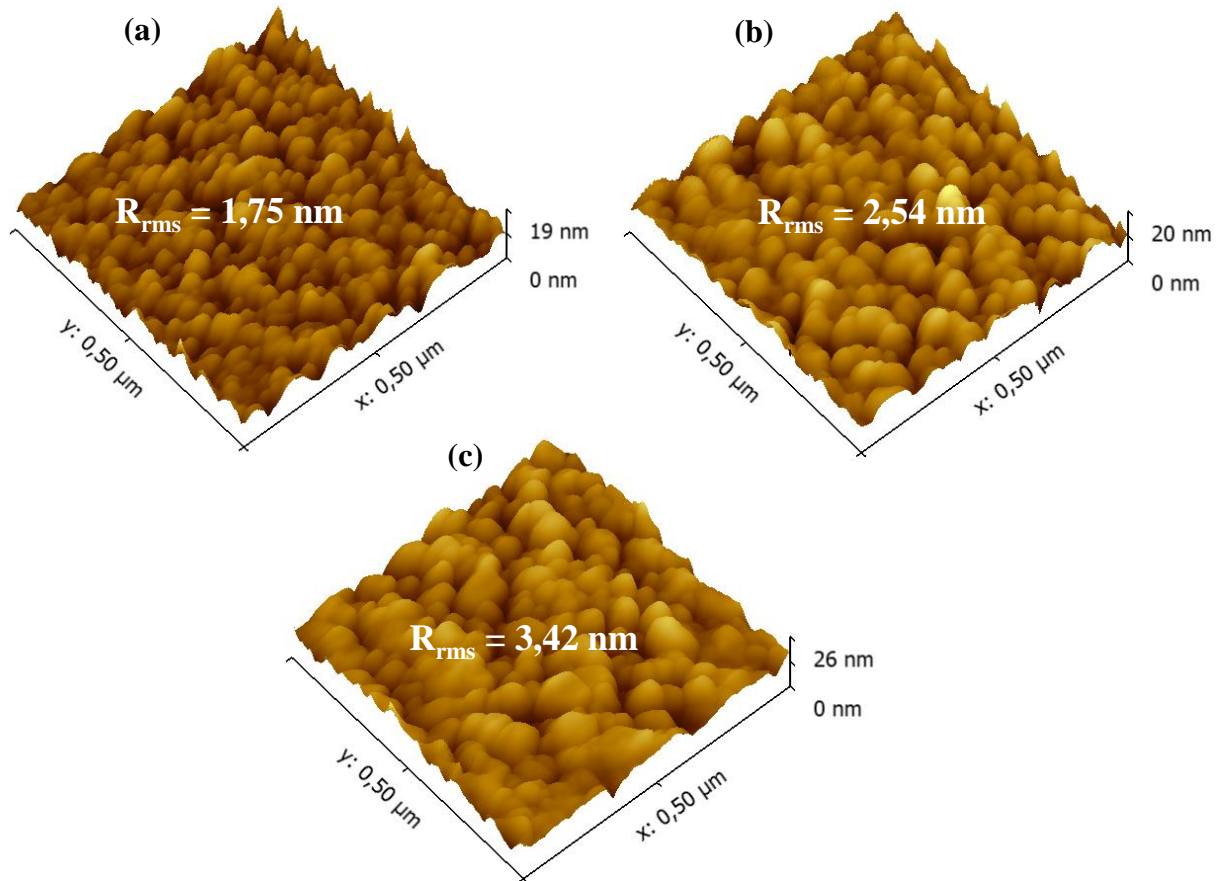


Figure IV.18. Images AFM en 3D de la topographie de surface de films minces de TiO_2 obtenus à partir du sol de $\text{pH} = 6$ et recuits pendant 1h à : (a) 450°C , (b) 500°C et (c) 550°C .

IV.3.3 Transmittance et gap optique

Les spectres de transmission optique obtenus pour les films de TiO_2 non recuits et recuits à différentes températures dans la gamme spectrale allant de 250 nm à 950 nm sont présentés sur la figure IV.19. L'encart de la figure montre le shift du bord d'absorption. Les films recuits présentent une transmittance moyenne dans le domaine du visible qui diminue de 76,9% à 74,2% avec l'augmentation de la température de recuit de 450°C à 550°C . Alors que le film amorphe présente une transmission supérieure à celle des films cristallisés et dont la moyenne est aux alentours de 80%, indiquant une surface très lisse et une grande homogénéité. Zhao *et al.* [155] ont constaté une réduction de la transmittance dans des films de TiO_2 lorsque la température de recuit augmente. Ils ont expliqué ce comportement par l'augmentation de pertes de la lumière par diffusion quand la cristallinité s'améliore. Wang *et al.* [156] ont remarqué une moyenne de transmittance optique élevée dans le domaine visible pour les films de TiO_2 anatase. Ils ont également constaté une influence significative de la température de recuit sur la transmittance des films. D'autre part, la chute abrupte de la transmission pour les longueurs d'ondes inférieures à 380 nm correspond bien à l'absorption dans les films de TiO_2 attribuée à la transition entre la bande de valence et la bande de conduction.

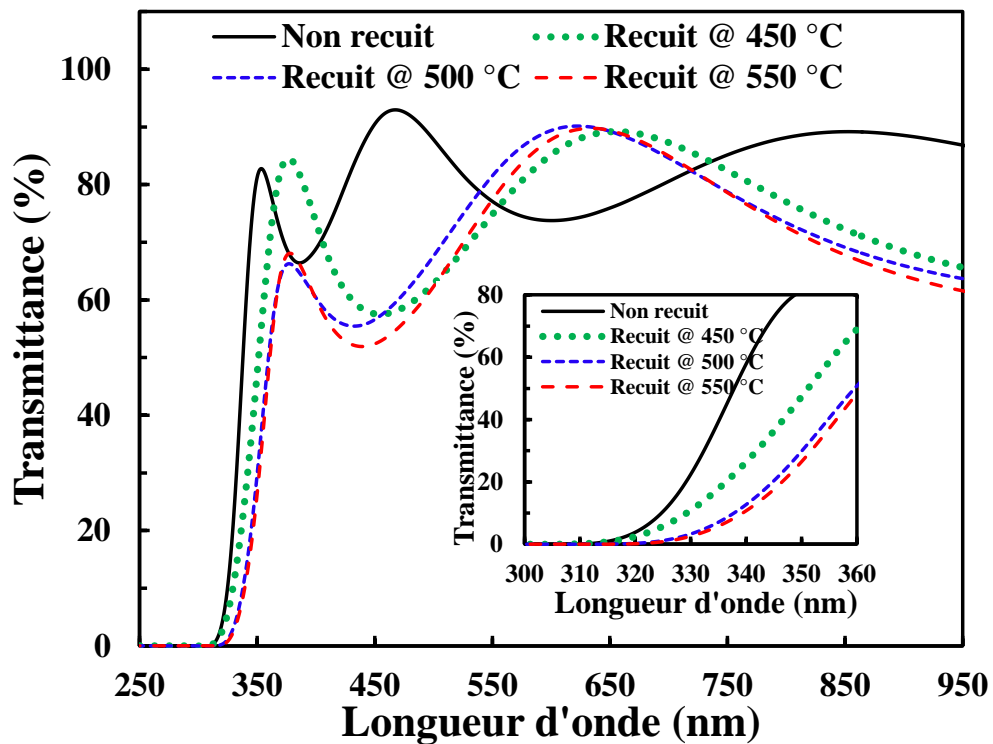


Figure IV.19. Transmittance optique des films de TiO_2 obtenus à partir d'un sol de $\text{pH} = 6$ non recuits et recuits à différentes températures. L'encart montre le shift du bord d'absorption.

Il faut noter, également, la présence marquante de franges d'interférences dans la région de forte transparence. Ces franges sont généralement attribuées aux réflexions multiples qui se produisent aux niveaux des interfaces film/substrat et film/air. La présence de telles franges peut être expliquée par le fait que nos films sont d'une part, suffisamment épais et d'autre part, ils présentent un aspect plus lisse à la surface libre. Il faut rappeler que si la surface des films est rugueuse, à l'interface film/air le rayonnement subit une diffusion dans plusieurs directions au lieu d'une réflexion [157]. Oh *et al.* [158] et Kim *et al.* [159] ont montré que les franges de fluctuation sont dues à l'interférence de couleur et à l'augmentation de l'épaisseur des couches minces de TiO_2 . De plus, nous remarquons que l'augmentation de la température de recuit conduit à un déplacement du seuil d'absorption vers les grandes longueurs d'onde. Ceci est attribué par certains auteurs à la densification du matériau, qui se traduit par une diminution de son épaisseur, une augmentation de son indice de réfraction et une diminution de sa largeur de bande interdite [159–161].

Les résultats sur le calcul de l'énergie du gap optique (E_g) des films TiO_2 , obtenus par la méthode de la dérivée de la transmittance par rapport à l'énergie, sont présentés sur la figure IV.20. Ces résultats indiquent que les valeurs de E_g des films non recuits et recuits à des températures de 450, 500 et 550°C sont respectivement de 3,679, 3,513, 3,493 et 3,473 eV. Ces valeurs confirment que le gap optique diminue avec l'augmentation de la température de recuit,

ce qui est en conformité avec les résultats reportés dans la littérature [162, 163]. Cette diminution du gap optique avec la température de recuit peut être attribuée à l'amélioration de la cristallinité et à l'augmentation de la taille des grains des films.

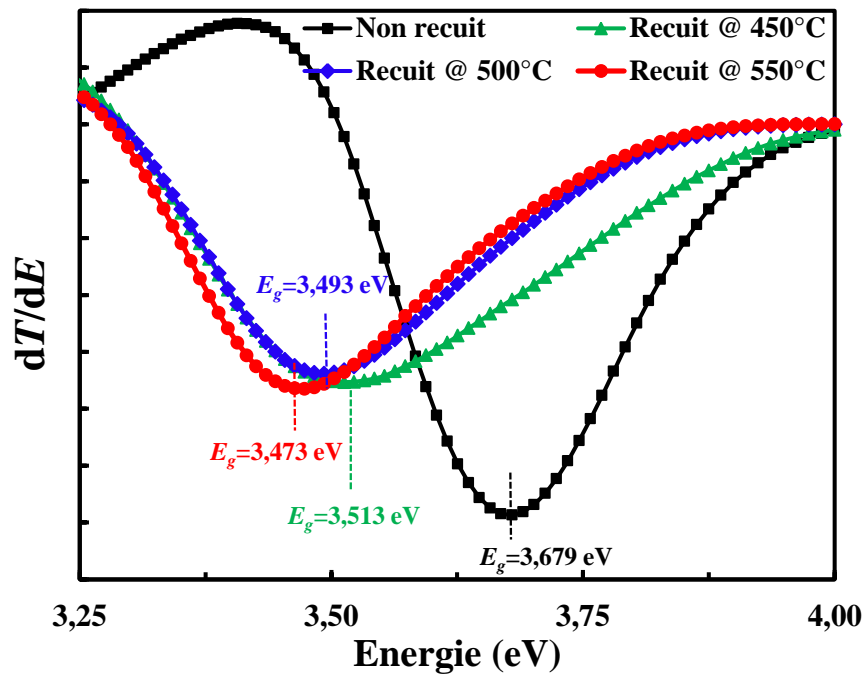


Figure IV.20. Détermination de l'énergie du gap par la technique de la dérivée de la transmittance des films de TiO_2 obtenus à partir d'un sol de $\text{pH} = 6$ non recuits et recuits à différentes températures.

IV.3.4 Modes guidés et pertes optiques

Les spectres des modes guidés TE et TM des guides d'ondes planaires de TiO_2 non recuits et recuits à différentes températures préparés avec un sol de $\text{pH} = 6$ sont représentés sur les figure IV.21(a) et IV.21(b). Nous constatons clairement que le confinement des modes guidés est affecté par le traitement thermique. Tous les guides supportent un seul mode de propagation en polarisation TE et TM. Notons que les spectres des modes TE et TM du guide d'ondes non recuit présentent des creux de réflectivité plus fins, suggérant un meilleur confinement optique. Les spectres des modes TE et TM des guides d'ondes de TiO_2 recuits affichent une diminution de l'intensité des creux de réflectivité au fur et à mesure que la température de recuit augmente, indiquant des pertes optiques plus élevées. Nos observations semblent être cohérentes avec la rugosité de surface et la transmittance optique de ces films.

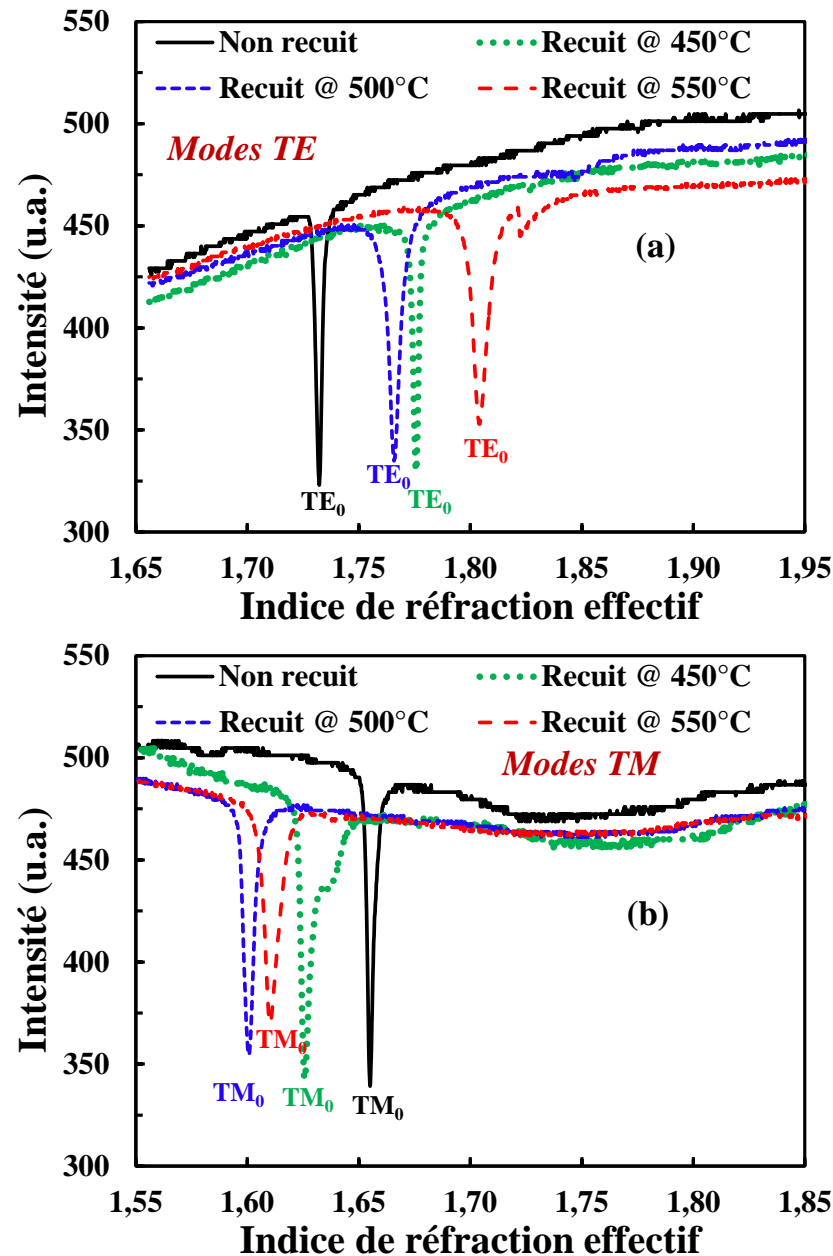


Figure IV.21. Spectres de modes guidés des films de TiO₂ obtenus à partir d'un sol de pH = 6 non recuits et recuits à différentes températures : (a) modes TE et (b) modes TM.

Etant donné que tous les guides d'ondes sont monomodes, l'un des deux paramètres optogéométriques (l'épaisseur ou l'indice de réfraction) doit être connu par une autre technique de mesures afin de déterminer le paramètre manquant. Dans ce cas, il est tout à fait évident de déterminer l'épaisseur des films par le profilomètre déjà utilisée. Cependant, puisque le film de TiO₂ non recuit est amorphe, l'indice de réfraction et l'épaisseur du film peuvent être déterminés en supposant que le film est isotrope. De la même manière que dans le cas des films de TiO₂ de la section précédente, nous avons utilisé les valeurs mesurées des indices effectifs de chaque mode guidé et de l'épaisseur des films estimées par le profilomètre mécanique pour calculer les indices de réfraction n_{TE} et n_{TM} , à partir des équations de dispersion des modes polarisés TE et

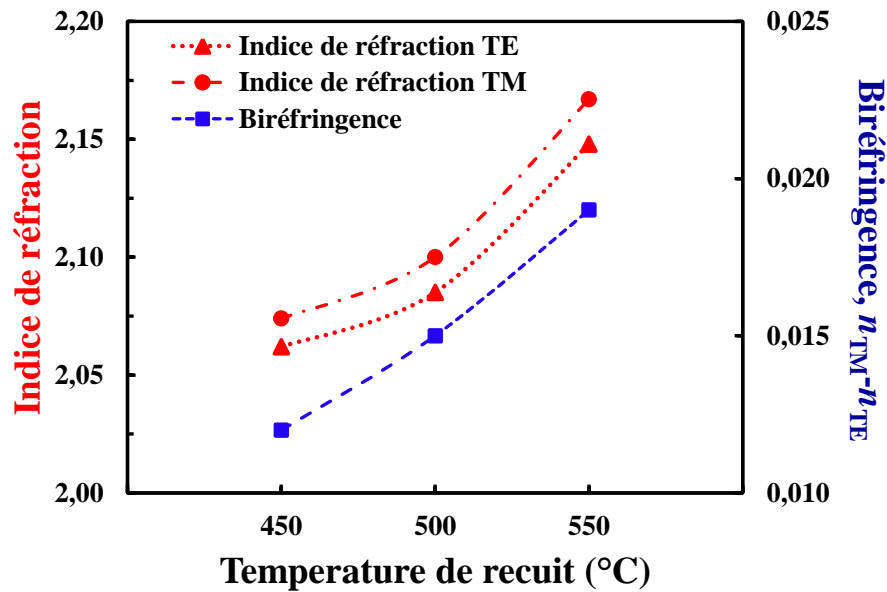
TM. L'ensemble des données expérimentales et les indices de réfraction calculés sont regroupés dans le tableau IV.2

Tableau IV.2. Paramètres optogéométriques des films de TiO₂ obtenus à partir d'un sol de pH = 6 non recuits et recuits à différentes températures.

Film de TiO ₂	Mode guidé	n_{eff} ± 0.0001	n_{TE} ± 0.001	n_{TM} ± 0.001	d (nm) ± 1.0
Non recuit	TE ₀	1.7323	1.969	1.969	235
	TM ₀	1.6551			
Recuit @ 450°C	TE ₀	1.7758	2.062	2.074	161
	TM ₀	1.6251			
Recuit @ 500°C	TE ₀	1.7658	2.085	2.101	146
	TM ₀	1.6007			
Recuit@ 550°C	TE ₀	1.8037	2.148	2.167	139
	TM ₀	1.6103			

Les résultats obtenus indiquent que l'indice de réfraction augmente avec la température de recuit alors que l'épaisseur diminue, due à la contraction et la densification des films. Ces résultats sont en accord avec les travaux de Wang *et al.* [164] et de Touam *et al* [165] qui ont remarqué dans les films de TiO₂, déposés par procédé sol-gel, que lorsque la température de recuit augmente l'épaisseur des films diminue et l'indice de réfraction augmente suite à la densification de la couche.

La figure IV.22 illustre la variation des indices de réfraction n_{TE} et n_{TM} ainsi que de la biréfringence, ($n_{\text{TE}}-n_{\text{TM}}$), des films de TiO₂ en fonction de la température de recuit. Les données montrent que n_{TE} et n_{TM} augmentent avec la température de recuit. En effet, le traitement thermique permet aux particules de se compacter favorisant ainsi la densité du film. Les résultats obtenus sont en accord avec des travaux antérieurs où il a été constaté qu'une température de recuit plus élevée améliore considérablement la formation de cristaux plus compacts [153].



Figures IV.22. Variation des indices de réfraction TE et TM et de la biréfringence des films de TiO_2 obtenus à partir d'un sol de $pH = 6$ en fonction de la température de recuit.

Les pertes de propagation des modes guidés sont d'une grande importance pour évaluer les performances optiques de guides d'ondes planaires ou en canal. Par conséquent, une mesure précise de ce paramètre est essentielle pour estimer si les guides d'ondes sont adéquats pour une utilisation efficace dans des circuits ou dispositifs optiques intégrés.

Afin d'enrichir ce travail, des mesures de pertes de propagation ont été également effectuées en utilisant le même système, associé à une fibre optique multimodes photodéectrice se déplaçant le long de la surface du guide et mesurant l'intensité de la lumière diffusée. L'ensemble des pertes mesurées est la combinaison totale des pertes de diffusion par des particules ou autres centres de diffusion, par la rugosité de surface et par l'absorption intrinsèque du matériau. Un fit exponentiel est ainsi appliqué à la courbe de l'intensité en fonction de la distance parcourue par la lumière.

La figure IV.23 (a–d) montre l'intensité de la lumière diffusée à la longueur d'onde de 632,8 nm en fonction de la distance de propagation (L) des modes TE fondamentaux (TE_0) guidés dans les guides d'ondes de TiO_2 obtenus à partir d'un sol de $pH = 6$ non recuits et recuits à différentes températures. Les résultats de mesure des pertes de diffusion semblent être en bon accord avec la morphologie de surface des couches minces et la largeur à mi-hauteur des spectres de modes guidés.

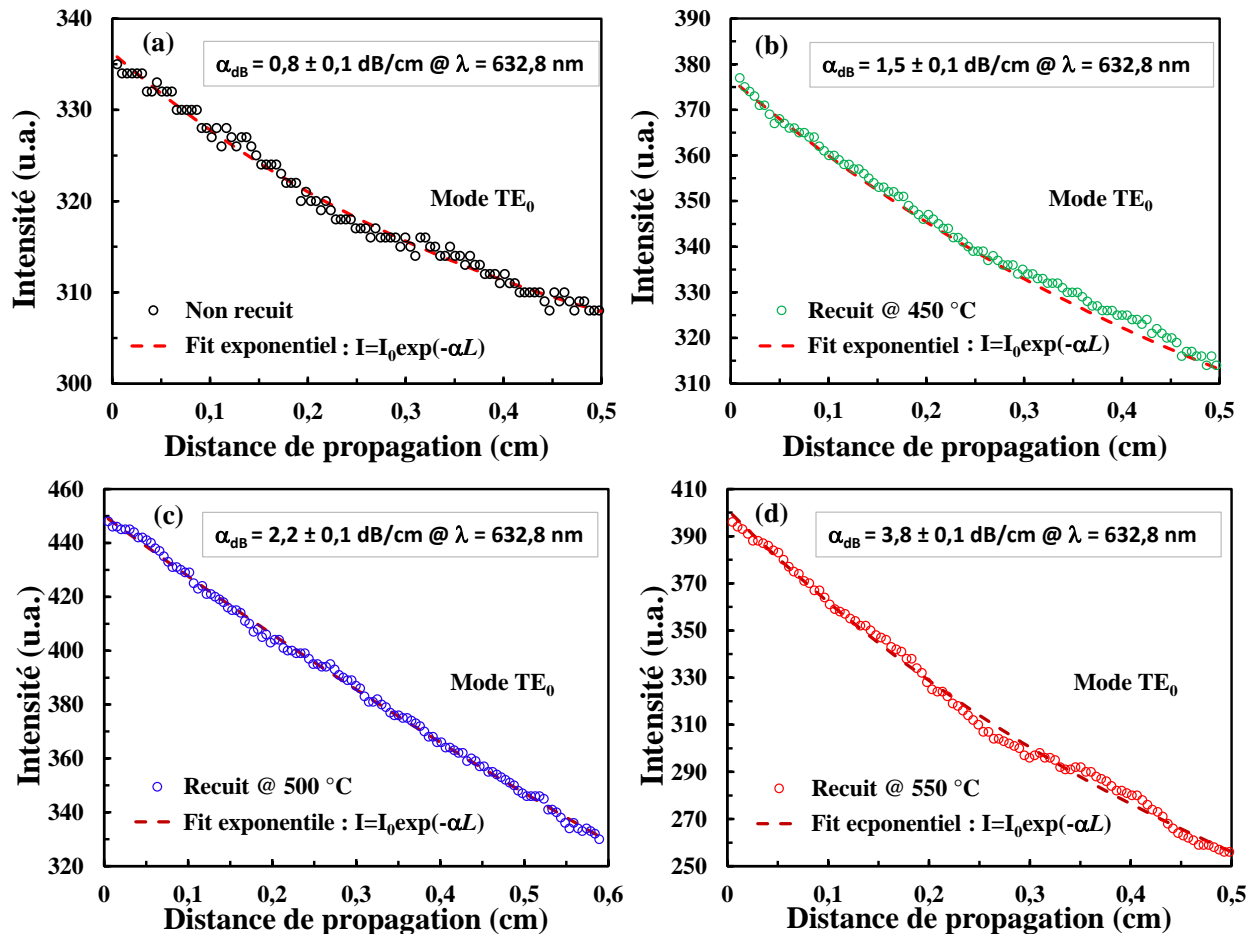


Figure IV. 23. Intensité diffusée en fonction de la distance propagation du mode fondamental TE₀ de guides d'ondes de TiO₂ obtenus à partir d'un sol de pH = 6 : (a) non recuit et recuits à (b) 450°C, (c) 500°C et (d) 550°C avec un fit exponentiel (ligne pointillée rouge).

Le guide d'ondes non recuit montre des pertes optiques remarquables aussi faible que $0,8 \pm 0,1 \text{ dB/cm}$. Cependant, le recuit des films de TiO₂ génère des pertes supplémentaires comme indiqué sur la figure IV.24. En particulier, l'augmentation de la température de recuit à 550°C conduit à des pertes de propagation plus élevées autour de $3,8 \text{ dB/cm}$. Cette augmentation des pertes optiques avec le traitement thermique peut être attribuée au changement de phase, à la cristallisation et à l'absence d'oxygène se produisant lors du recuit. Ces résultats sont également cohérents avec les mesures de rugosité de surface et les valeurs de transmittance moyennes mesurées dans le domaine spectral visible.

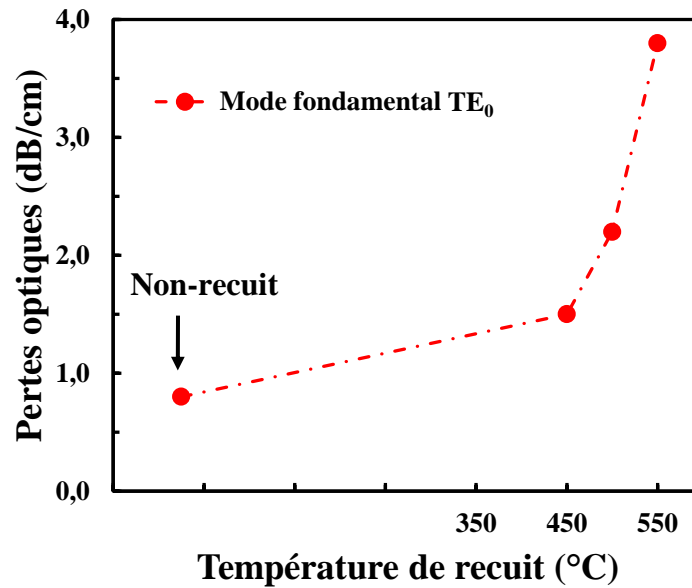


Figure IV. 24. Evolution des pertes de propagation du mode fondamental TE_0 de guides d'ondes de TiO_2 obtenus à partir d'un sol de $pH = 6$ en fonction de la température de recuit.

Par conséquent, les résultats obtenus démontrent que les films de TiO_2 non recuits et recuits à différentes températures élaborés à partir d'un sol de $pH = 6$ présentent des propriétés intéressantes, telles qu'une bonne uniformité d'épaisseur, une surface lisse, une très bonne transmittance, un indice de réfraction élevé et des pertes optiques faibles à modérées, ce qui les rend potentiellement appropriées pour des applications en optoélectronique et en photonique. Cependant, bien que le film de TiO_2 non recuit ait révélé les meilleures performances en termes de transparence optique et de pertes de propagation (0,8 dB/cm), sa structure amorphe associée à un indice de réfraction moins élevé et une instabilité thermique limite son utilisation dans la fabrication de dispositifs optiques intégrés. En effet, certaines applications exigent des films minces de structures bien cristallisés et optiquement stables avec des indices de réfraction moins sensibles à la chaleur et aux variations de température. Ainsi, les films minces de TiO_2 élaborés avec un pH de 6 et recuits à une température de $450^\circ C$ présentent un bon compromis entre cristallinité, transparence et de très bonnes propriétés de guidage en termes de confinement optique, d'indice de réfraction et de pertes de propagation.

IV.5 Conclusion

Dans ce chapitre, les résultats de l'étude des effets de l'acidité du sol et de la température de recuit sur les propriétés structurales, morphologiques, optiques et de guidage d'ondes de couches minces de TiO_2 élaborées par la méthode sol-gel ont été présentés et discutés.

Dans une première partie nous avons étudié l'effet du pH du sol sur les propriétés structurales, morphologique, optiques et de guidage d'ondes de couches minces de TiO_2 non

recuites et recuites pendant 1h à une température de 500°C. Les résultats obtenus ont révélés que le pH du sol s'est avéré un paramètre important ayant un impact particulier sur les propriétés physiques des films. L'analyse par DRX et Raman a montré que l'augmentation de l'acidité du sol a amélioré la cristallinité, l'orientation préférentielle et la taille des cristallites. Les images MEB et AFM ont révélés que le film synthétisé à partir d'un pH de 6 présente notamment une surface uniforme et très lisse avec une très faible rugosité. D'autre part, les spectroscopies UV-visible et m-lines ont montré que les performances en termes de qualité optique et de guidage d'ondes seraient améliorées avec la diminution de l'acidité du sol.

La deuxième partie a été consacrée à l'étude de l'effet du traitement thermique au voisinage de 500°C (450, 500 et 550°C) sur les propriétés des films de TiO₂ élaborés avec un pH de 6 jugé optimale, pour une meilleure optimisation de la température de recuit. En se basant sur tous les résultats issus des différentes techniques de caractérisations, le choix d'un pH de 6 avec un recuit pendant 1h à la température de 450°C présente le meilleur compromis en terme de structure guidant mieux la lumière utilisée dans la réalisation des composants destinés aux fonctions de l'optique intégrée.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

L'étude bibliographique à travers une revue systématique de la littérature scientifique récente a montré que le dioxyde de titane possède des propriétés distinctifs qui diffèrent de ceux des semi-conducteurs classiques, lui conférant une utilisation reconnue dans de nombreux domaines technologiques et dont les plus récentes sont de nature à élargir les performances des dispositifs photoniques intégrés. De plus, l'utilisation de ce matériau sous forme de couches minces permet de s'affranchir de certaines contraintes et limitations imposées par le cristal massif. Il existe une large gamme d'alternatives pour élaborer des couches minces de TiO_2 , sachant que les matériaux mis en œuvre pour fabriquer des composants pour la photonique intégrée requièrent une parfaite maîtrise de leur composition et de leur microstructure. La phase d'industrialisation de ces matériaux devrait être favorisée par la mise au point de techniques d'élaboration simples, peu coûteuses et soucieuses de répondre aux critères de développement durable, tout en conservant la qualité des composants pour une technologie de pointe. Parmi ces méthodes, la voie sol-gel a émergé comme l'un des procédés les plus prometteurs largement utilisée pour élaborer des films minces de différents matériaux et notamment le TiO_2 . Particulièrement, c'est une technique simple, économique et efficace dans la production de films minces homogènes avec un contrôle parfait de l'épaisseur et de l'indice de réfraction adaptés à une variété de substrats.

Dans ce contexte, les motivations principales de ce travail portaient sur l'optimisation des paramètres de synthèse en vue d'obtenir des couches minces de TiO_2 par sol-gel ayant des caractéristiques prometteuses pour des applications en photonique. En effet, Parmi ces paramètres, le pH du sol joue un rôle important dans l'évolution des réactions et agit donc directement sur la forme du matériau élaboré, ce qui conditionnera les propriétés physiques. La température de recuit est un autre facteur qui joue un rôle essentiel dans la détermination de l'efficacité des nanostructures finales en termes de qualité microstructurale, d'indice de réfraction et surtout de pertes optiques dans les guides d'ondes de TiO_2 . Ainsi, ce travail a été consacré à l'étude des effets du pH acide et de la température de recuit sur les propriétés structurales, morphologiques, optiques et de guidage d'ondes de couches minces de TiO_2 .

Dans une première étape, nous avons commencé notre étude par l'optimisation du pH acide du sol. Pour cela, l'effet de ce paramètre sur les propriétés physiques et optiques de films minces de TiO_2 non recuits et recuits pendant 1h à une température de 500°C a été investigué en utilisant les méthodes de caractérisation telles que : la diffraction des rayons X, la spectroscopie

Raman, la microscopie à balayage électronique, la microscopie à force atomique, la spectroscopie UV-visible, la profilométrie mécanique et la spectroscopie des lignes de modes.

Les résultats obtenus ont ainsi montré que tous les films de TiO_2 n'ayant pas subi de traitement thermique sont amorphes quel que soit le pH du sol utilisé alors que les films recuits sont polycristallins possédants uniquement la phase anatase avec une orientation préférentielle suivant le plan (101). L'augmentation de l'acidité du sol a amélioré la cristallinité, l'orientation préférentielle et la croissance des cristallites. L'analyse par spectroscopie Raman a confirmé que tous les films de TiO_2 recuits à 500°C sont cristallisés dans la phase anatase tétragonale et que l'augmentation de l'acidité du sol a amélioré leur qualité cristalline. Les images MEB et AFM des films recuits ont montré que bien que la surface des films soit globalement lisse, la morphologie et la rugosité de la surface s'avèrent influencées par l'acidité du sol. Ainsi, la taille moyenne des grains et la rugosité de surface ont augmentés avec la diminution du pH. La spectroscopie UV-visible a montré que tous les films minces de TiO_2 non recuits sont bien transparents avec une transmittance moyenne supérieure à 76% dans la région visible alors que le recuit et l'acidité du sol ont fait diminués la transmittance moyenne et la largeur de la bande interdite. Les caractérisations par la spectroscopie m-lignes à 632,8 nm ont mis en évidence que tous les guides d'ondes planaires de TiO_2 sont monomodes pour les deux polarisations TE et TM. Cependant, les guides amorphes présentent un meilleur confinement de la lumière que ceux recuits à 500°C quel que soit le pH du sol. D'autre part, l'épaisseur de tous les films, les indices de réfraction et la biréfringence des films cristallisés ont augmenté avec l'augmentation de l'acidité du sol. Sur la base de ces résultats, les films minces de TiO_2 préparés à partir de sols avec un pH de 6 ont démontré des caractéristiques remarquables telles qu'une faible rugosité de surface, une transmittance élevée dans la région du visible et de meilleures propriétés de guidage optique.

La deuxième étape de notre travail a porté sur l'effet des traitements thermiques au voisinage de 500°C (450 , 500 et 550°C) sur les propriétés physiques et de guidage optique de couches minces de TiO_2 élaborés avec le sol de pH = 6 jugé optimal. L'analyse structurale effectuée par DRX a montré que tous les films recuits présentent des pics de diffraction bien définis correspondants aux plans (101), (004), (200) et (105) de la phase anatase de TiO_2 . Avec l'augmentation de la température de recuit, les pics d'anatase deviennent plus intenses, indiquant l'amélioration de la structure cristalline. Les films minces de TiO_2 recuits à 550°C révèlent une meilleure cristallinité, une croissance plus élevée de la phase anatase et plus de pics correspondant à cette phase. La spectroscopie Raman a confirmé que les films recuits sont polycristallins possédants uniquement la phase anatase et que l'augmentation de la température de recuit a permis d'améliorer la cristallisation, l'orientation préférentielle et la croissance des

crystallites. L'analyse morphologique par les microscopies MEB et AFM a montré que le film mince non recuit présente une surface parfaitement lisse caractéristique d'un film amorphe. Lorsque la température de recuit augmente, la surface des films devient plus uniforme, compacte et plus dense avec une croissance des grains, indiquant l'amélioration de la structure cristalline. L'analyse des données nous a aussi permis de remarquer que la rugosité R_{rms} de la surface des films a augmenté avec la température de recuit et a été estimée à 1,75, 2,54 et 3,42 nm pour les films recuits à 450, 500 et 550°C, respectivement. Les résultats de l'analyse optique ont montré que le film de TiO_2 non recuit est hautement transparent avec une transmittance moyenne de plus de 80% dans la région visible. Alors que l'augmentation de la température de recuit de 450 à 550°C a provoqué une diminution de la transmittance moyenne de 76,6 à 74,2% et de la largeur de la bande interdite directe de 3,513 à 3,493 eV. Les mesures par la spectroscopie multi-longueurs d'onde à une longueur d'onde de 632,8 nm ont montré que tous les guides d'ondes planaires de TiO_2 sont monomodes et permettent un bon confinement de la lumière indépendamment de la polarisation quelle que soit TE ou TM. L'épaisseur des films a diminué avec la température de recuit tandis que les indices de réfraction TE et TM et la biréfringence des films ont augmenté. De plus, les guides d'ondes planaires de TiO_2 ont montré des pertes optiques remarquables d'environ 0,8 à 3,8 dB/cm à 632,8 nm selon le recuit thermique. Ces valeurs montrent que les films minces de TiO_2 élaborés à partir d'un sol de pH = 6 possèdent de très bonnes qualités optiques et présentent de bonnes performances en guidage de la lumière, d'où l'intérêt de leur utilisation pour la fabrication de structures photoniques pour la lumière visible.

Cependant, bien que le film de TiO_2 non recuit ait révélé les meilleures performances en termes de transparence optique et de pertes de propagation (0,8 dB/cm), sa structure amorphe associée à un indice de réfraction moins élevé et une instabilité thermique limite son utilisation dans la fabrication de dispositifs photoniques. En conséquence, les films minces de TiO_2 élaborés avec un pH de 6 et recuits à une température de 450°C présentent un bon compromis entre cristallinité, transparence, confinement optique, pertes de propagation et structure guidant mieux la lumière utilisée dans la réalisation de composants destinés aux fonctions de l'optique intégrée.

Cette étude montre clairement l'influence que peuvent avoir le pH acide du sol et la température de recuit sur les propriétés physiques, optiques et de guidage d'ondes lumineuses de films minces de TiO_2 déposés par voie sol-gel et l'intérêt d'une telle investigation.

Nous pensons que ce travail de thèse représente une très bonne base pour des continuités futures de ce projet de recherche. Dans un premier temps, il serait très intéressant d'enrichir ce travail par l'élaboration de couches plus épaisses permettant d'obtenir des guides d'ondes

multimodes. Cette étape est essentielle afin de fabriquer des structures photoniques utilisables dans le domaine de l'infrarouge. D'autre part, il faudrait penser aux possibilités d'étudier les effets sur les propriétés physiques et optiques de couches minces de TiO_2 déposées sur des substrats de matériaux polycristallins ou monocristallins. Ainsi il est bien connu que le type et la nature des substrats tels que le quartz et la silice sur silicium monocristallin (SiO_2/Si) peuvent jouer un rôle déterminant sur la qualité microstructurale et optique des films de TiO_2 déposés sur ces substrats, notamment les substrats de SiO_2/Si à cause, d'une part, du nombre important d'applications de TiO_2 dans les domaines de l'optoélectronique et de photonique faisant intervenir le système $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$, et d'autre part, l'utilisation du silicium pour la photonique intégrée est considérée comme la voie principale à explorer, laissant de côté des solutions telles que l'intégration hybride de composants optoélectroniques à base de semiconducteurs III/V déjà développées pour le domaine des télécoms par fibres optiques.

Dans un second temps, il serait essentiel de comprendre parfaitement l'effet du pH sur les propriétés des films de TiO_2 . Pour cela il est souhaitable de faire une étude systématique sur l'influence du pH basique car il peut aussi jouer un rôle crucial sur la qualité microstructurale et optique des dépôts de couches minces de TiO_2 . En effet, la maîtrise et le contrôle des paramètres de synthèse et de dépôt de couches minces de TiO_2 nous permettent d'envisager la fabrication de nanostructures 2D et 3D performantes pour d'éventuelles utilisations dans la réalisation de dispositifs photoniques intégrés plus sophistiqués.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] R.G. Hunsperger, *Integrated Optics: Theory and Technology*, Springer Series in Optical Sciences, (1982).
- [2] R.S. Pessoa, M.A. Fraga, L.V. Santos, M. Massi, H.S. Maciel, Nanostructured thin films based on TiO₂ and/or SiC for use in photoelectrochemical cells: A review of the material characteristics, synthesis and recent applications, *Mater. Sci. Semicon. Proc.* **29** (2015) 56–68.
- [3] H. Yaghoubi, N. Taghavinia, E. K. Alamdari, A.A. Volinsky, Nanomechanical properties of TiO₂ granular thin films, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2** (2010) 2629–2636.
- [4] C.C. Evans, K. Shtyrkova, O. Reshef, M. Moebius, J.D.B. Bradley, S. Griesse-Nascimento, E. Ippen, E. Mazur, Multimode phase-matched third-harmonic generation in sub-micrometer-wide anatase TiO₂ waveguides, *Opt. Express* **23** (2015) 7832–7841.
- [5] X. Guan, H. Hu, L.K. Oxenløwe, L.H. Frandsen, Compact titanium dioxide waveguides with high nonlinearity at telecommunication wavelengths, *Opt. Express* **26** (2018) 1055–1063.
- [6] K. Baba, S. Bulou, P. Choquet, N.D. Boscher, Photocatalytic anatase TiO₂ thin films on polymer optical fiber using atmospheric-pressure plasma, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** (2017) 13733–13741.
- [7] Y.-J. Son, J.-S. Kang, J. Yoon, J. Kim, J. Jeong, J. Kang, M.-J. Lee, H.-S. Park, Y.-E. Sung, Influence of TiO₂ particle size on dye-sensitized solar cells employing an organic sensitizer and a cobalt(III/II) redox electrolyte, *J. Phys. Chem. C* **122** (2018) 7051–7060.
- [8] B.M. Rao, S.C. Roy, Chemi-capacitive gas sensors based on TiO₂ and BaTiO₃ nanotube arrays, *Sensor Lett.* **16** (2018) 100–104.
- [9] J. Jung, A. Jannat, M.S. Akhtar, O.-B. Yang, Sol-gel deposited double layer TiO₂ and Al₂O₃ anti-reflection coating for silicon solar cell *J. Nanosci. Nanotechnol.* **18** (2018) 1274–1278.
- [10] J.D.B. Bradley, C.C. Evans, J.T. Choy, O. Reshef, P.B. Deotare, F. Parsy, K.C. Phillips, M. Lončar, E. Mazur, Submicrometer-wide amorphous and polycrystalline anatase TiO₂ waveguides for microphotonic devices, *Opt. Express* **20** (2012) 23821–23831.
- [11] C.C. Evans, C. Liu, J. Suntivich, TiO₂ nanophotonic sensors for efficient integrated evanescent raman spectroscopy, *ACS Photonics* **3** (2016) 1662–1669.
- [12] F. Flory, H. Rigneault, J. Massaneda, S. Monneret, Optical waveguide characterization of thin films, *Rev. Laser Eng.* **24** (1996) 94-102.

- [13] E.-H. Kim, M.-H. Lim, M.-S. Lah, S.-M. Koo, Synthesis and characterization of heteroleptic titanium MOCVD precursors for TiO₂ thin films, *Dalton Trans.* **47** (2018) 2415–2421.
- [14] R.L. Wilson, C.E. Simion, C.S. Blackman, C.J. Carmalt, A. Stanoiu, F. Di Maggio, J.A. Covington, The effect of film thickness on the gas sensing properties of ultra-thin TiO₂ films deposited by atomic layer deposition, *Sensors* **18** (2018) 735.
- [15] Y.-E. Ma, F. Lu, B.-Xi Xiang, J.-L. Zhao, S.-C. Ruan, Fabrication of TiO₂ thin films with both anatase and rutile structures together using the ion-implantation method, *Opt. Mater. Express* **8** (2018) 532–540
- [16] H. Zhang, H. Wang, M. Ma, Y. Wu, S. Dong, Q. Xu, Application of compact TiO₂ layer fabricated by pulsed laser deposition in organometal trihalide perovskite solar cells, *Sol. RRL* **2** (2018) 1800097.
- [17] I.S. Brandt, C. C. Plá Cid, C.G.G. Azevedo, A.L.J. Pereira, L.C. Benetti, A.S. Ferlauto, J.H. Dias da Silva, A.A. Pasa, Influence of substrate on the structure of predominantly anatase TiO₂ films grown by reactive sputtering, *RSC Adv.* **8** (2018) 7062–7071.
- [18] Y. Liang, S. Sun, T. Deng, H. Ding, W. Chen, Y. Chen, The preparation of TiO₂ film by the sol-gel method and evaluation of its self-cleaning property, *Materials* **11** (2018) 450.
- [19] I.H.H. Affendi, M.S.P. Sarah, S.A.H. Alrokayan, H.A. Khan, M. Rusop, Effect of precursor concentration and film thickness deposited by layer on nanostructured TiO₂ thin films, *AIP Conf. Proc.* **1963** (2018) 020074-1–020074-5.
- [20] V. Prusakova, C. Collini, M. Nardi, R. Tatti, L. Lunelli, L. Vanzetti, L. Lorenzelli, G. Baldi, A. Chiappini, A. Chiasera, D. Ristic, R. Verucchi, M. Bortolotti, S. Dirè, The development of sol-gel derived TiO₂ thin films and corresponding memristor architectures, *RSC Adv.* **7** (2017) 1654–1663.
- [21] M.K. Ahmad, N.A. Rasheid, A. Zain Ahmed, S. Abdullah, M. Rusop, Effect of annealing temperature on titanium dioxide thin films prepared by sol gel method, *AIP Conf. Proc.* **1017** (2008) 109–113.
- [22] N.R. Mathews, E.R. Morales, M.A. Cortés-Jacome, J.A. Toledo Antonio, TiO₂ thin films – Influence of annealing temperature on structural, optical and photocatalytic properties, *Sol. Energy* **83** (2009) 1499–1508.
- [23] X. Wang, G. Wu, B. Zhou, J. Shen, Optical constants of crystallized TiO₂ coatings prepared by sol-gel process, *Mater.* **6** (2013) 2819–2830.
- [24] A. Bagno, C. Di Bello, Surface treatments and roughness properties of Ti-based biomaterials. *J. Mater. Sci.* **15** (2004) 935–949.

- [25] T. Song, U. Paik, TiO₂ as an active or supplemental material for lithium batteries, *J. Mater. Chem. A* **4** (2016) 14–31.
- [26] J. Xu, S. Wu, J. Jin, T. Peng, Preparation of brookite TiO₂ nanoparticles with small sizes and the improved photovoltaic performance of brookite-based dye-sensitized solar cells, *Nanoscale* **8** (2016) 18771–18781.
- [27] S. M. Gupta, M. Tripathi, A review of TiO₂ nanoparticles, *Chin. Sci. Bull.* **56** (2011) 1639–1657.
- [28] M. Fernández-García, A. Martínez-Arias, J.C. Hanson, J.A. Rodríguez, Nanostructured oxides in chemistry: characterization and properties, *Chem. Rev.* **104** (2004) 4063–4104.
- [29] K.R. Zhu, M.S. Zhang, J.M. Hong, Z. Yin, Size effect on phase transition sequence of TiO₂ nanocrystal, *Mat. Sci. Eng. A* **403** (2005) 87–93.
- [30] A.A. Gribb, J.F. Banifield, Particle size effects on transformation kinetics and phase stability in nanocrystalline TiO₂, *Am. Mineral.* **82** (1997) 717-728.
- [31] H. Zhang, J. Banfield, Understanding polymorphic phase transformation behavior during growth of nanocrystalline aggregates: insights from TiO₂, *J. Phys. Chem. B* **104** (2000) 3481–3487.
- [32] H. Zhang, J. Banfield, Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania, *J. Mater. Chem.* **8** (1998), 2073–2076.
- [33] A. Barnard, P. Zapol, L.A. Curtiss, Modeling the morphology and phase stability of TiO₂ nanocrystals in water, *J. Chem. Theory Comput.* **1** (2005) 107–116.
- [34] A. Barnard, L.A. Curtiss, Prediction of TiO₂ nanoparticle phase and shape transitions controlled by surface chemistry, *Nano Lett.* **5** (2005) 1261–1266.
- [35] D. Reyes-Coronado, G. García-Rodríguez, M. E. Espinosa-Pesqueira, C. Cab, R. de Coss, G. Oskam, Phase-pure TiO₂ nanoparticles: anatase, brookite and rutile, *Nanotechnol.* **19** (2008) 145605.
- [36] D.G. Syarif, A. Miyashita, T. Yamaki, T. Sumita, Y. Choi, H. Itoh, Preparation of anatase and rutile thin films by controlling oxygen partial pressure, *Appl. Surf. Sci.* **193** (2002) 287–292.
- [37] Z. Wang, U. Helmersson, P. Käll, Optical properties of anatase TiO₂ thin films prepared by aqueous sol-gel process at low temperature, *Thin Solid Films* **405** (2002), 50–54.
- [38] L. Castañeda, J. C. Alonso, A. Ortiz, E. Andrade, J. M. Saniger, J. G. Bañuelos, Spray pyrolysis deposition and characterization of titanium oxide thin films, *Mater. Chem. Phys.* **77** (2003) 938–944.

- [39] Y. Gao, Y. Masuda, Z. Peng, T. Yonezawa, K. Koumoto, Room temperature deposition of a TiO₂ thin film from aqueous peroxotitanate solution, *J. Mater. Chem.*, **13** (2003) 608–613.
- [40] M. Grätzel, *Heterogeneous photochemical electron transfer*, CRC Press, Boca Raton FL (1989).
- [41] U. Diebold, The surface science of titanium dioxide, *Surf. Sci. Rep.* **48** (2003) 53–229.
- [42] A. J. Frank, N. Kopidakis, J. van de Lagemaat, Electrons in nanostructured TiO₂ solar cells: transport, recombination and photovoltaic properties, *Coord. Chem. Rev.* **248** (2004) 1165–1179.
- [43] S. Liu, G. Liu, Q. Feng, Al-doped TiO₂ mesoporous materials and photodegradation properties, *J. Porous Mater.* **17** (2010) 197–206.
- [44] M. Subramanian, S. Vijayalakshmi, S. Venkataraj, R. Jayavel, Effect of Cobalt doping on the Structural and optical properties of TiO₂ films prepared by sol-gel process, *Thin Solid Films* **516** (2008) 3776–3782.
- [45] C. Di Valentin, E. Finazzi, G. Pacchioni, A. Selloni, S. Livraghi, M. C. Paganini, E. Iamello, N-doped TiO₂: theory and experiment, *Chem. Phys.* **339** (2007) 44–56.
- [46] H. Tang, K. Prasad, R. Sanjinès, P.E. Schmid, F. Lévy, Electrical and optical properties of TiO₂ anatase thin films, *J. Appl. Phys.* **5** (1994) 2042–2047.
- [47] N. Sbai, J. Perriere, B. Gallas, E. Millon, W. Seiler, and M.C. Bernard, Structural, optical, and electrical properties of epitaxial titanium oxide thin films on LaAlO₃ substrate, *J. Appl. Phys.* **104** (2008) 033529.
- [48] R.G. Breckenridge, W.R. Hosler, Electrical properties of titanium dioxide semiconductors, *Phys. Rev.* **91** (1953) 793–802.
- [49] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, Formation of titanium oxide nanotube, *Langmuir* **14** (1998) 3160–3163.
- [50] X. Chen, S.S. Mao, *Chem. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications*, *Chem. Rev.* **107** (2007) 2891–2959.
- [51] J.P. Jolivet, S. Cassaignon, C. Chanéac, D. Chiche, E. Tronc, Design of oxide nanoparticles by aqueous chemistry, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **46** (2007), 299–305.
- [52] X. Chen, S.S. Mao, Synthesis of titanium dioxide (TiO₂) nanomaterials, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **6** (2006) 906–925.
- [53] Y.X. Leng, N. Huang, P. Yang, J. Y. Chen, H. Sun, J. Wang, G.J. Wan, X.B. Tian, R. K.Y. Fu, L.P. Wang, P.K. Chu, Structure and properties of biomedical TiO₂ films synthesized by dual plasma deposition, *Surf. Coat. Technol.* **156** (2002) 295–300.

- [54] T. Touam, L. Znaidi, D. Vrel, O. Brinza, I.N. Kuznetsova, A. Fischer, A. Boudrioua, Low loss sol-gel TiO₂ thin films for waveguiding applications, *Coat.* **3** (2013) 126–139.
- [55] X. Orignac, D. Barbier, X.M. Du, R.M. Almeida, O. McCarthy, E. Yeatman, Sol-gel silica/titania-on-silicon Er/Yb-doped waveguides for optical amplification at 1.5 μm, *Opt. Mater.* **12** (1999) 1–18.
- [56] X. Wang, M. Fujimaki, K. Awazu, Photonic crystal structures in titanium dioxide (TiO₂) and their optimal design, *Opt. Express* **13** (2005), 1486–11997.
- [57] A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature* **238** (1972) 37–38.
- [58] J. Zhao, X. Yang, Photocatalytic oxidation for indoor air purification: a literature review *Build. Environ.* **38** (2003) 645–654.
- [59] S. Daniele, M.N. Ghazzal., L.G. Hubert-Pfalzgraf, C. Duchamp, C. Guillard, G. Ledoux, Preparations of nano-particles, nano-composites and fibers of ZnO from an amide precursor: Photocatalytic decomposition of (CH₃)₂S₂ in a continuous flow reactor, *Mat. Res. Bul.* **41** (2006), 2210–2218.
- [60] D.S. Bhatkhande, V.G. Pangarkar, A.A.C.M. Beenackers, Photocatalytic degradation for environmental applications – A review, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **77** (2001), 102–116.
- [61] H. Tang, K. Prasad, R. Sanjines, P.E. Schmid, F. Levy, Electrical and optical properties of TiO₂ anatase thin films *J. Appl. Phys.* **175** (1994) 2042–2047.
- [62] J. Yu, X.Zhao, Effect of substrate on the photocatalytic activity of nanometer TiO₂ thin films, *Mater. Res. Bull.* **35** (2000) 1293–1301.
- [63] A. Linsebigler, G. Lu, J. Yates, Photocatalysis on TiO₂ surface: principles, mechanism and selected results, *Chem. Rev.* **95** (1995) 735–758.
- [64] S. Yamazaki, S. Matsunaga, K. Hori, Photocatalytic degradation of trichloroethylene in water using TiO₂ pellets, *Water Res.* **35** (2000) 1022–1028.
- [65] O. Legrini, E. Oliveros, A.M. Braun, Photochemical processes for water treatment, *Chem. Rev.* **93** (1993) 671–698.
- [66] K.Tanaka, M.Capule, T. Hisanaga, Effect of crystallinity of TiO₂ on its photocatalytic action, *Chem. Phys. Lett.* **187** (1991) 73–76.
- [67] K.-M. Schindler, M. Kunst, Charge-carrier dynamics in titania powders, *J. Phys. Chem.* **94** (1990) 8222–8226.
- [68] M. Maeda, T. Watanabe, Effects of crystallinity and grain size on photocatalytic activity of titania films, *Surf. Coat. Tech.* **201** (2007) 9309–9312.

- [69] C.B. Almquist, P. Biswas, Role of synthesis method and particle size of nanostructured TiO₂ on its photoactivity, *J. of Catal.* **212** (2002) 145–156.
- [70] W. Choi, A. Termin, M.R. Hoffmann, The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO₂: correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics, *J. Phys. Chem.* **98** (1994) 13669–13679.
- [71] B. O'Regan, M. Grätzel, A low cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized TiO₂ colloidal films, *Nature* **355** (1991) 737–740.
- [72] G. San Vicente, A. Morales, M.T. Gutiérrez, Preparation and characterization of Sol-Gel TiO₂ antireflective coating for silicon, *Thin Solid Films* **391** (2002) 133–137.
- [73] J. Fraunhofer. Joseph von Fraunhofer Gesannekte Christen, Munich, Germany (1888).
- [74] H.D. Taylor, On the adjustment and testing of telescopes objectives, York, England (1896).
- [75] J.-Q. Xi, M.F. Schubert, J.K. Kim, E.F. Schubert, M. Chen, S.-Y. Lin, W. Liu, J.A. Smart, Optical thin-film materials with low refractive index for broadband elimination of Fresnel reflection, *Nat. Photonics* **1** (2008) 176–179.
- [76] C.J. Brinker, M.S. Harrington, Sol-gel derived antireflective coatings for silicon, *Sol. Energy Mater.* **5** (1981) 159–172.
- [77] B. Louis, N. Krins, M. Faustini, analysis D. Grosso, Understanding crystallization of anatase into binary SiO₂/TiO₂ sol-gel optical thin films: an in situ thermal ellipsometry, *J. Phys. Chem. C* **115** (2011) 3115–3122.
- [78] O. Harizanov, A. Harizanova, Development and investigation of sol-gel solutions of the formation of TiO₂ coating, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **63** (2000) 185–195.
- [79] M. Screemany, S. Sen, A simple spectrophotometric method for determination of the optical constants and band gap energy of multiple layer thin films, *Mater. Chem. Physics* **83** (2004) 169–177.
- [80] M. Houmard. Revêtements sol-gel TiO₂-SiO₂ naturellement super-hydrophiles visant à développer des surfaces à nettoyabilité accrue, Thèse Institut National Polytechnique de Grenoble – INPG (2009).
- [81] R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi, T. Watanabe, Light-induced amphiphilic surfaces, *Nature* **388** (1997) 431–432.
- [82] R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi, T. Watanabe, Photogeneration of highly amphiphilic TiO₂ surfaces, *Adv. Mater.* **10** (1998) 135–138.

- [83] M. Miyauchi, A. Nakajima, A. Fujishima, K. Hashimoto, T. Watanabe, Photoinduced surface reactions on TiO₂ and SrTiO₃ films: photocatalytic oxidation and photoinduced hydrophilicity, *Chem. Mater.* **12** (2000) 3–5.
- [84] L.Q. Wang, K.F. Ferris, A.N. Shultz, D.R. Baer, M.H. Engelhard, Interactions of HCOOH with stoichiometric and defective TiO₂(110) surfaces, *Surf. Sci.* **380** (1997) 352–364.
- [85] R.F. Bunshah, (ed), *Deposition Technologies for Films and Coatings: Developments and Applications*, Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey (1982)
- [86] W. Kern, K.K. Schuegraf, *Deposition Technologies and Applications: Introduction and Overview*, in K. Seshan (ed.), *Handbook of Thin Film Deposition Processes and Techniques*, William Andrew Publishing, Norwich, New York (2001).
- [87] S.A. Vanalakar, A. Galal, V.N. Singh, H. Min, A review of nanostructured thin films for gas sensing and corrosion protection, *Mediterr.* **7** (2019) 433–451.
- [88] L. Bedikyan, S. Zakhariev, M. Zakharieva, Titanium dioxide thin films: preparation and optical properties, *J. Chem. Technol. Metall.* **48** (2013) 555–558.
- [89] M. Grodzicki, R. Wasielewski, P. Mazur, S. Zuber, A. Ciszewski, Preparation of TiO₂ thin films by reactive evaporation method, 2009 International Students and Young Scientists Workshop "Photonics and Microsystems", Wernigerode, (2009) 25–27.
- [90] Ö. Duyar, F. Placido, H. Z. Durusoy, Optimization of TiO₂ films prepared by reactive electron beam evaporation of Ti₃O₅, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41** (2008) 095307.
- [91] C. Garapon, C. Champeaux, J. Mugnier, G. Panczer, P. Marchet, A. Catherinot, B. Jacquier, Preparation of TiO₂, thin films by pulsed laser deposition for waveguiding applications, *Appl. Surf. Sci.* **96–98** (1996) 836–841.
- [92] H. Lin, K. Abdul Rumaiz, M. Schulz, D. Wang, R. Rock, C.P. Huang, S.I. Shah, Photocatalytic activity of pulsed laser deposited TiO₂ thin films, *Mater. Sci. Eng. B* **151** (2008) 133–139.
- [93] P. Fisher, O. Maksimov, H. Du, V. D. Heydemann, M. Skowronski, P. A. Salvador, Growth structure and morphology of TiO₂ films deposited by molecular beam epitaxy in pure ozone ambients, *Microelectron. J.* **37** (2006) 1493–1497.
- [94] M. Murakami, Y. Matsumoto, K. Nakajima, T. Makino, Y. Segawa et al, Anatase TiO₂ thin films grown on lattice-matched LaAlO₃ substrate by laser molecular-beam epitaxy, *Appl. Phys. Lett.* **78** (2001), 2664–2666.
- [95] O.K. Awitor, H. Laveran, M. Johnson, Crystalline anatase TiO₂ thin films deposited by RF magnetron sputtering : structure, morphology, photocatalysis and bactericidal studies, *Ann. Chim.-Sci. Mat.* **32** (2007) 37–43.

- [96] I. Hadjoub, T. Touam, A. Chelouche, M. Atoui, J. Solard, M. Chakaroun, A. Fischer, A. Boudrioua, L.-H. Peng, Post-deposition annealing effect on RF-sputtered TiO₂ thin film properties for photonic applications, *Appl. Phys. A* **122** (2016) 1–8.
- [97] V.G. Besserguenev, R.J.F. Pereira, M. C. Mateus, V. Khmelinskii, R. C. Nicula, E. Burkel, TiO₂ thin film synthesis from complex precursors by CVD, its physical and photocatalytic properties, *Int. J. Photoenergy* **5** (2003) 99–105.
- [98] S.A. O'Neill, R.J.H. Clark, I.P. Parkin, N. Elliott, A. Mills, Anatase thin films on glass from the chemical vapor deposition of titanium(IV) chloride and ethyl acetate, *Chem. Mater.* **15** (2003) 46–50.
- [99] S. Tang, J. Wang, Q. Zhu, Y. Chen, X. Li, Preparation of rutile TiO₂ coating by thermal chemical vapor deposition for anticoking applications, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6** (2014) 17157–17165.
- [100] Y. Chimupala, G. Hyett, R. Simpson, R. Mitchell, R. Douthwaite, S. Milne, J. Steven , R.D. Brydson, Synthesis and characterization of mixed phase anatase TiO₂ and sodium-doped TiO₂(B) thin films by low pressure chemical vapour deposition (LPCVD), *RSC Adv.* **4** (2014) 48507–48515.
- [101] A. Borrás, J.R. Sanchez-Valencia, R. Widmer, V.J. Rico, A. Justo, A.R. Gonzalez-Elipé, Growth of crystalline TiO₂ by plasma enhanced chemical vapor deposition, *Cryst. Growth Des.* **9** (2009) 2868–2876.
- [102] C.P. Christensen, K.M. Lakin, Chemical vapor deposition of silicon using a CO₂ laser, *Appl. Phys. Lett.* **32** (1978) 254–256.
- [103] Y. van de Burg, Laser-assisted growth of carbon nanotubes—A review, *J. Laser Appl.* **26** (2014) 032001.
- [104] D. Guo, A. Ito, T. Goto, R. Tu, C. Wang, Q. Shen, L. Zhang, Preparation of rutile TiO₂ thin films by laser chemical vapor deposition method, *J. Adv. Ceram.* **2** (2013) 162–166.
- [105] I. Kandasamy, D.T. Gawne, Adhesion of MOCVD TiO₂ thin films, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **21** (1988) S75.
- [106] M.I.B. Bernardi, E.J.H. Lee, P.N. Lisboa-Filho, E.R. Leite, E. Longo, J.A. Varela, TiO₂ thin film growth using the MOCVD method, *Mat. Res.* **4** (2001) 223–227.
- [107] D. Perednis, L.J. Gauckler, Thin film deposition using spray pyrolysis, *J. Electroceram.* **14** (2005) 103–111.
- [108] A. Möllmann et al., Highly compact TiO₂ films by spray pyrolysis and application in perovskite solar cells, *Adv. Eng. Mater.* **2019** (2019) 1801196.

- [109] G.S. Rathore, C. Sharma, Thin film fabrication using spray pyrolysis technique, *Int. J. Res. Advent Technol.* **2** (2014) 50–54.
- [110] S.V. Kite, D.J. Sathe, S.S. Patil, P.N. Bhosale, K.M. Garadkar, Nanostructured TiO₂ thin films by chemical bath deposition method for high photoelectrochemical performance, *Res. Express* **6** (2019) 026411.
- [111] S. Karuppuchamy, Y. Andou, T. Endo, Preparation of nanostructured TiO₂ photoelectrode for flexible dye-sensitized solar cell applications, *Appl. Nanosci.* **3** (2013) 291–293.
- [112] J. Livage, J. Lemerle, Transition metal oxide gels and colloids, *Ann. Rev. Mater. Sci.* **12** (1982) 103–122
- [113] P. J. Flory, Molecular size distribution in three dimensional polymers, *J. Am. Chem.* **63** (1941) 3083.
- [114] A. C. Pierre, Introduction aux procédés sol-gel, FORCERAM, ed. Septima. (1992), Paris.
- [115] J. Livage, Les procédés sol-gel–The sol-gel process, *Revue VERRE* **6** (2000).
- [116] J.J. Ebelman, Untersuchungen uber die verbindungen der borsaure und kieselsaure mitaether, *Ann.* **57** (1846) 319–355.
- [117] R.C. Mehrotra, Synthesis and reactions of metal alkoxides, *J. Non Cryst. Solids* **100** (1988) 1–15.
- [118] C. Sanchez, J. Livage, M. Henry, F. Babonneau, Chemical modification of alcoxide precursors, *J. Non Cryst. Solids* **100** (1988) 65–76.
- [119] D. Gallagher, T.A. Ring, Sol-gel processing of ceramic films, *Chimia* **43** (1989) 298–304.
- [120] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, Sol-gel chemistry of transition metal oxides, *Prog. Solid. State Ch.* **18** (1988) 259–341.
- [121] P. Colomban, Chemical and sol-gel processes: the elaboration of ultrafine powders, *L'industrie céramique* **792** (1985) 186–197.
- [122] J. Livage, les procédés sol-gel : De l'art du feu à la chimie douce, *L'Act. Chim.* **10** (1997) 4–10.
- [123] B.E. Yoldas, Modification of polymer-gel structures, *J. Non Cryst. Solids* **63** (1984), 145–154.
- [124] E.J.A. Pope, J.D. Mackenzie, Sol-gel processing of silica: II. The role of the catalyst, *J. Non Cryst. Solids* **87** (1986) 185–198.
- [125] D. Meyerhofer, Characteristics of resist films produced by spinning, *J. Appl. Phys.* **49** (1978) 3993–3997.

- [126] H. Schmidt, M. Mennig, Wet coating technologies for glass, the sol-gel gateway (2000).
- [127] C.J. Brinker, G.W. Scherer, Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel Processing, Academic Press, Harcourt Brace Jovanovich (1990).
- [128] W.L. Bragg, The diffraction of short electromagnetic waves by a crystal, Proc. Cambridge Philos. Soc. **17** (1913) 43–57.
- [129] J. I. Langford, A.J.C. Wilson, Scherrer after sixty years: a survey and some new results in the determination of crystallite size, J. Appl. Cryst. **11** (1978) 102–113.
- [130] E. Smith, G. Dent, Modern Raman spectroscopy – A practical approach, J. Raman Spectrosc. **36** (2005) 835–835.
- [131] C. Le Gressus, Microscopie électronique à balayage, Techniques de l'Ingénieur (1995).
- [132] G. Binnig, C. F. Quate, C. Gerber, The atomic force microscope, Phys. Rev. Lett. **56** (1986) 930–933.
- [133] D. Nečas, P. Klapetek, Gwyddion: open-source software for SPM data analysis, Cent. Eur. J. Phys. **10** (2012) 181–188.
- [134] R Swanepoel, Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon, J. Phys. E: Sci. Instrum. **16** (1983) 1214–1222.
- [135] R. Ulrich, R. Torge, Measurements of thin film parameters with a prism coupler, Appl. Opt. **12** (1973) 2901–2908.
- [136] S. Khodja, T. Touam, A. Chelouche, F. Boudjouan, D. Djouadi, Z. Hadjoub, A. Fischer, A. Boudrioua, Effects of stabilizer ratio on structural, morphological, optical and waveguide properties of ZnO nano-structured thin films by a sol-gel process, Superlattice Microstruct. **75** (2014) 485–495.
- [137] J. Jaramillo, B. A. Garzón, L. Tirado Mejía, Influence of the pH of the synthesis using sol-gel method on the structural and optical properties of TiO₂, J. Phys. Conf. Ser. **687** (2016) 012099.
- [138] S.A. Ibrahim, S. Srimala, Effect of pH on TiO₂ nanoparticles via sol-gel method, Adv. Mater. Res. Advanced Materials Research **173** (2010) 184–189.
- [139] W.X. Dai, X. Chen, E. Li, X.X. Wang, P. Liu, X.Z. Fu, Influence of pH value of TiO₂ sol on surface gloss of corresponding TiO₂ film coated on ceramic tiles, Surf. Eng. **25** (2009) 106–110.
- [140] T. Ohsaka, Temperature dependence of the Raman spectrum in anatase TiO₂, J. Phys. Soc. Jpn. **48** (1980) 1661–1668.
- [141] T. Ohsaka, F. Izumi, Y. Fujiki, Raman spectrum of anatase, TiO₂, J. Raman Spectrosc. **7** (1978) 321–324.

- [142] F. Rossella, P. Galinetto, M.C. Mozzati, L. Malavasi, Y. Diaz Fernandez, G. Drera and L. Sangaletti, TiO₂ thin films for spintronics application: a Raman study, *J. Raman Spectrosc.* **41** (2010) 558–565.
- [143] E.O. Zayim, Effect of calcination and pH value on the structural and optical properties of titanium oxide thin films, *J. Mater. Sci* **40** (2005) 1345–1352.
- [144] G. --L. Tian, H.-B. He, J.-D. Shao, Effect of microstructure of TiO₂ thin films on optical band gap energy, *Chin. Phys. Lett.* **22** (2005) 1787–1789.
- [145] B. Zhao, J. Zhou, Y. Chen, Y. Peng, Effect of annealing temperature on the structure and optical properties of sputtered TiO₂ films, *J. Alloys Compd.* **509** (2011) 4060–4064.
- [146] M. Wang, E.J. Kim, S. Kim, J.S. Chung, I. Yoo, E.W. Hahn, S.H. Shin, C. Park, Optical and structural properties of sol–gel prepared Mg ZnO alloy thin films, *Thin Solid Films* **516** (2008) 1124–1129.
- [147] C.A. Parker, J.C. Roberts, S.M. Bedair, M.J. Reed, S.X. Liu, N.A. El-Masry, L.H. Robins, Optical band gap dependence on composition and thickness of In_xGa_{1-x}N (0<<x<<0.25) grown on GaN, *Appl. Phys. Lett.* **75** (1999) 2566–2568.
- [148] T. Touam, M. Atoui, I. Hadjoub, A. Chelouche, B. Boudine, A. Fischer, A. Boudrioua, A. Doghmane, Effects of dip-coating speed and annealing temperature on structural, morphological and optical properties of sol-gel nano-structured TiO₂ thin films, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **67** (2014) 30302.
- [149] M. Isik, N.M. Gasanly, Optical parameters of anisotropic chain-structured Tl₂InGaTe₄ crystals by spectroscopic ellipsometry, *Optik* **127** (2016) 10637–10642.
- [150] M. Brindza, R.A. Flynn, J.S. Shirk, G. Beadie, Thin sample refractive index by transmission spectroscopy, *Opt. Express* **22** (2014) 28537–28552.
- [151] N.R. Mathews, E.R. Morales, M.A. Cortés-Jacome, J.A. Toledo Antonio, TiO₂ thin films – Influence of annealing temperature on structural, optical and photocatalytic properties, *Sol. Energy* **83** (2009) 1499–1508.
- [152] P.C. Ricci, C.M. Carbonaro, L. Stagi, M. Salis, A. Casu, S. Enzo, F. Delogu, Anatase-to-rutile phase transition in TiO₂ nanoparticles irradiated by visible light, *Phys. Chem. C* **117** (2013) 7850–7857.
- [153] Y.Q. Hou, D.-M. Zhuang, G. Zhang M.-S. Wu, Influence of annealing temperature on the properties of titanium oxide thin film, *Appl. Surf. Sci.* **218** (2003) 97–105.
- [154] R. Mechiakh, N. Ben Sedrine, J. Ben Naceur, R. Chtourou, Elaboration and characterization of nanocrystalline TiO₂ thin films prepared by sol-gel dip-coating, *Surf. Coat. Technol.* **206** (2011) 243–249.

- [155] B. Zhao, J. Zhou, Y. Chen, Y. Peng, Effect of annealing temperature on the structure and optical properties of sputtered TiO₂ films, *J. Alloy. Compd.* **509** (2011), 4060–4064.
- [156] T.M. Wang, S.K. Zheng, W.C. Hao, C. Wang, Studies on photocatalytic activity and transmittance spectra of TiO₂ thin films prepared by R.F. Magnetron sputtering method, *Surf. Coat. Technol.* **155** (2002), 141–145.
- [157] F. Hanini, Etude des propriétés physiques de couches minces de TiO₂ élaborées par différentes techniques, thèse de Doctorat, Université Constantine (2014).
- [158] S. Kelly, F.H. Pollak, M. Tomkiewicz, Raman Spectroscopy as a Morphological Probe for TiO₂ Aerogels, *J. of Phys. Chem. B* **101** (1997) 2730–2734.
- [159] D.J. Kim, S.H. Hahn, S.H. Oh, E.J. Kim, Influence of calcination temperature on structural and optical properties of TiO₂ thin films prepared by sol-gel dip coating, *J. Mater. Lett.* **57** (2002), 355–360.
- [160] S.H. Oh, D.J. Kim, S.H. Hahn, E.J. Kim, Comparison of optical and photocatalytic properties of TiO₂ thin films prepared by electron-beam evaporation and sol-gel dip-coating, *Mater. Lett.* **57** (2003) 4151–4155.
- [161] G. Kenanakisa, D. Vernardou, A. Dalamagkas, N. Katsarakis, Photocatalytic and electrooxidation properties of TiO₂ thin films deposited by sol-gel, *Catal. Today* **240** (2015) 146–152.
- [162] A.K.M. Muaz, K. Muaz, U. Hashim, F. Ibrahim, K.L. Thong, M.S. Mohktar, W.-W. Liu, Effect of annealing temperatures on the morphology, optical and electrical properties of TiO₂ thin films synthesized by the sol-gel method and deposited on Al/TiO₂/SiO₂/p-Si, *Microsyst. Technol.* **22** (2016) 871–881.
- [163] T. Busani, R. Devine, Growth kinetics and physical characterization of low temperature anodic plasma assisted oxide of titanium, *ECS Trans.* **19** (2009) 27–34.
- [164] B. Wang, L. Hu, Optical and surface properties of hybrid TiO₂/ormosil planar waveguide prepared by the sol-gel process, *Ceram. Int.* **32** (2006) 7–12.
- [165] T. Touam, L. Znaidi, D. Vrel, I. Hadjoub, I.N. Kuznetsova, O. Brinza, A. Fischer, A. Boudrioua, Low optical loss nan-structured TiO₂ planar waveguides by sol gel route for photonic crystal applications, *Opt. Quant. Electron.* **46** (2014) 23–37.