

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
**Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou**

Faculté de Génie Electrique et d'Informatique  
Département d'Electronique

***MEMOIRE DE MAGISTER***

Spécialité : Electronique  
Option : Micro-électronique

Présenté par :  
**M<sup>elle</sup> BOUSSOUM Ouiza**

*Thème*

***Etude de l'effet d'une couche mince de  
TiO<sub>2</sub> sur les paramètres d'une cellule  
solaire au Silicium***

Devant le jury d'examen :

Mr	EL KECHAÏ	Omar	Professeur, UMM Tizi-Ouzou	Président
Mr	BELKAÏD	Mohammed Saïd	Professeur, UMM Tizi-Ouzou	Rapporteur
Mr	HADDAB	Salah	Maitre de conférences, UMM Tizi-Ouzou	Examineur
Mr	BENSIDHOUM	M <sup>d</sup> ou Tahar	Maitre de conférences, UMM Tizi-Ouzou	Examineur

Soutenue le 26 / 06 / 2011

*Je dédie ce travail :*

*à mes parents,*

*à mes frères et sœurs,*

*à mes grands parents,*

*à la mémoire de mes grands-mères et de mon regretté frère «Youcef»,*

*à mes amies,*

*à ma petite et adorable Sarah,*

*à un cher ami grand merci pour ta présence avec moi.*

## *Remerciements*

*Le modeste travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au Laboratoire des Technologies Avancées de la Faculté de Génie Electrique (LATAGE) de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou. Je tiens à exprimé ma profonde reconnaissance et mes vifs remerciements au professeur M.S. Belkaïd, Doyen de la Faculté de Génie Electrique et d'Informatique de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou pour la confiance qu'il a placée en moi, pour ses précieux conseils, son soutien et sa disponibilité dont il a fait montre durant la préparation du présent travail.*

*Les caractérisations MEB et Ellipsométrie des couches de  $TiO_2$  ont été réalisées lors d'un stage à l' Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence (IM2NP) par M<sup>elle</sup> Hatem de notre laboratoire. Nous tenons à remercier l'équipe OPTO-PV du laboratoire IM2NP.*

*Je remercie vivement Monsieur El Kechäï Omar, Professeur à l'UMM Tizi-Ouzou, pour m'avoir fait l'honneur en acceptant de présider le jury.*

*Je tiens à remercier Monsieur Haddab Salah et Monsieur Bensidhoum M<sup>d</sup> ou Tahar, Maitres de conférences à l'UMM Tizi-Ouzou, membre du jury, pour leur éminente contribution à l'évaluation de ce projet.*

*Je souhaite maintenant remercier tous les collègues, ou plutôt amies, de leurs soutiens. Grand merci surtout pour M<sup>elle</sup> Hatem pour sa collaboration ainsi que l'aide précieuse qu'elle m'a apporté.*

*Une dernière pensée à mes très chers parents et à toute ma famille ainsi que les êtres qui me sont chers en reconnaissance de leurs affections et leurs soutiens, grand merci.*

## *Sommaire*

---

---

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

---

---

*Chapitre 1 : Le Dioxyde de Titane TiO<sub>2</sub>*

---

1. Etat de l'art des oxydes transparents conducteurs (OTC) (Transparent Conductive Oxide TCO).....	3
1.1. Enjeu économique .....	4
1.2. Les propriétés des TCOs .....	5
1.2.1. Définition d'un TCO .....	5
1.2.2. Les propriétés optiques.....	6
1.2.3. Les propriétés électriques.....	6
1.2.4. Propriétés générales : Figure de mérite .....	7
1.3. Applications des TCOs.....	8
2. Le dioxyde de titane (TiO <sub>2</sub> ).....	8
2.1. Le choix du TiO <sub>2</sub> .....	8
2.2. Structure cristalline du TiO <sub>2</sub> .....	10
2.3. Propriétés de l'oxyde de titane TiO <sub>2</sub> en couche mince.....	12
2.3.1. Propriétés morphologiques .....	12
2.3.1.1. Stabilité des phases cristallines .....	12
2.3.1.2. La porosité des couches minces de TiO <sub>2</sub> .....	16
2.3.1.3. La texture .....	17
2.3.2. Propriétés électroniques .....	19
2.3.2.1. Structure électronique .....	19
2.3.2.2. Propriétés semi-conductrices du TiO <sub>2</sub> .....	20
2.3.2.3. Types de défauts et leurs mobilités .....	21
2.3.3. Propriétés optiques .....	21
2.3.3.1. Activité photocatalytique .....	22
2.3.3.2. Spectre de transmittance .....	24
2.3.3.3. Indice de réfraction .....	26
2.3.3.4. Gap optique de TiO <sub>2</sub> .....	30
Conclusion .....	32

---



---

*Chapitre 2 : Applications du dioxyde de titane dans les cellules solaires*

---



---

Introduction .....	33
1. Les paramètres caractérisant une cellule photovoltaïque .....	33
1.1. Schéma équivalent d'une cellule solaire .....	33
1.1.1. Cellule idéale .....	33
1.1.1.1. La caractéristique courant-tension I (V) .....	34
1.1.1.2. Paramètres caractérisant la cellule solaire .....	35
1.1.2. La cellule solaire réelle .....	38
2. Applications du TiO <sub>2</sub> dans les cellules photovoltaïques .....	39
2.1. Utilisation comme électrodes transparentes .....	39
2.2. Utilisation du TiO <sub>2</sub> en hétérostructures .....	42
Conclusion.....	43

---



---

*Chapitre 3 : Voies de synthèse des couches minces de l'oxyde de titane TiO<sub>2</sub>*

---



---

Introduction .....	44
1. Méthodes d'élaboration par voie humide.....	45
1.1. La technique sol-gel .....	45
1.1.1. Mécanismes réactionnels de la méthode sol-gel .....	46
1.1.2. Les différentes méthodes de dépositions de couches minces par voie sol-gel...47	
1.2. Spray pyrolyse .....	50
2. Méthodes d'élaboration par voie sèche (dépôt en phase vapeur).....	51
2.1. Les techniques PVD .....	52
2.1.1. La pulvérisation cathodique .....	52
2.1.2. Evaporation .....	54
2.2. Les techniques CVD .....	55
2.2.1. Réactions de la CVD .....	58
2.2.2. Les différentes techniques CVD .....	59
2.2.2.1. La CVD à pression atmosphérique ou APCVD.....	59
2.2.2.2. CVD à basse pression ou LPCVD .....	59
2.2.2.3. CVD assisté par plasma PECVD ( <i>Plasma Enhanced CVD</i> ).....	60
2.2.2.4. MOCVD ( <i>Organo-Metallic CVD</i> ) .....	60

---

---

*Chapitre 4 : Elaboration et caractérisation des couches minces de l'oxyde de titane TiO<sub>2</sub>*

---

---

Introduction .....	63
1. procédé d'élaboration .....	63
1.1. Description du montage expérimental APCVD .....	63
1.2. Dépôt de l'oxyde de titane par APCVD .....	64
1.2.1. Nettoyage des substrats de Silicium .....	64
1.2.2. Nettoyage des plaquettes du verre .....	65
1.3. Description de la réaction de dépôt .....	65
2. Les méthodes de caractérisation du TiO <sub>2</sub> .....	66
2.1. Mesure des propriétés structurales et morphologiques .....	66
2.1.1. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	66
2.1.2. Diffraction des rayons-X (X-Rays Diffraction, XRD).....	70
2.2. Mesure des propriétés optiques .....	71
2.2.1. Spectromètre muni d'une sphère intégratrice .....	72
2.2.1.1. Transmission et réflexion.....	72
2.2.1.2. Facteur de haze.....	73
2.2.1.3. Mesure du gap optique .....	74
2.2.1. Ellipsométrie .....	74
3. Résultats et interprétations .....	77
3.1. Propriétés structurales et morphologiques.....	77
3.2. Propriétés optiques.....	79
3.2.1. Transmission .....	79
3.2.1. Réflexion .....	80
3.2.2. Indice de réfraction et coefficient d'extinction .....	81
Conclusion .....	82
Conclusion générale .....	83
Bibliographie .....	85

## *Introduction générale*

---

## *Introduction générale*

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

Ces TCOs possèdent un gap élevé et sont en fait des semi-conducteurs dégénérés, c'est-à-dire que leur niveau de fermi se situe tout proche de la bande de conduction (BC), voire même à l'intérieur de cette bande.

De plus, le gap élevé des TCOs (3-4 eV) [1] les empêche d'absorber les photons ayant une énergie inférieure à ce gap (dans le visible) et sont donc transparents à la lumière du visible. Ils sont largement utilisés pour la fabrication des diodes électroluminescentes (LED), les détecteurs de gaz, dans les fenêtres réfléchissant la chaleur (bâtiment, four,...), dans la protection électromagnétique et dans les cellules solaires comme contact avant à travers lequel la lumière est captée par la cellule. En fait, une couche de TCO sert d'électrode transparente pour collecter les porteurs de charges électriques tout en laissant passer la lumière solaire. Le TCO principalement employé est l'oxyde d'indium dopé à l'étain  $\text{In}_2\text{O}_3$  (ITO). Cependant, l'indium est un élément rare et donc coûteux et il n'y aura jamais assez d'indium sur terre pour envisager une production de masse de cellules solaires utilisant une couche d'ITO.

Le candidat de remplacement de l'ITO devra être donc un matériau abondant et peu coûteux. L'oxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) est un candidat très prometteur pour le remplacement de l'ITO.

Le dioxyde de titane est chimiquement stable, dur, non toxique, transparent, abondant dans la nature et donc bon marché. Outre l'effet photovoltaïque, il est utilisé dans d'autres applications telles la photocatalyse, comme capteur de gaz...etc. Le matériau est un semi-conducteur que l'on prépare en couches minces. Son insensibilité à la lumière visible, en raison de la largeur de sa bande interdite (3,2 eV) [1], ne lui permet d'absorber que dans le proche ultraviolet.

Ces différentes applications suscitent un intérêt certain pour l'étude des couches minces d'oxyde de titane.

Plusieurs méthodes ont été utilisées pour préparer des couches minces de  $\text{TiO}_2$ , parmi lesquelles nous citerons le dépôt physique en phase vapeur (PVD : évaporation par faisceau

électrique [1,3], la pulvérisation [2]), la méthode sol–gel [1], le spray pyrolyse et le dépôt chimique en phase vapeur (CVD : LPCVD, PECVD, MOCVD, APCVD) [6].

L'APCVD est un procédé de dépôt par voie sèche qui permet d'obtenir des dépôts homogènes, exigeant moins d'équipement, donc beaucoup moins coûteuse.

Le but de notre travail consiste en l'étude de l'effet d'une couche mince de  $\text{TiO}_2$  sur les paramètres d'une cellule au Silicium. Pour une présentation adéquate du travail effectué nous l'avons scindé en quatre chapitres.

Le premier chapitre présente un état de l'art des TCOs, et plus particulièrement les propriétés du dioxyde de titane ainsi que les principaux paramètres les influençant.

Pour comprendre les paramètres qui peuvent influencer sur les performances des composants de conversion de l'énergie solaire en énergie électrique, nous avons présenté dans le deuxième chapitre deux parties, la première illustre les différents paramètres caractérisant la cellule photovoltaïque et dans la deuxième est présentée l'influence de l'insertion de la couche de  $\text{TiO}_2$  dans la cellule sur ces paramètres.

Les techniques utilisées, dans la pratique, pour l'élaboration des couches minces de  $\text{TiO}_2$  sont présentées dans le troisième chapitre.

Le quatrième chapitre est consacré à la description du bâti expérimental ainsi que la procédure suivie pour la réalisation des dépôts et les techniques de caractérisations utilisées pour l'étude des propriétés des couches réalisées.

*Chapitre 1 :*

*Le dioxyde de titane  $TiO_2$*

---

## 1. Etat de l'art des TCOs

Les oxydes transparents et conducteurs (Transparent Conductive Oxide : TCO) sont des matériaux prometteurs. Depuis la découverte au début du siècle de la double propriété de conductivité électrique et transparence dans le domaine du visible [7], la recherche s'est vraiment intensifiée à partir des années 80. L'avènement de nouvelles technologies avec la démocratisation des écrans plats ou des panneaux solaires a contribué à cette émergence.

Un des facteurs illustrant l'activité liée à une recherche spécifique est le nombre de publications éditées par année portant sur ces matériaux. La figure 1.1 montre l'évolution des publications concernant l'oxyde de zinc, d'indium et d'étain depuis les années 70 jusqu'en 2008[26]. Ces trois oxydes métalliques sont les plus étudiés car ils ont démontré les meilleures propriétés. Nous remarquons que l'oxyde de zinc est le plus étudié récemment.

L'explication peut venir du fait que l'oxyde de zinc est aussi utilisé dans de nombreuses applications optoélectroniques telles que les diodes électroluminescentes (LED) émettant dans les UV. Les deux autres oxydes sont principalement étudiés comme électrodes transparentes. Néanmoins, de nombreux autres oxydes métalliques existent avec des propriétés plus ou moins similaires tel que le dioxyde de titane ( $TiO_2$ ) qui a fait récemment l'objet de nombreux travaux de recherche pour explorer ces propriétés.

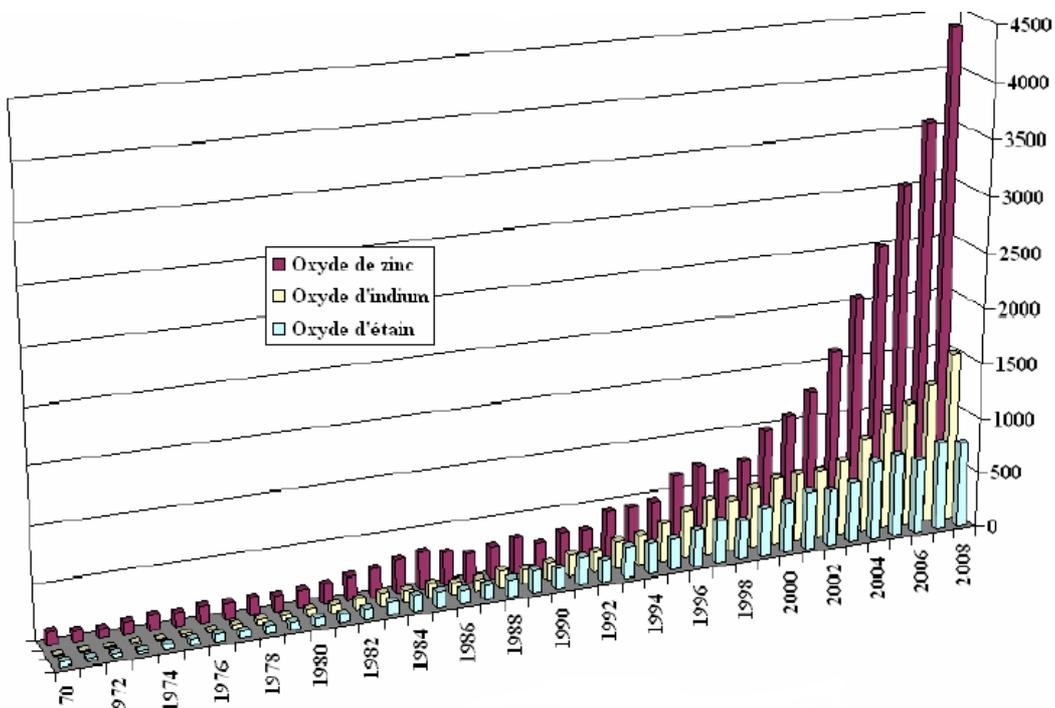


Fig.1.1. Evolution du nombre de publications traitant de  $ZnO$ ,  $In_2O_3$  et  $SnO_2$  depuis 1970 à 2008 [8].

### **1.1. Enjeu économique**

Du point de vue industriel, l'oxyde d'indium dopé étain (ITO) est le matériau le plus utilisé actuellement. L'ITO avec ses défauts et ses insuffisances, continuera de dominer l'industrie des oxydes transparents et conducteurs dans un futur proche selon NanoMarkets [9]. Les revenus de la part de ces industries devraient passer de 3.2 milliards de dollars en 2009 à plus de 8.3 milliards de dollars en 2014 [26]. Le revenu des entreprises du photovoltaïque est également englobé dans ces chiffres.

L'utilisation de l'ITO peut être hésitante au vu de l'instabilité de son prix d'achat. En conséquence, un regain d'effort est entrepris pour obtenir un conducteur transparent compétitif pouvant égaliser ou surpasser les performances de l'ITO.

De part la rareté de l'indium, le prix d'achat n'était pas très élevé car la demande du marché était très faible. Le prix de l'indium était de 70\$/kg en 2001. Désormais, la grande demande de l'industrie des écrans plats a fait envoler son prix en quatre ans jusqu'à 1000\$/kg en 2005. Cette flambée a créé un regain d'intérêt pour trouver des remplaçants à l'ITO. Mais depuis cette hausse, son prix ne fait que diminuer au point d'atteindre une baisse récente de plus de 70 % par rapport à son ancien maximum de 1000\$. En effet, en novembre 2008, le kilogramme d'indium s'achetait à 540 \$, en août 2009, le prix kilogramme d'indium est de 362 \$/kg [9] , et en 2010, il se négocie entre 400 et 600 dollars. En fait, les stocks planétaires d'indium ont été vidés en quelques décennies et les procédés de récupération sont extrêmement polluants ce qui fait que plusieurs groupe de recherche cherchent activement des voies de substitution.

Néanmoins, quelques signes de changement apparaissent. NanoMarkets souligne que le développement de produits tels que les OLED (Organic LED) ou les cellules solaires photovoltaïques favorise la recherche d'une alternative sérieuse à l'utilisation de l'ITO. Ils prévoient même un marché de plus de 567 millions de dollars pour 2014 [9].

A cela s'ajoute, les nanotechnologies qui, part le développement de nouveaux matériaux nanostructurés, vont pouvoir surpasser les performances de l'ITO non seulement de part sa conduction électrique et sa transparence mais également de part son coût. Un tel marché de 331 millions de dollars de ces nouveaux matériaux est prévu pour 2014 [8].

L'une des utilisations des conducteurs transparents est l'électrode transparente des cellules solaires. Avec les enjeux environnementaux actuels, la recherche dans la conversion de l'énergie solaire en électricité s'intensifie.

Pour des cellules solaires compétitives, trois paramètres sont importants du point de vue de l'industriel, des phénomènes physiques et du consommateur :

- le coût de fabrication
- le rendement
- la longévité

Selon ces trois paramètres, les modules à base de silicium sont, de nos jours, les plus rentables et les plus commercialisés. En effet, avec un rendement de 15 % à 18 % et un coût abordable pour le grand public, ils possèdent une longévité de 15 à 20 ans [8].

## 1.2. Les propriétés des TCOs

Historiquement, la première coexistence d'une conductivité électrique et d'une transparence optique dans le visible a été observée en 1957 sur des couches minces d'oxydes de cadmium CdO [1]. Cependant, les avancées dans le domaine des oxydes transparents et conducteurs ont seulement émergé dans les années 40. En 1956, Thelen *et al.* [8] démontrent cette bivalence de l'oxyde d'indium. Après des années de recherche, le dopage à l'étain de cet oxyde a permis l'obtention des propriétés connues de l'ITO d'aujourd'hui.

### 1.2.1. Définition d'un TCO

Selon la théorie des bandes d'énergie, trois états électriques sont possibles : métal, isolant et semi-conducteur. Dans le métal, la bande de conduction (BC) et la bande de valence (BV) se recouvrent, permettant la libre circulation des électrons. Le semi-conducteur, quant à lui, a une bande interdite qui sépare BV et BC communément appelée gap et notée  $E_g$ . Les électrons ne peuvent pas prendre les énergies situées dans cette bande. Il faut qu'ils acquièrent de l'énergie pour passer dans BC. Pour un gap supérieur, on parle d'isolant car même à température ambiante, BC est vide. Leur gap est supérieur à 4 eV [10].

Un matériau, avec une transparence dans le visible et des propriétés de conduction, a des propriétés antinomiques d'un point de vue physique. En fait, les matériaux **conducteurs** tels que les **métaux réfléchissent** une grande partie du spectre électromagnétique dont la partie du visible grâce à leurs électrons libres.

Les verres sont des matériaux communs **transparents** dans le visible. Un **verre** est un matériau **amorphe**, *i.e.* sa structure n'est pas cristallisée. Ce matériau a une valeur de gap très

élevée et ne peut conduire un courant électrique. Il est alors dit **isolant**. A première vue, l'association des deux propriétés est incompatible.

Cependant, les semi-conducteurs possédant un large gap (au minimum supérieur à 3.1 eV correspondant à une longueur d'onde de 400 nm [8]) sont théoriquement transparents dans le domaine du visible. Le dépôt en couche mince de ce type de matériau assure une faible absorption. Grâce au dopage du matériau, soit un apport d'impuretés qui augmente le nombre d'électrons libres, la conduction est accrue pour en faire un « mauvais métal ».

Les oxydes métalliques sont en général des semi-conducteurs à grand gap. Ils peuvent être symbolisés par MO avec M un atome de métal et O un atome d'oxygène.

### 1.2.2. Les propriétés optiques

L'existence d'une fenêtre optique couvrant tout le domaine du visible est caractéristique des TCOs. La transmission optique est définie comme le rapport entre l'intensité de la lumière incidente et l'intensité de la lumière transmise à travers le matériau considéré. Le spectre d'absorption se déduit des spectres de transmission et de réflexion.

### 1.2.3. Les propriétés électriques

La physique des semi-conducteurs à grand gap décrit les propriétés électriques des TCOs. La conductivité  $\sigma$  s'exprimant en  $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  est le produit de la densité de porteurs de charges  $n_V$  en  $\text{cm}^{-3}$ , de la mobilité  $\mu$  de ces charges en  $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  et de la charge électrique élémentaire de l'électron  $q$  (formule I.1). La résistivité  $\rho$ , définie comme l'inverse de la conductivité, s'exprime en  $\Omega \cdot \text{cm}$  [8,15].

$$\sigma = qn_V\mu = \frac{1}{\rho} \quad (1.1)$$

Une propriété électrique de surface importante dans le domaine des TCOs est la résistance surfacique  $R_s$  définie comme le rapport de la résistivité par l'épaisseur de la couche suivant la relation (1.2) [8]:

$$R_s = \frac{\rho}{e} \quad (1.2)$$

#### 1.2.4. Propriétés générales : figure de mérite

En plus de bonnes propriétés optiques et électriques, d'autres critères influencent les choix des matériaux et des méthodes de dépôt. La gravure des couches, le coût de production ou encore la toxicité sont importants. La fréquence de plasma, la dureté des couches et l'adhérence, la tenue thermique et chimique des couches sont également des paramètres essentiels. Gordon a étudié les différentes influences de tous ces paramètres donnant des critères pour diverses applications [7].

Le contrôle des paramètres de la méthode de dépôt est d'une grande importance pour la croissance de films de TCO de haute qualité. Les propriétés physiques du film mince de TCO sont fortement liées à la structure, à la morphologie et à la composition du dépôt. Ces facteurs sont influencés par les paramètres de dépôts des différentes techniques. Pour les TCOs, une grande variété de techniques de dépôt est utilisée.

Les TCOs doivent posséder une haute conductivité électrique et une faible absorption dans le visible. C'est pourquoi, des essais d'évaluation quantitative de la qualité du TCO ont été proposés sous la forme de « figures de mérite » [Hacicke 1976] dont un exemple est décrit par l'équation de Gordon (1.3) [8, 41] :

$$\frac{\sigma}{\alpha} = - \frac{1}{R_{sq} \ln(T+R)} \quad (1.3)$$

$\sigma$  [ $\Omega^{-1}cm^{-1}$ ] : conductivité

$\alpha$  [ $cm^{-1}$ ] : coefficient d'absorption.

$R_{sq}$  [ $\Omega_{sq}$ ] : résistance carrée.

T [%] : transmission totale.

R [%] : réflexion totale.

Ainsi, si l'absorption ( $\alpha$ ) du TCO est élevée, ou si sa conductivité ( $\sigma$ ) est trop faible alors cette figure de mérite va avoir une valeur faible. Cela permet alors de comparer plusieurs TCOs.

A l'aide de l'équation précédente Gordon a évalué les figures de mérite de plusieurs TCO, les valeurs qu'il a obtenus sont comprises entre 0 et 7.

Certaines études sur ces différentes figures de mérite concluent qu'un bon TCO possède des électrons ayant une mobilité et une faible masse effective.

Les principaux TCOs utilisés en tant qu'électrodes transparentes pour les cellules solaires ont été pendant longtemps le  $SnO_2$  et l'ITO, le  $ZnO$  et le  $TiO_2$  sont à l'actualité de la recherche.

### **1.3. Applications des TCOs**

Les propriétés des TCOs démontrées précédemment permettent d'envisager leur emploi dans de nombreuses applications. Les principales utilisations de ces matériaux sont :

- écrans plats,
- fenêtre antigel,
- fenêtre réfléchissant la chaleur (bâtiment, four,...),
- protection électromagnétique,
- cellules solaires : comme contact avant à travers lequel la lumière doit passer afin d'entrer dans la cellule.

Pour chaque application le TCO est choisi en fonction des exigences de fabrication et des propriétés (stabilité contre quelques éléments...) nécessaires à l'application.

## **2. Le dioxyde de titane ( $TiO_2$ )**

### **2.1. Le choix du $TiO_2$**

L'oxyde de titane est un matériau bon marché, largement utilisé dans différentes industries (cosmétique, peinture,...) car il possède de nombreuses propriétés intéressantes, tant du point de vue scientifique que technique et industriel. Il a déjà été largement étudié et convient bien à de nombreuses techniques expérimentales. Il peut être facilement réduit, de sorte à augmenter sa conductivité.

Il s'agit d'un matériau fortement hydrophile qui a la particularité de dissocier l'eau qu'il adsorbe. Ce phénomène est photoactivé par le rayonnement ultraviolet. Cette propriété est exploitée sur des pare-brise de véhicules ou des vitres de bâtiments. Il est aussi capable de décomposer des molécules organiques, ce qui peut être utilisé à des fins de purification de l'eau, de l'air ou de nettoyage de surfaces.

Ses propriétés électriques ne sont pas moins variées. Lorsque sa composition est stoechiométrique, le  $TiO_2$  se comporte comme un isolant, alors que quelques défauts suffisent pour le rendre semi-conducteur. Il est préparé en couches minces, son insensibilité à la lumière du

visible et du proche infrarouge, en raison de la large bande interdite (de l'ordre de 3,2 eV) [5, 4, 11], ne lui permet d'absorber que dans le proche ultraviolet.

Il peut donc être utilisé dans:

- les systèmes photo catalytiques ;
- les systèmes électrochromes ;
- les guides d'ondes ;
- les fibres optiques
- les électrodes (grille) dans les dispositifs MOS ;
- les couches antireflets dans la conversion photovoltaïque ;
- détecteurs de gaz...

En effet il présente :

- des propriétés physicochimiques et électriques intéressantes ;
- une excellente dureté mécanique ;
- une bonne stabilité chimique ;
- un fort indice de réfraction ;
- une bonne transparence dans le domaine du visible et proche infrarouge.

Ce matériau a fait l'objet de nombreux travaux de recherche, ses propriétés cristallographiques, électroniques et optiques ont été explorées par différentes techniques d'analyse.

Les méthodes d'élaboration utilisées pour préparer les couches minces de  $TiO_2$  sont nombreuses, parmi les quelles nous citons :

- sol-gel (dip-coating (trempage, tirage), spin-coating);
- spray pyrolyse ;
- le dépôt de vapeur physique : (PVD : évaporation par faisceau électrique, la pulvérisation cathodique) ;
- le dépôt de vapeur chimiques (CVD : MOCVD, PECVD, LPCVD, APCVD)

## 2.2. Structure cristalline du $TiO_2$

Le dioxyde de titane existe sous plusieurs formes cristallines dont les trois principales sont l'anatase, le rutile et le brookite. Leurs structures cristallographiques sont présentées dans la figure (1.2) [12,13] :

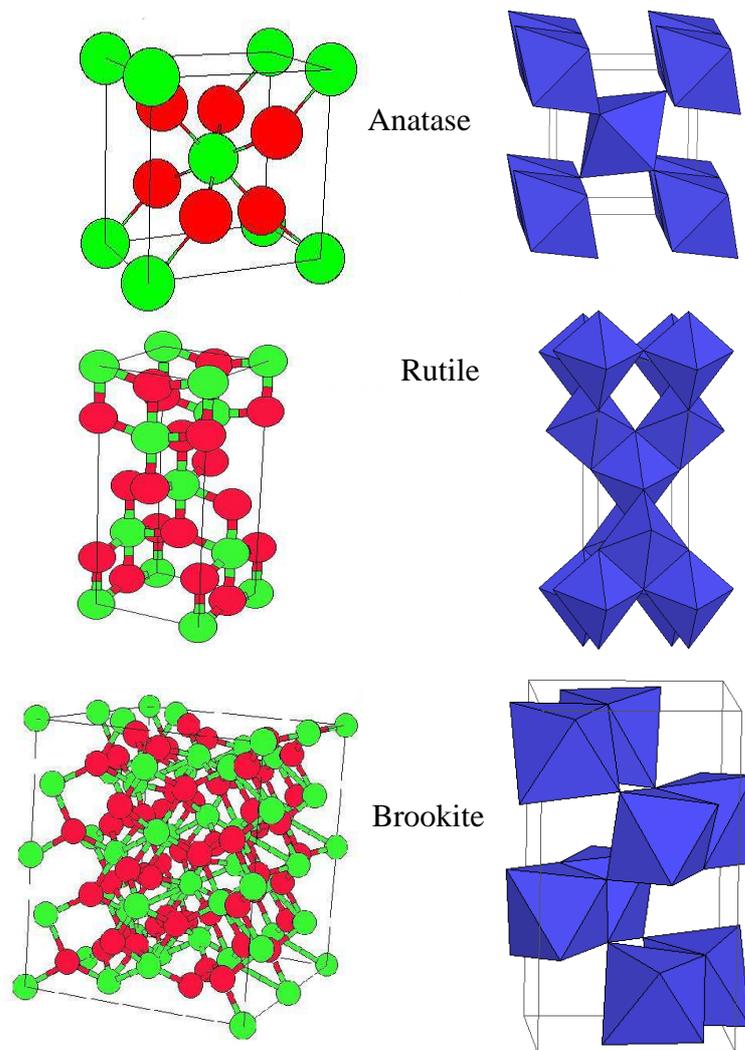


Fig.1.2. Principales structures cristallines de dioxyde de titane.

Pour chaque structure le titane est en coordination octaédrique :

- dans le rutile : les ions  $O^{2-}$  forment un empilement hexagonal compact déformé.
- dans l'anatase ils forment un empilement cubique compact déformé ;

Alors que dans les deux structures les cations  $Ti^{4+}$  occupent les moitié des sites octaédrique, les octaèdres  $TiO_6$  s'enchaînent en partageant des arêtes et des sommets.

- la brookite (Br) a un réseau orthorhombique, avec une structure plus complexe que les précédentes

La comparaison des volumes d'espace occupés par une unité formulaire  $TiO_2$  dans les trois structures (Tableau 1.1) montre que la compacité diminue suivant la séquence rutile > brookite > anatase. L'anatase est la moins compacte des trois.

Nom	Dioxyde de titane, oxyde de titane IV, Titania		
Formule chimique	$TiO_2$		
Masse molaire ( $g.mol^{-1}$ )	79,89		
Apparence	Solide blanc		
Phase Cristalline	Rutile	Anatase	Brookite
System cristallin	Quadratique	Quadratique	Orthorhombique
Nombre de $TiO_2$ par maille	2	4	8
Paramètre de maille [ $Å$ ]	a=4,594	a=3,785	a= 9,184
	b=2,958	b=9,514	b=5,447
			c= 5,145
Rayon atomique ( $Å$ )	r ( $Ti^{+4}$ )= 0,605		
	r ( $O^{-2}$ )= 1,36		
Compacité	0,705	0,645	0,655
Masse volumique ( $g.cm^{-3}$ )	4,24	3,89	4,12
Indice de réfraction	2,61-2,89	2,48-2,56	2,58-2,70

Tab.1.1. Caractéristiques de l'oxyde de titane

Seuls l'anatase et le rutile présentent un intérêt technologique. Dans les deux structures, l'atome de titane est entouré de six atomes d'oxygène et chaque atome d'oxygène est entouré de trois atomes de titane.  $TiO_2$  possède une bande interdite de 3,2 eV pour l'anatase et 3,02 eV pour le rutile.

## 2.3. Propriétés de l'oxyde de titane $TiO_2$ en couches minces

### 2.3.1. Propriétés morphologiques

#### 2.3.1.1. Stabilité des phases cristallines

Du point de vue thermodynamique, le rutile est la forme la plus stable de dioxyde de titane.

La stabilité respective des deux phases rutile et anatase peut s'inverser quand les cristaux sont de taille nanométrique.

- Zhu *et al* [15] ont identifié les domaines de stabilité des trois variétés anatase, rutile et brookite élaborées par sol-gel, en fonction de la taille des cristallites.

-L'anatase est stable pour une taille inférieure à 4,9 nm ;

-La brookite pour une taille comprise entre 4,9 et 30 nm ;

-Le rutile pour une taille supérieure à 30 nm.

- Zhang *et al* [6] ont montré que l'anatase est plus stable que le rutile quand la taille des grains est inférieure à 14 nm.

- Dans les travaux effectués par Saranto polos [14], la taille critique de la transition anatase-rutile est de 16 nm alors que la taille critique de transition de phase calculée à partir de données thermodynamiques est de 14 nm [13.10]. Les deux approches conduisent à des tailles critiques de transition très proches.

- Banfield *et al* [13] ont montré que pour des nanocristaux de taille inférieure à 11 nm, la phase anatase est stable. Entre 11 et 35 nm, la phase stable est la brookite et pour des tailles supérieures à 35 nm, le rutile est stabilisé.

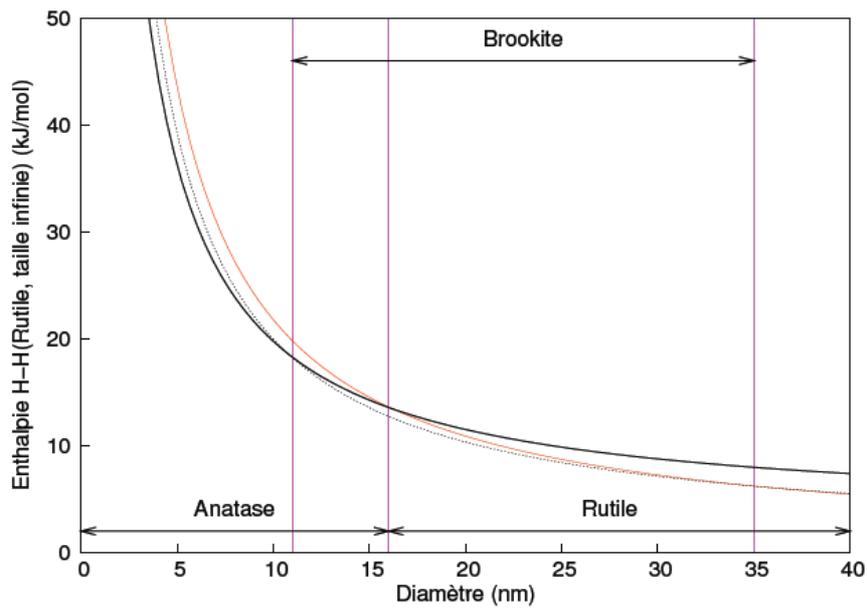


Fig.1.3. Evolution de l'enthalpie de l'anatase (trait gras), du rutile (trait fin) et de la brookite (pointillés) en fonction de la taille des nanocristaux. Les traits verticaux correspondent à la transition brookite-anatase pour un diamètre de 11 nm, la transition anatase-rutile pour un diamètre de 16 nm et la transition brookite-rutile à 35 nm [13].

#### a. Variation des phases en fonction de la nature du substrat et de la température de dépôt

Différentes phases allotropiques de  $TiO_2$  (anatase, rutile, brookite) peuvent être obtenues. En fonction de la technique de dépôt et du type du substrat et cela en faisant varier la fraction molaire et la température de dépôt.

La figure 1.4.a et 1.4.c montre l'influence de la technique de dépôt sur la température de début de formation de la structure rutile (APMOCVD à 550 °C, MOCVD sous 20Torr à 500°C)

La figure 1.4.b et 1.4.c, montre l'influence de la nature du substrat sur la température de début de formation de la structure rutile.

Et où sont illustrés les domaines de stabilité des phases anatase et rutile et des mélanges anatase – rutile, indiqués respectivement par les lettres *A*, *R*, et *A + r* ou *a + R* suivant que les teneurs relatives sont fortes ou faibles. La fraction molaire du précurseur (TTIP) et la température de dépôt ont un effet net sur la composition allotropique des couches minces.

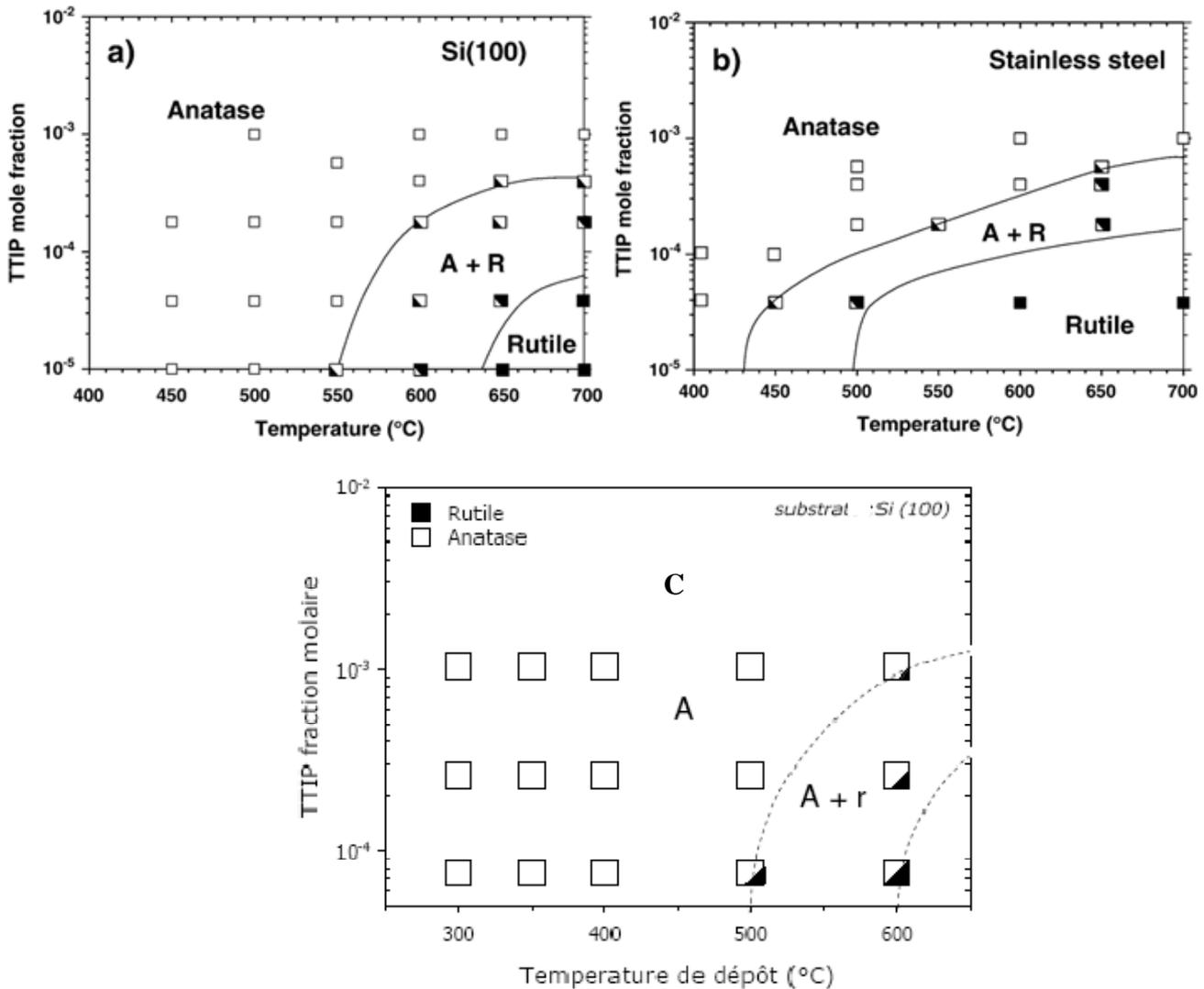


Fig.1.4. Domaines de stabilité des phases allotropiques de  $TiO_2$  en fonction de la température et de la fraction molaire : déposées sur (a) p-Si (100), (b) Inox inoxydable par (AP MOCVD [16] et sur (c) p-Si (100) par MOCVD sous 20 Torr [14]

### b. Influence de la taille des cristallites

La transition de phase peut être affectée par plusieurs facteurs comme :

- la présence d'impuretés ;
- la taille des grains ;
- la présence de gaz réactifs ;
- la méthode de synthèse.

Le contrôle de la transition séquentielle entre les phases allotropiques est encore un sujet d'étude. Il est établi que la transition de phase commence aux joints de grains [15]. La taille des grains de chaque côté de l'interface joue donc un rôle important.

-Kim *et al* [14] ont étudié l'influence de la taille des cristallites sur la température de la transition anatase-rutile : *plus la taille est faible, plus la température de transformation est basse.*

-Gribb *et al* [15] ont aussi montré que la vitesse de transformation anatase-rutile est d'autant plus grande que la taille des cristaux est faible.

L'anatase, bien que métastable, peut subsister même lorsque la taille de grain favorable à la formation du rutile est dépassée, car la température est trop basse pour que la transformation de phase se produise. Au-delà de 700°C la vitesse de la transformation anatase - rutile est suffisamment grande pour produire des films constitués entièrement de rutile ( $TiO_2$  élaboré par un précurseur organométallique).

### c. Le rôle du brookite

Les travaux effectués par Saranto polos [14] qui a utilisé la technique de dépôt LP MOCVD ont montré que :

-lors des dépôts d'anatase, des germes de brookite peuvent se former aux joints des grains orientés.

- la brookite se transforme en rutile plus rapidement que l'anatase [11]. Du rutile apparaît aux environs de 550°C et se forme en quantité de plus en plus grande quand la température augmente.

Dès la formation du rutile sa taille de grain est de l'ordre de 30 nm, supérieure à celle de l'anatase ou de la brookite. Au-delà de 625°C, l'anatase et la brookite sont totalement transformés en rutile.

La formation de brookite et la taille de ses grains jouent un rôle essentiel dans la transition anatase-rutile.

Les auteurs ont mis en évidence pour la brookite une taille de grain critique  $D_c$  déterminée par analyse thermodynamique en supposant que l'énergie libre de l'anatase est égale à celle de la brookite. Cette taille critique est donnée par l'équation [10] (1.4)

$$D_c = \frac{192,55 D_a}{5,67 D_a - 165,01} \quad (1.4)$$

$D_a$  désigne la taille des grains d'anatase.

1. Quand la taille de grain de la brookite est égale à  $D_c$ , l'anatase et la brookite se transforment directement en rutile.
2. Si la taille de grain de la brookite est supérieure à  $D_c$ , l'anatase se transforme en brookite qui en suite se transforme en rutile, ou bien l'anatase se transforme directement en rutile.
3. Si la taille de grain de la brookite est inférieure à  $D_c$ , la brookite se transforme en anatase qui ensuite se transforme en rutile, ou bien la brookite se transforme directement en rutile.

### 2.3.1.2. La porosité des couches minces de $TiO_2$

Une fois l'indice de réfraction est déterminé, la porosité moyenne peut être calculée à partir de l'équation (1.5) [15]

$$P = \left[ 1 - \frac{n^2 - 1}{n_d^2 - 1} \right] \times 100\% \quad (1.5)$$

$n_d$  : indice de réfraction anatase massif ( $n_d=2,513$ ) [5] et pour le rutile ( $n_d= 2.676$ ) [11]

$n$  : indice de réfraction des films.

La porosité des films augmente fortement avec l'épaisseur de la couche et elle diminue quand la fraction molaire du précurseur utilisé est plus grande.

La Figure (1.6) montre la variation de la porosité en fonction de l'épaisseur, pour trois fractions molaires, à 400°C. Une fraction molaire faible ( $76 \times 10^{-6}$ ) conduit à une porosité totale constante, estimée à 17%, tant que l'épaisseur n'a pas atteint 300 nm environ. Cette porosité faible et constante est à associer à la couche dense.

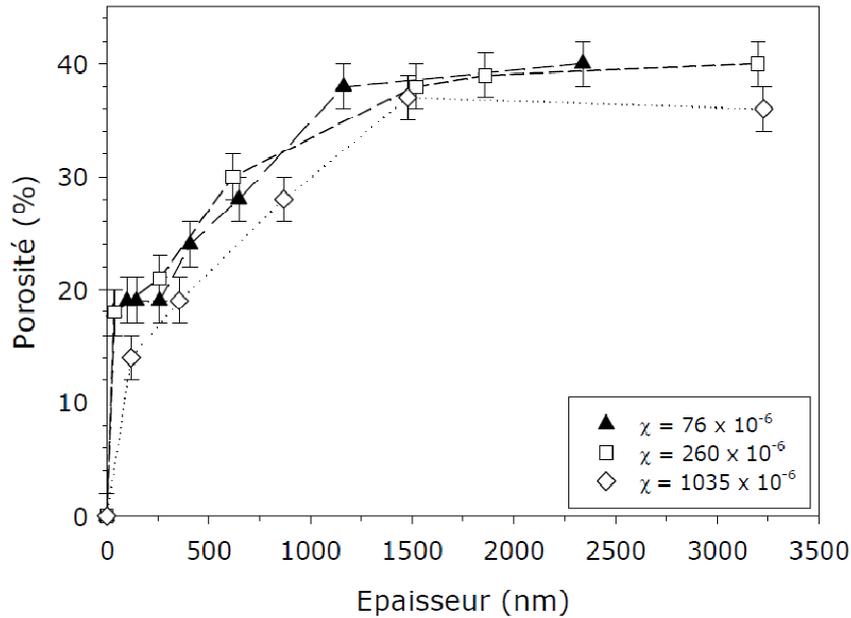


Fig.1.5. Effet de la fraction molaire du précurseur sur la porosité des films de  $TiO_2$  déposés à  $400^\circ C$ , 20 Torr sur Si(100), avec des fractions molaires de TTIP comprises entre 76 et  $1035 \times 10^{-6}$  [14]

Au-delà de 300 nm, la porosité augmente presque linéairement avec l'épaisseur et atteint un palier à 38% quand l'épaisseur est aux environs de 1250 nm.

Puis à partir d'une épaisseur de l'ordre de 1250 nm, la porosité prend une valeur constante, de l'ordre de 39%.

### 2.3.1.3. La texture

La texture est la distribution statistique des orientations des grains. C'est une caractéristique importante de la microstructure des films polycristallins qui joue un rôle essentiel dans les propriétés électriques, photocatalytiques et mécaniques. Les couches minces présentent fréquemment trois types de structure :

- i) la texture aléatoire (randon texture) : quand les grains ne présentent pas d'orientation.
- ii) la texture fibreuse (fibre texture) : caractérisée par un axe cristallographique du film perpendiculaire au support avec un degré de liberté de rotation autour de l'axe privilégié ;
- iii) l'épitaxie (in-plane texture) sur des supports monocristallins : l'alignement en épitaxie fixe les trois axes du grain par rapport au substrat.

Les couches minces obtenus (CVD) sont souvent texturées, les orientations dépendent notamment de :

- la température
- du substrat
- la durée de l'élaboration
- la fraction molaire du précurseur (précurseur organométallique).

### a. Effet de la température de dépôt sur la texture

La Figure 1.6. présente les diffractogrammes de dépôts élaborés à différentes températures, élaboré par MOCVD sous 20 Torr. Ces échantillons ont des épaisseurs comparables. Les couches minces préparées en dessous de 400°C ne présentent pas d'orientations préférentielles. Ce qui est dû peut être à la faible cristallisation des films.

A 400°C et au-delà, les films sont bien cristallisés et les grains se développent avec des orientations préférentielles. Augmenter la température favorise l'orientation (220).

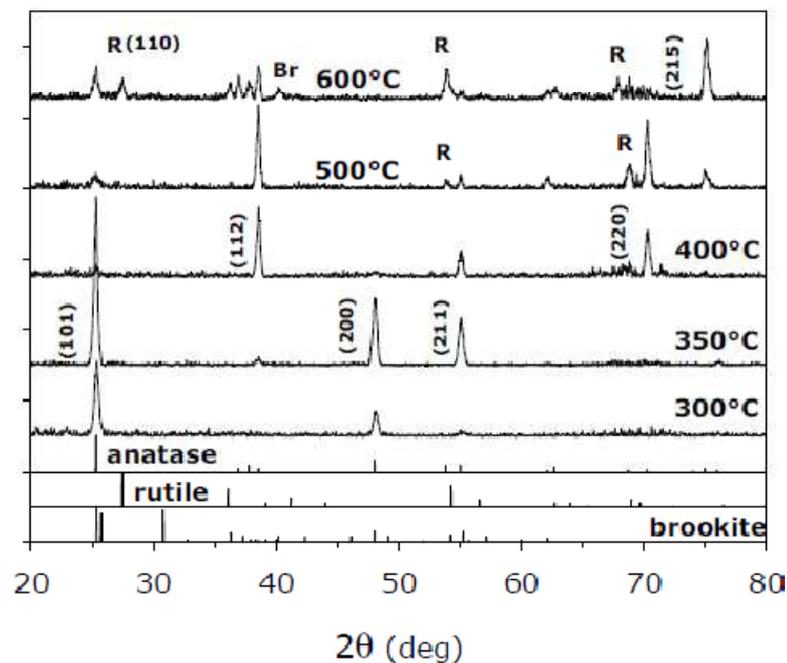


Fig.1.6. Diffractogrammes de l'évolution de la structure et de la texture des films en fonction de la température de dépôt [14].

## b. Effet de l'épaisseur de dépôt sur la texture

Toutes choses égales par ailleurs, l'épaisseur d'un dépôt est fixée par sa durée d'élaboration. Il revient donc au même d'étudier l'influence de la durée d'élaboration ou celle de l'épaisseur. Les diffractogrammes de dépôts de  $TiO_2$  d'épaisseurs variées sont présentés sur la Figure (1.7)

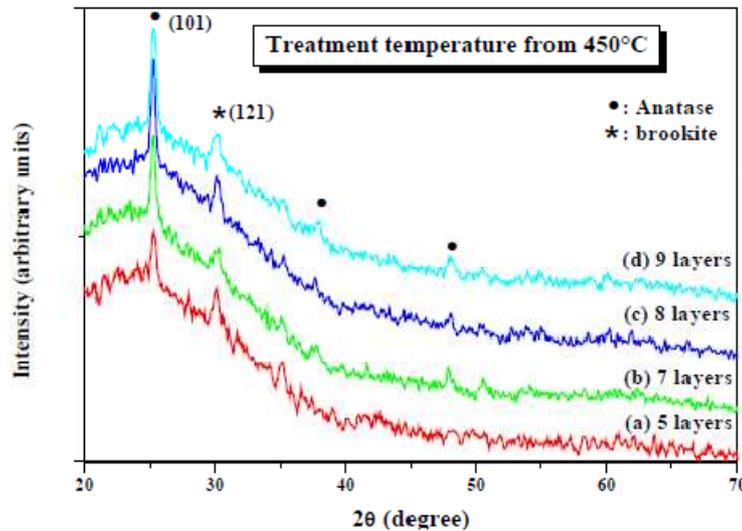


Fig.1.7. Diffractogrammes des films d'épaisseur variable sur supports de verre [4] recuit à 450 °C.

Le diffractogramme illustre la formation de la brookite d'orientation (121) en plus de l'anatase d'orientation (101). Les pics des orientations deviennent plus intenses avec l'augmentation de l'épaisseur des couches

## Conclusion

Cette diversité d'observation provient des différentes conditions expérimentales, notamment la géométrie du réacteur qui joue un rôle essentiel sur les conditions locales de la croissance des films.

## 2.3.2. Propriétés électroniques

### 2.3.2.1. Structure électronique

Le  $TiO_2$  peut être considéré soit comme un semi-conducteur de type n à large bande interdite, soit comme un oxyde à *band gap* étroit. Il possède une bande interdite légèrement supérieure à 3eV [18]. Dans son état stœchiométrique, les états occupés dérivent principalement des atomes d'oxygène; les états libres dérivent des atomes de Ti. Une fois réduit, le matériau contient des lacunes d'oxygène.

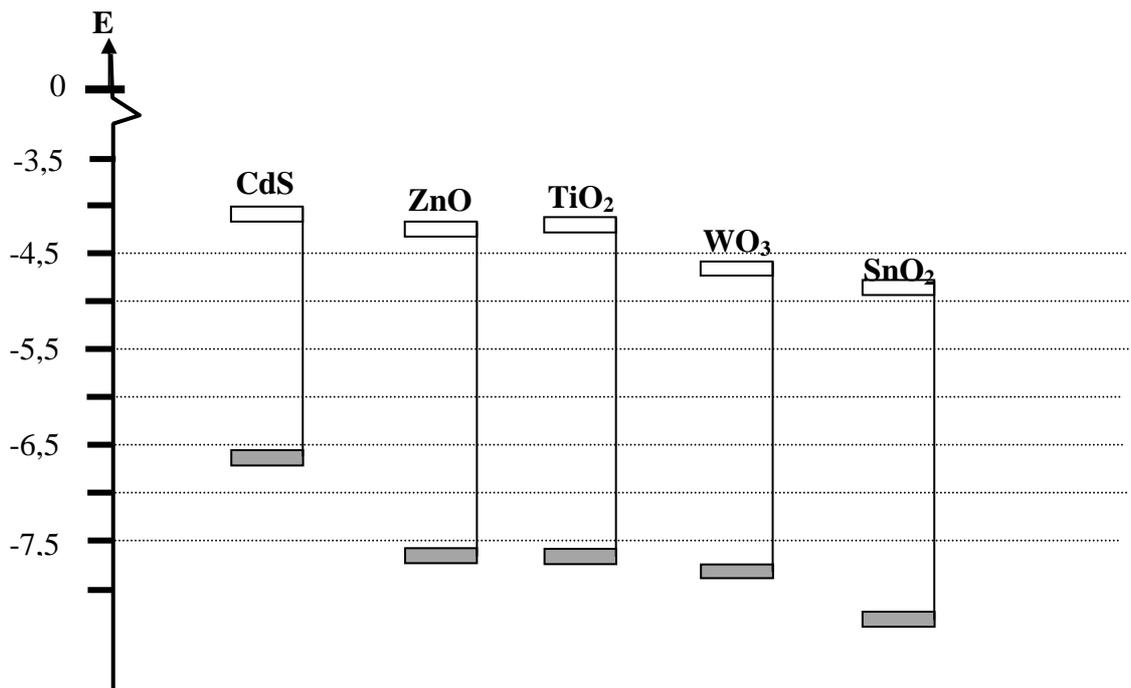


Fig.1.8. Position des bandes de valence et de conduction de quelques semi-conducteurs [17]

**2.3.2.2. Propriétés semi-conductrices du  $TiO_2$**

Le tableau suivant donne quelques propriétés semi-conductrices du  $TiO_2$  rutile déposé par pulvérisation réactive sous différentes températures en utilisant des vapeurs  $H_2O$  [22].

Température de dépôt °C	Type de porteur	$n$ ( $cm^{-3}$ )	$\rho$ ( $\Omega$ cm)	$\mu$ ( $cm^2/Vs$ )
600	n	$2 \cdot 10^{18}$	0,29	13
650	n	$2,5 \cdot 10^{18}$	3	0,7

Tab.1.2. Propriétés semi-conductrices du  $TiO_2$  rutile déposé par pulvérisation réactive [10]

Les principaux facteurs influençant la conduction électrique sont d’une part la concentration et le type des impuretés incorporées dans  $TiO_2$ , des défauts structurales et d’autre part la morphologie des couches minces.

### 2.3.2.3. Types de défauts et leurs mobilités

Comme tout cristal, le  $TiO_2$  peut être pollué par des impuretés, principalement le calcium. Ce dernier perturbe la reconstruction des surfaces terminales. Cependant ce sont les défauts intrinsèques du  $TiO_2$  qui sont les plus intéressants pour comprendre ses propriétés. Ils se retrouvent aussi bien en surface que dans le volume et sont généralement créés lors d'un chauffage à haute température du cristal ( $T > 850K$ ) [12]. On en rencontre plusieurs types : lacunes d'oxygène, atomes de titane interstitiels, défauts linéaires ou même plans de cisaillement.

Les lacunes d'oxygène perturbent fortement les propriétés électroniques. En diminuant le *band gap*, elles donnent au cristal une couleur bleutée, dont l'intensité dépend de leur concentration dans le bulk. Pour cette raison, ils ont été nommés par *F-centers*, où *F* vient de l'allemand *Farbe*. On observe que les atomes, tant d'oxygène que de titane, peuvent se déplacer dans le solide et à sa surface.

**Atomes d'oxygène** : lorsqu'un atome est voisin immédiat d'une lacune d'oxygène, il peut se déplacer sur ce site libre. A son tour, un nouvel atome peut agir de même, et ainsi de suite. La mobilité des atomes d'oxygène peut donc être vue comme une migration des lacunes [15].

**Atomes de titane** : dans le cas de la structure cristallographique *rutile*, les atomes de titane ont été observés migrant préférentiellement selon la direction [001] sous la forme de Ti interstitiels.

Autant qu'il est possible de réduire le cristal, il est envisageable, dans une certaine mesure, de le "réparer", c'est-à-dire de le réoxyder afin de rétablir la stœchiométrie d'origine. Ceci se fait sous atmosphère d'oxygène à température moyenne. Cependant, si la concentration de défauts est trop importante, la structure du cristal devient tellement perturbée que ceci devient impossible [19].

### 2.3.2. Propriétés Optiques

La plupart des techniques d'élaboration des couches minces ont été utilisées pour préparer des films de  $TiO_2$  de qualité supérieur pour des applications optiques : sol-gel (spin coating,...), évaporation sous faisceau d'électron, pulvérisation réactive, CVD (PECVD, MOCVD....),...

Les points communs des films élaborés pour les applications optiques est leur haute densité et leur faible cristallinité.

Ces films peuvent être obtenus à basses températures, ils sont transparents dans un large domaine de longueur d'ondes et ne présentent pas de pertes optiques.

L'utilisation de sources moléculaires organométalliques conduit à une contamination importante en Carbone, les indices optiques (n, k) et donc la qualité optique s'en trouve modifiée.

Pour éviter cette contamination ; il faut employer des gaz réactifs comme l'oxygène (source d'oxygène) effectué un dépôt à haute température.

C'est pour cela notre choix c'est porté sur la CVD (APCVD) : - précurseur utilisé le  $TiCl_4$

- source d'oxygène ( $O_2$ )

- température de dépôt élevée.

### 2.3.3.1. Activité photocatalytique

L'activité photocatalytique du  $TiO_2$  est un processus bien connu et employé, le plus souvent, pour dégrader ou transformer des composés organiques (voire inorganiques) en substances moins nuisibles pour la santé.

#### Le principe de la photocatalyse :

Lorsque le  $TiO_2$  (en nanoparticules ou en couches minces) est irradié par les rayons U.V. du soleil, il forme en quelque sorte de l'oxygène activé en réagissant avec l'oxygène et l'eau contenues naturellement dans l'air ambiant. Ce processus est ressemblant à la photosynthèse des plantes par laquelle la chlorophylle capture la lumière du soleil pour transformer l'eau et le gaz carbonique en oxygène et en glucose.

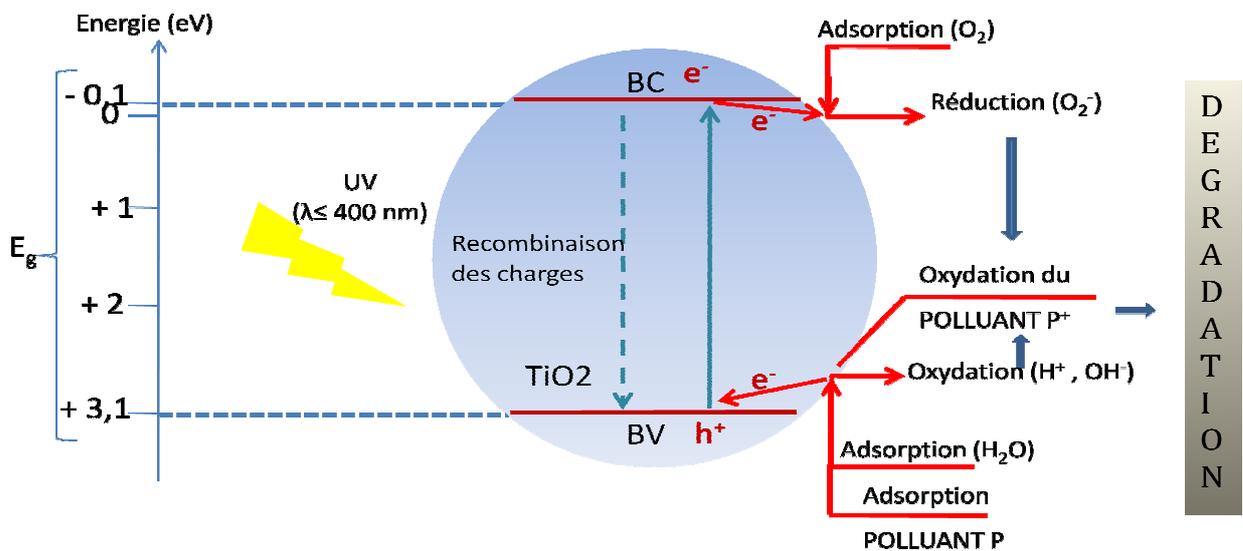


Fig.1.9. Schéma du processus photocatalytique dans une particule de  $TiO_2$  anatase [15]

La photocatalyse repose sur un processus électronique qui se produit à la surface du catalyseur ( $TiO_2$ ), il est schématisé dans la figure (1.9).

L'irradiation avec une énergie égale ou supérieure à la bande interdite (band-gap) du semi-conducteur ( $TiO_2$ ) a pour effet le passage d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction et cet état excité se traduit par la création de deux espèces très réactives, un électron sur la bande de conduction et un trou sur la bande de valence. Cette étape initiale est représentée par cette réaction:



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

- i) Recombinaison, en libérant leur énergie sous forme de chaleur et/ou lumière (photons).
- ii) Piégeage en surface ou en profondeur du semi-conducteur.
- iii) Réaction avec les accepteurs d'électrons et les donneurs d'électrons adsorbés en surface du catalyseur.

Ces phénomènes sont en compétition : La recombinaison entre les charges créées avec leur piégeage (de l'ordre du pico à nanoseconde), et la recombinaison des charges piégées avec leur transfert en surface sur les donneurs ou accepteurs d'électrons (microseconde à milliseconde) [12]. Serpone et al. [13] ont montré que les réactions de réduction se produisant à la surface du catalyseur sont dues aux électrons et aux trous piégés en surface plutôt qu'aux trous libres de la bande de valence et aux électrons libres de la bande de conduction.

Durant cette réaction les couches du dioxyde de titane ne sont pas dégradées et agissent ainsi plusieurs années. Le résultat de cette décomposition est principalement de l'eau et du  $CO_2$  en quantité infinitésimale.

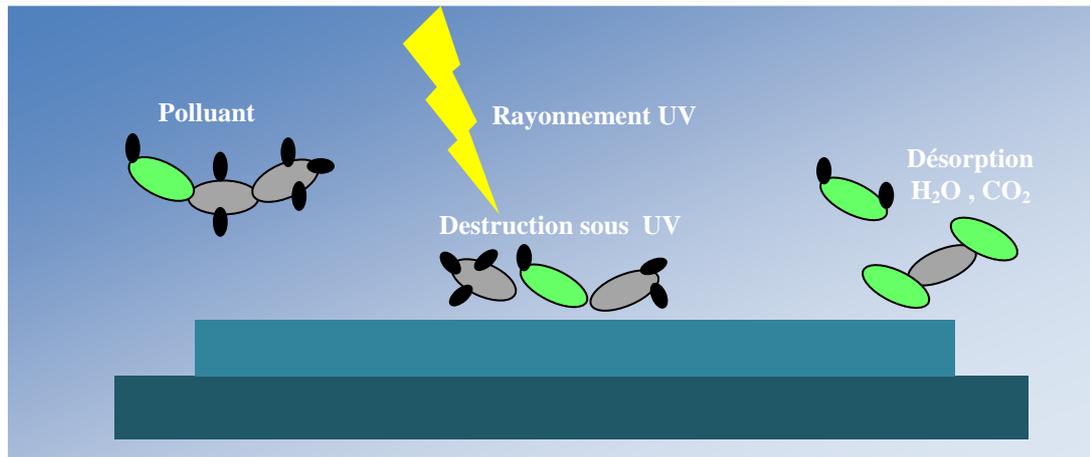


Fig.1.10. Dégradation des polluants

L'oxygène activé provenant de cette réaction photocatalytique décompose et détruit la majorité des polluants organiques pouvant encrasser les panneaux solaires:

- La pollution automobile et industrielle
- Les moisissures, algues, champignons,
- Les poussières et les pollens

Autre caractéristique majeure de cette technologie, les surfaces traitées par photocatalyse acquièrent des propriétés superhydrophiles qui font que les gouttes d'eau entrant à leur contact s'étalent comme un voile au lieu de former des « coulures ». L'eau passe sous les polluants et salissures en les décollant du support, par gravité c'est à dire par son poids, le film d'eau ainsi formé, glisse sur ces surfaces entraînant avec lui l'ensemble des polluants et salissures oxydées et réduites par la réaction photocatalytique ; ainsi les panneaux solaires traités sont parfaitement propres.

L'anatase et le rutile, sont connus pour leur activité photocatalytique [11, 12]. Cette activité est due aux propriétés électroniques des deux polymorphes. En effet, l'énergie de la bande interdite de l'anatase (3,23 eV, 384 nm) et du rutile (3,02 eV, 411 nm) [14] et la position de la bande de valence permet la formation de trous énergétiques et une oxydation facile des espèces adsorbées [15]. L'anatase a été identifié comme la variété la plus efficace des deux en photocatalyse.

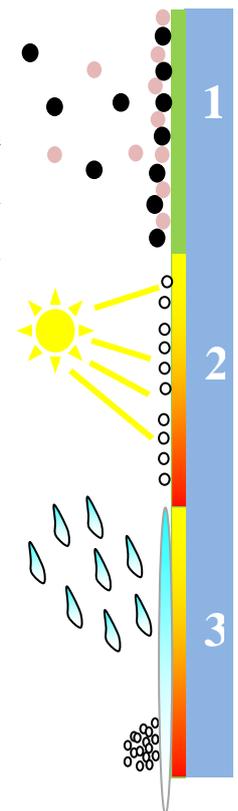


Fig.1.11. Phénomène super hydrophile.

### 2.3.3.2. Spectre de transmittance

Les spectres de transmittance des couches minces du  $TiO_2$  dépend de la technique d'élaboration, de l'épaisseur (durée d'élaboration, nombre de trempage : sol gel) et de la température de recuit et/ou de dépôt [4].

Le  $TiO_2$  présente une transmittance élevée (>60-80%) dans le visible (selon l'épaisseur) ; dans les UV domaine des longueurs d'ondes courtes < 380nm, l'absorption de la lumière UV domine.

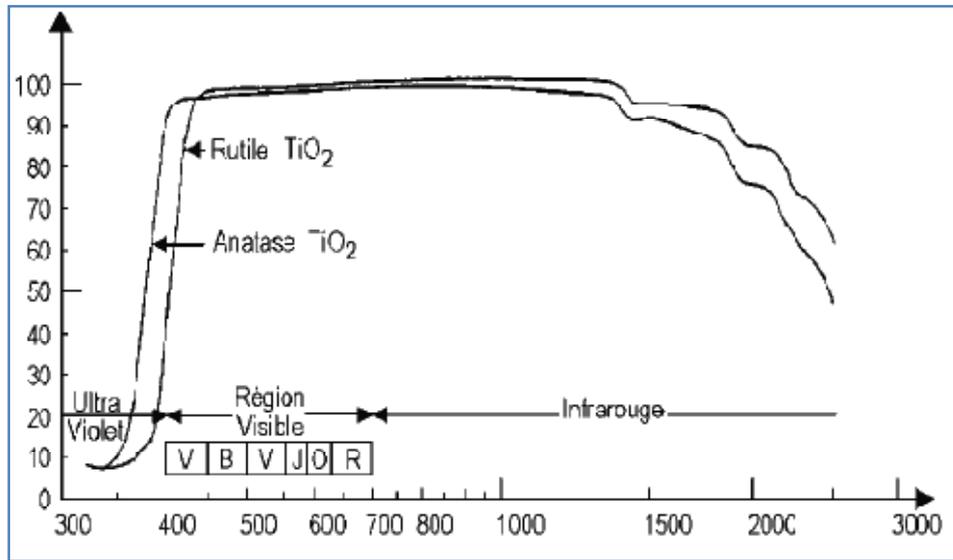


Fig.1.12. Transmittance du dioxyde de titane pour ces deux variété Anatase et rutile [15]

Les figures 1.13.a et b [4] montrent la variation du spectre de transmittance en fonction de la température de recuit et de l'épaisseur (nombre d'émersions) pour des films de  $TiO_2$  élaborés par voie sol-gel.

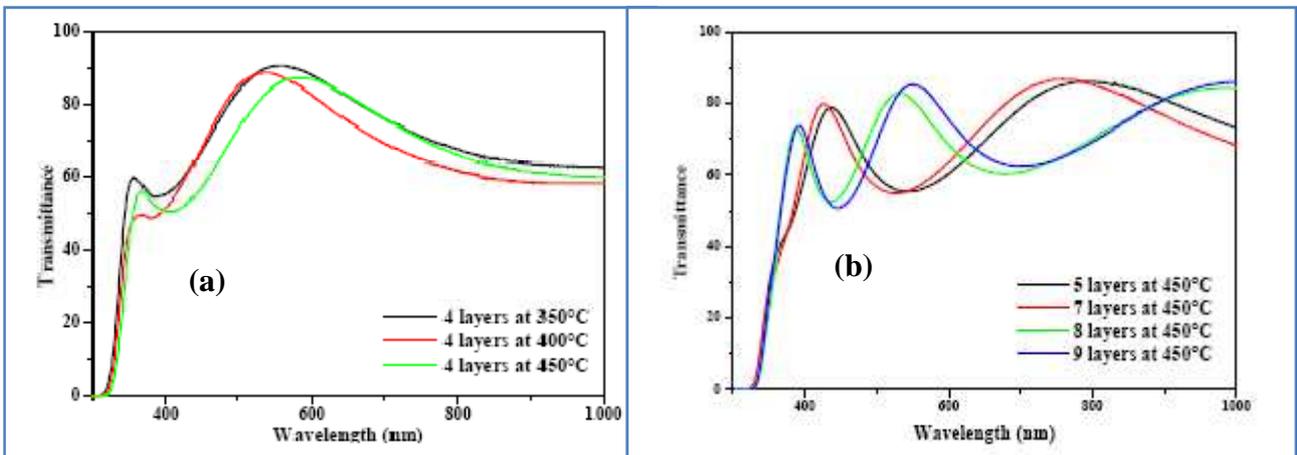


Fig .1.13. Variation du spectre de transmittance en fonction (a) : de la température de recuit et (b) : de l'épaisseur ( nombre d'émersions) pour des films de  $TiO_2$  [4]

La transmittance diminue avec l'augmentation de la température de recuit et du nombre d'émersions (épaisseur), ceci peut être lié à l'augmentation de la taille des grains [1].

2.3.3.4. Indice de réfraction

L'indice de réfraction ( $n$ ) des couches minces du  $TiO_2$  peut être calculé à partir du spectre de transmittance [4]. Il est déterminé par la méthode double enveloppe ; cette méthode exploite les spectres de transmittance des films déposés sur des supports transparents

$$\frac{T_{max}}{T_{min}} = \frac{n_s^2 + n_0^2 + 2n_s n_0 \cos(4\pi n_f d / \lambda)}{n_s^2 + n_0^2 - 2n_s n_0 \cos(4\pi n_f d / \lambda)} \tag{1.7}$$

Ou 
$$\frac{T_{max}}{T_{min}} = \frac{n_s^2 + n_0^2 + 2n_s n_0 \cos(4\pi n_f d / \lambda)}{n_s^2 + n_0^2 - 2n_s n_0 \cos(4\pi n_f d / \lambda)} \tag{1.8}$$

$n_0$  est l'indice de réfraction de l'air

$n_s$  est l'indice de réfraction du support (verre, silicium dans notre cas)

$T_{max}$  et  $T_{min}$  sont les transmittances maximale et minimale pour la même longueur d'onde.

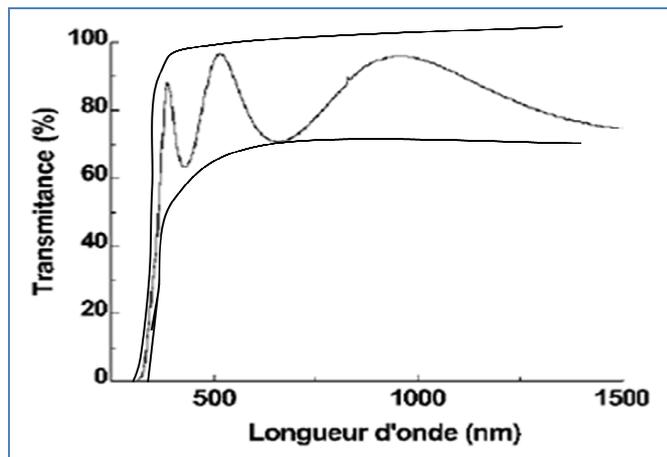


Fig.1.14. Spectre expérimental de transmittance d'un film de  $TiO_2$  et ses enveloppes maximal et minimal [20]

- Ce spectre indique que les films minces de  $TiO_2$  sont transparents dans le visible.
- Les oscillations observés sur le spectre de transmittance  $T(\lambda)$  sont dues aux phénomènes d'interférences [2].

Pour déterminer l'effet de la méthode d'élaboration sur les propriétés optiques des couches minces de  $TiO_2$  il a été montré que l'indice de réfraction dépend étroitement de la technique de dépôt (Tableau 1.3)

Technique de dépôt	Indice de réfraction (n)	Auteur
évaporation par jet d'électrons	2,18	[21]
Pulvérisation	2,46	[21]
Implantation ionique	2,61	[21]
CVI	2,21	[14]
Sol-gel	2,25	[18]
//////////	2,4	[3]
//////////	2,58	[15]
Spray pyrolyse	2,7	[22]
Pulvérisation cathodique radio fréquence	2.23	[2]

Tab.1.3. Influence de la technique de dépôt sur l'indice de réfraction

D'autres facteurs opératoires, telle que la température, la durée des dépôts (épaisseur des couches) ou nombre d'émersion (sol-gel) nombre de Spray (SPD) influent sur l'indice de réfraction.

**a. Effet de la température sur l'indice de réfraction**

En effet, différents travaux ont montré que l'indice de réfraction (n) augmente avec la température du recuit [5, 4, 23] et avec la température de dépôt [14] (Fig1.15).

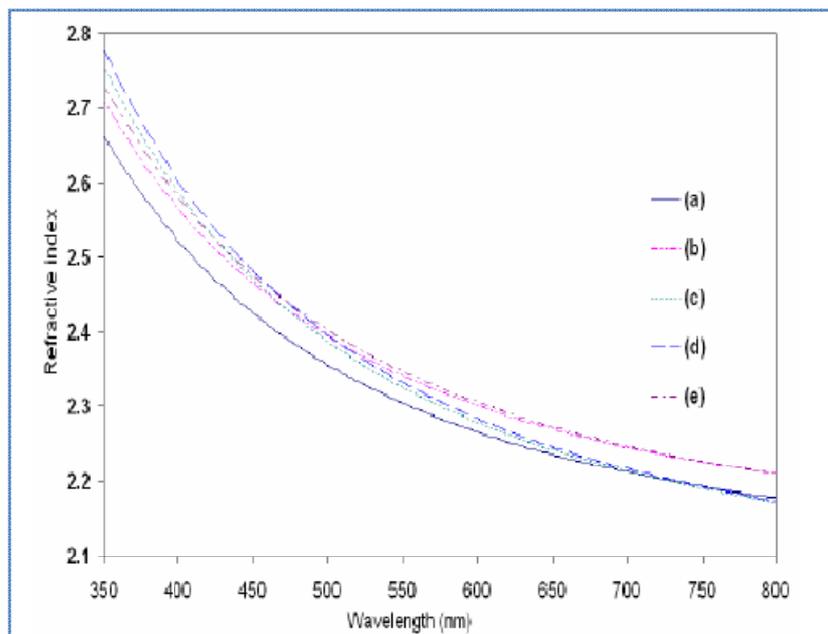


Fig.1.15. Influence de la température sur l'indice de réfraction (n), (a) à température de dépôt 250°C, (b) à 300°C, (c) à 400°C, (d) à 500°C and (e) à 600°C [23].

### b. effet de l'épaisseur des couches sur l'indice de réfraction

L'indice de réfraction  $n$  d'un film varie fortement avec ses caractéristiques microstructurales. Le tableau (1.4) présente la variation de l'indice  $n$  en fonction des épaisseurs des couches minces de  $TiO_2$ .

Epaisseur (nm)	113,63	115,35	121,27	123,55
(n)	1,8	2,15	2,40	2,55

Tab.1.4. Influence de l'épaisseur des couches sur l'indice de réfraction [3]

G.F.Sánchez et al [5] ont obtenu un indice de réfraction  $n$  de 2.21 pour une épaisseur de 48,5 nm déposé par spray pyrolyse.

### c. Effet de la longueur d'onde sur l'indice de réfraction:

L'indice de réfraction varie en fonction de la longueur d'onde, la figure (1.16) présente la variation de l'indice  $n$  en fonction de la longueur d'onde pour deux échantillons d'épaisseurs différentes : 250 et 670 nm. L'indice du film d'épaisseur de 250 nm augmente légèrement de 2,13 à 2,21 quand la longueur d'onde diminue de 1000 (proche infra rouge) à 500 nm, puis rapidement jusqu'à 2,56 entre 500 et 365 nm [14].

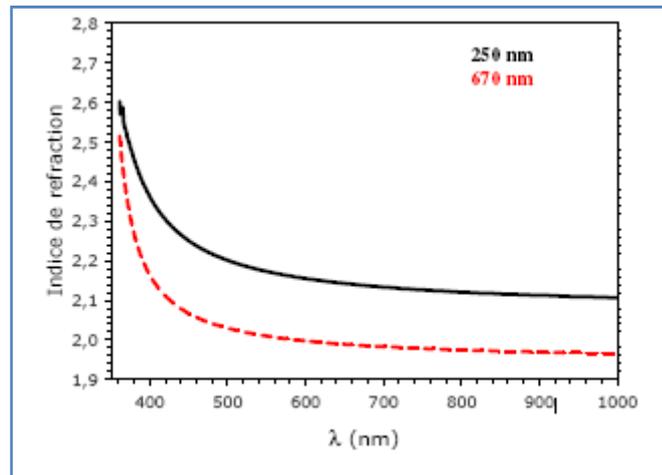


Fig.1.16. Variation de l'indice  $n$  avec la longueur d'onde pour deux couches de  $TiO_2$  d'épaisseurs différentes [14].

L'indice de réfraction dépend fortement de la cristallinité des dépôts, ce ci a été observé par Aarik et al [14], la forte orientation (220) de leurs échantillons et haute cristallinité a comme

conséquence une forte densité. Ce constat est en accord avec Ottermann *et al* [15] qui ont montré que l'indice de réfraction augmente linéairement avec la densité des films.

#### d. Influence de la porosité des couches

Effet de la porosité sur l'indice de réfraction : la relation entre l'indice de réfraction  $n$  et la porosité est linéaire quelque soit la technique d'élaboration [4], cette dernière (la porosité) dépend fortement de la température de dépôt.

Porosité (%)	0	34	39	49
Indice de réfraction (n)	1,82	2,19	2,25	2,37

Tab.1.5. Variation de l'indice de réfraction en fonction de la porosité

Il a été établi que la valeur de l'indice de réfraction se stabilise autour de 2,1 pour des épaisseurs comprises entre 100 et 300nm c'est due à la stabilisation de la porosité entre 17 et 19% [14].

Détermination de l'épaisseur de la couche ( $d$ ) après détermination de l'indice de réfraction ( $n$ ), elle peut être calculée à partir des minima et des maxima du spectre de transmittance en utilisant la relation (1.9) [20]:

$$d = \frac{M \lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n(\lambda_1) - \lambda_2 n(\lambda_2))} \quad (1.9)$$

$M$  est le nombre d'oscillations entre le minimum et le maximum choisi ( $M = 1$  entre deux minima et maxima consécutifs),

$\lambda_1, \lambda_2$  et  $n(\lambda_1), n(\lambda_2)$  les longueurs d'onde et les indices de réfraction correspondants.

Une fois l'épaisseur  $d$  connue, le coefficient d'absorption peut être calculé par la formule (1.10) [41]:

$$\alpha(\lambda) = \frac{1}{d} \ln \left\{ \frac{(1-R(\lambda))}{TT(\lambda)} \right\} \quad (1.10)$$

$d$  : épaisseur de l'échantillon.

$TT(\lambda)$  : transmission totale mesurée.

$R(\lambda)$  : réflexion totale mesurée.

La figure (1.17) montre la courbe de la variation du coefficient d'absorption  $\alpha$  en fonction de la longueur d'onde.

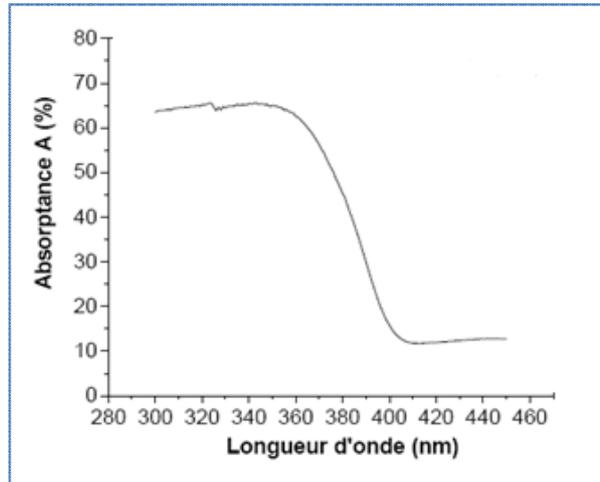


Fig.1.17. Spectre d'absorption de  $TiO_2$  de la lumière d'une plaque de verre [15]

Ce coefficient est aussi donné par la formule (1.11) [24] :

$$\text{---} \tag{1.11}$$

qui permet de calculer le coefficient d'extinction  $k$ .

### 2.3.3.4. Gap optique de $TiO_2$

Les deux formes allotropiques du  $TiO_2$  présentent des largeurs de bandes interdites différentes : 3,23 eV (384 nm) pour l'anatase et 3,02 eV (411nm) pour le rutile [14,15,4].

La largeur de la bande interdite des films cristallins [25] peut être déterminée à partir de la relation (1.12.a) entre le coefficient d'absorption  $\alpha(h\nu)$  et les photons incidents d'énergie  $h\nu$ ,

$$\tag{1.12.a}$$

Pour les structures amorphes la relation est écrite sous la forme [14, 15,8] :

$$\tag{1.12.b}$$

Où  $h\nu$  est l'énergie des photons,  $E_g$  le gap optique et B une constante qui ne dépend pas de l'énergie.  $M$  caractérise l'absorption optique et vaut théoriquement  $\frac{1}{2}$ , 2,  $\frac{3}{2}$  ou 3 [8] pour des

transitions directes permises, indirectes permises, directes non permises et indirectes non permises, respectivement.

**a. Effet de l'épaisseur des couches minces de  $TiO_2$**  est illustré par le tableau suivant:

Epaisseur (nm)	254,38	374,47	426,10	471,75	546,65
$E_g$ (eV)	3,22	3,22	3,23	3,23	3,28

Tab.1.6. Variation du gap optique en fonction l'épaisseur des couches (sol-gel) [28]

Quand l'épaisseur augmente, la largeur du gap optique  $E_g$  se stabilise autour de 3,2 eV pour des épaisseurs comprises entre 250 et 750 nm [14]. Au-delà de cette épaisseur  $E_g$  diminue fortement jusqu'à 2,6 eV. Cet effet est aussi observé dans les semi-conducteurs CdS et ZnS par Zhao et al.

**b. Variation de  $E_g$  en fonction de la taille des grains :**

Taille des grains (nm)	30	70	95	130
$E_g$ (eV)	3,29	3,20	3,10	2,72

Tab.1.7. Variation de  $E_g$  en fonction de grossissement des grains (MOCVD [14])

Le tableau (1.7) montre que le gap optique des films de  $TiO_2$  diminue avec le grossissement des grains. Pour des grains nanométriques,  $E_g$  diminue légèrement vers la valeur 3,2 eV. Au-delà de 100 nm [14], les valeurs de  $E_g$  diminuent brusquement.

**c. Effet de la température de dépôt**

La Figure suivante montre la variation de  $E_g$  pour deux échantillons d'épaisseur comparable, élaborés à 350°C et à 400°C. L'échantillon préparé à 350°C présente un  $E_g$  de 3,05 eV, tandis que celui préparé à 400°C présente une valeur voisine de celle du massif (3,2 eV) [10]. Une moins bonne cristallisation et une forte concentration des défauts structuraux à 350°C peuvent contribuer à la diminution du  $E_g$  à cette température.

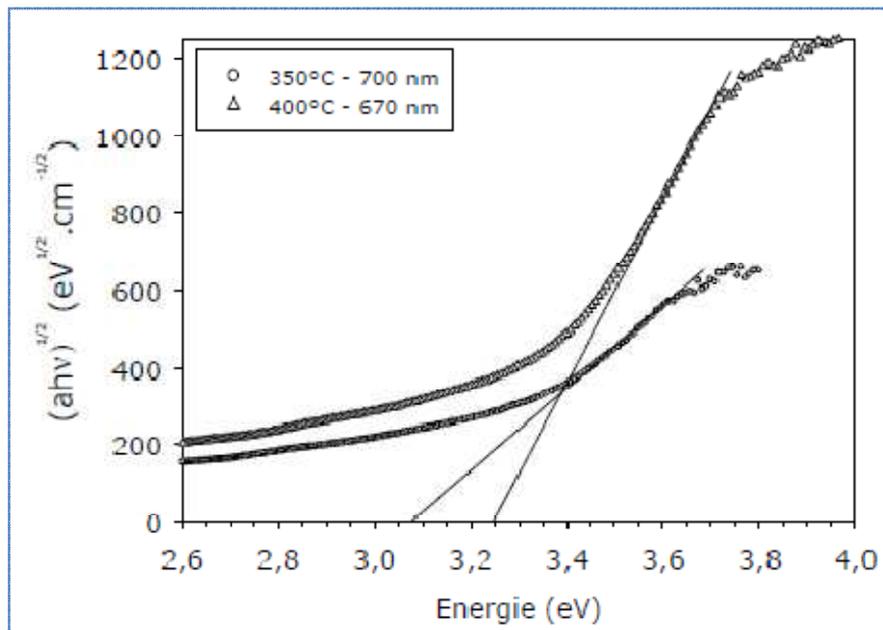


Fig.1.18. Variation de  $E_g$  avec la température de dépôt [14].

### Conclusion

Dans cette partie nous avons présenté les différentes phases cristallines du dioxyde de titane ( $TiO_2$ ) et leur variation en fonction de la température de dépôt et/ou du recuit ainsi que ces propriétés électroniques et optiques.

## *Chapitre2 :*

### *Applications du dioxyde de titane dans les cellules solaires*

---

## Introduction

Les TCOs dans les cellules solaires sont employés comme électrodes transparentes. Ils doivent nécessairement avoir une haute transmission optique afin de permettre un transport efficace des photons jusqu'à la couche active et également une bonne conductivité électrique qui est requise pour obtenir le moins de pertes de transport des charges photogénérées. Ces deux propriétés sont liées à la concentration des charges libres ( $n_V$ ) : la transmission est inversement proportionnelle et la conductivité est proportionnelle. Une concentration élevée, par exemple, augmente la conductivité électrique mais diminue aussi la transmission dans le domaine du visible et du proche infrarouge. Ceci est dû à une absorption et une réflexion des charges libres.

Les TCOs sont utilisés dans différents types de cellules solaires :

- cellule à homojonction,
- cellule à hétérojonction.

Dans cette partie nous allons présenter les paramètres caractérisant la cellule solaire ainsi que l'influence de l'utilisation de la couche de  $\text{TiO}_2$  comme TCO sur ces derniers.

## 1. Les paramètres caractérisant une cellule photovoltaïque

### 1.1. Schéma équivalent d'une cellule solaire

#### 1.1.1. Cellule idéale :

Le modèle électrique de la cellule idéale comporte un générateur de courant de valeur  $I_{ph}$  qui modélise l'éclairement en parallèle avec une diode modélise la jonction PN.

Ainsi le schéma équivalent de la cellule solaire idéale est représenté comme suit (Figure.2.1) :

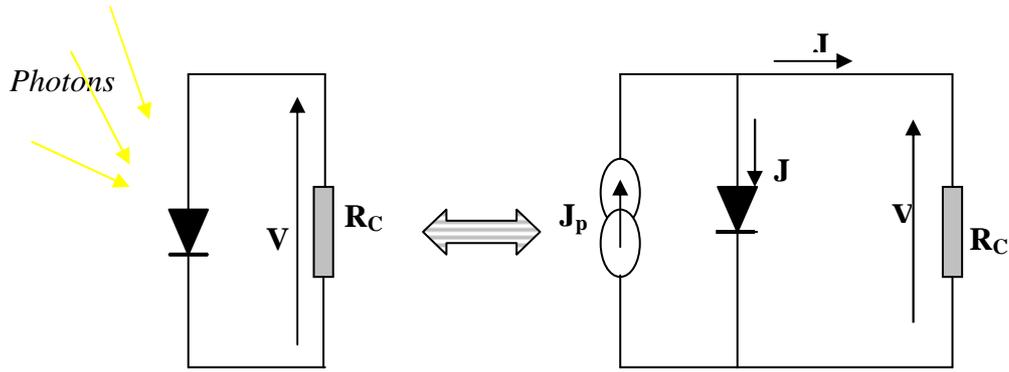


Fig. 2.1. Schéma équivalent d'une cellule solaire idéale sous éclaircment

1.1.1.1. La caractéristique courant-tension I (V)

Comme il a déjà été cité précédemment, une cellule PV est un photogénérateur qui débite un courant sous une différence de potentiel.

Nous allons décrire ici cette relation courant-tension qui conditionne le fonctionnement électrique du photogénérateur.

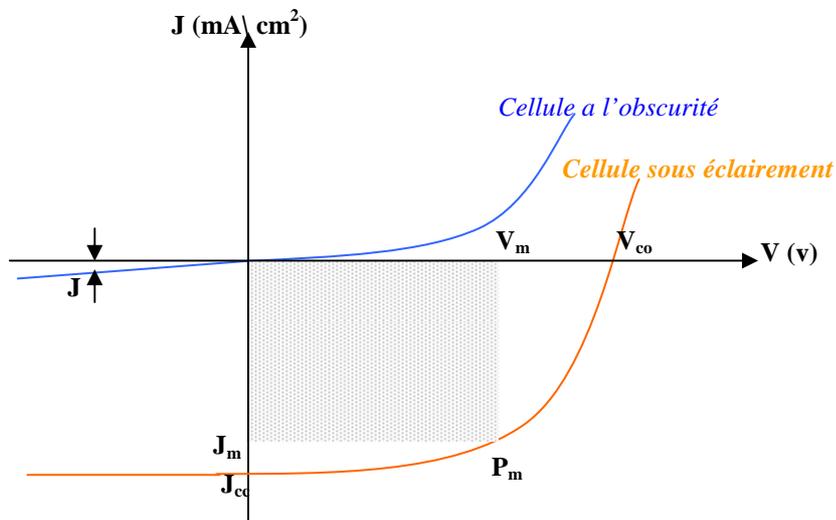


Fig. 2.2. Caractéristique courant-tension J (V) d'une cellule PV

### Interprétation de la caractéristique courant-tension

Pour la jonction PN à l'obscurité la caractéristique  $I(V)$  passe par l'origine. Le produit  $VI > 0$  donc elle absorbe tout le temps de l'énergie.

Pour la cellule solaire sous éclairage, la caractéristique  $I(V)$  ne passe pas par l'origine. Dans la région hachurée le produit  $VI < 0$  donc la cellule fournit de l'énergie.

La caractéristique courant-tension est donnée par la relation (2.1) :

$$I = I_s \left[ \exp\left(\frac{qV}{KT}\right) - 1 \right] - I_{ph} \quad (2.1)$$

$I_{ph}$  : le photocourant créé par la cellule.

$I_s$  : courant de saturation.

$T$  : température de la jonction.

$V$  : tension de polarisation.

#### 1.1.1.2. Paramètres caractérisant la cellule solaire

Les performances d'une cellule photovoltaïque sont caractérisées par un certain nombre de paramètres, extraits de la caractéristique courant-tension:

- le courant du court circuit ( $I_{cc}$ )
- la réponse spectrale ( $r_s$ )
- la tension du circuit ouvert ( $V_{co}$ )
- le facteur de forme (FF)
- le rendement de conversion ( $\eta$ )

##### a) Le courant de court-circuit exprimé en mA

Le courant de court-circuit est celui qui circule dans une cellule soumise à un flux de photons  $F(\lambda)$  sans application de tension. Il est proportionnel à l'éclairement. On le mesure en branchant les bornes de la cellule directement à un ampèremètre ; il s'exprime par la relation (2.2) :

$$I_{cc} = q \int_0^{\infty} F(\lambda) [1 - R(\lambda)] r_s d\lambda \quad (2.2)$$

**b) La réponse spectrale  $r_s$**  ou le rendement quantique de la cellule dépend de la longueur d'onde.

Il exprime le nombre de porteurs créés par chaque photon incident, il est donné par :

$$r_s = \frac{J_{ph}}{qF(\lambda)[1 - R(\lambda)]} \quad (2.3)$$

$J_{ph}$  : densité de photocourant fournie par la cellule.

$F(\lambda)$  : le flux de photon reçu par la cellule.

$R(\lambda)$  : le coefficient de réflexion de la surface de la cellule.

$F(\lambda)[1 - R(\lambda)]$  : le flux de photons qui participe à l'effet photovoltaïque.

### c) Tension du circuit-ouvert

Si on place une photopile sous une source lumineuse constante, sans aucun récepteur, on obtient à ses bornes une tension continue, dite tension à circuit ouvert.

Cette tension est généralement de l'ordre de 0.5 à 0.7V pour les cellules élémentaires (elle dépend du matériau, de la technologie et de l'éclairement).

On obtient cette tension en annulant le courant (I) :

$$I = 0 \Rightarrow I_s \left[ \exp\left(\frac{qV}{KT}\right) - 1 \right] - I_{ph} = 0 \Rightarrow$$

$$V_{co} = \frac{KT}{q} \ln\left(\frac{I_{ph}}{I_s} + 1\right) \quad (2.4)$$

Pour un fort éclairement :

$$\frac{I_{ph}}{I_s} \gg 1 \Rightarrow V_{co} = \frac{KT}{q} \ln\left(\frac{I_{ph}}{I_s}\right) \quad (2.5)$$

### La puissance maximale

Suivant la formule  $P=V I$ , pour que  $P$  soit maximale, il faut être dans les conditions où le produit  $V I$  est maximal : c'est le point de charge idéal de la photopile.

#### d) Le facteur de forme FF

Le facteur de forme est un paramètre qui caractérise la qualité de la cellule ; il est défini par le rapport de la puissance maximale générée à la puissance optimisée.

$$FF = \frac{P_m}{P_o} = \frac{I_m V_m}{I_{cc} V_{co}} \quad (2.6)$$

$$\text{On a : } I_m = I_{cc} - I_d \quad \text{avec} \quad I_d = I_s \left[ \exp\left(\frac{qV}{KT}\right) - 1 \right] \quad (2.7)$$

Ce qui permet d'écrire :

$$FF = \frac{V_m}{V_{co}} \frac{1}{I_{cc}} \left[ I_{cc} - I_s \left( \exp\left(\frac{qV}{KT}\right) - 1 \right) \right] \quad (2.8)$$

L'expression de  $V_{co}$  donne :

$$\frac{I_{cc}}{I_s} = \exp\left(\frac{qV_{co}}{KT}\right) - 1 \quad (2.9)$$

$$FF = \frac{V_m}{V_{co}} \left[ 1 - \frac{e^{\frac{qV_m}{KT}} - 1}{e^{\frac{qV_{co}}{KT}} - 1} \right] \quad (2.10)$$

### e) Le rendement de conversion

Le rendement d'une cellule est défini comme le rapport de la puissance maximale fournie par la cellule à la puissance incidente sur sa surface.

$$\eta = \frac{P_m}{P_i} = \frac{I_m V_m}{P_i} = \frac{I_{cc} V_{co}}{P_i} \mathbf{FF} \quad (2.11)$$

#### 1.1.2. La cellule solaire réelle

La cellule réelle a un comportement similaire à celui de la cellule idéale mais modifié par certains paramètres tel que le facteur d'idéalité de la diode ( $n$  qui est supérieur à un dans le cas de la cellule réelle). De plus nous devons tenir compte des pertes d'énergie en introduisant une résistance série ( $R_s$ ) et une résistance de fuite ( $R_{sh}$ ) au circuit équivalent.

On définira la fonction de chaque élément du circuit :

$D$  : c'est une diode matérialisant le fait que le courant ne circule que dans un sens.

$R_{sh}$  : est une résistance shunt qui prend en compte les fuites inévitables de courant (pertes dues aux impuretés et aux défauts).

$R_s$  : est une résistance série qui est due aux différentes résistances électriques que le courant rencontre sur son parcours (résistance intrinsèque des couches, résistance des contacts ...).

$R_c$  : est l'impédance du récepteur qui impose le point de fonctionnement de la photopile en fonction de sa caractéristique  $I(V)$  sous l'éclairement considéré.

#### a. Cellule solaire à l'obscurité

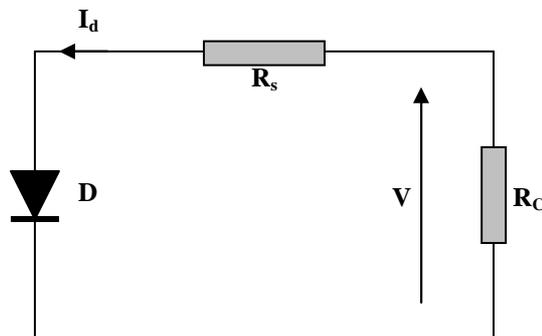


Fig. 2.3. Schéma équivalent d'une cellule PV à l'obscurité

La caractéristique courant-tension devient :

$$I(V) = -I_0 \left[ \exp \left( \frac{q(V - R_s I_d)}{nKT} \right) - 1 \right] \quad (2.12)$$

**b. Cellule solaire sous éclaircment**

Dans ce cas, la caractéristique courant-tension I (V) devient :

$$I(V) = I_{ph} - I_0 \left[ \exp \left( \frac{q \left( V + R_s I + V \frac{R_s}{R_{sh}} \right)}{nKT} \right) \right] \quad (2.13)$$

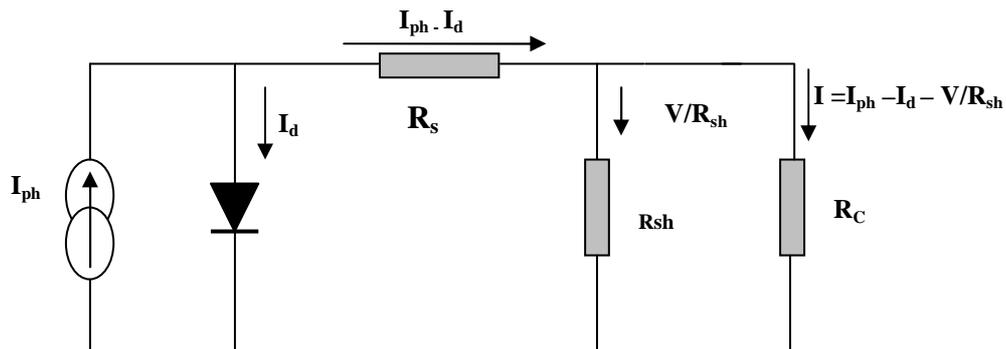


Fig. 2.4. Schéma équivalent d'une cellule PV sous éclaircment

Avec :

$R_s$  : résistance série.

$R_{sh}$  : résistance shunt.

$n$  : facteur d'idéalité; il dépend des propriétés physiques et technologiques de la cellule.

**2. Applications du TiO<sub>2</sub> dans les cellules photovoltaïques**

**2.1. Utilisation comme électrodes transparentes**

En pratique, les TCOs en couches minces sont utilisés en tant qu'électrodes transparentes, ils sont polycristallins ou amorphes, ils possèdent une résistivité de l'ordre de  $10^{-3} \Omega \text{ cm}$  ou inférieure et une transmission supérieure ou égale à 80% dans la gamme du visible. De plus, ces TCOs

doivent avoir une concentration en électrons libres de l'ordre  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  avec un gap optique de 3 à 4 eV [1].

### **1) Le TiO<sub>2</sub> dans la cellule au Silicium**

Le dépôt des couches de dioxyde de titane a été effectué par spray pyrolyse déposition (SPD) à 300°C en utilisant comme précurseur le tétra-iso-propoxyde de titane (TTIP)[5].

Les couches minces de Si sont de type P monocristallin, de résistivité 2.9 – 3.2  $\Omega \cdot \text{cm}$  et d'épaisseurs de 300 micromètres.

Trois expériences ont été réalisées :

- la première est de déposer directement la couche antireflet de TiO<sub>2</sub> sans la passivation du silicium.
- dans la deuxième une couche de SiO<sub>2</sub> est insérée entre la couche silicium et la couche antireflet de TiO<sub>2</sub>.
- et en dernier, une couche de SiON est insérée entre la couche de silicium et la couche antireflet de TiO<sub>2</sub>.

#### **a)Cellule solaire sans passivation**

La couche antireflet de TiO<sub>2</sub> est déposée durant 1 mn de réaction. L'épaisseur de cette dernière est 78.9 nm et présente un indice de réfraction de l'ordre de 2.28 [5].

#### **b) passivation de la surface de Si par SiO<sub>2</sub>**

La couche de SiO<sub>2</sub> est déposée sur le silicium par l'oxydation thermique à 900°C durant 80 min sous flux d'oxygène (1litre/min), une épaisseur de 29.6 nm de l'oxyde de silicium est obtenue. La couche antireflet de TiO<sub>2</sub> est déposée avec une épaisseur de l'ordre de 34 nm et présentant un indice de réfraction de 2.2 [5].

#### **C) passivation de la surface du Si avec SiON**

La couche mince de l'oxynitride est obtenue par oxydation thermique à 1020 °C sous un flux d'oxyde d'azote N<sub>2</sub>O (1litre/min) durant 2 h [5]. La couche de SiON obtenue est d'épaisseur 13.8 nm et l'indice de réfraction de cette couche est similaire à celui de SiO<sub>2</sub> car la quantité de nitrogène introduit dans cette couche est très petite et cause une petite déviation de la stœchiométrie de SiO<sub>2</sub>. La couche de TiO<sub>2</sub> déposée est d'épaisseur de 48.5 nm et présente un indice de réfraction de 2.21 [5].

Les caractéristiques des couches déposées sont données dans le tableau suivant :

	Cellule sans passivation	Cellule avec passivation par SiO <sub>2</sub>	Cellule avec passivation par SiON
Epaisseur de la couche de passivation	0	29.6	13.8
Epaisseur da la couche antireflet TiO <sub>2</sub>	78.9	34.4	48.5
Indice de réfraction de TiO <sub>2</sub>	2.28	2.2	2.21

Tab.2.1. Caractéristiques des différents films élaborés

Les mesures I-V sous illumination simulée à la lumière du soleil (AM 1.5) normalisé à 100 mW/cm<sup>2</sup> en utilisant un système d'acquisition des données par ordinateur sont indiquées au tableau suivant :

	Cellule sans passivation	Cellule avec passivation par SiO <sub>2</sub>	Cellule avec passivation par SiON
J <sub>cc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	27	29	27
V <sub>co</sub> (mV)	579	573	608
FF	0.73	0.69	0.74
η(%)	11.37	11.53	12.39

Tab.2.2. Caractéristiques électriques I-V [5]

Nous remarquons dans le tableau précédent que les cellules solaires sans passivation ont la même efficacité que celles avec la passivation avec SiO<sub>2</sub>.

Le courant du court-circuit des cellules à TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> croît par rapport aux cellules sans aucune passivation mais en revanche la tension du circuit-ouvert décroît.

Dans le cas de la passivation par la couche SiON, la tension du circuit ouvert croît, alors que le courant du court-circuit reste constant.

Donc l'incorporation de la couches d'oxyde de titane entre l'interface du  $\text{TiO}_2/\text{Si}$  a pour effet de réduire les états d'interfaces.

## 2) Cellule FTO/ $\text{TiO}_2$ / $\text{In}_3\text{S}_3$ / $\text{CuSbS}_2$ /graphite

Les couches minces de  $\text{TiO}_2$  sont élaborées par la méthode de spray pyrolyse, utilisant une solution composée d'un mélange d'éthanol, de tétra-iso-propoxyde de titane et de l'acétilacétate ; les dépôts sont effectués à  $500^\circ\text{C}$  en variant le nombre de spray et la durée du recuit des couches.

Les meilleures réponses ont été obtenues pour un nombre de 20 séquences et une durée de recuit de 6h.

La tension du circuit-ouvert  $V_{co} = 210 \text{ mV}$ , le courant du court-circuit  $I_{cc} = 8,13 \cdot 10^{-2} \text{ mA}$ , et les valeurs maximales  $V_{max} = 117 \text{ mV}$  et  $I_{max} = 4,64 \cdot 10^{-2} \text{ mA}$  et un facteur de forme  $FF = 0,318$  [28].

## 2.2. Utilisation du $\text{TiO}_2$ en hétérostructures

La conversion de l'énergie solaire est le résultat de l'absorption de photons donnant lieu à la création d'une paire électrons-trous. Un champ électrique permanent, au sein de la structure, permet la séparation rapide de ces porteurs pour éviter les phénomènes de recombinaison.

Dans les cellules solaires conventionnelles, ce champ électrique est créé par une jonction pn réalisée, généralement, par la diffusion du phosphore sur le même substrat de silicium monocristallin. Or, le coût de mise en œuvre de telles cellules est élevé. D'autres alternatives ont été explorées, parmi les quelles nous retrouvons les hétérojonctions TCOs/Si, à ce jour plusieurs hétérostructures ont été étudiées telles que  $\text{SnO}_2/\text{Si}$ ,  $\text{ZnO}/\text{Si}$  et  $\text{TiO}_2/\text{Si}$

Dans le tableau suivant nous allons présenter les paramètres de quelques structures déjà étudiées :

	$J_{cc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{co}$ (mV)	FF	$\eta$ (%)	Réf
SnO <sub>2</sub> /p.Si	1	100	0,3	0,03	[29]
SnO <sub>2</sub> /n.Si	410	16	0,6	7,4	[32]
Si <sub>poly</sub> /SnO <sub>2</sub>	26.6	560	0,68	10,1	[30]
n.Si/SnO <sub>2</sub> /M	27	560	0,45	6,70	[31]
n.Si/TiO <sub>2</sub> /M	30	540	0,61	9.90	[31]
n.Si/TiO <sub>2</sub> -In (1%)/M	28,5	620	0.81	14	[31]
n.Si/SnO <sub>2</sub> -In(1%)/M	25	530	0,62	8,51	[31]

Tab.2.3. Paramètres de quelques hétérostructures

## Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre les paramètres caractérisant la cellule photovoltaïque, en comparant ces derniers pour diverses structures et en fonction de différents TCOs (SnO<sub>2</sub> et TiO<sub>2</sub>). D'après le tableau précédent les cellules élaborées avec TiO<sub>2</sub> présentent un meilleur rendement et un facteur de forme plus élevé (9.90 % et 0,61) respectivement pour n.Si/TiO<sub>2</sub>/M et 14% et 0,81 pour n.Si/TiO<sub>2</sub>-In (1%)/M).

Le TiO<sub>2</sub> présente donc des propriétés intéressantes, celles-ci dépendent fortement de la technique d'élaboration, pour cela nous allons présenter dans le chapitre suivant les différentes techniques d'élaboration utilisées pour réaliser les couches minces de TiO<sub>2</sub>.

## *Chapitre 3*

# *Techniques d'élaboration des couches minces de TiO<sub>2</sub>*

---

**Introduction**

L'oxyde de titane peut être préparé sous forme de poudre, de cristaux ou de films minces. A l'échelle industrielle le dioxyde de titane peut être obtenu soit par un procédé au sulfate (FeTiO<sub>3</sub> dissous par H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (85 - 92 %) à 150°C) [15] soit par un procédé au chlorure. Le procédé sulfate est le plus ancien et est graduellement remplacé, entre autres pour des raisons environnementales (problèmes avec les résidus), par le procédé chlorure.

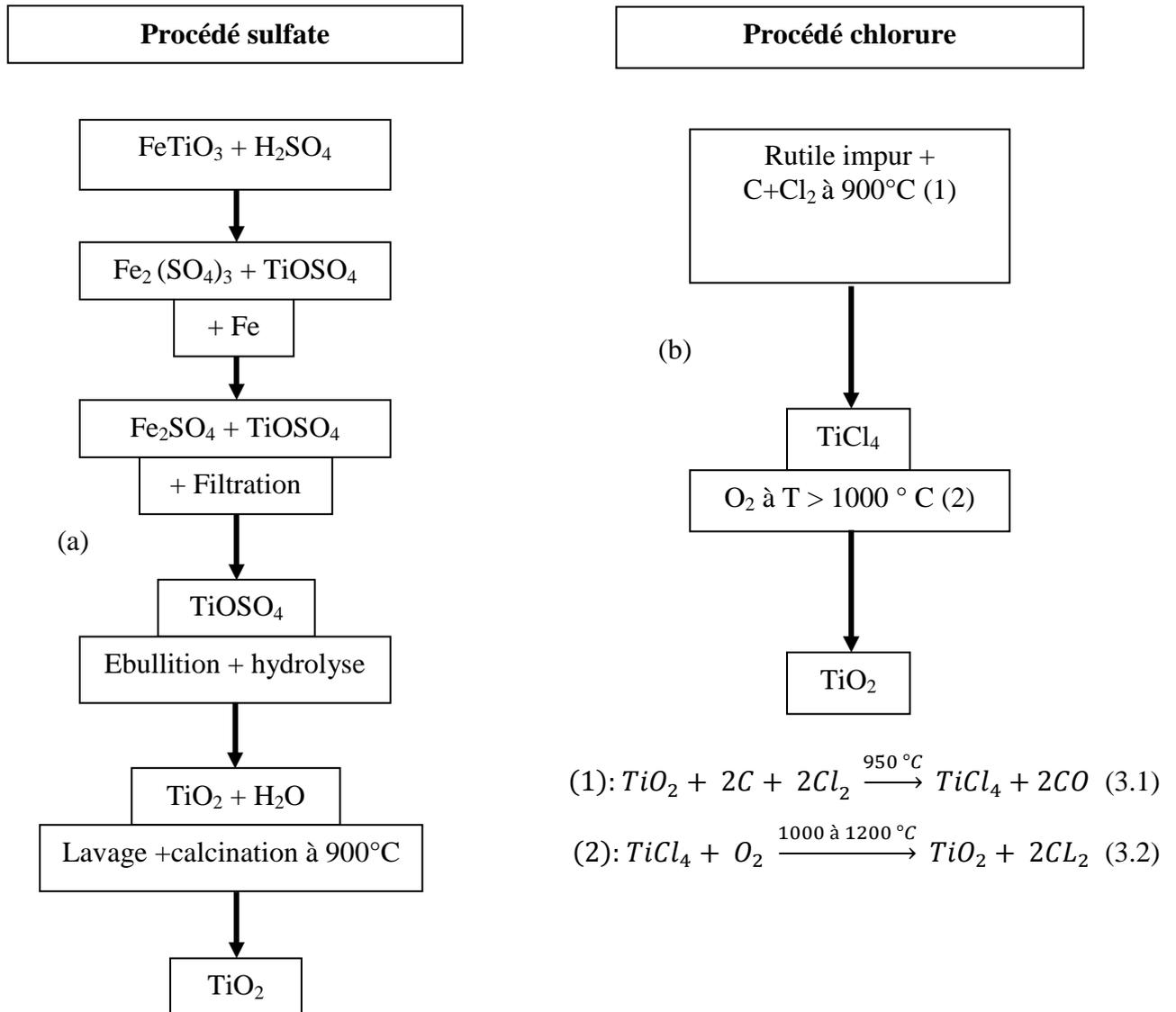


Fig.3.1. Procédés de fabrication du TiO<sub>2</sub> : (a) procédé au sulfate et (b) procédé au chlorure [15]

La grande variété des méthodes d'élaboration des films d'oxyde de Titane ( $TiO_2$ ), peut être divisée en deux catégories :

1. Méthodes d'élaboration par voie humide : c'est le cas de la technique sol-gel où plusieurs produits chimiques ont été intensivement explorés en tant qu'une approche simple et bas coût ; cependant l'utilisation de précurseurs organométalliques et de solvant donne des films de moins bonne qualité (défauts structuraux, contaminations en carbone). La pyrolyse (ou spray pyrolyse deposition SPD) est aussi une des méthodes très utilisée. Les films obtenus par ces méthodes sont généralement soumis à des recuits pour améliorer leurs qualités structurales et leurs propriétés physiques.
2. Méthodes d'élaboration par voie sèche : ce sont des méthodes qui consistent à réaliser des dépôts en couches minces à partir d'une phase gazeuse ; il s'agit notamment des techniques de déposition chimique en phase vapeur (CVD : APCVD, MOCVD, PECVD, LPCVD) et de la déposition physique en phase vapeur (PVD)....

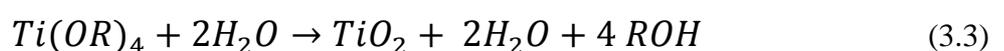
Ces techniques d'élaboration par voie sèche sont généralement préférées car elles produisent des films de haute qualité due à un meilleur contrôle de la composition des films, de la structure cristalline et du taux de croissance.

## 1. Méthodes d'élaboration par voie humide

### 1.1. La technique sol-gel

Le principe de base de la méthode Sol-gel (solution / gélification) est le suivant : une solution liquide (appelée le sol) à base de précurseurs organométalliques se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques de type polymérisation. Elle permet la réalisation d'une grande variété d'oxydes sous différentes formes (films minces, poudres).

La réaction sol-gel est une succession de réactions d'hydrolyse et de condensation des précurseurs, principalement des alkoxydes  $M(OR)_4$  dans lesquels l'atome métallique est entouré de groupements alkyles simples (méthyle, éthyle) en solution :



Ce procédé s'effectue dans des conditions dites de « chimie douce », à des températures nettement plus basses que celles des voies classiques de synthèse citées ci-dessus, cette méthode

dans des conditions bien spécifiques de contrôle d'humidité et de température, permet de contrôler la taille des clusters et des nanoparticules formées [15].

### 1.1.1. Mécanismes réactionnels de la méthode sol-gel

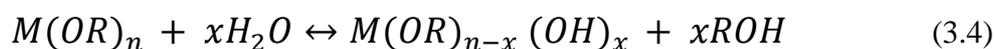
Le mécanisme chimique de transformation se décompose en deux étapes :

-l'*hydrolyse* qui correspond à la réaction d'activation.

-la *condensation-polymérisation* qui est l'étape de croissance des chaînes.

#### a. L'hydrolyse

Il s'agit d'une réaction entre une molécule d'eau et un alcoxyde, permettant l'apparition d'une molécule d'alcool.



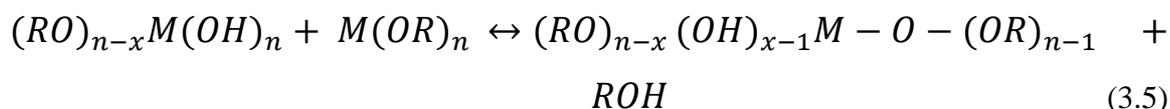
Cette réaction est initiée soit par ajout de l'eau ou un mélange alcool/eau à un alcoxyde métallique, soit par changement de pH de la solution.

#### b. La condensation

Une condition à la condensation est généralement l'hydrolyse au moins partielle des précurseurs. Cette hydrolyse génère un groupe hydroxyle bien meilleur nucléophile que le groupe alcoxyde. Il s'ensuit que le groupe hydroxyle réagit par substitution nucléophile avec un mécanisme analogue à l'hydrolyse. Il va se former un pont « métalloxane » (M-O-M) avec une augmentation provisoire de la coordinance du métal. Deux mécanismes entrent en concurrence: l'alcoxolation et l'oxolation.

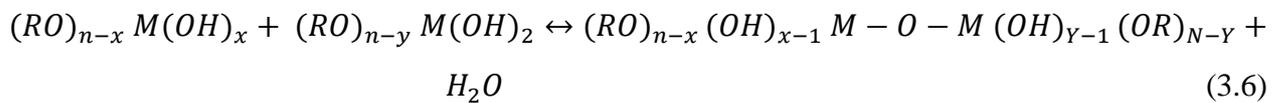
##### i) L'alcoxolation

Cette réaction se produit entre deux alcoxydes métalliques dont l'un seulement a été partiellement hydrolysé. Son mécanisme réactionnel est semblable à celui de l'hydrolyse [32, 5, 15]:



*ii) L'oxolation*

Ce mécanisme se produit entre deux alcoxydes partiellement hydrolysés. Le mécanisme reste le même, si ce n'est que le groupe partant est une molécule d'eau [32, 5, 15] :

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

L'utilisation de solutions aptes à subir une transition sol-gel décrites précédemment permet l'élaboration de couches minces d'épaisseurs entre 1 nanomètre (nm) et 20 micromètres ( $\mu\text{m}$ ). Cette variation d'épaisseur est possible grâce à la souplesse du procédé. L'élaboration de couches minces par la voie sol-gel permet la fabrication de :

- films protecteurs,
- films conducteurs (Oxydes Transparents Conducteurs),
- films anti-reflets.

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

**a. Le dip-coating ou « trempage-tirage »**

Cette méthode consiste simplement à immerger le substrat dans la solution contenant le «sol» et à le retirer dans des conditions très contrôlées et stables pour obtenir un film d'épaisseur régulière.

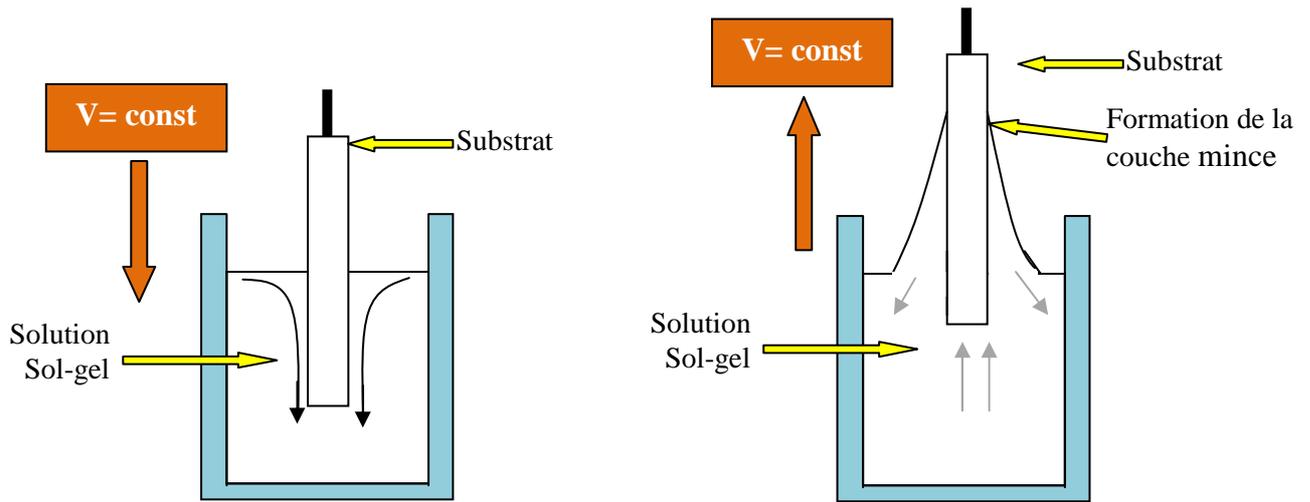


Fig.3.2 .Dépôt de couches minces par dip-coating : le substrat est immergé dans la solution et remonté à vitesse constante [33]

Lors de la remontée, le liquide va s'écouler sur le substrat. A la fin de l'écoulement, le substrat est recouvert d'un film uniforme et poreux.

La Figure suivante montre les changements structuraux du film déposé par dip-coating, changements produit par le drainage de la solution, l'évaporation des solvants, la condensation et les forces capillaires. Tous ces phénomènes physico-chimiques sont simultanés.

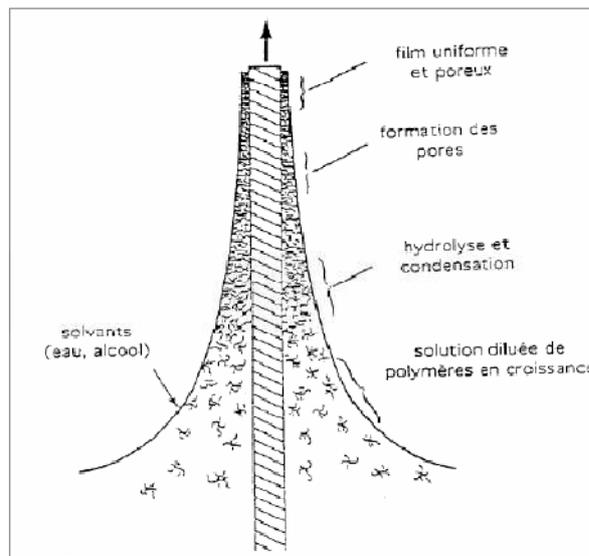


Fig.3.3. Schéma de la formation de la couche par la méthode du dip-coating (trempage-tirage). Tous les processus physico-chimiques présentés se déroulent simultanément [32].

L'épaisseur des couches résulte principalement des forces suivantes:

- i) la viscosité du sol,
- ii) la pression,
- iii) la force de traction,
- iv) la force de gravitation.

Il est possible, en principe, d'ajuster certains paramètres pour obtenir l'épaisseur désirée ( $h$ ) telles que la viscosité ( $\eta$ ) et la vitesse de tirage du substrat ( $v_0$ ). L'épaisseur ( $e$ ) du film déposé est donnée par la relation [32] :

$$e = 0,8 \sqrt{\frac{\eta v_0}{\rho g}} \quad (3.7)$$

où  $\rho$  est la densité et  $g$  la constante de gravité.

### b. Centrifugation ou spin-coating

Le " spin-coating " (figure 3.4) : consiste à verser le sol ou le gel sur un substrat mis en rotation par une tournette. Le liquide en excès est éjecté sous l'action de la force centrifuge, et l'épaisseur du dépôt est alors fonction de la vitesse de rotation du substrat et du temps de dépôt.

Cette technique a l'avantage d'être facilement mise en œuvre ; elle donne d'excellents résultats sur les substrats plans de petites surfaces (quelques  $cm^2$ ).

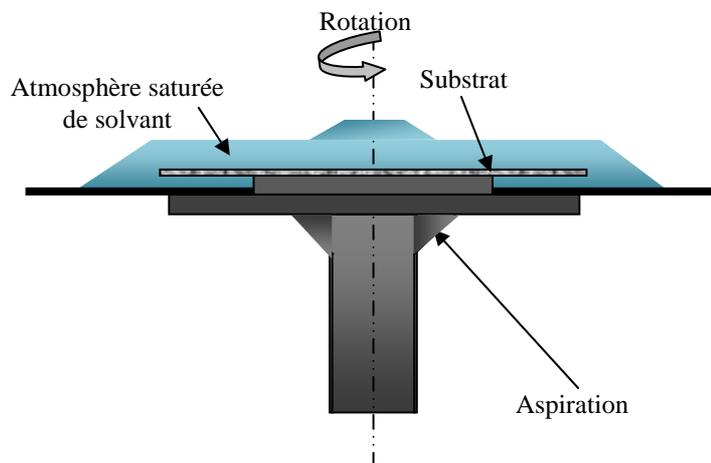


Fig.3.4. Dépôt de couches minces par centrifugation.

Le dépôt est ensuite séché puis recuit pour obtenir une cristallisation.

Les différentes procédures de préparation d'un TCO par dip-coating est illustrée par l'organigramme suivant :

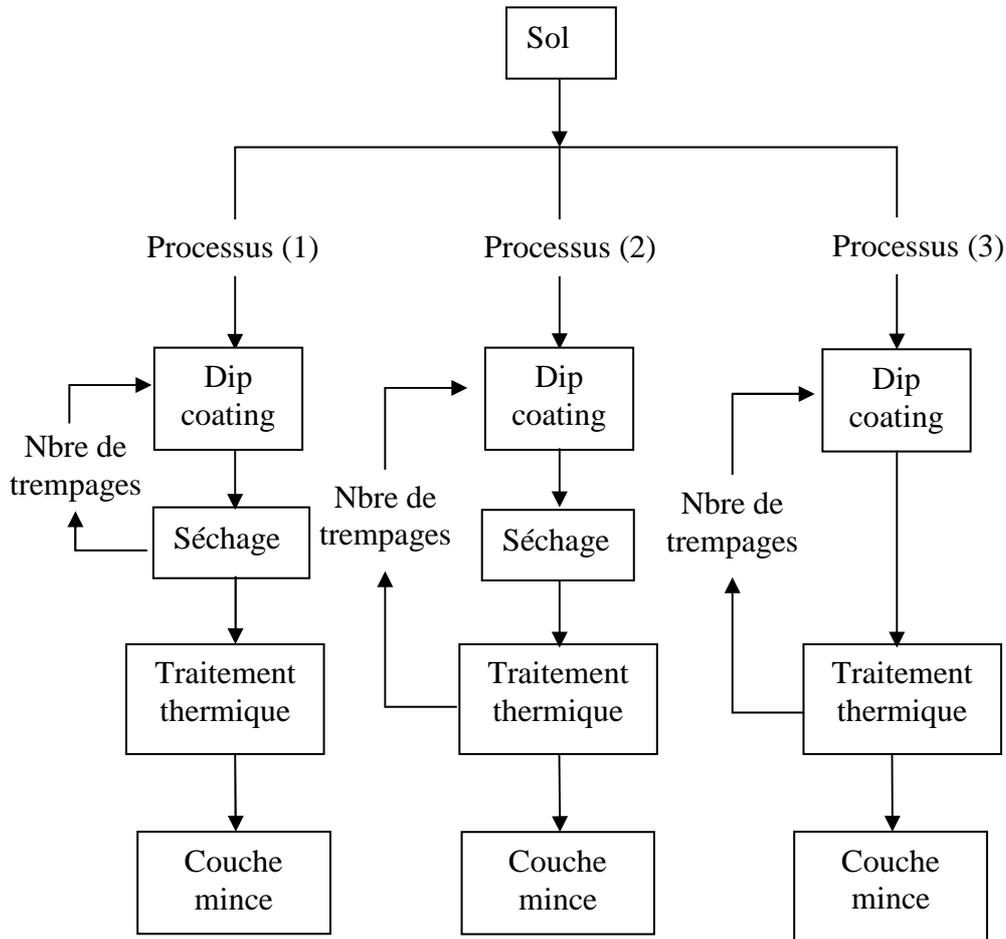


Fig.1.5. Organigramme de diverses procédures d'élaborations de couches minces d'un TCO [5]

### 1.2. Spray pyrolyse

Le spray pyrolyse est une technique de dépôt très utilisée pour l'élaboration des couches minces d'oxydes semi-conducteurs pour des applications dans les cellules photovoltaïques. Elle présente un avantage important qui est le faible coût et la simplicité de sa mise en œuvre. Cette technique consiste en la pulvérisation d'une solution ionique, qui contient les éléments du matériau à déposer, sur un substrat porté à une température appropriée. La solution arrive sur le substrat sous forme de petites gouttelettes où elles se décomposent pour former une couche.

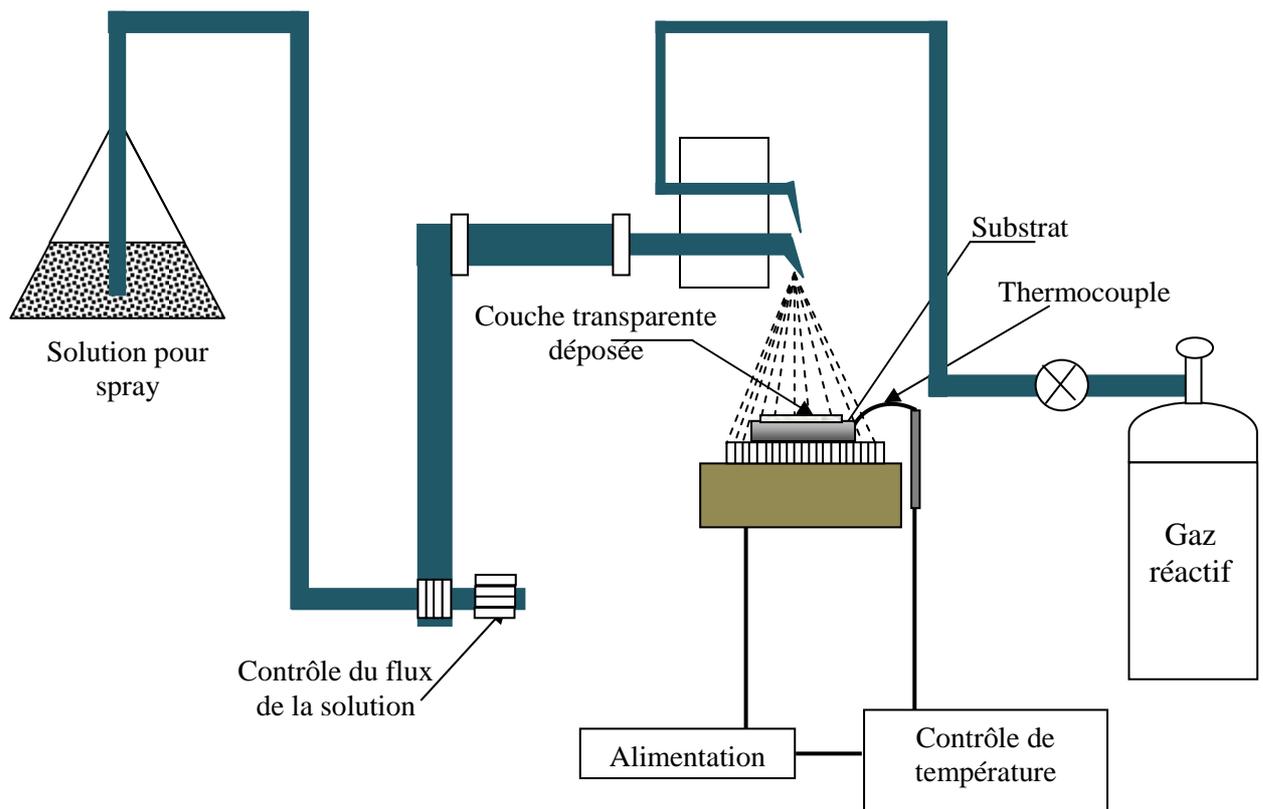


Fig.3.7. Schéma du dispositif spray.

La figure (3.7) donne une représentation schématique de cette technique. Les parties les plus importantes d'un tel système sont l'orifice du jet et le chauffe substrat. Le porte substrat peut être statique ou animé d'un mouvement permettant d'améliorer l'uniformité des couches déposées. Certains systèmes utilisent un préchauffage de la solution afin de favoriser ou d'accélérer la réaction de formation du matériau à déposer.

## 2. Méthodes d'élaboration par voie sèche (Dépôt en phase vapeur)

Un dépôt élaboré par PVD ou CVD est un revêtement mince (de quelques nanomètres à environ 10 micromètres d'épaisseur).

D'une façon générale, cette technologie fait appel à trois composantes :

**1/ une source**

Il s'agit de l'endroit où le matériau à déposer (ou l'un de ses composants) est concentré : creuset, plaque métallique, bouteille de gaz, ... . C'est le siège du phénomène physique de base : la dispersion de cet élément sous forme d'atomes, d'ions, et plus généralement de vapeur.

**2/ un substrat**

Il s'agit de la pièce à revêtir. C'est ici qu'intervient le phénomène de condensation : la matière issue de la source, pure ou recombinaison, vient s'y fixer pour former des germes qui vont se développer jusqu'à conduire à la formation de la couche.

**3/ un milieu**

Il s'agit de tout ce qui est compris entre la source et le substrat. C'est le siège du phénomène de transfert de matière. Cela peut être aussi le siège de réactions chimiques intervenant entre les atomes du matériau à déposer et un gaz (dépôts réactifs).

On différencie les dépôts Chimiques en Phase Vapeur (CVD) des dépôts Physiques en Phase Vapeur (PVD) par le moyen utilisé pour produire la vapeur :

- CVD : elle résulte d'une réaction chimique ou de la décomposition d'une molécule
- PVD : elle est produite par un phénomène purement physique (évaporation thermique, pulvérisation, ...).

**2.1. Les techniques PVD**

On recense différentes techniques PVD, en fonction de la nature des trois composantes suivantes:

- 1/ le mode de production de la vapeur,
- 2/ l'état électrique du substrat,
- 3/ la nature du gaz constituant le milieu.

**2.1.1. La pulvérisation cathodique**

La *pulvérisation* consiste à bombarder une cible avec des particules énergétiques en appliquant une tension électrique entre les deux électrodes. Lorsque cette tension est suffisante, il y a ionisation de l'atmosphère (composée en général d'argon) et création d'un plasma de décharge lumineuse. Les ions présents sont alors accélérés jusqu'à la cathode (la cible à déposer). La mise

en phase vapeur se fait alors suivant un processus purement mécanique, par transfert de l'énergie cinétique des ions aux atomes de la cible qui seront éjectés.

Cette méthode est d'une très grande popularité dans les milieux industriels pour la simplicité de sa mise en œuvre. Elle permet le dépôt de tout type de matériaux organiques qui sont moins stables en température notamment les polymères.

Un plasma peut être généré entre deux électrodes planes par deux modes d'alimentation électrique :

**RF (Radio-fréquence)** : application d'une tension alternative de grande fréquence (13.56MHz). Cette méthode est adaptée pour la pulvérisation de cibles isolantes. En effet, dans le cas de matériaux isolants, il se forme rapidement à la surface de la cible une charge d'espace qui va arrêter le processus. On peut envisager de travailler en courant alternatif pour décharger la cathode, mais les ions restent suffisamment mobiles pour atteindre les électrodes à chaque moitié de cycle, les deux sont donc pulvérisés (substrat et cible) et le transport de matière est nul. Si on augmente la fréquence, les électrons oscillant dans le champ HF acquièrent suffisamment d'énergie pour provoquer une ionisation efficace et les ions, plus lourds, restent immobiles dans le champ HF et ne provoquent pas la repulvérisation du substrat.

**DC (Direct Current)** : application d'une tension continue négative. On utilise ce mode pour pulvériser des cibles conductrices. La configuration la plus courante est celle de la cathode plane **magnétron**.

Le magnétron constitue un perfectionnement de la cathode classique et permet d'augmenter la densité ionique du plasma au voisinage de celle-ci. En effet, un aimant annulaire, placé sous la cible, engendre un champ magnétique parallèle à celle-ci. De ce fait les électrons primaires et secondaires (émis par la cible sous l'effet de l'impact des ions) ont des trajectoires qui s'enroulent autour des lignes de champ. Une zone plus riche en électrons est ainsi créée au voisinage de la cible, ce qui permet d'augmenter le taux d'ionisation du gaz et le rendement de pulvérisation de la cible.

### 2.1.2. Evaporation

Initialement, c'est un procédé sous vide pour le dépôt de couches métalliques. Par la suite, on utilise une atmosphère basse pression contrôlée par introduction de plasma et/ou de gaz réactif qui permet des dépôts plus complexes. D'une manière générale on distingue trois étapes:

- évaporation du matériau à déposer
- transport des vapeurs de la source au substrat
- condensation des vapeurs sur le substrat et formation du film.

Une source de vapeur et le substrat sont placés dans une enceinte sous vide. Ce qui différencie les différentes techniques les une des autres c'est:

- la méthode de chauffage de la source (effet Joule, induction, faisceau d'électrons)
- l'atmosphère: présence ou non d'un gaz, inerte ou réactif
- le champ électrique (plasma).

Dans tous les cas la chambre de dépôt est vidée à une pression comprise entre  $10^{-5}$  et  $10^{-9}$  torr. Ensuite on introduit éventuellement des gaz sous une pression de  $10^{-3}$  à  $10^{-1}$  torr

#### 2.1.2.1. Evaporation par faisceau d'électrons

Les électrons venant d'un canon à électrons sont dirigés à l'aide d'un champ magnétique vers l'évaporant contenu dans un creuset réfractaire ou un creuset de cuivre refroidi à l'eau. Ce mode de chauffage permet une focalisation donc une forte densité de puissance permettant le contrôle de la vitesse d'évaporation.

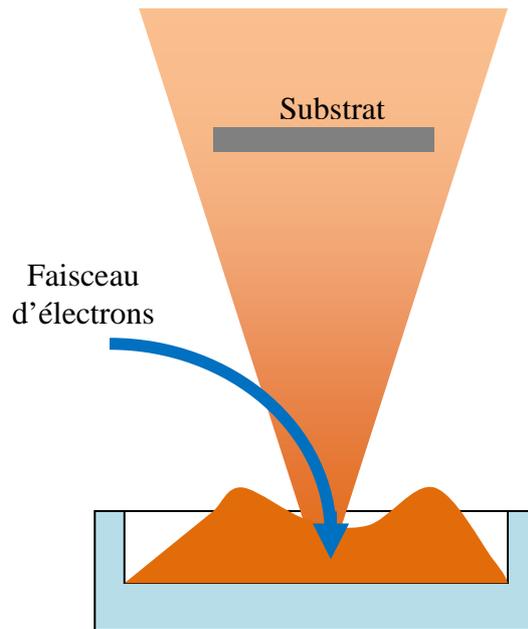


Fig.3.8. Evaporation par faisceau d'électrons

## 2.2. Les techniques CVD

Le procédé CVD (*Chemical Vapour Deposition*) est une technique utilisée depuis plus d'un siècle dans l'industrie céramique. Le procédé de dépôt chimique à partir d'une phase gazeuse consiste à mettre en contact un ou plusieurs composés volatils précurseurs du matériau à déposer, soit avec la surface à recouvrir, soit avec un autre gaz au voisinage de cette surface, de façon à provoquer, directement sur le substrat, une réaction chimique donnant au moins un produit solide défini et stable.

Les sous-produits de la réaction doivent être gazeux afin d'être facilement éliminés du réacteur.

Ce procédé nécessite systématiquement un apport d'énergie pour activer la réaction chimique et favoriser l'adhérence du dépôt. C'est la température du substrat qui fournit l'énergie nécessaire à l'activation de la réaction ainsi qu'à la diffusion des atomes apportés à sa surface. Cette température nécessaire peut être obtenue de plusieurs façons :

- chauffage direct par passage d'un courant électrique dans le substrat ;
- chauffage par induction haute fréquence (HF) ;
- chauffage par radiation thermique : cette méthode peut s'appliquer aux substrats mauvais conducteurs électriques.

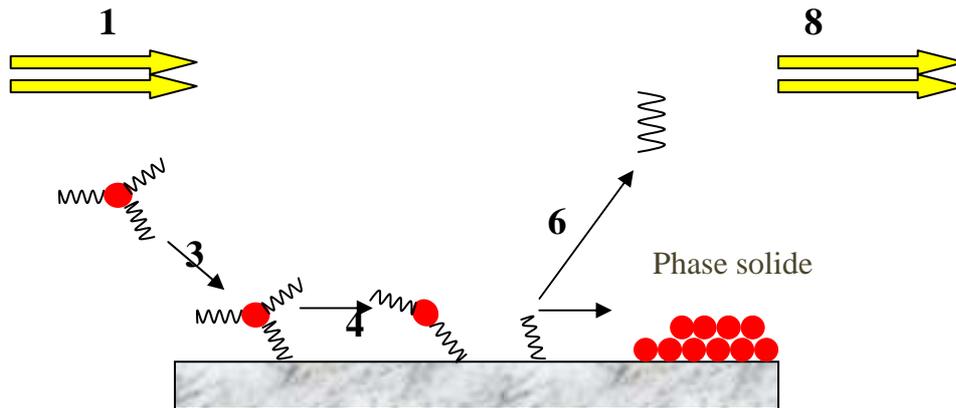


Fig.3.9. Principales étapes du procédé de dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Les étapes individuelles du procédé CVD sont indiquées sur la Figure 3.11 et résumées dans la séquence de dépôt suivante :

1. transport des réactifs à proximité du substrat ;
2. diffusion des réactifs vers la surface du substrat ;
3. adsorption des réactifs sur la surface ;
4. réaction chimique sur la surface ;
5. migration sur la surface pour former des germes stables ;
6. désorption des produits de réaction ;
7. diffusion des produits volatils loin de la surface ;
8. transport des produits volatils hors de la zone de dépôt ;

Chacune des étapes apparaît consécutivement. La plus lente sera l'étape limitante du mécanisme de dépôt. Trois régimes principaux de fonctionnement d'un procédé CVD sont ainsi mis en évidence :

- mécanisme contrôlé par le transport : l'étape d'alimentation en réactifs ou d'élimination des produits de réaction est l'étape la plus lente ;
- mécanisme contrôlé par la diffusion à travers la couche limite : l'étape lente correspond à l'étape 2 ou 7 ;
- mécanisme contrôlé par la cinétique chimique: l'étape limitante est un processus de surface (étape 3, 4, 5 ou 6).

Le régime de contrôle cinétique est le plus propice à l'obtention de dépôts uniformes. Les paramètres principaux sur lesquels on peut agir pour optimiser le procédé sont :

- i) la géométrie du four,
- ii) la nature chimique du précurseur gazeux,
- iii) le débit des gaz (réactifs et dilution),
- iv) la pression totale,
- v) la température des parois du four et du substrat.

Le régime de contrôle chimique est généralement à basse température et à basse pression pour des débits de gaz importants.

La technique CVD est largement utilisée pour la réalisation de dépôts car elle est techniquement facile à mettre en œuvre (Tableau 3.1). Elle permet le dépôt de tous les types de matériaux, sous forme polycristalline ou monocristalline (croissance épitaxiale). Ces familles de matériaux répondent à des besoins d'amélioration des propriétés de surface comme la résistance à l'usure, au frottement ou la corrosion. Toutefois, elle est de plus en plus utilisée pour l'obtention de films minces destinés à des nouvelles applications en catalyse, en optique et dans le développement des capteurs.

Avantages	Inconvénients
Technique relativement facile à mettre en œuvre	Le substrat doit être chauffé
Grande vitesse de dépôt	Toxicité et agressivité des précurseurs
Contrôle de la stœchiométrie, de la morphologie et de la structure cristalline des dépôts	Contamination en carbone (MOCVD)
Recouvrement uniforme de supports de grandes dimensions, de formes complexes et creuses ( <i>conformal step covering</i> )	Prix élevé de certains précurseurs de pureté satisfaisante
Alimentation en continu sans interruption du vide dans l'enceinte de réaction pour le cas des CVD sous basse pression	La CVD (sous basse pression) est relativement une technique de dépôt onéreuse

Tab.3.1. La technique Dépôt Chimique en phase Vapeur (CVD)

### 2.2.1. Réactions de la CVD

Les réactions CVD peuvent être classées par catégories, en terme de description usuelle pour les processus chimiques utilisés par les chimistes. Parmi celles-ci, on peut citer l'oxydation, la pyrolyse, la réduction et la formation des composés qui peuvent être illustrées par les réactions suivantes :

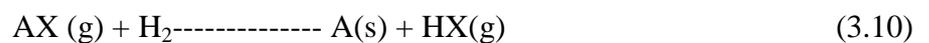
Pyrolyse et activation thermique :



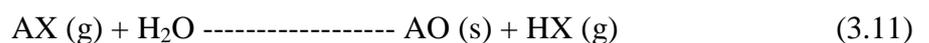
Oxydation (en utilisant  $O_2$ ) :



Réduction en utilisant  $H_2$  :

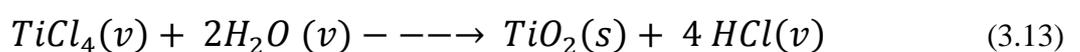
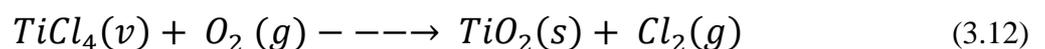


Formation des composés en utilisant les vapeurs d'eau :



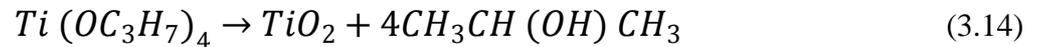
Dans le cas du  $TiO_2$ , sa formation par CVD peut être illustrée par les exemples de réactions suivantes :

En utilisant le tétrachlorure de titane  $TiCl_4$  [37] :



En utilisant le tétra-iso-propoxyde de titane ( $Ti(OCH(CH_3)_2)_4$ ) ou (TTIP) :

TTIP se pyrolyse facilement à  $220^\circ C$  [14] et il ne nécessite pas de source supplémentaire d'oxygène pour former le  $TiO_2$  :



(Possibilité de contamination en carbone).

### 2.2.2. Les différentes techniques CVD

Plusieurs types de techniques CVD sont distinguées selon que le dépôt s'effectue à pression atmosphérique (Air Pressure Chemical Vapour Deposition : APCVD), à basse pression comme par exemple (Low pressure Chemical Vapour Deposition : LPCVD), selon l'utilisation d'un plasma (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition : PECVD) ou selon l'utilisation de précurseurs organométalliques : on parle alors de MOCVD Metal Organic Chemical Vapor Deposition).

#### 2.2.2.1. La CVD à pression atmosphérique ou APCVD

L'avantage de cette technique est le fait que les dépôts s'effectuent à l'air. Ce qui réduit le coût de sa mise en œuvre relativement aux techniques qui utilisent un vide, ceci facilite son intégration dans les milieux industriels. Elle permet de déposer de nombreux matériaux tels que les métaux, les alliages, les semi-conducteurs... .

#### 2.2.2.2. La CVD à basse pression ou LPCVD

Une autre technique de dépôt comme évoquée ci-dessus est la technique LPCVD. Cette technique consiste à réaliser un dépôt chimique en phase vapeur à basse pression. Ce dépôt s'effectue normalement dans un four à mur chaud à des températures de l'ordre de  $500$  à  $600^\circ C$  [7]. On peut injecter les gaz qui réagissent et qui synthétisent le matériau à déposer. Pour ce type de dépôt les paramètres les plus importants sont la pression et la température. De ces paramètres, dépendent la morphologie du matériau qui conditionne ainsi les propriétés électriques.

L'utilisation du vide augmente le prix de la mise en œuvre global de cette technique ; ceci peut être vu comme un inconvénient du fait qu'elle s'intègre plus difficilement dans une chaîne industrielle.

### 2.2.2.3. La CVD assisté par plasma PECVD (Plasma Enhanced CVD)

Le dépôt PECVD est fondé sur la réaction d'espèces ou d'éléments à déposer à basse température grâce à l'apport d'énergie sous forme électromagnétique (source radiofréquence en général). Cette technique évite donc des passages à haute température qui peut entraîner une redistribution des dopants par exemple. Toutefois, afin d'améliorer la qualité du matériau des couches déposées, il est nécessaire de chauffer « légèrement » les substrats (quelques centaines de degrés éventuellement).

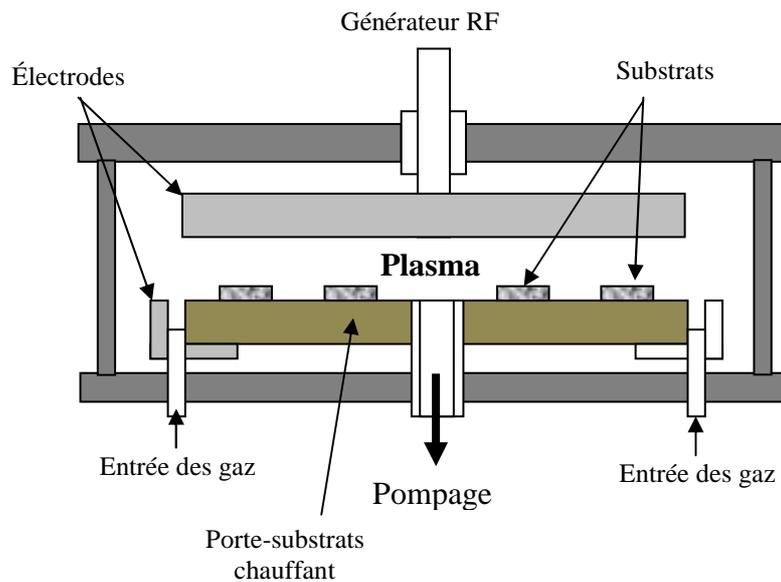


Fig.3.12. Four à platine porte -substrat horizontal

Cependant, en raison des températures très basses, l'élimination des produits de réaction parasites est difficile, et on observe parfois leur incorporation dans les films en croissance. De plus, le bombardement du substrat par des particules énergétiques peut entraîner la création de défauts microstructuraux et de contraintes résiduelles importantes.

### 2.2.2.4. La MOCVD (Organo-Metallic CVD)

Le principe de la méthode est assez simple : les précurseurs organométalliques sont vaporisés puis transportés par un gaz (azote, argon ou hydrogène par exemple) dans la chambre de réaction, où sont réalisées la décomposition des précurseurs et la recombinaison des atomes pour former le dépôt sur le substrat.

Les précurseurs utilisés dans cette technique comportent, dans leur structure, des liaisons caractéristiques des matériaux à déposer. L'instabilité thermique de ces composés permet d'obtenir

leur décomposition et leur réaction à plus basse température. L'autre grand intérêt de cette technique est la grande diversité des précurseurs disponible. Cependant, des réactions parasites peuvent apparaître, entraînant l'introduction d'impuretés au sein de la couche. De plus, l'intérêt industriel pour cette technique est encore limité du fait du prix de ces précurseurs ainsi que de leur toxicité dans un bon nombre de cas.

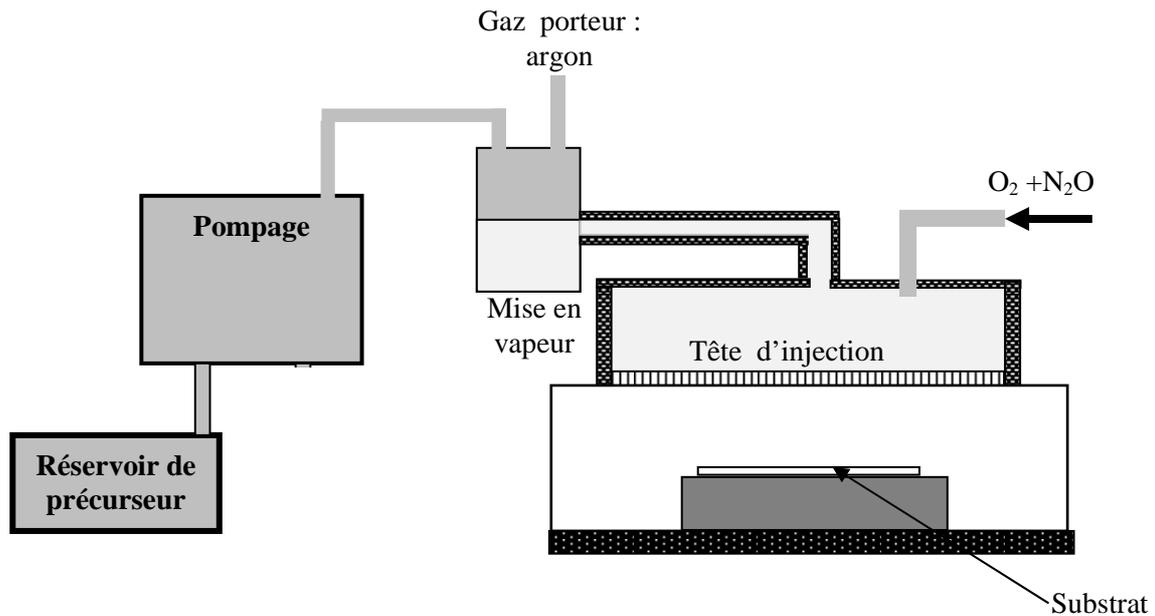


Fig.3.13. Dispositif expérimental de dépôt par CVD.

Nous terminons cette partie par un tableau de synthèse des différents précurseurs et solvants, gaz réactifs ainsi que les gaz porteurs utilisés dans les différentes techniques citées précédemment :

	Source de Ti	solvants	Gaz réactifs	Gaz porteurs	Réf
<b>LPCVD</b>	$TiCl_4$	-----	$N_2O$	----	[35]
<b>PECVD</b>	Tétra-iso- proxyde ( $Ti(OC_3H_7)_4$ )	-----	$O_2$	Ar	[36]
<b>MOCVD</b>	Tétra-iso- proxyde ( $Ti(OC_3H_7)_4$ )	-----	-----	Ar	[6]
<b>Pulvérisation cathodique à RF</b>	Titane (5N)	-----	$O_2$	Ar	[2]
<b>Spray pyrolyse</b>	Tétra-iso- proxyde ( $Ti(OC_3H_7)_4$ )	éthanol	$O_2$	$N_2$	[5,28]
<b>Sol-gel</b>	tetrabutyl orthotitanate ( $C_4H_9O$ ) <sub>4</sub> Ti	( $C_3H_9OH$ )+(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> ) +H <sub>2</sub> O	-----	----	[18]
	Tétra-iso- proxyde ( $Ti(OC_3H_7)_4$ )	Isopropanol +acide acétique + méthanol	-----	----	[3,4]

Tab.3.2. Précurseurs et gaz utilisés dans différentes techniques.

## *Chapitre 4*

### *Dépôt et caractérisation des couches minces de TiO<sub>2</sub>*

---

## Introduction

Dans cette partie nous allons nous intéresser à la réalisation expérimentale des dépôts de couches minces du TiO<sub>2</sub> et à la caractérisation de leurs propriétés structurales et optiques. Pour la réalisation de ces dépôts, nous avons opté pour la technique APCVD qui présente l'avantage d'être effectuée sous air. Ce qui réduit le cout de sa mise en œuvre relativement aux techniques qui utilisent un vide.

Dans la première partie nous allons présenter le montage expérimental utilisé et la procédure de dépôt en passant par la préparation des substrats. Dans la deuxième nous allons présenter les techniques de caractérisations utilisées.

## 1. Procédé d'élaboration

### 1.1. Description du montage expérimental APCVD

Les expériences de dépôt de TiO<sub>2</sub> sur substrat plan ont été réalisées dans un dispositif CVD. Le réacteur CVD (Figure 4.1) est divisé en deux parties :

La première assure l'alimentation du réacteur en gaz de précurseur et en gaz réactif. Le précurseur utilisé (TiCl<sub>4</sub>) (sous forme liquide qui s'évapore à 21,5 °C) est chauffé à la température de 90°C. Les vapeurs du précurseur sont entraînées vers le réacteur par un flux d'Argon. Le gaz réactif introduit est l'oxygène (O<sub>2</sub>).

La deuxième partie consiste en le réacteur, ce dernier est composé d'un four électrique, dans le quel est introduit un tube en verre pyrex, sa température est régulée et peut atteindre 500 °C. Le four est placé dans une hotte pour permettre l'évacuation des gaz nocifs.

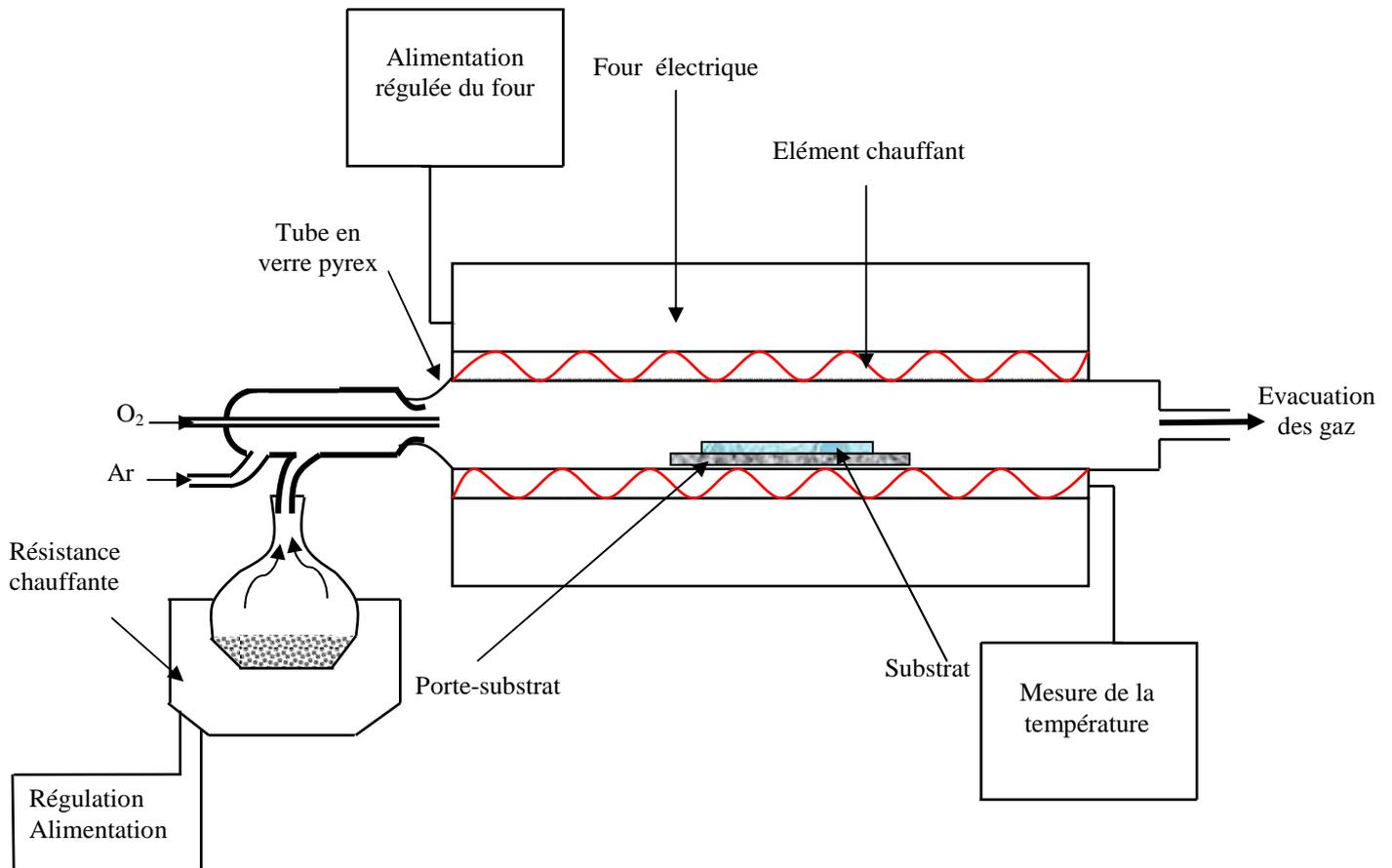


Fig.4.1. Dispositif expérimental de la technique APCVD

## 1.2. Dépôt de l'oxyde de titane par APCVD

Avant le dépôt du dioxyde de titane, le substrat de verre et de Silicium sont nettoyés pour éliminer les impuretés.

### 1.2.1. Nettoyage des substrats de Silicium

Les substrats de silicium que nous avons utilisé pour le dépôt des couches minces du  $TiO_2$  sont des plaquettes de silicium dopées (P), ces plaquettes sont découpées en échantillons de différentes dimensions.

Pour éliminer les différents contaminants recouvrant la surface de ces derniers, nous avons procédé à leur nettoyage selon les opérations suivantes :

#### a. Dégraissage chimique des substrats

Pour éliminer les graisses et les poussières recouvrant la surface des substrats, les échantillons sont traités avec de l'acétone pendant 10 minutes puis rincés à l'eau désionisée et séchés à l'aide d'un flux d'Argon sec.

## b. Désoxydation de la surface du Silicium

Pour éliminer la couche d'oxyde natif  $SiO_2$  sur la surface du silicium les échantillons sont attaqués par l'acide Fluorhydrique (HF à 20 %) puis rincés à l'eau désionisée et séchés.

### 1.2.2. Nettoyage des plaquettes de verre

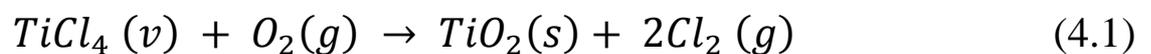
Le procédé qu'on a utilisé pour le nettoyage des plaquettes de verre est décrit par les étapes suivantes :

1. la première étape consiste à éliminer les différentes poussières à la surface des plaquettes, ceci en les lavant avec une eau savonneuse ou un détergent. En suite, elles sont rincées à l'eau distillée.
2. la seconde étape consiste à les nettoyer dans un bain d'acétone afin d'enlever les empreintes présentes sur la surface des plaquettes, suivi d'un rinçage à l'eau distillée.
3. la dernière opération consiste à introduire les plaquettes dans le méthanol puis les sécher par un flux d'argon.

### 1.3. Description de la réaction de dépôt

Les dépôts des couches minces de  $TiO_2$  sont obtenus en mettant une quantité de tétrachlorure de titane ( $TiCl_4$ ) en ébullition contrôlé par une résistance chauffante : les vapeurs résultantes sont transportées par un flux d'argon. Ces vapeurs réagissent avec l'oxygène qui est introduit à l'intérieur du tube, pour se déposer sur les substrats de silicium et de verre déjà introduits dans le four qui est porté à une température choisie.

La réaction chimique qui mène à la déposition de l'oxyde de titane est la suivante :



## 2. Les méthodes de caractérisation du $\text{TiO}_2$

### 2.1. Mesure des propriétés structurales

Les propriétés structurales englobent la topologie de surface des couches de  $\text{TiO}_2$ , ainsi que la microstructure ; ainsi la croissance cristallographique de ces couches peut être analysée par les techniques suivantes :

#### 2.1.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Un microscope électronique à balayage (MEB) fournit des informations sous forme d'images lumineuses, résultat d'interaction d'un faisceau d'électrons avec un volume microscopique de l'échantillon étudié (Figure.4.2)

Le principe général de fonctionnement d'un MEB consiste à balayer successivement, ligne par ligne, la surface de l'échantillon avec un faisceau d'électrons puis transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau électronique incident.



Fig.4.2 : Dispositif MEB [38]

**Description du système MEB :** le système est constitué d'une enceinte sous vide secondaire ou les électrons sont émis par un filament de tungstène porté à une température élevée ( $200^\circ\text{C}$ ) dans un canon à électrons.

1. Dans un canon les électrons sont accélérés par un potentiel de l'ordre de 0,5 et 30 eV.
2. Le flux d'électrons est ensuite limité par les diaphragmes et focalisé sur la surface de l'échantillon à l'aide de différentes lentilles électromagnétiques sous forme d'une tache.
3. Des bobines défectrices en X et Y permettent de déplacer le pinceau électrique à la surface de l'échantillon (Plan XY)

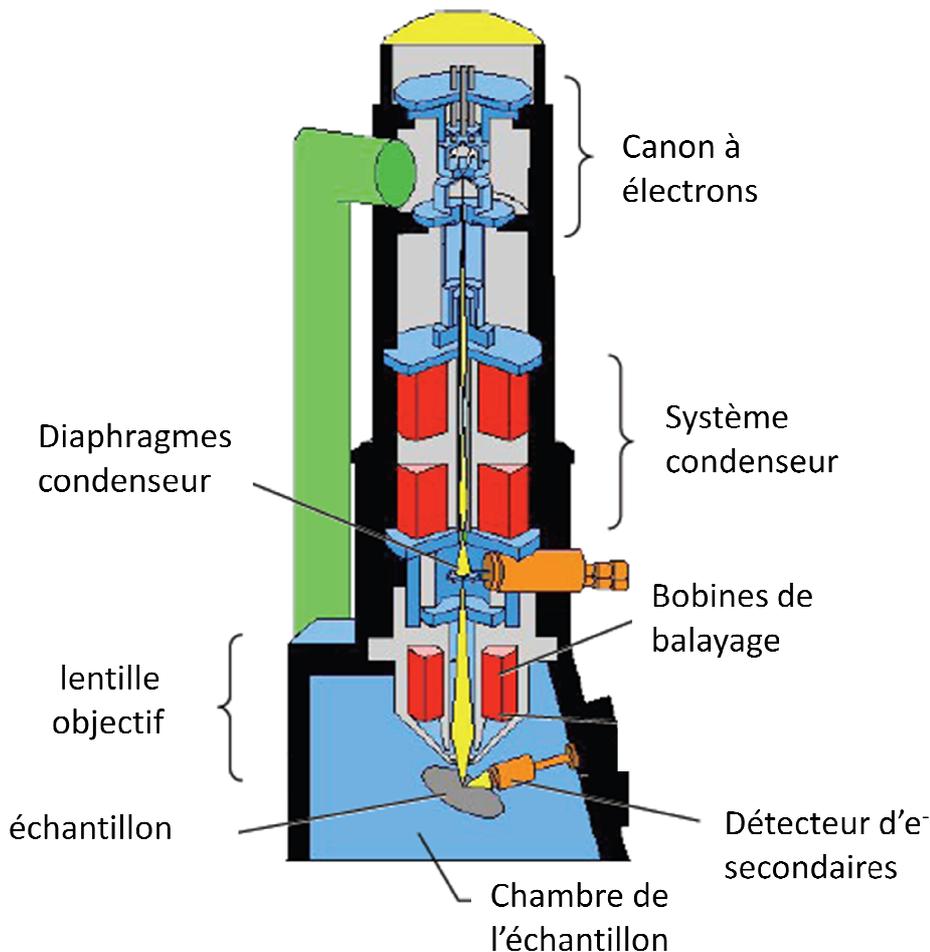


Fig.4.3. Représentation schématique d'un MEB [38]

### Description du procédé d'analyse MEB

Les électrons primaires, issus du canon à électron, frappent la surface de l'échantillon. Certains électrons sont rétrodiffusés d'autre transmettent une partie de leurs énergie ce qui va donner naissance à des électrons dit secondaires et à des rayons X.

### Électrons secondaires

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

De part leurs faibles énergies, seuls les électrons secondaires émis proche de la surface (< 10 nm) peuvent s'échapper de l'échantillon et être recueillis par le détecteur. La moindre variation topographique va modifier la quantité d'électrons secondaires collectés.

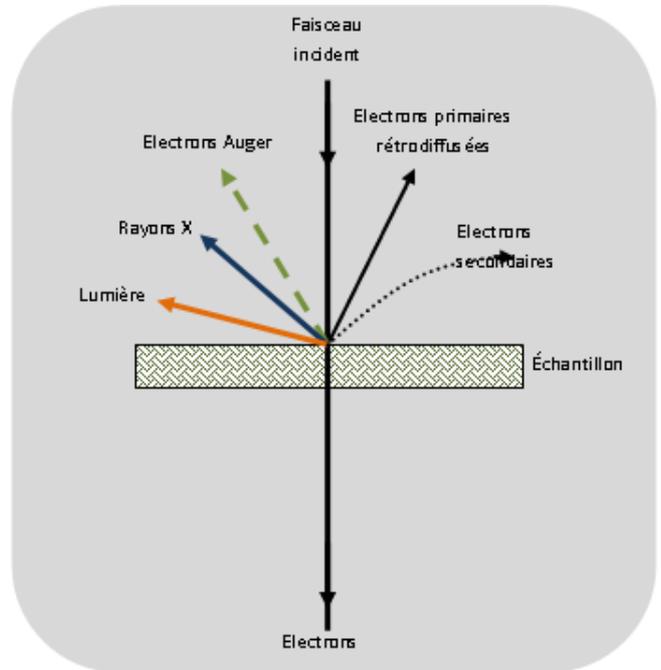


Fig.4.4. Analyse de l'échantillon [39]

### Les électrons rétrodiffusés

Les électrons rétrodiffusés sont causés par la collision entre un électron incident et un atome de l'échantillon. Ce sont des électrons primaires qui ont réagi de façon élastique avec des noyaux d'atomes de l'échantillon. Ils sont dispersés dans toutes les directions avec une faible perte d'énergie.

Du fait de leur forte énergie, les électrons rétrodiffusés récupérés peuvent provenir d'une plus grande profondeur que celle des électrons secondaires. Ils ont une sensibilité topographique nettement inférieure.

Du fait de leur origine, la quantité d'électrons rétrodiffusés croît avec le numéro atomique des atomes constitutifs de la cible.

### Les Rayons X (ou photons X)

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

Les photons X possèdent une énergie caractéristique propre à chaque élément qui les a émis. Ces photons sont recueillis et classés suivant leurs énergies (EDS) ou leurs longueurs d'onde (WDS) pour donner des informations sur la composition de l'échantillon. Ils sont très pénétrant et sont émis d'une poire d'interaction de l'ordre du micron cube.

Le taux d'électrons arrivant au détecteur dépend de la morphologie de la surface. La détection des électrons secondaires est le mode classique d'observation de la morphologie de la surface.

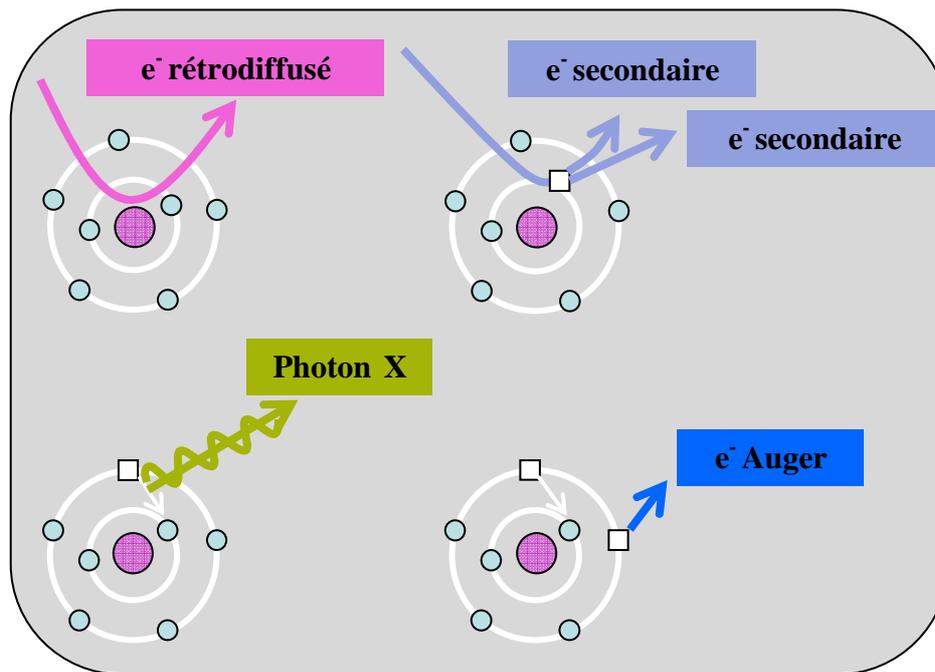


Fig.4.5. Schéma des phénomènes qui se produisent durant la caractérisation MEB [39]

Le microscope électronique à balayage (MEB) est un appareil d'analyse pouvant fournir rapidement des informations sur la morphologie. Utilisé en mode EDS (Electron Dispersion Spectroscopy), il permet de déterminer la composition chimique d'un objet solide.

### 2.1.2. Diffraction des rayons-X (X-Rays Diffraction, XRD)

En général, la structure cristalline est étudiée par la diffraction des ondes : rayons X ou électrons. La diffraction dépend de la structure étudiée ainsi que de la longueur d'onde des radiations utilisées. En effet, aux longueurs d'ondes optiques la superposition des ondes diffusées élastiquement par les atomes du cristal étudié produit la réfraction optique classique. Lorsque celle-ci est comparable aux paramètres du réseau cristallin, on observe plusieurs faisceaux diffusés dans des directions différentes de celle du faisceau incident.

#### Principe de fonctionnement

Parmi les interactions du rayonnement X avec la matière on peut citer l'importance de la diffusion cohérente. L'origine de ce phénomène est que le champ électromagnétique fait vibrer les atomes du cristal ; ainsi chaque atome va se comporter comme une source d'ondes de même longueur que celle du faisceau incident. Du fait du grand nombre d'atomes, on est en présence d'une infinité de sources cohérentes. Les interférences des ondes émises par ces sources peuvent conduire, par addition, dans certaines directions à un rayonnement intense pour qu'il puisse être observable. Ce phénomène est appelé diffraction.

Pour qu'il y ait diffraction, interférences additives, il faut que la différence de marche entre deux rayons diffractés par deux plans distants de  $d_{hkl}$  soit égale à un multiple entier de la longueur d'onde. Elle est donnée par la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta \quad (4.2)$$

où :

- $\theta$  est l'angle de diffraction
- $\lambda$  la longueur d'onde du faisceau de rayon X incident
- $d_{hkl}$  distance entre réticulaire caractérisant la famille de plans repérés par les indices h, k, l.
- n est un entier

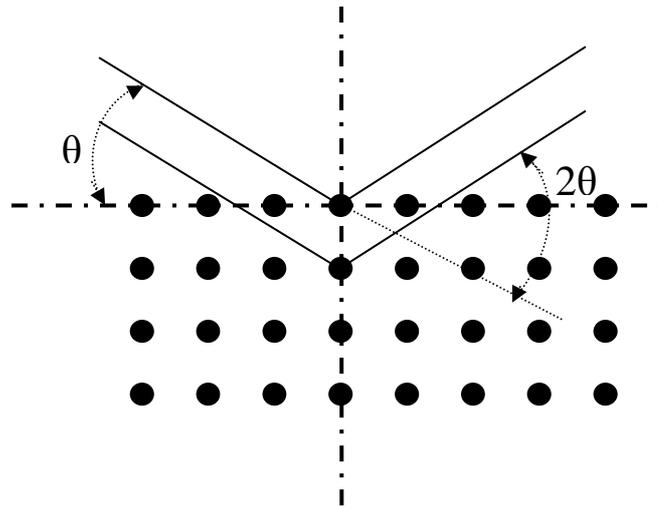


Fig.4.6. Représentation schématique de plans atomiques en positions de diffractions.

## 2.2. Mesure des propriétés optiques

Les techniques présentées dans cette partie nous permettent l'obtention des données suivantes : la transmission totale (TT), la transmission diffuse (TD), le facteur de haze, la réflexion totale (R) et le gap optique des couches de  $\text{TiO}_2$  (mesurées par un spectromètre muni d'une sphère intégratrice), l'indice de réfraction  $n$  et le coefficient d'extinction  $k$  sont mesurés par ellipsométrie.



Fig.4.7. Spectromètre muni d'une sphère intégratrice

### 2.2.1. Spectromètre muni d'une sphère intégratrice

Les mesures sont effectuées dans le domaine du visible et du proche-IR. Ce spectromètre est muni d'une sphère intégratrice qui permet de prendre en compte dans la mesure la partie diffusée de la lumière [8]. Toute la lumière qui rentre dans cette sphère aux parois hautement réfléchissantes, selon n'importe quelle direction, est perpétuellement réfléchié jusqu'à ce qu'elle tombe sur les détecteurs qui se situent dans le fond de la sphère. Un schéma de cette sphère est présenté à la figure suivante :

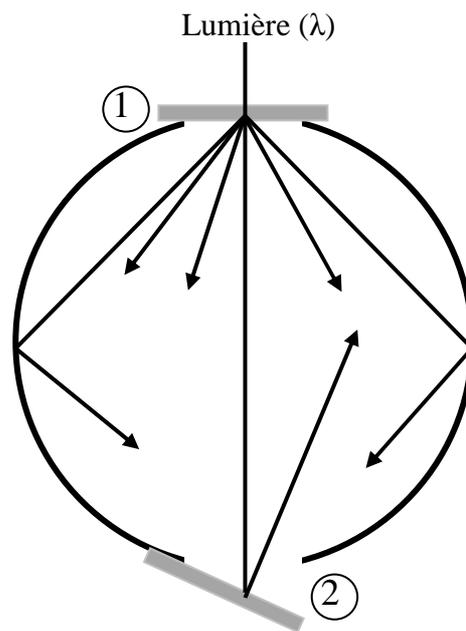


Fig.4.8. Schéma de la sphère intégratrice utilisée pour mesurer la transmission totale et diffuse (en plaçant l'échantillon en position 1), et la réflexion (en plaçant l'échantillon en position 2), des couches de  $\text{TiO}_2$ .

#### 2.2.1.1. Transmission et réflexion

**La mesure de la transmittance totale (TT)** se fait en plaçant l'échantillon à l'entrée de la sphère (position 1 sur la Fig. 4.5). La lumière produite par la source traverse en premier lieu l'échantillon et la sphère ne récolte ainsi que la lumière qui a été transmise par l'échantillon.

**La mesure de la transmittance diffusée (TD)**, c'est-à-dire la mesure de la lumière qui est diffusée lors de son passage à travers l'échantillon, se fait en enlevant un petit carré de la paroi de la sphère, situé à l'opposé de l'entrée de celle-ci (position 2 sur la Fig. 4.7). Ainsi, la lumière qui est transmise sans être diffusée par l'échantillon (la lumière spéculaire) va ressortir de la sphère par le

petit carré de paroi enlevé. Elle ne va pas donc être détectée par la sphère, et seule la lumière diffuse va rester piégée dans la sphère et donc être détectée par celle-ci.

**La mesure de la réflexion (R)** se fait en plaçant l'échantillon à la place du petit carré de paroi qui a été enlevé pour la mesure de TD (position 2 sur la Fig. 4.7). La lumière produite par la source va rentrer tout droit dans la sphère, être réfléchi par l'échantillon et être ensuite piégée dans la sphère. Pour éviter que la lumière qui est réfléchi par l'échantillon sans être diffusée ne ressorte directement par l'entrée de la sphère, l'échantillon est plaqué contre la paroi de la sphère avec un léger angle par rapport à la tangente de la sphère. Ainsi, la lumière réfléchi de façon spéculaire ne repartira pas dans la même direction que la lumière incidente à l'échantillon.

**Il est important de préciser que ces mesures de TT et de R sont effectuées sur des couches de TiO<sub>2</sub> déposées sur un substrat de verre. La lumière, lorsqu'elle traverse l'échantillon, passe à travers plusieurs milieux ayant des indices de réfraction différents, selon l'ordre suivant: air/TiO<sub>2</sub>/verre/air.**

On peut évaluer grossièrement la part de lumière qui est réfléchi à ces différentes interfaces, en utilisant l'équation (4.3) [41]:

$$R = \left( \frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1} \right)^2 \quad (4.3)$$

R : part de la lumière réfléchi lors du passage de celle-ci entre 2 milieux d'indice de réfraction  $n_1$  et  $n_2$ .

#### 2.2.1.2. Facteur de haze

Le facteur de haze est une grandeur qui décrit le pouvoir diffusant des couches de TiO<sub>2</sub>. Il est défini comme le rapport de TD sur TT. On peut soit prendre le rapport des intégrales des courbes de TT et de TD en fonction de la longueur d'onde ( $\lambda$ ), soit prendre les valeurs de TT et TD à une longueur d'onde donnée.

### 2.2.1.3. Mesure du gap optique

Le gap optique se déduit de la courbe d'absorption  $\alpha(\lambda)$ , qui est obtenue à partir de TT et R, selon l'équation (1.15).

Pour un gap direct tel que celui du  $TiO_2$ ,  $\alpha(h\nu)$  s'exprime en fonction du gap ( $E_g$ ) selon l'équation (1.17.a) :

$$\alpha(h\nu) = B(h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad (4.5)$$

Ainsi, si l'on trace  $\alpha^2$  en fonction de  $h\nu$  (sachant que  $h\nu[eV] = hc/\lambda_e$ ) et que l'on continue la partie linéaire de  $\alpha^2$  jusqu'à l'axe des abscisses (c'est-à-dire pour  $\alpha^2 = 0$ ), on obtient la valeur de  $E_g$ .

### 2.2.2. Ellipsométrie

L'ellipsométrie est une technique optique d'analyse de surface basée sur la mesure du changement de l'état de polarisation de la lumière après réflexion sur une surface plane de l'échantillon à analyser.

La détermination de ce changement permet d'obtenir les caractéristiques suivantes :

- l'épaisseur de l'échantillon 'd'
- son indice de réfraction 'n'
- son coefficient d'extinction 'k'

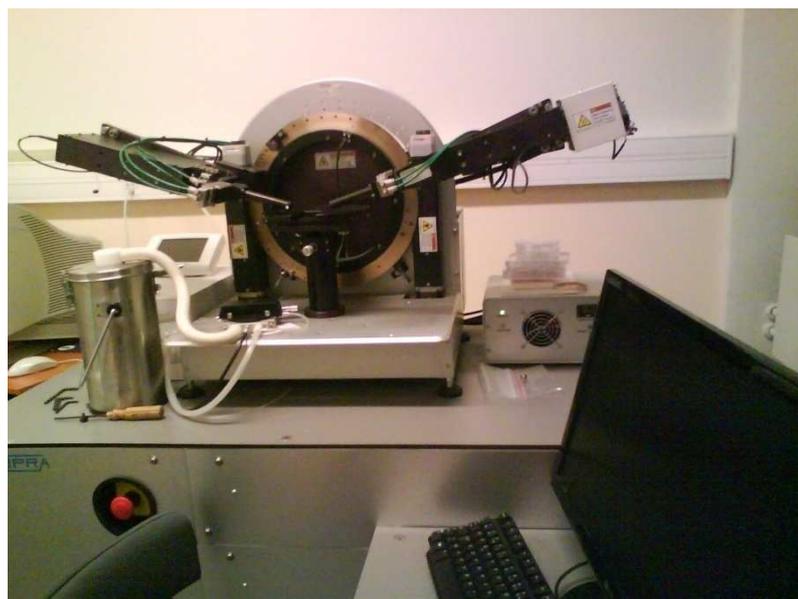


Fig.4.9. Ellipsomètre

### Principe de l'ellipsométrie

Le principe de l'ellipsométrie consiste à envoyer sur la surface de l'échantillon à analyser une onde polarisée rectilignement. Le faisceau incident est une onde plane, le champ électrique a deux projections suivant deux directions orthogonales, parallèle (p) et perpendiculaire (s) (indice s comme Senkrecht en allemand) au plan d'indice. L'extrémité du vecteur champ électrique parcourt une ellipse qui est analysée par ellipsométrie. Cette analyse se fait par l'intermédiaire du rapport  $\rho$  des coefficients de réflexion  $r_p$  et  $r_s$ .

Le rapport  $\rho$  est donné par l'équation suivante :

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \left| \frac{r_p}{r_s} \right| e^{j(\delta r_s - \delta r_p)} = \tan(\Psi) e^{j\Delta} \quad (4.6)$$

Concédons une onde plane en incidence sur l'échantillon, son champ électrique se décompose selon deux directions propres : une perpendiculaire au plan d'incidence (onde  $E_s$ ), l'autre parallèle à ce plan (onde  $E_p$ ). Après réflexion, une onde polarisée linéairement est polarisée elliptiquement. On a :

$$\begin{aligned} r_p &= \frac{E'_p}{E_p} \\ r_s &= \frac{E'_s}{E_s} \end{aligned} \quad (4.7)$$

où  $E'_p$  et  $E_p$  représentent respectivement l'amplitude du champ électrique réfléchi et incident pour l'onde parallèle au plan d'incidence,  $E'_s$  et  $E_s$  l'amplitude du champs électrique réfléchi et incident pour l'onde perpendiculaire au plan d'incidence,  $r_p$  et  $r_s$  étant les coefficients de réflexion en amplitude.

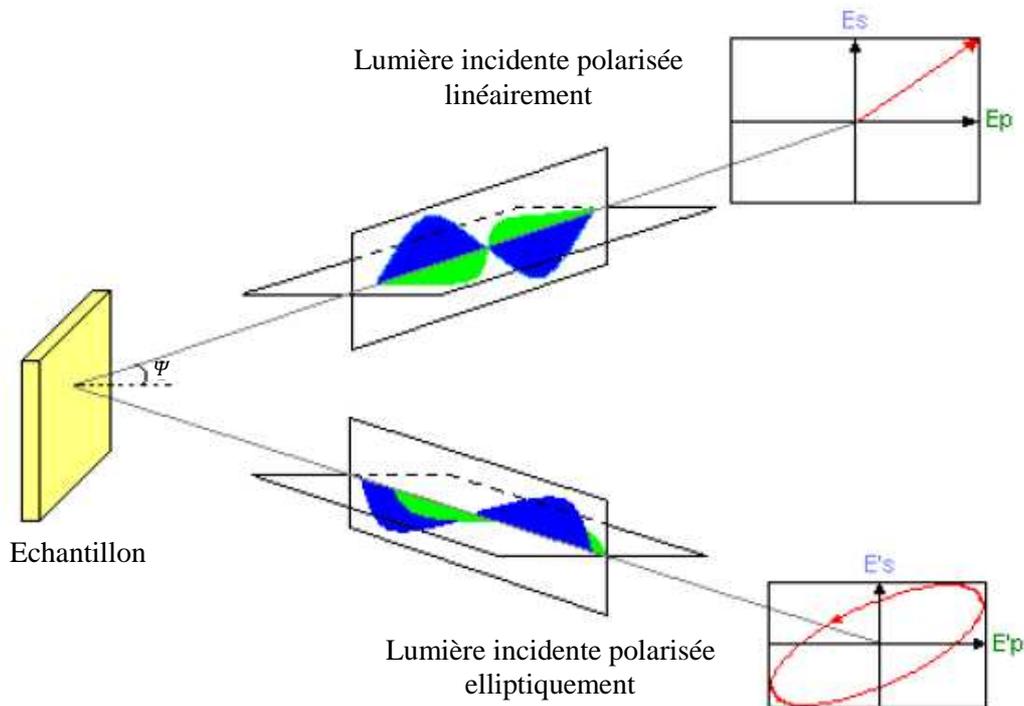


Fig.4.10. Principe de l'ellipsométrie [40]

L'ellipticité qui est donnée par le rapport du grand axe et du petit axe ;

$$\operatorname{tg} \Psi = \frac{|r_p|}{|r_s|} \tag{4.8}$$

(rapport des modules des coefficients de réflexion) est liée à ce rapport.

L'angle de rotation entre le grand axe de polarisation P,  $\Delta = \delta_{rp} - \delta_{rs}$  (différence de phase introduit par la réflexion) est lié à cet angle.

Pour trouver les valeurs de d, n et k il faut résoudre le système d'équations suivant :

$$\begin{cases} \tan \Psi = f(n, k, d) \\ \cos \Delta = g(n, k, d) \end{cases} \tag{4.9}$$

Le problème est mathématiquement insoluble. Pour le résoudre il faut faire certaines hypothèses sur le matériau à étudier. En microélectronique, les films sont considérés transparents ce qui amène à poser pour  $k=0$

L'indice de réfraction est alors exprimé par la relation :

$$n = \sin \Psi \sqrt{1 + \left[ \frac{1-\rho}{1+\rho} \right]^2 \operatorname{tg}^2 \Psi} \quad (4.10)$$

où  $\varphi$  représente l'angle d'incidence du faisceau lumineux sur la surface de l'échantillon.

L'épaisseur de la couche analysée est donnée par la relation suivante :

$$d = \frac{\lambda}{2} (n^2 - \sin^2 \Psi)^{-\frac{1}{2}} \quad (4.11)$$

Dans cette partie nous allons présenter les résultats obtenus par les différentes techniques de caractérisation décrites dans le chapitre précédent.

### 3. Résultats et interprétations

#### 3.1. Propriétés structurelles et morphologiques

L'analyse par MEB des couches de l'oxyde de titane préparées permet de visualiser l'aspect morphologique de ces couches à savoir : l'uniformité, la répartition des grains, leurs types de croissance et leurs tailles approximatives. Les morphologies de surface des couches élaborées à la température de 490 °C pour différentes durées d'élaboration sont obtenues au microscope électronique à balayage (MEB) ; elles sont illustrées par les figures suivantes :

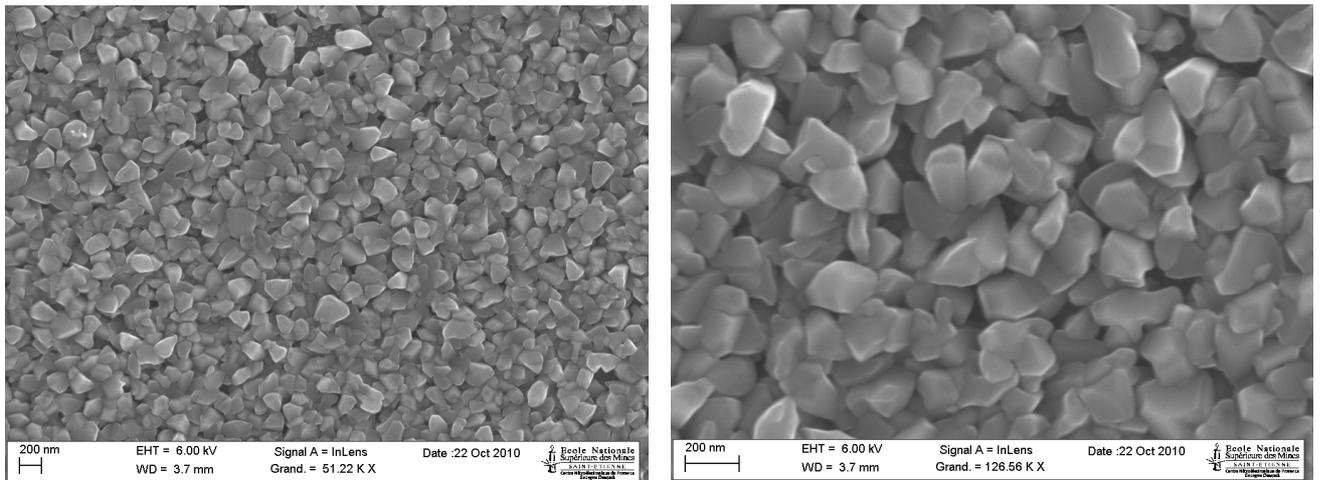


Fig.4.11. Image MEB des couches minces de  $TiO_2$  élaborées durant 12 min

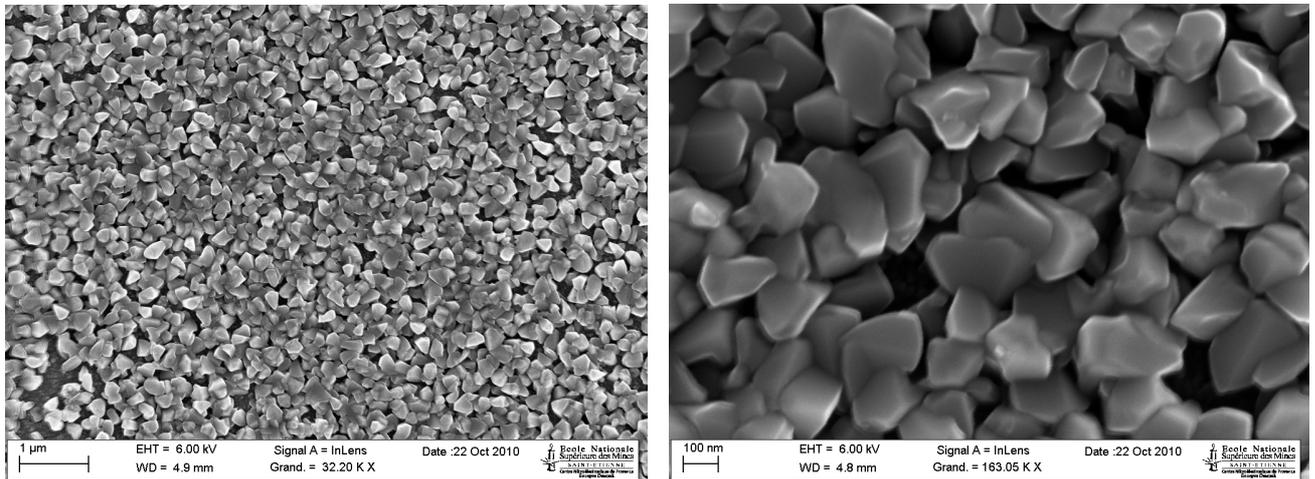


Fig.4.12. MEB des couches minces de  $TiO_2$  élaborées durant 14 min

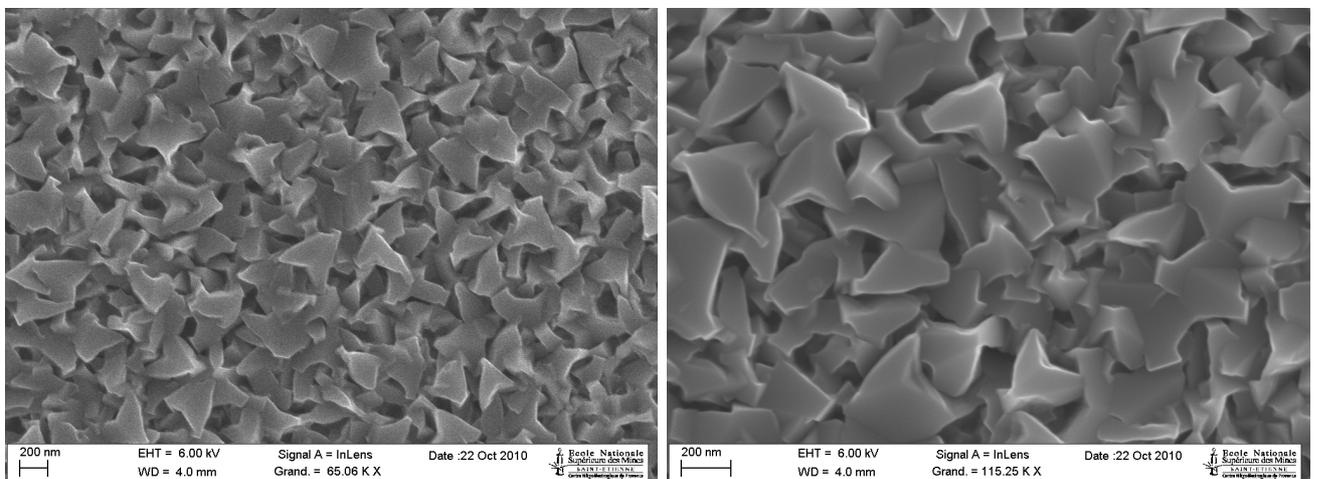


Fig.4.13. MEB des couches minces de  $TiO_2$  élaboré durant 16 min

Ces images montrent que les couches minces sont texturisées, les dépôts sont uniformes et la taille des grains augmente avec l'augmentation de la durée d'élaboration (épaisseurs des couches) ainsi que leur porosité.

Pour l'étude des propriétés structurales, nos échantillons sont caractérisés par la diffraction des rayons X.

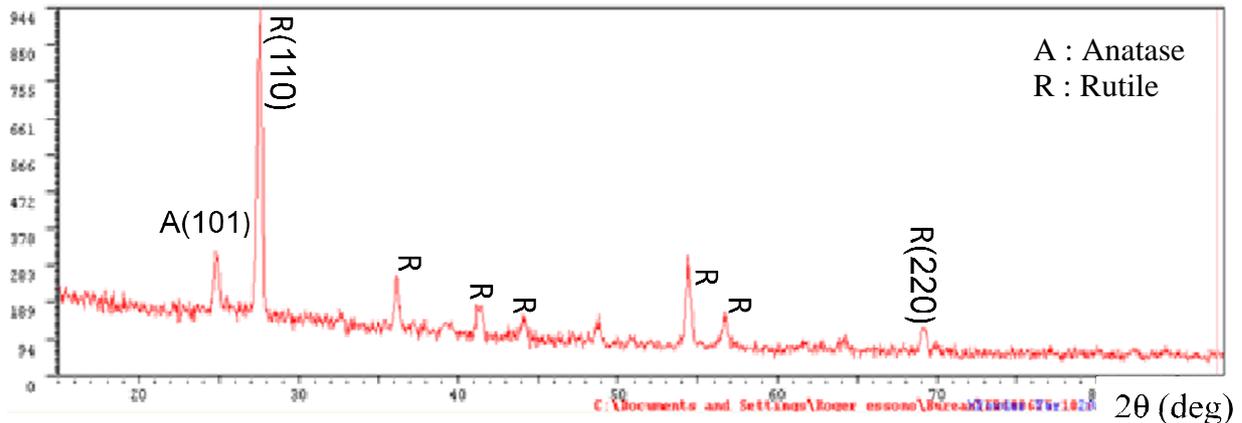


Fig.4.14. Spectre diffraction des rayons X de la couche de  $TiO_2$  élaborée durant 16 min

La structure obtenue est du type rutile, nous l'avons obtenue à la température de  $490^\circ C$ . Cette structure est généralement obtenue pour des températures supérieures à  $550^\circ C$  [10, 14] où la taille des grains devient supérieure à 30 nm ou à 35 nm [15,13], (la taille des grains de la phase anatase est inférieure à 4,9 nm, tandis que celle de la brookite se situe entre 11 et 35 nm [13]). Ce résultat que nous venons d'obtenir dans les conditions ci-dessus citées montre que la taille des grains est bien supérieure à 200 nm.

### 3.2. Mesure des propriétés optiques

Les propriétés optiques du  $TiO_2$  ont été mesurées à l'aide d'un spectromètre de transmission.

#### 3.2.1. Transmittance

La transmission des couches minces de  $TiO_2$  que nous avons élaborées a été déterminée à l'aide d'un spectrophotomètre mené d'une sphère intégratrice effectuée au laboratoire IM2NP de l'Université d'Aix-Marseille III, la gamme spectrale s'étend de la longueur d'onde  $\lambda=400$  à 800 nm.

La figure 4.15. montre le spectre de transmission de la couche élaborée dans un temps de 16 min, la transmittance est de l'ordre de 40 % ; ceci est dû à la grande épaisseur de la couche de  $TiO_2$  qui est de 400 nm, ce qui est confirmé par la littérature [10, 14, 4], que la transmittance diminue avec l'augmentation de l'épaisseur. Cette valeur relativement faible de la transmittance peut être associée au fait que lors de l'opération de déposition de la couche  $TiO_2$ , au début de la réaction, le flux de vapeurs de  $TiCl_4$  ne pouvait être contrôlé convenablement. Le  $TiCl_4$  s'évapore dès qu'il est en contact avec l'air ambiant.

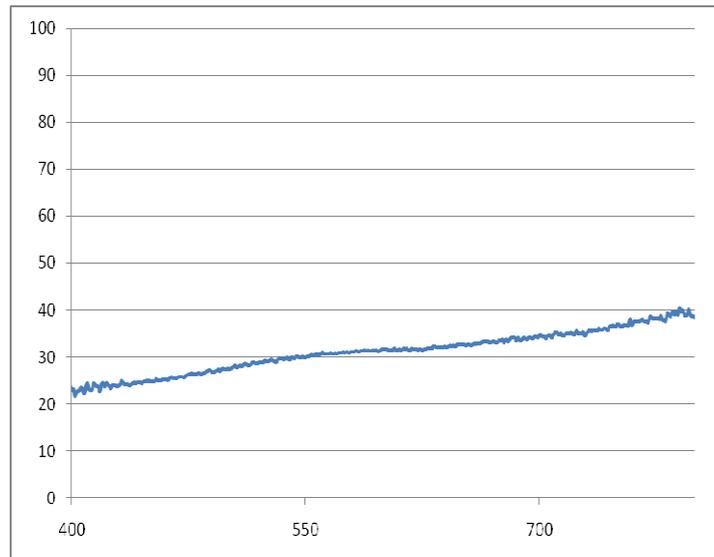


Fig.4.15. Transmission de la couche de  $TiO_2$  élaborée durant 16 min

Le spectre obtenu donne la variation relative de la transmittance (%) en fonction de la longueur d'onde (nm).

### 3.2.2. La réflexion

A partir d'un spectre de transmission obtenu dans le domaine du visible on peut extraire l'épaisseur de l'échantillon.

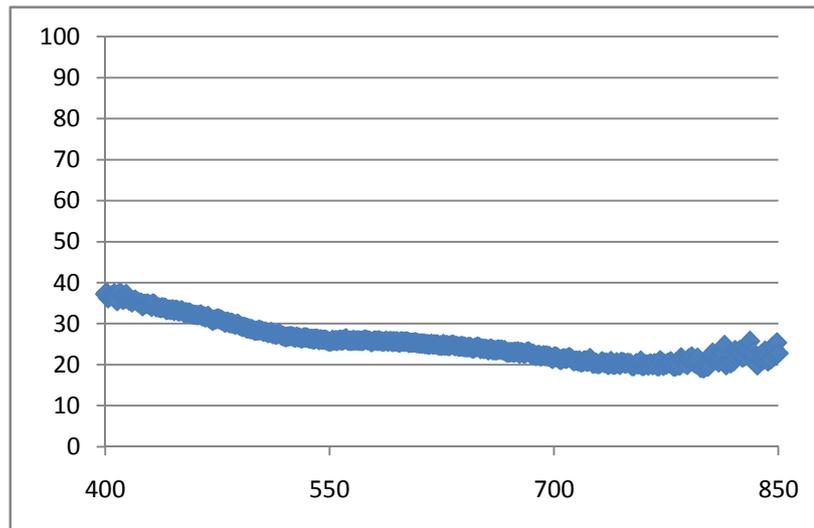


Fig.4.16. Réflexion de la couche de TiO<sub>2</sub> élaborée durant 16 min

### 3.2.3. Indice de réfraction et coefficient d'extinction

L'indice de réfraction et l'épaisseur de la couche élaborée sont mesurés par ellipsométrie. Ces deux paramètres sont d'une grande importance lorsque les couches élaborées sont destinées pour servir de couches antireflets. En effet pour avoir des interférences non destructives après réflexions successives par la structure, constituée de la couche de TiO<sub>2</sub> et le substrat de silicium, l'indice de réfraction  $n_c$  de la couche, doit remplir la relation suivante :

$$n_c = \sqrt{n_s n_i} \quad (4.12)$$

$n_c$ ,  $n_s$  et  $n_i$  sont respectivement les indices de réfraction de la couche, du substrat et du milieu d'incidence.

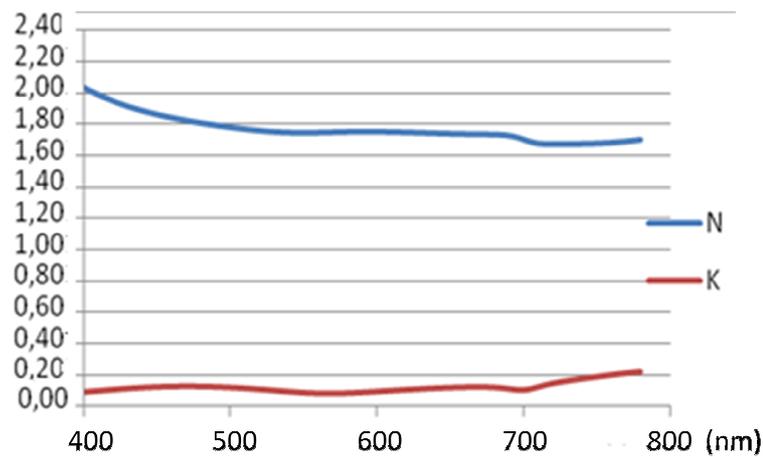


Fig.4.17. Indice de réfraction et coefficient d'extinction pour la couche élaborée durant 16 min.

### Conclusion :

Les couches obtenues montrent une bonne structure des couches de  $\text{TiO}_2$  qui sont du type rutile. Ce qui est intéressant dans ces couches est notamment l'obtention de la structure rutile à une température de  $490^\circ\text{C}$  qui relativement basse par rapport aux températures rapportés dans la littérature, ainsi qu'une bonne dimension de la taille des grains de  $\text{TiO}_2$  qui est de 200 à 300 nm.

L'épaisseur assez élevée, qui est de l'ordre de 400 nm a limité relativement la transmittivité de 40%.

## *Conclusion générale*

---

## Conclusion générale

Nous avons dans le cadre de notre travail élaboré et étudié les propriétés structurales et optiques des couches minces de l'oxyde de titane  $TiO_2$  qui est un semi-conducteur à large gap présentant des caractéristiques intéressantes pour son utilisation dans les dispositifs à conversion photovoltaïque de l'énergie solaire. En effet le dépôt de la couche mince de  $TiO_2$  sur un substrat de silicium de dopage adéquat peut former une hétérojonction de type redresseur.

Le dépôt de ce matériau se fait en couches minces. Nous avons mené une étude théorique sur l'oxyde de titane en tant que semi-conducteur en définissant ses propriétés, ses applications, et sa photoactivité. Nous avons aussi étudié les différentes méthodes physiques et chimiques permettant son élaboration ainsi que les paramètres influençant la qualité des dépôts dans ces différentes techniques, en mettant l'accent surtout sur la technique de déposition chimique en phase vapeur à pression atmosphérique (APCVD).

Les dépôts des couches minces de  $TiO_2$  sont obtenus en mettant une quantité de tétrachlorure de titane ( $TiCl_4$ ) en ébullition contrôlé par une résistance chauffante : les vapeurs résultantes sont transportées par un flux d'argon. Ces vapeurs réagissent avec l'oxygène qui est introduit à l'intérieur du tube, pour se déposer sur les substrats de silicium et de verre. La réaction chimique ayant permis la déposition de l'oxyde de titane est la suivante :



Nous avons procédé à un nombre d'essais en nous basant initialement sur les paramètres présentés dans la littérature en tenant compte des possibilités et des limites de notre four. Nous avons ainsi choisi la température de dépôt de  $490^\circ C$  ; nous nous sommes intéressés à l'étude expérimentale de l'effet de la durée d'élaboration sur les paramètres des couches de  $TiO_2$  réalisées.

Les couches réalisées sont caractérisées par différentes techniques pour la détermination des propriétés morphologiques et optiques.

La caractérisation morphologique des échantillons obtenus est réalisée à l'aide du microscope électronique à balayage. Les images obtenues montrent que la taille des grains diminue avec la diminution de la durée d'élaboration.

La caractérisation par diffraction des rayons X (DRX) a montré que l'échantillon élaboré durant 16 min est de structure rutile, qui est la structure la plus stable.

En perspective, il serait intéressant d'optimiser expérimentalement les dépôts sur substrat de silicium de différentes structures et propriétés électroniques afin d'avoir la meilleure tension de circuit ouvert de l'hétérojonction  $\text{TiO}_2/\text{Si}$  afin de réaliser un dispositif photovoltaïque ceci aussi bien avec du silicium monocristallin que multicristallin.

Une amélioration de la transmittivité des couches permettra l'utilisation de ces dernières comme couches antireflets sur des cellules à jonction PN conventionnelles au silicium pour augmenter la quantité de photons servant à la création des paires électron-trous, et donc le rendement de conversion.

## ***Bibliographies***

---

- [1] S.H. Oh et al, « *Comparison of optical and photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub> thin films elaborated by electron-beam evaporation and sol-gel dip-coating* », *J. Mater.* Vol. 57, pp. 4151-4155, 2003.
- [2] K. Hafidi et al, « *Déposition par pulvérisation cathodique radio fréquence et caractérisation électronique, structurale et optique de couches minces du dioxyde de titane* », *Active and Passive Electronic Components*, Vol. 27, pp.169-181, 2004.
- [3] A. MEROUANI et al, « *Spectroscopic FT-IR of TiO<sub>2</sub> films prepared by sol-gel method* » ISSJAE N° 6 (62), 151-154, 2008
- [4] R. Mechiakh et al, « *Analysis of Optical and Structural Properties of Sol-Gel TiO<sub>2</sub> Thin Films* », *M. J. Condensed Mater*, Vol. 7, pp. 54-57, 2006.
- [5] G. Francisco et al, « *Silicon solar cells using low cost TiO<sub>2</sub> thin layers prepared by Chemical Spray Pyrolysis* », pp. 444-446, 2005.
- [6] H. Zhang et al, « *Investigation of structure and properties of N-doped TiO<sub>2</sub> thin films grown by APCVD* », *Materials Science and Engineering*, vol. 135, pp. 83-87, 2006
- [7] K. Badeker, « *Electrical Conductivity and Thermo-Electromotive Force of Some Metallic Compounds* », *Ann. Phys.* 22, 749, 1997.
- [8] J. Garnier, Thèse de Doctorat, « *Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray cvd assisté par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques* », École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, Paris, 2009.
- [9] [www.nanomarkets.net](http://www.nanomarkets.net)
- [10] B.S. Jeong et al , « *Conductivity in transparent anatase TiO<sub>2</sub> films epitaxially grown by reactive sputtering deposition* », *Solid-State Electronics* 47, pp. 2275-2278, 2003.
- [11] G. Zhao et al, « *Photoelectrochemical properties of sol-gel-derived anatase and rutile TiO<sub>2</sub> films* », *Journal of Materials Science*, Vol. 33, pp. 3655- 3659, 1998.
- [12] R. Valloton, Thèse de Doctorat, « *Etude des propriétés morphologiques et catalytiques d'agrégats d'or triés en taille* », École Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2009....
- [13] C. Pighini, Thèse de Doctorat, « *Synthèses de nanocristaux de TiO<sub>2</sub> anatase à distribution de taille contrôlée. Influence de la taille des cristallites sur le spectre Raman et étude des propriétés de surface* ». Université de Bourgogne, 2006.
- [14] C. Sarantopoulos, Thèse de Doctorat, « *Photocatalyseurs à base de TiO<sub>2</sub> préparés par infiltration chimique en phase vapeur (cvi) sur supports microfibreux* », Institut National Polytechnique de Toulouse, 2007.
- [15] R. Azouani, Thèse de Doctorat, « *Elaboration de nouveaux nanomatériaux photocatalytiques actifs sous rayonnement visible* », Université Paris 13, 2009.
- [16] F. Duminica et al, « *Growth of TiO<sub>2</sub> thin films by AP-MOCVD on stainless steel substrates for photocatalytic applications* », *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, pp. 9304-9308. 2007.

- [17] X.Z. Ding et al, « *Correlation between Anatase-to-Rutile Growth in Nanocrystalline Titania Powders* », J. Mater. Vol.13, pp.2556–2559, 1998.
- [18] R. Mechiakh et al, « *Variation of the structural and optical properties of sol–gel TiO<sub>2</sub> thin films with different treatment temperatures* », Elsevier, C. R. Physique, Vol.7, pp. 464–470, 2006.
- [19] A. Bally, Thèse de Doctorat, « *Electronic properties of nano-crystalline titanium dioxide thin films* », École Polytechnique Fédérale de Lausanne, 1999.
- [20] J. Mungkalasiri, Thèse de Doctorat, « *Elaboration par DLI-MOCVD de dépôts nanocomposites TiO<sub>2</sub>-M (M = Ag, Cu) et propriétés antibactériennes de ces surfaces solides* ». Institut National Polytechnique de Toulouse, 2009.
- [21] S. Chaop et al, « *Low-Loss Dielectric Mirror with Ion-Beam-Sputtered TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> Mixed Films* », Applied Optics, Vol. 40, Issue 13, pp. 2177-2182, 2001.
- [22] J. M. Frigerio, « *Les oxydes de titane* », Université de Piere Marie Curie.
- [23] M. M. Hasan et al, « *Effects of Annealing Treatment on Optical Properties of Anatase TiO<sub>2</sub> Thin Films* », Proceedings Of World Academy Of Science, Engineering and Technology vol.30, pp. 1307-6884, 2008.
- [24] D.J. Won et al, « *Effects of thermally induced anatase-to-rutile phase transition in MOCVD-grown TiO<sub>2</sub> films on structural and optical properties* », Appl. Phys. Vol.73, pp. 595–600, 2001.
- [25] J.P. Chatellon et al, « *Influence of elaboration parameters on the properties of Tin Oxide Films obtained by sol-gel process* », Journal off Sol-Gel Science and Technology, Vol.10, pp. 55-66, 1997.
- [26] C. Goebbert et al, « *Influence of the Layer Morphology on the Electrical Properties of Sol Gel Transparent Conducting Oxide Coatings* », Journal of Sol-Gel Science and Technology. Vol.19, pp. 435–439, 2000.
- [27] V.G. Besserguenev, « *TiO<sub>2</sub> thin film synthesis from complex precursors by CVD, its physical and photocatalytic properties* », International Journal of Photoenergy, Vol. 05, pp. 99-105. 2003.
- [28] A. Duta et al, « *Anatase (TiO<sub>2</sub>) thin layers for solar energy conversion* », University of Brasov, Centre Product Design for Sustainable Development, Romania, 2007.
- [29] M.S. Belkaid, thèse de magister, « *contribution à la réalisation et à l'optimisation d'hétérojonction à semi-conducteurs de type silicium-oxyde d'étain* ». USTHB, 1984.
- [30] K. Laga, thèse de magister, « *Etude et réalisation du semiconducteur Transparent SnO<sub>2</sub> par APCVD. Application Photovoltaïque* », UMMTO, 2003.
- [31] K. R. Hebert, G. E. Thompson, livre, « *Proceedings of the Seventh International Symposium on Oxide Films on Metals and Alloys* », The Electrochemical Society, 1994.
- [32] Cahier technologique Sol-Gel, CERTECH asbl (Centre de Ressources Technologiques en Chimie), [www.certech.be](http://www.certech.be)

- [33] T. Nychyporuk, thèse de doctorat, « *Nouvelles morphologies du Silicium Nanostructuré Issues de l'Anodisation Electrochimiques : élaboration, propriétés Physico-chimiques et Applications* », Institut National des Sciences Appliqués de Lyon, 2006.
- [34] O. Bonnaud, « *Technologie microélectronique intégrée monolithique* », Institut d'Electronique et de Télécommunication de RENNES, Groupe Microélectronique, 2004.
- [35] V.G. Erkov et al, « *Si-TiO<sub>2</sub> interface evolution at prolonged annealing in low vacuums or N<sub>2</sub>O ambient* », Applied Surface Science, Vol.166, pp. 51-56, 2000.
- [36] P.R. Mc Curdy et al, « *Investigation of PECVD TiO<sub>2</sub>-Si (100) interface* », Applied Surface Science, Vol.233, pp. 69-79, 2004.
- [37] R. Morancho, thèse de doctorat, « *Etude de couches minces préparées par dépôt chimique en phase vapeur a du compose de coordination tris (2,2'. bipyridine) titane (o)* », Institut National Polytechnique DE TOULOUSE, 1980.
- [38] N. Menguy, « *cours sur le microscope électronique à balayage (MEB)* », Institut de Minéralogie et Physique des Milieux Condensés.
- [39] J. Faerber, « *Microscopie Electronique à Balayage M.E.B.* », Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg, 2007.
- [40] T. Nychyporuk, thèse de doctorat, « *Nouvelles morphologies du Silicium Nanostructuré Issues de l'Anodisation Electrochimiques : élaboration, propriétés Physico-chimiques et Applications* », Institut National des Sciences Appliqués de Lyon, 2006.
- [41] S. Fay, thèse de doctorat, « *L'oxyde de zinc par dépôt chimique en phase vapeur comme contact électrique transparent et diffuseur de lumière pour les cellules solaires* », École Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2003.