

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ MOULOUD MAMMÉRI, TIZI-OUZOU



FACULTE DE GENIE ELECTRIQUE ET DE L'INFORMATIQUE
DEPARTEMENT D'ELECTRONIQUE

Mémoire de fin d'études
Présenté en vue de l'obtention
du Diplôme d'Ingénieur d'Etat en Electronique

Option : Instrumentation

Thème:

**Etude du semi-conducteur transparent
TiO₂ et ses applications.
(Photovoltaïque et capteur de gaz)**

Proposé et dirigé par :

M^{me} : LAGHA KAHINA

Présenté par :

M^{elle} : LAMINE ZINA

Année universitaire 2008/2009

Soutenu le :

Sommaire

SOMMAIRE

<i>INTRODUCTION GENERALE</i>	1
------------------------------------	---

Chapitre 1 :

Les propriétés physiques d'oxyde de titane

1. Les propriétés physiques de TiO₂	3
1.1 Définition	3
1.2 Structure cristalline	3
1.2.1 Structure de phase rutile	3
1.2.2 Structure de phase anatase	4
1.2.3 Structure de la brookite	5
1.2.4 Rôle de la brookite	6
1.3 Stabilité des phases de TiO₂	7
1.4 Les défauts dans le dioxyde de titane	8
1.4.1 Défauts ponctuelles intrinsèques : le défaut de Schottky	8
1.4.2 Défauts ponctuelles intrinsèques : le défaut de Frenkel	8
1.4.3 Défauts ponctuelles extrinsèques	8
1.4.3.1 Défauts extrinsèques de type Schottky	8
1.4.3.2 Défauts extrinsèques de type Frenkel	8
1.4.4 Les défauts étendus : défaut Wadsley	9
1.4.5 Défaut de surface	10
1.4.6 Les dislocations	10
1.5 Les propriétés électroniques de TiO₂	10
1.5.1 La conductivité	10
1.5.2 Gap de TiO ₂	12
1.6 Les propriétés optiques de TiO₂	12
1.6.1 Spectres de transmittance	12
1.6.2 Domaine du visible	12
1.6.3 Domaine UV (380 nm)	13
1.6.2 Réflexion	14
1.6.3 Indice de réfraction	15

Chapitre 2 :

2. Méthodes d'élaborations et de caractérisations des couches minces de TiO_2 :

2.1 Méthode d'élaboration des couches minces de TiO_2	16
2.1.1 La technique CVD	16
2.1.1.1 Description du réacteur CVD	17
2.1.1.2 Choix du précurseur	18
2.1.1.2.1 Les propriétés physiques	19
a) Pyrolyse de TTIP	19
b) Vaporisation	19
2.1.1.3 Les avantages et les inconvénients de la CVD	20
a) Les avantages	20
b) Les inconvénients	20
2.1.2 La technique Sol-Gel	20
2.2 Techniques de caractérisation des films de TiO_2	24
2.2.1 Microscope Électronique à Balayage (MEB)	25
2.2.1.1 Principe de la microscopie électronique à balayage	25
2.2.1.2 Constitution du microscope électronique à balayage	26
2.2.1.3 Caractérisation des films TiO_2 par MEB	27
2.2.2 L'ellipsométrie	29
2.2.3 Technique de mesure de la résistivité et de la résistance carrée par la méthode des quatre pointes	30
a) Cas des pointes alignées	31
b) Cas des pointes en carrés	31
2.3 Influence de la température sur les films de TiO_2	32
2.3.1 Effet de la température	32
2.3.1.1 Influence de la température sur la morphologie des dépôts élaborés sous 20 torr	32
2.3.1.2 Influence de la température sur la morphologie des dépôts élaborés sous 1 torr	35

Chapitre 3 :

3. Les applications d'oxyde de titane :

3.1 Généralités sur les cellules solaires	37
3.1.1 Effet photovoltaïque	37
3.1.2 Définition de la cellule solaire	37
3.1.3 Fabrication de la cellule solaire	38
3.1.4 Le principe de fonctionnement	39
3.1.5 Les paramètres caractéristiques d'une cellule solaire	40
a) Le courant de court circuit	41
b) La tension de circuit ouvert	41
c) Le facteur de forme	41
d) Rendement de conversion photovoltaïque	41
3.1.6 Schéma équivalent	42
a) A l'obscurité	42
b) Sous éclairement	42
3.1.7 Association des cellules photovoltaïques	42
a) En série	43
b) En parallèle	43
3.2 L'application de TiO₂ dans les cellules solaires	44
3.2.1 Amélioration des performances des cellules contenant le TiO₂	44
3.2.1.1 Les Cellule solaire à hétérojonction Si/TiO ₂	44
a) Sans émetteur	44
b) Avec formation de émetteur	44
3.2.1.2 La cellule à hétérojonction du type Si/SiO ₂ /TiO ₂	45
3.2.2 TiO₂ couche antireflet	47
3.3.2.1 SLAR (single layer antireflection)	48
3.3.2.2 DLAR (double layer antireflection)	48

3.3 Utilisation du TiO₂ dans les capteurs de gaz	49
3.3.1 Définition d'un capteur de gaz	49
3.3.2 Définition d'un capteur de gaz à base d'oxyde métallique semi-conducteur	50
3.3.3 Principe de fonctionnement des capteurs de gaz	50
3.3.4 Caractéristiques d'un capteur à gaz	51
a) Sensibilité	51
b) Sélectivité	52
c) Réversibilité	52
d) Stabilité-fidélité	52
e) Temps de réponse	52
3.3.5 Interaction gaz-TiO₂	52
3.3.5.1 La détection gazeuse	52
3.3.5.2 Influence du dopage	54
a) La diffusion des métaux à l'intérieur du TiO ₂	54
Conclusion	56
Bibliographie	57

-Liste des figures -

Chapitre 1 : les propriétés physique de TiO₂

Figure 1 : Structure cristallographique du rutile	4
Figure 2 : La structure cristallographique de l'anatase	5
Figure 3 : Structure cristallographique de la brookite	5
Figure 4 : Evolution de l'enthalpie de l'anatase, du rutile et de la brookite en fonction de la taille des nanocristaux	7
Figure 5 : a) Disposition des lacunes nécessaires à l'obtention des plans de cisaillement (121). b) Structure résultante d'un mécanisme de cisaillement plan (121)	9
Figure 6 : Représentation des densités d'états surfaciques comparativement à ceux du volume	10
Figure 7 : Spectre expérimental de transmittance d'un film de TiO ₂ et ses enveloppes maximal et minimal.....	13
Figure 8 : Comparaison entre les spectres de transmittance expérimentales et simulés	14
Figure 9 : a) : Variation de l'indice n avec la longueur d'onde pour deux couches de TiO ₂ d'épaisseurs différentes. b) : variation de l'indice n (à 600 nm) en fonction de l'épaisseur de la couche	15

Chapitre 2 : les méthodes d'élaborations et caractérisations de TiO₂

Figure 1 : Principales étapes du procédé de dépôt chimique en phase vapeur	17
Figure 2 : Schéma de l'appareillage LPCVD utilisé	18
Figure 3 : Molécule de tétra-iso-propoxyde de titane	19
Figure 4 : Le substrat est immergé dans la solution à une vitesse constante	21
Figure 5 : Le substrat est remonté de la solution à une vitesse constante	21
Figure 6 : Formation d'un film mince par sol-gel	22
Figure 7 : Protocole d'élaboration des couches minces de TiO ₂	23

Figure 8 : Différentes particules qui résultent de l'impact d'un faisceau électrique sur une surface solide	25
Figure 9 : Schéma d'un microscope électronique à balayage équipé d'un système de microanalyse de rayons X	26
Figure 10 : Des images obtenues par SEM pour des films TiO ₂ déposés par CVD avec Vapeur TTPT horizontale sur le silicium à 450°C	28
Figure 11 : Des images obtenues par SEM pour des films de TiO ₂ déposé par CVD à 450 °C (a), recuit à 800 °C pendant 1h (b), recuit à 950 °C pendant 6h (c), recuit à 1000 °C pendant 22h (d)	28
Figure 12 : Le schéma d'un ellipsomètre	29
Figure 13 : Schéma de principe de la méthode des quatre pointes. a) pointes déposées en ligne. b) pointes déposées en carré	30
Figure 14 : Images MEB de la surface de dépôts d'épaisseur 400 nm, obtenus à 20 torr, avec $\chi_{TTIP} = 76 \times 10^{-6}$ à 350°C (à gauche) et 500°C (à droite)	33
Figure 15 : Images MEB de la surface de dépôts obtenus à P = 20 torr, avec $\chi_{TTIP} = 260 \times 10^{-6}$. 350°C, 450°C, 500°C, 600°C	33
Figure 16 : Images MEB de coupes transverses de dépôts sur silicium à P = 20 torr, avec $\chi_{TTIP} = 1035 \times 10^{-6}$	34
Figure 17 : Morphologie de surface (cliché MEB) d'un film de TiO ₂ (1600 nm) élaboré à 400°C, 20 torr, avec $\chi_{TTIP} = 76 \times 10^{-6}$	35
Figure 18 : Evolution de la morphologie des couches minces en fonction de la température et de la fraction molaire χ_{TTIP} . La durée d'élaboration des films a été de 3 heures, sauf pour les films élaborés à 600°C. Pour chaque cliché, l'échelle donnée correspond à 1 μm	36

Chapitre 3 : les applications de TiO₂

Figure 1 : Les différentes étapes de fabrications	38
Figure 2 : Principe de fonctionnement de la cellule solaire a homojonction	40
Figure 3 : Caractéristique courant-tension	41
Figure 4 : Circuit équivalent d'une cellule photovoltaïque à l'obscurité	42
Figure 5 : Circuit équivalent d'une cellule photovoltaïque sous éclairnement	42
Figure 6 : L'association des cellules solaires en série	43
Figure 7 : L'association des cellules solaires en parallèle	43
Figure 8 : Hétérojonction Si/TiO ₂	44
Figure 9 : Image obtenues par SEM : La croissance d'une couche (SiO ₂) à l'interface TiO ₂ : Si	45
Figure 10 : Image obtenu par SEM pour une couche TiO ₂ déposé sur Si.....	47

Figure 11 : La réflectivité de deux films minces du TiO ₂ présentent deux indice de réfraction différent	49
Figure 12 : L'arrangement et la réponse de TiO ₂ SGS à la pression partielle d'oxygène à l'intérieur d'une gamme de température supérieur à 700 °C	54
Figure 13 : La diffusion du pt à l'intérieur du TiO ₂	55

Introduction générale

L'oxyde de titane TiO_2 en couche minces est un semi-conducteur transparent présentant des propriétés optiques et électriques, très recherchées dans diverses applications.

Ces dernières années les recherches portant sur l'étude de ce matériau se sont amplifiées notamment pour son application comme détecteur de gaz (gaz sensor). Il est surtout recherché pour des applications comme couche antireflet à la surface des cellules solaires à conversion photovoltaïque dans le but d'améliorer le rendement de ces dernières.

La recherche de sources d'énergie renouvelables et non polluantes constitue un des enjeux technologiques majeurs. La conversion efficace de l'énergie solaire, dont la puissance reçue par la terre représente environ 10 000 fois la puissance consommée dans le monde en électricité, est une solution attrayante qui permettrait de résoudre une grande partie des problèmes énergétiques de la planète. Actuellement, les cellules solaires les plus efficaces sont à base de silicium (99% du marché) avec des rendements atteignant 25% en laboratoire. Cependant, l'énergie photovoltaïque est à ce jour la plus coûteuse et une des moins utilisées, d'où la nécessité d'orienter la recherche vers de nouveaux matériaux moins coûteux et mettant en œuvre des techniques elles-mêmes peu onéreuses. En 1991, la première cellule solaire à base de dioxyde de titane (TiO_2) a été réalisée c'est une cellule photoélectrochimique présentant un rendement de l'ordre de 8% [9]. Ces cellules ont ensuite été améliorées et les rendements ont atteint désormais 11% en laboratoire. Cependant ces systèmes présentent encore certaines limitations en particulier du fait de nombreux phénomènes de recombinaison et de problèmes de stabilité sous la lumière UV liés aux propriétés du TiO_2 .

Il y a eu un intérêt dans le monde pour développer les détecteurs de gaz à base de semi-conducteur (semiconductor gas sensor) SGS. Dont le cadre de limiter la pollution atmosphérique et les gaz d'échappement. Les détecteurs de gaz semi-conducteur ont des bons avantages comme la fiabilité et le fait de posséder des systèmes de commande en temps réel. Le TiO_2 est un semiconducteur très prometteur dans la détection des gaz toxiques comme le dioxyde de carbone.

L'objectif de cette thèse est d'aboutir à une meilleure compréhension des propriétés des différentes phases d'oxyde de titane et son application comme couche

antireflet et comme gaz sensor.

Le premier chapitre constitue la structure cristalline d'oxyde de titane et ces propriétés optiques et électriques.

Dans le deuxième chapitre nous présentons d'une part quelques méthodes de fabrications (CVD, Sol-Gel) de TiO_2 à partir du tétra-iso-propoxyde de titane et d'autre part les différentes techniques de caractérisations structurale, morphologique et optiques.

En fin, le dernier chapitre, traite dans un premier temps l'application de l'oxyde de titane comme couche antireflet dans les cellules solaires photovoltaïque fabriqué avec le silicium et l'oxyde de titane comme couche antireflet pour améliorer le rendement. Ensuite son application comme capteur de gaz où nous avons introduit une approche générale aux détecteurs de gaz semi-conducteur concentrant particulièrement sur la description des caractéristiques générales des matériaux utilisés dans les détecteurs de gaz. On a aussi donné une description pour l'interaction gaz- TiO_2 et la diffusion des métaux à l'intérieur d'oxyde de titane comme Nb et Pt.

1) Les propriétés physiques de TiO_2 :

Introduction :

L'oxyde de titane est un matériau faisant partie de la famille des oxydes transparents conducteur dont leurs films minces ont un grand champ d'applications. Ce matériau formé d'environ 80% d'anatase et 20% de rutile, sa taille cristallite est estimée à 30 nm et sa surface spécifique est de $50 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

1-1) Définition :

L'oxyde de titane est un semi-conducteur de type N qui existe sous différentes formes cristallographiques. Il peut être synthétisé en monocristaux, poudre, céramique et couches minces.

Les oxydes des métaux de transition sont toujours non stœchiométriques. En raison de son déficit en oxygène qui résulte de l'excitation de lacunes anionique ou de la présence d'atomes de titane en sites interstitiels.

1-2) Structure cristalline :

Le dioxyde de titane (TiO_2) se présente sous différentes formes dont les trois principes sont : l'anatase, le rutile et la brookite. Mais les plus courantes sont l'anatase et le rutile, la brookite est très rare. Seul l'anatase et le rutile présentent un intérêt technologique.

Dans ces 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.

Il existe une différence d'énergie de la bande interdite entre le rutile et l'anatase. Dans le cas de la structure rutile la bande interdite a une largeur de 3.02 à 3.05 eV tandis que celle de l'anatase est de 3.2 eV [9].

1-2-1) Structure de phase rutile :

La structure la plus connue et la plus étudiée est la structure rutile comme elle est aussi la phase la plus stable thermo dynamiquement de l'oxyde de titane. Les atomes d'oxygènes et de titane sont liés entre eux par des arêtes et des sommets. La distance inter ionique moyenne dans la structure rutile est de 1.959 Å pour les liaisons Ti-O ainsi que 2.96 Å et 3.57 Å pour les liaisons Ti – Ti.

La structure rutile peut devenir conducteur par l'ajout des petites quantités de Ti^{3+} . Dans cette phase, 2 atomes de Ti en [0, 0, 0] et [1/2,1/2,1/2] et 4 atomes d'oxygène en

$[u, u, 0]$, $[-u, -u, 0]$, $[u+1/2, 1/2-u, 1/2]$ et $[1/2-u, u+1/2, 1/2]$ en coordonnées cristallines [4].

La phase rutile est donc déterminée par deux paramètres de maille a et c , et un paramètre interne u .

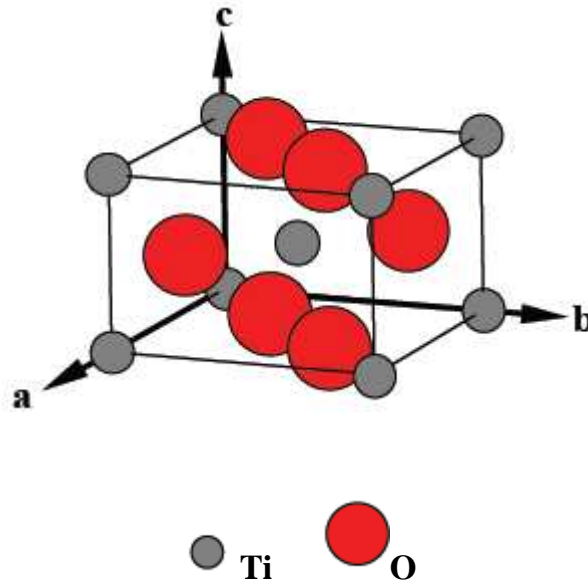


Figure 1.1 : La structure cristallographique du rutile [11].

1-2-2) Structure de phase anatase :

La structure anatase est une phase métastable, elle possède une structure tétraédrique allongée.

Les distances Ti – O ont une moyenne de $1,917 \text{ \AA}$. Ces moyennes sont sensiblement égales aux distances interatomiques de la structure rutile.

Deux atomes de Ti sont situés en $[0, 0, 0]$ et $[0, 1/2, 1/4]$ et 4 atomes d'oxygène en $[0, 0, u]$, $[0, 0, -u]$, $[0, 1/2, u+1/4]$ et $[1/2, 0, -u+3/4]$ en coordonnées cristallines. La maille conventionnelle est quadratique simple n'est pas primitive donc les atomes sont présents en double par application de la translation fractionnaire $[1/2, 1/2, 1/2]$. La maille primitive est quadratique à base centrée les coordonnées des vecteur de base du réseau de Bravais de la maille primitive sont [4] :

$a = [1/2, -1/2, 1/2]$, $b = [1/2, 1/2, 1/2]$, $c = [-1/2, -1/2, 1/2]$ en coordonnées cristallines

Les atomes se situent : pour Ti en $[0, 0, 0]$ et $[0, 3/4, 1/4]$, pour O en $[0, u, u]$, $[0, -u, -u]$, $[1/2, u+3/4, u+1/4]$ et $[1/2, -u+3/4, -u+1/4]$. La phase anatase se décrit au moyen des deux paramètres de maille a et c , et d'un paramètre interne u .

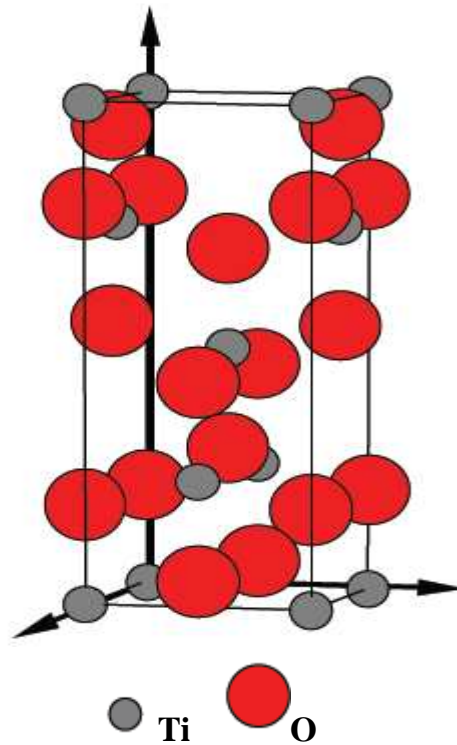


Figure 1.2 : La structure cristallographique de l'anatase [11].

1-1-3) La structure de la brookite :

La structure brookite est une phase difficile à synthétiser au laboratoire et peu abondante, elle a une structure orthorhombique avec une structure plus complexe. Bien que les distances Ti – O soient similaires aux autres deux structures et principalement observée à haute température.

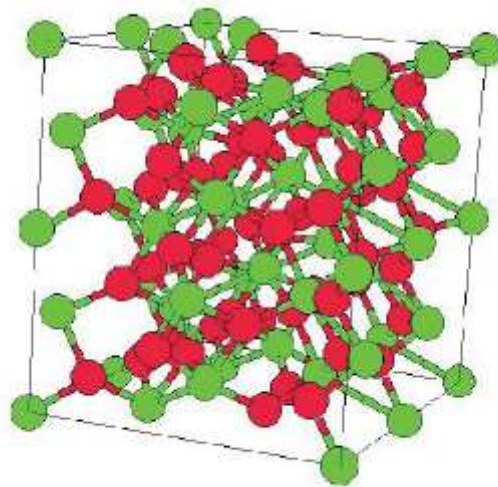


Figure 1.3 : Structure cristallographique de la brookite [3].

1-2-4) Rôle de la brookite :

Les germes de la structure brookite peuvent se former aux joints des grains orientés. La structure brookite se transforme en rutile plus rapidement que l'anatase. Au-delà de 625°C, l'anatase et la brookite sont totalement transformés en rutile, la transformation de la brookite et la taille de ses grains jouent un rôle essentiel dans la transition anatase rutile.

La structure brookite à une taille de grain critique D_C déterminé par analyse thermodynamique en supposant que l'énergie libre de l'anatase est égale à celle de la brookite.

Cette taille est donnée par l'équation [2] :

$$D_C = \frac{192.55D_a}{5.67D_a + 165.01} \quad (1.1)$$

D_a désigne des grains d'anatase.

Le tableau suivant présente les données cristallographiques des phases anatase, rutile et brookite de TiO₂.

Non	Dioxyde de titane, oxyde de titane		
Formule chimique	TiO ₂		
Masse molaire g/mol	79.890		
	rutile	anatase	Brookite
Structure	tétraédrique	tétraédrique	Orthorhombique
Paramètres de maille (Å)	a=b= 4.59 c=2.95	a=b= 3.75 c=9.53	a=9.18 b=5.44 c=5.14
La liaison Ti-O (Å)	1.959	1.917	1.9
La liaison Ti – Ti (Å)	2.96	/	/

Tableau 1.1 : Les propriétés de TiO₂.

1-3) Stabilité des phases de TiO_2 :

La structure rutile du TiO_2 est la phase la plus stable de point de vue thermodynamique dans des conditions standard. L'étude de stabilité des phases de TiO_2 par diffraction des rayons X a 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 [3].

Dans le cas de la transition anatase rutile, la taille critique de transition déterminée dans cette étude expérimentalement est de 16 nm [3].

La taille critique de transition de phase calculée à partir des données thermodynamiques est de 14 nm [3]. Les deux approches conduisent à des tailles critiques de transition très proches.

Des nanocristaux de TiO_2 anatase inclus dans une matrice de silice sont stables jusqu'à des températures supérieures à 100°C sans changement de la taille des cristaux, en effet, la présence de la silice empêche la diffusion et la croissance des grains [3].

Au contraire, une poudre de ces mêmes cristaux d'anatase chauffée à 600°C pendant 1 heure montre que leur taille est multipliée par deux et que la conversion en rutile est complète à 800°C [3].

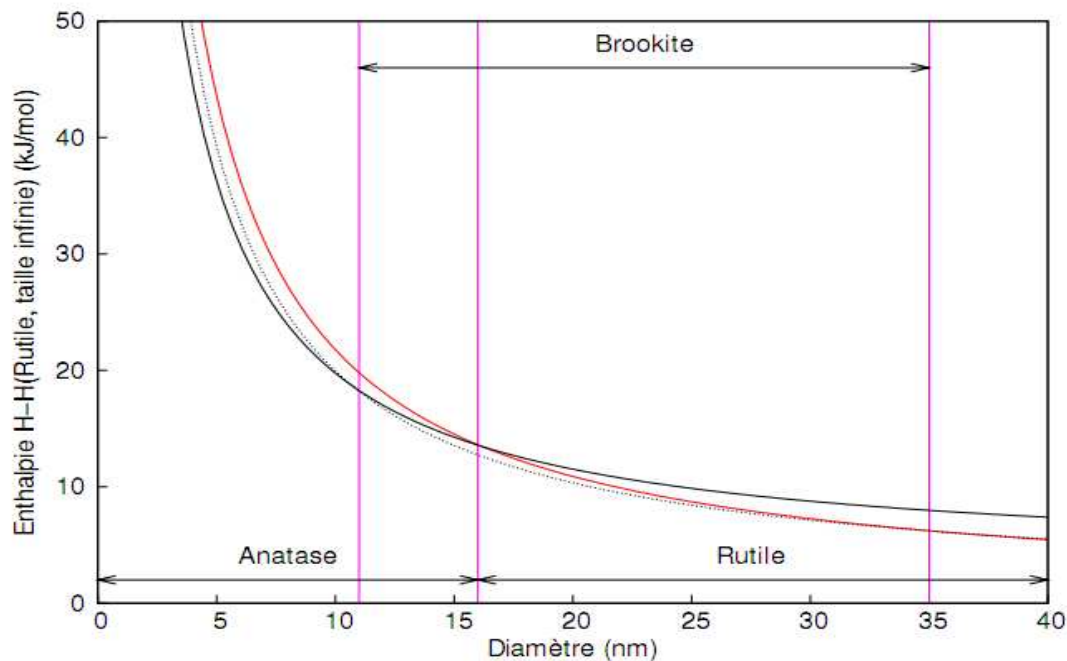


Figure 1.4 : Evolution de l'enthalpie de l'anatase, du rutile et de la brookite en fonction de la taille des nanocristaux [3].

1-4) Les défauts dans le dioxyde de titane :

Les défauts qui peuvent apparaître dans l'oxyde de titane au cours des traitements thermiques sont les suivants :

- Les défauts ponctuels.
- Les défauts linaires ou dislocations.
- Les défauts bidimensionnels tel les joints de grains et les interfaces.
- Les défauts de type étendus.
- Les défauts de surfaces.

1-4-1) Défauts ponctuels intrinsèques : le défaut Schottky

La formation de lacune dans le réseau est considérée comme un défaut de Schottky.

Ce type de défauts peut entraîner dans les deux cas, soit pour les cations ou pour les anions.

1-4-2) Défauts ponctuels intrinsèques : le défaut de Frenkel

C'est la formations des interstitiels de titane qui conduit à un excès d'atomes de Ti, soit $Ti_{1+X}O_2$, ou :

$$X = [Ti_i^{3+}] + [Ti_i^{+4}]$$

1-4-3) Défauts ponctuels extrinsèques :

Les modèles de compensation extrinsèque conduisent à considérer le défaut extrinsèque de type Frenkel et le défaut extrinsèque de type Schottky, selon les concentrations en lacunes d'oxygène et en interstitiels de titane.

1-4-3-1) Défaut extrinsèque de type Schottky :

Un défaut ponctuel extrinsèque est de type Schottky seulement, si les lacunes d'oxygène qui sont prédominantes.

1-4-3-2) Défaut extrinsèque de type Frenkel :

Ce sont les interstitiels de titane qui sont prédominantes.

1-4-4) Les défauts étendu : défaut Wadsley

Si un motif de la structure initial étant déplacé ou distordu par rapport au motif adjacent, l'interface entre les deux motifs appelée plan de glissement cristallographique.

Si ces plans isolés aléatoirement, ils forment ce qu'on appelle des défauts de Wadsley.

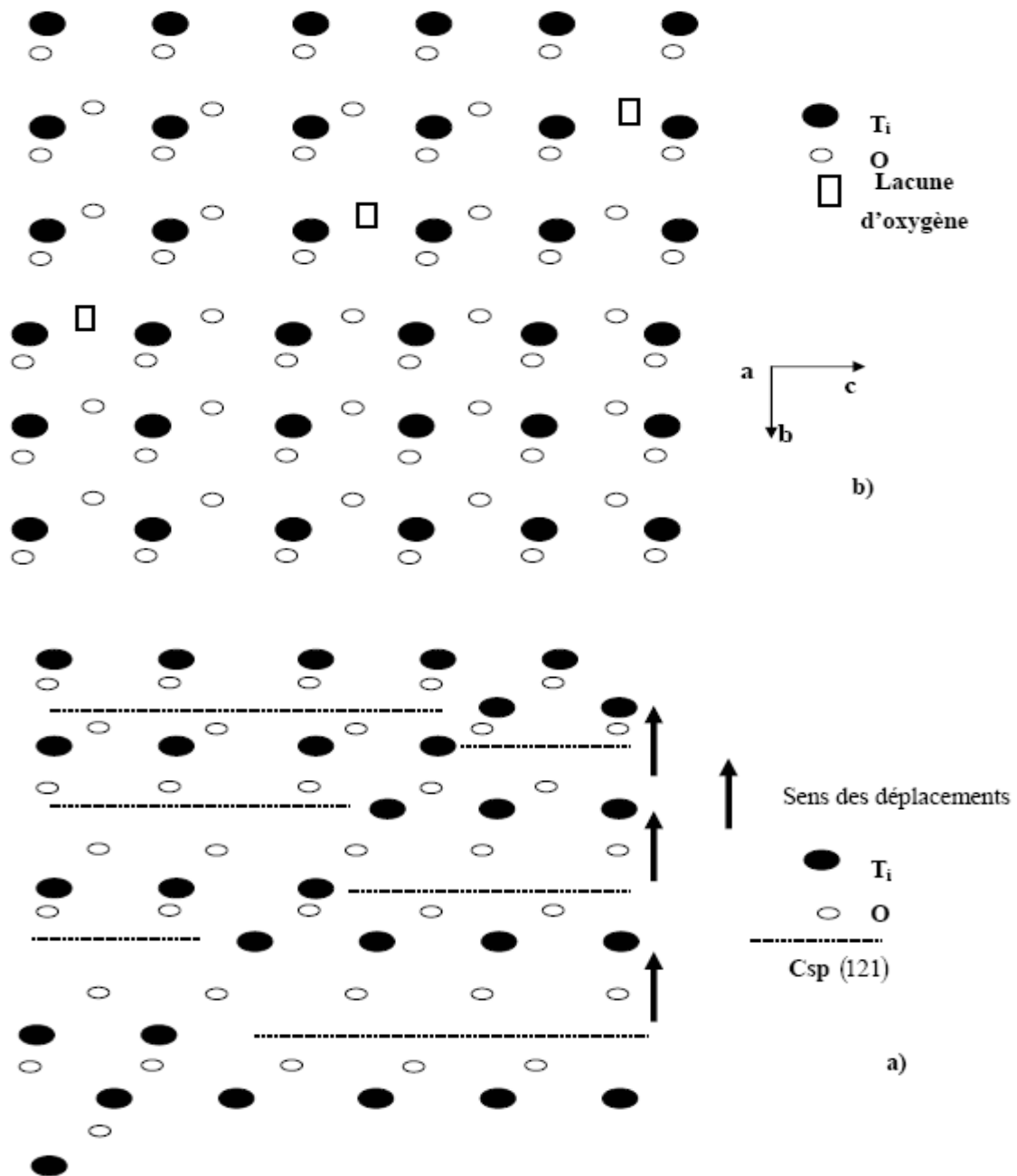


Figure 1.5 : a) Disposition des lacunes nécessaires à l'obtention des plans de cisaillement(121) [8]. b) Structure résultante d'un mécanisme de cisaillement plan (121) [8].

1-4-5) Défaut de surface :

Les dislocations structurales, elles sont dues aux perturbations électroniques des surfaces à cause des ruptures de certaines liaisons anion-cation.

L'apparition d'états de surface en haut de la bande de valence et en bas de la bande de conduction réduisant ainsi le gap.

Le schéma ci-dessous représente une comparaison des états de la surface à ceux du volume. Le gap d'énergie est diminué du fait des défauts structuraux.

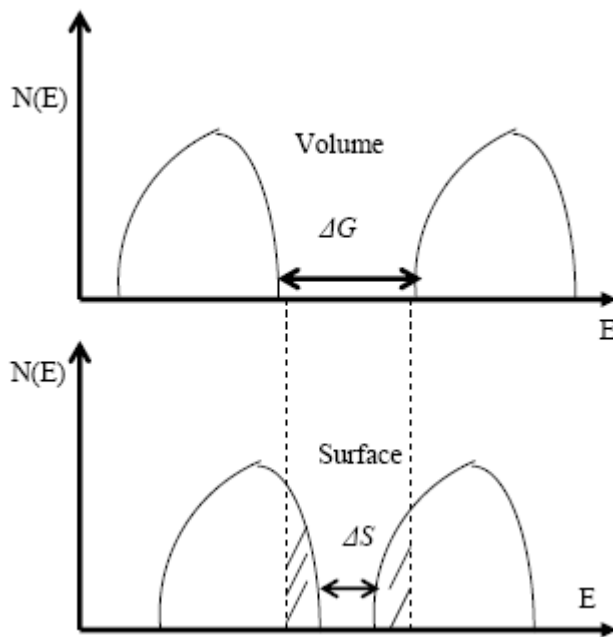


Figure 1.6 : Représentation des densités d'états surfaciques comparativement à ceux du volume [8].

1-4-6) Les dislocations :

Le TiO_2 possède des lignes de dislocations comme tout cristal. Les mécanismes de réduction cristallographique et l'apparition de plan de glissement cristallographique les quels peuvent engendre des dislocations.

1-5) Les propriétés électriques TiO_2 :

1-5-1) La conductivité :

En général on obtient par les techniques usuelles de fabrication du TiO_2 ayant une conductivité de type N. Comme l'oxyde de titane est un semi-conducteur qui a une

conductivité comprise entre celle des conducteurs et celle des isolants la conductivité d'un semi-conducteur est définie par l'équation (1.2) suivante [6] :

$$\sigma = \sigma_n + \sigma_p = q(n\mu_n + p\mu_p) \quad (1.2)$$

Où q est la charge de coulomb, n et p les concentrations en électrons libres et en trous, u_n et u_p la mobilité des électrons et des trous [6].

$$n = N_C \exp\left(-\frac{E_C - E_F}{KT}\right) \quad (1.3)$$

$$P = N_V \exp\left(-\frac{E_F - E_V}{KT}\right) \quad (1.4)$$

Le dioxyde de titane est un semi-conducteur extrinsèque de conductivité de type n (les porteurs électriques majoritaires sont les électrons), le nombre d'électrons libres est très supérieur à celui de trous. Sa conductivité peut donc s'écrire :

$$\sigma = n\mu_n q \quad (1.5)$$

Cette conductivité dépend de sa non stœchiométrie c'est à dire plus il est déficitaire en oxygène plus il est conducteur [8].

La structure anatase à une mobilité électronique plus haute que la structure rutile [8]. Les études réalisées sur la structure rutile de TiO_2 , montre que la conductivité dépend généralement de la pression d'oxygène selon la relation [8] :

$$\log \sigma = A + (n) \log P(O_2) \quad (1.6)$$

Où

$$A = F\mu_e \left[\frac{4K}{A' T_i} \right] \quad (1.7)$$

Avec :

μ_e : mobilité des électrons ;

F : constante de Faraday ;

A' : Les impuretés de type monitrice.

- **Le rôle des dopants dans les films du TiO_2 :**

La conductivité dans la phase rutile la plus stable n'était pas suffisante, il s'agira donc du dopant. L'ajout d'un élément dopant au TiO_2 a été étudié pour diminuer le gap optique afin développer une activation sous lumière visible. Plusieurs expériences ont été faites pour contrôler la concentration de poste vacant d'oxygène ou présenter des transporteurs de charges à l'intérieur de TiO_2 pour augmenter ou diminuer la conductivité électronique du TiO_2 . L'oxyde de titane peut être dopé avec des métaux ou des oxydes métalliques.

Le chrome, le manganèse et le fer sont annoncées comme des accepteurs électroniques, au sujet de l'augmentation ou la diminution de la conductivité électronique de TiO_2 , selon la proportion entre leurs concentrations et la concentration de poste vacant d'oxygène. Le germanium laisse la résistivité du TiO_2 inchangé.

Il a été montré dans certains cas que la présence d'atomes ou ions tels que Li^+ (lithium), Zn^{2+} (zinc), Cd^{2+} (cadmium), Pt^0 (platine), Ce^{3+} (cérium), Al^{3+} (aluminium) et Fe^{3+} (fer) peuvent influencer sur les changements de la concentration de l'oxygène dans TiO_2 , la structure de film mince et la conductivité [1].

1-5-2) Gap du TiO_2 :

Les deux formes cristallographiques du TiO_2 présentent des largeurs de bandes interdites différentes : 3,23eV (384 nm) pour l'anatase et 3,02eV (411 nm) pour le rutile. La largeur de la bande interdite des fils constitués uniquement d'anatase a été déterminée à partir des spectres de transmittance des couches minces de TiO_2 sur verre.

1-6) Les propriétés optiques de TiO_2 :

1-6-1) Spectres de transmittance :

Les spectres de transmittance des films élaborés à une température de 400°C et sous une pression de 20 Torr sur des supports de verre ont été enregistrés pour des échantillons d'épaisseurs diverses.

La transmittance de ces films est représenté à la figure 1.7.

a) Domaine du visible :

Les échantillons présentent une transmittance élevée (> 60 – 80 %, selon l'épaisseur) dans le visible les oscillations observés sont le résultat des interférences aux interfaces air-film et film-substrat, elles sont caractéristiques d'un matériau d'indice fort déposé sur un support d'indice faible. C'est le cas de l'anatase ($n = 2,5$) sur le verre ($n = 1,49$).

L'amplitude des oscillations diminue avec l'épaisseur des films, la transmittance maximale à 450 – 500 nm, diminue quand l'épaisseur de la couche passe de 200 nm à plus de 2000 nm. C'est une conséquence de la diffusion de la lumière qui augmente avec l'anisotropie de la taille des grains.

b) Domaine UV (< 380 nm) :

Dans le domaine des longueurs d'onde courtes, l'absorption fondamentale de la lumière dominée par rapport aux pertes dues à la diffusion de lumière, il est donc possible de connaître la largeur de la bande interdite à partir des spectres de transmittance selon la formule suivante :

$$Eg = \frac{hc}{\lambda} \quad (1.8)$$

c) Transparence :

Dans le domaine du visible les films de TiO₂ ont une excellente transparence. La diminution pointue dans la transparence des films dans la région UV est causée par leur absorption.

L'absorption fondamentale de la lumière correspond à des transitions entre les bandes, par exemple l'excitation d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction.

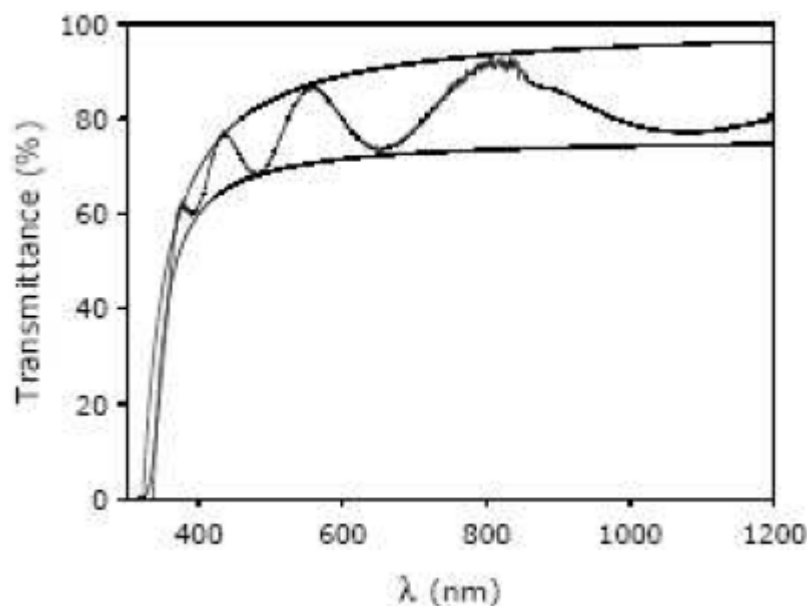


Figure 1-7. Exemple de spectre expérimental de transmittance d'un film de TiO₂ et ses enveloppes maximales et minimales [7].

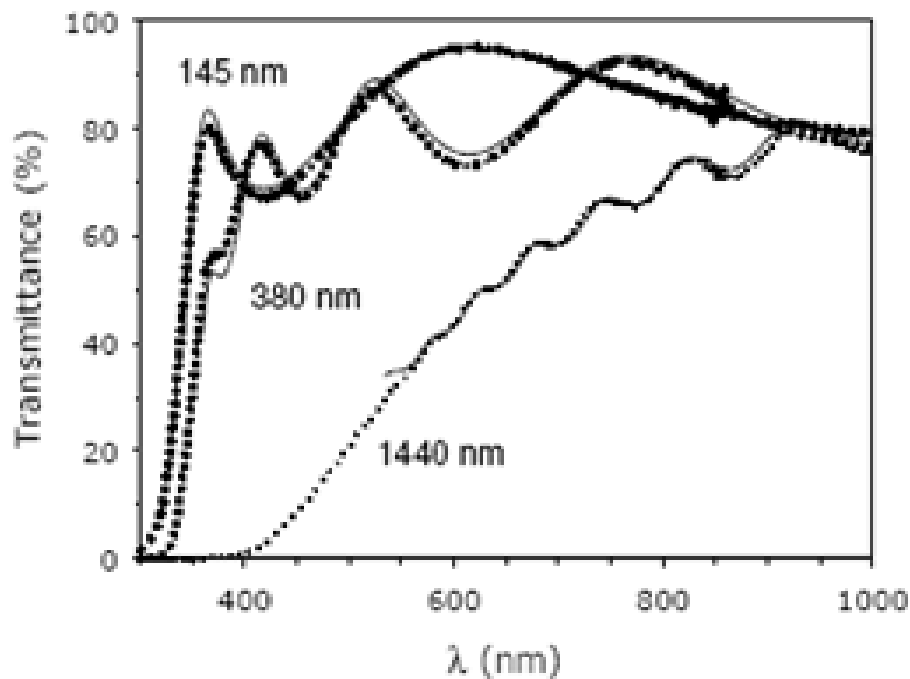


Figure 1.8 : Comparaison entre les spectres de transmittance expérimentales et simulés [2].

1-6-2 Réflexion :

Pour la détermination de la transmittance (T) et de la réflectance (R) des films en utilisant l'équation suivante [2] :

$$T = \frac{(1-R)^2 \times e^{-a(\lambda)d}}{1-R^2 \times e^{-2a(\lambda)d}} \quad (1.10)$$

R : réflectance

α : coefficient d'absorption peut être calculé par la formule :

$$\alpha = -\frac{\ln(T)}{d} \quad (1.11)$$

Ce coefficient est aussi donné par la formule :

$$\alpha = \frac{4\pi K}{\lambda} \quad (1.12)$$

K : coefficient d'extinction.

λ : longueur d'onde.

1-6-3) Indice de réfraction :

Les films minces d'oxyde de titane procèdent des indices de réfraction élevés, varie fortement avec ses caractéristiques microstructurales et augmente linéairement avec la densité des films. La variation de l'indice de réfraction du TiO₂ en fonction de l'épaisseur du film est représentée à la figure 1.7.

L'indice de film d'épaisseur 250 nm augmente légèrement de 2,13 à 2,21 quand la longueur d'onde diminue de 1000 (proche infrarouge) à 500 nm, puis rapidement jusqu'à 2,56 entre 500 et 365 nm.

L'indice de réfraction des films se détermine par la méthode de la double enveloppe. Cette méthode exploite les spectres de transmittance des films déposés sur des supports transparents [7]. Les formules sont les suivantes [2] :

$$n = [N + (N^2 - n_s^2)^{1/2}]^{1/2} \quad (1.13)$$

avec

$$N = 2n_s \times \frac{T_{max} - T_{min}}{T_{max}T_{min}} + \frac{1 + n_s^2}{2} \quad (1.14)$$

Où n_s est l'indice de réfraction du support de verre, T_{max} et T_{min} sont les transmittances maximal et minimal à même longueur d'onde.

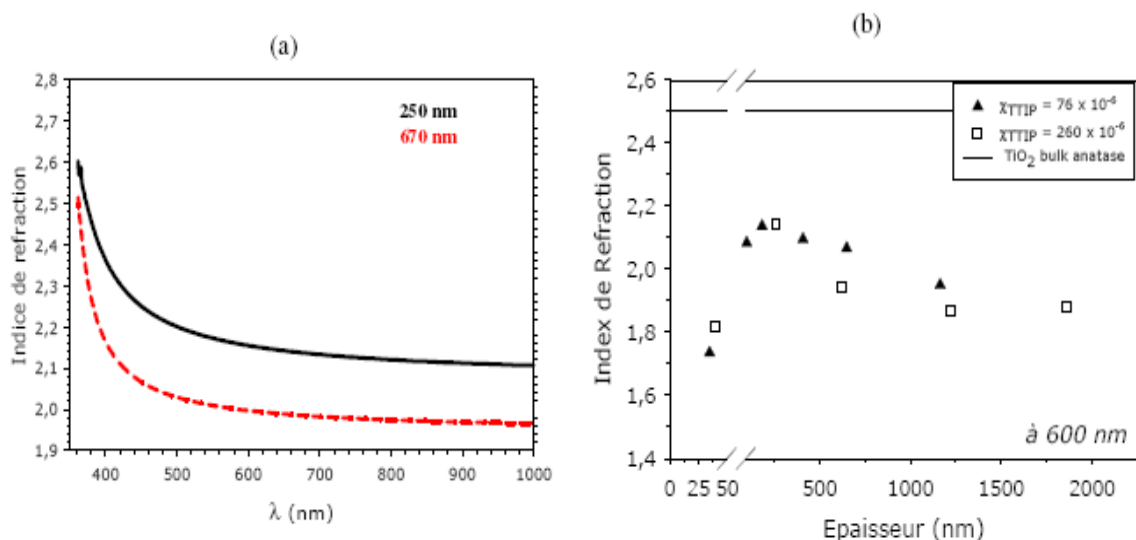


Figure 1.9 : a) : variation de l'indice n avec la longueur d'onde pour deux couches de TiO₂ d'épaisseurs différentes [2].

b) : variation de l'indice n (à 600 nm) en fonction de l'épaisseur de la couche [2].

2) Méthode d'élaborations et caractérisations des couches minces de TiO₂ :

2-1) Les méthodes d'élaborations :

Introduction :

De nombreux travaux portent actuellement sur la croissance et les propriétés d'oxyde de titane à large bande interdite. Leur intégration dans les dispositifs surtout dans le domaine de la micro-électronique. Pour cela plusieurs techniques de dépôt de couches mince de plus en plus sophistiquées sont mise en œuvre pour la fabrication des films conducteurs et transparents d'oxyde de titane telles que :

Le spray pyrolyse

La déposition chimique en phase vapeur CVD

Le sol-gel

L'oxydation thermique

La déposition par pulsation laser PLD

L'évaporation thermique

La pulvérisation cathodique

2-1-1) La technique CVD :

Le procédé **CVD** est une technique utilisée depuis plus d'un siècle dans l'industrie céramique est largement utilisée pour les dépôts car elle est facile à mettre en œuvre.

CVD (chemical vapor deposition) consiste à mettre en contact un ou plusieurs composés à déposer, soit avec la surface à recouvrir, soit avec un gaz au voisinage de cette surface de façon à provoquer directement sur le substrat une réaction chimique donnant au moins un produit solide et stable. Le dépôt est effectué dans des conditions de température et de pression bien définie.

Ce procédé nécessite systématiquement un apport d'énergie pour activer la réaction chimique. C'est la température de substrat qui fournit l'énergie nécessaire qui 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.

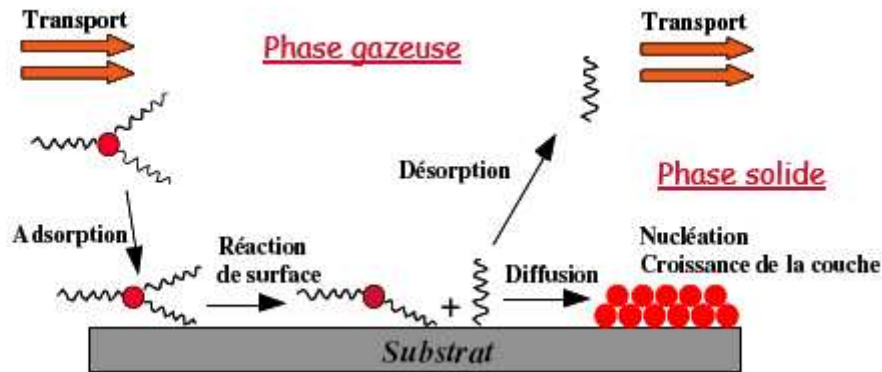


Figure 2.1 : Principales étapes du procédé de dépôt chimique en phase vapeur [2]

2-1-1-1) Description du réacteur CVD :

Le réacteur CVD est divisé en trois parties :

1. Le réacteur, composé d'un tube de quartz de diamètre externe 30 ou 50 mm ($\varnothing 25$ ou $\varnothing 45$ mm respectivement) et de longueur 70 mm (35 mm dans la zone de chauffage), est placé dans un four à résistance cylindrique et horizontal. Le contrôle de la température de dépôt se fait à l'aide d'un thermocouple en contact simple avec le porte échantillon. Le profil thermique selon l'axe du réacteur a été mesuré pour des températures de consigne entre 300 et 500°C, pour des pressions de travail comprises entre 1 et 20 Torr et des débits gazeux entre 0 (vide) et 595 sccm, afin de déterminer le domaine isotherme du four [2].

2. Le système de contrôle de la pression et d'évacuation des gaz. La pression est réglée par une vanne papillon asservie. Les gaz sont évacués de l'enceinte réactionnelle à l'aide d'une pompe primaire (à palettes) munie de deux filtres à particules.

Le réacteur est présenté selon le schéma suivant :

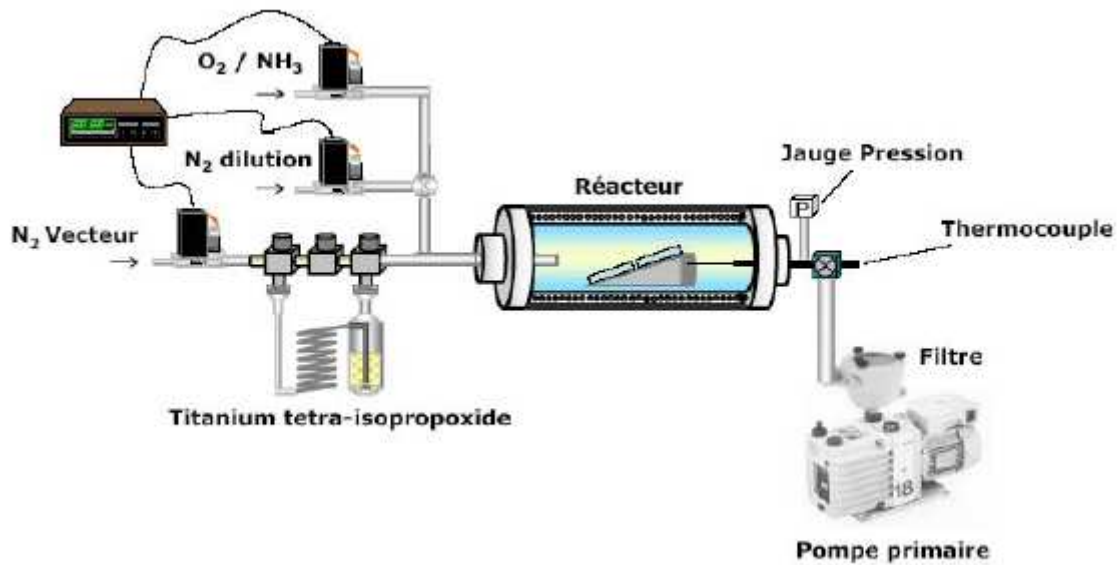
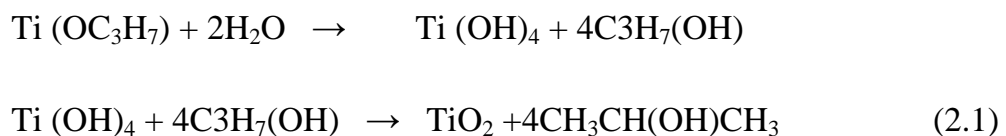


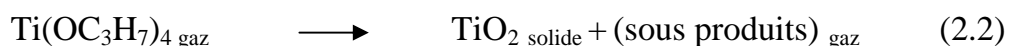
Figure 2.2: Schéma de l'appareillage LPCVD utilisé [2].

3. l'alimentation du réacteur en gaz précurseur et en gaz réactif. Le précurseur utilisé est tétra-Iso-propoxyde de titane (TTIP), sa formule chimique est : $Ti(OC_3H_7)_4$. Il est introduit dans le saturateur sous argon en boîte à gants. Le saturateur est thermostaté par un bain d'eau dont la température, maintenue constante, fixe la pression de vapeur du TTIP. Les vapeurs du précurseur sont entraînées vers le réacteur par barbotage d'un flux d'azote sec dans le saturateur. La dilution de la phase vapeur est assurée par un apport supplémentaire d'azote à l'entrée du four. Deux gaz réactifs ont été utilisés : de l'oxygène et de l'ammoniac. Les débits du gaz transporteur (N₂), du gaz réactif (O₂) et du gaz dopant (ammoniac) sont régulés par des débitmètres. Les conduites d'amenée des gaz vers le réacteur sont chauffés par des cordons chauffants à des températures d'environ 20 °C supérieures à celle de la vaporisation du précurseur afin d'éviter toute recondensation des vapeurs sur les parois.

Dans l'équation 2.1, une môle de TTIP réagit avec deux môles de vapeur d'eau pour former une môle de TiO₂ et 4 môles de sous-produit [15] :



Donc on peut écrire [18] :



2-1-1-2) Choix du précurseur :

Le précurseur moléculaire utilisé dans la CVD est le tétra-iso-propoxyde de titane (TTIP). Ce précurseur a été retenu car il est stable et peu onéreux. Il ne nécessite pas de source supplémentaire d'oxygène pour la formation de l'oxyde de titane stœchiométrique.

Pour former les dépôts TiO_2 , il est nécessaire de déterminer le diamètre moyen de la molécule de TTIP.

Le diamètre de la molécule de TTIP est de l'ordre de 10 Å [2]. Pour le calculer on considère la molécule de TTIP comme une sphère dont le centre se situe sur l'atome de Ti.

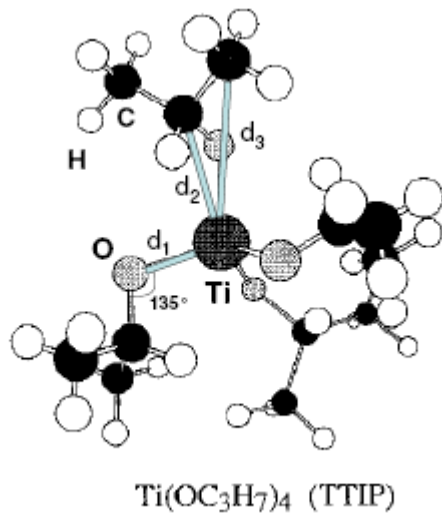


Figure 2.3 : Molécule de tétra-iso-propoxyde de titane [7]

2-1-1-2-1) Les propriétés physiques du TTIP :

a) Pyrolyse de TTIP :

TTIP se pyrolyse facilement à partir de 220°C. L'utilisation des précurseurs métal-organiques peut provoquer une contamination importante des dépôts en carbone. Pour réduire la contamination en utilisant une source d'oxygène et une température (600°C).

b) Vaporisation :

La température elle est obéit à l'équation suivante [15] :

$$\log P (\text{Torr}) = 9.465 - \frac{3222}{T(\text{K})} \quad (2.3)$$

Cette équation a été établie à partir de mesures effectuées entre 40 °C et 227 °C [15].

2-1-1-3) Les avantages et les inconvénients de la CVD :

a) Les avantages :

Cette technique présente plusieurs avantages parmi les quels on peut citer principalement :

- Technique facile à mettre en œuvre.
- Grande vitesse de dépôt, contrôle de la stœchiométrie, de la morphologie et de la structure cristalline des dépôts.
- Le couvremnt uniforme de supports de grandes dimensions, de formes complexes ou creuses.
- Alimentation en continu sans interruption du vide dans l'enceinte de réaction.

b) Les inconvénients :

Quelques inconvénients liés à cette méthode doivent être pris en considération comme :

- La diffusion d'impuretés provenant du substrat chauffé.
- Le rejet de gaz toxiques explosifs et corrosifs.
- La défloration du substrat lors du dépôt à haute température.
- Prix élevé de certains précurseurs de pureté satisfaisante.

2-1-2) La technique sol-gel :

Le procédé sol-gel est sans doute l'une des méthodes les plus simples à mettre en œuvre pour l'élaboration des films minces et aussi l'une des méthodes les plus performantes en terme de qualité de couches et de son coût de revient. Elle ne nécessite pas d'équipement lourd est spécifique. Généralement la technique utilise « dip-coating » appelée aussi « méthode de trempage-retrait ». Cette méthode est utilisée pour déposer les couches d'oxyde de titane sur des substrats de verre ou sur les substrats d'ITO (Indium tin oxide) leurs indices de réfraction égale à 1.517 et une épaisseur de 20 Å [5].

Cette technique consiste à :

- Immerger un substrat lavé dans une solution est obtenue à partir d'un mélange d'une mole de butanol (C_4H_9OH) comme dissolvant et quatre moles d'acide acétique ($C_2H_4O_2$), suivie de l'ajout d'une mole d'eau distillée puis d'une mole de tétrabutyl-orthotitanate (C_4H_9O)₄Ti.

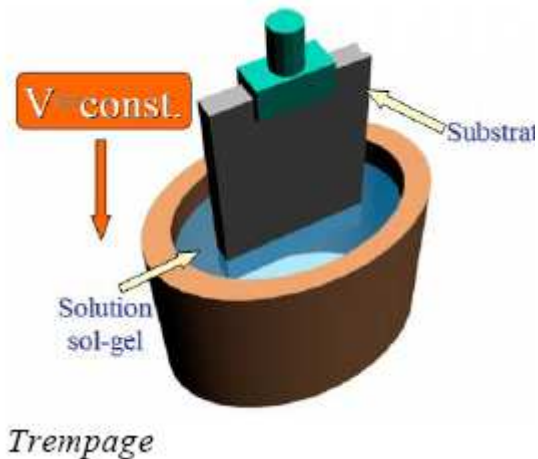


Figure 2.4 : Le substrat est immergé dans la solution à une vitesse constante.

- Retirer le substrat dans des conditions très contrôlés et stables (vitesse ~ 6.25 cm/s) pour obtenir un film d'épaisseur régulière.

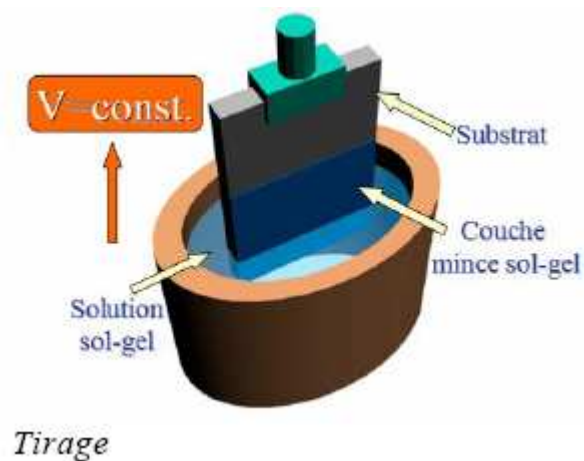


Figure 2.5 : Le substrat est remonté de la solution à une vitesse constante.

Lors de la remontée, le liquide s'épale sur le substrat. A la fin du procédé le substrat est recouvert d'un film uniforme et très poreux.

Les couches déposées par la technique sol-gel proviennent de solutions contenant les composants désirés (métal-alcoxyde) et un solvant organique. Après la polymérisation de la solution sous forme de gel, l'échantillon est séché pour éliminer les composés organiques. Cette procédure permet d'obtenir un oxyde inorganique. Généralement le

séchage est à la lumière d'une lampe de puissance de 500 W pendant 30 minutes à une distance 40 cm (température ~ 100 °C), la structure du film est amorphe ou partiellement cristallisée. Un recuit est nécessaire pour obtenir la phase finale (300 à 500 °C pendant 2h) [5].

Avec cette méthode, on peut déposer des couches de 1000 Å à 5000 Å [5]. Des couches plus épaisses peuvent être réalisées avec des opérations multiples.

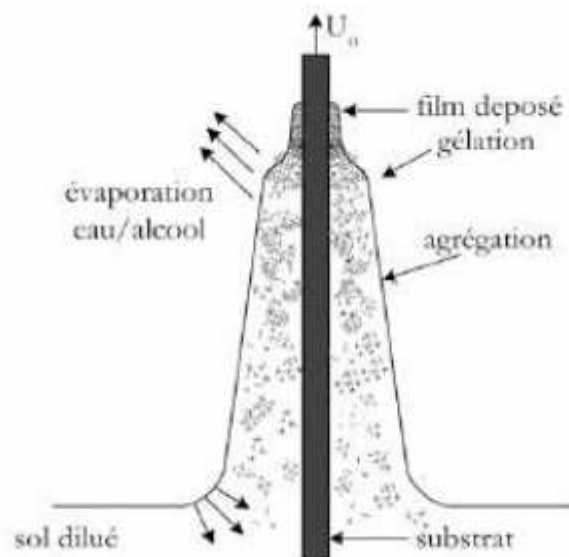


Figure 2.6 : Formation d'un film mince par sol gel [5]

Les films obtenus par voie sol-gel présentent une grande homogénéité de composition. Cette technique offre la possibilité d'introduire des dopants (oxyde de terre rares) et permet de dépôt de films de composition et d'épaisseur différents sur des substrats de nature diverse de taille et de géométrie complexe. Elle ne permet pas de faire des dépôts des couches après des trempages multiples.

Le procédé sol-gel a permis l'obtention des couches de haute qualité optique. L'épaisseur de leurs couches est ~ 80 nm.

La figure suivante montre les différentes étapes de préparation des couches d'oxyde de titane par la méthode sol-gel.

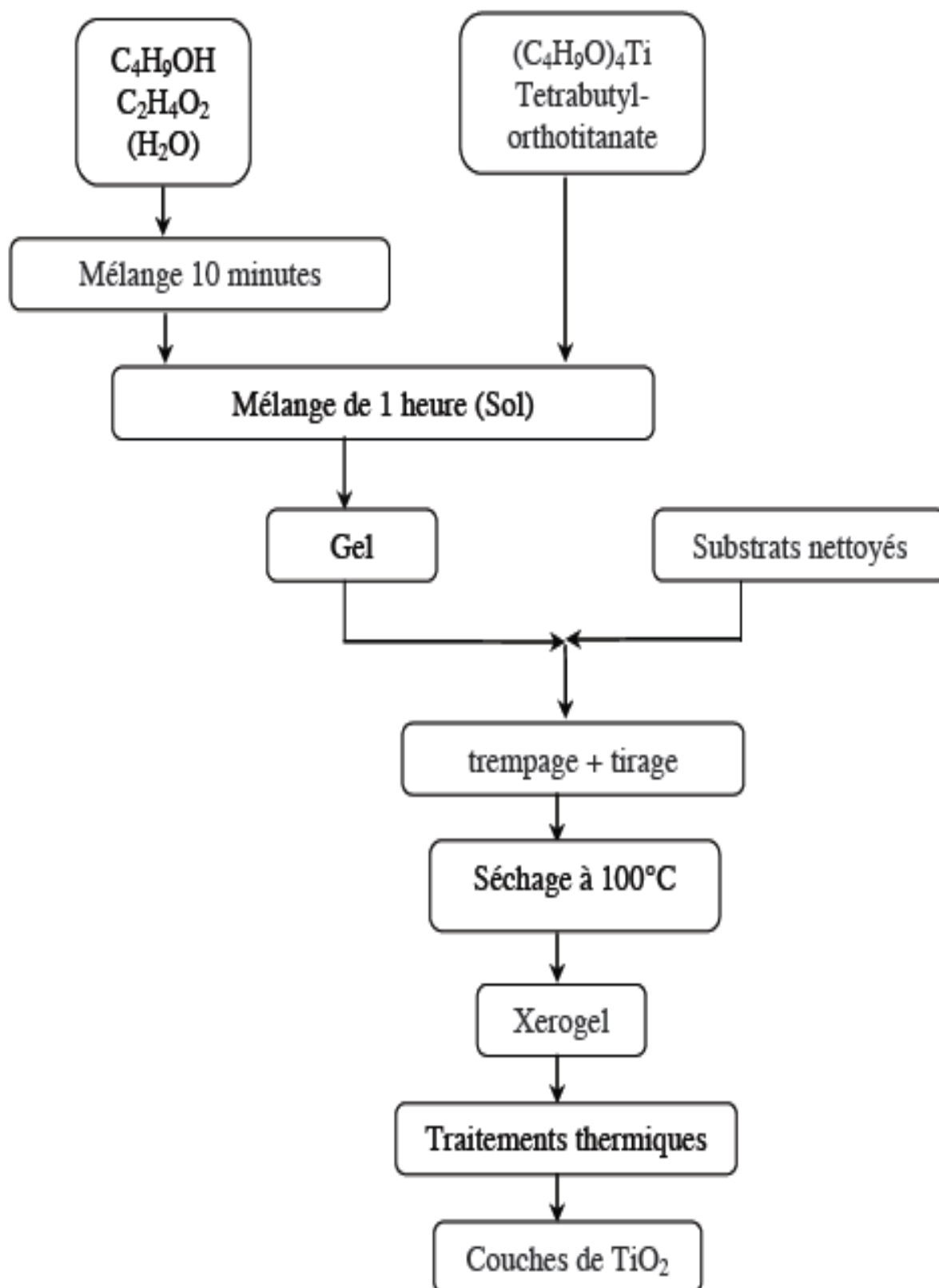


Figure 2.7 : Protocole d'élaboration des couches minces de TiO₂ par la technique sol gel [5].

2-2) Techniques de caractérisation des films de TiO₂ :

Les techniques de caractérisation ont permis d'avoir accès aux caractéristiques morphologiques, cristallines, chimiques, optiques, électriques, thermiques des couches minces du TiO₂. Les films minces utilisés pour la caractérisation sont élaborés par CVD et Sol-Gel. Les techniques de caractérisations sont divisées en plusieurs catégories :

- *Propriétés morphologiques :*

La microscopie électronique à balayage est l'appareil qui nous permet la morphologie de la surface des matériaux.

- *Propriétés électroniques :*

La méthode des quatre pointes utilisée pour la mesure de la conductivité.

- *Propriétés optiques :*

Pour mesurer l'indice de réfraction ont utilise la méthode d'ellipsométrie.

2-2-1) Microscope Électronique à Balayage (MEB) :

Définitions morphologiques :

Les grains sont des accumulations de cristallites nous les observons par MEB sur la surface des dépôts. L'évolution morphologique des films en fonction des conditions expérimentales introduit deux paramètres concernant la taille de ces grains.

- Taille de Grains en Surface (TGS) : La taille moyenne mesurée par observation de la surface des couches minces, à l'aide d'un microscope électronique.
- Largeur Moyenne des Colonnes (LMC) : donne la moyenne entre les largeurs mesurées aux extrémités des colonnes. La LMC est déduite de l'observation au MEB de coupes transverses des films analysés.

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy) est une technique de microscopie électronique basée sur le principe des interactions électrons-matière, permet de visualiser la morphologie de la surface des

couches minces et de déterminer la taille des grains et capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon.

2-2-1-1) Principe de la microscopie électronique à balayage :

Le principe du balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon. Les microscopes électroniques à balayage utilisent un faisceau très fin d'électrons qui balaie point par point la surface de l'échantillon. Sous l'impact du faisceau d'électrons accélérés, des électrons rétrodiffusés et des électrons secondaires émis par l'échantillon (figure 2.8) sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec le balayage sur l'échantillon.

La figure 2.8 présente les différentes particules qui résultent de l'impact d'un faisceau électronique sur la surface solide.

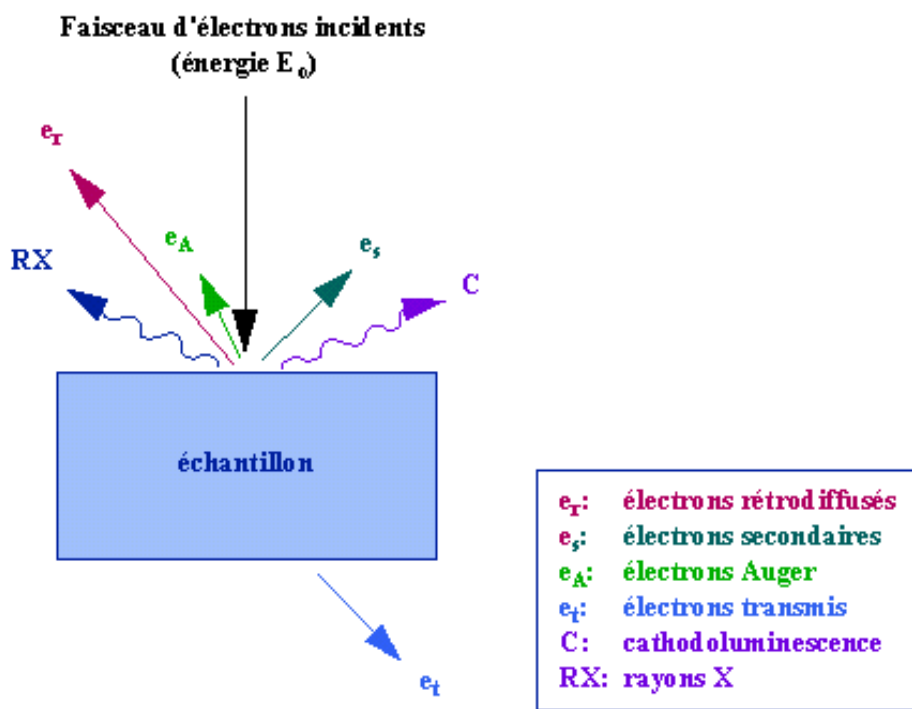


Figure 2.8 : différentes particules qui résultent de l'impact d'un faisceau électrique sur une surface solide [19].

2-2-1-2) Constitution du microscope électronique à balayage :

- Un canon à électrons qui comprend un système anode-cathode d'émission et d'accélération des électrons incidents ainsi qu'une lentilles objectives de focalisation.

- Un système de balayage du faisceau.
- Un porte-objet.
- Un scintillateur permettant de détecter les électrons secondaires.

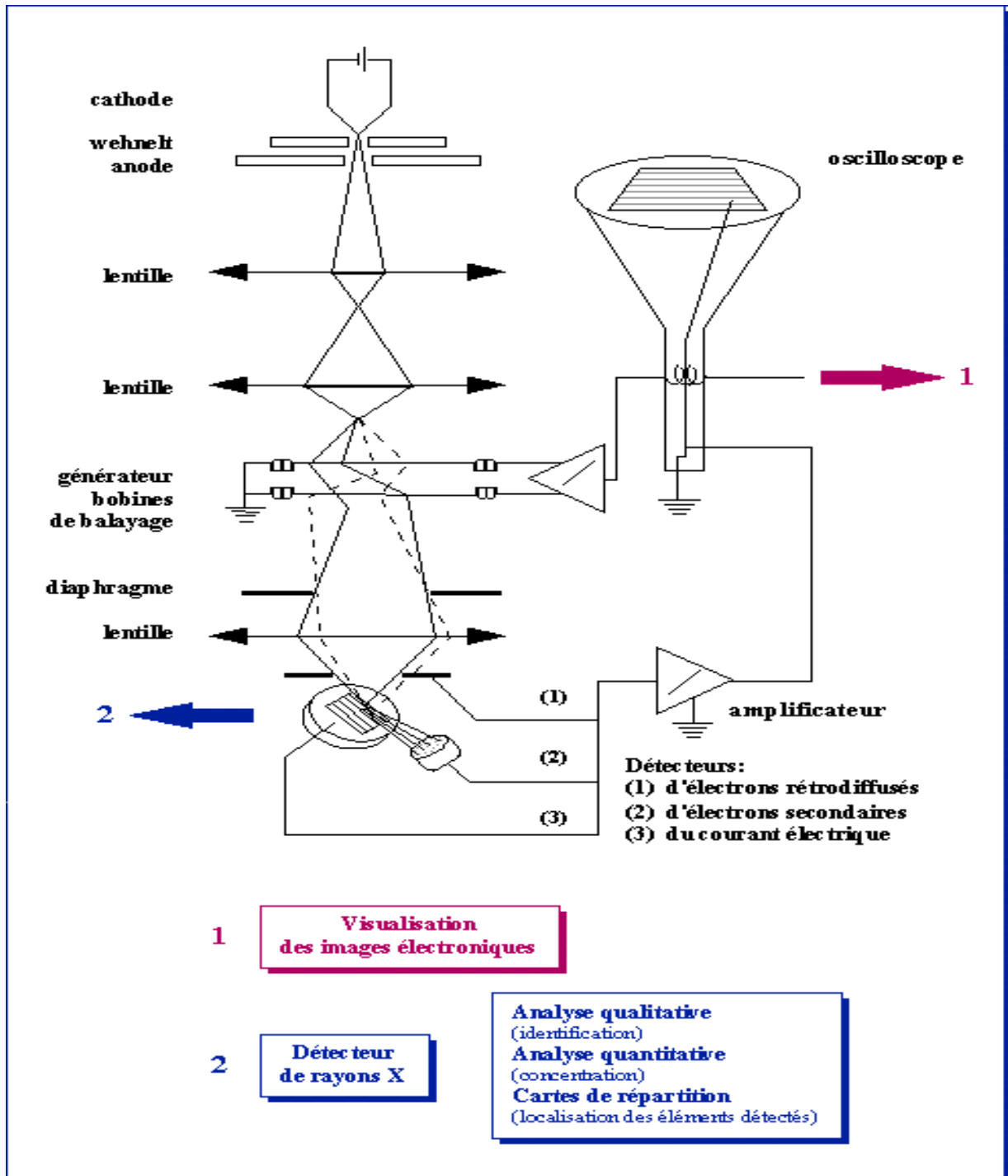


Figure 2.9 : Schéma d'un microscope électronique à balayage équipé d'un système de microanalyse de rayons X [19].

2-2-1-3) Caractérisation des films TiO₂ par MEB:

La caractérisation morphologique et microstructurale des couches minces de TiO₂ a été réalisée par microscopie électronique à balayage, à l'aide d'un appareil LEO-435VP. Les paramètres de travail sont présentés au Tableau 2.1 L'épaisseur et les largeurs des grains des films de TiO₂ ont été mesurées sur des échantillons préparés en section transversale. L'estimation du diamètre des grains a été réalisée par observation de la surface des films.

Les paramètres de travail du microscope électronique en balayage (MEB) - LEO-435VP	
Tension d'accélération (KV)	5 – 15
Courant de sonde (pA)	99 – 100
Distance de travail (mm)	11 – 19
Métallisation	Ag
Résolution	4.0 nm (Mode High Vacuum)
Agrandissement	× 15 to × 300 000
Filament	Tungstène

Tableau 2.1 Paramètres de travail du microscope électronique en balayage (MEB) - LEO-435VP [2]

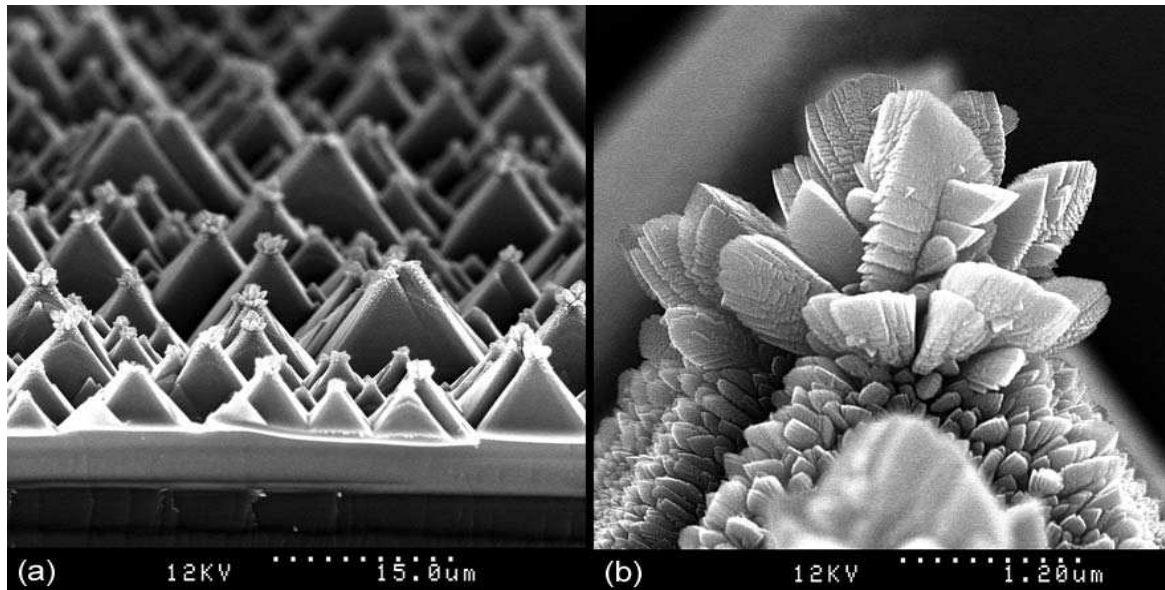


Figure 2.10 : Des images obtenues par MEB pour des films TiO_2 déposés par CVD avec Vapeur TTPT horizontale sur le silicium à 450°C [15].

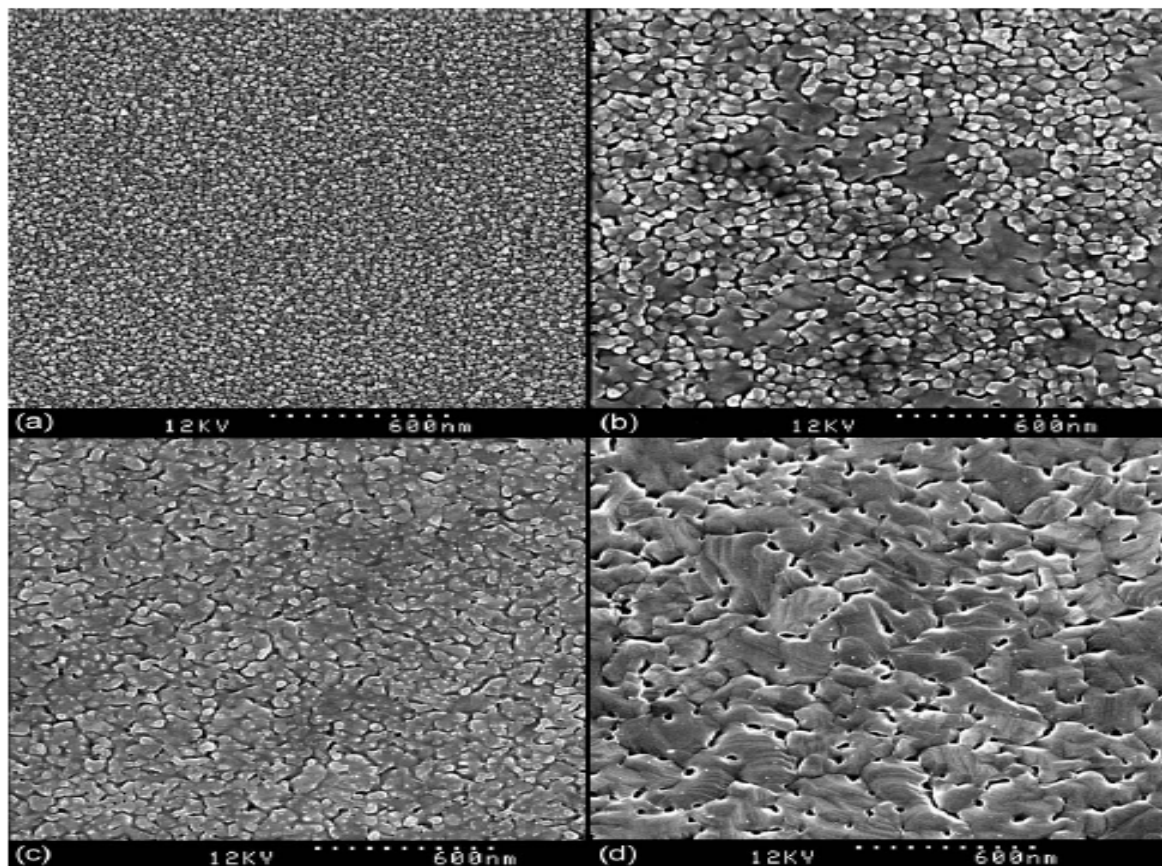


Figure 2.11 : Images MEB des films de TiO_2 déposés par CVD à 450°C (a), recuit à 800°C pendant 1h (b), recuit à 950°C pendant 6h (c), recuit à 1000°C pendant 22h (d) [15].

2-2-2) L'ellipsométrie :

Elle est utilisée dans l'industrie des semi-conducteurs pour mesurer l'épaisseur (d), l'indice de réfraction (n) et l'indice d'extinction (k) des films minces. L'ellipsométrie est un outil très puissant pour déterminer des constantes optiques d'un film mince. Elle est aussi utilisée pour mesurer le changement de l'état de polarisation de la lumière qui est réfléctée par la surface de l'échantillon à analyser. La caractérisation d'un échantillon TiO_2 sur un substrat de silicium avec l'ellipsométrie a besoin d'utiliser une longueur d'ondes (350 – 1150 nm).

Le diagramme de la Figure 2.12 montre un schéma d'un ellipsomètre simple.

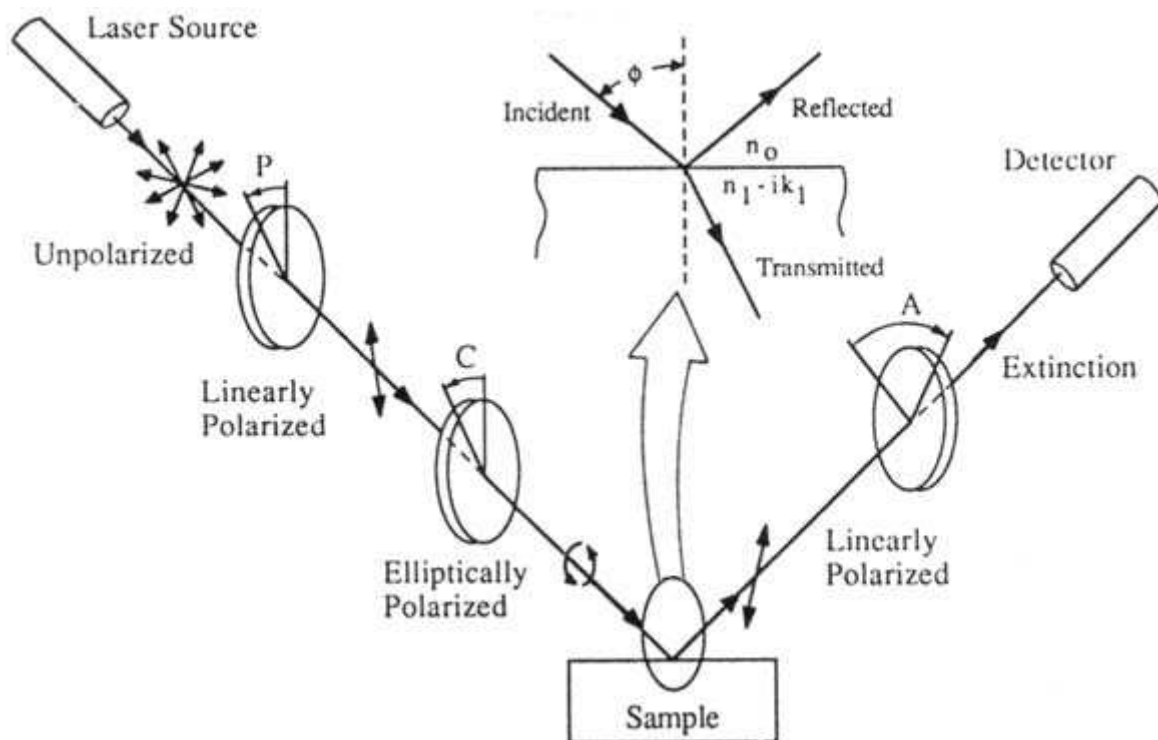


Figure 2.12 : Le schéma d'un ellipsomètre [15]

Un rayon de lumière non polarisée de la source devient polarisé rectilignement après le passage par le polariseur (P). Le compensateur (C) change la lumière polarisée linéairement en une lumière polarisée elliptiquement. Après réflexion sur l'échantillon la polarisation du faisceau devient linéaire entre l'analyseur (A) pour la caractériser. L'analyse d'ellipsométrie se fait avec l'introduction du rapport ρ des coefficients de réflexions r_p et r_s .

Le rapport ρ est donné par l'équation de base d'ellipsométrie [15] :

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \left| \frac{r_p}{r_s} \right| e^{j(\sigma_{r_s} - \sigma_{r_p})} = \tan(\psi) e^{j\Delta} \quad (2.4)$$

r_p Coefficient de réflexion pour la partie du champ électrique parallèle au plan d'incidence.

r_s Coefficient de réflexion pour la partie du champ électrique perpendiculaire au plan d'incidence.

$\tan \psi$ représente le rapport des modules des coefficients de réflexion.

Δ est la différence de phase entre r_p et r_s introduite par la réflexion.

Ψ et Δ sont les deux paramètres ellipsométriques pour trouver les valeurs de d , n et k .

L'application de l'ellipsométrie sur des films minces transparents amène à poser l'indice d'extinction $k=0$.

L'indice de réfraction est alors exprimé par la relation [20] :

$$n = \sin \varnothing \sqrt{1 + \left[\frac{1-\rho}{1+\rho} \right]^2 \tan^2 \varnothing} \quad (2.5)$$

Où \varnothing représente l'angle d'incidence du faisceau lumineux sur l'échantillon

L'épaisseur de la couche analysée est donnée par la relation [20] :

$$d = \frac{\lambda}{2} (n^2 - \sin^2 \varnothing)^{-\frac{1}{2}} \quad (2.6)$$

2-2-3) Technique de mesure de la résistivité et de la résistance carrée par la méthode des quatre points.

La méthode des quatre points consiste à appliquer quatre points métalliques fines équidistances sur l'échantillon. Elles peuvent être alignées ou disposées en carré figure 2.13.

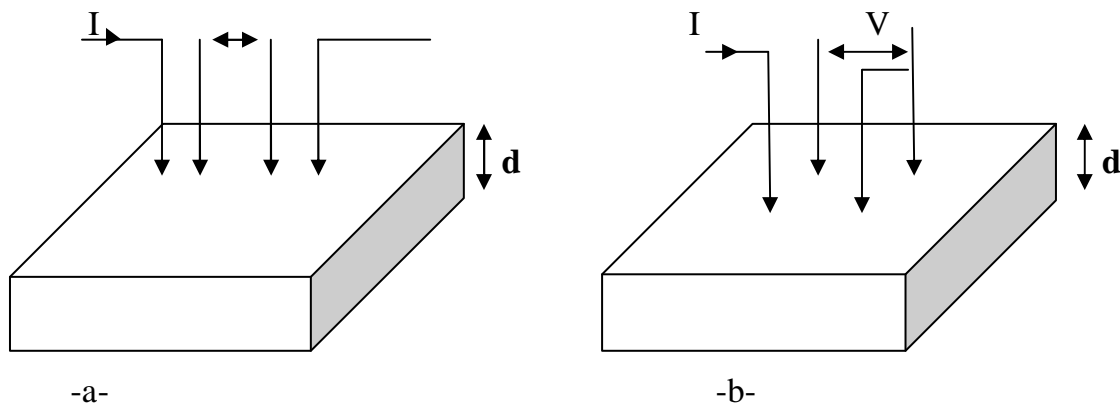


Figure 2.13 : Schéma de principe de la méthode des quatre points.

- a- pointes déposées en ligne.
- b- pointes déposées en carré.

Le courant est amené par deux pointes parmi quatre :

- Dans le cas des pointes alignées il s'agit de deux pointes externes.
- Dans le cas des pointes en carré il s'agit de deux pointes alignées.

Les deux autres pointes servent de prise de potentiel

Dans les deux cas la valeur de la résistivité est liée à la mesure du rapport $|\frac{\Delta V}{I}|$.

La résistance carrée est reliée à la résistivité par la relation :

$$R_{\square} = \frac{\rho}{d} \quad (2.7)$$

ρ : résistivité du film.

d : épaisseur du film.

a) Cas des pointes alignées

La différence de tension est donnée en fonction de la valeur du courant injecté par la relation suivante

$$\Delta v = \frac{\rho I}{2\pi d} \ln 2 \quad (2.8)$$

La résistivité est alors donnée comme suit

$$\rho = \frac{|\Delta V|}{I} \frac{2\pi d}{\ln 2} \quad (2.9)$$

$$\rho = 4.53 d \frac{\Delta V}{I} \quad (2.10)$$

De cette relation on peut tirer la valeur de la résistance carrée :

$$R_{\square} = 4.53 \left| \frac{\Delta V}{I} \right| \quad (2.11)$$

b) Cas des pointes en carrés :

La valeur de la différence du potentiel est donnée par la formule :

$$\Delta V = \frac{\rho l}{2\pi d} \quad (2.12)$$

Donc l'expression de la résistivité sera comme suit

$$\rho = 9.06 d \frac{|\Delta V|}{I} \quad (2.13)$$

2-2-3) Influence de la température sur les films de TiO₂ :

La température, pression, fraction molaire du précurseur et durée d'élaboration influencent sur les caractéristiques microstructurales des couches minces des dépôts de TiO₂ sur support de verre ou de silicium.

2-2-3-1) Effet de la température :

La température de dépôt influence sur la morphologie, la cristallinité, l'indice de réfraction et la conductivité. La formation des films de TiO₂ par CVD commence aux environs de 220°C [2]. L'ajout d'un gaz réactif, comme la vapeur d'eau permet d'abaisser la température d'obtention des films (200°C) [2]. Les films obtenus à basse température sont amorphes et denses. Après avoir caractérisé une série d'échantillons d'épaisseurs identiques (600 nm environ), les couches de TiO₂ préparées à basses températures (300–350°C), présentent une morphologie compacte [2]. Au-delà d'une certaine épaisseur (40 µm environ) la croissance devient conique. Cette microstructure particulière résulte également de la concentration élevée en précurseur qu'il faut utiliser pour d'obtenir des épaisseurs importantes en un temps de dépôt raisonnable à basse température.

A plus haute température (400–600°C), un mode de croissance purement colonnaire s'établit, avec une bonne uniformité d'épaisseur. A 400°C, les colonnes ont une extrémité pointue et sont constituées de nano cristallites. La largeur moyenne des colonnes (LMC) est très faible, de l'ordre de 100 nm [2].

2-2-3-2) Influence de la température sur la morphologie des dépôts élaborés sous 20 torr :

Les films de TiO₂ ont été élaborés par le procédé MOCVD entre 300 et 600°C. L'influence de la température sur la morphologie a été étudiée sur des échantillons de même épaisseur.

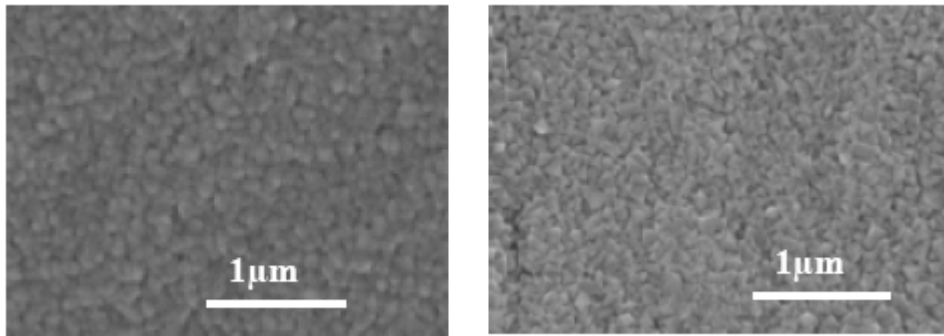


Figure 2.14 : Images MEB de la surface de dépôts d'épaisseur 400 nm, obtenus à 20 torr, avec $\chi_{\text{TTIP}} = 76 \times 10^{-6}$ à 350°C (à gauche) et 500°C (à droite) [18].

Les films préparés à une température (350°C) [18], avec une fraction molaire $\chi_{\text{TTIP}} = 76 \times 10^{-6}$, et dont l'épaisseur ne dépasse pas 1 μm, présentent une morphologie très compacte (Figure 2.14), formée d'une agglomération des petits grains [18].

L'influence de la température sur la morphologie apparaît lorsque les films minces sont fabriquées avec une fraction molaire plus élevée ($\chi_{\text{TTIP}} = 260 \times 10^{-6}$). La Figure 2.15 présente quatre échantillons d'épaisseur comparable (1000-1500 nm) préparés à des températures différentes. L'augmentation de la température favorise le mode de croissance colonnaire. Les colonnes ont une extrémité pointue (Figure 2.15.c, d) [18].

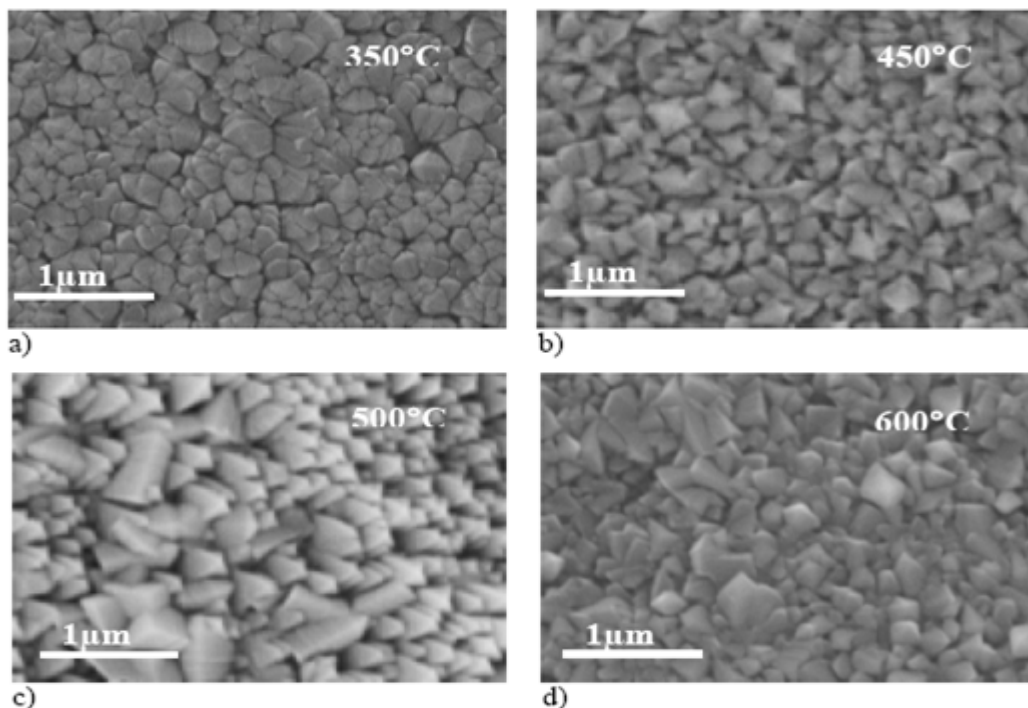


Figure 2.15. Images MEB de la surface de dépôts obtenus à P = 20 torr, avec $\chi_{\text{TTIP}} = 260 \times 10^{-6}$, à : a) 350°C,
 b) 450°C,
 c) 500°C,
 d) 600°C.

L'apparition du rutile à partir de 400°C. Le MEB permet d'obtenir des clichés qui ont des colonnes plus larges et plus claires que celles d'anatase. Sur les clichés de la Figure 2.15, la présence des grains plus clairs augmente avec la température de dépôt.

La Figure 2.16 montre la morphologie en section transverse pour les deux type de croissance : morphologie compacte d'un dépôt préparé à basse température avec une fraction molaire forte (Figure 2.16.a) ; morphologie colonnaire de deux dépôts préparés avec la même fraction molaire que précédemment mais à plus haute température (Figures 2.16.b1 et b2). Les deux structures colonnaires diffèrent par le temps de dépôt, donc par la largeur des colonnes et leur espacement. Il est important de remarquer que l'architecture en colonnes donne au film déposé un caractère poreux.

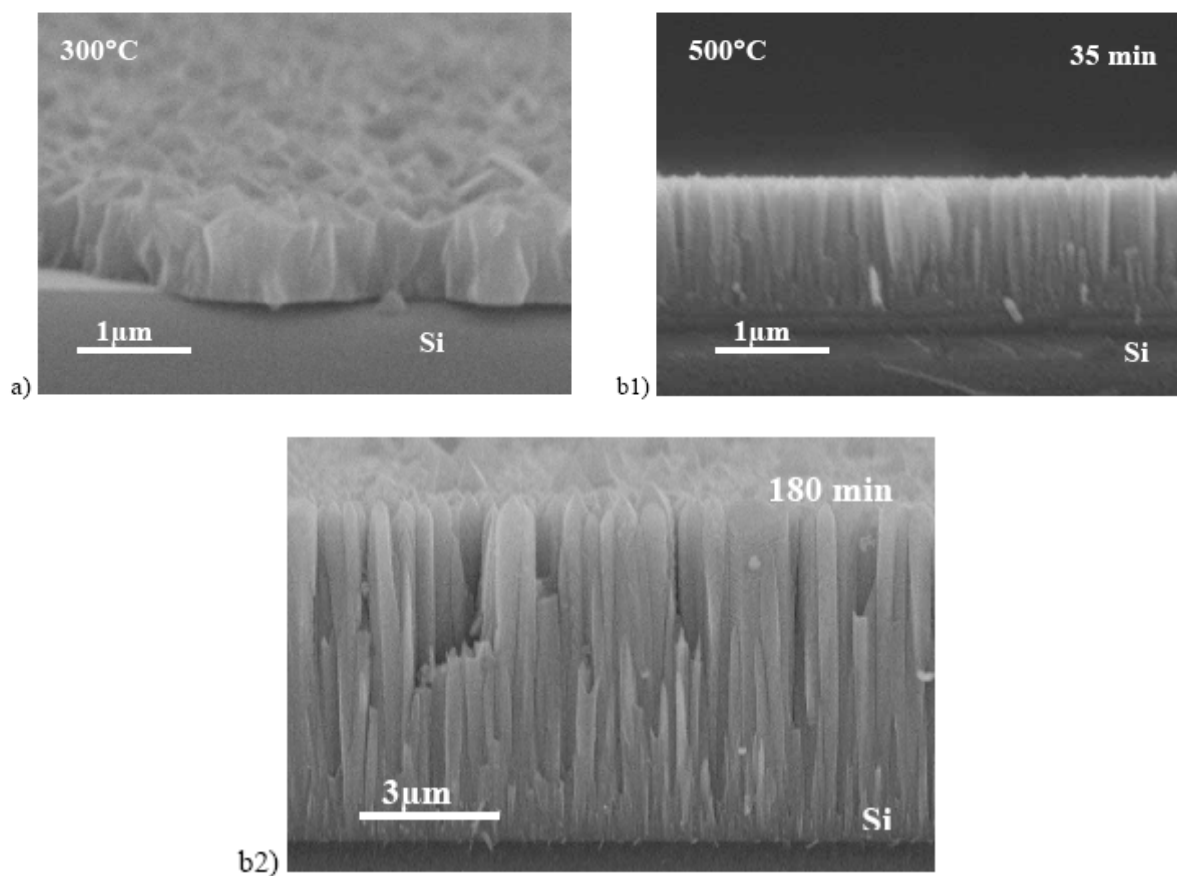


Figure 2.16. Images MEB de coupes transverses de dépôts sur silicium à $P = 20$ torr, avec $\chi_{\text{TTIP}} = 1035 \times 10^{-6}$:

- influence de la température : a) 300 °C ; b1) 500 °C
- influence de temps de dépôt : b1) 35 minutes ; b2) 180 minutes

La surface des films d'épaisseur supérieure à $\sim 1,5 \mu\text{m}$ obtenus avec une fraction molaire faible est toujours couverte de grosse masse cristalline (Figure 2.17).

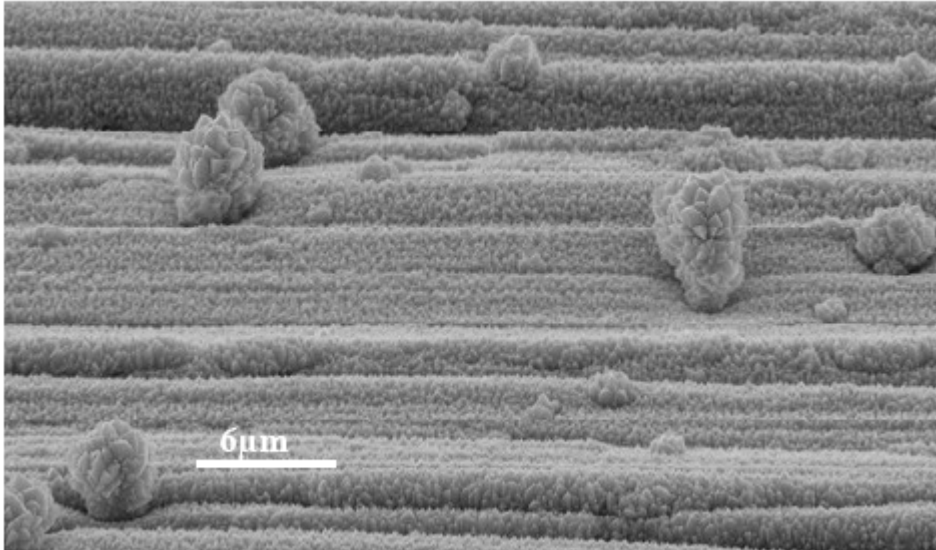


Figure 2.17. Morphologie de surface (cliché MEB) d'un film de TiO_2 (1600 nm) élaboré à 400°C , 20 torr, avec $\chi_{\text{TTIP}} = 76 \times 10^{-6}$ [18].

2-2-3-3) Influence de la température sur la morphologie des dépôts élaborés sous 1 torr :

Sous 1 torr, la croissance colonnaire est obtenue pour des fractions molaires inférieures à 3000×10^{-6} ; pour les fractions molaires supérieures à 3000×10^{-6} , les films sont de plus en plus compacts.

La Figure 2.18 présente les morphologies de dépôts élaborés en faisant varier la température et la fraction molaire. La durée d'élaboration des films est de 3 heures. Ce diagramme met en évidence l'influence de la température et de la quantité de précurseur.

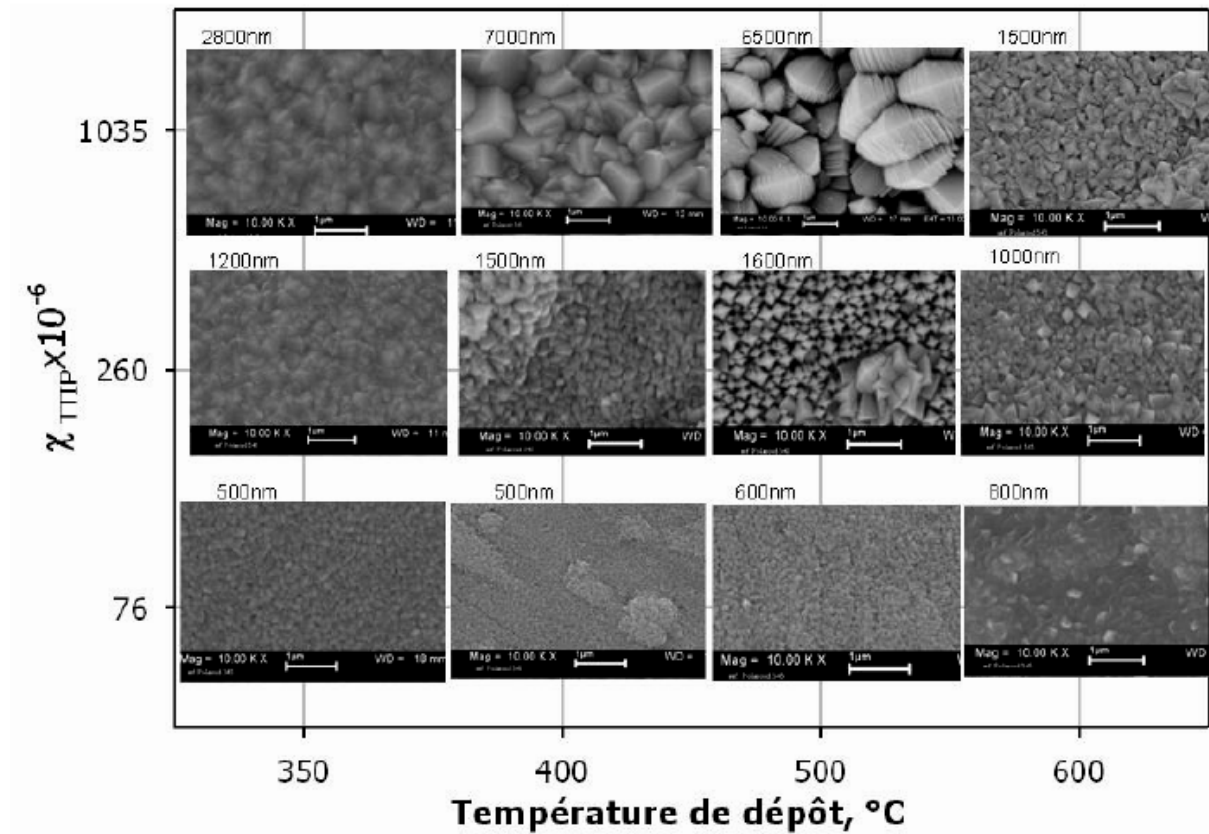


Figure 2.18. Evolution de la morphologie des couches minces en fonction de la température et de la fraction molaire χ_{TTIP} . La durée d'élaboration des films a été de 3 heures, sauf pour les films élaborés à 600°C. Pour chaque cliché, l'échelle donnée correspond à 1 μm [18].

3) Les applications d'oxyde de titane :

L'oxyde de titane présente de nombreuses applications dans le domaine d'électronique et optique. Il est utilisé comme couche antireflet à la surface des cellules solaires à conversion photovoltaïque, comme capteur de gaz et comme guide d'onde.

3-1) généralités sur les cellules solaires :

Introduction :

Les problèmes liés à la satisfaction des besoins énergétiques à travers le monde comme les prix élevés d'énergies fossiles, la limitation des réserves mondiales et les inconvénients présentés par l'énergie des centrales impliquent un développement de plus en plus accru des énergies renouvelables et de l'énergie solaire en particulier à l'aide des cellules solaires photovoltaïques qui sont des composants électroniques à base de semi-conducteurs capables de convertir directement la lumière en électricité. Cette conversion appelée effet photovoltaïque, a été découverte par le physicien français E. Becquerel en 1839 à l'aide d'électrolyte et deux électrodes métalliques, mais il faudra attendre près d'un siècle pour que les scientifiques approfondissent et exploitent ce phénomène de la physique.

Aujourd'hui, les chercheurs dans le domaine de la microélectronique ont réussi à élaborer des cellules solaires résultant d'une simplicité de fabrication qui est un facteur important à la réduction du prix de l'électricité solaire.

Ces cellules sont des hétérostructures basées sur des matériaux transparents minces en contact avec des semi-conducteurs de base.

3-1-1) Effet photovoltaïque :

L'effet photovoltaïque est un phénomène physique qui permet la transformation de l'énergie solaire en énergie électrique. Il est assuré par un dispositif appelé cellules solaires aux bornes de laquelle on récupère une force électromotrice (f.é.m.) après l'avoir exposé au rayonnement solaire.

3-1-2) Définition de la cellule solaire :

Une cellule solaire photovoltaïque est un dispositif électronique à base de semi-conducteur (jonction PN ou hétérojonction) qui permet la transformation directe du rayonnement solaire en électricité.

Elle se présente sous la forme de deux fines plaques en contact étroit.

3-1-3) Fabrication de la cellule solaire :

Le silicium est actuellement le matériau le plus utilisé pour fabriquer les cellules photovoltaïques disponibles au un niveau industriel.

Deux types de cellules solaires sont réalisés :

– Le premier type consiste à réaliser les cellules en couche mince généralement amorphes ou polycristalline déposée sur un substrat (verre ou une feuille métallique). L'intérêt de ces couches réside dans leur stabilité et dans la possibilité de réaliser des cellules de grandes surfaces (0,5 m²) sensible d'une part et d'autre part, et présente un faible coût de réalisation d'une autre part. Les matériaux les plus utilisés sont des semi-conducteurs.

– Le second type est basé sur la réalisation des cellules solaires avec un matériau monocristallin de haute qualité afin d'améliorer son rendement. Cette approche est dominée par les cellules à base de silicium.

Les cellules solaires conventionnelles sont fabriquées à partir d'une plaquette de Silicium (généralement monocristallin) de 100 mm de diamètre avec une épaisseur de l'ordre de 250 μm .

Elles sont dopées au bore (B) (Dopage P) lors d'un tirage du lingot avec une résistivité faible de 0,1 $\Omega\cdot\text{cm}$, puis à la fabrication une épaisseur de l'ordre de 0,25 μm en surface dopée au phosphore (dopage N) pour réaliser la jonction PN.

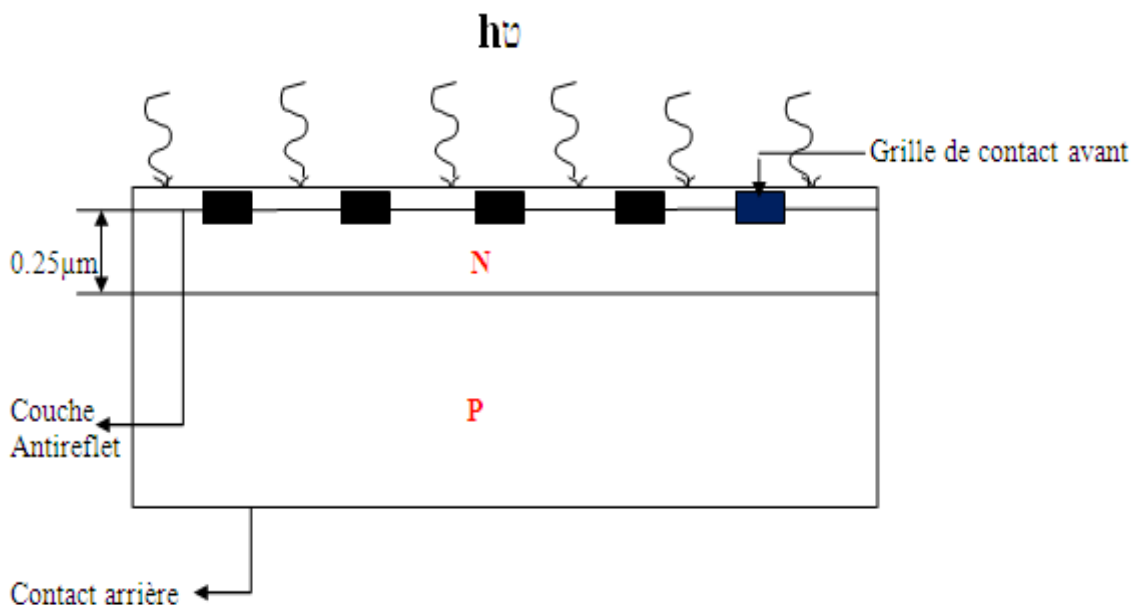


Figure 3.1 : Les différentes étapes de fabrications.

Certaines plaquettes ont subi des décapages superficiels sélectifs lors de la fabrication, en obtenant des pyramides de $5\ \mu\text{m}$ permettant le piégeage des photons.

La face arrière et les bords sont rodés pour faire disparaître les imperfections.

La grille de surface est destinée à recueillir les électrons, elle est déposée par évaporation cathodique. Elle est obtenue par un dépôt successif de trois métaux.

- Le titane pour un bon accrochage sur le silicium.
- L'argent pour une bonne conduction.
- Le palladium pour assurer à l'alliage une résistance absolue à l'humidité.

Les contacts avants sont réalisés par sérigraphie sous forme de doigts métalliques.

La surface de la plaquette peut-être recouverte par une fine couche de matériaux transparents avant le dépôt des contacts métalliques avants pour servir de couches antireflets.

Des nouvelles techniques de fabrication sont de plus en plus recherchées et employées, afin de faire améliorer le rendement de conversion.

3-1-4) Le principe de fonctionnement :

Un rayonnement de longueur d'onde (λ) transporte l'énergie (hc/λ) qui arrive sur la surface du dispositif est tel que $(hc/\lambda) > E_g$ ou h : constante de Planck, c : vitesse de la lumière et E_g le gap du semi-conducteur sur lequel arrive la lumière qui crée des paires (e^- , e^+) ainsi que tous les rayonnements $(hc/\lambda) > E_g$ chacun crée une paire (e^- , e^+). Les photons (hc/λ) incidents créent des porteurs dans la région N, la région P et la zone de charge d'espace ($z\ c\ e$). Le comportement de ces porteurs libres diffère suivant le lieu de leur création.

- Si les paires (e^- , e^+) est créée dans la région P les e^- qui sont des porteurs minoritaires traversent la jonction et vont du côté N [10].
- Si les paires (e^- , e^+) est créée dans la région N, les e^+ qui sont des porteurs minoritaires traversent la jonction et vont du côté P [10].
- Si les paires (e^- , e^+) est créée dans la zone de charge d'espace ($z\ c\ e$) ou proche d'elle les e^- et e^+ sont dissociées par le champ électrique qui règne dans cette zone. Les e^+ sont accélérés vers la région P et les e^- vers la région N [10].

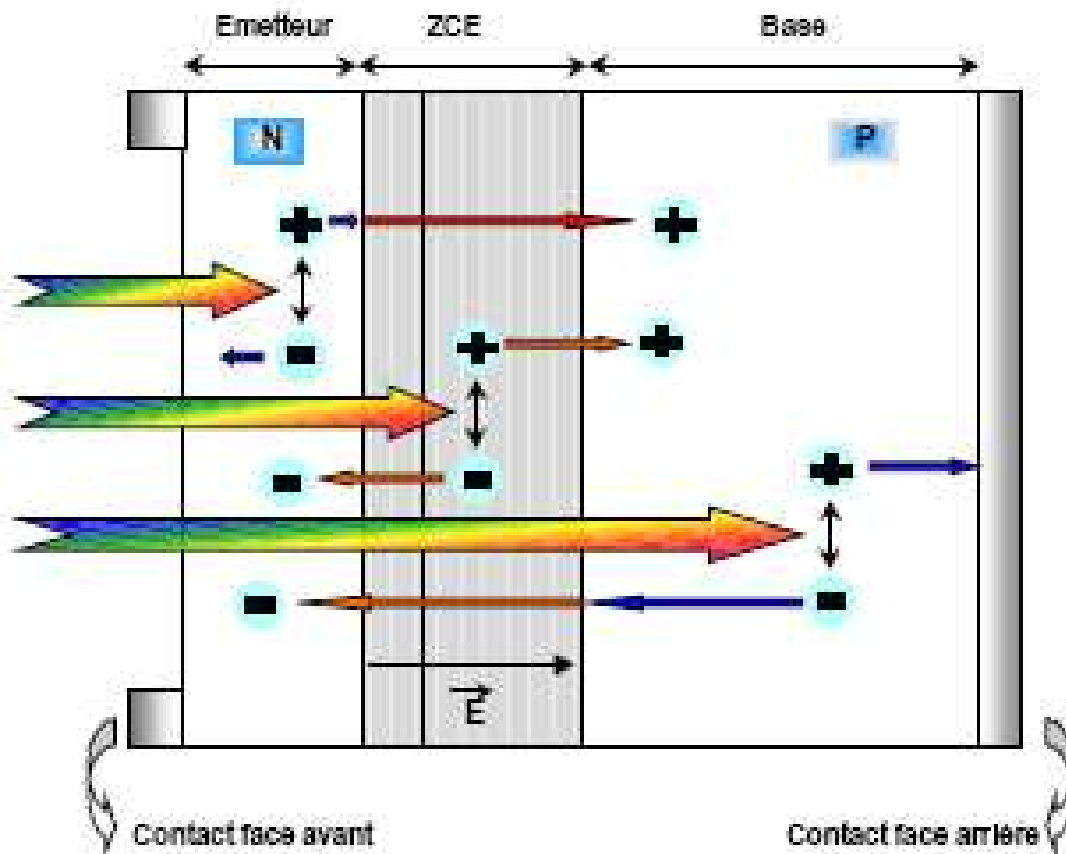


Figure 3.2 : Principe de fonctionnement de la cellule solaire a homojonction [10].

3-1-5) Les paramètres caractéristiques d'une cellule solaire :

La cellule solaire présente un effet redresseur dans sa caractéristique et elle se comporte comme un générateur qui débite son photocourant dans une charge, sous éclairement et les paramètres qui caractérisent ces cellules sont :

- Le courant de court-circuit I_{CC}
- La tension de circuit ouvert V_{CO}
- Le facteur de forme FF.
- Le rendement de conversion photovoltaïque η .

a) Le courant de court-circuit :

Le courant de court-circuit est le courant qui est directement mesuré sur la cellule pour un niveau d'éclairement donné. Il s'appelle aussi le courant « électromoteur ».

$$I_{CC} = I_{PH} \quad (I_{PH} : \text{est le courant photoélectrique})$$

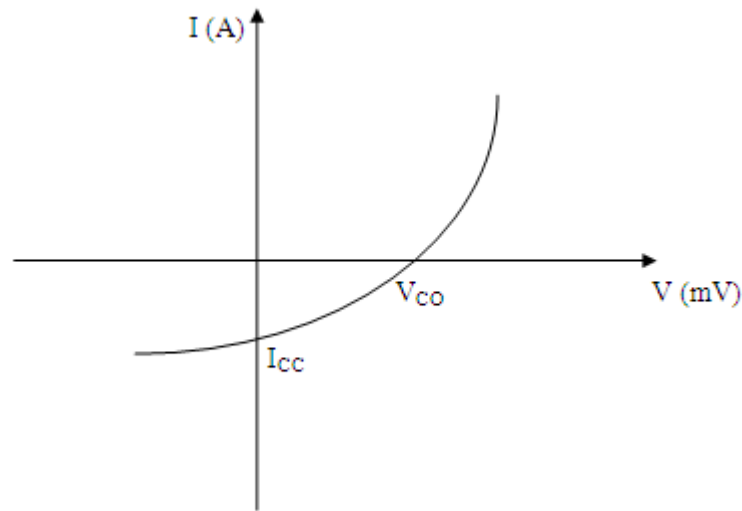


Figure 3.3 : Caractéristiques courant- tension.

b) Tension de circuit ouvert :

C'est la différence de potentiel mesurée aux bornes de la cellule en l'absence de débit, à un niveau d'éclairement fixé et pour une température donnée.

Pour un fort éclairement :

$$V_{CO} = \frac{KT}{q} \ln \frac{I_{ph}}{I_s} \quad (3.1)$$

Pour un faible éclairement :

$$V_{CO} = \frac{KT}{q} \frac{I_{ph}}{I_s} \quad (3.2)$$

c) Le facteur de forme :

C'est le facteur de remplissage qui mesure le caractère rectangulaire de la courbe I(V). Il varie de 0,25 pour une cellule à faible rendement, à 0,9 pour une cellule à haut rendement [10].

$$FF = \frac{I_{max} V_{max}}{V_{CO} I_{CC}} \quad (3.3)$$

d) Le rendement de conversion photovoltaïque :

On appelle rendement de conversion le rapport de la puissance maximum fournie

par la cellule, à la puissance du rayonnement incident sur sa surface.

Il est donné par l'équation suivante [9] :

$$\eta = \frac{V_m I_m}{P_i} = \frac{FF V_{oc} I_{cc}}{P_i} \quad (3.4)$$

3-1-6) Schéma équivalent :

a) A l'obscurité :

Le schéma électrique équivalent d'une cellule solaire est représenté à la figure 3.4.

R_S : résistance série.

R_{SH} : résistance de shunt.

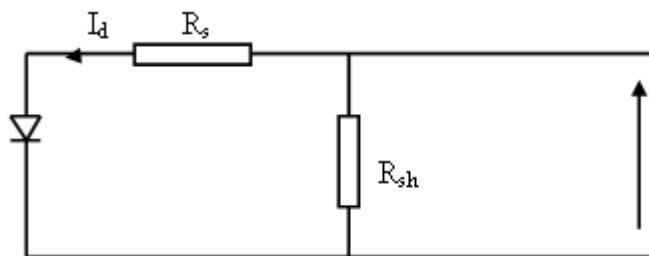


Figure 3.4 : Circuit équivalent d'une cellule photovoltaïque à l'obscurité.

b) Sous éclairement :

Sous éclairement, le schéma électrique équivalent de la cellule solaire est composé d'une source de courant I_{CC} , d'une résistance série R_S , d'une résistance shunt R_{SH} et d'une résistance de charge R_{CH} .

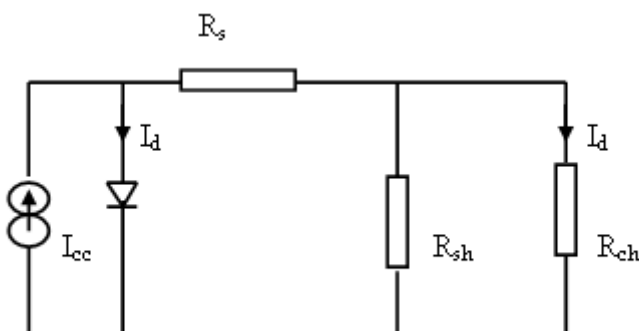


Figure 3.5 : Circuit équivalent d'une cellule photovoltaïque sous éclairement.

3-1-7) Association des cellules photovoltaïques :

Les cellules sont connectées en parallèle afin d'accroître leur courant et généralement sont connectées en série pour élever leur tension.

Suivant les besoins de l'utilisation, ces modules sont ensuite associés en série-parallèle de façon à obtenir la tension et le courant désirés.

a) Association des cellules solaires en série :

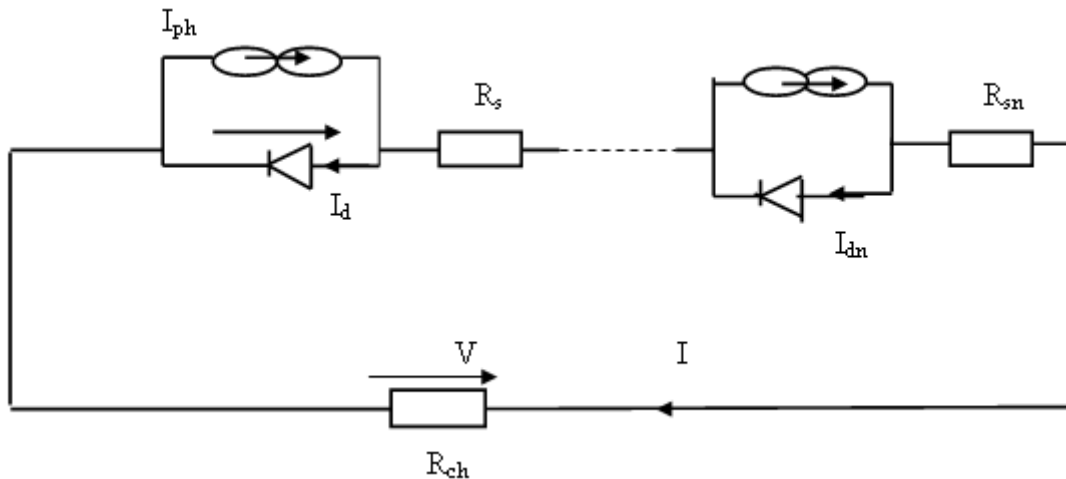


Figure 3.6 : L'association des cellules solaires en série

b) Association des cellules solaires en parallèle :

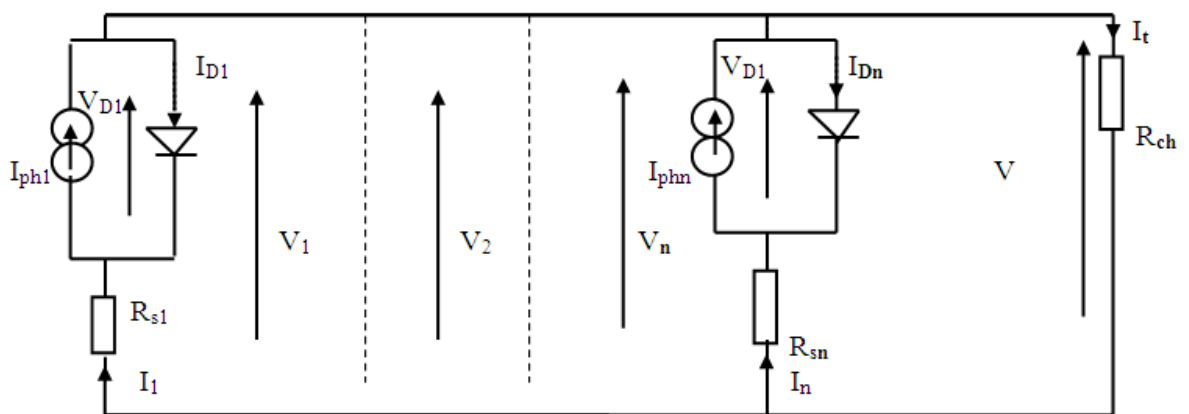


Figure 3.7 : L'association des cellules solaires en parallèle

3-2) L'application de TiO_2 dans les cellules solaires :

Le TiO_2 a été le premier oxyde utilisé dans les cellules à oxyde nanocristallin et jusqu'à aujourd'hui cet oxyde semi-conducteur a conduit aux meilleures performances, le rendement obtenu sous éclairnement est de 11,2% pour le système le plus efficace. Ces performances sont toujours obtenues avec une couche poreuse de TiO_2 frittée à haute température. La température optimale d'environ 450°C nécessaire à une bonne conductivité.

3-2-1) Amélioration des performances des cellules contenant le TiO_2 :

Les performances des électrodes nanoporeuses de TiO_2 ont été améliorées en utilisant différentes stratégies pour la collection des charges générées et le piégeage de la lumière parmi lesquelles :

3-2-1-1) Les cellules solaires à hétérojonction Si/TiO_2 :

a) Sans émetteur :

L'oxyde de titane dopé indium devient de type P et il forme une hétérojonction avec le silicium de type N. Cette hétérojonction utilisée comme cellule solaire peut atteindre un rendement photovoltaïque de 14,1% sous AM1. La tension de circuit ouvert atteint 650 mV et le facteur de forme est de 0.82 [15]. Le courant de saturation dans ce type de cellules est de $7.7 \cdot 10^{-12} \text{ A/cm}^2$.

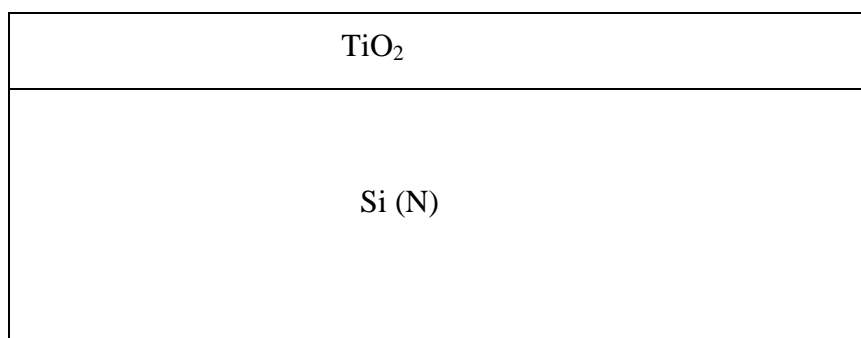


Figure 3.8 : Hétérojonction Si/TiO_2 .

b) Avec formation de l'émetteur :

Keren et Tracy [15] sont les premiers qui ont réalisé une cellule solaire au silicium (Si) avec TiO_2 .

La réflexion des couches antireflets d'oxyde de titane déposer sur le silicium augmente après un recuit à 900 °C [15].

La cellule solaire TiO_2/Si est formée à partir d'un substrat de silicium type N de résistivité 1000 $\Omega \text{ cm}$ d'orientation cristallographique (100). Un émetteur légèrement dopé est réalisé par TiO_2 dopé au phosphore à la température de 800°C. Le TiO_2 est utilisé comme couche antireflet à la surface de la cellule solaire.

Le courant de saturation a une densité de $2.6 \times 10^{-13} \text{ A/cm}^2$ [15].

Généralement dans les cellules solaires Si/TiO_2 , la couche de TiO_2 a une épaisseur de 100 nm.

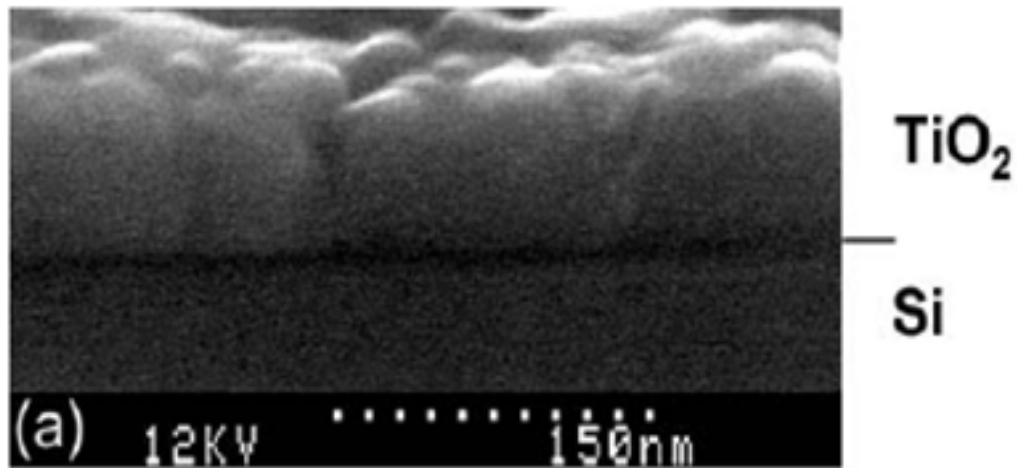


Figure 3.9 : Image obtenu par SEM pour une couche TiO_2 déposé sur Si.

3-2-1-2) La cellule à hétérojonction du type $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$:

Plusieurs travaux ont porté sur l'étude de la cellule $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ et sur son application comme cellule solaire photovoltaïque.

Les cellules solaires réaliser par la structure $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ fonctionne comme un composant M-I-S (Métal-Isolant-Semi-conducteur).

Dans les cellules solaires réalisées à partir de TiO_2 et SiO_2 les paramètres optiques ne changent pas pour des épaisseurs SiO_2 inférieures à 10 nm. Pour une surface texturisée le V_{co} commence a diminué pour une épaisseur de la couche SiO_2 inférieure à 25 nm et à 10 nm pour une surface plate. Le courant de court circuit I_{CC} diminue pour une épaisseur de SiO_2 plate ou texturisée inférieure à 10 nm.

Au fur et à mesure que l'épaisseur de la couche isolante augmente, la valeur de la tension de circuit ouvert devient importante. Cette dernière commence à diminuer une fois la valeur optimale de l'épaisseur de la couche isolante est dépassée.

L'expression de V_{co} en fonction de l'épaisseur δ de l'isolant est donnée par la formule [20] :

$$V_{co} = n_1 \left(\phi_B + \frac{KT}{q} \chi^2 \delta + \frac{KT}{q} \ln \frac{J_{cc}}{J_0} \right) \quad (3.5)$$

Avec :

δ : épaisseur de la couche isolante.

χ : affinité électronique du semi-conducteur.

ϕ_B : hauteur de la barrière de potentiel métal - semi-conducteur.

n_1 : coefficients d'idéalité.

- **Le dépôt de la couche isolante SiO_2 entre le silicium et l'oxyde de titane :**

La structure $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ est réalisée par PECVD, l'oxydation du silicium est faite à la température de 950°C .

Les films de TiO_2 déposés dans un four par le procédé PECVD ne contaminent pas le silicium après un long traitement à une température élevée. Le silicium utilisé est de type N et a une haute résistivité $1000 \Omega\text{cm}$.

La présence de TiO_2 et de silicium dans un milieu contenant de l'oxygène à une température de 950°C favorise la formation de SiO_2 . Donc on peut dire que la couche d'oxyde de silicium se forme par l'envoi d'un flux d'oxygène sur le substrat de silicium. La réaction chimique qui mène à la formation de l'oxyde de silicium est la suivante :



Les chercheurs ont observés que l'oxygène est capable de diffuser par les films minces TiO_2 , pour former une couche SiO_2 à l'interface $\text{TiO}_2:\text{Si}$. Une couche de SiO_2 (9 nm) a été formée à l'interface après 1h d'oxydation à 300°C [15].

Le dépôt de TiO_2 sur un substrat de silicium aboutit à un film (TiO_2) amorphe et un film (SiO_2) dense et continu. Si l'épaisseur du film TiO_2 est de 67 nm on aura un film SiO_2 qui se forme avec une épaisseur de 6 nm.

L'introduction d'une couche mince de SiO_2 permet d'avoir un courant saturation de l'ordre de $4 \times 10^{-14} \text{ A/cm}^2$. Le $\text{Si/SiO}_2/\text{TiO}_2$ joue le rôle d'une cellule solaire pouvant délivrer une tension de circuit ouvert V_{co} supérieur à 679 mV.

Cette pile présente plusieurs avantages parmi lesquels :

- Excellente résistance chimique de TiO_2 polycristallin.
- Le film TiO_2 peut agir comme une barrière de diffusion à d'autres éléments aux hautes températures (empêche les polluants d'atteindre le silicium).
- L'indice de réfraction du film peut être accordé en ajustant la déposition et la température de recuit.
- Les SiO_2 absorbent les photons ultraviolets par la couche TiO_2 .

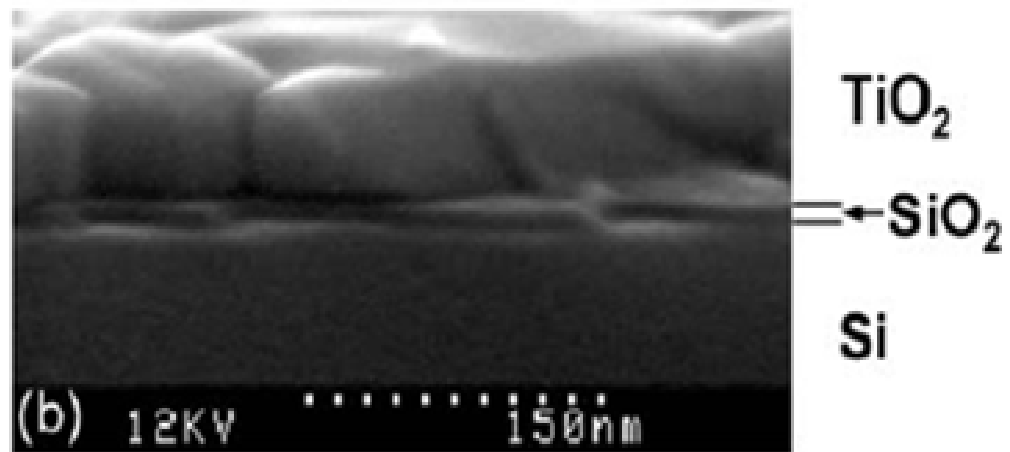


Figure 3.10 : Image obtenues par SEM : La croissance d'une couche (SiO_2) à l'interface TiO_2 : Si.

3-2-2) TiO_2 couche antireflet :

Le matériau le plus utilisé dans l'industrie photovoltaïque pour des couches antireflets est le TiO_2 en raison de ces excellentes propriétés optiques.

Presque toutes les chaînes de productions des cellules solaires spatiales (SP) utilisent le TiO_2 comme couche antireflet déposé par APCVD.

Il y a deux types des couches antireflets :

3-2-2-1) SLAR (single layer antireflection) :

SLAR c'est la couche minimale exigée pour n'importe quelle cellule solaire de silicium produite aujourd'hui. La Lumière est bien absorbée en **semi conducteur** des

matériaux comme le silicium, cependant ces matériaux exposent des hauts indices de réfraction. Par exemple, le silicium a un index réfraction $n_{Si} = 3.939$ pour 600 nm. Cet indice réfraction est beaucoup plus grand que l'air, qui a un indice de réfraction constant de $n_0 = 1.0$ et le verre ($n_0 = 1.52$ à 600 nm). L'expression de la réflectance de la lumière d'incidente à une telle interface est donné par [15]:

$$R = \left(\frac{n_{Si} - n_0}{n_{Si} + n_0} \right)^2 \quad (3.6)$$

Si ont intéresse à une meilleur épaisseur de la couche antireflet est insérée sur le silicium, la réflectance (R) est donné par [15] :

$$R = \left(\frac{n_{AR}^2 - n_0 n_{Si}}{n_{AR}^2 + n_0 n_{Si}} \right)^2 \quad (3.7)$$

Principalement est déposées sur des cellules solaires imprimées d'écran qui ont une efficacité 41 %. Beaucoup d'autres chercheurs ont observés qu'il y a des cellules solaires avec TiO_2 comme couches antireflet ont une efficacité de 42 – 50 % avec $n_{AR} = 2.4$.

Blinker et Harrington ont amélioré des couches antireflets (SLAR) en utilisant 90 % de TiO_2 et une couche de SiO_2 d'épaisseur de 196 nm [15].

3-2-2-2) DLAR (double layer antireflection) :

Ce type de couches antireflet est très utilisé dans les cellules solaires pour leur haute efficacité, réduire les pertes et protéger la cellule de l'environnement.

Le courant de court circuit pour une cellule solaire de silicium sans couche antireflet $I_{CC} = 25.7 \text{ mA/cm}^2$. Cette valeur atteint 36.4 mA/cm^2 avec la présence d'une simple couche antireflet TiO_2 . Si cette couche antireflet est doublée le I_{CC} présente une valeur de 38.7 mA/cm^2 . Avec une triple couche antireflet TiO_2 le I_{CC} augmente et devient 39.2 mA/cm^2 .

Actuellement seul les DLAR qui sont utilisé dans l'industrie car TLAR elles n'ont pas beaucoup d'avantages par rapport aux couches DLAR. Leurs indices de réfraction $n_{AR} > 2.5$

La figure 3.11, montre la réflectivité des deux films du TiO_2 présentant deux indices de réfractifs différents.

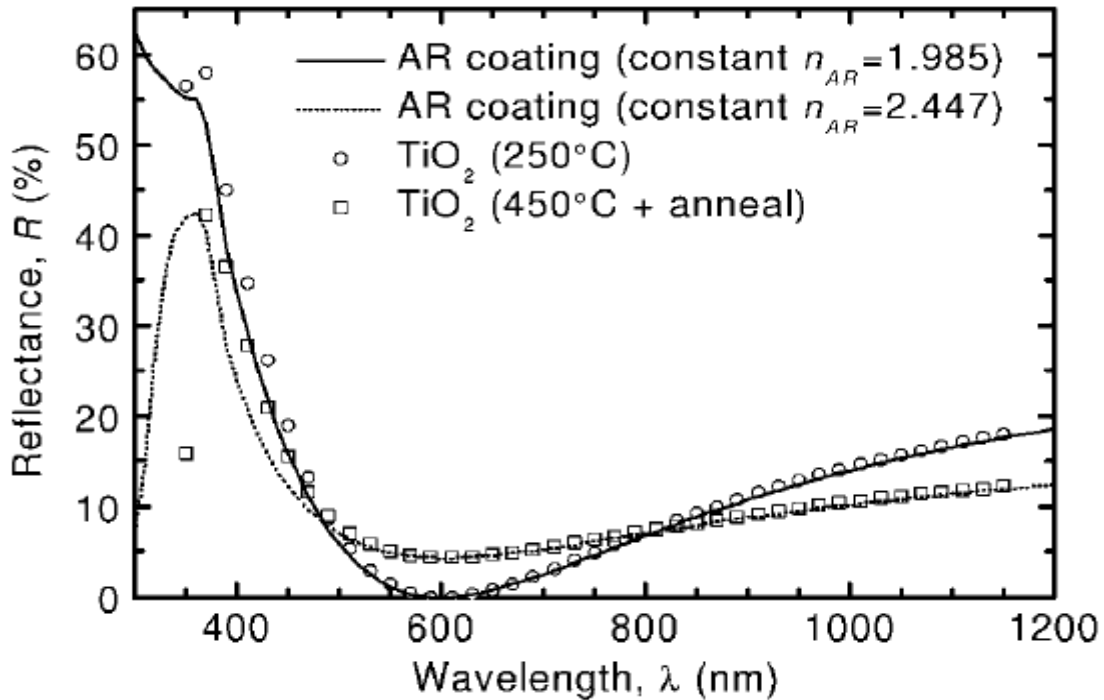


Figure 3.11 : La réflectivité de deux films minces du TiO₂ présentant deux indices de réfraction différent.

3-3) Utilisation du TiO₂ dans les capteurs de gaz :

Introduction :

La pollution de l'air est un des problèmes qui a besoin du développement de détecteur de gaz surtout dans les pays industriels.

Les capteurs de gaz sont couramment utilisés grâce à leur faible cout et leurs faibles encombrements. Ils sont capables de détecter les petites concentrations des gaz qui sont capables de détériorer la qualité de l'air.

Au début des années 60 il y a la découverte des oxydes semi-conducteurs qui sont capables de détecter des gaz.

Le TiO₂ est un des oxydes semi-conducteurs utilisé pour sa meilleure sensibilité au gaz.

3-3-1) Définition d'un capteur de gaz :

Un capteur de gaz est défini comme un composant dont au moins une de ses propriétés physique change quand il est soumis à un changement d'environnement gazeux.

D'une manière général un capteur est composé de deux éléments principaux : l'élément sensible et le transducteur.

L'élément sensible :

Est le cœur du capteur, sur lequel se passe la réaction avec l'espace gazeuse [12].

Le transducteur :

Est un dispositif qui permet la conversion du résultat de la réaction entre le gaz et l'élément sensible en un signal on peut le mesurer facilement [12].

3-3-2) Définition d'un capteur de gaz à base d'oxyde métallique semi-conducteur :

Les capteurs de gaz à base d'oxyde métallique semi-conducteur ont été développés dans les années 60 en utilisant l'oxyde d'étain (SnO_2) et l'oxyde de zinc (ZnO) comme matériaux sensibles pour la détection des gaz de pétrole liquéfié LPG (liquid petroleum gases).

Ils ont la particularité d'être des capteurs ayant le corps d'épreuve confondu avec le transducteur.

Ce sont des capteurs dit passifs, les variations sont mesurables en intégrant le capteur dans un circuit de conditionnement.

Le principe de la détection repose sur la variation de la conductivité électrique d'un oxyde métallique quand celui-ci est mis en contact avec un nouvel environnement gazeux.

L'adsorption et la désorption de gaz induit dans la couche d'oxyde une variation de son impédance associée à des phénomènes d'oxydo-réduction.

3-3-3) Principe de fonctionnement des capteurs de gaz :

Le principe de fonctionnement des capteurs de gaz basé sur la variation de la conductivité surfacique lors de l'adsorption de gaz à la surface.

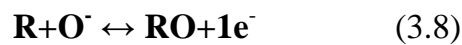
Le processus de la détection consiste trois étapes :

Première étape :

La couche d'oxyde est mise en contact avec l'air et les molécules d'oxygène sont adsorbées puis dissociées et ionisées sous forme O^- par extraction d'un électron de la bande de conduction de la couche [12].

Deuxième étape :

Les molécules de gaz réducteur réagissent en surface avec les anions libérant un électron vers la bande de conduction. Diverses espèces d'oxygène pourraient être adsorbées, la réaction chimique peut simplement s'écrire [12]:



Ou R représente le gaz réducteur.

Troisième étape :

L'oxygène présent dans l'atmosphère s'adsorbe à nouveau en surface avec retour à l'état d'équilibre établi lors du premier processus.

3-3-4) Caractéristique d'un capteur à gaz :

Un capteur de gaz est lié à plusieurs paramètres caractéristiques exigés par la couche sensible qui sont :

- Sensibilité.
- Sélectivité.
- Réversibilité.
- Stabilité.
- Fidélité.
- Temps de réponse.

a) Sensibilité :

Elle est définie pour une concentration de gaz donné, par la variation relative de la conductance [12].

$$S = \frac{G_{air} - G_{gaz}}{G_{air}} \quad (3.9)$$

G gaz : la valeur de la conductance du capteur placé sous une concentration d'un gaz donnée.

G air : la valeur de la conductance du capteur sous air.

b) Sélectivité :

Elle est définie comme le rapport de la sensibilité (S) d'un gaz sur la sensibilité d'un autre gaz, pour des concentrations identiques, en d'autres termes c'est la possibilité de distinguer un gaz dans un mélange [16].

c) Réversibilité :

C'est la capacité du matériau à revenir à son état initial une fois que l'excitation gazeuse est supprimée, donc il est important de vérifier à chaque expérience la réversibilité du matériau [17].

d) Stabilité-fidélité :

La stabilité est liée aux problèmes causés par la variation de la sensibilité du matériau à cause de la variation des conditions ambiantes, les changements d'états de surface du capteur et la variation de la température de fonctionnement due à la variation de chauffage [17].

e) Temps de réponse :

C'est le temps nécessaire que met la valeur de sortie du capteur pour se stabiliser lorsque les conditions de mesure varient brutalement d'un état à un autre (la réponse atteint 90 %) [13].

3-3-5) Interaction gaz-TiO₂ :

3-3-5-1) La détection gazeuse :

Le capteur de gaz à oxyde de titane s'appuie sur un changement de la conductivité électronique à la surface du capteur, lorsque celui-ci entre en contact avec le gaz à analyser.

L'avantage principal dans l'utilisation du TiO₂ comme détecteur du gaz, consiste en sa réponse qui est très moins affectée par l'humidité contrairement à la réponse du SnO₂. Cet avantage permet l'utilisation du TiO₂ dans le contrôle de l'environnement.

Les gaz réducteurs sont absorbés lors qu'ils entrent en contact avec un film d'oxyde de titane, maintenu à haute température par effet joule. Il s'ensuit une modification de la conductance du film d'oxyde.

L'oxyde de titane peut détecter les gaz suivant : l'oxygène (O₂), le monoxyde de carbone (CO), l'hydrogène (H₂), le propane (C₃H₈), ammoniac (NH₃), SO₂ et H₂S.

- **Détection de l'oxygène :**

L'oxyde de titane sensible à l'oxygène et même dans les processus de combustion où le dispositif SGS (Semiconductor Gas Sensor) doit travailler à de hautes températures allant de 600 à 1000°C.

Le TiO₂ à une haute sensibilité vers le gaz d'oxygène et particulièrement quand il est dopé avec des impuretés comme le niobium Nb (TiO₂ dopé avec Nb utilisé comme détecteur de gaz d'oxygène).

Le TiO₂ répond au changement de la pression partielle d'oxygène en fonction de la température lorsqu'elle est supérieure à 700 °C (voir la figure 3.12).

En générale, le rapport entre la pression partielle d'oxygène et la conductivité électrique d'un détecteur peut être écrite sous la forme [14] :

$$\sigma = A \exp\left(-\frac{E_A}{KT}\right) P_{O_2}^{\frac{1}{N}} \quad (3.10)$$

σ : conductivité électronique ;

A : constante ;

E_A : énergie de conduction ;

P_{O₂} : la pression partielle d'oxygène ;

N : constante décidés par le type dominant de défaut.

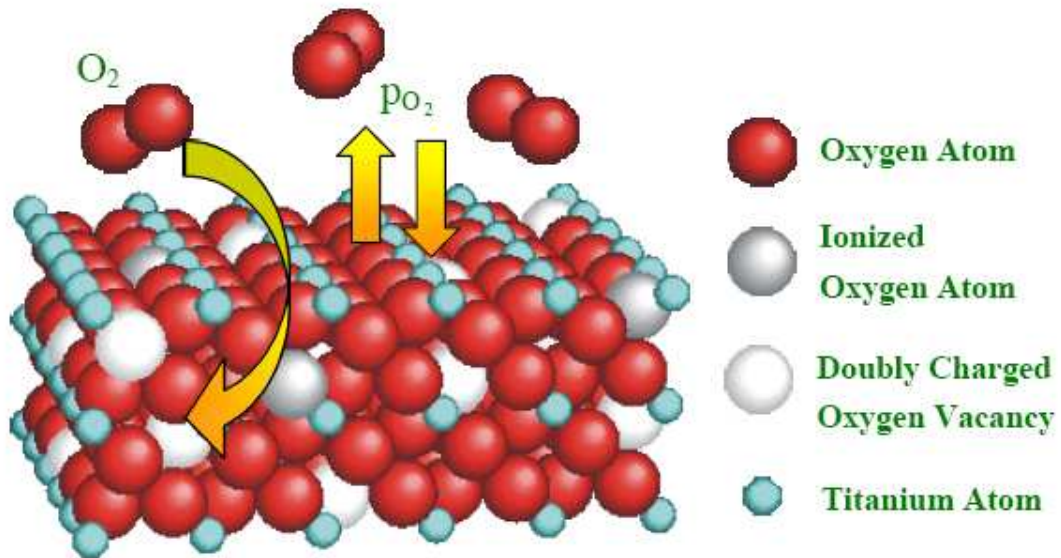
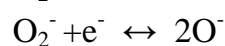
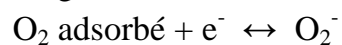
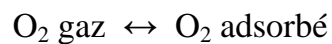


Figure 3.12 : L'arrangement et la réponse de TiO_2 SGS à la pression partielle d'oxygène à l'intérieur d'une gamme de températures supérieures à $700\text{ }^\circ\text{C}$ [14].

L'oxygène adsorbé se présente généralement sous la forme de quatre espèces O_2 , O_2^- , O^- ou O^{2-} qui sont respectivement formés à 80, 150, 560 et au dessus de $600\text{ }^\circ\text{C}$ [17]. Les conversions successives des différentes espèces d'oxygène sont décrites par les équations suivantes [12]:



3-3-5-2) Influence du dopage :

Le TiO_2 est un des meilleurs détecteurs de gaz semi-conducteur. Il est nécessaire d'améliorer la sensibilité et la sélectivité des couches sensible d'oxyde de titane, l'une des méthodes la plus utilisé pour augmenter ces caractéristiques est la méthode des métaux additifs c'est le dopage du matériau avec des métaux.

a) La diffusion des métaux à l'intérieur du TiO_2 :

Le dopage d'oxyde de titane avec des métaux tels que :

L'antimoine (Sb) ou lanthane (La) change principalement le niveau de fermi et l'accumulation des transporteurs à la surface.

La diffusion du vanadium (V), le niobium (Nb) et cérium (Ce) à l'intérieur des semi-conducteurs, influe sur la structure d'oxyde, en conséquence le changement des propriétés optiques et électriques.

La présence de V (vanadium), Nb (niobium), Ta (tantale), Al (aluminium), Ga (gallium) dans le TiO_2 a été corrélée à la température de la transformation anatase-rutile. (Nb, Ta, Al et Ga) interdisent la croissance d'anatase rutile, V interdit la croissance d'anatase.

Le platine (Pt) est l'un des dopants d'oxyde de titane pour améliorer la sélectivité et son chargement dans cet oxyde est donné par la figure suivante [14]:

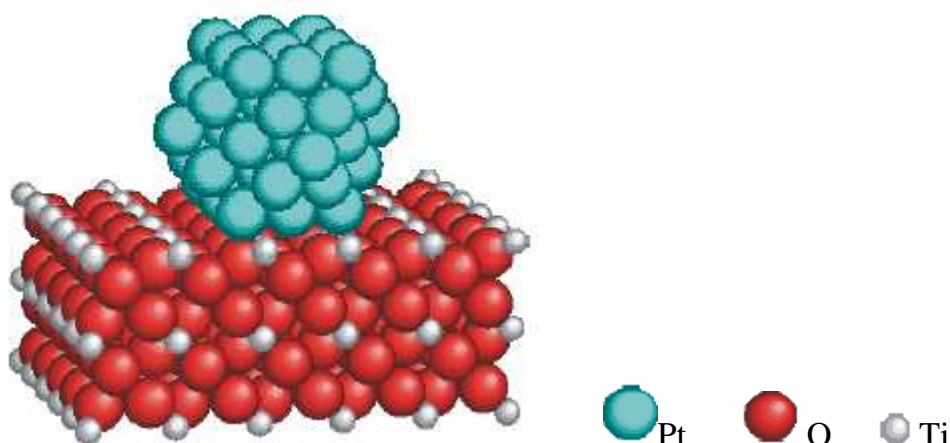


Figure 3.13 : la diffusion du Pt à l'intérieur du TiO_2

Le tableau montre le gaz détecté selon les dopants [14]

Les dopants	Gaz détectés
Nb	O_2 , H_2 , éthanol, méthanol
Pt	NH_3 , H_2 , éthanol, méthanol

Tableau 3.1 : exemple de dopants pour améliorer la sélectivité du TiO_2

Conclusion

Conclusion générale

Dans notre travail nous avons présenté la structure cristalline, les propriétés optiques et électriques des films d'oxyde de titane TiO_2 . L'utilisation de ce matériau comme couche antireflet à la surface des cellules solaires ainsi que la formation d'une cellule solaire à hétérojonction avec le silicium est présentée.

Ce matériau est aussi utilisé comme détecteur de gaz ou gas sensor, la diffusion de certains métaux pour améliorer la sélectivité de ses détecteurs est aussi étudiée dans ce mémoire.

Les propriétés optiques des films TiO_2 peuvent varier en changeant la température de déposition et les conditions de recuit. La réflectivité de ces films augmente lorsque la température de dépôt ou de recuit est élevée.

Les cellules solaires à hétérojonction Si/TiO_2 sans émetteur présentent une densité du courant de saturation $7.7 \cdot 10^{-12} \text{ A/cm}^2$. Cette valeur diminue et atteint $2.6 \times 10^{-13} \text{ A/cm}^2$ après formation de l'émetteur par la diffusion du phosphore qui provient du film de TiO_2 . L'introduction d'une couche mince de SiO_2 entre le silicium et l'oxyde de titane pour former la cellule solaire à hétérojonction $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ permet d'avoir un courant de saturation de l'ordre de $4 \times 10^{-14} \text{ A/cm}^2$.

Les capteurs de gaz d'oxyde de titane présentent une pauvre sélectivité qui constitue la limitation majeure au développement de leur utilisation.

La solution qui a été apporté est de faire la diffusion de Niobium dans le détecteur de gaz de semi-conducteur TiO_2 . Cette diffusion donne aux particules anatase une bonne stabilité devant les changements de température. Aussi l'introduction de Nb dans le TiO_2 donne plus de sensibilité au détecteur à la présence du gaz d'oxygène.

Bibliographie

- [1] Yassine BESSEKHOUD, propriétés photocatalytiques de TiO₂ nanocristallins dopés par les cations (Li⁺, Na⁺, k⁺) et des hétérojonctions à base de sulfures et d'oxydes métalliques TiO₂, thèse doctorat l'université de METZ (2003).
- [2] Christor SARANTOPOULOS, photocatalyseur à base de TiO₂ préparés par infiltration chimique en phase vapeur (CVI) sur structure microfibreux, thèse de doctorat, l'institut national polytechnique de Toulouse (2007).
- [3] Catherine PIGHINI, synthèse de nanocristaux de TiO₂ anatase à distribution de taille contrôlée, thèse de doctorat, université de Bourgogne (2006).
- [4] Virginie TRINITE, étude théorique des phases du titane, thèse doctorat, école polytechnique (2007).
- [5] Faïza MERICHE, structure 1D et 2D de matériaux diélectriques par ablation laser nanoseconde : applications aux couches et monocristaux de LiNbO₃ et aux couches de TiO₂, thèse doctorat, l'université Paul Verlaine (2008).
- [6] Alain BALLY, électroniques propriétés of nano-crystalline titanium dioxide thin films, thèse doctorat, école polytechnique Fédérale de Lausanne (1999).
- [7] Jitti MUNGKLASIRI, élaboration par DLI-MOCVD de dépôts nano composite TiO₂-M (M = Ag, Cu) et propriétés antibactériennes de ces sur faces solides, thèse doctorat, université de Toulouse, (2009).
- [8] Temga TEMGA, mouvement et piégeage des charges électroniques dans un matériau non-conducteur anisotrope : application au rutile (TiO₂), thèse doctorat, l'école central de Lyon (2004).
- [9] Zoë TEBBY, cellules solaires hybrides organiques inorganiques sur support souple, thèse doctorat l'université Bordeaux I (2008)
- [10] Fatima ABDO, croissance de couches minces de silicium par épitaxie en phases liquide à basse température pour applications photovoltaïque, thèse doctorat, l'institut national des sciences appliquées de Lyon (2007).

- [11] Jérôme GUILLOT, Couches minces d'oxynitride de titane : la réactivité comme moyen original de caractérisation physico – chimique, thèse doctorat, université de bourgogne (2002).
- [12] Frédéric PARRET, méthode d'analyse sélective et quantitative d'un mélange gazeux à partir d'un microcapteur à oxyde métallique nanoparticulaire, thèse de doctorat, université de Toulouse (2006).
- [13] Kieu An NGO, étude d'un système multicapteur pour la détection sélective des gaz, thèse de doctorat, université de Paul CEZANNE (2006).
- [14] Jordi Arbiol Cobos, metal additive distribution in TiO₂ and SnO₂ semiconductor gas sensor nanostructure materiel, thèse de doctorat, université de Barchalona (2001).
- [15] Bryce Sydney Richards, Novel uses of titanium dioxide for silicon solar cells, thèse de doctorat, university of new south Wales (2002).
- [16] Béatrice RIVIRE, optimisation du procédé de sérigraphie pour la réalisation de capteur de gaz en couche épaisse, thèse de doctorat, Ecole nationale supérieure des mines de Saint-Etienne (2004).
- [17] Habib CHALABI, conception et réalisation d'une plate-forme multicapteur de gaz conductimétriques vers le nez électronique intégré, thèse doctorat, université Paul Cézanne (2007).
- [18] Andria Jacota POPĂESCU, films minces de dioxyde de titane déposés sur titane par MOCVD, thèse doctorat, université de Toulouse (2008).
- [19] Roshanak RADBEH, Réalisation et caractérisation de cellules solaires organiques à couches composites polymères incluant des nanotubes de carbones, thèse doctorat, université de Limoges (2008).
- [20] LAGHA Kahina étude et réalisation du semiconducteur SnO₂ par APCVD application photovoltaïque, thèse magister, université de TIZI OUZOU (2005).

2) Méthode d'élaborations et caractérisations des couches minces de TiO_2 :

2-1) Les méthodes d'élaborations :

Introduction :

De nombreux travaux portent actuellement sur la croissance et les propriétés d'oxyde de titane à large bande interdite. Leur intégration dans les dispositifs surtout dans le domaine de la micro-électronique. Pour cela plusieurs techniques de dépôt de couches mince de plus en plus sophistiquées sont mise en œuvre pour la fabrication des films conducteurs et transparents d'oxyde de titane telles que :

Le spray pyrolyse

La déposition chimique en phase vapeur CVD

Le sol-gel

L'oxydation thermique

La déposition par pulsation laser PLD

L'évaporation thermique

La pulvérisation cathodique

2-1-1) La technique CVD :

Le procédé **CVD** est une technique utilisée depuis plus d'un siècle dans l'industrie céramique est largement utilisée pour les dépôts car elle est facile à mettre en œuvre.

CVD (chemical vapor deposition) consiste à mettre en contact un ou plusieurs composés à déposer, soit avec la surface à recouvrir, soit avec un gaz au voisinage de cette surface de façon à provoquer directement sur le substrat une réaction chimique donnant au moins un produit solide et stable. Le dépôt est effectué dans des conditions de température et de pression bien définie.

Ce procédé nécessite systématiquement un apport d'énergie pour activer la réaction chimique. C'est la température de substrat qui fournit l'énergie nécessaire qui 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.