



HAL
open science

Amélioration du procédé de fabrication des couches hybrides d'oxyde métallique et de nanomatériaux pour la quantification du formaldéhyde

Youssef Doubi

► **To cite this version:**

Youssef Doubi. Amélioration du procédé de fabrication des couches hybrides d'oxyde métallique et de nanomatériaux pour la quantification du formaldéhyde. Sciences de l'ingénieur [physics]. Université de Lorraine; Université Hassan II (Casablanca, Maroc), 2023. Français. NNT : 2023LORR0317 . tel-04513272

HAL Id: tel-04513272

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-04513272>

Submitted on 20 Mar 2024

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



**UNIVERSITÉ
DE LORRAINE**

**BIBLIOTHÈQUES
UNIVERSITAIRES**

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact bibliothèque : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr
(Cette adresse ne permet pas de contacter les auteurs)

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

Laboratoire d'accueil : Laboratoire de Conception, Optimisation et Modélisation des
Système (LCOMS)

Ecole Doctorale : IAEM

THESE

Présentée et soutenue publiquement pour l'obtention du diplôme de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LORRAINE

Mention : Systèmes Electroniques / Physique appliquée

Amélioration du procédé de fabrication des couches hybrides d'oxydes métalliques et de nanomatériaux pour la quantification du formaldéhyde

Par

Youssef DOUBI

Mohammedia, le 27 Décembre 2023

Devant le Jury

Président de jury :	Pr. Mehmet ERTUGRUL	Université Technique de Karadeniz, Turquie
Rapporteurs :	Pr. Mustapha JOUIAD	Université de Picardie Jules Verne, France
	Pr. Mohamed MONKADE	FS- El Jadida, Université Chouaib Doukkali, Maroc
Examineurs :	Pr. Fatima LMAI	FS- Ain Chock, Université Hassan II de Casablanca, Maroc
	Dr. Philippe THEVENIN	Université de Lorraine, France
	Pr. Abdelkarim BATAN	FST- Errachidia, Université Moulay Ismail, Maroc
Directeurs de thèse :	Pr. Maryam SIADAT	Université de Lorraine, France
	Pr. Bouchaib HARTITI	FST- Mohammedia, Université Hassan II de Casablanca, Maroc

Ce travail est dédié à :

A ma mère et ma sœur Sana

A mes sœurs et frères

A ma famille

A mes professeurs

A mes amis

Remerciements

Ce travail de thèse est le fruit d'une coopération bilatérale entre l'Université Hassan II de Casablanca (Maroc) et l'Université de Lorraine (France). Cette thèse a été réalisée dans le cadre du projet PHC-TOUBKAL/19/85 de la coopération franco-marocaine au sein des deux universités.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur Bouchaib HARTITI, mon directeur de thèse à l'Université Hassan de Casablanca, au sein du Laboratoire de Virologie, Oncologie, Biologie, Environnement et Energie Nouvelle (LVO-BEEN), Groupe Matériaux, Energie, Eau, Modélisation et Développement Durable (GMEEM&DD) pour son encadrement scientifique, son encouragement et ses précieux conseils qu'il m'a prodigués tout au long de ce travail. Je tiens à lui exprimer toute ma gratitude pour m'avoir accueilli dans son laboratoire, et pour m'avoir permis de mener ce travail de thèse en cotutelle dans les meilleures conditions. Je lui exprime ma sincère reconnaissance.

J'exprime mes remerciements à Madame la Professeure Maryam SIADAT, ma directrice de thèse à l'université de Lorraine au sein de laboratoire de Conception, Optimisation, Modélisation des Systèmes (LCOMS), axe (CARESS) pour son aide constante, sa sympathie et ses conseils qui m'ont permis d'accomplir ma tâche dans les meilleures conditions. Je lui adresse ma profonde gratitude pour la confiance qu'elle m'a accordé, les encouragements incessants et les conseils constructifs prodigués pendant toute la réalisation de ce travail. Je la remercie pour son suivi instantané, sa disponibilité, son aide et sa compétence scientifique.

Je remercie chaleureusement les Professeurs Hicham LABRIM, Philippe THEVENIN et Etienne LOSSON pour leurs soutiens scientifiques, matériels et morale.

J'adresse toute mes gratitude aux professeurs qui ont accepté d'examiner et d'évaluer mon travail. Mes remerciements vont également vers tous mes collègues et tous les membres de laboratoires équipe (GMEEM&DD) et (LCOMS), pour leur sympathie, leur amitié, leur aide et pour les bons moments passés en leur compagnie. J'ai eu du plaisir à travailler avec eux.

Je tiens à exprimer ma gratitude envers le CEDoc : Sciences, Techniques, Ingénierie et Développement Durable de la faculté science et technique de Mohammedia et l'école doctorale des disciplines informatique, automatique, électronique-électrotechnique, mathématique et sciences de l'architecture (IAEM) de l'université de Lorraine pour leur soutien exceptionnel dans ma thèse m'offrant une expérience académique enrichissante et des opportunités de développement professionnel.

Résumé

Dans ce travail nous nous intéressons à l'élaboration et à la caractérisation des matériaux binaires avec une conductivité de type n TiO_2 et SnO_2 pour les applications en capteurs de gaz. Nous avons choisi ces matériaux en raison de leurs disponibilités et leurs caractéristiques structurales, morphologiques, optiques et électriques appropriées à la détection de gaz. Des couches minces de TiO_2 et SnO_2 ont été déposées par la technique Spray pyrolysis dans l'air ambiant.

Par la méthode classique, nous avons étudié l'effet de certains facteurs sur les propriétés physico-chimiques de TiO_2 et SnO_2 . Les échantillons réalisés ont été analysés par différentes techniques telles que la Diffraction des Rayons X (DRX), la spectroscopie Raman, la spectroscopie à rayon X à dispersion d'énergie (EDS), le Microscopie Electronique à Balayage (MEB), l'UV-Visible spectrophotomètre et la méthode de deux pointes. Les résultats de ces études ont montré que les couches minces de TiO_2 et SnO_2 sont bien cristallisées respectivement en phase anatase et rutile, avec des orientations préférentielles suivant les plans (101) et (110). La spectroscopie Raman confirme la pureté de ces matériaux par la présence des pics caractéristiques de ces phases, et l'UV-Visible a prouvé les propriétés semiconductrices de TiO_2 et SnO_2 .

La méthode de Taguchi avec une table L_9 a été bien utilisée afin d'optimiser le nombre d'expériences pour déterminer les bonnes conditions d'élaboration conduisant aux meilleures propriétés de TiO_2 et SnO_2 en couches minces.

Les résultats de la méthode Taguchi ont montré une grande amélioration des propriétés SnO_2 et TiO_2 comparées à la méthode classique. Les couches élaborées ont été caractérisées sous deux gaz polluants : NO_2 et H_2S . Nos couches minces de TiO_2 , SnO_2 et SnO_2 dopé Ti^{4+} répondent au NO_2 à la température ambiante, et les capteurs à base de SnO_2 répondent mieux que le TiO_2 à ce gaz. Le capteur fabriqué à base de couche mince de SnO_2 dopé à 5% de Ti^{4+} et opéré à 200°C a les plus hautes sensibilités aux petites concentrations de H_2S utilisées.

Mots clés : TiO_2 , SnO_2 , Spray pyrolysis, Taguchi, Capteur de gaz.

Abstract

In this work we interested in the development and characterization of binary materials with n-type conductivity TiO_2 and SnO_2 for gas sensor applications. We have chosen these materials because of their availability and their structural, morphological, optical and electrical characteristics, which are suitable for gas sensor applications. TiO_2 and SnO_2 thin layers have been deposited by spray pyrolysis in ambient air.

Using the classical method, we studied the effect of certain factors on TiO_2 and SnO_2 physicochemical properties. The samples were analyzed using various techniques such as XRD, Raman, EDS, SEM, UV-Visible and the two-tip method. The results of these studies showed that the SnO_2 and TiO_2 thin films are well crystallized in anatase and rutile phases respectively, with preferential orientations along the (101) and (110) planes. Raman spectroscopy confirmed the purity of these materials by the presence of peaks characteristics of these phases, while UV-Visible was proved the semiconducting properties of SnO_2 and TiO_2 . The L9 Taguchi table method was used to optimize the number of experiments in order to determine the right processing conditions leading to the best properties of TiO_2 and SnO_2 in thin films.

The results of the Taguchi method showed a significant improvement in the SnO_2 and TiO_2 properties compared with the conventional method. Our gas sensors prepared on the basis of TiO_2 , SnO_2 and Ti^{4+} -doped SnO_2 thin films respond to NO_2 at room temperature, and the SnO_2 -based sensors respond better than TiO_2 to this gas. The sensor made from a thin layer of SnO_2 doped with 5% Ti^{4+} and operated at 200°C had the highest sensitivities to the low concentrations of H_2S .

Keywords: TiO_2 , SnO_2 , Spray pyrolysis, Taguchi, Gas sensor.

Sommaire

Introduction générale.....	7
Chapitre 1 : Capteurs de gaz à base d'oxydes métalliques.....	18
Introduction.....	18
1.1. Généralités sur les capteurs de gaz et la pollution atmosphérique.....	19
1.1.1. La pollution atmosphérique	19
1.1.2. Définition d'un capteur de gaz	20
1.1.3. Familles de capteurs de gaz.....	21
1.2. Capteurs de gaz aux semiconducteurs d'oxydes métalliques.....	23
1.2.1. Principe de détection	23
1.2.2. Structures d'un capteur de gaz aux semiconducteurs d'oxydes métalliques	27
1.2.3. Conception d'un capteur de gaz aux semiconducteurs d'oxydes métalliques	28
1.2.4. Grandeurs d'influence de performance des capteurs de gaz	29
Conclusion	31
Bibliographie	32
Chapitre 2 : Matériaux semi-conducteurs aux oxydes métalliques	34
Introduction.....	34
2.1. Généralités sur les semiconducteurs aux oxydes métalliques.....	34
2.1.1 Théories des bandes.....	35
2.1.2. Différents semiconducteurs aux oxydes métalliques et leurs potentielles applications	36
2.1.3. Le choix des matériaux	37
2.2. Généralité sur le dioxyde de titane (TiO ₂).....	37
2.2.1. Structure cristallographique de TiO ₂	37
2.2.2. Propriétés et applications de TiO ₂	38
2.3. Généralités sur le dioxyde d'étain (SnO ₂).....	44
2.3.1. Structure cristallographique de SnO ₂	44
2.3.2. Propriétés et applications de SnO ₂	45
Conclusion	48
Bibliographie	49
Chapitre 3 : Techniques et méthodes d'élaboration et de caractérisation de couches minces	51
Introduction.....	51
3.1. Généralités sur les techniques d'élaboration des couches minces	51
3.1.1. Les couches minces	52
3.1.2. Techniques physiques	52

3.1.3. Techniques chimiques	55
3.2. Techniques de caractérisation des couches minces	60
3.2.1. La diffraction des rayons X (DRX)	60
3.2.2. La spectroscopie Raman.....	64
3.2.3. La microscopie électronique à balayage (MEB)	65
3.2.4. La spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS)	67
3.2.5. Le spectrophotomètre UV-Visible	67
3.2.6. La méthode de deux pointes.....	70
3.2.7. L'équipement de caractérisation électrique sous gaz.....	72
3.3. Le plan d'expérience de Taguchi	75
3.3.1. Généralités sur les plans d'expériences	75
3.3.2. L'approche de Taguchi	76
3.4. Calcul théorique à base de la fonctionnelle de la densité théorique (DFT)	82
3.4.1. La fonctionnelle de la densité théorique (DFT)	82
3.4.2. Le code Wien2K.....	91
Conclusion	96
Bibliographie	97
Chapter 4 : Elaboration et caractérisation de couches minces de TiO₂ par la technique Spray pyrolysis	100
Introduction.....	100
4.1. Procédure de préparation des substrats.....	100
4.2. Étude expérimentale et théorique des propriétés des couches de TiO ₂ préparées par Spray pyrolysis.....	100
4.3. Effet de la solution et du stabilisant sur les propriétés de couches minces de TiO ₂	115
4.4. Effet du temps et de la température de déposition sur les propriétés de couches minces de TiO ₂	133
4.5. Optimisation par la méthode de Taguchi pour l'élaboration du composé TiO ₂	149
Conclusion.....	168
Bibliographie.....	170
Chapter 5 : Elaboration des couches minces de SnO₂ par la technique Spray pyrolysis.....	174
Introduction.....	174
5.1. Procédure de préparation des substrats.....	174
5.2. Etudes expérimentale et théorique des propriétés dce couches minces de SnO ₂ préparer par la technique Spray pyrolysis.....	174
5.3. Effet du temps et de la température de déposition de sur les propriétés de SnO ₂ en couches minces	185
5.4. Optimisation des propriétés de couches minces de SnO ₂ élaborées par le Spray pyrolysis...	201

5.5. Effet de dopage sur les propriétés de couches minces de SnO ₂	214
___Conclusion.....	242
___Bibliographie.....	243
Conclusion générale et perspectives	247
Publications et communication.....	251

Liste des figures

<i>Figure 1.1 : Représentation schématique d'un capteur de gaz</i>	<i>20</i>
<i>Figure 1.2 : L'évolution de publications qui portent sur « capteur de gaz »</i>	<i>21</i>
<i>Figure 1.3 : Les possibilités d'interaction gaz / capteur</i>	<i>23</i>
<i>Figure 1.4 : Diagramme d'énergie pour le semiconducteur SnO₂ sous oxygène.....</i>	<i>26</i>
<i>Figure 1.5 : Modèle de barrière de potentiel aux joints de grains</i>	<i>27</i>
<i>Figure 1.6 : Schéma fonctionnel d'un capteur de gaz à semi-conducteur</i>	<i>28</i>
<i>Figure 1.7 : Images et schéma fonctionnel du capteur chimique adapté dans nos études</i>	<i>29</i>
<i>Figure 1.8 : Schéma représentant la taille des grains et la largeur de zone de déplétion de la couche sensible du capteur de gaz</i>	<i>30</i>
<i>Figure 2.1 : Evolution du nombre de publications portant sur « TiO₂ »</i>	<i>37</i>
<i>Figure 2.2 : Structure cristallographique de TiO₂, les sphères grises sont les atomes de titane et les sphères rouges représentent les atomes d'oxygène</i>	<i>38</i>
<i>Figure 2.3 : Structure de bande et les densités d'états de l'anatase TiO₂ obtenue à partir des calculs de la théorie de densité fonctionnelle</i>	<i>39</i>
<i>Figure 2.4 : Transmission d'une couche mince de TiO₂ aux différentes régions du spectre solaire</i>	<i>40</i>
<i>Figure 2.5 : Quelques applications du TiO₂ dans différents domaines</i>	<i>41</i>
<i>Figure 2.6 : Utilisation du TiO₂ dans les applications de détection de gaz au cours des cinq dernières années</i>	<i>43</i>
<i>Figure 2.7 : Evolution du nombre de publications portant sur le « SnO₂ »</i>	<i>44</i>
<i>Figure 2.8 : Maille élémentaire du cassitérite SnO₂ (structure rutile), les sphères grises sont les atomes d'étain et les sphères rouges représentent les atomes d'oxygène</i>	<i>45</i>
<i>Figure 2.9 : Structure de bande et les densités d'états de la phase rutile SnO₂ obtenue à partir des calculs de la théorie de densité fonctionnelle</i>	<i>46</i>
<i>Figure 2.10 : Transmission d'une couche mince de SnO₂ aux différentes régions du spectre solaire</i>	<i>47</i>
<i>Figure 2.11 : Quelques applications du SnO₂ dans différents domaines</i>	<i>48</i>
<i>Figure 3.1 : Différentes techniques de déposition des couche minces</i>	<i>52</i>
<i>Figure 3.2 : Schéma de principe d'évaporation sous vide</i>	<i>52</i>
<i>Figure 3.3 : Schéma de principe d'ablation laser</i>	<i>54</i>

<i>Figure 3.4 : Schéma de principe de la pulvérisation cathodique</i>	54
<i>Figure 3.5 : Schéma de principe de l'épitanie par jet moléculaire</i>	55
<i>Figure 3.6 : Schéma de déposition des couches minces par bain chimique</i>	56
<i>Figure 3.7 : Schéma des étapes de la déposition par dip coating</i>	57
<i>Figure 3.8 : Schéma des étapes de la déposition par spin coating</i>	57
<i>Figure 3.9 : Schéma de la technique Spray pyrolysis avec ses composants</i>	59
<i>Figure 3.10 : Mécanisme de déposition par Spray pyrolysis vis-à-vis de la température de déposition</i>	59
<i>Figure 3.11 : Schéma de diffraction des rayons X</i>	61
<i>Figure 3.12 : Schéma de principe du diffractomètre des rayons X</i>	62
<i>Figure 3.13 : Schéma des diffusions possibles dans la spectroscopie Raman</i>	65
<i>Figure 3.14 : Schéma du MEB</i>	66
<i>Figure 3.15 : Schéma des interactions électron-matière et les différents types de signaux générés</i>	67
<i>Figure 3.16 : Schéma de principe du spectrophotomètre UV- Visible</i>	68
<i>Figure 3.17 : Schéma de dispositif de deux pointes</i>	71
<i>Figure 3.18 : Dispositif expérimental de mesure utilisé</i>	73
<i>Figure 3.19 : Schéma de dispositif expérimental de mesure utilisé</i>	73
<i>Figure 3.20 : Processus de production</i>	76
<i>Figure 3.21 : Exemple de mesure d'influence des facteurs A, B et C</i>	82
<i>Figure 3.22 : Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité</i>	88
<i>Figure 3.23 : Représentation de potentiel Muffin-Tin «MT»</i>	92
<i>Figure 3.24 : L'organigramme du code Wien2k</i>	96
<i>Figure 4.1 : Diffraction des rayons X de couches minces de TiO₂ préparés aux différents précurseurs : propoxyde de titane et chlorure de titane</i>	102
<i>Figure 4.2 : Spectres Raman de couches minces de TiO₂ préparés aux différents précurseurs propoxyde de titane et chlorure de titane</i>	103
<i>Figure 4.3 : Images MEB des couches minces de TiO₂ aux différents précurseurs</i>	104
<i>Figure 4.4 : Spectres de transmittances de couches minces de TiO₂ préparées aux différents précurseurs propoxyde de titane et chlorure de titane</i>	105
<i>Figure 4.5 : Variation de $(ah\nu)^{1/2}$ en fonction de $h\nu$ pour les couches minces de TiO₂ préparées aux différents précurseurs</i>	106
<i>Figure 4.6 : Indices de réfraction de couches minces de TiO₂ préparées aux différents précurseurs</i>	107
<i>Figure 4.7 : Coefficients d'extinctions de couches minces de TiO₂ préparées aux différents précurseurs</i>	107
<i>Figure 4.8 : Porosités de couches minces de TiO₂ préparées aux différents précurseurs</i>	108
<i>Figure 4.9 : a) Structure tétragonale du TiO₂, les boules mauves et rouges représentent respectivement les atomes de titane et d'oxygène ; b) Volume d'optimisation de la structure tétragonale de TiO₂</i>	109

Figure 4.10 : Structure de bande (Eg), densités d'états partielle et totale de TiO ₂ obtenue par calculs (a) : GGA et (b) : mBJ	110
Figure 4.11 : (a) Bandes interdites obtenues par voie théorique et expérimentale (b) Bande interdite théorique et densités d'états partielle et totale de TiO ₂ obtenues par LSDA+(U=9)	112
Figure 4.12 : Paramètres optiques des couches minces de TiO ₂ obtenus par la méthode théorique et expérimentale	113
Figure 4.13 : Diffraction des rayons X de couches minces de TiO ₂ préparées aux différents solvants (Ethanol-Méthanol), et la référence JCPDS	116
Figure 4.14 : Spectres Raman de couches minces de TiO ₂ préparées aux différents solvants	118
Figure 4.15 : Image MEB de couche mince de TiO ₂ préparée par Méthanol	118
Figure 4.16 : Spectres de transmittances des couches minces TiO ₂ préparées aux différents solvants	119
Figure 4.17 : Estimation de la bande interdite par la méthode d'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ par rapport à $h\nu$ pour les couches TiO ₂	120
Figure 4.18 : Indices de réfraction des couches minces de TiO ₂ préparés aux différents solvants	121
Figure 4.19 : Coefficients d'extinction des couches minces de TiO ₂ préparées aux différents solvants	122
Figure 4.20 : Porosité des couches minces de TiO ₂ préparées aux différents solvants	122
Figure 4.21 : DRX de couches minces de TiO ₂ préparées aux différents stabilisateurs M	124
Figure 4.22 : Paramètres microstructuraux de couches minces de TiO ₂ préparées aux différents ratios molaires	125
Figure 4.23 : Coefficients de texture de couches minces de TiO ₂ préparées aux différents ratio molaire M	126
Figure 4.24 : Spectres Raman de couches minces TiO ₂ préparées aux différents ratios molaires M	127
Figure 4.25 : Images du MEB de couches minces de TiO ₂ préparées aux différents ratios molaires M	128
Figure 4.26 : Spectres de transmittances de couches minces de TiO ₂ préparées aux différents ratios molaires M	129
Figure 4.27 : Variation de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de $h\nu$ pour les couches de TiO ₂ préparées aux différents rapports molaires M	130
Figure 4.28 : Indices de réfraction de couches minces de TiO ₂ préparées aux différents rapports molaires M	131
Figure 4.29 : Coefficients d'extinction de couches minces de TiO ₂ préparées aux différents rapports molaires... ..	131
Figure 4.30 : Porosités de couches minces de TiO ₂ préparées aux différents rapports molaires	132
Figure 4.31 : Les étapes de préparation de la solution de TiO ₂	134
Figure 4.32 : DRX des couches minces TiO ₂ préparées à différents temps de pulvérisation	135
Figure 4.33 : Spectres Raman des films minces TiO ₂ préparés à différents temps de pulvérisation	137
Figure 4.34 : Spectres de transmittance des films minces TiO ₂ préparés à différents temps de pulvérisation	138
Figure 4.35 : Variation de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de $h\nu$ pour les couches minces de TiO ₂ préparées à différents temps de pulvérisation	139
Figure 4.36 : DRX des couches minces de TiO ₂ préparées à différentes températures de déposition	140
Figure 4.37 : Spectres Raman des films minces TiO ₂ préparés à différentes températures de déposition	141

<i>Figure 4.38 : Paramètres microstructuraux des couches minces TiO₂ préparées à différentes températures de déposition</i>	142
<i>Figure 4.39 : Micrographies MEB de couches minces TiO₂ préparées à différentes températures de déposition.</i>	144
<i>Figure 4.40 : Distribution de la taille des grains de couches minces TiO₂ déposées à 500°C</i>	144
<i>Figure 4.41 : Evolution de la taille des particules (grains) de couches minces TiO₂ déposées à différentes températures</i>	145
<i>Figure 4.42 : Energie de la bande interdite de couches minces de TiO₂ déposées à différentes températures</i>	146
<i>Figure 4.43 : Réponse du capteur de gaz à base de TiO₂ sous 10 ppm de NO₂ fonctionnant la température ambiante</i>	147
<i>Figure 4.44 : Les temps de réponse et de recouvrement de la nanostructure TiO₂ à 10ppm de NO₂</i>	148
<i>Figure 4.45 : Spectres Raman des couches minces TiO₂ suivant le réseau orthogonal L9 d'expériences de Taguchi (de T1 à T9)</i>	152
<i>Figure 4.46 : Équipement pour la mesure de la résistance sous température contrôlée</i>	153
<i>Figure 4.47 : Variation de la résistance en fonction de la température de fonctionnement des couches minces TiO₂ anatase suivant le réseau orthogonal L9 d'expériences de Taguchi</i>	154
<i>Figure 4.48 : Variation de la résistivité en fonction de la température de fonctionnement des couches minces TiO₂ anatase suivant le réseau orthogonal L9 d'expériences de Taguchi (a) de T1 à T2 et (b) de T3 à T9</i>	155
<i>Figure 4.49 : Variation de la conductivité en fonction de la température de fonctionnement des couches minces TiO₂ anatase suivant le réseau orthogonal L9 d'expériences de Taguchi (a) de T1 à T2 et (b) de T3 à T9</i>	156
<i>Figure 4.50 : Evolution du rapport S/B en fonction des niveaux et des facteurs</i>	159
<i>Figure 4.51 : Diffraction des rayons X de la couche mince de TiO₂ élaborée par les conditions optimales</i>	160
<i>Figure 4.52 : Spectre Raman de la couche mince de TiO₂ élaborée par les conditions optimales</i>	161
<i>Figure 4.53 : Images MEB de la couche mince du TiO₂ élaborée par les conditions optimales (a,b et c) :Verticales et (d) : Transversale.</i>	163
<i>Figure 4.54 : Propriétés de la couche mince de TiO₂ préparée par les conditions optimales (a) Distribution de la taille des grains, (b) Représentation surfacique en 3D.</i>	163
<i>Figure 4.55: Transmittance de la couche mince du TiO₂ élaborée par les conditions optimales.</i>	164
<i>Figure 4.56 : Estimation de la bande interdite par la méthode d'extrapolation à partir de la variation de $(ah\nu)^{1/2}$ par rapport à $h\nu$ pour la couche mince du TiO₂ élaborée par les conditions optimales.</i>	165
<i>Figure 4.57 : Porosité de la couche mince de TiO₂ élaborée par les conditions optimales.</i>	165
<i>Figure 4.58 : Réponse du capteur de gaz à base de TiO₂ (préparé par les conditions optimales A2B3C3) sous 10 ppm de NO₂ fonctionnant à la température ambiante.</i>	168
<i>Figure 5.1 : Diffraction des rayons X de couche mince de SnO₂ préparée expérimentalement via Spray pyrolysis.</i>	176
<i>Figure 5.2 : Image MEB de couche mince de SnO₂ préparée expérimentalement via Spray pyrolysis.</i>	177
<i>Figure 5.3 : Absorbance de SnO₂ en couche mince préparée expérimentalement via Spray pyrolysis.</i>	177
<i>Figure 5.4 : Transmittance du SnO₂ en couche mince préparée expérimentalement via Spray pyrolysis.</i>	178
<i>Figure 5.5 : $(ah\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour le SnO₂ en couche mince préparée expérimentalement via Spray pyrolysis.</i>	178

Figure 5.6 : Indice de réfraction de couche mince de SnO ₂ préparée expérimentalement via Spray pyrolysis.....	179
Figure 5.7 : Coefficient d'extinction de couche mince de SnO ₂ préparée expérimentalement via Spray pyrolysis.....	179
Figure 5.8 : a) Structure tétragonale du SnO ₂ , les boules bleues et rouges représentent respectivement les atomes d'étain et d'oxygène ; b) Volume d'optimisation de la structure tétragonale de SnO ₂	180
Figure 5.9 : Structure de bande (Eg), et densités d'états partielle et totale de SnO ₂ obtenues par calcul GGA.....	182
Figure 5.10 : Structure de bande (Eg), densités d'états partielle et totale de SnO ₂ obtenues par calcul mBJ.....	182
Figure 5.11 : Indices de réfraction des couches minces de SnO ₂ obtenues par les deux méthodes théoriques et expérimentale.....	184
Figure 5.12 : Coefficients d'extinction des couches minces de SnO ₂ obtenues par les méthodes théoriques et expérimentale.....	184
Figure 5.13 : Diffraction des rayons X de couches minces de SnO ₂ déposées à différents temps de pulvérisation.....	187
Figure 5.14 : Spectres Raman de couches minces de SnO ₂ déposées à différents temps de pulvérisation.....	188
Figure 5.15 : Transmittances de couches minces de SnO ₂ déposées à différents temps de pulvérisation.....	189
Figure 5.16 : Absorbances de couches minces de SnO ₂ déposées à différents temps de pulvérisation.....	190
Figure 5.17 : $(ah\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour les couches minces de SnO ₂ déposées à différents temps de pulvérisation.....	191
Figure 5.18 : Indices de réfraction des couches minces de SnO ₂ déposées à différents temps de pulvérisation.....	192
Figure 5.19 : Coefficients d'extinction des couches minces de SnO ₂ déposées à différents temps de pulvérisation.....	192
Figure 5.20 : Variation de paramètres électriques des couches minces de SnO ₂ en fonction du temps de pulvérisation.....	193
Figure 5.21 : Diffraction des rayons X des couches minces de SnO ₂ déposées à différentes températures.....	195
Figure 5.22 : Spectres Raman des couches minces de SnO ₂ déposées à différentes températures.....	196
Figure 5.23 : Transmittances des couches minces de SnO ₂ déposées à différentes températures.....	197
Figure 5.24 : Absorbances des couches minces de SnO ₂ déposées à différentes températures.....	197
Figure 5.25 : $(ah\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour les couches minces de SnO ₂ déposées à différentes températures.....	198
Figure 5.26 : Indices de réfraction des couches minces de SnO ₂ déposées à différentes températures.....	199
Figure 5.27 : Coefficients d'extinction des couches minces de SnO ₂ déposées à différentes températures.....	199
Figure 5.28 : Paramètres électriques des couches minces de SnO ₂ en fonction de températures de déposition.....	200
Figure 5.29: Spectres Raman de couches minces du SnO ₂ préparées par les neuf expériences de Taguchi	204
Figure 5.30 : Evolution du rapport moyen S/B en fonction de facteurs et de leurs niveaux.....	207
Figure 5.31 : Diffraction des rayons X de la couche mince de SnO ₂ préparée par les conditions optimales.....	208
Figure 5.32 : Spectre Raman de la couche mince de SnO ₂ préparée par les conditions optimales.....	208
Figure 5.33 : (a) : Image MEB et (b) : Résultats compositionnels de la couche mince de SnO ₂ préparée par les conditions optimales.....	209
Figure 5.34 : Propriétés optiques de la couche mince préparée par les conditions optimales	211

Figure 5.35 : Réponse temporelle relative (R_{NO_2}/R_{Air}) pour la couche mince de SnO_2 préparée par les conditions optimales.....	213
Figure 5.36 : Diffraction des rayons X de couches minces de SnO_2 et SnO_2 dopés aux différents pourcentages du Ti^{4+}	215
Figure 5.37 : Spectres Raman des couches minces de SnO_2 non dopé et dopé avec 1, 3, 5 et 7% de Ti^{4+}	217
Figure 5.38 : Images cartographiques basées sur l'air du pic Raman à $632cm^{-1}$ pour les couches minces de (a) : SnO_2 non dopé et (b) : SnO_2 dopé à 5% de Ti^{4+}	217
Figure 5.39 : Images MEB des couches minces de SnO_2 dopé à différents pourcentages.....	220
Figure 5.40 : Résultats compositionnels des couches minces de SnO_2 dopé à différents pourcentages.....	222
Figure 5.41 : Transmittance de couches minces de SnO_2 non dopé et dopé avec 1, 3, 5 et 7% de Ti^{4+}	223
Figure 5.42 : Absorbance de couches minces de SnO_2 non dopé et dopé avec 1, 3, 5 et 7% de Ti^{4+}	223
Figure 5.43 : Variation de $(ahv)^2$ en fonction de hv pour les couches minces de SnO_2 non dopé et dopé avec 1, 3, 5 et 7% de Ti^{4+}	224
Figure 5.44 : Indice de réfraction de couches minces de SnO_2 non dopé et dopé avec 1, 3, 5 et 7% de Ti^{4+}	225
Figure 5.45 : Coefficient d'extinction de couches minces de SnO_2 non dopé et dopé avec 1, 3, 5 et 7% de Ti^{4+}	225
Figure 5.46 : Variation de la réponse temporelle des couches minces de SnO_2 dopé à 0, 1, 3, 5 et 7% du Ti^{4+} sous NO_2 dans la température ambiante.....	228
Figure 5.47 : Récapitulatif des réponses pour les couches minces de SnO_2 dopé à 0, 1, 3, 5 et 7% du Ti^{4+} sous NO_2 à la température ambiante.....	229
Figure 5.48 : Variation de la réponse temporelle relative des couches minces de SnO_2 dopé à 0, 1, 3, 5 et 7% du Ti^{4+} pour différentes concentrations de H_2S et à température ambiante.....	230
Figure 5.49 : Récapitulatif des valeurs de sensibilité des couches minces de SnO_2 dopé à 0, 1, 3, 5 et 7% du Ti^{4+} sous H_2S et à température ambiante.....	231
Figure 5.50: Variation de la réponse temporelle relative des couches minces de SnO_2 dopé à 0, 1, 3, 5 et 7% du Ti^{4+} sous H_2S et à température de fonctionnement de $100^\circ C$	232
Figure 5.51 : Récapitulatif des valeurs de sensibilité pour les couches minces de SnO_2 dopé à 0, 1, 3, 5 et 7% du Ti^{4+} sous H_2S et à température de fonctionnement de $100^\circ C$	233
Figure 5.52 : Variation de la réponse temporelle relative des couches minces de SnO_2 dopé à 0, 1, 3, 5 et 7% du Ti^{4+} sous H_2S et à température de fonctionnement de $200^\circ C$	234
Figure 5.53 : Récapitulatif des réponses pour les couches minces de SnO_2 dopé à 0, 1, 3, 5 et 7% du Ti^{4+} sous H_2S et à température de fonctionnement de $200^\circ C$	235
Figure 5.54 : Récapitulatif des réponses de la couche mince du SnO_2 dopé à 5% du Ti^{4+} sous H_2S à différentes températures de fonctionnement.....	236
Figure 5.55 : Temps de réponse de la couche mince du SnO_2 dopé à 5% du Ti^{4+} sous H_2S à différentes températures de fonctionnement.....	237
Figure 5.56 : Temps de recouvrement de la couche mince de SnO_2 dopé à 5% du Ti^{4+} sous H_2S à différentes températures de fonctionnement.....	237
Figure 5.57 : Sélectivité des couches minces de SnO_2 dopé à 0, 1, 3, 5 et 7% du Ti^{4+} vis à vis du NO_2 et du H_2S à la température ambiante.....	249
Figure 5.58 : Sensibilité des couches minces de SnO_2 dopé à 5 % du Ti^{4+} en fonction de la concentration des gaz polluants à différentes températures.....	241

Liste des tableaux

<i>Tableau 1.1 : Les changements de conductivité dans le cas de capteurs de type N et P exposés aux gaz réducteurs et oxydants.....</i>	<i>27</i>
<i>Tableau 2.1: Exemples des différents semiconducteurs et leurs applications.....</i>	<i>36</i>
<i>Tableau 2.2 : Caractéristiques cristallographiques de TiO₂.....</i>	<i>38</i>
<i>Tableau 2.3 : Caractéristiques cristallographiques de rutile de SnO₂.....</i>	<i>45</i>
<i>Tableau 3.1 : Mélanges de gaz utilisés.....</i>	<i>73</i>
<i>Tableau 3.2 : Exemple de table expérience du plan de Taguchi.....</i>	<i>79</i>
<i>Tableau 3.3 : Un exemple des essais et des réponses du plan étudié.....</i>	<i>80</i>
<i>Tableau 3.4 : Calcul des effets des facteurs.....</i>	<i>81</i>
<i>Tableau 4.1: Paramètres micro-structuraux des couches minces de TiO₂ préparées aux différents précurseurs propoxyde de titane et chlorure de titane.....</i>	<i>102</i>
<i>Tableau 4.2 : Bandes interdites et valeurs de Hubbard U associées.....</i>	<i>111</i>
<i>Tableau 4.3 : Résultats du TiO₂ anatase comparés aux résultats d'autres publications.....</i>	<i>112</i>
<i>Tableau 4.4 : Informations sur la structure des couches minces de TiO₂ sur le plan (101) aux différents solvants (Ethanol- Méthanol)</i>	<i>117</i>
<i>Tableau 4.5 : Quelques informations optiques des échantillons préparés par l'éthanol et le méthanol.....</i>	<i>123</i>
<i>Tableau 4.6 : Paramètres microstructuraux de couches minces de TiO₂ préparées aux différents ratios molaires M.....</i>	<i>125</i>
<i>Tableau 4.7 : Quelques informations structurelles sur les couches minces de TiO₂ le long du plan (101)</i>	<i>136</i>
<i>Tableau 4.8 : Paramètres microstructuraux de couches minces de TiO₂ déposées à différentes températures.....</i>	<i>141</i>
<i>Tableau 4.9 : Niveaux et facteurs d'élaboration des couches minces de TiO₂.....</i>	<i>150</i>
<i>Tableau 4.10 : Combinaison des facteurs et de leurs niveaux générés par la méthode de Taguchi.....</i>	<i>151</i>
<i>Tableau 4.11 : Paramètres électriques mesurés à 275±5°C du TiO₂ préparé par le réseau orthogonal L9.....</i>	<i>157</i>
<i>Tableau 4.12 : Valeurs expérimentales de la conductivité mesurée et le rapport S/B correspondant.....</i>	<i>157</i>
<i>Tableau 4.13 : Moyennes S/B calculée pour la conductivité et des paramètres optimaux d'élaboration.....</i>	<i>159</i>
<i>Tableau 4.14 : Paramètres microstructuraux du TiO₂ préparé par la combinaison optimale.....</i>	<i>161</i>
<i>Tableau 4.15. Paramètres électriques du TiO₂ préparé par la combinaison optimale.....</i>	<i>166</i>
<i>Tableau 4.16 : Protocole de détection du gaz polluant.....</i>	<i>166</i>
<i>Tableau 4.17 : Comparaison des performances de capteur de gaz sous NO₂.....</i>	<i>168</i>
<i>Tableau 5.1 : Paramètres microstructuraux de SnO₂ en couche mince.....</i>	<i>176</i>

<i>Tableau 5.2 : Bandes gaps interdites théoriques et expérimentales de SnO₂.....</i>	<i>183</i>
<i>Tableau 5.3 : Paramètres microstructuraux de couches minces de SnO₂ préparées à différents temps de pulvérisation.....</i>	<i>187</i>
<i>Tableau 5.4 : Paramètres électriques des couches minces de SnO₂ en fonction du temps de pulvérisation.....</i>	<i>193</i>
<i>Tableau 5.5 : Paramètres microstructuraux de couches minces de SnO₂ déposées à différentes températures....</i>	<i>195</i>
<i>Tableau 5.6 : Paramètres électriques de couches minces SnO₂ déposées à différentes températures.....</i>	<i>200</i>
<i>Tableau 5.7 : Facteurs et niveaux utilisés pour la conception des expériences de Taguchi.....</i>	<i>202</i>
<i>Tableau 5.8 : Combinaison de facteurs et de leurs niveaux générés par la méthode de Taguchi.....</i>	<i>203</i>
<i>Tableau 5.9 : Paramètres électriques des couches minces du SnO₂ élaborées par la méthode de Taguchi.....</i>	<i>205</i>
<i>Tableau 5.10 : Valeurs expérimentales de la conductivité des couches minces de SnO₂ et leurs rapports S /B correspondant.....</i>	<i>206</i>
<i>Tableau 5.11 : Moyennes S/B calculée pour la conductivité et des paramètres optimaux.....</i>	<i>207</i>
<i>Tableau 5.12 : Paramètres électriques de la couche mince de SnO₂ préparée par les conditions optimales.....</i>	<i>211</i>
<i>Tableau 5.13. Protocole de détection du gaz polluant.....</i>	<i>212</i>
<i>Tableau 5.14 : Paramètres microstructuraux des couches minces de SnO₂ et SnO₂ dopés aux différents pourcentages du Ti⁴⁺.....</i>	<i>216</i>
<i>Tableau 5.15 : Paramètres électriques des couches minces de SnO₂ et SnO₂ dopés aux différents pourcentages de Ti⁴⁺.....</i>	<i>226</i>
<i>Tableau 5.16 : Comparaison des performances de capteurs de gaz sous NO₂ et H₂S.....</i>	<i>238</i>

Introduction générale

Depuis des années, la pollution de l'air est devenue un sujet de préoccupation majeure dans le monde. Les polluants atmosphériques tels que : le dioxyde d'azote (NO_2), le sulfure d'hydrogène (H_2S), le dioxyde de soufre (SO_2), le mono-oxyde de carbone (CO), le formaldéhyde (CH_2O), etc. ont des effets sur la santé humaine et l'environnement. La difficulté de contrôler ces polluants est due à leur capacité de se propager, parfois sur des milliers de kilomètres, loin de leur source d'émission, et par conséquent créant la formation des pluies acides et la pollution photochimique. Tous ces types de polluants ont un impact global : l'effet de serre, qui est corrélé avec le réchauffement global de la terre, et la destruction de la couche d'ozone, qui protège rayons solaires ultraviolets. La prise en compte de cette problématique pourrait être illustrée par deux adages bien connus « Il vaut mieux prévenir que guérir » et « La sécurité n'a pas de prix ».

Le contrôle de la pureté de l'air de manière à ne pas excéder une certaine concentration autorisée dans l'atmosphère, est devenu une nécessité mondiale pour la sécurité humaine et animale ainsi que la protection de l'environnement. Plusieurs méthodes de détection ont été développées, comme la chromatographie et la spectroscopie de masse, mais malheureusement, ils présentent des inconvénients : complexes, volumineuses, et chères. A l'inverse, les capteurs de gaz aux oxydes métalliques sont largement utilisés pour leurs simplicités, leurs petites dimensions, leurs bonnes performances et leurs faibles coûts.

L'objet de ce travail est l'élaboration de couches minces d'oxydes métalliques en vue de la détection du formaldéhyde. Dans notre laboratoire, l'utilisation du formaldéhyde étant interdite vue sa grande toxicité incontrôlable par nos moyens, nous avons testé l'efficacité des couches minces élaborées pour la détection d'autres gaz polluants : le NO_2 et le H_2S .

Nous avons déposé des couches minces semiconductrices aux oxydes métalliques (dioxydes d'étain et dioxydes de titane) en vue de produire des capteurs de gaz pour la détection des gaz polluants. Ces couches minces ont toutes été déposées à l'aide d'une seule méthode : Spray pyrolysis assisté par la force pneumatique.

Cette méthode a été sélectionnée pour déposer nos semiconducteurs en raison de ses avantages tels que : un appareillage simple, une grande efficacité, la capacité de contrôler les paramètres de dépôt, l'opération à atmosphère ambiante, un coût faible et la possibilité de

contrôler la morphologie surfacique de couche mince (le contrôle de la morphologie a un grand intérêt dans le domaine de la détection de gaz par couche d'oxydes métalliques en augmentant le rapport surface / volume).

Les matériaux choisis ont été sélectionnés selon les résultats de la littérature de sorte qu'ils soient sensibles au moins à l'un des gaz polluants sélectionnés dans cette étude (H_2S et NO_2). Après la sélection de matériaux, les couches minces ont été déposées sur des substrats de verre en étudiant les effets des paramètres de déposition afin d'élaborer des couches minces semiconductrices de bonnes qualités. Les propriétés physiques et chimiques de nos couches minces ont été analysées à l'aide de différentes techniques : Diffraction des Rayons X (DRX), Spectroscopie Raman (SR), Spectroscopie de rayon X à dispersion d'énergie (EDX), Spectrophotomètre UV-Visible et Electromètre (Méthode de deux pointes). Les performances de nos couches pour la détection de H_2S et NO_2 ont été étudiées en fonction de la température de fonctionnement du capteur et de la concentration du gaz à détecter.

Cette thèse est organisée en cinq chapitres :

Dans le premier chapitre, nous allons exposer le problème de pollution de l'air en citant les gaz polluants que l'on va étudier et en donnant une description sur les différentes familles des capteurs de gaz. Nous présentons leur principe de fonctionnement, leurs caractéristiques et leur composition. L'interaction gaz - capteur, le mécanisme de détection des gaz polluants, et le schéma du capteur développé spécialement pour notre travail seront également discutés.

Dans le deuxième chapitre, nous présenterons les matériaux choisis à réaliser dans ce mémoire de thèse (TiO_2 et SnO_2), comme des matériaux prometteurs pour plusieurs applications. Leurs structures et leurs différentes propriétés comme les propriétés : structurales, optiques et électroniques seront illustrées.

Le troisième chapitre sera divisé en quatre parties : la première sera consacrée aux aspects expérimentaux d'élaboration de ces semi-conducteurs en couche mince, en détaillant particulièrement la technique Spray pyrolysis. Dans la deuxième partie, nous présenterons les techniques de caractérisations utilisées pour analyser les couches minces élaborées ainsi que leur principe de fonctionnement. Dans la troisième partie nous allons décrire la méthode de conception expérimentale par les plans d'expériences en mettant l'accent sur la méthode Taguchi qui a été utilisée pour la réalisation de ce travail. Afin de valider nos résultats expérimentaux, la méthode de simulation théorique utilisée, basée sur la densité de la fonctionnelle de la théorie (DFT), sera présentée dans la dernière partie du chapitre 3.

Dans le quatrième chapitre, nous discuterons en détail les résultats des couches semiconductrices de TiO_2 obtenues par la méthode Spray pyrolysis, ainsi que les conditions expérimentales pour la préparation de ces semiconducteurs. Nous présentons une validation théorique de nos résultats expérimentales du TiO_2 en utilisant la méthode de (DFT). On montrera par la suite les effets de quelques facteurs (précurseurs, solvant, temps de pulvérisation, et la température de déposition) sur les propriétés du TiO_2 en exploitant la méthode des études classiques : l'effet d'un seul facteur sur les propriétés structurale, morphologique, optique, électrique des couches minces de TiO_2 . Nous présenterons également la conception des expériences de Taguchi et nos résultats des capteurs de gaz obtenus.

Enfin, le cinquième chapitre sera destiné aux résultats obtenus par le SnO_2 en couche mince. De la sorte comme pour le TiO_2 , nous commencerons par une validation théorique de nos résultats expérimentaux obtenus par Spray pyrolysis. Ainsi nous présenterons les résultats obtenus par la méthode classique et ensuite ceux obtenus en utilisant le plan d'expérience de Taguchi, puis nous étudierons les effets de dopage sur la couche obtenue par l'optimisation du Taguchi. Enfin, nous détaillerons l'application de SnO_2 comme capteur de gaz en présentant les tests sous différents gaz (NO_2 et H_2S).

La fin de ce mémoire de thèse sera attribuée à une conclusion générale et des perspectives sur ces matériaux et leurs applications dans la détection des gaz.

Chapitre 1 : Capteurs de gaz à base d'oxydes métalliques

Introduction

Sur notre planète, l'air est l'une des ressources les plus importantes dont dépend la vie. La modernisation et le progrès ont provoqué une augmentation de la pollution de l'air ; les facteurs capitaux étant l'industrie, le trafic et l'urbanisation. L'atmosphère se compose de gaz permanents (à concentration constante) et de gaz variables (la concentration change sur une période donnée). L'Azote (N_2 : 78.084%) et l'Oxygène (O_2 : 20.947%) sont les gaz permanents de l'atmosphère plus de l'argon, le néon, l'hélium, le krypton, l'hydrogène et le xénon. On peut trouver en plus : de la vapeur d'eau (0 à 4%), du dioxyde de carbone, du méthane et de l'ozone etc. Ainsi, les principaux polluants de l'atmosphère sont des polluants inorganiques et organiques ainsi que des particules en suspension.

La pollution de l'air peut être définie comme : « La présence dans l'atmosphère d'un ou de plusieurs contaminants en quantité, pendant une période telle qu'ils deviennent agressifs pour la santé, la vie humaine et animale ou l'environnement en générale ». La pollution de l'air peut partiellement être causée par des phénomènes indépendants du contrôle humaine. La source la plus importante de la pollution de l'air de ce type est l'activité volcanique, qui régénère de grandes quantités de cendres ou de fumées toxiques dans l'atmosphère. Nous pouvons noter aussi les tempêtes de sable dans les déserts, des feux de forêt, qui contribuent également à la pollution de l'air.

Ce chapitre présente une vision sur la problématique de la pollution de l'air, suivi d'une généralité sur les capteurs de gaz. Ensuite nous présentons plus en détail les différents aspects concernant les capteurs de gaz à base de semi-conducteurs d'oxydes métalliques (SOM), les mécanismes de détection des gaz, les principaux facteurs qui affectent les performances des (SOM), ainsi que la structure de capteur qui sera utilisé dans ce travail.

1.1. Généralités sur les capteurs de gaz et la pollution atmosphérique

1.1.1. La pollution atmosphérique

La pollution de l'air est une contamination de l'environnement intérieur ou extérieur par tout agent chimique, physique ou biologique qui modifie les caractéristiques naturelles de l'atmosphère. Les appareils à combustion domestiques, les véhicules à moteur, les installations industrielles et les incendies de forêt sont des sources courantes de pollution de l'air. Les polluants les plus préoccupants pour la santé publique comprennent les particules, le monoxyde de carbone, l'ozone, le dioxyde d'azote et sulfure de dihydrogène.

1.1.1.1. Dioxyde d'azote (NO₂)

Le NO₂ ou dioxyde d'azote est une substance libérée par les processus de combustion. Plus des trois quarts (78%) de l'air que nous respirons est composé d'azote (N₂), et à des températures élevées, l'azote réagit avec l'oxygène (O₂) pour former du monoxyde d'azote (NO) Le NO est ensuite converti en NO₂ dans l'atmosphère.

Le NO₂ est un gaz inflammable, incolore, et a une légère odeur douceâtre, est un gaz réactif ("oxydant fort") impliqué dans la formation d'ozone et de particules (smog) et est connu pour être irritant pour le système respiratoire humain. Il a un effet significatif sur la santé humaine et contribue aux problèmes respiratoires : irritations du nez, de la gorge, des yeux, des poumons crises d'asthme et d'autres troubles respiratoires. Il provoque l'acidification du sol, interférant ainsi avec la croissance des plantes à l'état sauvage ou en agriculture. Lorsqu'il est dissous dans l'eau, il a un impact sur les processus chimiques et l'équilibre de l'écosystème, ce qui peut entraîner des problèmes de santé et même la mort de la vie marine et d'eau douce. Le dioxyde d'azote dans l'atmosphère a des sources à la fois naturelles et anthropiques, les humains en étant la grande majorité (65 %) à travers les émissions de : voitures, navires, avions, processus industriels et centrales électriques [1].

Selon l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS), le seuil d'exposition à NO₂ sur 60 minutes est de 120 PPM (Particule Par Million) [2].

1.1.1.2. Sulfure d'hydrogène (H₂S)

H₂S se produit naturellement dans le pétrole brut, dans les gaz volcaniques, les sédiments lacustres et marins. Il se dégage des matières organiques en décomposition ou lors

de l'utilisation du soufre et des sulfures dans l'industrie chimique. Étant plus lourd que l'air, il s'accumule dans les parties basses non ventilées [3].

L'odeur caractéristique « d'œuf pourri » du sulfure d'hydrogène est bien connue. Le sulfure d'hydrogène est à la fois un irritant et un gaz asphyxiant. Son action irritante directe sur les tissus humides de l'œil produit une kérato-conjonctivite, appelée « œil à gaz ». Lorsqu'il est inhalé, le sulfure d'hydrogène exerce une action irritante dans l'ensemble des voies respiratoires, bien que les structures plus profondes subissent les dommages les plus importants. Une conséquence peut être un œdème pulmonaire. Le ministère du travail, du plein emploi et de l'insertion a défini une valeur limite d'exposition à H₂S sur 15 minutes est de 10ppm [4].

D'après l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS), la pollution de l'air extérieur et intérieur provoque des maladies respiratoires et d'autres. Elle est considérée également comme une source importante de morbidité et de mortalité [5]. C'est pourquoi la prévention et la lutte contre la pollution de l'air et ses effets sont devenues une priorité pour la plupart des pays en Europe et en Amérique. La détection des gaz polluants à l'aide de capteurs de gaz est actuellement l'un des meilleurs le plus rapide et moins coûteux.

1.1.2. Définition d'un capteur de gaz

Un capteur de gaz est un composant qui transforme une information quantitative ou qualitative en un signal électrique représentant une interaction chimique ou un processus entre le gaz analysé (Adsorbat) et le composant (Adsorbant). Cette définition est représentée schématiquement sur la figure 1.1 [6].

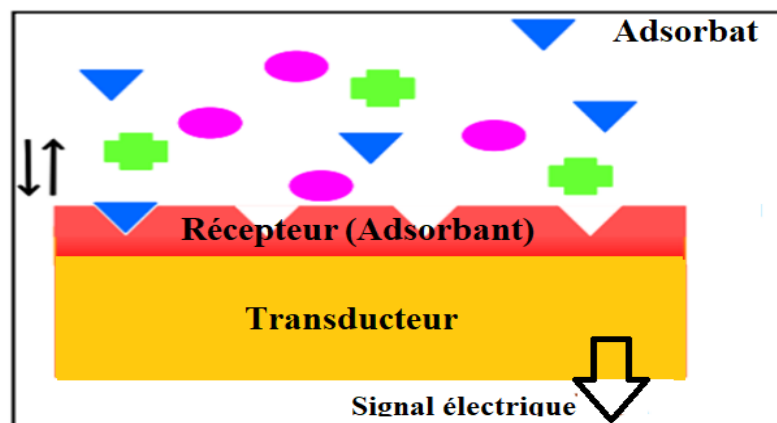


Figure 1.1 : Représentation schématique d'un capteur de gaz [6]

Par conséquent, un capteur de gaz répond à la présence d'un composé chimique volatil par une sortie électrique. Fondamentalement, un capteur de gaz est constitué de trois parties : un récepteur, un transducteur, et un module de conditionnement définissant le mode opératoire.

Le récepteur : correspond à la capacité de la surface du capteur d'interagir avec le gaz cible et de transformer cette information chimique en une forme d'énergie.

Le transducteur : est la partie du capteur capable de transformer l'énergie en un signal électrique utile.

Une étude bibliographique (web of science), depuis l'année 2013, montre un nombre supérieur à 30 000 publications scientifiques qui contiennent le mot capteur de gaz. La Figure 1.2 montre l'évolution des publications scientifiques 2013 jusqu'à l'année courante 2023.

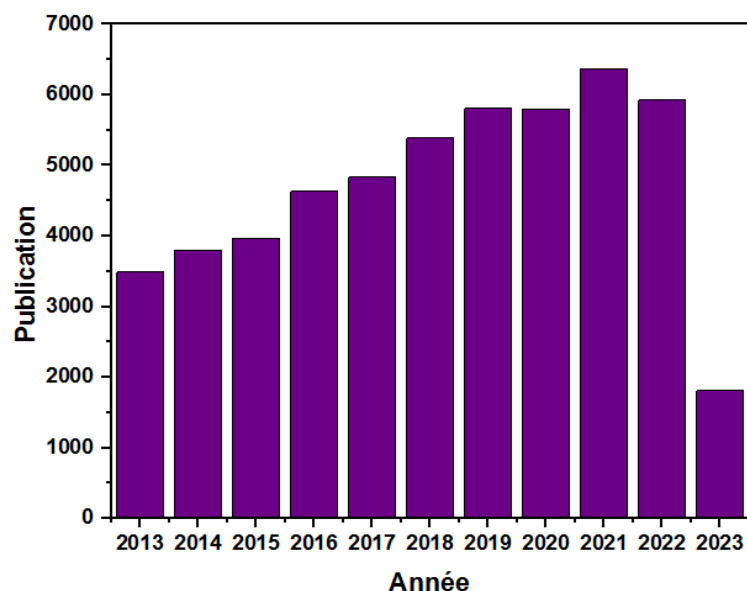


Figure 1.2 : L'évolution de publications qui portent sur « capteur de gaz »

1.1.3. Familles de capteurs de gaz

Dans le monde de la détection des gaz, il existe plusieurs types de capteurs de gaz. Nous décrivons dans cette partie quelques types de capteurs ainsi que leur principe de fonctionnement.

1.1.3.1. Capteur à ondes acoustiques de surface

Un capteur à ondes acoustiques de surface est un type de capteur qui utilise des ondes acoustiques se propageant à la surface d'un matériau, sur lequel deux paires d'électrodes interdigitées sont déposées. L'une des électrodes est utilisée pour l'excitation et joue le rôle

d'un émetteur, alors que l'autre a pour mission la réception et la détection des ondes après propagation, tel qu'un cristal piézoélectrique pour détecter des changements physiques ou chimiques dans son environnement.

Le fonctionnement d'un capteur à ondes acoustiques de surface repose sur le principe de la propagation des ondes acoustiques à la surface d'un matériau. Lorsque des ondes acoustiques sont générées et se propagent à la surface du matériau, elles peuvent être influencées par les propriétés du matériau environnant, telles que la masse, la viscosité, l'élasticité ou la conductivité. Des changements se produisent alors dans l'environnement du capteur (par exemple la concentration de gaz), et les ondes acoustiques se modifient en réponse à ces changements. Ces modifications sont mesurées et utilisées pour détecter et quantifier les paramètres environnementaux ou les analytes cibles (adsorbat) [7].

1.1.3.2. Capteur électrochimique

Ce capteur de gaz est constitué d'une membrane semi-perméable pour contrôler la diffusion, d'un électrolyte et deux électrodes entre lesquelles est appliquée une différence de potentiel. Le principe de fonctionnement est reposé sur une réaction d'oxydoréduction. L'absorption du gaz à détecter provoque une réaction électrochimique spécifique, qui induit une force électromotrice due au transfert de charge entre l'espèce gazeux et la cellule. Ce type de capteur est très sensible et possède une bonne sélectivité aux gaz [8].

1.1.3.3. Capteur à fibre optique

Le principe de ce capteur de gaz est basé sur le changement de la propagation du rayonnement. En effet, la lumière dans la partie de mesure subit un changement en présence de la substance à détecter. L'avantage de ces capteurs est qu'ils offrent l'occasion d'obtenir une mesure dans des environnements difficiles à accéder ou troublés [9].

1.1.3.4. Capteur de gaz à base de semiconducteur d'oxyde métallique (SOM)

Le capteur de gaz à base d'oxyde métallique est principalement composé de matériaux semiconducteurs d'oxydes métalliques. Il possède plusieurs avantages, tels qu'une intégration facile dans un système de détection complet, avec une haute sensibilité, des faibles coûts de fabrication et de maintenance [10].

Dans la partie suivante on détaillera ce type de capteur qui fait l'objet de notre étude.

1.2. Capteurs de gaz aux semiconducteurs d'oxydes métalliques

En 1962, Taguchi a montré que les couches minces de SnO_2 (oxyde d'étain) ont une conductivité variable en présence des gaz réactifs [11]. Dans la même année, Seiyama et al a montré que les couches minces de ZnO (oxyde de zinc) ont des propriétés similaires vis-à-vis des gaz réactifs [12]. Depuis de nombreuses couches basées sur les oxydes d'étain, de titane, de zinc, ou de Tungstène ainsi de nombreux procédés de fabrication ont été étudiées.

1.2.1. Principe de détection

Lorsque la surface de la couche sensible est placée en présence d'un gaz, cette dernière va interagir avec le gaz. La figure 1.3 représente les trois cas possibles quand les molécules de gaz vont entrer en choc avec la surface de la couche sensible par agitation thermique.

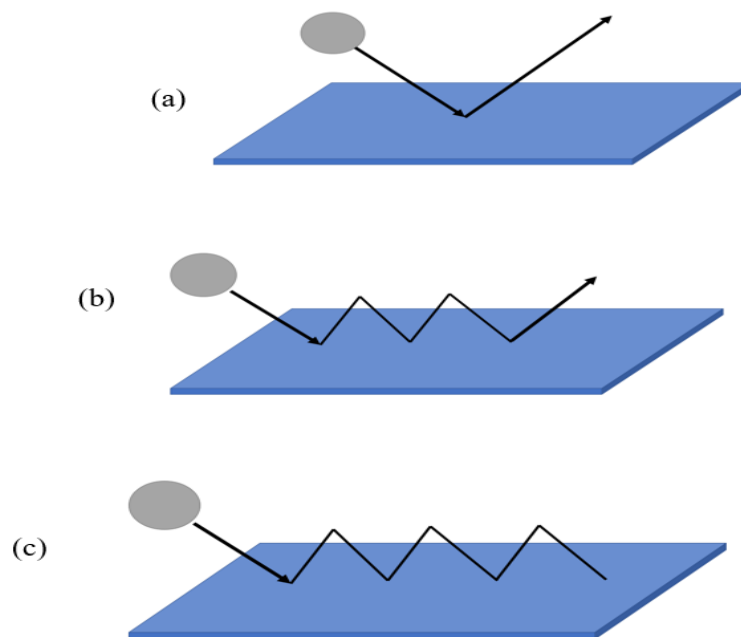


Figure 1.3 : Les possibilités d'interaction gaz / capteur

(a) Le phénomène de "diffusion" : la molécule de gaz frappe la surface sous un choc en perdant un peu d'énergie et rebondit sur la surface.

(b) Le phénomène de « piégeage » : la molécule de gaz perd de l'énergie lors de la collision mais reste mobile sur surface.

(c) Le phénomène de "collage" : la molécule gazeuse perd la totalité d'énergie et reste stationnaire sur la surface après la collision. C'est le phénomène de l'interaction gaz-capteur qui nous intéresse dans ce travail.

1.2.1.1. Adsorption

Le gaz est adsorbé à la surface de l'adsorbant par des sites d'adsorption. En fonction de la force de l'interaction gaz / couche sensible, on différencie entre deux types d'adsorption : la physisorption et la chimisorption.

La physisorption signifie une adsorption faible entre la molécule de gaz et la surface de matériau sensible. Van der Waals ou des forces électrostatiques sont impliquées, mais sans échange d'électrons entre la molécule et la surface du matériau.

La chimisorption est une adsorption forte entre la molécule de gaz et la surface de matériau sensible, où il y a un échange d'électrons entre les deux espèces qui va modifier les propriétés électroniques à la surface du matériau hôte.

1.2.1.2. Désorption

La molécule ou l'ion du gaz adsorbé à la surface peut en sortir sous certaines conditions, c'est le phénomène de désorption. Selon l'interaction envisagée, l'énergie nécessaire pour libérer l'adsorbant de l'adsorbat sera plus ou moins importante. Ainsi, la physisorption est facilement réversible, alors que la chimisorption sollicitera un apport d'énergie (chauffage et / ou pompage) et sera dans certains cas irréversible ; c'est ce qu'on appelle l'empoisonnement du matériau hôte pour un capteur.

1.2.1.3. Mécanisme de détection

Nous avons vu précédemment que le phénomène d'adsorption réunit deux types d'interactions entre le gaz et le capteur. La chimisorption consiste en un échange de charges entre l'adsorbat et l'adsorbant. L'étude de la réaction d'adsorption d'un d'adsorbat gazeux sur un adsorbant solide établit un équilibre dans l'échange entre les molécules adsorbées en surface et celles de la phase gazeuse. Plusieurs modèles ont été inventés pour expliquer ce comportement « d'adsorption isotherme ». Nous allons discuter ci-après deux modèles les plus connus.

a. Modèle de Langmuir

Ce modèle est inventé par le chercheur Langmuir en 1916 [13], il considère l'interface gaz/ capteur comme une monocouche des molécules gazeuses. Langmuir a fondé son modèle sur les hypothèses suivantes :

- L'adsorption d'une seule molécule gazeuse par site d'adsorption : elle est réalisée sur les sites (sites d'adsorption), et est identique avec une enthalpie fixe.
- L'inexistence de l'interaction entre les molécules adsorbées : aucun échange énergétique entre la molécule adsorbée sur l'adsorbant et d'autres molécules. Le nombre de sites d'adsorption est un donné fixe pour chaque surface et indépendant de la température et le degré de récupération.

b. Modèle de Wolkenstein

Le modèle de Wolkenstein [14] considère que l'énergie d'activation d'adsorption et la chaleur d'adsorption ne sont pas uniformes, et qu'elles dépendent du taux de récupération de l'adsorbant. Ce modèle divise la chimisorption en deux catégories :

- La chimisorption « faible » représente l'adsorption de la molécule par un site d'adsorption sans transfert de charge.
- La chimisorption « forte » représente l'intervention d'un défaut du matériau, de l'électron ou du trou dans la connexion (gaz/capteur), conduisant à un transfert de charge. Une isotherme d'adsorption plus générale émerge de ce modèle en prenant en compte les niveaux d'énergie de surface du matériau adsorbant. Les échanges de charges entre l'adsorbant et l'adsorbant entraînent une variation de la concentration de charges (diminution / augmentation), ce qui induira une modification sur la conductivité électrique en surface. Ce changement de la conductivité est à la base du mécanisme de détection de gaz dans un capteur. Il sera mesuré et nous indiquera la présence du gaz.

1.2.1.4. Mécanisme de conduction des capteurs de gaz

Le mécanisme de conduction d'un capteur de gaz aux semi-conducteurs d'oxydes métalliques est basé sur son changement de la conductivité quand ce dernier est exposé aux différents gaz oxydants ou réducteurs. Le mécanisme de conduction du capteur de gaz aux oxydes métalliques est considéré complexe malgré la simplicité de son principe de fonctionnement. Pour comprendre ce changement de conductivité, on utilise en général un

modèle d'adsorption des ions d'oxygène à la surface des semi-conducteurs de type N, dans notre étude ils seront le dioxyde de titane et le dioxyde d'étain. Dans ce cas l'oxygène adsorbé piège des électrons de conduction des oxydes (O_2^- , O^- , O^{2-}), et une zone de charge d'espace est formée (barrière de Schottky). Le diagramme des niveaux d'énergie pour le TiO_2 et SnO_2 est présenté sur la figure 1.4.

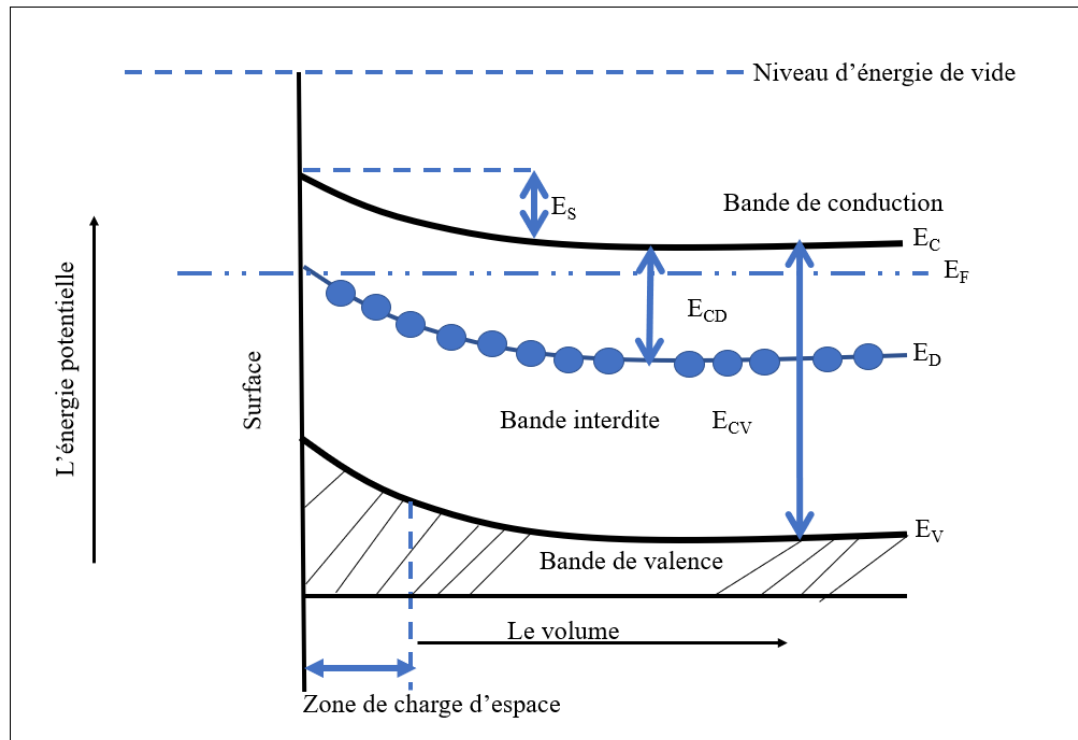
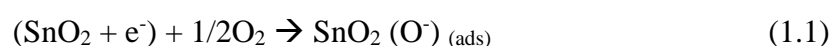


Figure 1.4 : Diagramme d'énergie pour le semiconducteur SnO_2 sous oxygène, où :
 E_S : Barrière de potentiel ; E_F : Niveau de Fermi ; E_D : Niveau donneur ; E_C : Le plus bas niveau de la bande de conduction ; E_V : Le plus haut niveau de la bande de valence ; E_{CD} ; E_{CV} : Bandes d'énergie entre E_C et E_V [15]

Ce phénomène d'adsorption provoque une variation de la conductivité, lorsque la couche sensible est exposée aux gaz (réducteurs ou oxydants). Dans le cas des gaz réducteurs (par exemple H_2S), ces espèces réagissent avec l'oxygène adsorbé aux joints de grains menant à une diminution de la barrière de Schottky (voir la Figure 1.5a) et en induisant une augmentation de la conductivité électrique (diminution de la résistance) (équations 1.1 et 1.2). Quand la couche sensible est exposée aux gaz oxydants (par exemple NO_2) la barrière de Schottky augmente (voir Figure 1.5b) et une diminution de la conductivité électrique (augmentation de la résistance) se produit en raison de la désorption chimique des molécules de gaz et de la capture des électrons de bande de conduction (équation 1.3) [16].



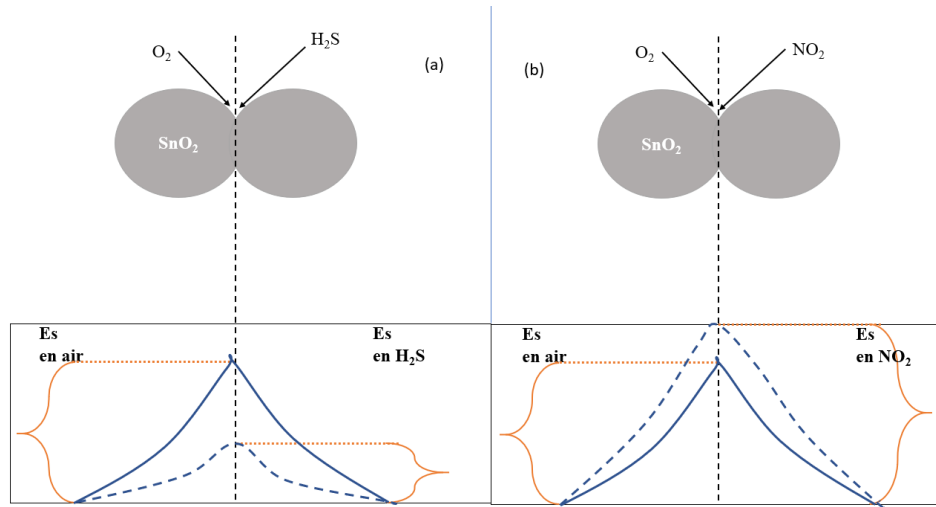
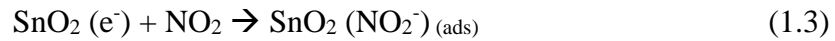
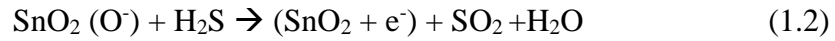


Figure 1.5 : Modèle de barrière de potentiel aux joints de grains

(a) : gaz réducteur et (b) : gaz oxydant [15]

Tableau 1.1 : Les changements de conductivité dans le cas de capteurs de type N et P exposés aux gaz réducteurs et oxydants

Type de conductivité	Gaz réducteur	Gaz oxydant
N	R↓	R↑
P	R↑	R↓

1.2.2. Structures d'un capteur de gaz aux semiconducteurs d'oxydes métalliques

Les capteurs de gaz à base d'oxydes métalliques sont largement utilisés pour détecter et mesurer la concentration de divers gaz dans différentes applications. La structure de base d'un capteur de gaz à oxyde métallique se compose généralement des composants suivants :

- Une couche sensible constituant la partie qui va interagir avec l'atmosphère gazeuse.
- Des électrodes pour la mesure électrique de cette couche sensible.
- Une pièce chauffante pour amener la température de la couche sensible à sa température de fonctionnement.

- Une couche isolante pour empêcher la conduction électrique et favoriser la conduction thermique.

Le schéma fonctionnel du capteur est rappelé à la figure 1.6. Seuls quatre éléments technologiques sont requis : les trois parties décrites, plus une couche isolante.

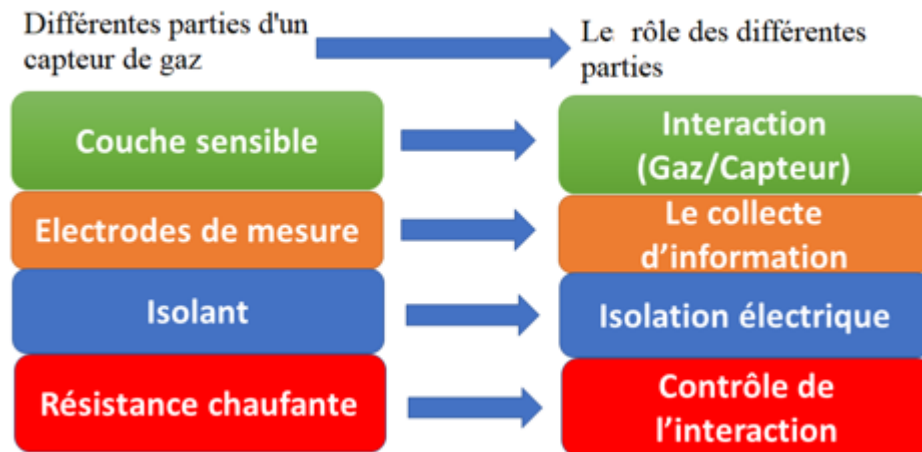


Figure 1.6 : Schéma fonctionnel d'un capteur de gaz à semi-conducteur

1.2.3. Conception d'un capteur de gaz aux semiconducteurs d'oxydes métalliques

Afin d'étudier les performances de détection de gaz par des matériaux d'oxyde métallique, les couches sont déposées sur des substrats de verre ordinaire avec une géométrie précise afin que les substrats puissent être placés dans la porte-échantillon adaptée pour nos études en respectant les éléments cités auparavant sur la figure 1.6. Comme cela est montré sur la figure 1.7 notre porte-échantillon est constituée par :

- Un support métallique en acier dur permettant de porter les échantillons.
- Des électrodes qui assurent le contact ohmique métal - semiconducteur
- Un couvercle en céramique (électriquement isolante) qui permet fixer la distance entre les deux électrodes utilisées ; il a également une ouverture assurant le contact gaz - couche sensible.

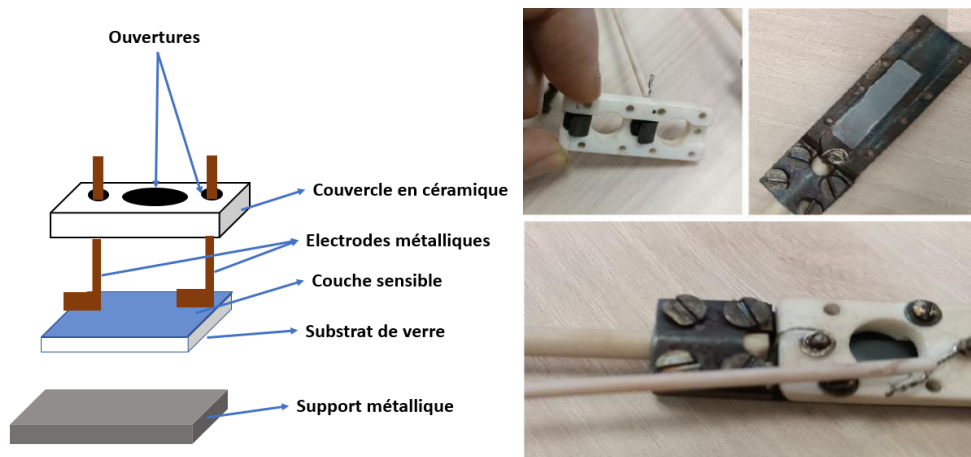


Figure 1.7 : Images et schéma fonctionnel du capteur chimique adapté dans nos études

1.2.4. Grandeurs d'influence de performance des capteurs de gaz

Il y a plusieurs grandeurs qui peuvent influencer la performance d'un capteur de gaz. Dans la partie ci-dessous nous allons présenter quelques grandeurs d'influence et leurs impacts sur la performance du capteur de gaz.

1.2.4.1. Influence de dopage

Le dopage est un élément radical pour l'amélioration des propriétés d'un capteur. Le principe est basé sur l'ajout d'une faible quantité d'un métal ou d'un oxyde au matériau basique (l'intérêt d'utilisation d'une faible quantité est pour éviter la formation des phases secondaires). Le dopage a généralement pour effet une augmentation de la sensibilité envers un gaz donné mais peut être une diminution envers un autre.

Nous avons observé à travers la littérature [17] que l'amélioration de la réponse des capteurs est liée à l'amélioration de sa conductivité, à l'accroissement de la concentration en électrons et à la cinétique de la réaction de surface en ajoutant des impuretés par dopage.

1.2.4.2. Influence de la température de fonctionnement

La température a un effet très curial sur la sensibilité de ce type de capteurs de gaz (SOM). En effet la température agit sur les propriétés physiques des semi-conducteurs (la conductivité, la concentration des porteurs de charges libre,...), mais aussi sur chaque réaction chimique se produisant à la surface du capteur da gaz.

L'oxygène adsorbé sous forme moléculaire peut être ionisé à température ambiante et se transformer en d'autres espèces (O^{2-} , O^- , O^{2-}) quand la température de fonctionnement du capteur augmente (équations 1.4, 1.5, 1.6 et 1.7) [18].



1.2.4.3. Influence de la taille des grains

Le contrôle de la qualité et la taille des joints de grains est un axe déterminant de la performance d'un capteur de gaz. Nombreuses études montrent l'influence de la microstructure et la morphologie sur la performance du capteur de gaz. La littérature présente une description de l'influence de la taille des grains sur la sensibilité [19]. Ainsi, des travaux de recherche ont considéré le matériau comme une chaîne des cristallites, connectés par des tunnels et aussi par des joints des grains. Ils ont établi que la résistance de la couche dépend de la taille du grain et la largeur de la zone de charge d'espace. La figure 1.8 représente un schéma définissant le diamètre D du grain et la largeur L de la zone de charge d'espace. Trois cas sont distingués :

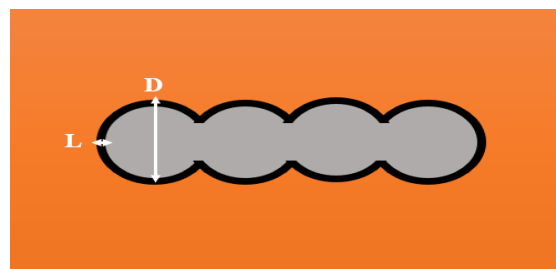


Figure 1.8 : Schéma représentant la taille des grains et la largeur de zone de déplétion de la couche sensible du capteur de gaz

$D \gg 2L$: lorsque la largeur de la zone de déplétion est négligeable devant le diamètre des cristallites, la conductivité de la couche est contrôlée par Tunnels.

$D \geq 2L$: lorsque la taille des cristallites est de l'ordre de grandeur de la zone de déplétion ($D \geq 2L$), la conductivité est contrôlée au niveau des joints qui peuvent devenir brusquement « bloquants » ou « passants ».

D < 2L : lorsque la taille des cristallites est très faible (D), la conductivité est contrôlée par les grains et par joints de grains.

1.2.4.4. Influence de la porosité

L'interaction des couches sensibles denses ou poreuses avec les gaz est différente. Notamment, les couches denses interagissent avec les gaz seulement avec leur surface, et par conséquent les couches poreuses ont la capacité d'adsorber une grande quantité des molécules gazeuses grâce à leur grande surface interne (comparativement par rapport à d'autres couches citées auparavant), ce qui favorise une amélioration de la sensibilité. La diffusion des molécules gazeuses à travers le matériau poreux augmente avec la taille des grains selon l'équation de Knudsen (équation 1.8) :

$$D_k = \frac{4r}{3} \sqrt{\frac{2RT}{\pi M}} \quad (1.8)$$

où D_k est la constante de diffusion de Knudsen, r le rayon du grain, R la constante du gaz parfait, T la température et M le poids moléculaire.

1.2.4.5. Influence de l'épaisseur de la couche sensible

L'épaisseur de la couche sensible est un élément considérable dans la performance d'un capteur de gaz. Comme il est noté dans la littérature [20], la sensibilité d'un capteur de gaz augmente si l'épaisseur de la couche sensible diminue.

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons exposé tout d'abord un aperçu sur la pollution atmosphérique particulièrement la pollution par NO_2 et H_2S , ainsi que les principes de base du fonctionnement d'un capteur de gaz. Par la suite, nous avons étudié quelques exemples, en détaillant le phénomène d'adsorption et le mécanisme de détection pour le capteur type oxyde métallique.

Enfin, nous avons présenté également le capteur de gaz à base des couches minces que nous avons adapté pour nos études, ainsi que quelques grandeurs d'influences qui peuvent impacter sa performance. Le chapitre suivant sera dédié pour les matériaux (TiO_2 et SnO_2) en les utilisant comme couches sensibles dans ces capteurs de gaz.

Bibliographie

- [1] : Y. Hu , B. Zhao, Journal of Hazardous Materials, 426, 127829, 2022
- [2] : L'organisation mondiale de la santé OMS : La révision des normes européennes de la qualité de l'air (ecomasure.com)
- [3] : M. Q. Salih, R. R. Hamadamin, J. R. Hama, International Journal of Environmental Science and Technology, 20, 4727–4736, 2023
- [4] : Le ministère du travail Français : Hydrogène sulfuré - Ministère du Travail, du Plein emploi et de l'Insertion (travail-emploi.gouv.fr)
- [5] : L'organisation mondiale de la santé (OMS) : Des milliards de personnes respirent toujours un air pollué : nouvelles données de l'OMS (who.int)
- [6] : Z. El khalidi, Elaboration et caractérisation des matériaux binaires pour les applications des capteurs de gaz. Sciences des Matériaux et Energies Renouvelables. Université Hassan II de Casablanca- Faculté des Sciences et techniques de Mohammedia – Mohammedia, 2019
- [7] : M. Debdyuti, S. Banerjee, Sensors, 22, 820, 2022
- [8] : R. Laref. Etude d'un système à base de micro-capteurs de gaz pour le suivi et la cartographie de la pollution atmosphérique. Microélectronique. Université de lorraine, 2020. Français. <NNT : 2020LORR0048>. <tel-02940706>
- [9] : S. Devendiran, A. Kalai Priya, D. Sastikumar, Sensors and Actuators B : Chemical 361,131738, 2022
- [10] : Q. Li, W. Zeng, Y. Li, Sensors and Actuators B: Chemical, 359,131579, 2022
- [11] : N. Taguchi, Japanese Patent. [S45-38200], 1962
- [12] : T. Seiyama, A. Kato, K. Fujushi, Analytical Chemistry, 32, 1502-1503, 1962
- [13] : Y. Zhu, B-K. Qi, H-N. Lv, Y. Gao, S-H. Zha, R-Y. An, Q. S. Zhao, B. Zhao, International Journal of Biological Macromolecules 247, 125761, 2023
- [14] : R. Gupta , A. Kumar, V. Rohilla, P. Kumar, M. Kumar, D. Kumar, Micro and Nanostructures, 171, 207423, 2022
- [15] : C. M. Ghimbeu, Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxydes métalliques pour la détection de gaz polluants atmosphériques. Sciences de la terre. Université Paul verlaine – Metz, 2007. Français. <NNT/2007METZ050S>. <tel-01752681>
- [16] : R. T. Ghahrizjani, R.M. Maleki, M. Ghafarkani, A. Esmaeili, M. Ameri, E. Mohajerani, N. Safari, Y. Dou, S-X. Dou, Sensors and Actuators B: Chemical 391,134045, 2023
- [17] : S. Zhang, B. Zhang, W. Li, Y. Dong, Y. Ni, P. Yu, J. Liang, N-Y Kim, J. Wang, Vacuum, 215, 112377, 2023
- [18] : J.K. Radhakrishnan, M. Kumara, Geetika, Sensors International, 2, 100059, 2021

[19] : Jong-Myoung Choi, Joon-Hyuk Byun , Sang Sub Kim, Sensors and Actuators B: Chemical 227, 149-156, 2016

[20] : N. J. Humphrey, E. J. Choi, N. P. Drago, J. C. Hemminger, R. M. Penner, ACS Sensors 2023

Chapter 2 : Matériaux semi-conducteurs aux oxydes métalliques

Introduction

Les matériaux oxydes métalliques ont reçu un développement important ces dernières années à cause de leurs multiples applications, parmi eux il y a le dioxyde de titane TiO_2 et le dioxyde d'étain SnO_2 en tant que matériaux semi-conducteurs. Dans l'application des capteurs de gaz, une variété de propriétés est requise pour une bonne performance de détection telle que la réponse (sensibilité), le temps de réponse et le temps de recouvrement. L'amélioration de la réponse des capteurs est liée à l'amélioration de leur conductivité, à l'augmentation de la concentration d'électrons et à la cinétique de la réaction de surface en ajoutant des impuretés par le biais d'un processus de dopage dans certains cas. Dans des travaux récents, les chercheurs ont utilisé des métaux de transition pour doper les semiconducteurs.

Ce chapitre est consacré pour décrire les matériaux étudiés et élaborés. Il agglomère toutes les propriétés optiques, structurales et électriques, liées aux oxydes de titane et d'étain.

2.1. Généralités sur les semiconducteurs aux oxydes métalliques

Il y a longtemps, les chercheurs ont classifié les matériaux selon leur conductivité électrique :

Conducteurs : les conducteurs sont des matériaux qui permettent au courant électrique de les traverser facilement en raison de la présence d'électrons libres qui peuvent se déplacer. Ils ont généralement une faible résistance et une conductivité élevée. Des exemples de conducteurs comprennent des métaux comme le cuivre, l'argent et l'aluminium, ainsi que certains matériaux non métalliques comme le graphite.

Isolants : les isolants sont des matériaux qui ne permettent pas au courant électrique de les traverser facilement en raison de l'absence d'électrons libres qui peuvent se déplacer. Ils ont généralement une résistance élevée et une faible conductivité. Des exemples d'isolants comprennent les plastiques, le caoutchouc, le verre et l'air.

Semi-conducteurs : les semi-conducteurs sont des matériaux qui ont une conductivité intermédiaire entre les conducteurs et les isolants. Leur conductivité peut être contrôlée par

l'ajout d'impuretés, l'effet thermique ou par l'application d'un champ électrique. Ils sont largement utilisés dans les appareils électroniques tels que les diodes, les transistors et les circuits intégrés. Des exemples de semi-conducteurs comprennent le silicium, le germanium et l'arséniure de gallium. Dans notre travail on parlera des semi-conducteurs à oxyde métallique (SOM), qui sont des semiconducteurs constitués des deux parties principales : partie métallique et une autre contenant de l'oxygène (oxide). La technologie SOM est largement utilisée dans la fabrication de circuits numériques, tels que les microprocesseurs, les puces de mémoire dans les circuits intégrés numériques, les cellules photovoltaïques, de même que les capteurs de gaz en raison de leur réponse rapide et de leur faible consommation d'énergie. La technologie SOM a connu des avancées significatives au cours des dernières décennies, conduisant au développement de dispositifs plus petits et plus efficaces [1]. Il existe une grande quantité d'oxydes métalliques, tous possédant leurs propres propriétés, tels que : ZnO, NiO, Co₃O₄, TiO₂, SnO₂, Mn₃O₄ et CdO ... [2].

2.1.1 Théories des bandes

La théorie des bandes est un concept utilisé en physique de la matière condensée pour expliquer les propriétés électriques des solides, y compris les métaux, les isolants et les semi-conducteurs. Il décrit comment les électrons d'un solide sont répartis en niveaux d'énergie, ou des bandes, qui déterminent la conductivité électrique du matériau [3].

Selon la théorie des bandes, dans un solide, les électrons ne sont pas confinés à des atomes spécifiques mais sont partagés entre tous les atomes du matériau. Les électrons occupent des niveaux d'énergie appelés bandes, qui sont continus et rapprochés. La bande d'énergie la plus basse qui est entièrement occupée par les électrons est appelée la bande de valence (BV), tandis que la bande d'énergie supérieure suivante, qui est partiellement remplie, est appelée la bande de conduction (BC) [3]. Dans les métaux (conducteurs), la bande de valence et la bande de conduction se chevauchent, permettant aux électrons de se déplacer librement à travers le matériau et de conduire l'électricité.

Dans les isolants, il existe un grand écart d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction, ce qui complique le passage des électrons de la bande de valence à la bande de conduction ; ceci entraîne une très faible conductivité électrique.

Dans les semi-conducteurs, l'écart d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction est faible, de sorte qu'à température ambiante, certains électrons peuvent gagner

suffisamment d'énergie pour passer de la bande de valence à la bande de conduction et devenir libres de conduire l'électricité. Cela rend les semi-conducteurs intermédiaires dans leur conductivité entre les métaux et les isolants. La théorie des bandes est un outil utile pour comprendre les propriétés électriques des matériaux et est largement utilisée dans la conception et l'ingénierie des composants électroniques.

2.1.2. Différents semiconducteurs aux oxydes métalliques et leurs potentielles applications

Récemment des chercheurs ont réalisé des développements importants et sérieux dans la science des matériaux, particulièrement en physique des semi-conducteurs à oxyde métallique. Les oxydes métalliques sont possiblement les substances les plus variées, prospères et multifonctionnelles. A cause de leurs propriétés et caractéristiques uniques, les oxydes métalliques se sont trouvés dans plusieurs applications en science, par exemple : magnétique, électrique, supraconductivité, photonique, catalyse, ingénierie environnementale, etc ; et en tant qu'une partie essentielle dans les circuits microélectroniques [4], capteurs [5], cellule solaire [6] dispositifs piézoélectriques [7], piles à combustible [8], et batteries [9]. Dans le tableau 2.1 nous regroupons différents oxydes métalliques ainsi que leurs formules chimiques et applications.

Tableau 2.1: Exemples des différents semiconducteurs et leurs applications

Oxydes métalliques	Applications
TiO ₂ , CeO ₂ , Fe ₂ O ₃	Purification par l'effet phot-catalytique
TiO ₂ , ZnO	Photocatalyseur, crème solaire et peinture
MTi/ZrO ₃ (M = Ca, Sr, Ba, et Pb); NiO, ZnO, TiO ₂ , SnO ₂ , CuO, Mn ₃ O ₄ , Co ₃ O ₄	Capteurs
γ -Fe ₂ O ₃ , BaFe ₁₂ O ₁₉	Détection du cancer, capteurs
Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , ZTA, TiO ₂ , SnO ₂	Céramiques
NiO, ZnO, TiO ₂ , SnO ₂ , CuO, Mn ₃ O ₄ , Co ₃ O ₄ , Cu ₂ O	Matériaux pour les cellules solaires

2.1.3. Le choix des matériaux

Dans notre travail de thèse nous cherchons à préparer la couche sensible à base d'oxyde métallique pour des applications en capteurs de gaz. Nos recherches va nous conduire à utiliser le dioxyde de titane (TiO_2) et dioxyde d'étain (SnO_2). Le choix de ces deux matériaux est dû à la simplicité de les élaborer en couches minces, leur bas cout et leur disponibilité. Généralement, ces matériaux ont des très bonnes propriétés physiques et chimiques. L'objectif est d'améliorer leurs réponses vis à vis des petites concentrations de gaz polluants. Cependant, ces matériaux sont très intéressants car ils peuvent être produits à basse température grâce à des méthodes simples sous des couches minces.

2.2. Généralité sur le dioxyde de titane (TiO_2)

D'après nos études bibliographiques (web of science), depuis l'année 2013 il existe plus de 10000 publications scientifiques qui contiennent le terme TiO_2 . La Figure 2.1 montre l'évolution des publications scientifiques 2013 jusqu'à l'année courante 2023.

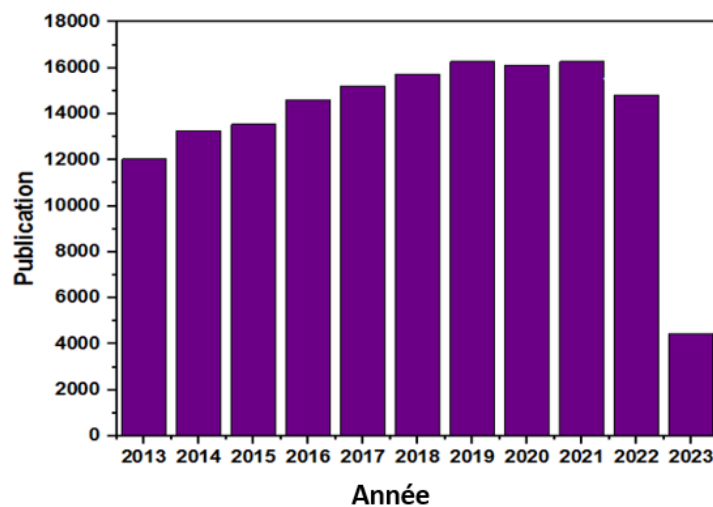


Figure 2.1 : Evolution du nombre de publications portant sur « TiO_2 »

2.2.1. Structure cristallographique de TiO_2

Le dioxyde de titane (TiO_2) est un semiconducteur à l'oxyde métallique de type n, qui existe sous trois structures ou phases cristallines différentes : anatase, rutile et brookite. Le tableau 2.2 suivant regroupe les phases polymorphes de TiO_2 [10].

Tableau 2.2 : Caractéristiques cristallographiques de TiO_2

Phase	Symétrie	Groupe d'espace	Paramètres de maille		
			a (°A)	b (°A)	c (°A)
Anatase	Tétragonal	$I_1/amd141$	3.7842	3.7841	9.5146
Rutile	Tétragonal	$P4_2/mnm136$	4.5941	4.5941	2.9589
Brookite	Orthorhombique	$Pbca61$	9.1840	5.4470	5.1450

La phase anatase de TiO_2 est l'une des phases de TiO_2 les plus étudiées et les plus utilisées en raison de ses propriétés physiques et chimiques uniques. La phase anatase de TiO_2 a une structure cristalline tétragonale (Figure 2.2). Dans cette structure, l'atome de titane est entouré de six atomes d'oxygène et chaque atome d'oxygène est entouré de trois atomes de titane. Dans l'ensemble, la phase anatase de TiO_2 est un matériau important et polyvalent avec un large éventail d'applications fondamentales.

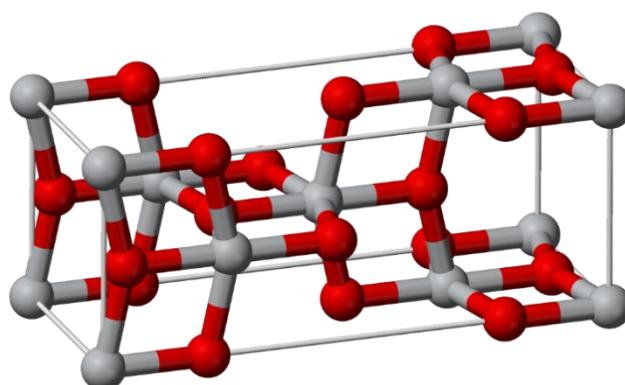


Figure 2.2 : Structure cristallographique de TiO_2 , les sphères grises sont les atomes de titane et les sphères rouges représentent les atomes d'oxygène [11]

2.2.2. Propriétés et applications de TiO_2

Le semiconducteur de type n, le dioxyde de titane TiO_2 a une masse moléculaire de 79.86 g/mol, une densité de 3.9 à 4.2 g/cm³, un indice de réfraction compris entre 2.1 et 2.75 et une dureté Mohs de 5.5 à 7 [12].

La phase anatase de TiO_2 sert également de semi-conducteur, avec une bande interdite de 3.2 eV. Le TiO_2 est non toxique, chimiquement et photo-chimiquement stable,

inflammable et biocompatible [13]. En plus de ces propriétés qui rendent le composé TiO_2 très important dans la science des matériaux, nous notons deux autres propriétés de TiO_2 qui font l'objet de nombreuses applications en optique, électrique et optoélectronique.

2.2.2.1. Les propriétés électroniques de TiO_2

La structure de bande et la densité d'état (DOS) du TiO_2 anatase sont données sur la figure 2.3 (l'énergie de Fermi est fixée à une énergie nulle). La bande interdite indirecte intrinsèque du TiO_2 pur donnée par littérature est de 3.20 eV. Les bandes de TiO_2 bande de valence (BV) et la bande de conduction (BC) sont constitués à la fois d'états O 2p et d'états Ti 3d dans du TiO_2 . Nous pouvons voir que les états 3d de Ti contribuent au maximum au fond CB, alors que le bord VB a un caractère prédominant O 2p (ligne pointillée sur la figure 2.3 représente le PDOS de l'anatase de TiO_2).

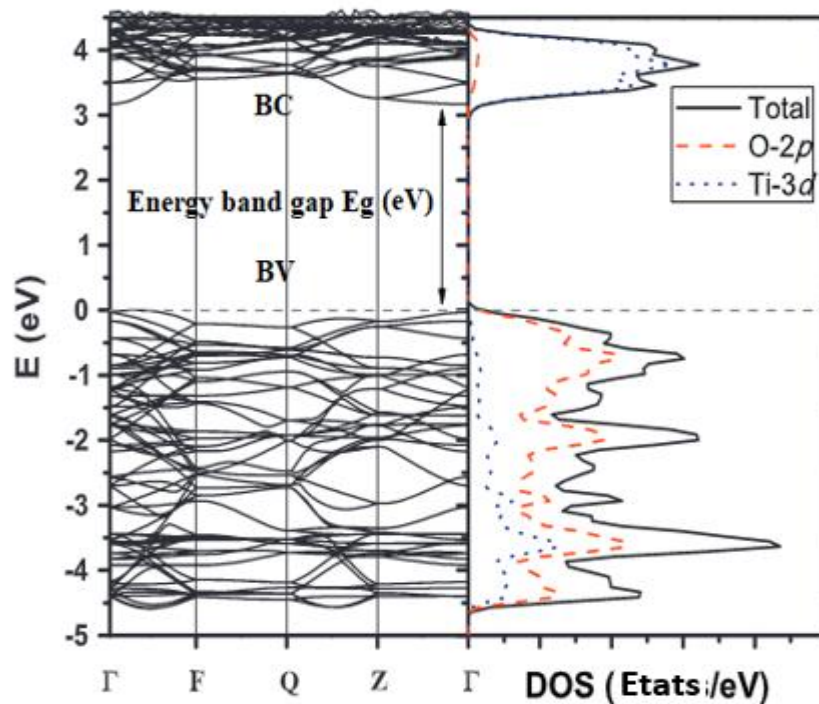


Figure 2.3 : Structure de bande et les densités d'états de l'anatase TiO_2 obtenue à partir des calculs de la théorie de densité fonctionnelle [14]

2.2.2.2. Les propriétés optiques de TiO_2

Généralement, les couches minces d'oxyde métallique particulièrement les oxydes conducteurs transparents (TCO) sont naturellement transparents dans la région spectrale visible

du spectre solaire, et leur transparence est très faibles dans la région ultraviolette. La figure 2.2 représente la transmission du TiO_2 aux différentes régions du spectre solaire (Figure 2.4).

Ce matériau a donc les propriétés suivantes :

Transparence : l'anatase TiO_2 est transparent dans la région visible du spectre électromagnétique, ce qui signifie qu'il permet à la lumière visible de le traverser.

Indice de réfraction : l'indice de réfraction du TiO_2 anatase est élevé, ce qui signifie que la lumière qui le traverse se plie à un angle aigu, ce qui le rend utile dans la construction de lentilles et d'autres dispositifs optiques.

Absorption : l'anatase TiO_2 a un coefficient d'absorption élevé dans la région UV, ce qui le rend utile comme filtre UV dans les crèmes solaires et autres produits cosmétiques.

Activité photo-catalytique : l'anatase TiO_2 présente une activité photo-catalytique, ce qui signifie qu'elle peut décomposer les molécules organiques lorsqu'elle est exposée à la lumière UV.

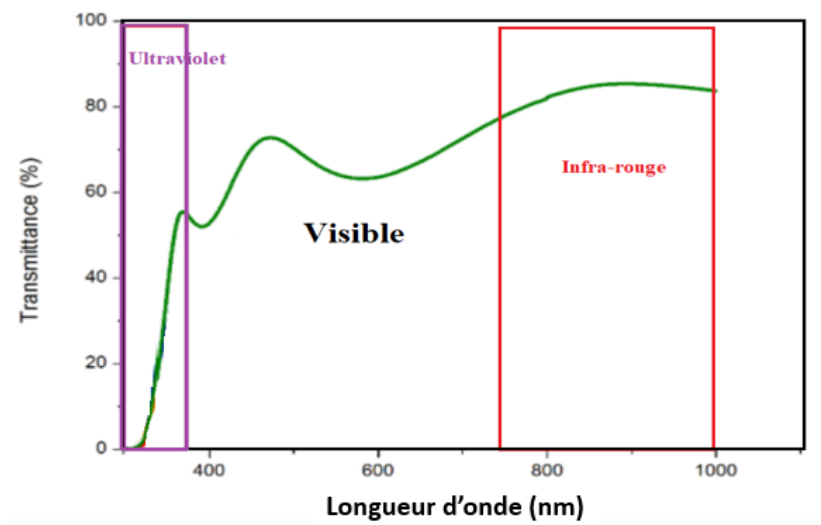


Figure 2.4 : Transmission d'une couche mince de TiO_2 aux différentes régions du spectre solaire [15]

2.2.2.3. Les applications de TiO_2

En raison de ses propriétés, le matériau de TiO_2 est considéré dans plusieurs domaines d'applications ; nous présentons en bref ses principales applications (Figure 2.5) :

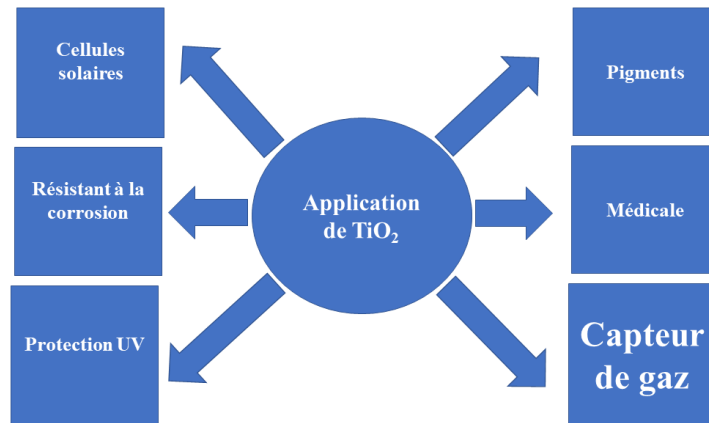


Figure 2.5 : Quelques applications du TiO_2 dans différents domaines

a. Protection UV

Les rayons ultraviolets (UV) provenant du soleil sont les rayonnements ayant une longueur d'onde comprise entre 200 et 400 nm. Les rayons UV sont généralement connus pour avoir des effets néfastes sur la santé de la peau du corps humain. Ces rayons UV peuvent être classés en trois groupes : les ultraviolets C (gamme de longueurs d'onde de 200 à 290 nm) désignés par UVC, les ultraviolets B (gamme de longueurs d'onde de 290 à 320 nm) désignés par le dioxyde de titane UVB, et les ultraviolets A (gamme de longueurs d'onde de 320–400 nm) notés UVA. Les UVC sont bloqués par l'atmosphère et ne peuvent pas atteindre la terre. Les UVB provoquent des coups de soleil, cependant, ils sont absorbés par le verre et donc les pièces avec des fenêtres en verre peuvent empêcher les rayons UVB d'entrer dans la pièce. Les UVA, en revanche, peuvent se transmettre à travers le verre et infliger de graves lésions cutanées, pouvant entraîner un cancer de la peau. Un écran solaire est souvent appliqué pour protéger la peau de ces rayons nocifs. Il existe deux types de crème solaire disponibles. L'un est un écran solaire organique, qui absorbe les rayons UV et les convertit en chaleur, et l'autre est inorganique. TiO_2 et ZnO sont des exemples de crème solaire inorganique. Le TiO_2 offre un blocage exceptionnel contre les rayons UVA et UVB grâce à ses propriétés chimiques et physiques. Le TiO_2 est capable d'absorber les rayons UV en raison de son gap élevé. Certains chercheurs pensent qu'en raison de l'indice de réfraction élevé du TiO_2 , les rayons UV sont réfléchis et/ou diffusés, ce qui se traduit par des propriétés de protection contre les UV élevées [16].

b. Médicale

Les implants médicaux sont des structures qui fournissent un support ou peuvent remplacer un tissu biologique lésé. Un implant médical biocompatible favorise une relation saine entre l'implant et les tissus environnants. Un implant médical ne doit libérer aucune substance nocive dans le corps. Il ne doit pas non plus déclencher de réponse inflammatoire. Certains des exemples d'implants comprennent les cœurs artificiels, les implants osseux, les structures dentaires, etc. Le titane (Ti) et ses familles tel que (TiO_2) possèdent des propriétés mécaniques et une biocompatibilité souhaitable, ce qui les rend idéaux pour une utilisation en tant qu'implants osseux [17].

c. Pigment

Le TiO_2 présente un indice de réfraction élevé, une blancheur, une brillance, une opacité élevée et une non-toxicité qui le rend approprié pour être utilisé comme pigments blancs. La luminosité et l'opacité élevées du TiO_2 peuvent être attribuées à sa tendance à diffuser la lumière. Les pigments de TiO_2 sont souvent utilisés dans les peintures, les revêtements, les encres, le papier, les plastiques, les cosmétiques, etc. [18].

d. Capteur de gaz

Le TiO_2 a également été largement étudié par de nombreux chercheurs pour ses performances de détection de gaz (voir la figure 2.6). Cette application a fait l'objet de ce travail. Le principe de fonctionnement du capteur de gaz à oxyde métallique TiO_2 implique des réactions d'adsorption et de désorption pertinentes entre l'air et le gaz d'essai d'intérêt. La surface de TiO_2 à température ambiante consiste en une adsorption de l'oxygène ambiant sous forme d' O_2 . C'est ce qu'on appelle l'oxygène physiquement adsorbé. La réaction en surface de TiO_2 , en présence de gaz, consiste en un transfert d'électrons résultant de l'interaction chimique de l'oxygène ambiant qui conduit finalement à la formation d'oxygène chimiquement adsorbé sous différentes formes, à savoir O^{2-} , O^- . Cette réaction conduit à une augmentation de la résistance du capteur sous l'influence de l'air. Pendant la détection de gaz, le gaz de test tel que l'hydrogène (H_2) réagit avec les ions d'oxygène adsorbés chimiquement pour former un produit de réaction oxydé et cette réaction ramène les électrons vers la bande de conduction de la couche de TiO_2 [19]. Cela conduit à une diminution de la résistance (Voir le chapitre 1).

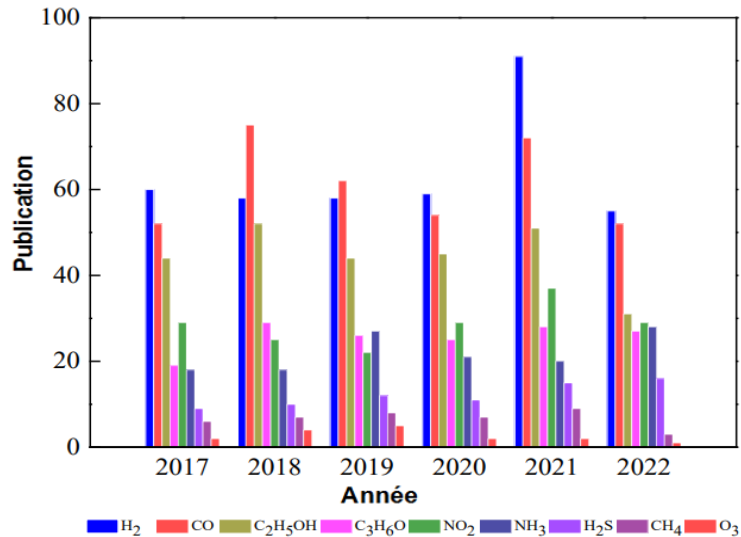


Figure 2.6 : Utilisation du TiO₂ dans les applications de détection de gaz au cours des cinq dernières années [20]

e. Résistant à la corrosion

D'un point de vue technique, il est crucial de préserver les métaux de la corrosion. L'une des techniques les plus efficaces pour protéger les métaux de la corrosion consiste à appliquer une couche protectrice à la surface du métal. Les revêtements organiques sont souvent utilisés dans l'industrie à ces fins. En plus des revêtements organiques, les revêtements céramiques ont gagné en popularité dans ce domaine en raison de leur résistance supérieure à l'oxydation et à la corrosion dans des environnements à haute température ou corrosifs. Le revêtement de TiO₂ est un exemple de revêtement céramique couramment utilisé comme couche protectrice [21].

f. Cellules solaires

Les cellules solaires à base de dioxyde de titane (TiO₂) sont un type de technologie photovoltaïque (PV) largement utilisé en raison de sa grande stabilité, de son faible coût et de son abondance. Le TiO₂ est un matériau semi-conducteur qui peut convertir la lumière du soleil en électricité lorsqu'il est exposé à la lumière. Le type le plus courant de cellule solaire à base de TiO₂ est la cellule solaire sensibilisée au colorant (DSSC). Les DSSC sont constitués d'une couche de nanoparticules de TiO₂ recouverte d'une molécule de colorant qui absorbe la lumière du soleil et génère des électrons. Les électrons sont ensuite transférés au TiO₂, qui agit comme accepteur d'électrons et transporte les électrons vers l'électrode où ils peuvent être collectés sous forme d'énergie électrique. Les cellules solaires à base de TiO₂ présentent plusieurs avantages par rapport aux autres types de cellules solaires. Par exemple, ils sont faciles à

fabriquer et peuvent être fabriqués en grande quantité à faible coût. Ils sont également stables et peuvent être utilisés dans une variété d'environnements. Cependant, leur efficacité est encore inférieure à celle d'autres types de cellules solaires, telles que les cellules solaires à base de silicium. Les chercheurs continuent d'étudier les cellules solaires à base de TiO_2 et travaillent à améliorer leur efficacité et leur performance. Certains des domaines de recherche comprennent le développement de nouveaux types de colorants qui peuvent absorber plus de lumière du soleil, l'amélioration du transport des électrons dans la couche de TiO_2 et l'exploration de nouveaux matériaux pour l'électrode [22].

2.3. Généralités sur le dioxyde d'étain (SnO_2)

Selon la source 'Web of Science' bibliographique, depuis l'année 2013 il y a plus de 10000 publications scientifiques qui contiennent le terme SnO_2 . La figure 2.7 montre l'évolution des publications scientifiques dans les dix dernières années.

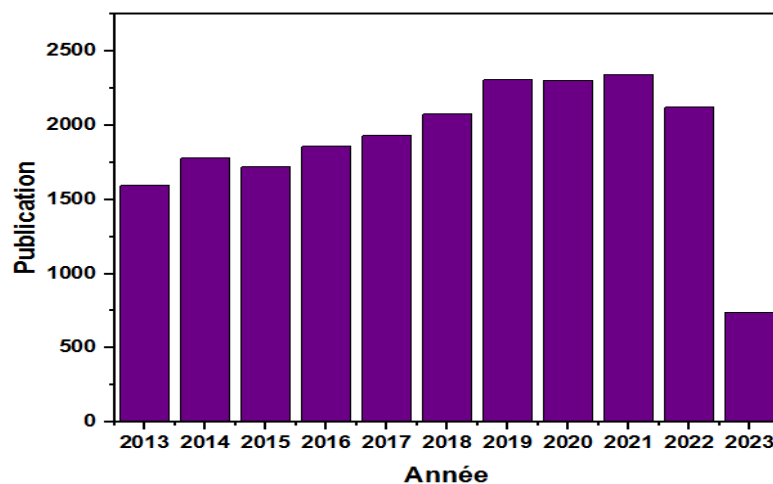


Figure 2.7 : Evolution du nombre de publications portant sur le « SnO_2 »

2.3.1. Structure cristallographique de SnO_2

SnO_2 possède plusieurs polymorphes tels que le type rutile ($P4_2\text{-mm}$), le type CaCl_2 ($P\text{nnm}$), le type $\alpha\text{-PbO}_2$ ($P\text{bcn}$), le type pyrite ($P\text{a}_3$), le type orthorhombique de type ZrO_2 ($P\text{bca}$), le type fluorite ($F\text{m}_3\text{m}$), et la phase II orthorhombique de type cotunnite ($P\text{nam}$) [23].

Toutes ces structures sont séquentiellement obtenues lorsque la phase rutile la plus disponible et la plus stable, est soumise à une pression mécanique élevée. Ainsi, la forme la plus importante de SnO_2 d'origine naturelle est la cassitérite (rutile). Le tableau 2.3 représente les caractéristiques cristallographiques de la phase de SnO_2 avec la structure rutile tétragonale.

Tableau 2.3 : Caractéristiques cristallographiques de rutille de SnO₂

Phase	Symétrie	Groupe d'espace	Paramètres de maille		
			a (°A)	b (°A)	c (°A)
Rutile	Tétragonal	P4 ₂ /mm136	4.7397	4.7397	3.1877

La maille élémentaire de dioxyde d'étain est quadratique et contient six atomes : deux atomes d'étain et quatre atomes d'oxygène (Figure 2.8). Chaque atome d'étain est le centre d'un octaèdre presque régulier formé par six atomes d'oxygène, tandis que chaque atome d'oxygène est entouré par trois atomes d'étain situés aux sommets d'un triangle isocèle.

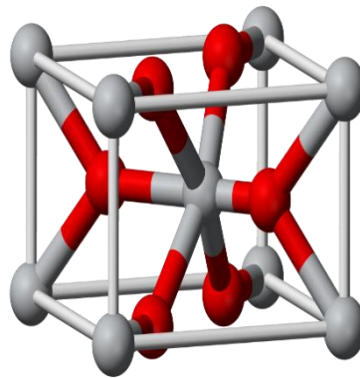


Figure 2.8 : Maille élémentaire du cassitérite SnO₂ (structure rutille), les sphères grises sont les atomes d'étain et les sphères rouges représentent les atomes d'oxygène [24]

2.3.2. Propriétés et applications de SnO₂

Le dioxyde d'étain SnO₂ est un semi-conducteur de type n, ayant une masse moléculaire de 150.70 g/mol, une densité de 6.90 g/cm³ et un indice de réfraction compris entre 2 et 2.2. La phase rutille de SnO₂ sert également de semi-conducteur, avec une bande interdite de 3.6 eV. Le SnO₂ est non toxique, chimiquement et photo-chimiquement stable, ininflammable et biocompatible [25]. Il a aussi d'autres propriétés faisant de lui un matériau intéressant.

2.3.2.1. Les propriétés électroniques de SnO₂

La bande interdite directe (E_g) de SnO₂ est définie par le maximum de la bande de valence (VB) et le minimum de la bande de conduction (CB). Le niveau de Fermi a été fixé

comme le maximum du (VB). La structure de bande et la densité d'état (DOS) de SnO₂ sont calculées avec la théorie de densité fonctionnel (DFT).

La figure 2.9 montre que le maximum de (VB) et le minimum de (CB) sont situés en position Γ et que l'orbite O-2p est la plus contributive au DOS total. Aussi les bandes de valence sont principalement orbitales O-2p avec une légère hybridation avec Sn-5p et Sn-5s [26].

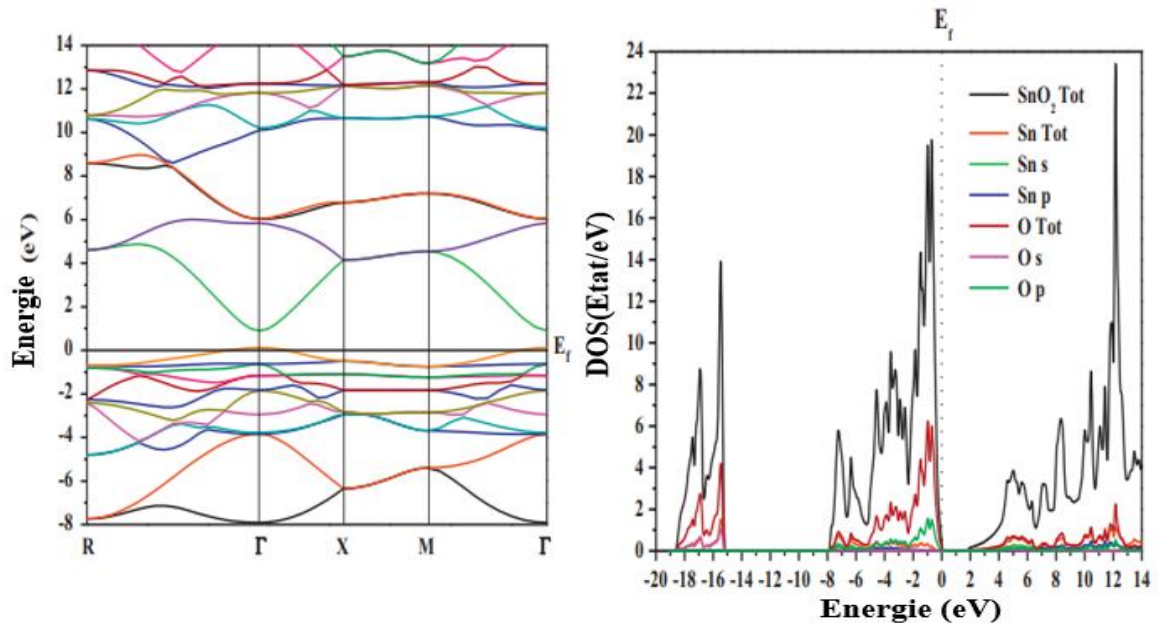


Figure 2.9 : Structure de bande et les densités d'états de la phase rutile SnO₂ obtenue à partir des calculs de la théorie de densité fonctionnelle [27]

2.3.2.2. Les propriétés optiques de SnO₂

Selon la bibliographie le dioxyde d'étain SnO₂ présente une forte absorption dans le domaine de l'ultraviolet et une forte réflexion dans le domaine de l'infrarouge. Il présente aussi une forte transmission dans toute la gamme spectrale du visible. C'est un semi-conducteur à direct bande interdite (gap). La figure 2.10 représente la transmittance d'une couche mince de SnO₂.

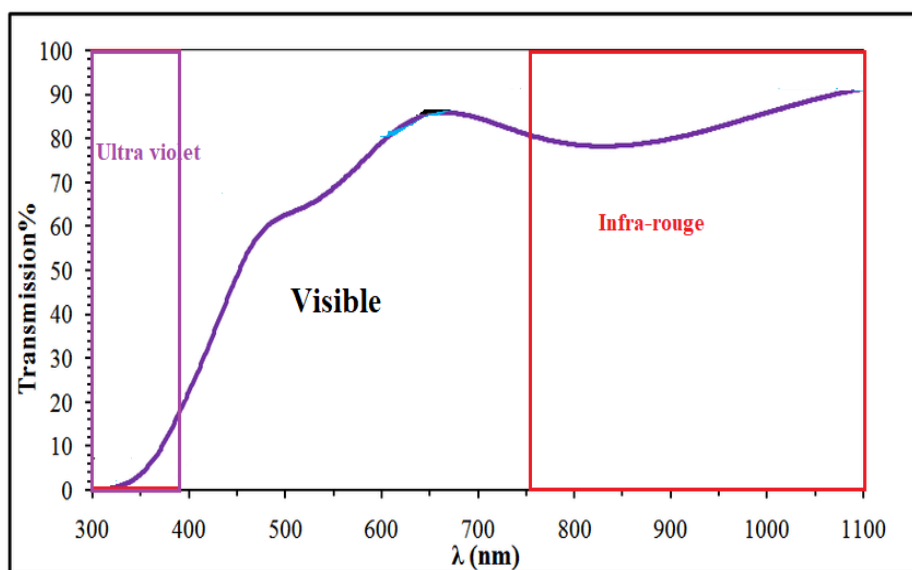


Figure 2.10 : Transmission d'une couche mince de SnO₂ aux différentes régions du spectre solaire [28]

Quelques propriétés optiques clés de SnO₂ sont présentées ci-dessous.

Transparence : SnO₂ est transparent dans la gamme visible du spectre solaire, avec une transparence élevée dans la gamme de 400 à 800 nm. Cela le rend utile pour des applications telles que les électrodes transparentes pour les cellules solaires et les écrans tactiles.

Indice de réfraction : l'indice de réfraction de SnO₂ est relativement élevé, généralement autour de 2,0-2,2, ce qui signifie que la lumière se plie considérablement lorsqu'elle traverse SnO₂. Cette propriété fait du SnO₂ un matériau utile pour les revêtements optiques et les revêtements antireflets.

Absorption : SnO₂ absorbe la lumière dans la gamme ultraviolette (UV) du spectre électromagnétique, avec un fort pic d'absorption à environ 320 nm. Cette absorption peut être utile dans les capteurs UV et les photodétecteurs.

2.3.2.3. Les applications de SnO₂

Le dioxyde d'étain présente des propriétés optiques et électroniques spécifiques et une bonne stabilité chimique qui confèrent des caractéristiques particulières aux applications à base de SnO₂. La figure ci-après regroupe les potentielles applications de SnO₂ (Figure 2. 11) .

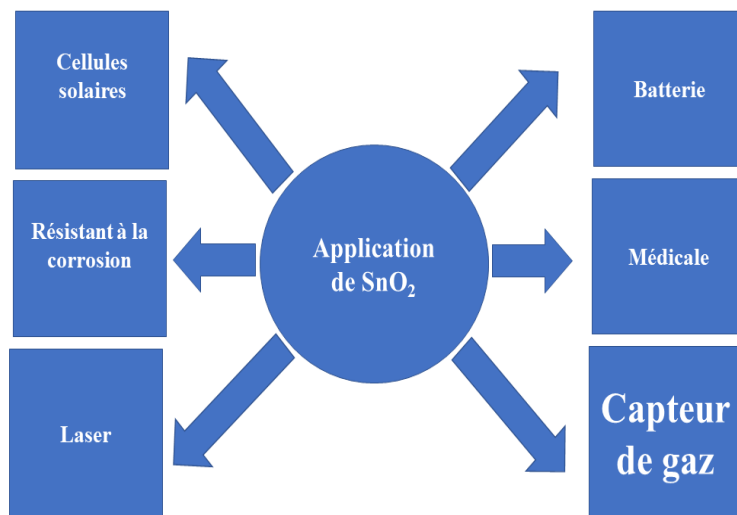


Figure 2.11 : Quelques applications du SnO₂ dans différents domaines [29-33]

Conclusion

Le dioxyde de titane (TiO₂) et le dioxyde d'étain (SnO₂) possèdent des bonnes propriétés qui ont permis des réalisations industrielles (capteurs de gaz). Cependant, la qualité des propriétés de ces matériaux en couches minces est fortement dépendant aux conditions de fabrication. Dans le chapitre suivant, nous allons présenter les techniques et méthodes possibles afin d'élaborer et étudier les semi-conducteurs aux oxydes métalliques (SOM) surtout les semi-conducteurs qui font l'objet de ce travail (TiO₂ et SnO₂). Leurs propriétés seront présentées par la suite dans les deux derniers chapitres de ce manuscrit avec la présentation des résultats.

Bibliographie

- [1] : I. Serban, A. Enesca, *Frontiers Chemistry*, 8, 2020
- [2] : D. K. Sharma, S. Shukla, K. K. Sharma, V. Kumar, *Materials today: Proceedings*, 49, 3028-3035, 2022.
- [3] : E.N. Myasnikov, A.E. Myasnikova, *Physics Letters A*, 286, 210-216, 2001.
- [4] : S. P. Murzin and M. V. Blokhin, "Synthesis of quasi-one-dimensional nanomaterials and heterostructures based on zinc and copper oxides," 2023 IX International Conference on Information Technology and Nanotechnology (ITNT), Samara, Russian Federation, 2023, pp. 1-6, doi: 10.1109/ITNT57377.2023.10138950
- [5] : A-O. Özdemir, B. Caglar, O. Çubuk, F. Coldur, M. Kuzucu, E. K. Guner, B. Doğan, S. Caglar, K. V. Özdokur, *Materials Chemistry and physics* 287,126342, 2022.
- [6] : A. Agrawal, S. A. Siddiqui, A. Soni, G. D. Sharma, *Solar Energy*, 233, 378-407, 2022.
- [7]: V. A. Cao, M. Kim, S. Lee, C. G. Kim, P. C. Van, T. N. Thi, J-R. Jeong, J. Nah, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 14, 26824-26832, 2022
- [8] : F. Liu, D. Diercks, A. M. Hussain, N. Dale, Y. Furuya, Y. Miura, Y. Fukuyama, and C. Duan, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 14, 53840-53849, 2022
- [9] ; A. McDougall, Z. Abedi & D.G. Ivey, *Journal of applied Electrochemistry*, 52, 437-459, 2022.
- [10] : Eddy, Diana Rakhmawaty, Muhamad Diki Permana, Lintang Kumoro Sakti, Geometry Amal Nur Sheha, Solihudin, Sahrul Hidayat, Takahiro Takei, Nobuhiro Kumada, and Iman Rahayu. 2023. "Heterophase Polymorph of TiO₂ (Anatase, Rutile, Brookite, TiO₂ (B)) for Efficient Photocatalyst: Fabrication and Activity" *Nanomaterials* 13, no. 4: 704. <https://doi.org/10.3390/nano13040704>
- [11] : M. Michalska, J. Pavlovsky, K. Lemanski, M. Malecka, M. Ptak, V. Novak, M. Kormunda, V. Matejka, *Materials today Chemistry*, 26, 101123, 2022
- [12] : S. D. A. Selvasofia, E. Sarojini, G. Moulica, S. Thamas, M. Tharani, P.T. Saravanakumar, P. M. Kumar, *Materials Today: Proceedings*, 50, 1319-1325, 2022
- [13] : Verma, Vishal, Mawaheb Al-Dossari, Jagpreet Singh, Mohit Rawat, Mohamed G. M. Kordy, and Mohamed Shaban. 2022. "A Review on Green Synthesis of TiO₂ NPs: Photocatalysis and Antimicrobial Applications" *Polymers* 14, no. 7: 1444. <https://doi.org/10.3390/polym14071444>
- [14] : J. W. Yoon, J-H. Kim, Y-M. Jo, J-H. Lee, *Nano Research*, 15, 8502-8509, 2022
- [15] : S. Pandey, A. Shukla, A. Tripathi, *Optical Materials* 133, 112875, 2022

- [16] : R. Ghamarpoor, A. Fallah, M. Jamshidi, Scientific Reports 13, 9793, 2023
- [17] : M. Yang, S. Qiu, E. Coy, S. Li, K. Załęski, Y. Zhang, H. Pan, G. Wang, Advanced Materials, 34, 2106314, 2021
- [18] : S. Zhou, B. Junzhuo, H. Keying, Xinlu Ye, P. Yingqing, L.Min,. Materials 15, 17: 6044, 2022
- [19] : K. Wu, M. Debliquy, C. Zhang, Chemical Engineering Journal, 444, 136449, 2022
- [20] : K. Gayan W. C., H. Hakkoum, E. Comini, Nanomaterials, 13, 1424, 2023
- [21] : M. Molaei, A. F. alhosseini, M. Nouri, P. Mahmoodi, A. Nourian, Ceramic International, 48, 21005-21024, 2022
- [22] : F. Mujtahid, P. L. Gareso, B. Armynah, D. Tahir, International Journal of Energy Research, 46, 726-742, 2021
- [23] : K. Jagadish, R. Kumar Rai, M. Pandey, U. Chandni, N. Ravishankar, The Journal of Physical Chemistry C, 126, 15001-15010, 2022
- [24] : M. Fukumoto, Y. Hirose, B. A. D. Williamson, S. Nakao, K. Kimura, K. Hayashi, Y. Sugisawa, D. Sekiba, D. O. Scanlon, T. Hasegawa, Advanced Functional Matzrials 32, 2110832, 2021
- [25] : do Nascimento, J. L. Alves, L. Chantelle, I. M. Garcia dos Santos, A. L. Menezes de Oliveira, M. C. Ferreira Alves, Catalysts 12, 4: 428, 2022
- [26] : F.Djeffal, H. Ferhati, A. Benyahia, Z. Dibi, Microelectronic Engineering 273, 111961, 2023
- [27] : M. A. Bezzerrouk, M. Hassan, R. Baghdad, S. Reguieg, M. Bousmaha, B. Kharroubi, B. Bouhaf, Superlattices and Microstructures, 84, 80-90, 2015
- [28] : A. Verma, U. Kumar, P. Chaudhary, B.C. Yadav, Solid State Communications, 348-349, 114723, 2022.
- [29] : S. Y. Park, K. Zhu, Advanced Materials, 34, 2110438, 2022
- [30] : N. Sneha, K. Selvisusmithasri, S. Kiruthika, Materials Chemistry and Physics, 306, 128044, 2023.
- [31] : S. Das, S. Kumar, J. Singh, M. Kumar, Sensors and Actuators B: Chemical, 367,132114, 2022
- [32] : H. Wang, R. Xiong, Z. Cui, J. Wan, B. Sa, X. Wu, W. Song, X. Wang, D. Zeng, ACS Sensors 8, 1700-1709, 2023
- [33] : N. V. Duy, D. T. T. Trang, D. T. T. Le, C. M. Hung, M. Tonezzer, H. Nguyen, N. D. Hoa, Thin Solid Films, 767, 139682, 2023

Chapter 3 : Techniques et méthodes d'élaboration et de caractérisation de couches minces

Introduction

Ce chapitre décrit les techniques d'élaboration et de caractérisation des couches minces. Nous nous intéressons particulièrement à la technique de pulvérisation (Spray pyrolysis) intéressante pour son coût faible et sa haute qualité de performance. Les méthodes de caractérisation utilisées dans ce travail sont : la Diffraction des Rayons X (XRD), la spectroscopie Raman, la Microscopie Electronique à Balayage (MEB), la spectrophotométrie UV- Visible, la technique des 2 pointes et l'équipement de mesures sous gaz. Ce chapitre comporte également une vision générale sur la méthodologie des plans d'expérience surtout le plan d'expérience de Taguchi optimisant le nombre d'expériences pour obtenir les meilleures conditions de déposition avec un gain d'énergie et de produits. Nous donnons aussi une présentation des fondements théoriques du calcul Ab initio (utilisé dans ce travail), en commençant par des généralités sur le code Wien2K. Nous introduisons par la suite le concept de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui est basée principalement sur les théorèmes d'Hohenberg et Kohn (1964) et l'approche de Kohn et Sham (1965). Ensuite nous expliquons comment le potentiel d'échange-corrélation peut être traité à travers différentes approximations (LDA, GGA et DFT+U).

3.1. Généralités sur les techniques d'élaboration des couches minces

Les techniques d'élaboration des couches minces peuvent être réparties en deux catégories selon leur principe de fonctionnement, des techniques basées sur des solutions chimiques qu'on appelle des techniques chimiques et des techniques basées sur le vide qu'on appelle des techniques physiques. La Figure 3.1 représente la classification de ces différentes techniques. Nous traiterons avec plus de détails la technique du spray pyrolysis qui a été utilisée pour réaliser ce travail.

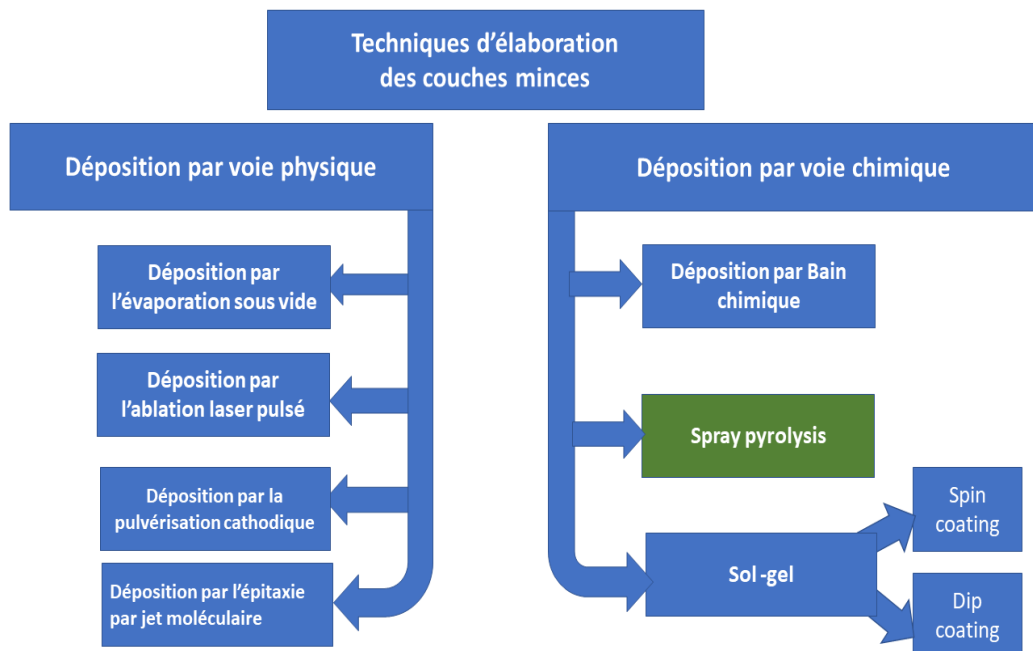


Figure 3.1 : Différentes techniques de déposition des couche minces

3.1.1. Les couches minces

Une couche mince est définie par les atomes ou les molécules du matériau déposées sur un support appelé le substrat. Elle a une dimension très réduite qu'on appelle l'épaisseur, avec une échelle de l'ordre de micro ou nano mètre. Des couches minces du même matériau peuvent avoir des propriétés différentes selon le type de substrat sur lequel il va être déposé, par exemple un substrat isolant, conducteur ou semiconducteur tel le verre ou bien un substrat de silicium.

3.1.2. Techniques physiques

3.1.2.1. Déposition par l'évaporation sous vide

Cette technique se base sur l'évaporation ou à la sublimation du matériau à déposer dans un creuset sous vide en le chauffant à grande température. Il existe plusieurs procédés d'évaporation du matériau, par : induction, effet joule, faisceau laser ou arc électrique. La Figure 3.2 représente un schéma de principe d'évaporation sous vide [1].

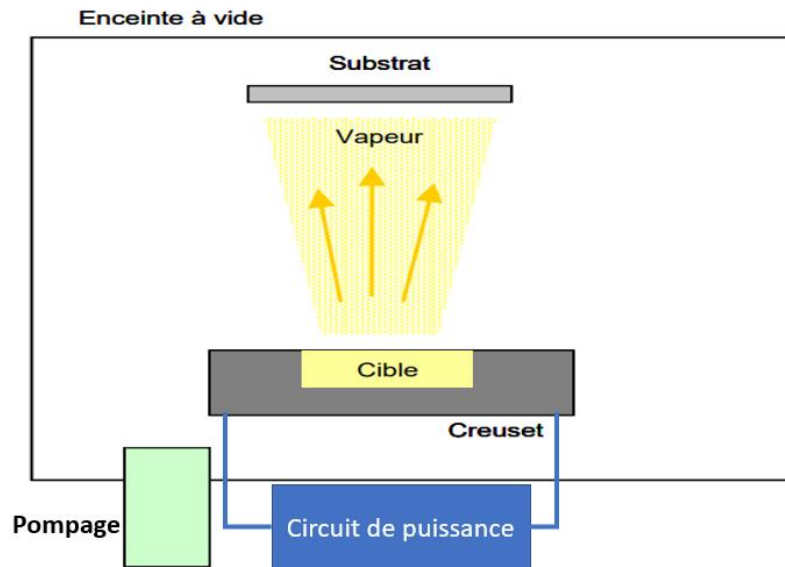


Figure 3.2 : Schéma de principe d'évaporation sous vide [1]

Dès que la température de fusion est dépassée, les atomes du matériau se vaporisent avec une pression relativement supérieure à celle résiduelle dans l'enceinte, ce qui permet une vaporisation rectiligne jusqu'à ce qu'ils rencontrent un obstacle (substrat).

3.1.2.2. Dépôt par l'ablation laser pulsé

L'ablation laser est une technique physique basée sur l'irradiation d'une cible (matériau), placée dans un creuset, par un faisceau laser focaliser. La figure 3.3 représente un schéma conventionnel du processus d'ablation laser [2]. Au-delà du seuil d'ablation, les atomes ionisés et les électrons sont éjectés de la surface pour former un plasma qui sera ensuite condensé sur un substrat chauffé à des température contrôlées. De plus, les dépôts de couches minces par ablation laser peuvent s'effectuer sous des conditions de vide poussé, mais également en présence de gaz ambiants, comme l'oxygène (dépôts d'oxydes), l'azote, ou encore l'argon (milieu inerte).

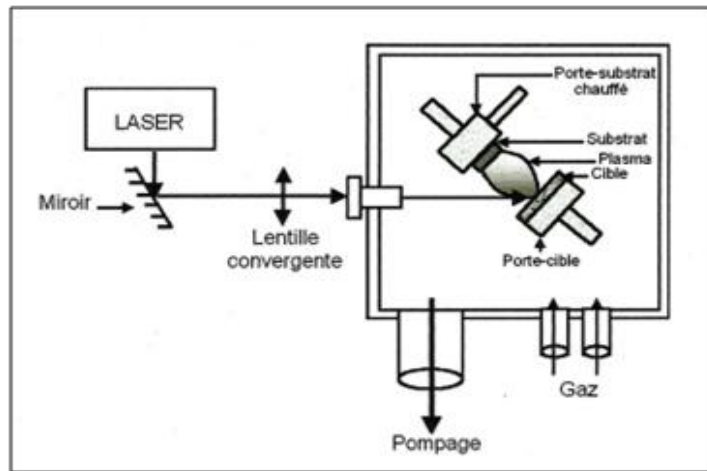


Figure 3.3 : Schéma de principe d'ablation laser

3.1.2.3. Dépôt par la pulvérisation cathodique

La méthode de pulvérisation cathodique est l'une des techniques de dépôt physique. La pulvérisation cathodique magnétron est une technologie de dépôt impliquant un plasma gazeux qui est généré et confiné dans un espace contenant le matériau à déposer (la cible). La surface de la cible est érodée par des ions à haute énergie dans le plasma, et les atomes libérés traversent l'environnement sous vide et se déposent sur un substrat sous l'action d'un champ électrique, pour former une couche mince. La figure 3.4 représente un schéma de principe de la pulvérisation cathodique [3].

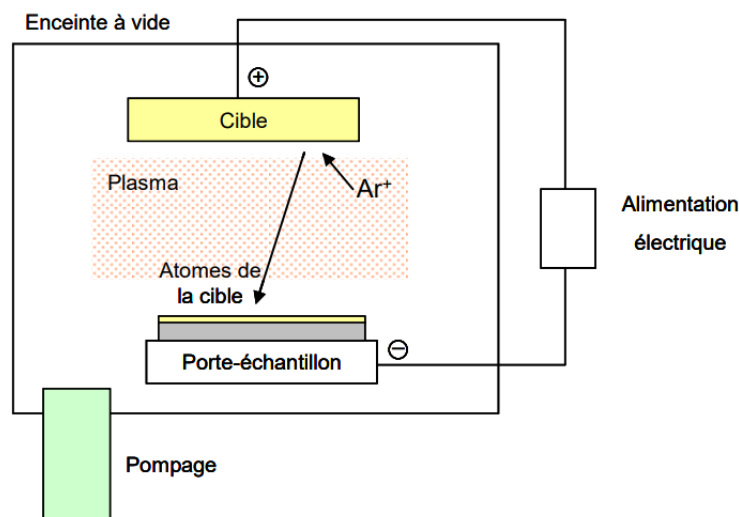


Figure 3.4 : Schéma de principe de la pulvérisation cathodique

Dans un processus de dépôt par pulvérisation cathodique typique, une chambre est d'abord mise sous vide poussé pour minimiser les pressions partielles de tous les gaz de fond

et des contaminants potentiels. Une fois la pression de base atteinte, le gaz de pulvérisation (généralement de l'argon) qui comprend le plasma est envoyé dans la chambre et la pression totale est régulée (généralement de l'ordre du milli Torr).

3.1.2.4. Dépôt par l'épitaxie par jet moléculaire

La déposition par l'épitaxie par jet moléculaire fondé sur l'envoi des molécules à la surface d'un substrat dans un milieu sous vide poussé (10⁻¹⁰ Torr), afin d'éliminer les contaminations ou des chocs possibles sur le parcours. Le principe de la source est l'évaporation sous vide par chauffage. La figure 3.5 représente le schéma de principe de l'épitaxie par jet Moléculaire. Les sources d'évaporation peuvent être de nature et de dopage différents ; pour chaque élément évaporé, il faut adapter la puissance de chauffe de cellules mais aussi du porte-substrat. Par le contrôle des cellules d'évaporation, on crée un jet de molécules en direction du substrat. Le dépôt par l'épitaxie par jet moléculaire a une très grande précision de croissance. Malheureusement, le dépôt est très lent puisqu'il ne concerne qu'un seul substrat à la fois, a une vitesse de croissance de l'ordre de la minute, très chère et ne concerne que des dispositifs à très forte valeur ajoutée [4].

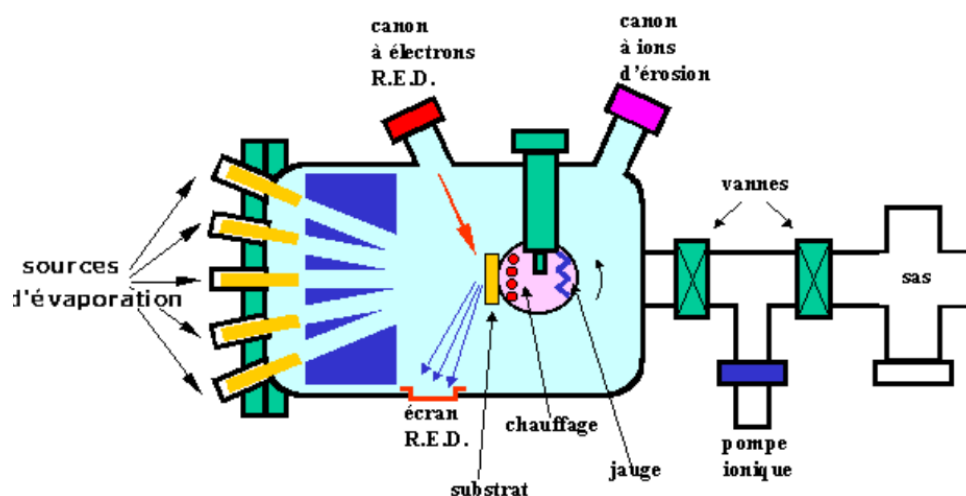


Figure 3.5 : Schéma de principe de l'épitaxie par jet moléculaire

3.1.3. Techniques chimiques

3.1.3.1. Dépôt par bain chimique

Le dépôt des couches minces par bain chimique est basé sur l'immersion des substrats dans des solutions aqueuses contenant des ions et des sources chalcogènes, sous température contrôlée. Les solutions doivent avoir les conditions suivantes : la libération lente d'ions

chalcogènes, où les ions métalliques libres sont complexés à de faibles concentrations par un agent complexant. Lorsque le produit ionique dépasse le produit de solubilité, une couche mince sera formée sur le support (substrat). La figure 3.6 montre un schéma de déposition par bain chimique [5].

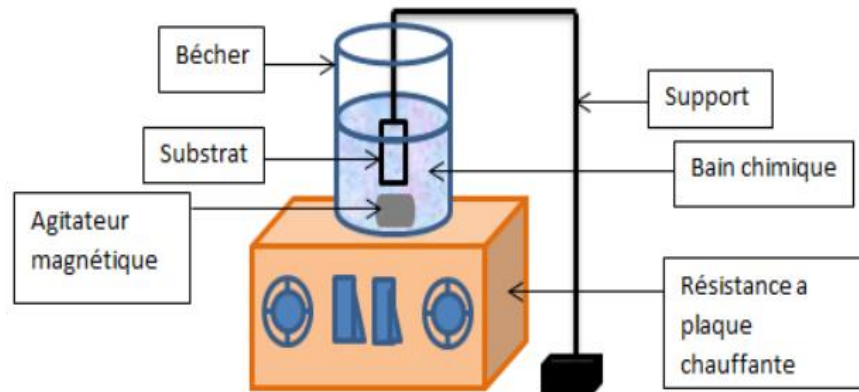


Figure 3.6 : Schéma de déposition des couches minces par bain chimique

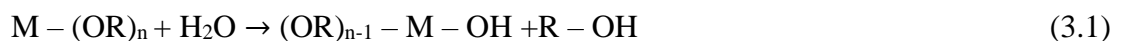
3.1.3.2. Déposition par voie sol-gel

La préparation des couches minces par le procédé sol-gel passe par les deux étapes suivantes :

a. Préparation des solutions gélifiées

La synthèse des couches minces par procédé sol-gel nécessite des réactions de polymérisations inorganiques en solution à partir de précurseurs moléculaires, généralement des alcoxydes métalliques : $M(OR)_n$ où M est un métal de degré d'oxydation n et OR est un groupement alcoxyde correspondant à un alcool déprotoné. Cette polymérisation se déroule en deux étapes : l'hydrolyse et la condensation [6].

Réaction d'hydrolyse : c'est la formation de la solution par la réaction suivante



Condensation : c'est la formation du gel par la réaction ci-dessous



b. Déposition de la Sol-gel

Le dépôt des couches minces par voie sol-gel est réalisé soit par trempage (dip coating) ou par la centrifugation (spin coating).

Dip coating :

La technique de dip coating est fondée sur l'immersion et le tirage du substrat dans la solution à des conditions bien contrôlées, afin d'obtenir après un traitement thermique une couche mince uniforme recouvrant le substrat. La Figure 3.7 représente un schéma des étapes de déposition par trempage (dip coating) [7].

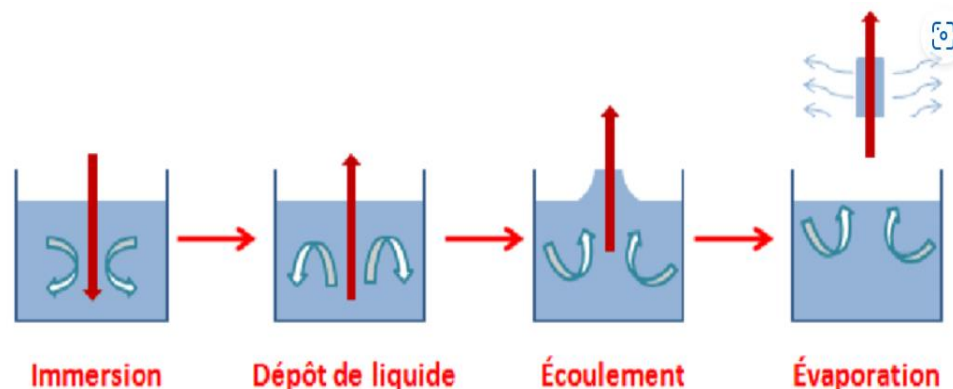


Figure 3.7 : Schéma des étapes de la déposition par dip coating

Spin coating :

La technique de spin coating est basée sur la force de centrifuge, afin de permettre d'expulser la solution de la surface du substrat à cause de l'accélération rotatoire. La rotation continue avec une vitesse constante, et un séchage permet d'évaporer les solvants organiques. La Figure 3.8 montre les étapes de la déposition par spin coating [8].

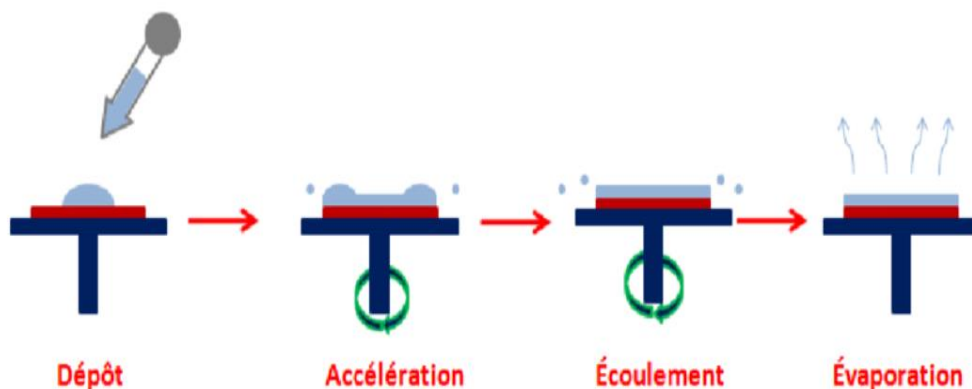


Figure 3.8 : Schéma des étapes de la déposition par spin coating

3.1.3.4. Dépôt par Spray pyrolysis

Le principe de dépôt des couches minces par spray pyrolysis consiste à utiliser un gaz comprimé, souvent appelé gaz porteur, pour transformer un liquide (une solution mère) en un aérosol (des particules fines ou des gouttelettes de liquide dans un gaz ou dans l'air) à déposer sur des substrats à des températures modérées.

L'équipement utilisé dans notre laboratoire pour la dépôt des couches minces par cette technique est représenté sur la figure 3.9.

Cette technique de spray pyrolysis est montée à l'intérieur d'une hotte, afin d'assurer l'isolation thermique du système, elle est composée de :

- Une plaque chauffante en céramique résistante aux chocs thermiques et aux produits chimiques, équipée d'un système de contrôle de température (Régulateur de température + Thermocouple) dont le rôle est de minimiser les écarts de température d'équilibre provoqués par la solution pulvérisée et le débit de gaz porteur. Le rôle de cette plaque est pour la pyrolyse de la couche afin de se condenser et d'assurer la cristallisation de la couche.

- Substrats en verre

- Un pulvérisateur qui est un atomiseur (Gicleur) pneumatique en acier. Il se compose de deux entrées, la première est pour l'arrivée de la solution à pulvériser et la seconde pour l'arrivée du gaz vecteur (l'air dans notre cas).

- Une pompe de dosage pour transporter la solution au pulvérisateur (atomiseur). Cette pompe est équipée d'un débitmètre contrôlable pour contrôler le débit de la solution à pulvériser.

- Un débit d'air sous pression issue d'un compresseur circulant vers le pulvérisateur, et qui sert à pulvériser la solution en fines gouttelettes. La solution de pulvérisation ainsi que le gaz porteur sont transportées dans des tubes en plastique flexibles de type Tygo. Ces tubes ont une haute résistance au vide, une faible perméabilité aux gaz et une longue durée de vie.

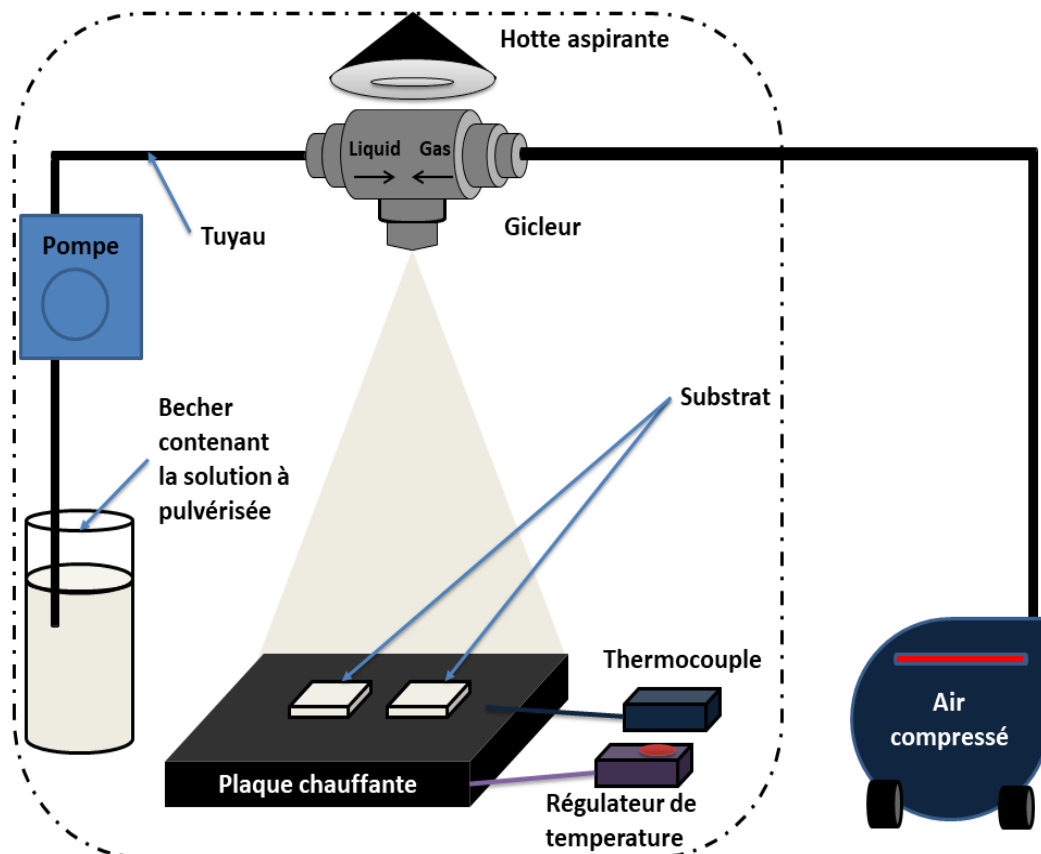


Figure 3.9 : Schéma de la technique Spray pyrolysis avec ses composants

En général, la déposition des couches minces par spray pyrolysis dépend de la gouttelette formée par le pulvérisateur, du temps de pulvérisation, de la distance atomiseur - substrat et de la température de ce dernier. La figure 3.10 montre les possibilités qu'une gouttelette pourrait rencontrer au cours de la déposition. Il existe quatre formes physiques, dans le quelle la gouttelette peut interagir avec le substrat [9] :

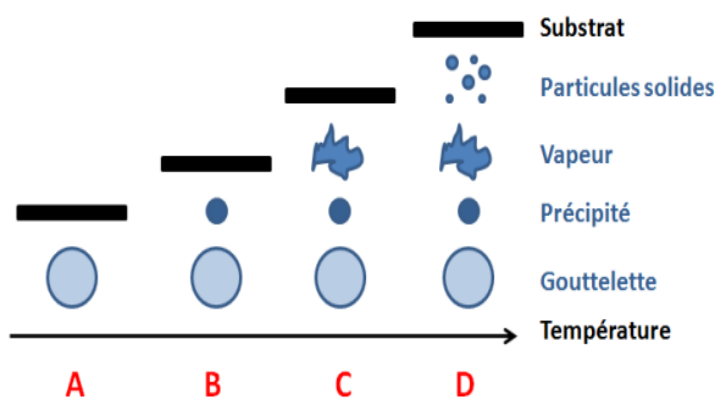


Figure 3.10 : Mécanisme de déposition par Spray pyrolysis vis-à-vis de la température de déposition

(A) La température du substrat n'est pas suffisante pour vaporiser la gouttelette, celle-ci est pulvérisée et vaporisée sur le substrat, et une précipitation sèche se produit sur la surface.

(B) La température est un peu élevée, la gouttelette est réduite en raison de l'évaporation du solvant, ce qui conduit à un gradient de concentration au sein de la gouttelette. Le précurseur s'évapore et se précipite sur la surface du substrat, ce qui entraîne la formation de grosses particules sur le substrat en augmentant sa rugosité.

(C) La température adéquate provoque l'évaporation du précipité près du substrat. Ce qui génère un dépôt de film de bonne qualité. Cette étape ressemble au procédé de dépôt chimique en phase vapeur classique (CVD).

(D) Dans ce cas il y a plusieurs possibilités : si la taille de la gouttelette est trop fine, si la distance entre l'atomiseur et le substrat est trop grande et/ou si la température est trop élevée, la gouttelette se convertit rapidement en poudre, mais sans réaction de déposition.

Cette technique est amplement utilisée dans les domaines d'élaboration des couches minces, nanosciences et nanotechnologies, et présente plusieurs avantages, tels que : un dépôt uniforme, la possibilité de réaliser des dépositions sur des grandes surfaces, un coût faible, la possibilité de fonctionnement sous des conditions atmosphériques, ou encore le contrôle facile de taux de dépôt et de l'épaisseur du film en ajustant les paramètres et le débit du liquide.

3.2. Techniques de caractérisation des couches minces

Après l'élaboration des couches minces par la technique Spray pyrolysis, une série de caractérisations a été faite pour étudier ses qualités et performances. Plusieurs techniques ont été systématiquement utilisées telles que la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie Raman, spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS), la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectrophotométrie UV-Visible, la méthode des deux pointes, et l'équipement de mesures électriques sous gaz (capteur de gaz), afin de déterminer les propriétés structurale, compositionnelle, morphologique, optique, électrique, et la réponse vis-à-vis des gaz polluants.

3.2.1. Diffraction des rayons X (DRX)

Grace à Wilhem Conrad Röntgen les rayons X fut découvert en 1895 [10]. Ces rayons sont ensuite utilisés partout dans le monde, en particulier pour identifier la structure cristalline des produits cristallisés par la technique de caractérisation (XRD).

3.2.1.1. Principe de fonctionnement

Les corps cristallins peuvent être considérées comme des assemblages de plans réticulaires plus ou moins denses, les distances inter réticulaires sont de l'ordre de 1.5 nm à 150 nm et dépendent de la disposition et du diamètre des atomes dans le réseau cristallin. Ces distances sont des constantes caractéristiques du cristal et sont calculées grâce à la diffraction de rayons X. Un faisceau de rayons X monochromatique et parallèle qui frappe un cristal est diffracté dans une direction donnée par chacune des familles des plans réticulaires à chaque fois que la condition de loi de Bragg est réalisée :

$$n\lambda=2d\sin(\theta) \quad (3.3)$$

n : Ordre de diffraction

λ : Longueur d'onde du faisceau de rayons X

d : Distance entre deux plans réticulaires

θ : Angle d'incidence des rayons X

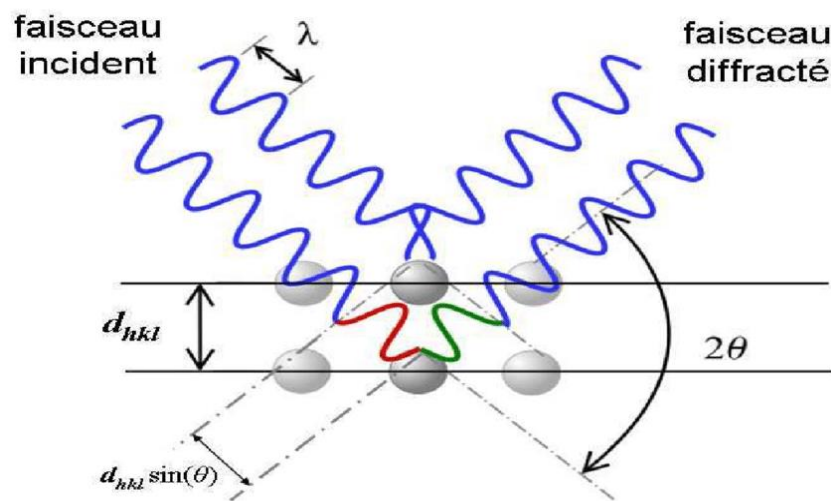


Figure 3.11 : Schéma de diffraction des rayons X [11]

Les radiations X ont la propriété de parcourir un matériel et d'être diffractées par les atomes. Cette technique détermine la distance inter atomique d_{hkl} et l'arrangement des différents atomes dans le réseau cristallin. La construction de ce dernier induit des différentes diffractions des rayons X, ce qui permet de connaître sa nature cristallographique (en formant une empreinte caractéristique de la structure cristalline analysée). Les mesures sont effectuées avec un

appareil, constitué d'un tube émetteur de rayons X qui émet un rayonnement vers un échantillon, lequel diffracte une partie du rayonnement émis vers un système de détecteur 2θ .

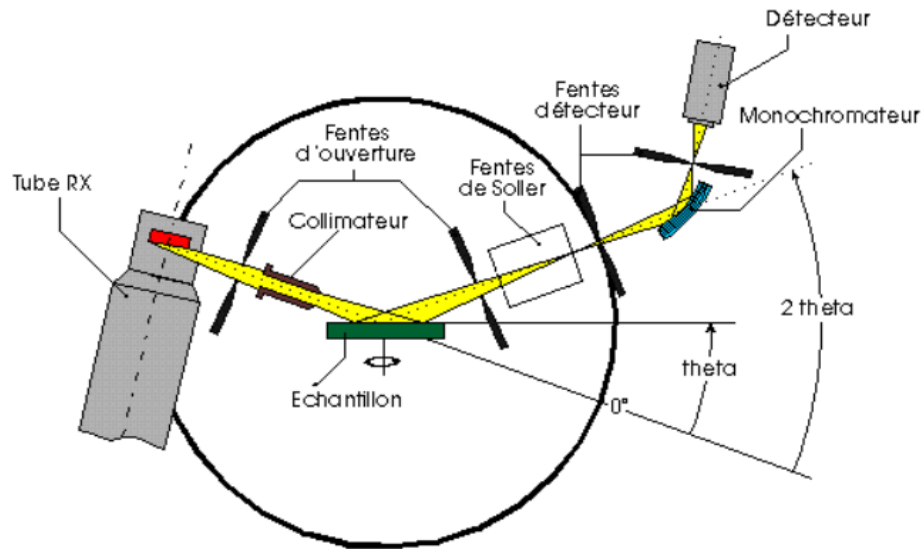


Figure 3.12 : Schéma de principe du diffractomètre des rayons X [11]

3.2.1.2. Exploitation des résultats de la diffraction des rayons X

On utilisera les spectres de DRX pour déterminer les propriétés structurales suivantes :

a. Distance interarticulaire d_{hkl}

Nous déterminons la distance d_{hkl} à partir de la formule de Bragg [12].

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (3.4)$$

Sachons que : d_{hkl} est la distance inter réticulaire ; θ l'angle de diffraction ; n l'ordre de diffraction et λ est la longueur d'onde d'irradiation.

b. Paramètres de maille

La distance d_{hkl} est donnée d'après la loi de Bragg par les formules suivantes pour un système tétragonale [12] :

$$d_{hkl} = \frac{n\lambda}{2 \sin(\theta)} \quad (3.5)$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (3.6)$$

La résolution de ces équations (3.5) et (3.6) permet de déterminer les paramètres de maille.

c. Coefficient de texture

L'orientation préférentielle des cristallites dans un plan cristallin (hkl) dans une couche mince est estimée par le coefficient de texture $T_c(hkl)$. Plus le coefficient $T_c(hkl)$ est supérieur à 1, plus l'orientation préférentielle (hkl) est de bonne qualité. Il est défini à l'aide de la formule bien connue écrite par l'équation suivante (3.7) [13] :

$$T_c(hkl) = \frac{\frac{I(hkl)}{I_0(hkl)}}{N \sum_1^N \frac{I(hkl)}{I_0(hkl)}} \quad (3.7)$$

avec,

$I(hkl)$: l'intensité mesurée du pic de DRX correspondant aux plans (hkl)

I_0 : l'intensité du pic de référence aux plans (hkl) définis (Joint Committee on Powder Diffraction Standards : JCPDS)

N : le nombre de pics de diffraction.

d. Taille des cristallites

La taille de cristallite (D) des couches minces a été estimée à partir de la formule de Scherrer suivante (3.8) [13] :

$$D = \frac{0.94 \lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (3.8)$$

avec, θ : l'angle de diffraction

β : la largeur à mi-hauteur de pic de diffraction (FWHM)

λ : la longueur d'onde du diffractomètre à rayons X égale à 1.54 °Å.

e. La déformation

La microdéformation (ε) est utilisée pour avoir une idée sur les contraintes dans la structure de matériau. La déformation dans les couches minces est donnée par l'équation (3.9) [13] :

$$\varepsilon = \frac{\beta \cos(\theta)}{4} \quad (3.9)$$

Avec, θ : L'angle de diffraction

β : la largeur à mi-hauteur de pic de diffraction (FWHM)

f. Densité de dislocation

La densité de dislocation (δ) est définie comme la quantité de défauts dans une structure cristalline d'une couche mince. Cette densité est calculée par l'équation (3.10) [13].

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (3.10)$$

avec, D : la taille des cristallites.

g. Nombre des cristallites

Ce nombre est défini par l'équation (3.11) pour déterminer la densité des cristallites dans une couches mince [13].

$$N = \frac{e}{D^3} \quad (3.11)$$

avec, e : l'épaisseur de la couche et D est la taille des cristallites.

3.2.2. Spectroscopie Raman

L'effet Raman a été découverte par le physicien Raman en 1928 qui a eu le prix Nobel de physique en 1930 [14]. La spectroscopie Raman utilise l'effet Raman pour caractériser la composition chimique et la structure des matériaux. Elle est utilisée dans ce travail en tant que technique de confirmation des résultats obtenus par DRX (identifier les phases des composés des couches minces étudiées).

Le principe de la mesure par la spectroscopie Raman consiste à bombarder un échantillon qui peut être solide ou liquide par un Laser avec une très grande fréquence par rapport à toutes les fréquences de vibration (ν_v) de l'échantillon à analyser. L'absorption d'un photon par une molécule pour passer à un état excité ne peut être faite que lorsque l'énergie de ce dernier correspond à l'écart entre le niveau énergétique initial et un autre niveau permis. La molécule absorbe une partie du rayonnement incident correspondant juste à ce qu'il faut pour sauter sur un niveau d'énergie permis. Puisqu'après l'interaction avec le photon d'énergie la molécule ne peut pas rester dans un état énergétique instable, elle va se désexciter en émettant une radiation. La collection de cette émission fait l'objet de la mesure par la spectroscopie Raman. Trois possibilités pourront arriver au cours de la mesure ; la figure 3.13 montre un schéma explicatif de ces trois diffusions :

- La diffusion de Rayleigh : cette diffusion est ordinairement observée, une partie de la lumière incidente est diffusée à la même fréquence que la radiation incidente (c'est une diffusion élastique), sans perte d'énergie ($\nu_0 = \nu_\nu$).
- La diffusion Raman Stokes : Il existe des photons, dans un nombre très limité de cas, pouvant être diffusés avec une fréquence ($\nu = \nu_0 - \nu_\nu$) inférieure à ν_0 . Plus la molécule gagne d'énergie plus les photons incidents en perdent.
- La diffusion Raman Anti-Stokes : Cette diffusion est possible lorsque le photon est diffusé avec une fréquence ($\nu = \nu_0 + \nu_\nu$) supérieure à ν_0 . La molécule cède de l'énergie aux photons incidents.

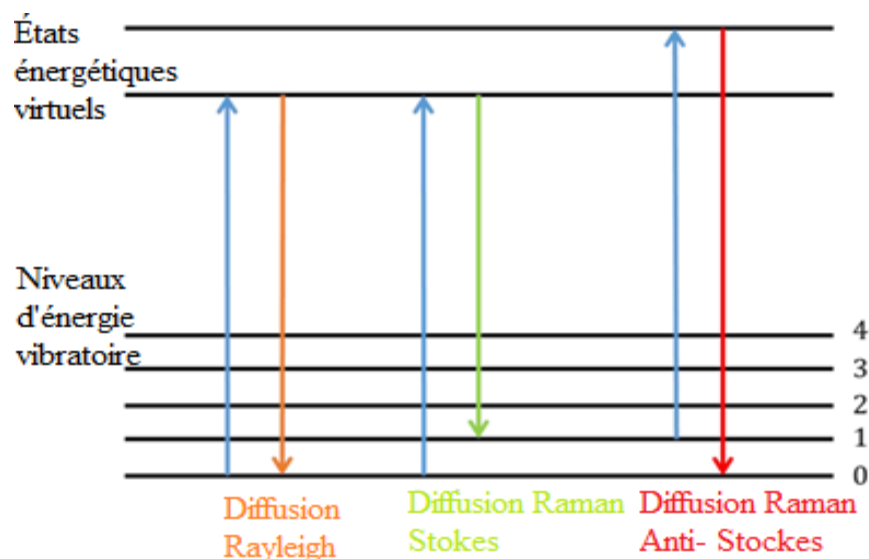


Figure 3.13 : Schéma des diffusions possibles dans la spectroscopie Raman [14]

3.2.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Un microscope électronique à balayage (MEB) est un type de microscope électronique qui produit des images d'un échantillon (couche mince) en balayant la surface avec un faisceau focalisé d'électrons. Les analyses sont effectuées sur des couches minces brutes ou bien après métallisation (augmentation de la sensibilité).

Le Microscope Electronique à Balayage (MEB) utilise un faisceau d'électrons pour obtenir des images agrandies d'une très bonne résolution. Les électrons interagissent avec les atomes de l'échantillon, produisant divers signaux contenant des informations sur la morphologie de surface et la composition de l'échantillon. La figure 3.14 représente le principe de fonctionnement du MEB.

En général, les images produites par le MEB sont de trois types : les images formées par les électrons secondaires, les électrons rétrodiffusés et les spectres obtenus par les rayons X (Figure 3.15).

- Les électrons rétrodiffusés : Les électrons rétrodiffusés sont réfléchis après des interactions élastiques entre le faisceau et l'échantillon. Ces électrons ont une profondeur de fuite de l'ordre de 100 nm.

- Les électrons secondaires : ces électrons proviennent des atomes de l'échantillon. Ils sont le résultat d'interactions inélastiques entre le faisceau d'électrons et l'échantillon. Ces électrons sont sensibles à la topographie de la surface et proviennent de la surface de l'échantillon (0.5 à quelques nm).

- Electrons d'Auger : L'effet Auger ou effet Auger-Meitner est un phénomène physique dans lequel le remplissage d'une lacune de la couche interne d'un atome s'accompagne de l'émission d'un électron par le même atome. Lorsqu'un électron central est retiré, laissant une vacance, un électron d'un niveau d'énergie plus élevé peut tomber dans la vacance, entraînant une libération d'énergie. Bien que le plus souvent cette énergie soit libérée sous la forme d'un photon émis, l'énergie peut également être transférée à un autre électron, qui est éjecté de l'atome ; ce deuxième électron éjecté est appelé un électron Auger [15].

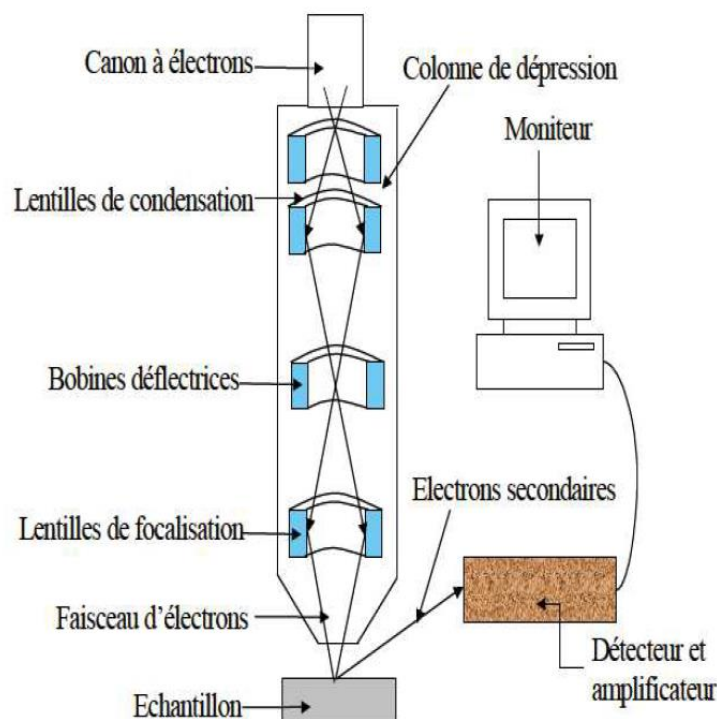


Figure 3.14 : Schéma du MEB [16]

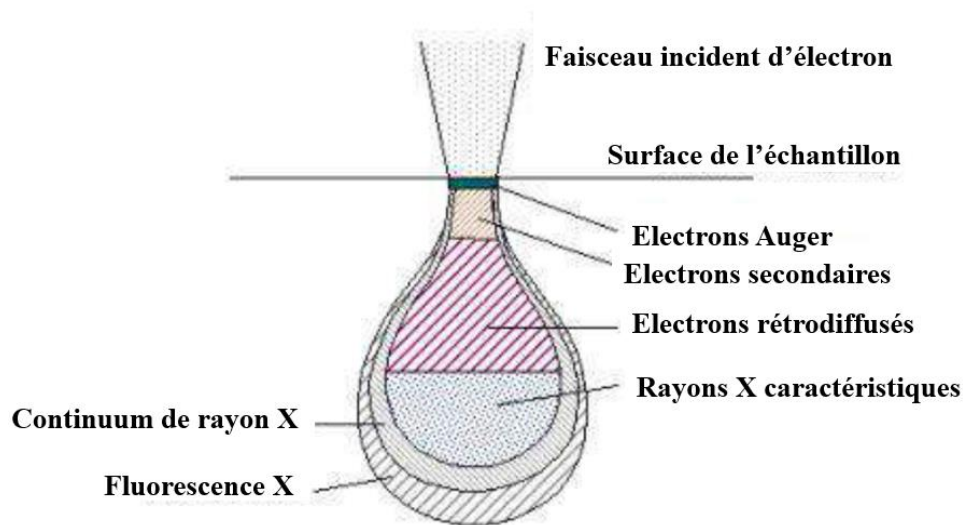


Figure 3.15 : Schéma des interactions électron-matière et les différents types de signaux générés [17]

3.2.4. Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS)

La technique de spectroscopie à dispersion d'énergie EDS est principalement utilisée pour l'analyse qualitative des matériaux, mais est également capable de fournir des résultats semi-quantitatifs. En règle générale, l'instrumentation MEB est équipée d'un système EDS pour permettre l'analyse chimique des caractéristiques observées dans le moniteur MEB.

3.2.5.1. Principe de fonctionnement

Un échantillon excité par une source d'énergie (telle que le faisceau d'électrons d'un microscope électronique) dissipe une partie de l'énergie absorbée en éjectant un électron cœur-coquille. Un électron de l'enveloppe externe d'énergie plus élevée prend ensuite sa place, libérant la différence d'énergie sous la forme d'un rayon X qui a un spectre caractéristique basé sur son atome d'origine (Figure 3.15). Cela permet l'analyse de la composition d'un volume d'échantillon donné qui a été excité par la source d'énergie : la position des pics dans le spectre obtenu par la spectroscopie EDS identifie l'élément, tandis que l'intensité du signal correspond à la concentration de l'élément [17].

3.2.5. Spectrophotomètre UV-Visible

Les spectrophotomètres Cary UV-Vis-NIR continuent de s'appuyer sur les principes de conception optique proposés par Howard Cary et incorporés dans le premier spectrophotomètre

UV-Vis d'enregistrement commercial au monde, le Cary 11, en 1947. Depuis plus de 75 ans, la philosophie de conception Cary est restée la même : un spectrophotomètre pour ceux qui doivent repousser les limites de la performance tout en disposant d'un instrument adaptable à de nombreuses applications différentes [18].

3.2.5.1. Principe de fonctionnement

Un spectrophotomètre UV/Visible mesure l'intensité de la lumière traversant un échantillon (couche mince), et la compare à l'intensité de la lumière avant qu'elle ne traverse l'échantillon. Les principaux composants d'un spectrophotomètre UV/VIS est une source lumineuse, un porte-échantillon, un dispositif dispersif pour séparer les différentes longueurs d'onde de la lumière (par exemple un monochromateur) et un détecteur approprié (Figure 3.16).

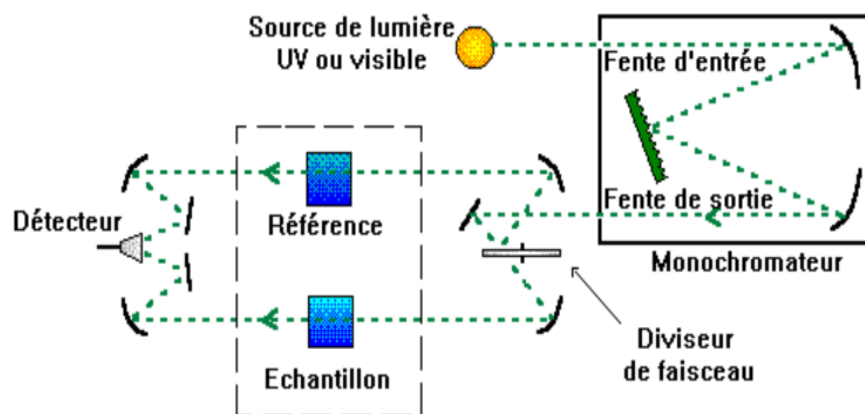


Figure 3.16 : Schéma de principe du spectrophotomètre UV- Visible [19]

3.2.5.2. Exploitation des résultats du spectrophotomètre UV-Visible

a. Transmittance et Absorbance

Le détecteur d'un spectrophotomètre UV-Visible mesure l'intensité de la lumière après avoir traversé l'échantillon solution. Cette fraction de lumière collectée par le détecteur est appelée l'intensité transmise (I). L'intensité de la lumière transmise est atténuée par la solution d'échantillon en raison, par exemple, de l'absorption de la lumière à des longueurs d'onde spécifiques. Par conséquent, sa valeur est inférieure à l'intensité d'origine I_0 à la source lumineuse. Le rapport entre les deux intensités I/I_0 est défini comme Transmittance (T), et son unité est en %. La transmittance est la principale valeur déterminée par la spectroscopie UV-Visible, mais ce n'est pas la seule. En fait, l'absorbance (A) est la quantité de lumière absorbée par l'échantillon, et représente un résultat supplémentaire largement utilisé lors de

l'enregistrement des spectres UV- Visible. On note que l'absorbance (A) n'a pas d'unité de mesure [20].

b. Coefficient d'absorption

Le coefficient d'absorption détermine jusqu'où dans un matériau la lumière d'une longueur d'onde particulière peut pénétrer avant d'être absorbée. Dans un matériau à faible coefficient d'absorption, la lumière n'est que faiblement absorbée et si le matériau est suffisamment fin, il apparaîtra transparent à cette longueur d'onde. Le coefficient d'absorption optique est déterminé par la relation suivante (3.12) [21] :

$$a = \frac{1}{e} \ln\left(\frac{100}{T}\right) \quad (3.12)$$

où, e est l'épaisseur de la couche mince et T la transmittance en %.

b. Energie de la bande interdite (Energie de gap E_g)

L'énergie de bande interdite d'un semi-conducteur décrit l'énergie nécessaire pour exciter un électron de la bande de valence à la bande de conduction. Une détermination précise de l'énergie de la bande interdite est cruciale pour prédire les propriétés photo-physiques et photochimiques des semi-conducteurs. En particulier, ce paramètre est souvent mentionné lorsque les propriétés photo-catalytiques des semi-conducteurs sont discutées. En 1966, Tauc a proposé une méthode d'estimation de l'énergie de la bande interdite des semi-conducteurs amorphes à l'aide de spectres d'absorption optique [22].

La méthode Tauc est basée sur l'hypothèse que le coefficient d'absorption dépendant de l'énergie α peut être exprimé par l'équation suivante (3.13) :

$$(ah\nu)^m = B (h\nu - E_g) \quad (3.13)$$

Où, h est la constante de Planck, ν est la fréquence du photon, E_g est l'énergie de la bande interdite et B est une constante. Le facteur m dépend de la nature de la transition électronique et est égal à 2 ou 1/2 pour les bandes interdites de transition directe et indirecte, respectivement [23].

c. Coefficient d'extinction

Le coefficient d'extinction représente la fraction d'atténuation de lumière dans la couche mince, le coefficient d'extinction la relation suivante (3.14) [24] :

$$K = \frac{a\lambda}{4\pi} \quad (3.14)$$

d. Indice de réfraction

L'indice de réfraction d'un milieu est défini comme le rapport de la vitesse de la lumière dans le vide à la vitesse de la lumière dans ce milieu (couche mince). L'estimation de l'indice de réfraction des semi-conducteurs est très importante pour les matériaux optiques, l'indice de réfraction est donné par l'équation (3.15) [25] :

$$n = \frac{1+R}{1-R} + \left(\frac{4R}{(1-R)} - k^2 \right)^{1/2} \quad (3.15)$$

e. Porosité

La porosité est la mesure des espaces dans un matériau, et représente une fraction du volume des vides sur le volume total, entre 0 et 1, ou en pourcentage entre 0 % et 100 %. La porosité des couches minces est calculée à l'aide de l'équation suivante (3.16) [26]:

$$P (\%) = \left(1 - \frac{n^2-1}{nd^2-1} \right) \times 100 \quad (3.16)$$

Où $nd=2.32$ est l'indice de réfraction de la couche mince de TiO_2 concéder non poreuse, n est l'indice de réfraction des couches minces analysées.

3.2.6. Méthode de deux pointes

3.2.6.1 Principe de la méthode

Pour déterminer la résistance nous utiliserons un électromètre basé sur la méthode de deux pointes. Avec la technique à 2 pointes, le courant et la tension sont mesurés dans les mêmes fils. Donc, la tension mesurée est ajoutée avec la différence de potentiel créée dans les fils. Pour une haute résistivité, cette méthode peut être utilisée car les résistances (R_c) de contact et de spreading sont négligeables. La figure ci-dessous représente le dispositif et le montage de la méthode de deux pointes.

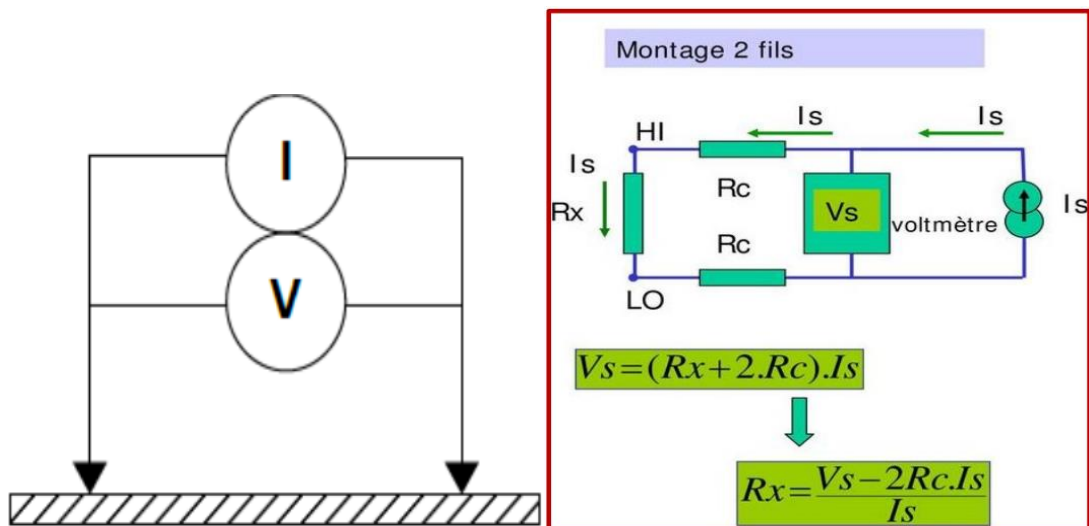


Figure 3.17 : Schéma de dispositif de deux pointes [27]

3.3.6.2. Exploitation des résultats de la méthode de deux pointes

a. Résistivité

La résistivité est une grandeur physique qui caractérise la capacité d'un matériau à résister à la circulation d'un courant électrique. Elle est définie comme la résistance carré électrique fois l'épaisseur (équation 3.17) [28].

La résistivité est une propriété importante des matériaux utilisés dans l'électronique, la physique et l'ingénierie. Elle est également utilisée pour caractériser la qualité des matériaux utilisés dans la fabrication de dispositifs électroniques, tels que les circuits intégrés et les composants électroniques.

$$\rho = R \times e \quad (3.17)$$

où ρ est la résistivité du matériau exprimé en (Ω/m), R est la résistance électrique de la couche mince obtenue par la méthode de deux pointes, e est l'épaisseur de la couche mince en mètre. Il est important de noter que la résistivité peut varier en fonction de la température, de la pression et d'autres facteurs de préparation.

b. Conductivité

La conductivité d'une couche mince est une grandeur physique qui caractérise la capacité d'un matériau à conduire un courant électrique à travers une couche mince de ce matériau. Elle est définie comme l'inverse de la résistivité du matériau de la couche mince (équation 3.18) [29].

$$\sigma = 1/\rho \quad (3.18)$$

La conductivité d'une couche mince est souvent exprimée en termes de conductivité électrique, qui est une mesure de la quantité de courant électrique qui peut passer à travers un matériau donné pour une différence de potentiel électrique donnée. La conductivité électrique est représentée par la lettre grecque "sigma" (σ) et est exprimée en siemens par mètre (S/m). La conductivité d'une couche mince dépend des propriétés intrinsèques du matériau, telles que sa densité, sa structure cristalline, sa pureté, etc. Les matériaux ayant une conductivité élevée sont appelés conducteurs, car ils permettent facilement la circulation du courant électrique, tandis que les matériaux ayant une conductivité faible sont appelés isolants, car ils limitent le flux de courant électrique.

La conductivité d'une couche mince est une propriété importante des matériaux utilisés dans l'électronique, la physique et l'ingénierie, car elle peut être utilisée pour caractériser la qualité des matériaux utilisés dans la fabrication de dispositifs électroniques, tels que les circuits intégrés et les composants électroniques.

3.2.7. Equipement de caractérisation électrique sous gaz

3.2.7.1. Equipement de mesure sous gaz

Nous avons placé une couche mince dans un tube de quartz placé dans un four (Heraeus, type ROK 3130, Thomson Holland). La température du four est contrôlée par un thermocouple de type K (Nickel- Chrome/ Nickel- Aluminium) et un régulateur de température (JUMO DTRON 16.1, France). Les mesures de la résistance ont été effectuées par la méthode de deux pointes à l'aide d'un électromètre (KEITHLEY 6514, USA) couplé avec un programme Matlab permettant de commander, saisir et enregistrer les mesures. L'équipement utilisé et sa représentation sont montrés sur les figures 3.18 et 3.19. Un porte échantillon a été fabriquée pour assurer le contact ohmique avec la couche mince et les fils métalliques de l'électromètre. Le tube de quartz est connecté à la rampe de gaz, permettant le passage des gaz étudiés, par un contrôle à partir des débitmètres massiques (MFC, BROOKS Instruments, 5850 TR), le débit total du flux gazeux étant maintenu à 200 ml/min (SCCM) pour toutes les expérimentations. Le tableau 3.1 représente les compositions et les concentrations des bouteilles de gaz utilisées (Air – Liquide Product, France).

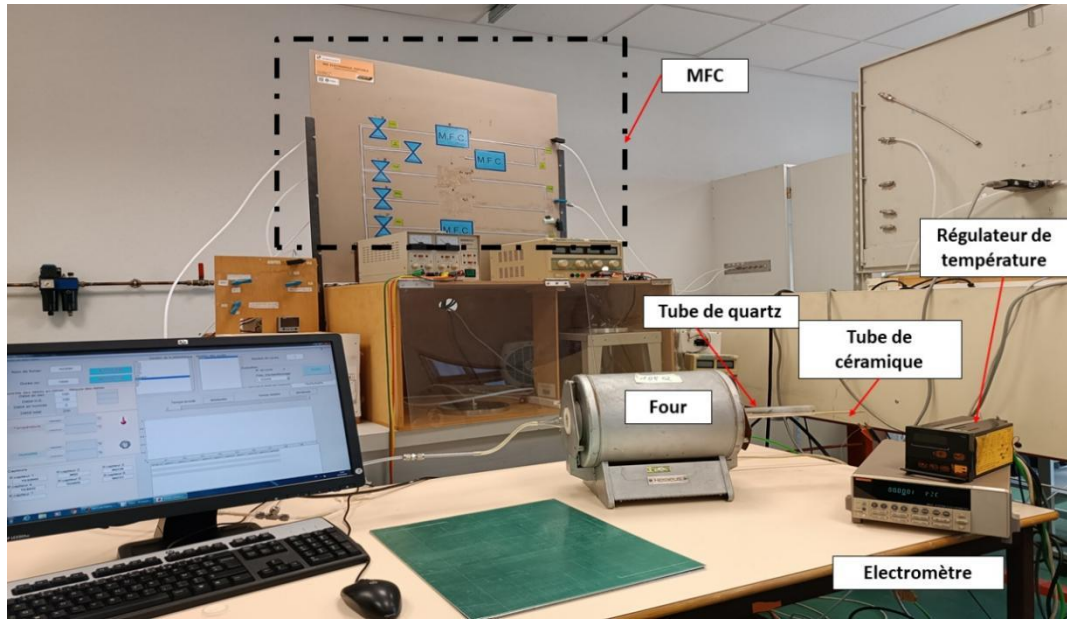


Figure 3.18 : Dispositif expérimental de mesure utilisé

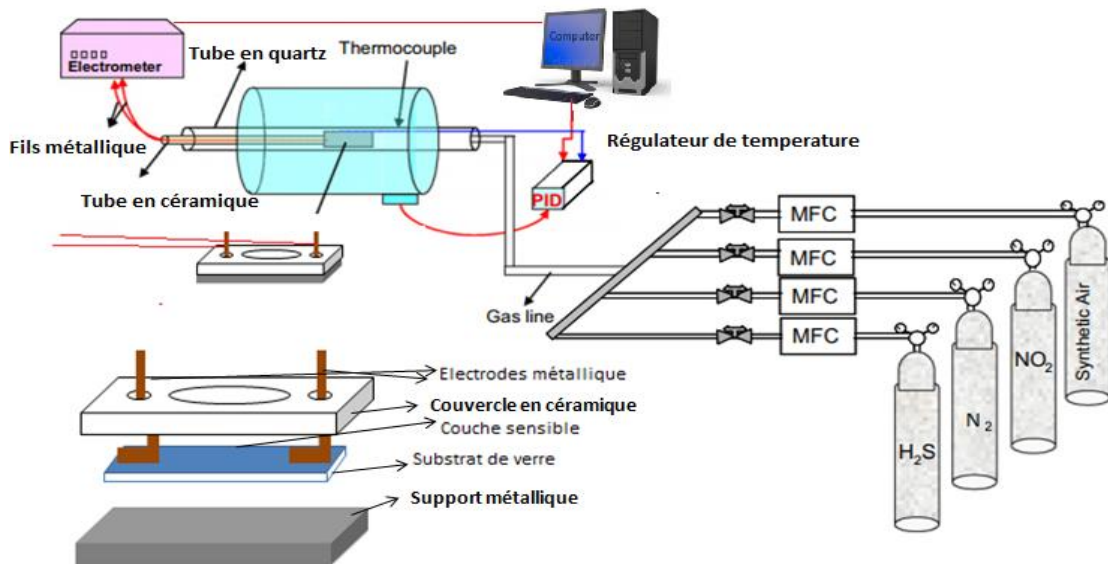


Figure 3.19 : Schéma de dispositif expérimental de mesure utilisé

Tableau 3.1 : Mélanges de gaz utilisés

Type de gaz	Composition
Air synthétique	20% d'oxygène + 80% d'azote
Sulfure d'hydrogène	10 ppm de H ₂ S dans l'azote
Dioxyde d'azote	10 ppm de NO ₂ dans l'air synthétique

3.2.7.2. Exploitation des résultats de mesure sous gaz

Après avoir effectué les mesures de résistance sous gaz, il a été nécessaire de définir des paramètres qui permettent d'évaluer les performances de nos couches minces pour détecter les gaz polluants :

- La sensibilité : c'est le changement du signal mesuré (signal de sortie) par rapport au changement de la concentration de gaz cible. Elle est définie par la relation suivante :

$$S_i = \Delta X / \Delta C_i$$

Avec, S_i : la sensibilité au gaz i , X : la grandeur mesurée (dans notre cas c'est la résistance électrique), C_i : la concentration de gaz i .

De façon générale, la sensibilité n'est pas constante (problème de linéarité), on utilise donc la réponse relative. Cette réponse dépend de la nature du gaz à détecter [30].

- Gaz oxydant :

$$\text{Réponse} = \frac{R_{\text{gaz}}}{R_{\text{air}}} \quad (3.19)$$

- Gaz réducteur :

$$\text{Réponse} = \frac{R_{\text{air}}}{R_{\text{gaz}}} \quad (3.20)$$

- La sélectivité : est généralement définie comme le rapport de la sensibilité d'un gaz à la sensibilité d'un autre gaz pour des concentrations données. Un capteur est sélectif si sa sensibilité à un gaz est très peu affectée par la présence d'autres gaz.
- Le temps de réponse et le temps de recouvrement : c'est le temps nécessaire pour que le capteur réagisse à un changement de concentration de gaz. Le temps de recouvrement est défini comme le temps nécessaire pour que le signal du capteur revienne à sa valeur initiale après le passage d'une certaine concentration de gaz à la valeur zéro. Dans la plupart des cas, ces deux paramètres sont calculés à partir de 90% de la variation de la réponse [31].

3.3. Plan d'expérience de Taguchi

Pour des raisons économiques et quel que soit le domaine d'application, il est obligatoire d'augmenter l'efficacité, améliorer la qualité de la production, et de régler au mieux les appareils et ces différentes unités. Pour atteindre ces objectifs, ingénieurs, chercheurs et opérateurs utilisent des expériences. L'utilisation de « la conception du plan d'expérience » permet l'optimisation des expériences et d'obtenir la plus faible information avec un minimum de tests. Cette recherche expérimentale est entreprise pour répondre aux questions spécifiques que nous nous sommes posés. En effet, pour étudier un phénomène expérimental, nous devons contrôler les informations suivantes. Tout d'abord, définir les facteurs influents ayant une influence significative, parmi tous les facteurs susceptibles d'influencer le phénomène étudié. Nous pouvons alors déterminer les plus influents. Finalement dans la dernière étape, nous cherchons les conditions expérimentales qui donnent les meilleurs résultats afin d'optimiser la problématique.

3.3.1. Généralités sur les plans d'expériences

Les plans d'expériences sont des méthodes statistiques utilisées pour concevoir, organiser et analyser des expériences afin de comprendre comment certains facteurs de fabrication influencent un processus ou un produit. Les plans d'expériences permettent de déterminer les relations causales entre les variables d'entrée et de sortie, d'identifier les facteurs les plus influents, et de trouver les conditions optimales pour atteindre des objectifs spécifiques. Les plans d'expériences peuvent être utilisés dans de nombreux domaines, tels que la recherche et le développement, la fabrication, la qualité, l'ingénierie, l'agriculture, la médecine et les sciences sociales. Ils sont particulièrement utiles pour la résolution de problèmes complexes, la réduction des coûts et des déchets, l'amélioration de la qualité et de la productivité, et l'optimisation des processus. Les plans d'expériences comprennent souvent la sélection des facteurs à étudier, la définition des niveaux de ces facteurs, la planification des essais expérimentaux, la collecte de données et leur analyse statistique. Il existe de nombreux types de plans d'expériences, tels que les plans factoriels complets, les plans fractionnaires, les plans Taguchi, les plans de surface de réponse, et les plans de mélanges. Le choix du plan d'expériences approprié dépend du nombre de facteurs à étudier, du budget et des ressources disponibles, et des objectifs spécifiques de l'étude. En général, une expérience est une étude qu'on peut envisager comme un processus de production (Figure 3.20), composé d'intrants, de facteurs contrôlables (faisant partie du processus lui-même), de facteurs influençant le

processus non contrôlable (ils existent toujours et on ne peut pas les contrôler), de la sortie qui est le point qu'on veut atteindre (Optimisation).

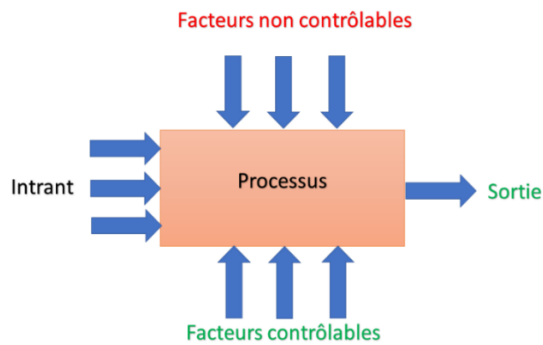


Figure 3.20 : Processus de production

3.3.2. Approche de Taguchi

L'approche de Taguchi, également connue sous le nom de "méthode de Taguchi", est une méthode d'optimisation des processus qui a été développée par le statisticien japonais Genichi Taguchi dans les années 1950 [32]. La méthode de Taguchi est une méthode utilisée pour deux objectifs principaux : concevoir et résoudre le problème étudié. Cette approche est beaucoup utilisée dans l'industrie, plus précisément dans le domaine de l'automobile, et l'électronique....

Elle acte évidemment sur le contrôle et l'amélioration de la qualité, et est fondée sur la fonction de perte de qualité, les tables orthogonales, les graphes linéaires, la robustesse ... Cette approche nécessite trois conditions essentielles à respecter [33] :

- Une compréhension de l'étude et des intuitions suffisantes (théoriques ou pratiques) pour déterminer les facteurs, leurs niveaux et leurs interactions.
- Les produits et les processus doivent être conçus de manière robuste en tenant compte des variations externes.
- Définition de l'objectif souhaité ; l'objectif doit viser une valeur cible (nominale, minimale, maximale).

Ensuite, on peut écrire la grandeur d'intérêt, Y (la réponse), sous forme d'une fonction mathématique (équation 3.21) en fonction de plusieurs variables x_i (les facteurs).

$$Y = f(X_1, X_2, \dots, X_K) \quad (3.21)$$

L'hypothèse de Taguchi consiste à déterminer la fonction $f(x)$ qui lie la réponse Y aux différents facteurs X_1, X_2, \dots, X_k . Pour approfondir cette approche, il est essentiel d'introduire des notions spécifiques et une terminologie spécifique aux plans d'expériences.

3.3.2.1. Terminologie du plan d'expérience

La chose la plus importante dans les plans d'expériences est la grandeur d'intérêt (la réponse) que l'on appelle souvent par Y . Les variables qui peuvent influencer la réponse sont nommées les facteurs.

3.3.2.2. Identifications des objectifs, réponse, facteurs et leurs niveaux

Dans cette étape avant de commencer la réalisation de l'expérimentation, il faut d'abord définir les objectifs souhaités par le plan d'expérience (par exemple : améliorer un paramètre ou plusieurs paramètres de produit étudiés). Les facteurs (X_i) sont les variables contrôlables qui peuvent changer la réponse mesurée ou observée. Ces facteurs peuvent être qualitatifs (couleur, type de produit ...) ou quantitatifs (température, temps ...). Chaque facteur peut avoir un ou plusieurs états (valeurs) lors de la réalisation du plan d'expériences c'est ce qu'on appelle les niveaux de facteur et qui sont définis comme les variations des facteurs. La réponse $Y(X_i)$ est la grandeur mesurée ou observée d'après chaque série d'essais expérimentaux. Elle est définie comme le résultat de combinaison des niveaux de facteurs (X) de la table orthogonale.

3.3.2.3. Interaction des facteurs

L'interaction entre les facteurs est un concept important en statistique et en analyse de données. Elle se produit lorsqu'il y a une relation entre deux ou plusieurs facteurs qui affectent la réponse ou la variable dépendante. Lorsqu'il y a une interaction entre les facteurs, leur effet combiné sur la réponse n'est pas simplement la somme de leurs effets individuels. Il est important de choisir les facteurs les plus indépendants afin que le phénomène d'interaction soit négligeable.

3.3.2.4. Table orthogonale

Le choix de la table orthogonale est une étape importante dans la conception d'un plan d'expériences. Une table orthogonale est une matrice qui spécifie les niveaux des facteurs à étudier et les essais expérimentaux correspondants qui doivent être effectués. Elle est utilisée pour garantir que chaque combinaison de niveaux des facteurs est testée de manière équitable et que les effets de chaque facteur peuvent être évalués de manière indépendante.

Dans la méthode de Taguchi, pour déterminer la table orthogonale en définissant la matrice des essais expérimentaux à effectuer, il suffit de déterminer les degrés de liberté (ddl) de chaque facteur. Le calcul de ce degré de liberté se fait de la manière suivante [34] :

$$ddl = ddl \text{ de chaque facteurs} + ddl \text{ de l'interaction} \quad (3.23)$$

d'où $ddl \text{ par facteur} = \text{nombre de niveaux} - 1$ et $ddl \text{ d'une interaction entre deux facteurs } A \text{ et } B = 2$.

Des exemples de ddl de quelques tables orthogonales de Taguchi sont donnés ci-dessous :

L4(2³) : Trois facteurs avec deux niveaux pour chacun, le ddl est trois.

L8(2⁷) : Sept facteurs avec deux niveaux pour chacun ; le ddl est sept.

L9(3³) : Trois facteurs avec trois niveaux pour chacun et une interaction, le ddl est huit.

Après la définition du degré de liberté du plan d'expériences qui servira à déterminer le nombre d'expériences à effectuer pour faire une optimisation complète, le nombre d'expériences N_{Taguchi} de la table orthogonale de Taguchi est donné par l'équation (3.23) [34].

$$N_{\text{Taguchi}} = 1 + ddl \quad (3.23)$$

3.3.2.5. Espace d'étude

Dans le plan de Taguchi, l'espace d'étude est un élément clé car il définit la gamme de niveaux de facteurs à tester dans l'expérience. Cette gamme doit être choisie avec soin pour obtenir des résultats significatifs et utiles de l'expérience [35]. Le choix de l'espace d'étude dépend des spécifications du produit ou du processus, ainsi que des conditions de l'environnement. Il est conseillé de sélectionner un ensemble de niveaux de facteurs qui couvre toute la plage de spécification, mais pas au-delà. L'idée est de trouver un ensemble optimal de paramètres de facteurs qui fonctionne dans des conditions normales d'utilisation, mais qui est également robuste aux variations de processus.

3.3.2.6. Réalisation des expériences

La réalisation des expériences consiste à respecter la table orthogonale par la méthode de Taguchi et enregistrer les résultats. On prend un plan de trois facteurs (A, B et C) avec deux niveaux chacun et sans aucune interaction comme titre d'exemple. Le degré de liberté de ce plan est égal à trois, ce qui correspond à la table orthogonale de Taguchi L₄ (2³), ce qui donne une table de quatre expériences. Le Tableau 5 représente une matrice d'expériences générée par la méthode de Taguchi pour cet exemple.

Tableau 3.2 : Exemple de table expérience du plan de Taguchi

Nombre d'expériences	Facteur A	Facteur B	Facteur C
1	A1	B1	C1
2	A1	B2	C2
3	A2	B1	C2
4	A2	A1	A1

3.3.2.7. Rapport signal sur bruit

a. Définition

Le rapport signal / bruit (S/B) une mesure qui évalue la performance d'un système en termes de la qualité du produit final. Le signal est la quantité qui doit être maximisée, telle que la mesure de la qualité ou le rendement, tandis que le bruit est la variabilité ou la dispersion des mesures. C'est un puissant indicateur de qualité qui permet de mesurer le résultat souhaité dans un sens et qui prend en compte simultanément la moyenne des valeurs mesurées (la réponse Y_i) et la variabilité de cette valeur appelée écart-type s . Trois types de caractéristiques de qualité peuvent être distingués selon la nature du critère à optimiser [36]:

- L'optimum est une valeur maximale (Larger-the-better)
- L'optimum est une valeur nominale (Nominal-the-better)
- L'optimum est une valeur minimale (Smaller-the-better)

Dans notre cas, on souhaite de maximiser la réponse ; c'est le cas où la caractéristique de qualité correspond à (larger-the-better), l'équation du calcul du rapport S/B selon Taguchi (3. 24) est :

$$S/B_i = -10 \log \left(\frac{1}{n} \sum_{j=1}^n \frac{1}{Y_{ij}^2} \right) \quad (3.24)$$

où i est le numéro du test, n est le nombre de réponses dans le test (i), Y_{ij} est la réponse de l'expérience (i : itération sur l'expériences) et $j = 1 \dots n$: le nombre de répétition.

b. Calcul du rapport signal sur bruit

Dans le calcul du rapport S/B, nous nous concentrons dans cette étude sur l'équation l'optimum qui est une valeur maximale (the larger-the-better) pour l'analyse de nos résultats à savoir. Pour mieux comprendre le calcul de l'équation (3.25) par application de l'équation (3.24), le tableau 3.3 représente un exemple d'une table de Taguchi contenant trois facteurs variant dans deux niveaux, et, toute la table est répétée deux fois.

$$S/B_1 = -10 \log \frac{1}{2} \times \left(\frac{1}{Y_{11}^2} + \frac{1}{Y_{12}^2} \right) \quad (3.25)$$

Tableau 3.3 : Un exemple des essais et des réponses du plan étudié

Nombre d'expériences	Facteur A	Facteur B	Facteur C	R ₁	R ₂	(S/B) _i
1	A1	B1	C1	Y11	Y12	(S/B)1
2	A1	B2	C2	Y21	Y22	(S/B)2
3	A2	B1	C2	Y31	Y32	(S/B)3
4	A2	A1	A1	Y41	Y42	(S/B)4

c. Détermination des influences des facteurs

L'influence d'un facteur est égale à la différence en valeur absolue entre les moyennes des rapports S/B de chaque niveau (deux niveaux), ou la différence entre la plus grande et la plus petite moyenne du rapport S/B (plus de deux niveaux) [37]. La moyenne globale des rapports S/B pour un niveau d'un facteur est égale à la somme des rapports S/B pour le même niveau du facteur divisé par le nombre de rapports S/B pour ce même niveau. Pour le plan du tableau 3.4 par exemple, chaque facteur ne possède que deux niveaux. L'influence du facteur est donc obtenue en calculant la différence entre la moyenne des rapports S/B des deux niveaux du facteur. Prenons à titre illustratif le cas du facteur A. La moyenne des rapports S/B au niveau 1 est égale au rapport S/B de l'essai N°1 plus le rapport S/B de l'essai N°2 divisé par 2, soit :

$$\langle A1 \rangle = \frac{\left(\frac{S}{B}\right)_1 + \left(\frac{S}{B}\right)_2}{2} \quad (3.26)$$

$$\langle A2 \rangle = \frac{\left(\frac{S}{B}\right)_3 + \left(\frac{S}{B}\right)_4}{2} \quad (3.27)$$

Tableau 3.4 : Calcul des effets des facteurs

Facteurs	Facteur A	Facteur B	Facteur C
Moyenne des rapports S/B niveau 1	<A1>	<B1>	<C1>
Moyenne des rapports S/B au niveau 2	<A2>	<B2>	<C2>

A partir de ce tableau, nous pouvons calculer le degré de l'influence de chaque facteur sur la réponse ; c'est-à-dire identifier le ou les facteurs ayant une influence significative, un effet moyen ou un effet faible. Plus la valeur de delta est faible, plus l'effet du facteur est considérable. De plus, nous pouvons aussi à partir de la représentation graphique des moyennes des rapports S/B pour tous les niveaux des facteurs, déterminer graphiquement les facteurs ayant une grande influence, une influence moyenne ou une faible influence, en comparant la raideur des pentes.

d. Condition optimale

En règle générale, il est recommandé de transcrire les résultats des calculs d'effets et d'interactions sous forme graphique afin de visualiser les effets des facteurs et l'influence de l'interaction et déterminer facilement la condition optimale. La figure 3.21 montre le graphique montrant les effets moyens des facteurs A, B, C sur la réponse mesurée. Sur la figure, les segments inclinés modélisent les effets des facteurs A, B, C. Lorsque la pente du segment est importante, cela signifie que ce facteur influence la réponse étudiée. Dans la représentation graphique des moyennes des rapports S/B du plan étudié, le niveau optimum pour chaque facteur représente le niveau possédant le point le plus haut dans le graphe [38].

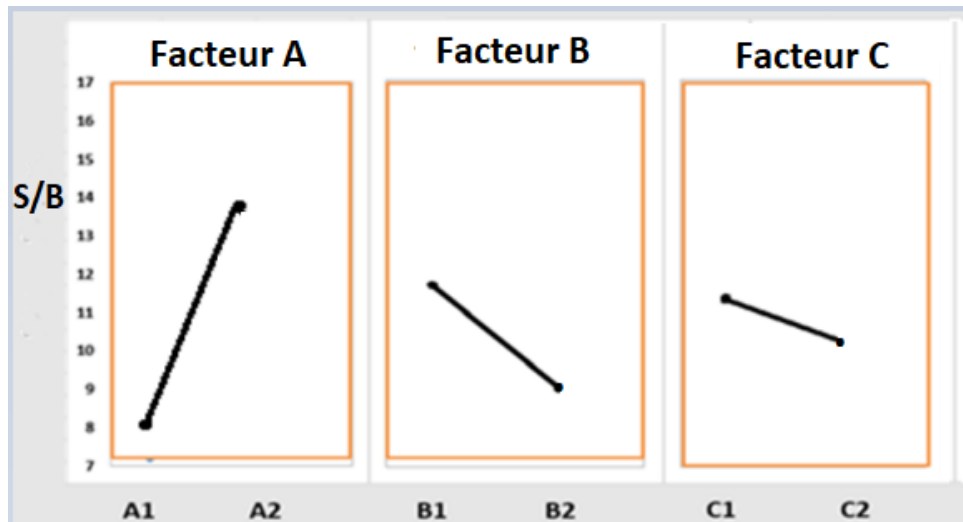


Figure 3.21 : Exemple de mesure d'influence des facteurs A, B et C

3.3.2.9. Test de confirmation

La méthode de Tachi recommande un test de confirmation (c'est-à-dire, de nouveaux tests différents de ceux déjà effectués) en utilisant la condition optimale pour confirmer le succès du plan d'expérience ou pas.

3.4. Calcul théorique à base de la fonctionnelle de la densité théorique (DFT)

Dans cette partie, nous présenterons une généralité sur la simulation par la méthode de DFT utilisée dans ce travail en vue d'une étude de validation des propriétés expérimentales des matériaux souhaité à étudier dans notre cas les propriétés des couche minces de TiO_2 et SnO_2 .

3.4.1. Fonctionnelle de la densité théorique (DFT)

La théorie fonctionnelle de la densité (DFT) est une approche pour résoudre le problème à plusieurs corps lié à la structure électronique de la matière. Selon la mécanique quantique, toutes les informations d'un système physique sont contenues dans la fonction d'onde, qui est obtenue en résolvant l'équation de Schrödinger. Une molécule est constituée de noyaux et d'électrons, mais comme les noyaux sont beaucoup plus massifs que les électrons, les positions des noyaux peuvent être considérées comme fixes. C'est ce qu'on appelle l'approximation de Born-Oppenheimer. Le problème se résume alors à résoudre la fonction d'onde de N électrons se déplaçant dans un potentiel causé par les noyaux. L'équation (3.28) c'est l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (3.28)$$

Où \hat{H} est l'opérateur hamiltonien, $\Psi = \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ est la fonction d'onde totale et E est l'énergie électronique. Les coordonnées (r_i) représentent les trois coordonnées spatiales du $i^{\text{ème}}$ électron. Pour un système à plusieurs électrons, l'opérateur hamiltonien \hat{H} se compose de l'opérateur d'énergie cinétique \hat{T} , de l'opérateur d'énergie d'attraction électron-noyau \hat{V} et de l'opérateur d'énergie de répulsion électron-électron \hat{U} (3.29):

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{U} \quad (3.29)$$

Pour simplifier les équations, les unités atomiques sont exploitées tout au long de cette thèse. Dans ces unités, la masse d'un électron m_e , la charge élémentaire e , la constante de Planck réduite \hbar et la constante de Coulomb $1/(4\pi\epsilon_0)$ sont tous fixés égaux à 1.

Dans ces unités, les composantes individuelles de l'hamiltonien (3.29) sont (3.30), (3.31) et (3.32) :

$$\hat{T} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \quad (3.30)$$

$$\hat{V} = \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i) \quad (3.31)$$

$$\hat{U} = \sum_{i<j}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (3.32)$$

Où ∇_i^2 est l'opérateur Laplacien opérant sur les coordonnées r_i et $v(r)$ est le potentiel externe causé par les noyaux. La valeur moyenne de l'énergie dans l'état Ψ est obtenue par l'équation (3.33) :

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V} + \hat{U} | \Psi \rangle \quad (3.33)$$

L'énergie est une fonctionnelle de la fonction d'onde et peut s'écrire (3.34) :

$$E[\Psi] = \langle \Psi | \hat{T} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{U} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V} | \Psi \rangle = T[\Psi] + U[\Psi] + V[\Psi] = F[\Psi] + V[\Psi]. \quad (3.34)$$

Où les crochets indiquent une dépendance fonctionnelle. L'énergie cinétique T et l'énergie d'interaction électron-électron U ne dépendent que du nombre d'électrons N . Par conséquent, si nous fixons le nombre d'électrons, les fonctionnelles correspondantes sont les

mêmes quelles que soient les autres propriétés du système étudié, par exemple la positions et charges des noyaux. Pour cette raison, les fonctions $T[\Psi]$ et $U[\Psi]$ sont appelées fonctionnelles universelles et sont souvent rassemblées en une seule fonctionnelle, $F[\Psi]$, dans la littérature DFT. Une grandeur très importante en DFT, comme son nom l'indique, est la densité électronique $n(\mathbf{r})$. Il est obtenu à partir de la fonction d'onde en intégrant toutes les coordonnées sauf une :

$$n(\mathbf{r}) = N \int \dots \int |\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N. \quad (3.35)$$

La notation conventionnelle pour l'élément de volume est utilisée : $d\mathbf{r}_i = dx_i dy_i dz_i$. L'intégrale multiple dans l'équation (3.35), est égal à la probabilité que nous trouvions le premier électron dans l'élément de volume $d\mathbf{r}$ avec les $N-1$ autres électrons situés n'importe où dans l'espace. Cependant, puisque la fonction d'onde ne change de signe que lorsque les coordonnées de deux électrons sont permutées ($|\Psi|^2$ reste inchangé), la probabilité de trouver un électron est simplement N fois la probabilité de trouver un électron particulier. Une propriété évidente de la densité électronique est qu'elle s'intègre au nombre d'électrons N (équation 3.36):

$$N = \int n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.36)$$

3.4.1.1. Théorèmes d'Hohenberg-Kohn

L'idée fondamentale derrière la DFT est de remplacer la quantité de base en mécanique quantique, la fonction d'onde, par la densité électronique. L'une des motivations pour remplacer la fonction d'onde est qu'elle est lourde à utiliser en raison de sa dépendance à l'égard de $3N$ variables spatiales plus N variables de spin. En revanche, la densité électronique est toujours une fonction de seulement trois variables spatiales quel que soit le nombre d'électrons. Il semblerait que nous perdions beaucoup d'informations en remplaçant une quantité aussi complexe par une quantité beaucoup plus simple, mais ce n'est étonnamment pas le cas. Les deux théorèmes de Hohenberg-Kohn (HK) [39] sont une preuve que la densité électronique est en effet un remplacement viable pour la fonction d'onde. Le premier théorème de HK stipule que le potentiel externe $v(\mathbf{r})$ est uniquement déterminé, à une constante additive près, par la densité électronique $n(\mathbf{r})$. La connaissance de la densité électronique implique également la connaissance du nombre total d'électrons par l'équation (3.36). Par conséquent, l'hamiltonien est entièrement déterminé par la densité électronique et l'équation de Schrödinger pourrait, en

principe, être résolue pour la fonction d'onde. Ainsi, la densité électronique est tout ce qui est nécessaire pour connaître toutes les propriétés du système. En particulier, le théorème prouve l'existence de la fonctionnelle énergétique (3.37).

$$E[n] = F[n] + V[n] \quad (3.37)$$

La forme de la fonctionnelle $V[n]$ est facile à trouver à partir de la forme dépendante de la fonction d'onde :

$$V[\Psi] = \langle \Psi | \hat{V} | \Psi \rangle = \int \int \dots \int \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i) |\Psi|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N \quad (3.38)$$

$$= \frac{1}{N} \int \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i) n(\mathbf{r}_i) d\mathbf{r}_i = \int v(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = V[n] \quad (3.39)$$

Cependant, la forme explicite de $F[n]$ est plus problématique. Dans le terme d'énergie cinétique, l'opérateur Laplacien entre la fonction d'onde et son conjugué nous empêche de les combiner à $|\Psi|^2$. Dans le terme de répulsion de Coulomb, le dénominateur de l'intégrante dépend de deux ensembles de coordonnées spatiales. Cela nous empêche d'intégrer sur $N - 1$ ensembles de coordonnées spatiales pour former la densité électronique. Le deuxième théorème de HK fournit un principe variationnel analogue à celui de la théorie de la fonction d'onde. Le théorème énonce (3.40):

Pour une densité d'essai $\tilde{n}(\mathbf{r})$, telle que $\tilde{n}(\mathbf{r}) \geq 0$ et $\int \tilde{n}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$

$$E[n] \leq E[\tilde{n}] \quad (3.40)$$

où n est la densité exacte de l'état fondamental

3.4.1.2 Modèle de Thomas-Fermi

L'étape suivante consiste à trouver une approximation de la fonctionnelle $F[n]$. Le modèle de Thomas-Fermi (TF) sert de première approximation. Le terme d'énergie d'interaction est simplement remplacé par sa partie classique, l'énergie coulombienne $J[n]$ (3.41):

$$U[n] \approx J[n] = \int \int \frac{n(\mathbf{r}_1)n(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (3.41)$$

L'énergie cinétique est remplacée par celle d'un gaz d'électrons uniforme sans interaction. L'énergie cinétique de Thomas-Fermi est (3.42) :

$$T_{\text{TF}}[n] = C_{\text{F}} \int n(\mathbf{r})^{5/3} d\mathbf{r} \quad (3.42)$$

Où C_{F} est une constante.

Malheureusement, les performances du modèle TF sont plutôt médiocres. Par exemple, le modèle prédit que l'énergie totale d'une molécule est toujours supérieure à celle des atomes constituants séparés. L'échec du modèle est attribué à la mauvaise approximation de l'énergie cinétique. Une description plus précise de l'énergie cinétique peut être obtenue par la méthode développée par Kohn et Sham.

3.4.1.3. Approche de Kohn-Sham (1965)

L'approche de Kohn-Sham, également connue sous le nom de méthode de Kohn-Sham ou méthode KS, est une méthode de calcul de la fonctionnelle de la densité (DFT) en physique théorique, développée en 1965 par Walter Kohn et Lu Jeu Sham [40].

La méthode Kohn-Sham introduit un système de référence sans interaction. Son hamiltonien \hat{H}_{S} est obtenu à partir de celui d'origine en supprimant le terme d'interaction électron-électron \hat{U} et en remplaçant le potentiel externe v par un autre, le potentiel effective v_{S} (3.43) :

$$\hat{H}_{\text{S}} = \sum_i^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) + \sum_i^N v_{\text{S}}(\mathbf{r}_i) \quad (3.43)$$

Le potentiel effectif v_{S} est choisi de manière à ce que la densité de l'état fondamental du système sans interaction soit exactement la même que celle du système réel en interaction (3.44). La fonction d'onde exacte de l'état fondamental du système de référence est un déterminant de Slater :

$$\Psi_{\text{S}} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det\{\psi_1 \psi_2 \dots \psi_N\} \quad (3.44)$$

où les orbitales de Kohn-Sham ψ_i sont les N états propres les plus bas de l'hamiltonien sans interaction à un électron (3.45) :

$$\hat{h}_{\text{S}} \psi_i = \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{\text{S}}(\mathbf{r}) \right] \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad (3.45)$$

Parce que nous avons maintenant accès aux orbitales, au lieu de simplement la densité, l'énergie cinétique du système sans interaction peut être calculée exactement :

$$T_S[n] = \sum_i^N \langle \psi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \psi_i \rangle \quad (3.46)$$

$$n_S(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2 = n(\mathbf{r}) \quad (3.47)$$

L'énergie cinétique sans interaction T_S n'est pas exactement égale à la véritable énergie cinétique T , mais contient une petite erreur. La fonctionnelle $F[n]$ peut maintenant être écrite comme la somme de l'énergie cinétique sans interaction T_S , de l'énergie de répulsion électron-électron classique $J[n]$ et d'un reste $E_{xc}[n]$ qui consiste en les contributions non classiques à la l'énergie potentielle et la différence entre l'énergie cinétique vraie T et l'énergie cinétique sans interaction T_S :

$$F[n] = T_S[n] + J[n] + E_{xc}[n] \quad (3.48)$$

$$E_{xc}[n] = T[n] - T_S[n] + U[n] - J[n] \quad (3.49)$$

Si nous connaissions la forme explicite de la fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}[n]$, la méthode de Kohn-Sham serait exacte. Malheureusement, ce n'est pas le cas, et $E_{xc}[n]$ doit être approximé. De nombreuses approximations ont été développées avec une charge de calcul et une précision variable. Une brève comparaison des différentes fonctionnelles d'échange-corrélation est présentée dans la section suivante. On peut montrer que pour que la densité sans interaction soit égale à la véritable densité de l'état fondamental, $n_S(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r})$, le potentiel v_S doit être (3.50) et (3.51) :

$$v_S(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \frac{\delta J[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (3.50)$$

$$= v(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}) \quad (3.51)$$

Comme v_S dépend de la densité n , les équations de Kohn-Sham doivent être résolues de manière auto-cohérente. La procédure commence par choisir une estimation de départ pour la densité. Le potentiel v_S peut alors être défini par l'Eq. (3.50) et inséré dans les équations à un électron (3.45). La résolution des équations nous donne les orbitales KS ψ_i , qui sont ensuite

utilisées pour obtenir une nouvelle densité via Eq. (3.47). À ce stade, le cycle auto-cohérent (Figure 3.22) est répété jusqu'à ce que la nouvelle densité varie d'une quantité suffisamment faible par rapport à la précédente.

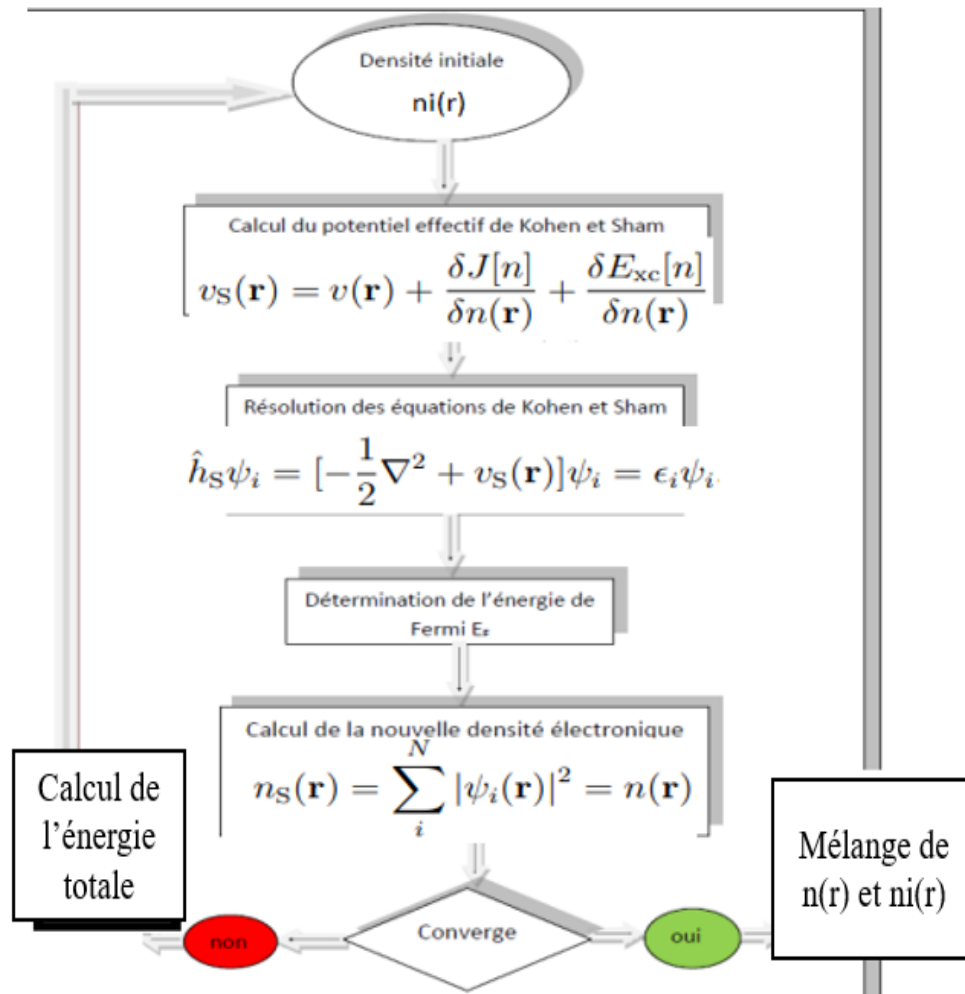


Figure 3.22 : Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité

3.4.1.4. Fonctionnelles de corrélation d'échange

a. Approximation de la Densité Locale (LDA)

L'approximation la plus simple de la fonctionnelle de corrélation d'échange est l'approximation de densité locale (LDA) [41]. Comme le modèle de Thomas-Fermi, il est basé sur l'idée d'un gaz d'électrons homogène. Dans le modèle TF, le gaz d'électrons homogène a été utilisé pour obtenir l'énergie cinétique. Maintenant que la majeure partie de l'énergie cinétique est gérée par la méthode KS, nous pouvons appliquer le gaz d'électrons homogène

sur la fonctionnelle d'échange-corrélation. Dans LDA, la fonctionnelle de corrélation d'échange est exprimée par (3.52) :

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(n(\mathbf{r})) d\mathbf{r}. \quad (3.52)$$

Où $\epsilon_{xc}(n(\mathbf{r}))$ est l'énergie d'échange et de corrélation par particule d'un gaz d'électrons uniforme de densité n . On comprend maintenant pourquoi l'approximation est qualifiée de locale. L'énergie d'échange-corrélation dans chaque élément de volume ne dépend que de la densité électronique en ce point. La quantité $\epsilon_{xc}(n(\mathbf{r}))$ peut être divisée en deux parties (3.53) :

$$\epsilon_{xc}(n(\mathbf{r})) = \epsilon_x(n(\mathbf{r})) + \epsilon_c(n(\mathbf{r})) \quad (3.53)$$

L'expression analytique exacte de la partie d'échange ϵ_x est connue. Une forme exacte n'a pas été trouvée pour la partie de corrélation ϵ_c , mais des approximations très précises existent [42]. L'avantage du modèle électron-gaz homogène est qu'il s'agit du seul système où la fonctionnelle E_{xc} est connue avec précision. Au sens strictement théorique, l'approximation locale n'est justifiée que lorsque la densité change lentement. Cependant, bien que les densités dans les atomes et les molécules soient généralement très inhomogènes, la LDA donne toujours des résultats étonnamment bons. Il a été constaté que LDA donne des résultats raisonnablement bons pour les structures d'équilibre, les fréquences harmoniques et les moments dipolaires dans la molécule.

b. Approximation du Gradient Généralisé (GGA)

La première étape naturelle pour essayer d'améliorer la fonctionnelle LDA est d'inclure le gradient $\nabla n(\mathbf{r})$ dans la définition de E_{xc} . Étant donné que le gradient comprend plus d'informations sur l'environnement, on s'attendrait à ce qu'il améliore les résultats dans les systèmes de densité électronique inhomogène. On peut aussi considérer LDA comme le premier terme d'un développement de Taylor et l'ajout du second terme donne l'approximation généralisée du gradient (GGA) [43]. La forme d'échange-corrélation l'énergie qui définit GGA par l'équation (3.54) :

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int f(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})) d\mathbf{r}. \quad (3.54)$$

Comme pour LDA, E_{xc}^{GGA} est généralement divisée en deux parties correspondant aux énergies d'échange et de corrélation (3.55) :

$$E_{xc}^{GGA} = E_x^{GGA} + E_c^{GGA} \quad (3.55)$$

Contrairement à LDA, où il n'y a essentiellement qu'une seule fonction de corrélation d'échange correcte, il existe une pléthore de fonctions GGA parmi lesquelles choisir. Les fonctionnelles GGA sont des constructions mathématiques complexes choisies pour remplir certaines conditions requises par la théorie. Ils contiennent souvent des paramètres semi-empiriques couplés à un ensemble de données expérimentales. Pour ces raisons, l'examen des formes mathématiques réelles des fonctionnelles n'aide pas à comprendre la physique. La fonctionnelle GGA la plus populaire encore utilisée aujourd'hui est PBE (Perdew, Burke, Ernzerhof) [44].

c. Potentiel de Becke et Johnson modifié (MBJ)

Dans le contexte de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), l'échange MBJ fait référence à un type de fonctionnelle d'échange-corrélation utilisée pour décrire la structure électronique d'un système. L'échange MBJ porte le nom des chercheurs qui l'ont développé : Janus Juul Eriksen, Patrick Blaha et Karlheinz Schwarz [45]. La fonctionnelle de corrélation d'échange MBJ est une fonctionnelle hybride qui combine des éléments des fonctionnelles d'approximation de densité locale (LDA) et d'approximation de gradient généralisée (GGA). Il a été démontré qu'il fournit des résultats plus précis que les fonctionnelles LDA et GGA pures pour une variété de systèmes, en particulier pour les matériaux avec des électrons fortement corrélés. L'un des avantages de la fonction de corrélation d'échange MBJ est qu'elle peut décrire avec précision la bande interdite électronique des semi-conducteurs et des isolants, qui est une propriété cruciale pour les matériaux utilisés dans les appareils électroniques. Cependant, il est plus coûteux en termes de calcul que les fonctions LDA ou GGA, il n'est donc pas toujours pratique pour les systèmes volumineux ou complexes.

d. Model de Hubbard dans la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT+U)

DFT+U est une méthode de calcul utilisée dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour améliorer la description des états électroniques localisés dans les matériaux. Il est particulièrement utile pour les matériaux avec des électrons fortement corrélés, tels que les oxydes de métaux de transition. En DFT standard, la fonctionnelle d'échange-corrélation est typiquement choisie pour être une fonction de la seule densité électronique, ce qui peut conduire à des imprécisions dans la description des états électroniques localisés. La

méthode DFT+U ajoute un terme de correction à la fonctionnelle d'énergie DFT qui inclut une interaction coulombienne efficace sur site (U) entre les électrons dans les orbitales localisées. La valeur de U est généralement déterminée de manière empirique en comparant les résultats calculés aux données expérimentales pour un système donné. Une fois la valeur de U déterminée, la méthode DFT+U peut être utilisée pour décrire avec précision la structure électronique du système, y compris les positions des états localisés par rapport aux bandes de conduction et de valence [45]. Le rôle fondamental de la correction U est de traiter la forte interaction coulombienne sur site des électrons localisés avec un terme supplémentaire de type Hubbard. L'hamiltonien de Hubbard décrit les états électroniques fortement corrélés (orbitales d et f), tout en traitant le reste des électrons de valence par les approximations DFT normales.

Bien que la méthode DFT+U se soit avérée être un outil précieux dans l'étude des matériaux avec des électrons fortement corrélés, elle présente certaines limites. En particulier, le choix de U peut être quelque peu arbitraire et il n'y a pas de valeur universellement applicable pour tous les systèmes. De plus, la méthode n'est pas adaptée aux systèmes avec des états délocalisés ou à l'étude des processus de transfert de charge.

3.4.2. Code Wien2K

WIEN2k est un progiciel open source bien connu pour les calculs de structure électronique basé sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) qui est largement utilisé en science des matériaux et en physique du solide. Il est particulièrement bien adapté à l'étude des propriétés électroniques et magnétiques des solides, des surfaces et des interfaces.

WIEN2k est basé sur la méthode d'onde plane augmentée linéarisée à plein potentiel (FLAPW), qui est une méthode de structure électronique de premier principe. Le code est capable de calculer diverses propriétés, notamment la structure de bande électronique, la densité d'états, l'énergie totale et les propriétés magnétiques, entre autres.

3.4.2.1. Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FLAPM)

La méthode d'onde plane augmentée linéarisée à plein potentiel (FP-LAPW) est une méthode de structure électronique de premiers principes basée sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT). Il est utilisé pour calculer les propriétés électroniques des solides et est particulièrement bien adapté à l'étude des matériaux aux structures électroniques et magnétiques complexes. Dans la méthode FP-LAPW, le solide est divisé en deux régions (Figure 3.23) : la région interstitielle entre les atomes et les sphères atomiques autour de chaque

atome. La fonction d'onde électronique est étendue dans les deux régions en utilisant respectivement des ondes planes et des harmoniques sphériques. Les ondes planes dans la région interstitielle sont complétées par des fonctions de base supplémentaires, conçues pour capturer le comportement de la fonction d'onde à proximité des sphères atomiques (voir l'équation (3.56)). Les ondes planes augmentées fournissent un ensemble de base flexible qui permet des calculs précis des propriétés électroniques des matériaux. La méthode utilise un potentiel « Muffin-Tin ». L'approximation muffin-tin a été fréquemment utilisée en 1970 dans les techniques APW et LAPW [46]. La Figure 3.23 permet de décrire l'interaction entre les électrons et les noyaux atomiques. Le potentiel est continu aux frontières entre les sphères atomiques et la région interstitielle, ce qui permet une description précise de la structure électronique à proximité des noyaux atomiques. La méthode FP-LAPW est une méthode de calcul intensif qui nécessite des ressources de calcul importantes, en particulier pour les grands systèmes. Cependant, il fournit des résultats précis et fiables pour une large gamme de matériaux, y compris les métaux, les semi-conducteurs et les isolants.

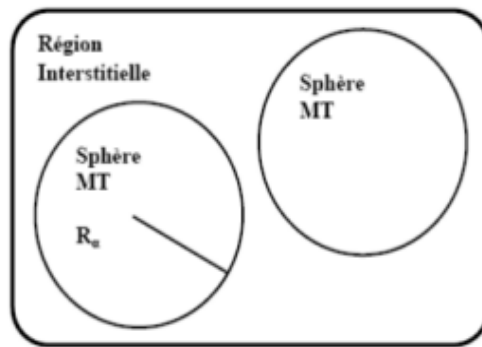


Figure 3.23 : Représentation de potentiel Muffin-Tin «MT»

$$\varphi(r) = \begin{cases} \sum_{lm} a_{lm}^{\alpha} u_{lm}^{\alpha}(r, \varepsilon), & r < R_{\alpha} \\ \Omega^{-1/2} \sum_{G} C_G \exp(i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}), & r \in l \end{cases} \quad (3.56)$$

φ est la fonction d'onde, Ω est le volume de la cellule unitaire, $r^{\vec{}}$ est la sphère de position α avec les coordonnées polaires $r^{\vec{}}$, $k^{\vec{}}$ est un vecteur d'onde dans la zone de Brillouin irréductible (IBZ) et u_{lm} est la solution numérique de l'équation de Schrödinger radiale à

l'énergie ε . Les orbitales KS $\Psi(r)$ sont exprimées comme une combinaison linéaire de APW $\varphi(r)$.

3.4.2.2. Densité d'états

Dans la théorie fonctionnelle de la densité (DFT), la densité d'états (DOS) est un concept fondamental qui décrit la distribution des états électroniques dans un matériau. Le DOS est défini comme le nombre d'états électroniques par unité de volume par unité de plage d'énergie. Dans DFT, le DOS est calculé en résolvant les équations de Kohn-Sham, qui sont un ensemble d'équations qui décrivent le comportement des électrons sans interaction dans un potentiel périodique. Les équations de Kohn-Sham sont résolues de manière cohérente pour obtenir la densité électronique, qui est utilisée pour calculer l'énergie totale et d'autres propriétés du matériau. La densité d'états (DOS) à l'énergie E est définie par (3.57) :

$$\rho(E) = \sum_n \langle \psi_n | \psi_n \rangle \delta(E - E_n) \quad (3.57)$$

Où Ψ_n et E_n sont les états propres et les valeurs propres d'énergie.

Une fois la densité électronique connue, la DOS peut être calculée en intégrant le produit de la densité d'états et de la fonction de distribution de Fermi-Dirac sur toutes les énergies. La fonction de distribution de Fermi-Dirac décrit la probabilité de trouver un électron dans un état particulier à une température donnée. Le DOS est une quantité importante en DFT car il fournit des informations sur la structure électronique d'un matériau, y compris la bande interdite, la conductivité électronique et les propriétés optiques. Il peut également être utilisé pour analyser les effets des défauts et des impuretés sur les propriétés électroniques des matériaux.

3.4.2.3. La structure de bande

La structure de bande d'un matériau est un tracé de ses niveaux d'énergie électronique en fonction de sa quantité de mouvement ou de son vecteur d'onde dans le réseau cristallin. Il décrit comment les niveaux d'énergie des électrons dans le matériau sont répartis dans la plage d'énergie autorisée et comment ces niveaux d'énergie sont affectés par le potentiel périodique du réseau cristallin. Dans un solide, les niveaux d'énergie des électrons sont regroupés en « bandes » séparées par des lacunes énergétiques appelées « bandes interdites ». Les bandes sont classées en deux types principaux : la bande de valence, qui est remplie d'électrons, et la bande

de conduction, qui est vide ou partiellement remplie d'électrons. La structure de bande détermine les propriétés électroniques du matériau, telles que sa conductivité électrique et ses propriétés optiques.

3.4.2.4. Propriétés optiques

Ce code permet de calculer les propriétés optiques tels que l'absorption, la réflectivité, l'indice de réfraction, coefficient d'extinction, la conductivité optique ... etc, dans ce travail nous intéressons à l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction afin de valider les résultats expérimentaux des couches minces (TiO_2 et SnO_2) obtenus par la technique de déposition spray pyrolysis.

3.4.2.5. Détail de calcul

Nous débutons le calcul des propriétés physiques des matériaux par le code Wien2K par la procédure suivante :

Initialement, nous créons le fichier d'entrée "input" où elle a l'extension « case.struct », ce fichier contient la structure du matériau, les paramètres du maille unitaire, les positions des atomes et le nombre atomique. Ultérieurement, nous dérivons vers l'initialisation de calcul en exécutant la commande « init_lapw » pour initialiser les sous-programmes suivants :

NN : est un sous-programme qui fait l'initialisation de calcul et la détermination de la distance entre les plus proches voisins entre deux atomes. Il définit le facteur de distance F qui est fréquemment égal à 2. Il est capable de traiter et contrôler le chevauchement entre des sphères atomiques en ajustant le rayon atomique, son fichier de sortie est « case.outputnn ».

Sgroup : est pour définir et déterminer le groupe d'espace de la structure de matériau étudié, le fichier de sortie est « case.struct.sgroup ».

SYMMETRY : est un programme qui fait le traitement des opérations de symétrie du groupe d'espace du matériau à partir de fichier d'entrée. Il est capable de déterminer pareillement le groupe des sites des atomes et le groupe de rotation correspondant aux opérations. Il est donc responsable de générer des harmoniques sphériques l_m .

LSTART : est un programme responsable de générer les densités électroniques des atomes libres, où il y a l'obligation de choisir le potentiel d'échange et de corrélation à utiliser dans le calcul : LSDA (Perdew et Wang), GGA (Perdew et Wang et al Perdew 96 et 92). Dans

ce sous-programme, nous spécifions l'énergie de coupure (coupure) qui sépare les états de valence et ceux du noyau, elle est généralement égale à -6.0 Ry.

KGEM : il précise le nombre de K-point pour créer une cellule dans la zone Brillouin irréductible (IBZ).

DSTART : il est reposé sur une superposition de densités électroniques exécutées par le sous-programme LSTART, DSTART porte donc la densité initiale pour débiter le calcul auto-cohérent (SCF).

En conséquence de l'initialisation de tous ces sous-programmes, tous les fichiers « input » nécessaire dans le calcul SCF sont engendrés, et le SCF fasse un ensemble de programmes qui initialise la commande « run_lapw » ; ce processus est itéré jusqu'à la convergence (énergie, densité) soit obtenue.

LAPW0 : à partir de la densité générée auparavant, ce programme détermine le potentiel de Coulomb [47] et le potentiel de corrélation d'échange, il génère le fichier « case.scf ».

LAPW1 : est pour le calcul les valeurs propres et les vecteurs d'énergie en diagonalisant la matrice, ceci permet de chiffrer les bandes de valence. Le fichier de sortie est « case.scf1 » et « case.vector ».

LAPW2 : à partir des vecteurs propres et de l'énergie de Fermi calculées par LAPW2, la densité de valence est déterminée. Le fichier de sortie est « case.scf2 ».

LCORE : il engendre les énergies et les états de cœur et le fichier de sortie est sous le nom : « case.scfc ».

MIXER : dans ce sous-programme, les densités des états de cœur, des états de valence sont ajoutées afin de produire une nouvelle densité totale qui sera une densité initiale pour l'itération suivante. La figure (Figure 3.24) ci-après représente l'organigramme de fonctionnement du code WIEN2K [47].

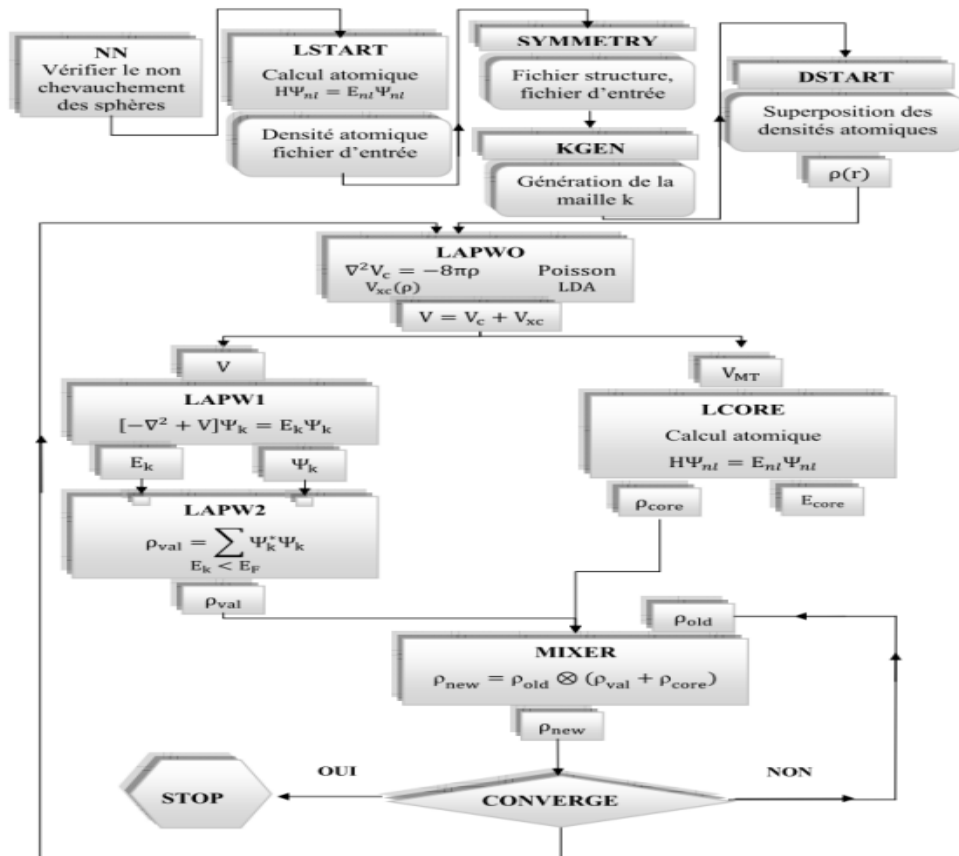


Figure 3.24 : L'organigramme du code Wien2k

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté une brève description de différentes techniques d'élaboration et de caractérisation des couches minces particulièrement les couches minces de TiO_2 et SnO_2 utilisées dans ce travail.

Nous avons défini un ensemble d'idées et de protocoles (plans expérimentaux) à tenir en compte dans des travaux expérimentaux ou dans des processus impliquant de nombreux facteurs. Dans ce chapitre, l'approche de Taguchi vise à optimiser le système de fabrication dans un minimum de temps et de coût, de sorte à respecter le rapport qualité - prix et le rendre le moins sensible aux facteurs incontrôlables (bruit).

Nous avons également donné une généralité sur la méthode de simulation par le code Wien2K basée sur la théorie de fonctionnelle de densité (DFT) en définissant les différentes approximations utilisées pour faire une étude théorique de validation des propriétés expérimentales.

Bibliographie

- [1] : T. Poullain, J-P. Bellot, J. Jourdan, I. Crassous, A. Jardy, *Vacuum*, 203, 111209, 2022
- [2] : L. Sauze. Élaboration et caractérisation de couches minces de LiNbO₃ obtenues par pulvérisation cathodique et ablation laser pulsée. *Electronique*. Université Polytechnique Hauts-de-France, 2022. Français. (NNT : 2022UPHF0003). (tel-03654042)
- [3] : Y. Yang, Y. Zhang, M. Yan, *Separation and Purification Technology*, 298, 121637, 2022.
- [4] : Y. Zang, K. Zhu, L. Li & K. He, *Quantum Frontiers*, 1, 11, 2022.
- [5] : Najm, A. Soheil, H. S. Naeem, A. R. M. A. D. Abdulwahab Aljuhani, S. A. Hasbullah, H. A. Hasan, K. Sopian, B. Bais, H. J. Al-Iessa, H. Sh. Majdi, *Coatings* 12, 10: 1400, 2022
- [6] : S. Chen, K. Wang, Erna Wei, Y. Muhammad, Min Yi, Yuezhou Wei, T. Fujita, *Powder Technology*, 397, 117026, 2022
- [7] : A. Ojstršek, J. Laura, O. Plohl. *Polymers* 14, no. 21: 4713, 2022
- [8] : E. Benrezgua, B. Deghfel, A. Zoukel, W. J. Basirum, R. Amari, A. Boukhari, M. K. Yaakob, S. Kheawhom, A. A. Mohamed, *Journal of Molecular Structure*, 1267, 133639, 2022
- [9] : S. Venkatesan, J. Mitzel, K. Wegner, R. Costa, P. Gazdzicki, K. A. Friedrich, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 158, 112080, 2022
- [10] : A. Hohnsbein. "La fantasmagorie et son héritage dans la presse de vulgarisation scientifique : le cas de La Nature". Direction de l'ouvrage : Angela Braitto et Yves Citton. *Technologies de l'enchantement. Pour une histoire multidisciplinaire de l'illusion*, UGA éditions, 2014, 9782843103537. fhal-02143389f
- [11] : W. L. Tan, C. R. Mc Neill, *Applied Physics Reviews*, 9, 021310, 2022
- [12] : S. Elfarrass, *Optimisation des Paramètres de Dépôt des Couches Minces de Sulfure d'Indium In₂S₃ par l'Utilisation de l'Expérimentation Taguchi : Application Photovoltaïque*. Sciences des Matériaux et Energies Renouvelables, Université Hassan II de Casablanca, 2017.
- [13] : A. Ziti, B. Hartiti, S. Smairi, H. Labrim, Y. Nouri, H. J. T. Nkuissi, A. Belafhaili, S. Fadili, M. Tahri, P. Thevenin, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 33, 24477–24492, 2022
- [14] : P. Cabrolier. *Caractérisation des propriétés structurales et mécaniques des composantes pariétales du bois à l'échelle du tissu*. Sciences de l'ingénieur [physics]. Institut des Sciences et Industries du Vivant et de l'Environnement, 2012. Français. (NNT :). (tel-02998851)
- [15] : K. Akhtar, S. Ali Khan, S. Bahadar Khan, A. M. Asiri, *Handbook of Materials Characterization*, Springer, 113–145, 2018
- [16] : F. Y. Zhu, Q. Q. Wang, X-S. Zhang, W. Hu, X. Zhao, H-X. Zhang, *Nanotechnology*, 25, 185705, 2014.

- [17] : X. Zhu, Z. Meng, *Sensors and Actuators A: Physical*, 48, 169-176, 1995
- [18] : C. A. Mesa, E. Pastor, L. Francàs, *Current Opinion in Electrochemistry*, 35, 101098, 2022
- [19] : M. L. C. Passos, M. Lúcia M.F.S. Saraiva, *Measurement*, 135, 896-904, 2019
- [20] : L. Sooväli, E-I. Rõõm, A. Kütt, I. Kaljurand, Ivo Leito, *Accreditation and Quality Assurance*, 11, 246–255, 2006
- [21] : A. Kotbi, B. Hartiti, A. Ridah, P. Thevenin, *Optical and Quantum Electronics*, 48, 75, 2016
- [22] : S. Pazouki, N. Memarian, *Optik*, 246, 167843, 2021
- [23] : P. Makula, M. Pacia, W. Macyk, *Journal of Physical Chemistry Letters*, 9, 6814-6817, 2018
- [24] : E. Turan, M. Kul, S. Akin, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 33, 15689-15703, 2022
- [25] : A. Ziti, B. Hartiti, S. Smairi, H. Labrim, Y. Nouri, A. Belafhaili, H. J. T. Nkuissi, S. Fadili, M. Tahri, P. Thevenin, *Physica Scripta*, 97, 065815, 2022
- [26] : Z. Essalhi, B. Hartiti, A. Lfakir, B. Mari, P. Thevenin, *Optical and Quantum Electronics*, 49, 301, 2017
- [27] : Dieterk Schroder, *Semiconductor Material and Device Characterization*, John Wiley & Sons, 2005, DOI:10.1002/0471749095
- [28] : R. Ozdemir, İ. H. Karahan, *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 59, 445-452, 2023
- [29] : W. Afzal, Z. Yue, Z. Li, M. Fuhrer, X. Wang, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 161, 110489, 2022
- [30] : H. Pakdel, A. Galstyan , A. D’Arco, T. Mancini, S. Lupi, A. moumen, M. Borsi, E. Comini, *Ceramics International*, 49, 30501-30509, 2023
- [31] : A. Moumen, D. Zappa, N. Poli, E. Comini, *Sensors and Actuators B : Chemical*, 346, 130432, 2021
- [32] : W-H. Chen, M. C. Uribe, E. E. Kwon, K-Y.A. Lin, Young-Kwon Park, L. Ding, L. H. Saw, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 169, 112917, 2022
- [33] : Y. Bai, Y. Shen, T. Wang, *International Journal of Thermal Sciences* 186, 108124, 2023.
- [34] : S.C. Jayswal, M. Taufik, *International Journal of Engineering Science and Technology (IJEST)* 3, 7, 2011
- [35] : Beauchamp Yves. *Maîtriser Ses Procédés: Les méthodes Taguchi et traditionnelles*. Montréal, Canada: École de Technologie Supérieure. 2005.
- [36] : M. S. Phadke. *Quality engineering using robust design*. Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall. 1989.
- [37] : L. I. Tong, CT. Su, *Quality and Reliability International*, 13, 25–34. 1997.
- [38] : L. K. Pan, C. C. Wang, YC. Hsiao, *Optics & Laser Technology* 37, 33-42. 2005.

- [39] : L. Xu, J. Mao, X. Gao, Z. Liu, *Advanced Quantum Technologies*, 5, 2200041, 2022
- [40] : T. Kato, S. Saito, *Journal of the Chinese Chemical Society*, 70, 554-569, 2022
- [41] : P. Da Costa. Interactions effectives de portée nulle et régularisées pour les calculs à l'approximation du champ moyen et au-delà. *Physique Nucléaire Théorique [nucl-th]*. Université Claude Bernard - Lyon I, 2022. Français. (NNT : 2022LYO10048). (tel-04080305)
- [42] : J. P. Perdew, A. Zunger, *Physical Review B*, 23, 5048, 1981
- [43] : C. Stampfl, W. Mannstadt, R. Asahi, A. J. Freeman *Physical Review B*, 63, 155106, 2001
- [44] : J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Physical Review Letters*, 77, 3865 – Published 28 October 1996; Erratum *Physical Review Letters* 78, 1396, 1997
- [46] : H. Zaari, A.G. El Hachimi, A. Benyoussef, A. El Kenz, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 393, 183-187, 2015
- [47] : R. Boulechfar, S. Ghemid, H. Meradji, B. Bouhafs, *Physica B : Condensed Matter*, 405, 4045-4050, 2010
- [48] : R. Dohmen, J. Pichlmeier, M. Petersen , F. Wagner et M. Scheffler, *Computing in Science et Engineering*, 18-28, 2001

Chapter 4 : Elaboration et caractérisation de couches minces de TiO₂ par la technique Spray pyrolysis

Introduction

L'oxyde de titane (TiO₂) est un semi-conducteur de type n qui a été utilisé dans plusieurs applications en optoélectronique, capteurs de gaz, composants optiques ou photo-catalytiques et d'autres applications citées au chapitre 2.

Ce chapitre est consacré à la description des modes opératoires de l'élaboration des couches TiO₂ par la technique de dépôt spray pyrolysis, ainsi que leurs résultats d'analyses structurale, morphologique, optique et électrique. Nous avons abordé ce travail par deux approches, une dite classique basée sur les données obtenues dans la littérature, en étudiant l'influence d'un seul facteur sur la croissance de la couche étudiée, et une autre approche conceptuelle basée sur une étude statistique, faisant appel à la méthode de Taguchi des plans d'expériences. Tout d'abord, nous expliquons le protocole expérimental du dépôt du matériau TiO₂, nous discutons par la suite les résultats obtenus par la première approche, et finalement nous décrirons les résultats statistiques établis par la méthode de Taguchi afin d'obtenir les conditions optimales de l'élaboration du TiO₂.

4.1. Procédure de préparation des substrats

Les substrats de verre ordinaires ont été nettoyés par l'acide nitrique HNO₃ dilué à 10% dans de l'eau, pendant dix minutes afin d'éliminer les impuretés qui peuvent exister sur la surface du substrat, puis rincés dans de l'eau distillée afin d'éliminer les molécules de l'acide. Enfin les substrats sont séchés dans une étuve pendant dix minutes à 100°C.

4.2. Étude expérimentale et théorique des propriétés des couches de TiO₂ préparées par Spray pyrolysis

Dans ce travail, les couches minces de TiO₂, déposées par la technique spray pyrolysis, ont été analysées pour étudier l'effet du précurseur sur leurs propriétés structurale, morphologique et optique. Le dépôt est réalisé à partir des solutions de TiO₂ préparées avec une concentration de 0.2 M de propoxyde de titane et de chlorure de titane, et l'influence de ces deux précurseurs a été analysée. Les solutions chimiques ont été préparées à la température de

la chambre pendant 30 min, l'ajout du stabilisateur (acétyl-acétone) a changé l'état de deux solutions, ils sont devenus jaunes et homogènes. Pour faire une étude expérimentale classique sur un seul paramètre, il fallait fixer tous les paramètres qui pourraient influencer l'étude. Nous avons donc déposé le matériau TiO₂ par la technique de dépôt spray pyrolysis sur des substrats chauffés à 450°C pendant 15 min avec un débit fixe égal à 1 ml/min. Les propriétés structurales ont été déterminées à l'aide d'un diffractomètre à rayons X (DRX) avec une source de bombardement CuK α ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) à l'angle 2θ entre 10° et 80°, et la spectroscopie Raman en utilisant une longueur d'onde d'excitation laser ($\lambda = 532 \text{ nm}$) avec une fréquence allant de 100 à 1000 cm⁻¹. Les propriétés optiques ont été caractérisées par le spectrophotomètre UV-Visible dans la longueur d'onde comprise entre 300 et 900 nm.

L'étude des propriétés théoriques des couches de TiO₂ est basée sur une méthode de calcul théorique par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant plusieurs approximations conçues pour la simulation des propriétés des matériaux. Ces simulations théoriques ont été réalisées à l'aide du code Wien2K. Nous avons étudié l'effet de plusieurs approximations, telles que l'approximation du gradient généralisé (GGA), le potentiel d'échange Beck-Johnson modifié (mBJ) et la densité de spin locale de Hubbard U (LSDA + U). Ensuite, nous avons comparé les résultats expérimentaux avec les résultats de simulations.

4.2.1. Caractérisation par la diffraction des rayons X

La figure 4.1 représente les pics de diffraction des échantillons préparés par différents précurseurs. Selon la « carte JCPDS n° 21-1272 » [1] les pics correspondants au plan (101), (004), (200), (105) et (211) sont les pics caractéristiques de l'anatase de TiO₂ avec une direction privilégiée dans le plan (101), ainsi que l'amélioration de la cristallisation de la structure tétragonale traduite par la montée remarquable dans l'intensité du préférentiel (101) de cette phase. De plus, nous remarquons que l'intensité maximale du film de TiO₂ préparé avec du propoxyde de titane est supérieure à celle préparée avec du chlorure de titane.

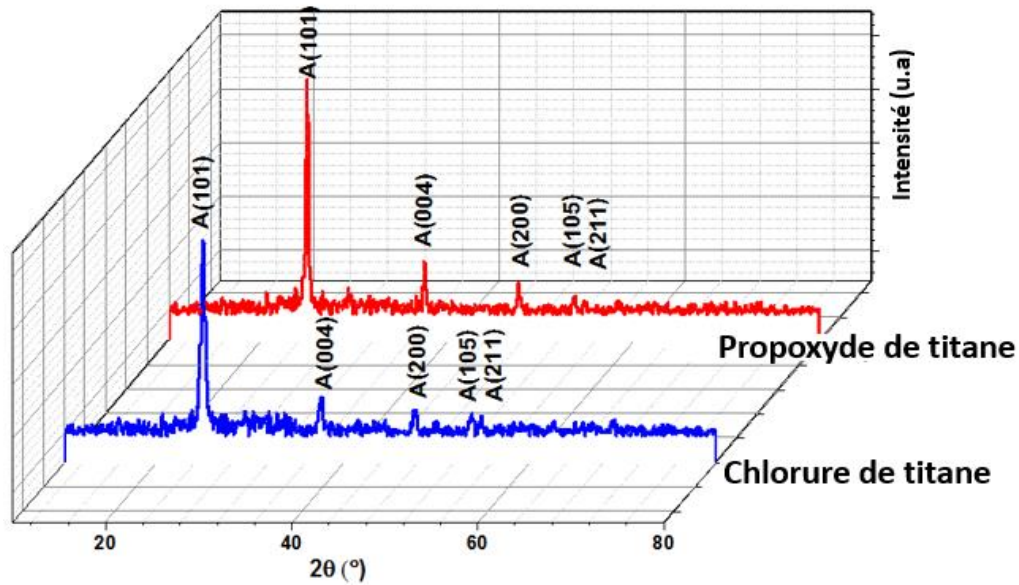


Figure 4.1 : Diffraction des rayons X de couches minces de TiO_2 préparés aux différents précurseurs : propoxyde de titane et chlorure de titane

Les paramètres microstructuraux calculés sur des échantillons de TiO_2 élaborés par les deux précurseurs de titane (chlorure de titane puis le propoxyde de titane) ont été rangés dans le tableau 4.1. La taille des cristallites correspondant au plan préférentiel (101) passe de 16.44 à 30.46 nm. Contrairement à ce que nous avons trouvé pour la taille des cristallites, la densité de dislocations (δ) passe de 3.71×10^{-3} à $1.10 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-2}$ et la microdéformation (ϵ) de 1.01×10^{-2} à 0.55×10^{-2} . Les augmentations de la taille des cristallites (diminutions des défauts) indiquent une amélioration de la cristallisation des films de TiO_2 [2]. Les paramètres du réseau sont rapportés sur le tableau 4.1 prouvent l'importance de l'effet du précurseur. Ces résultats sont conformes à d'autres réseaux de phase anatase TiO_2 donnés par la littérature [3].

Tableau 4.1: Paramètres micro-structuraux des couches minces de TiO_2 préparées aux différents précurseurs propoxyde de titane et chlorure de titane

Echantillon	La direction privilégié	β (FWHM)	2θ (°)	d_{hkl} (°Å)	D(nm)	$\delta \times 10^{-3}$ (nm ⁻²)	$\epsilon \times 10^{-2}$	a=b (°Å)	c (°Å)
Chlorure de titane	[101]	0.51	25.15	3.53	16,44	3.71	1.01	3.766	9.49
Propoxyde de titane	[101]	0.27	25.13	3.54	30,46	1.10	0.55	3.768	9.54

4.2.2. Caractérisation par la spectroscopie Raman

La Figure 4.2 représente le résultat vibrationnel par la spectroscopie Raman sur les échantillons de TiO₂ préparés par les deux précurseurs : Propoxyde de titane et Chlorure de titane. L'existence de TiO₂ a été confirmée par la présence de pics Raman correspondants au mode vibrationnel de la phase anatase sur tous les échantillons. Les modes vibrationnels ont été indexés sur la Figure 4.2 avec la lettre "A" et présentent les bandes à environ 144 (E_g), 398 (B_{1g}), 520 (B_{1g}) et 639 (E_g) cm⁻¹, qui sont attribuées à la phase anatase de TiO₂ tels que E_g et B_{1g} correspondant respectivement à les liaisons Ti-O et O-Ti-O [4,5].

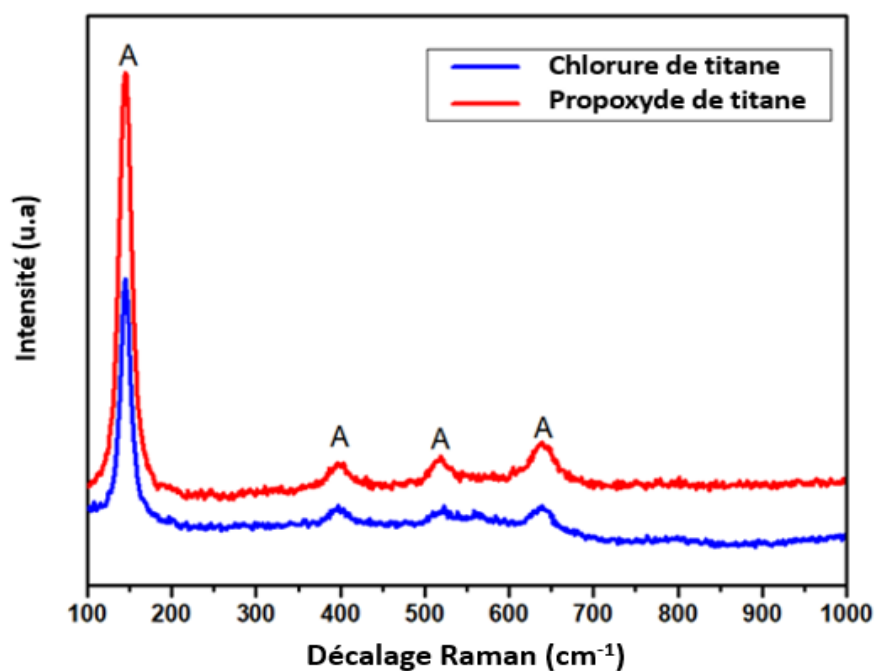
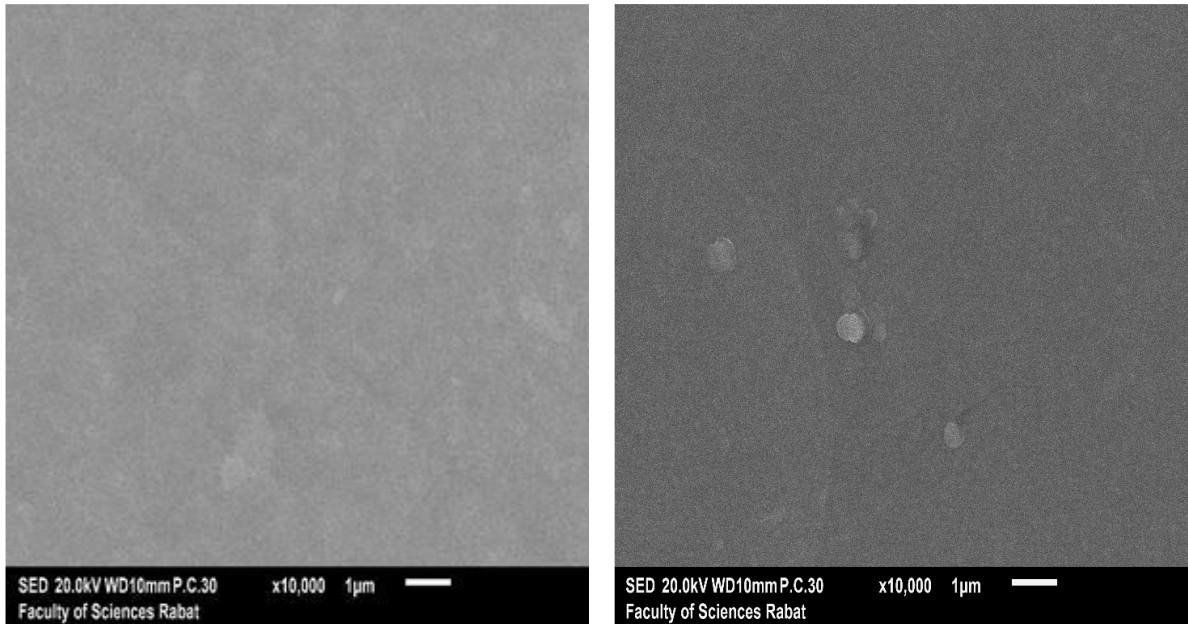


Figure 4.2 : Spectres Raman de couches minces de TiO₂ préparés aux différents précurseurs propoxyde de titane et chlorure de titane

4.2.3. Caractérisation par la microscopie électronique à balayage (MEB)

La Figure 4.3 représente des micrographies MEB des surfaces de TiO₂ montrant des surfaces continues, uniformes et lisses avec une petite différence entre les deux échantillons préparés avec du propoxyde de titane et du chlorure de titane. L'utilisation du précurseur propoxyde de titane améliore l'homogénéité et la densité des échantillons.



(a)

(b)

*Figure 4.3 : Images MEB des couches minces de TiO_2 aux différents précurseurs
(a) propoxyde de titane et (b) chlorure de titane*

4.2.4. Caractérisation par le spectrophotomètre UV- Visible

a. Transmittance et Energie de la bande interdite

La Figure 4.4 montre les spectres de transmittance des couches minces de TiO_2 anatase élaborées. L'influence des précurseurs sur la transmittance optique est bien présentée, la transmittance des couches a diminué de 75% à 65% pour l'échantillon préparé avec du chlorure de titane et du propoxyde de titane, respectivement. D'autre part, les présents résultats obtenus par spray pyrolysis à faible coût sont comparables à ceux des courbes de transmittance obtenues par pulvérisation magnétron réactive [6], et meilleurs que ceux obtenus par la méthode de revêtement par immersion car la transmittance trouvée est inférieure à 50% pour les trois températures de recuit de 300, 400 et 500°C [7].

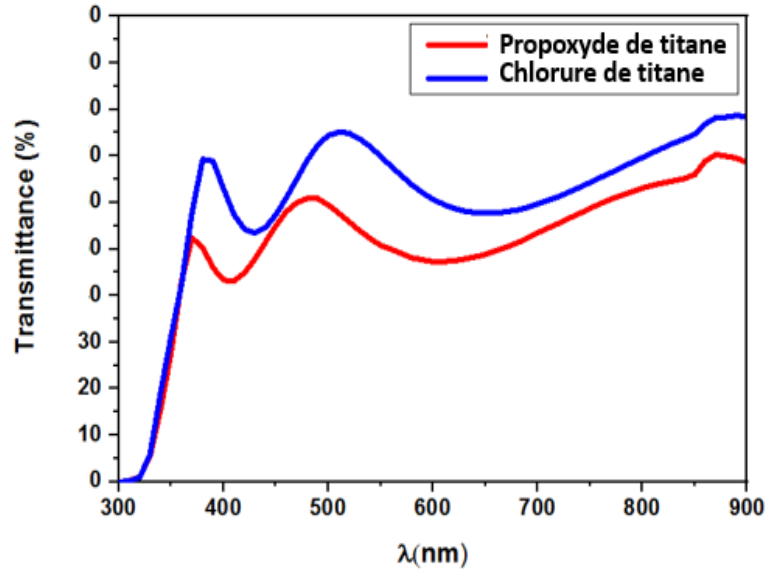


Figure 4.4 : Spectres de transmittances de couches minces de TiO_2 préparées aux différents précurseurs propoxyde de titane et chlorure de titane

L'énergie de la bande interdite (E_g) est un paramètre fondamental dans le domaine des sciences des matériaux puisqu'elle définit la nature des matériaux (métal, semi-conducteur et isolant), et à partir de l'équation de Tauc (cité auparavant), nous pouvons estimer l'énergie de la bande interdite optique. La Figure 4.5 montre la variation de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de $h\nu$ pour les deux types de couches minces de TiO_2 . Le changement de précurseur du chlorure de titane au propoxyde de titane donne une diminution de la valeur de l'énergie de la bande interdite (E_g) qui passe de 3.28 eV à 3.18 eV. Ces valeurs sont similaires aux valeurs trouvées dans la littérature pour les films minces de TiO_2 [8]. Les résultats de (E_g) montrent le comportement semi-conducteur des matériaux TiO_2 et donnent la possibilité d'en faire des capteurs de gaz basés sur des semi-conducteurs. Lorsque le précurseur passe du chlorure au propoxyde de titane (E_g) diminue, ce qui peut être due à l'augmentation de la taille des cristallites. Ainsi plus la taille des cristallites augmente plus l'épaisseur augmente et le film devient plus dense ; cet effet réduit le taux de lumière transmise [9] (voir Figure 4.4).

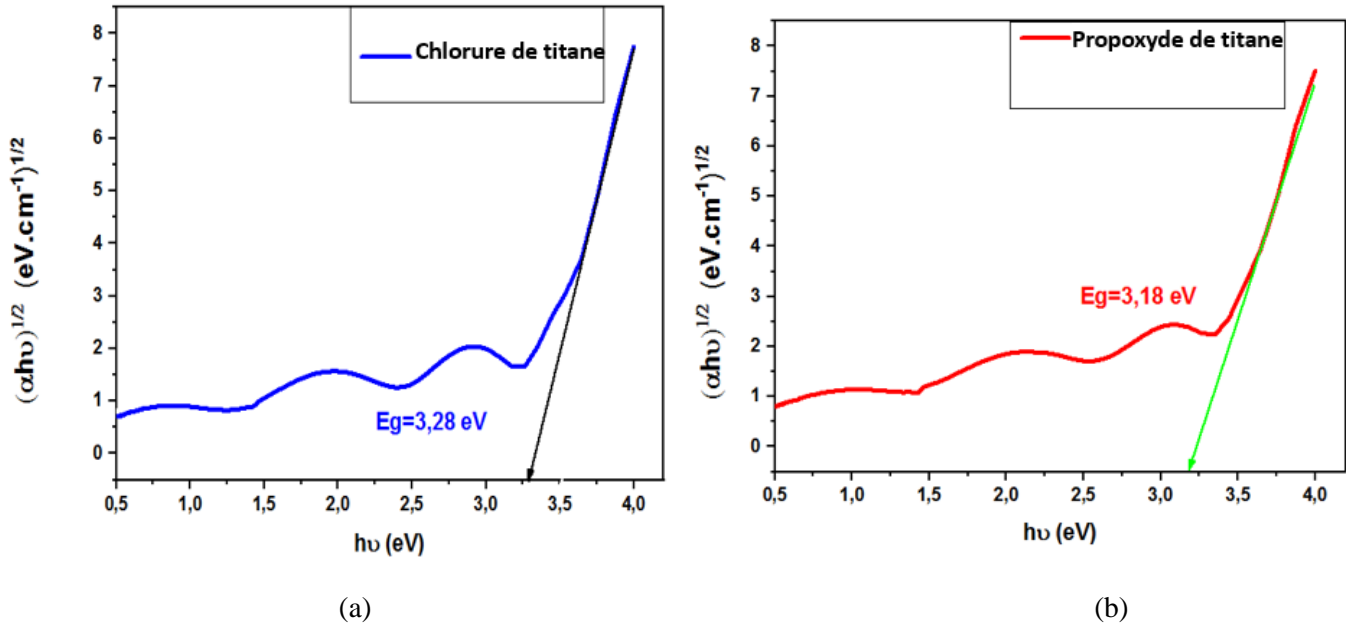


Figure 4.5 : Variation de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de $h\nu$ pour les couches minces de TiO_2 préparées aux différents précurseurs : (a) propoxyde de titane et (b) chlorure de titane

b. Indice de réfraction, coefficient d'extinction et porosité

Les figures 4.6, 4.7 et 4.8 montrent la variation des paramètres optiques (n), (k) et de la porosité (p) avec le changement du précurseur. L'indice de réfraction (n) et le coefficient d'extinction (k) des films de TiO_2 ont été augmentés avec le passage du précurseur du chlorure au propoxyde de titane. Contrairement à (n) et (k), la porosité diminue avec cette modification du précurseur de titane. Ces comportements sont vraisemblablement dus à l'augmentation de la densité d'empilement des films et confirment l'amélioration de la cristallinité des couches minces de TiO_2 [9].

Dans la figure 4.8, nous avons constaté que la porosité des films diminue progressivement avec l'utilisation du propoxyde de titane ce qui fournit une preuve directe de la corrélation entre la porosité et l'indice de réfraction (l'augmentation de l'indice de réfraction diminue la porosité). Cette observation confirme l'explication que nous avons donnée plus haut, à savoir la raison de la diminution de l'indice de réfraction.

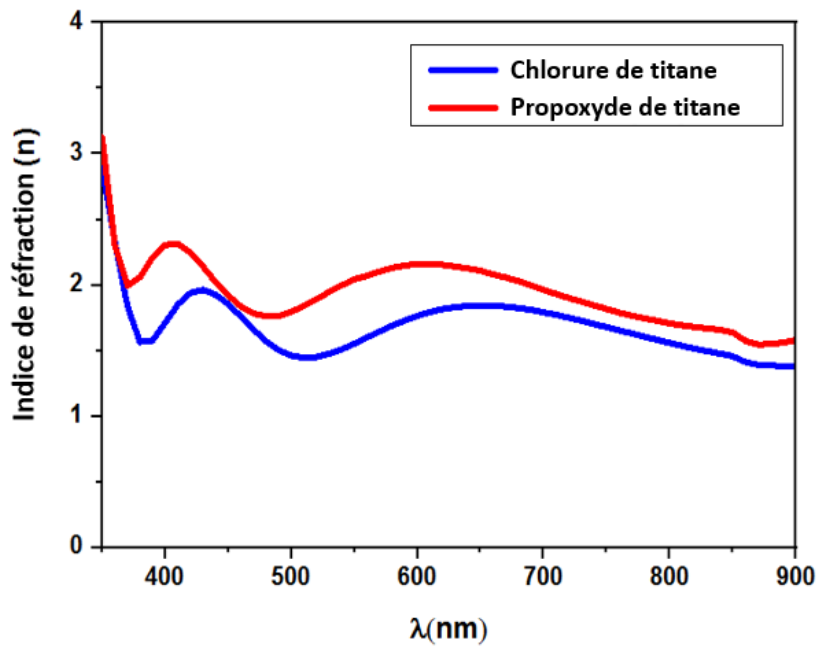


Figure 4.6 : Indices de réfraction de couches minces de TiO_2 préparées aux différents précurseurs

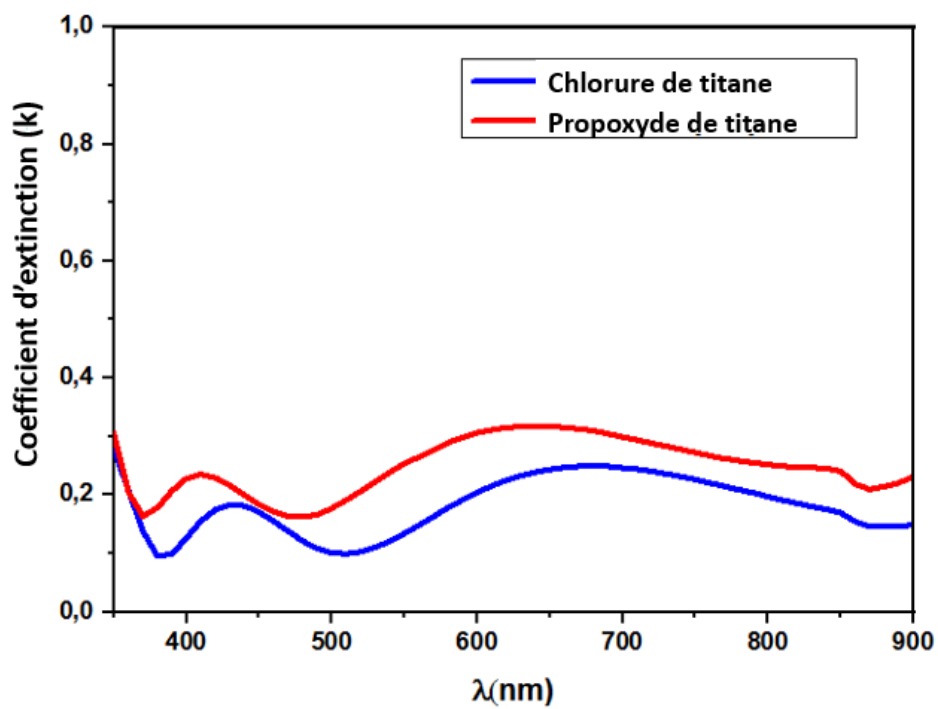


Figure 4.7 : Coefficients d'extinctions de couches minces de TiO_2 préparées aux différents précurseurs

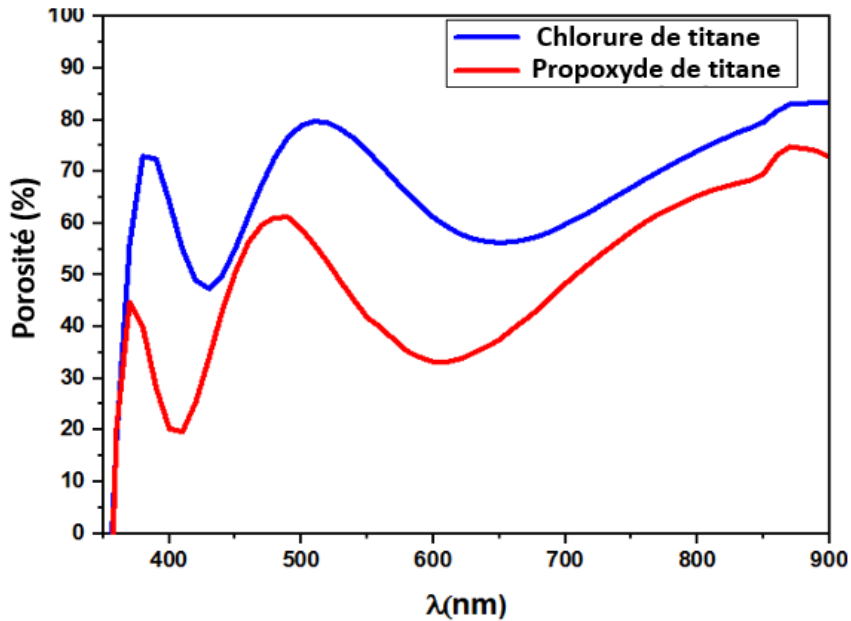


Figure 4.8 : Porosités de couches minces de TiO_2 préparées aux différents précurseurs

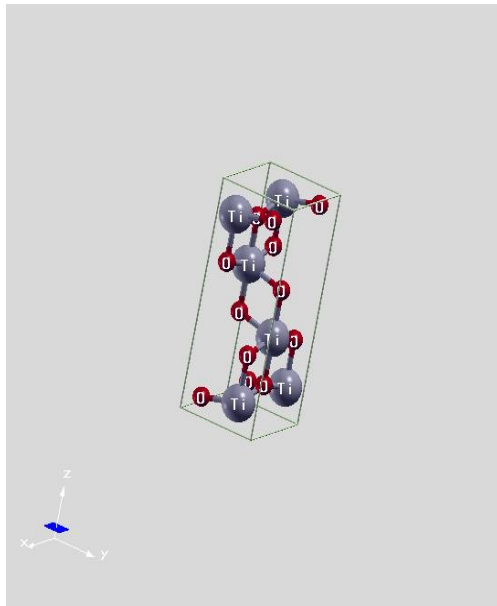
Les propriétés étudiées ont prouvé que le propoxyde de titane est le plus adapté comme précurseur pour préparer de l'oxyde de titane en couche mince. Pour confirmer ces propriétés de TiO_2 sur les échantillons préparés par le propoxyde de titane, nous avons réalisé une étude théorique basée sur le code Wien2K.

4.2.5. Simulation par le code Wien2K

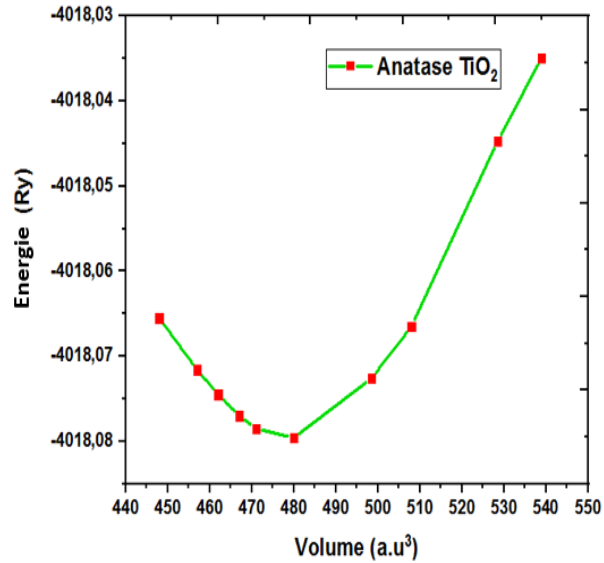
a. Résultats structurels

La figure 4.9-a montre la cellule unitaire de la phase anatase de TiO_2 utilisée dans le calcul de Wien2k, représentant une structure tétragonale (les paramètres du réseau : $a=b \neq c$). Pour estimer les paramètres d'équilibre du réseau, nous avons réalisé une optimisation structurelle de la phase anatase du TiO_2 (Figure 4.9-b). Afin d'optimiser les paramètres du réseau qui correspondent à l'énergie minimale, les étapes ci-dessous ont été suivies :

- Optimisation du rapport c/a : en gardant le volume fixe tout en variant de $\pm 3\%$ le rapport c/a .
- Optimisation des volumes d'équilibre : en commençant par le c/a optimisé et en faisant varier le volume cellulaire dans une fourchette de $\pm 15\%$ de volume initial. L'énergie de la cellule unitaire en fonction du volume est ajustée par l'équation de Murnaghan prédéfinie dans le code Wien2k [10].



(a)



(b)

Figure 4.9 : a) Structure tétragonale du TiO_2 , les boules mauves et rouges représentent respectivement les atomes de titane et d'oxygène ; b) Volume d'optimisation de la structure tétragonale de TiO_2

b. Structures de Bande (E_g) et la densité d'états (DOS)

Il est bien connu que la structure de bande et la densité d'états (DOS) sont des quantités importantes pour déterminer la structure cristalline. Pour comprendre clairement le caractère de liaison, les densités d'états totale et partielle pour la phase tétragonale de la structure anatase TiO_2 , comme le montrent les Figures 4.10 a, b et 4.11, sont obtenues en utilisant les potentiels d'échange-corrélation : GGA, mBJ et LSDA+U.

Les figures 4.10 a et b montrent la structure de bande du TiO_2 et les densités partielle et totale des états DOS entre -6 et 8 eV calculées avec les approximations GGA et mBJ. La bande interdite (E_g) est définie par le maximum de la bande de valence (VB), le minimum de la bande de conduction (CB) et le niveau de Fermi (E_f) a été forcément fixé comme le maximum de (VB) pour que le logiciel puisse estimer le gap correctement. Dans ce cas, le maximum de (VB) est au chemin N et le minimum de (CB) est au chemin Γ , ce qui montre que la phase anatase du TiO_2 est un semi-conducteur avec une bande interdite indirecte. Les valeurs (E_g) augmentent de 2.150 à 3 eV avec le changement des approximations de GGA à mBJ. La densité d'état DOS est principalement composée d'orbitales O-2p et Ti-3d. Il est évident qu'une hybridation

remarquable existe entre les états Ti-3d qui forment le (CB), et les états O-2p qui forment le (VB). Ces états sont principalement responsables de la formation des liaisons dans le cristal de TiO₂. En outre, les DOS confirment les résultats semi-conducteurs obtenus dans la structure de bande avec de grandes valeurs de bandes interdites (E_g) de 2.150 et 3 eV pour les approximations GGA et mBJ respectivement. Ces résultats sont très proches des résultats d'autres publications utilisant les mêmes approximations (GGA et mBJ) [11], mais ne concordent pas avec nos résultats expérimentaux ou d'autres publiés précédemment [12]. Comme on peut le voir avec l'approximation GGA, nous avons obtenu un résultat de bande interdite inexact, ce qui est normalement dû à la limitation de l'approche GGA. En effet, cette approximation prédit un état métallique fondamental pour TiO₂ mais elle ne peut pas décrire correctement cette classe de matériaux ayant une localisation électronique élevée [13].

La correction avec l'approximation mBJ a été appliquée et a donné une valeur proche de (E_g) obtenue expérimentalement, mais elle reste toujours inférieure.

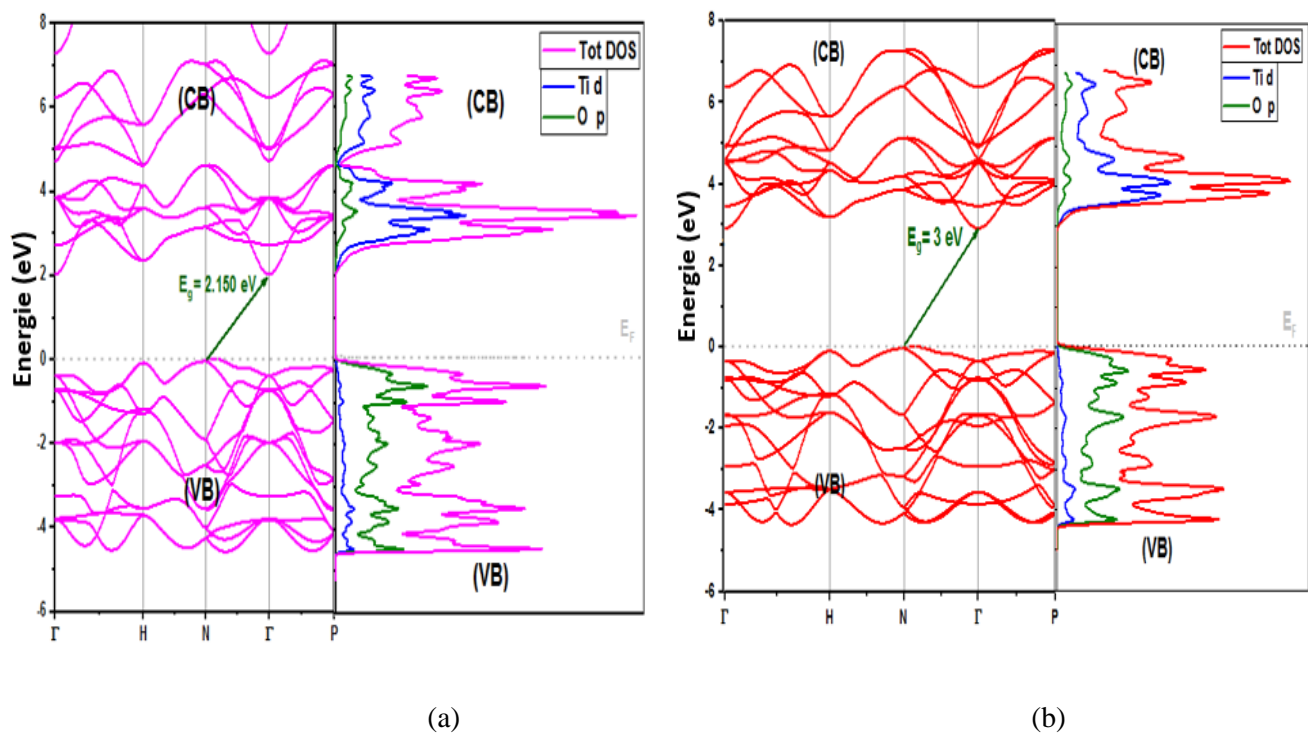


Figure 4.10 : Structure de bande (E_g), densités d'états partielle et totale de TiO₂ obtenue par calculs (a) : GGA et (b) : mBJ

L'approche LSDA+U est largement utilisée pour rectifier la fonctionnelle DFT approximative. La LSDA+U fonctionne de manière similaire à la méthode LSDA standard pour décrire les électrons de valence, et seulement pour les états électroniques corrélés (les orbitales d et f), le modèle de Hubbard est mis en œuvre pour une modélisation plus précise [14]. Par

conséquent, l'application de la correction de Hubbard pour résoudre le problème de la bande interdite est cruciale pour prédire les propriétés des oxydes de métaux de transition comme le TiO₂ [15]. Le choix du paramètre (U) pour l'ajustement DFT+U a été itéré pour Ti-d de U = 0 à 9 (Tableau 4.2). Plusieurs études ont suivi la même stratégie de variation de U pour prédire les propriétés des oxydes métalliques [16-18].

Le tableau 4.2 présente tous les paramètres de Hubbard (U) utilisés pour appliquer l'approche LSDA+U avec les résultats de bande interdite obtenus. Les augmentations de la bande interdite sont comprises entre [2.097, 3.214] eV pour les valeurs du terme de Hubbard U comprises entre [0, 9] eV.

Tableau 4.2 : Bandes interdites et valeurs de Hubbard U associées

U (eV)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Constante Rydberg (Ry)	0	0.073	0.146	0.220	0.293	0.367	0.440	0.514	0.587	0.661
Energie de bande interdite Eg (eV)	2.097	2.191	2.271	2.413	2.543	2.667	2.801	2.809	3.0633	3.214

La figure 4.11a montre la variation de la bande interdite selon de la fonction XC utilisée dans ce travail (comme GGA, mBJ et LSDA+U). Les étoiles noires représentent les valeurs de la bande interdite de TiO₂ calculées théoriquement, et la valeur expérimentale de (Eg) obtenue sur les couches minces de TiO₂ préparées par le propoxyde de titane est représentée par la ligne rouge. Cette courbe montre clairement que la bande interdite s'accroît en augmentant la valeur de U jusqu'à 9 eV, ce qui donne une valeur très proche de celle obtenue expérimentalement.

La figure 4.11b montre la structure de bande (Eg) du TiO₂ anatase calculée par LSDA+ (U= 9 eV). Cette approximation de DFT a une bande interdite significative et une grande distribution de la densité d'état (DOS), ce qui confirme que Eg = 3.214 eV. Cependant, nous avons remarqué une amélioration importante de la bande interdite (Eg) entre les trois approximations DFT : GGA, mBJ et LSDA+U. L'application de LSDA+U rend la valeur de la bande interdite du TiO₂ anatase de Eg de notre expérience meilleure que les travaux rapportés dans la littérature. Le tableau 3 confirme que les propriétés théoriques du TiO₂ ont été

améliorées par rapport aux travaux antérieurs récemment publiés dans la littérature [11, 12, et 19].

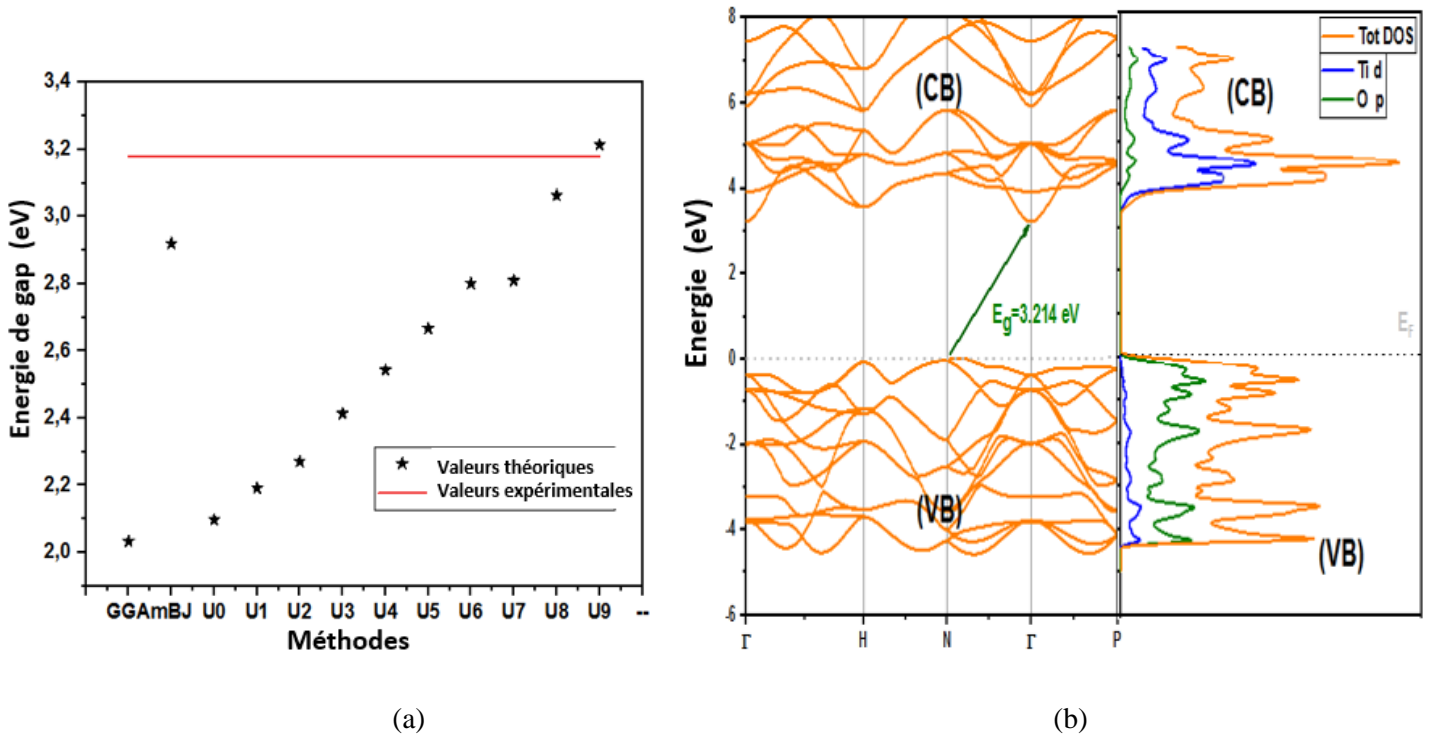


Figure 4.11 : (a) Bandes interdites obtenues par voie théorique et expérimentale

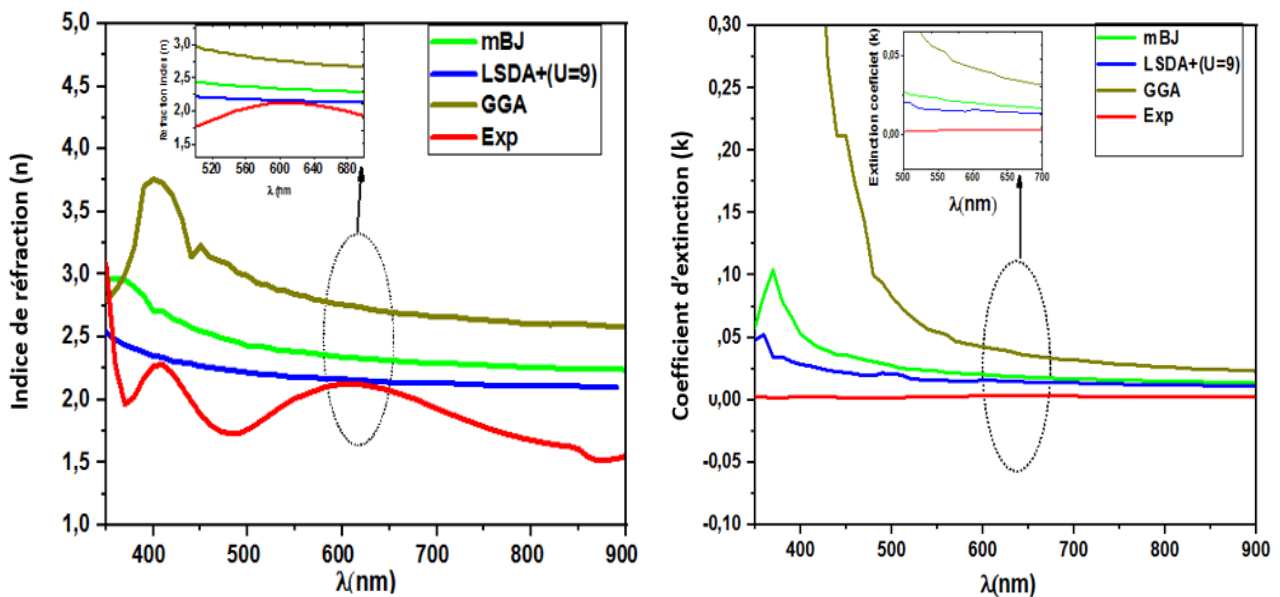
(b) Bande interdite théorique et densités d'états partielle et totale de TiO_2 obtenues par $LSDA+(U=9)$

Tableau 4.3 : Résultats du TiO_2 anatase comparés aux résultats d'autres publications

Phase de TiO_2	Travaux	Fonctionnelle de corrélation d'échange	Méthodes	Energie de la bande interdite E_g (ev)	Type de E_g
Anatase	[11]	mBJ	FP-LAPW	3.00	Indirect
-	[19]	mBJ	FP-LAPW	3.00	-
-	[12]	-	Expérimentale	3.200	-
-	Ce travail	-	Expérimentale	3.180	-
-	Ce travail	GGA	FP-LAPW	2.033	-
-	Ce travail	MBJ	FP-LAPW	2.903	-
-	Ce travail	LSDA+U	FP-LAPW	3.214	-

c. Indice de réfraction (n) et coefficient d'extinction (k)

La figure 4.12a illustre l'indice de réfraction (n) en fonction de la longueur d'onde entre 350 et 900 nm. L'indice de réfraction a changé avec les trois approximations DFT utilisées dans ce travail. Dans la longueur d'onde visible, la valeur de l'indice de réfraction diminue de $\sim 2,74$ à $\sim 2,34$ avec le changement d'approximation de GGA à mBJ et de $\sim 2,34$ à $\sim 2,17$ pour le changement de mBJ à LSDA+(U=9). L'indice de réfraction théorique du TiO_2 obtenu par LSDA+U a une valeur de $\sim 2,17$ qui est la plus proche de celle obtenue expérimentalement égale à $\sim 2,14$. La figure 4.12b représente le coefficient d'extinction théorique et expérimental (k) du TiO_2 . Dans la lumière visible, la valeur de k passe de $\sim 0,039$ à $\sim 0,020$ pour la variation de GGA à mBJ et de $\sim 0,020$ à $\sim 0,014$ pour mBJ à l'approximation LSDA+(U=9). Les coefficients d'extinction théoriques obtenus par LSDA+U ont une valeur proche des coefficients d'extinction expérimentaux ($\sim 0,003$). Nos valeurs des paramètres optiques théoriques (n et k) sont très proches de celles obtenues expérimentalement par le spray pyrolysis, et en accord avec la littérature [20, 21]. De plus, les courbes théoriques reproduisent bien le comportement expérimental.



(a)

(b)

Figure 4.12 : Paramètres optiques des couches minces de TiO_2 obtenus par la méthode théorique et expérimentale ; (a) Indice de réfraction, (b) Coefficient d'extinction

Conclusion

Dans cette investigation, nous avons présenté une étude expérimentale et théorique des propriétés structurales, électroniques et optiques des couches minces de TiO₂. La méthode chimique Spray pyrolysis a été utilisée comme méthode expérimentale pour la préparation et la caractérisation des couches minces de TiO₂ élaborées par les deux précurseurs (propoxyde de titane et chlorure de titane). Les résultats de l'analyse expérimentale ont révélé que les couches élaborées ont une phase anatase pure du matériau TiO₂ avec une direction privilégiée le long de la direction (101). Les paramètres microstructuraux et les propriétés morphologiques ont montré la bonne cristallisation des couches minces de TiO₂ préparées par le précurseur organométallique du propoxyde de titane. En outre, les mesures optiques ont certifié les propriétés semi-conductrices des couches minces de TiO₂ anatase avec une large bande interdite (comprise entre 3.18 et 3.28 eV). La porosité, l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction ont été également calculés avec succès. Le calcul DFT a été utilisé dans la partie théorique, qui a été implémenté dans le code Wien2k. Les paramètres calculés sont en accord étroit avec les travaux théoriques et expérimentaux publiés. La structure de bande a été calculée en utilisant les trois approximations, GGA, mBJ et LSDA+U. La bande interdite théorique obtenue à partir de LSDA+U indique une valeur d'environ 3.21 eV, qui est très proche des résultats expérimentaux obtenus avec les spectres optiques par spectrophotomètre UV-Visible (3,18 eV). Grâce à ces propriétés semi-conductrices, les matériaux TiO₂ conviennent pour des capteurs basés sur des semi-conducteurs. Les propriétés optiques obtenues par LSDA+U ont montré que le TiO₂ anatase avait un indice de réfraction théorique ($n_{th} \sim 2.17$) et un coefficient d'extinction théorique ($k_{th} \sim 0.014$) très proches des autres obtenus expérimentalement ($n_{exp} \sim 2.14$) et un coefficient d'extinction ($k_{exp} \sim 0.003$). Les résultats obtenus confirment la validité de l'approche LSDA+U et sa capacité à simuler ce type de matériau. Tous les résultats expérimentaux obtenus ont montré la bonne qualité des propriétés du TiO₂ et sont en accord avec les résultats obtenus théoriquement.

4.3. Effet de la solution et du stabilisant sur les propriétés de couches minces de TiO₂

Dans cette partie, les couches minces de TiO₂ ont été déposées par la technique spray pyrolysis, puis ces couches ont été analysées pour étudier l'effet du solvant et du stabilisateur sur leurs propriétés structurales, morphologiques et optiques. Pour cela, on a déposé des solutions de TiO₂ préparées depuis le propoxyde de titane pour les deux études :

- La première étude est basée sur l'influence des solvants : l'éthanol et le méthanol. Les solutions de TiO₂ ont été préparées avec une concentration de 0.2 M de propoxyde de titane et quelques gouttes d'acétylène acétone.
- La deuxième étude est utilisée pour contrôler l'ajout du stabilisateur avec différents ratio molaires du propoxyde de titane et d'acétylène acétone [M = 1/2, 1/3 et 1/4] dissolu dans le méthanol.

Nous avons préparé la solution à la température de la chambre pendant 30 min, une solution de couleur jaune clair, purifiée et uniforme sans filtration s'est formée immédiatement après l'ajout du stabilisateur. La solution de TiO₂ a été déposée par la technique de dépôt spray pyrolysis sur des substrats chauffés à 450°C pendant 15 min. Les propriétés structurales ont été déterminées à l'aide d'un diffractomètre à rayons X (DRX) avec une source de bombardement CuK α ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) à l'angle 2θ entre 10° et 100°, et la spectroscopie Raman en utilisant une longueur d'onde d'excitation laser ($\lambda = 532 \text{ nm}$) avec une fréquence allant de 100 à 1000 cm⁻¹. Les propriétés optiques ont été caractérisées par spectrophotomètre UV-Visible dans la longueur d'onde comprise entre 300 et 900 nm.

- **Effet de la solution sur les propriétés de couches minces de TiO₂**

4.3.1. Caractérisation par la diffraction des rayons X

Dans cette partie, on a étudié la cristallinité et la variation des propriétés structurales des couches minces de TiO₂ en fonction du solvant. Sur la Figure 4.13, nous avons montré les spectres de diffraction des rayons X des couches synthétisées pour différents solvants : Ethanol et Méthanol. A partir de cette figure on observe des pics situés à 2θ autour 25.12°, 37.88° et 48.32° avec des plans de réflexion (101), (103) et (200), respectivement. Le pic le plus intense à 25.12° correspond à une orientation préférentielle vers le plan (101). Le pic intense à 25.12°

et les autres pics indiquent la formation de la phase anatase et ils sont en accord avec la carte JCPDS Numéro : 00-004-0477. Les pics pointus et intenses montrent la bonne cristallinité des couches. Les trois pics présentés sur la Figure 4.13 montrent la pureté de TiO_2 avec une seule phase de l'anatase sans aucune phase secondaire [22]. Ces pics obtenus sont comparables aux travaux observés dans les littératures [23]. Le Tableau 4.4 présente les valeurs de la taille des cristallites, la microdéformation, et la densité de dislocation.

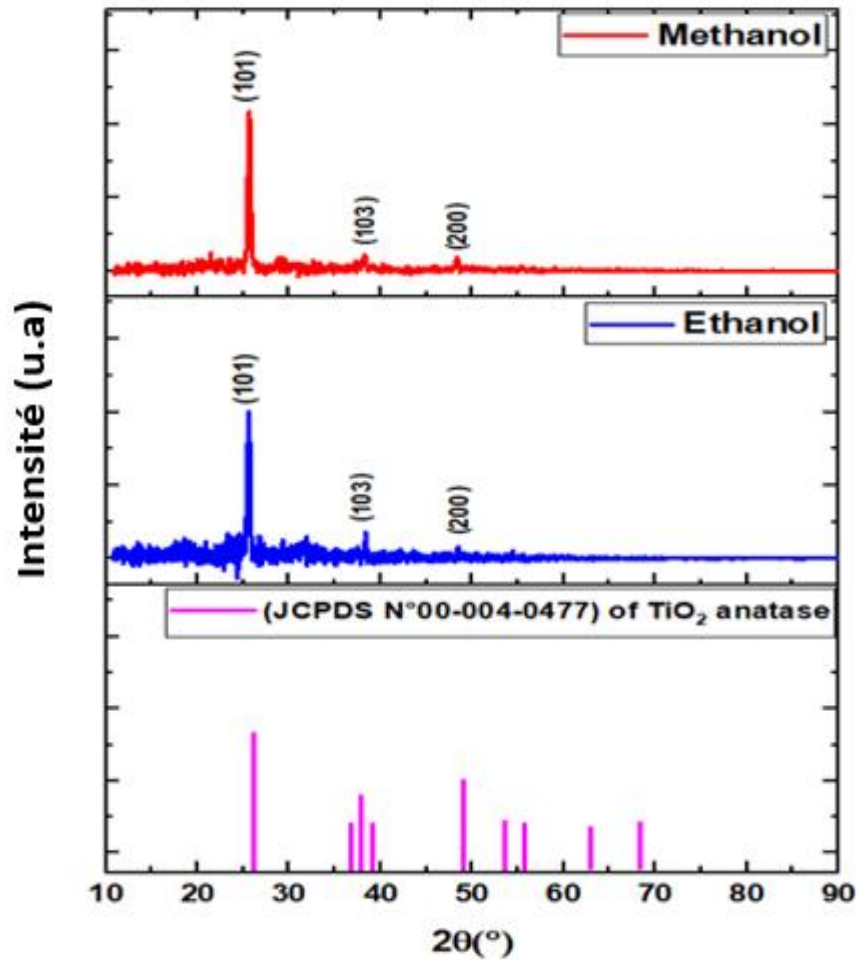


Figure 4.13 : Diffraction des rayons X de couches minces de TiO_2 préparées aux différents solvants (Ethanol- Méthanol), et la référence JCPDS

En utilisant les données du Tableau 4.4, la taille des cristallites augmente relativement avec le changement du solvant de l'éthanol au méthanol. Ceci montre l'impact de propriétés structurales tels que la microdéformation et la densité de dislocation qui diminuent avec ce changement du solvant. On peut ainsi conclure que le solvant a un impact sur les défauts et la croissance des couches minces de TiO_2 . Ce comportement a été remarqué par A. Hussain et A. Begum et al [24, 25].

Tableau 4.4 : Informations sur la structure des couches minces de TiO_2 sur le plan (101) aux différents solvants (Ethanol- Méthanol)

Solvants	hkl	2 θ (degree)	d_{hkl} ($^{\circ}A$)	FWHM (degree)	D (nm)	$\varepsilon \cdot 10^{-3}$	$\delta \cdot 10^{-3}$ (nm^{-2})
Ethanol	101	25.12	3.54	0.517	17.70	9.40	3.19
Méthanol	101	25.10	3.54	0.410	20.74	8.0	2.32

4.3.2. Caractérisation par la spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman a été utilisée pour confirmer l'identification de la phase du TiO_2 . Cette technique a été effectuée à la température de la chambre sur les couches minces de TiO_2 élaborées. La figure 4.14 présente les spectres Raman des couches minces TiO_2 . On peut observer dans l'ensemble des couches un seul pic principal à la position 143 cm^{-1} . Ces résultats sont similaires à ceux trouvés dans la littérature [23].

Aucun pic correspondant à une ou plusieurs phases secondaires n'a été observé sur les spectres Raman de nos couches minces de TiO_2 . L'inexistence de la phase secondaire dans les résultats vibrationnels de la spectroscopie Raman des échantillons préparés par les deux solvants confirment la pureté et la qualité de formation de TiO_2 avec une seule phase d'anatase.

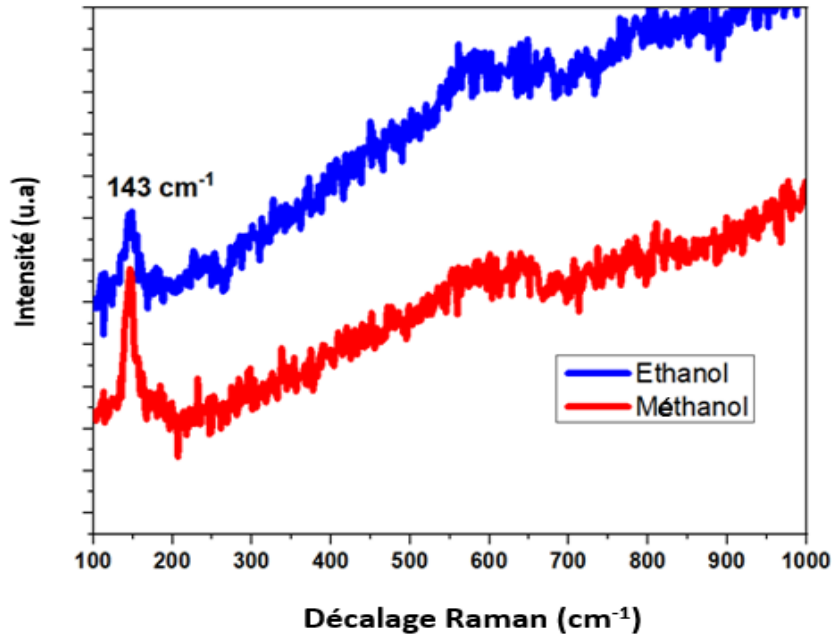


Figure 4.14 : Spectres Raman de couches minces de TiO_2 préparées aux différents solvants

4.3.3. Caractérisation par la microscopie électronique à balayage

Le microscope électronique à balayage (MEB) a été utilisé pour étudier la morphologie de surface des couches minces de TiO_2 . L'image de la MEB de TiO_2 préparé avec Méthanol est représentée sur la figure 4.15. La morphologie de surface de couche mince de TiO_2 est compacte, uniforme et dense, sans aucune fissure.

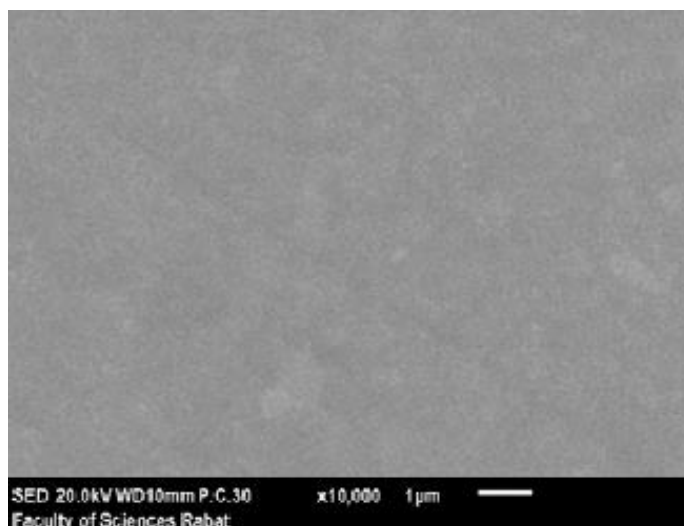


Figure 4.15 : Image MEB de couche mince de TiO_2 préparée par Méthanol

4.3.4. Caractérisation par spectrophotomètre UV-Visible

a. Transmittance et énergie de gap

Les courbes de transmission des échantillons préparés aux différents solvants ont été mesurées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible comme montrées sur la figure 4.16. La transmittance des échantillons varie avec le changement de solvant de l'éthanol au méthanol. Dans la partie visible, la transmission maximale est de ~70% et ~60% respectivement pour les échantillons préparés par l'éthanol et le méthanol. La raison derrière cette décroissance est probablement l'augmentation de la taille des cristallites (amélioration de la cristallinité avec le changement de solvant). De plus, à ~325 nm, dans la longueur d'onde du champ UV, nous avons une valeur de transmittance très faible (presque nulle), ce qui indique des transitions électroniques élevées entre les bandes de valence et de conduction. Ce comportement est remarqué sur les résultats de TiO₂ en couches minces déposées par le spray pyrolysis et l'évaporation sous vide [26]. Ces transitions confirment les propriétés semi-conductrices des couches minces de TiO₂.

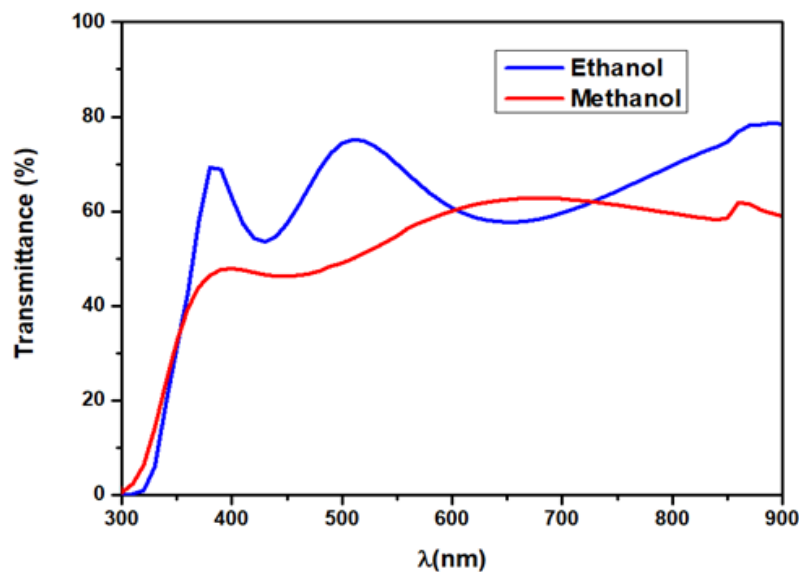


Figure 4.16 : Spectres de transmittances des couches minces TiO₂ préparées aux différents solvants

L'énergie de gap est l'une des grandeurs importantes pour les dispositifs optiques et électroniques. A partir de la formule de Tauc citée auparavant dans le chapitre 3, l'énergie de gap est proportionnelle aux valeurs de la transmittance et de l'épaisseur estimée. Nous avons donc calculé l'énergie de bande interdite (E_g) comme montrée sur la figure 4.17. Le semi-

conducteur de TiO₂ a un gap indirect, donc son énergie de gap est calculée par l'extrapolation de la régression linéaire de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de l'énergie de photon $h\nu$ à $\alpha=0$. Les bandes interdites estimées sont 3.31 et 3.17 eV pour TiO₂ préparé par l'éthanol et le méthanol respectivement. Les valeurs de bande interdite du TiO₂ sont en bon accord avec celles des couches minces de TiO₂ obtenues par TIAN Guang-Le et al [27]. La diminution de la bande interdite des couches minces de TiO₂ après le remplacement de l'éthanol par du méthanol, est associée à l'amélioration de la cristallinité [28].

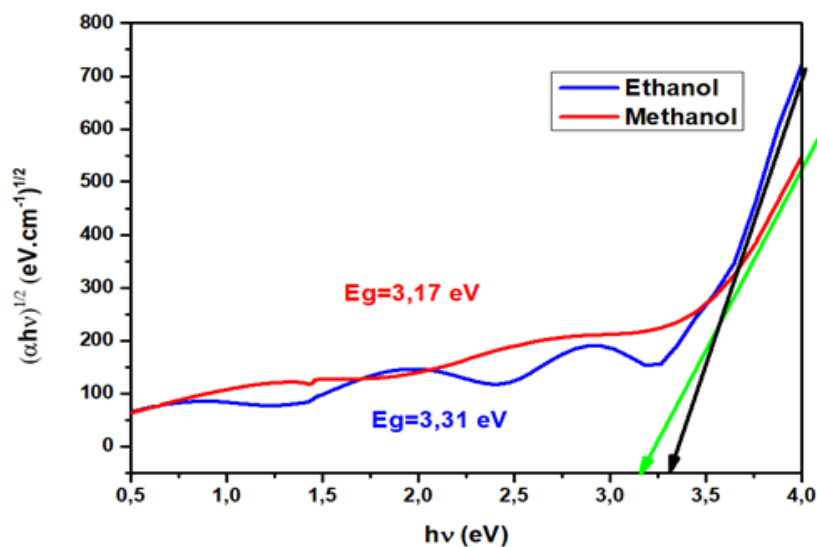


Figure 4.17 : Estimation de la bande interdite par la méthode d'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ par rapport à $h\nu$ pour les couches TiO₂

b. Indice de réfraction, coefficient d'extinction et porosité

Il est intéressant d'étudier l'indice de réfraction car c'est le plus curial paramètre optique dans les matériaux semi-conducteurs. L'indice de réfraction est une caractéristique d'un milieu vis-à-vis à la lumière. Dans un matériau, l'indice de réfraction (n) décrit le ralentissement de la vitesse de la lumière dans le matériau, tandis que le coefficient d'extinction décrit l'atténuation d'une onde électromagnétique dans un matériau [29]. Les figures 4. 18, 4. 19 et 4.20 montrent la variation de l'indice de réfraction, le coefficient d'extinction et la porosité en fonction de la longueur d'onde.

Dans la partie visible le maximum de l'indice de réfraction augmente de ($n \sim 1.5$) à ($n \sim 2$). L'indice de réfraction augmente avec le changement du solvant de l'éthanol au méthanol. L'indice de réfraction, plus élevé, trouvé pour l'échantillon préparé par le méthanol, est probablement dû à la forte absorption des couches minces de TiO₂. Les résultats obtenus de

l'indice de réfraction estimé dans ce travail sont proches de ceux rapportés dans la littérature [30]. Par contre, la porosité diminue lorsque le solvant passe de l'éthanol au méthanol. La porosité maximale du TiO₂ diminue de (p ~ 65%) à (p ~ 57%) pour les échantillons de TiO₂ préparés par l'éthanol et le méthanol, respectivement. L'augmentation de l'indice de réfraction et la diminution de la porosité avec le changement de solvants organiques, sont probablement dues à la diminution de la densité de dislocation (δ , défauts cristallins) de 3.19×10^{-3} à $2.32 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-2}$, et à l'amélioration de la cristallisation (taille des cristallites) de 17.70 à 20.74 nm, ce qui provoque la destruction des pores et l'amélioration de la structure cristalline. Ce comportement a été observé sur les résultats de Zahedi et al pour les couches minces de ZnO [28].

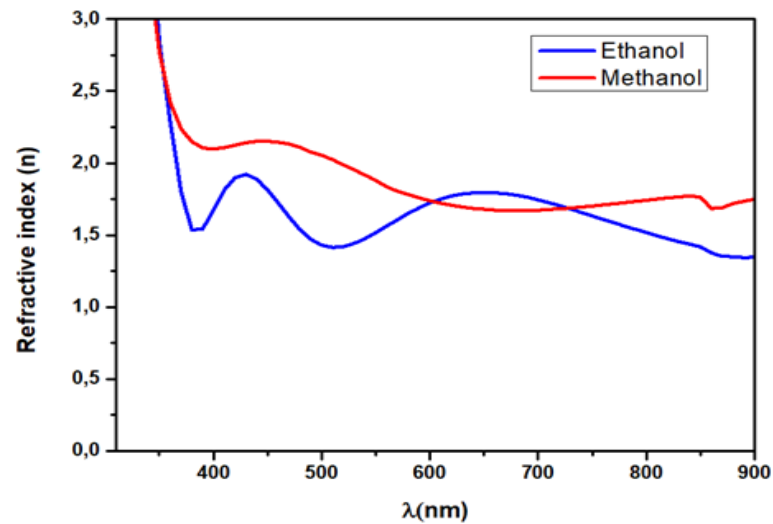


Figure 4.18 : Indices de réfraction des couches minces de TiO₂ préparés aux différents solvants

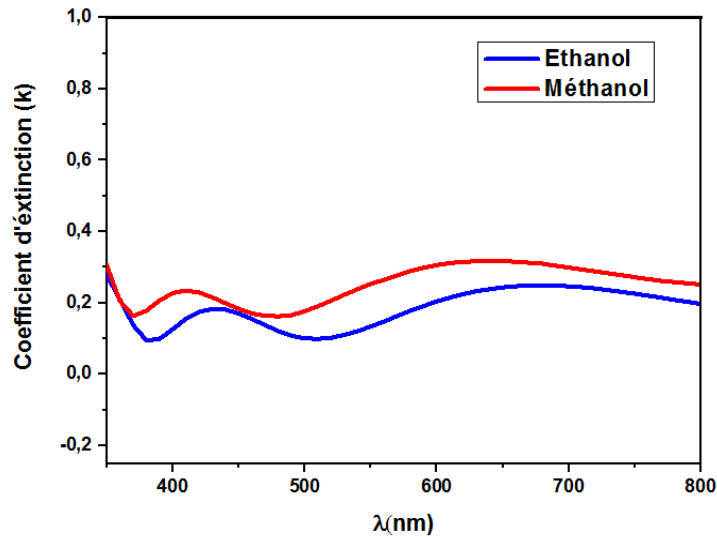


Figure 4.19 : Coefficients d'extinction des couches minces de TiO_2 préparées aux différents solvants

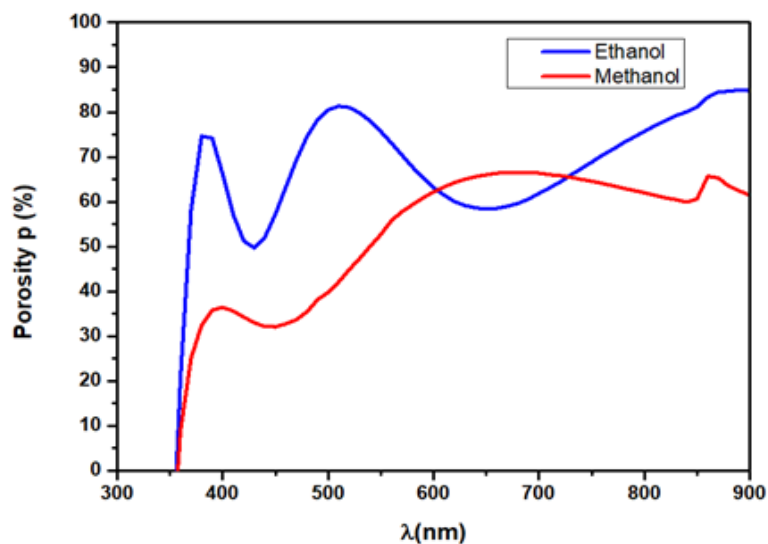


Figure 4.20 : Porosité des couches minces de TiO_2 préparées aux différents solvants

Le coefficient d'extinction est compris entre ~ 0.19 et ~ 0.25 pour les échantillons préparés par l'éthanol et le méthanol respectivement. Ces valeurs sont comparables avec celles obtenues dans la littérature pour les couches de TiO_2 [30]. Le tableau 4.5 résume les informations optiques ces échantillons.

Tableau 4.5 : Quelques informations optiques des échantillons préparés par l'éthanol et le méthanol

Solvants	Band gap (Eg)	Indice de réfraction (n)	Coefficient d'extinction (k)	Porosité (%)
Ethanol	3.31	~ 1.5	~ 0.19	~ 65%
Méthanol	3.17	~ 2	~ 0.25	~ 57%

A partir de nos résultats précédents sur l'effet du solvant, il a été conclu que le méthanol est relativement meilleur que l'éthanol pour la fabrication de couches minces de TiO₂. Maintenant, il est nécessaire d'étudier l'effet du stabilisant sur les propriétés de TiO₂.

- **Effet du stabilisant sur les propriétés de couches minces de TiO₂**

4.3.5. Caractérisation par la diffraction des rayons X

La figure 4.21 montre le diagramme de diffraction des rayons X (DRX) de couches minces de TiO₂ élaborées par spray pyrolysis avec différents ratios molaires M. Les pics ont été attribués aux directions (101) et (200). La diminution des rapports molaires M est responsable de l'émergence d'un nouveau pic au plan (103). Les pics diffractés ont été positionnés aux angles (2θ) : 25.12°, 37.88°, et 48.32° correspondant aux plans de diffraction suivants (101), (103) et (200), respectivement. D'après le schéma de la diffraction des rayons X, il est évident que les films minces de TiO₂ développés ont une orientation préférentielle vers (101) pour tous les échantillons préparés aux différents M = 1/2, 1/3 et 1/4. Selon la carte JCPDS N°00-004-0477, tous les pics indexés indiquent la formation des couches minces de TiO₂ pur avec une seule phase anatase sans aucune autre phase. L'intensité des pics (101) augmente de 474.524 à 786.590 (u.a) lorsque le M diminue de 1/2 à 1/3 et de 786.590 à 872.861 (u.a) pour les échantillons de TiO₂ préparés par M = 1/3 et 1/4. Cela peut être dû à l'amélioration de la qualité cristalline des couches minces de TiO₂. Nos résultats sont en bon accord avec celles publiées récemment dans la littérature [23].

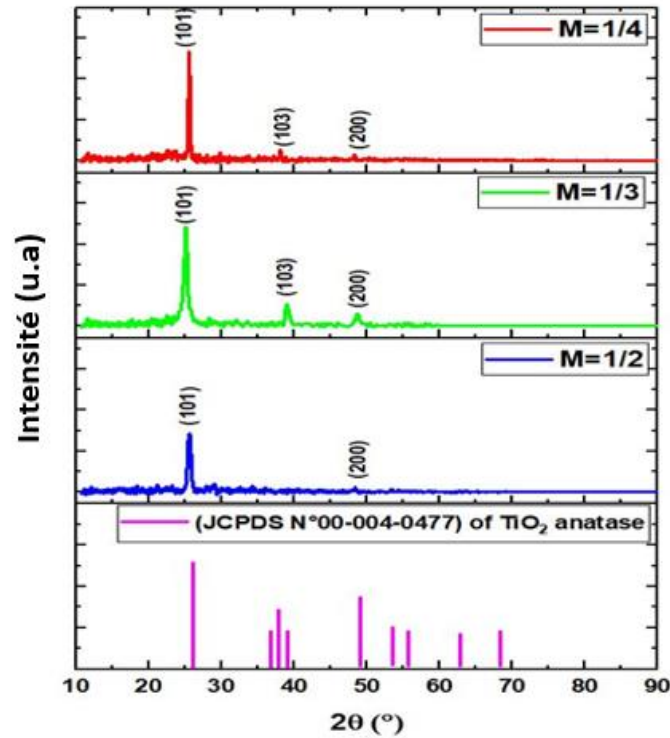


Figure 4.21 : DRX de couches minces de TiO_2 préparées aux différents stabilisateurs M

La figure 4.22 représente l'évolution de la densité de dislocation (δ), de la taille des cristallites (D) du plan privilégié (101), du nombre de cristallites (N) et de la microdéformation (ϵ), en fonction du rapport molaire M . La taille des cristallites augmente de 14.72 à 15.45 nm pour la diminution du rapport molaire M de 1/2 à 1/3, et de 15.45 à 35.12 nm pour $M = 1/3$ à 1/4. Par conséquent, la densité de dislocation diminue de 4.615×10^{-3} à $4.188 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-2}$ avec la diminution de M de 1/2 à 1/3, et de 4.188×10^{-3} à $0.810 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-2}$ de $M = 1/3$ à 1/4. Généralement, une cristallisation élevée des films minces indique une densité de dislocation (δ) plus faible. La taille élevée des cristallites et la faible densité de dislocation de l'échantillon préparé avec le rapport molaire $M = 1/4$ confirment la bonne cristallinité du film mince de TiO_2 préparé dans cette condition. De même, la microdéformation du dioxyde de titane préparé par différents rapports molaires M diminue de 11.3×10^{-3} à 10.8×10^{-3} pour les échantillons de TiO_2 préparés par $M = 1/2$ et $M = 1/3$, et de 10.8×10^{-3} à 4.7×10^{-3} pour les échantillons de TiO_2 préparés par $M = 1/3$ et $M = 1/4$. Tous les paramètres microstructuraux des films minces de TiO_2 préparés aux différents M sont classés dans le tableau 4.6. Ces résultats microstructuraux sont meilleurs que ceux préparés par la méthode sol-gel [31] et par la pulvérisation DC [32].

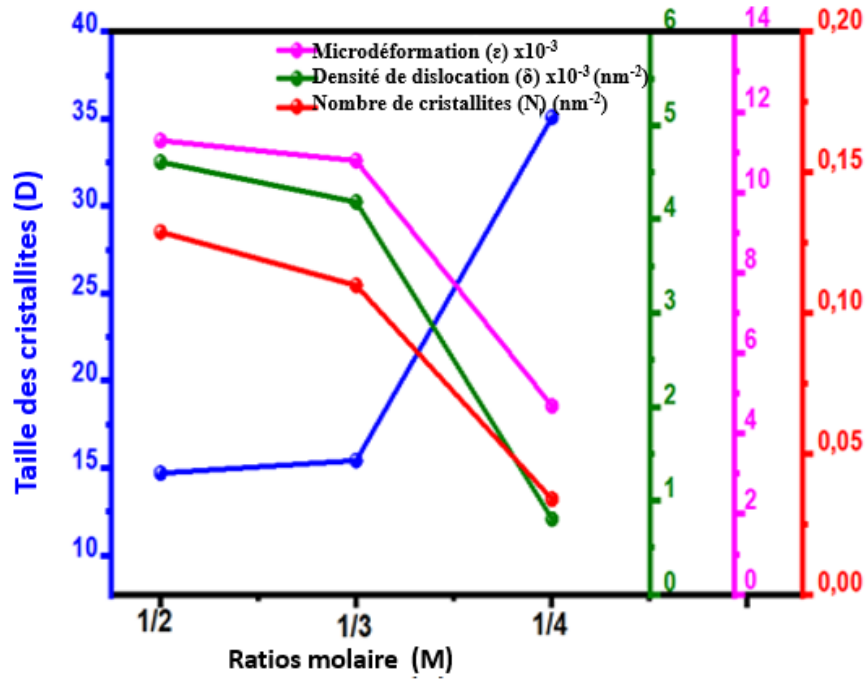


Figure 4.22 : Paramètres microstructuraux de couches minces de TiO_2 préparées aux différents ratios molaires

Tableau 4.6 : Paramètres microstructuraux de couches minces de TiO_2 préparées aux différents ratios molaires M

Conditions	hkl	2θ (degré)	Intensité (u.a)	FWHM (degré)	D (nm)	$\epsilon \times 10^{-3}$	$\delta \times 10^{-3}$ (nm^{-2})	N (nm^{-2})
M=1/2	101	25.120	474.524	0.577	14.72	11.3	4.615	0.11
	103	37.889	-	-				
	200	48.287	65.885	0.242				
M=1/3	101	25.109	786.590	0.550	15.45	10.8	4.188	0.13
	103	37.869	177.696	0.661				
	200	48.245	106.42	0.698				
M=1/4	101	25.099	872.861	0.242	35.12	4,7	0.810	0.034
	103	37.891	99.082	0.279				
	200	48.223	66.509	0.332				

La figure 4.23 montre la variation du coefficient de texture $T_c(hkl)$ pour les trois pics majeurs le long des plans (101), (103) et (200) en fonction de la variation du ratio molaire M . La $T_c(hkl)$ a été utilisée pour confirmer la direction privilégiée des couches minces de TiO_2 [33].

Les valeurs de $T_c(101)$ sont facilement observables, elles sont supérieures aux $T_c(103)$ et $T_c(200)$. Cela prouve que les couches minces de TiO_2 ont une forte direction préférentielle au plan (101).

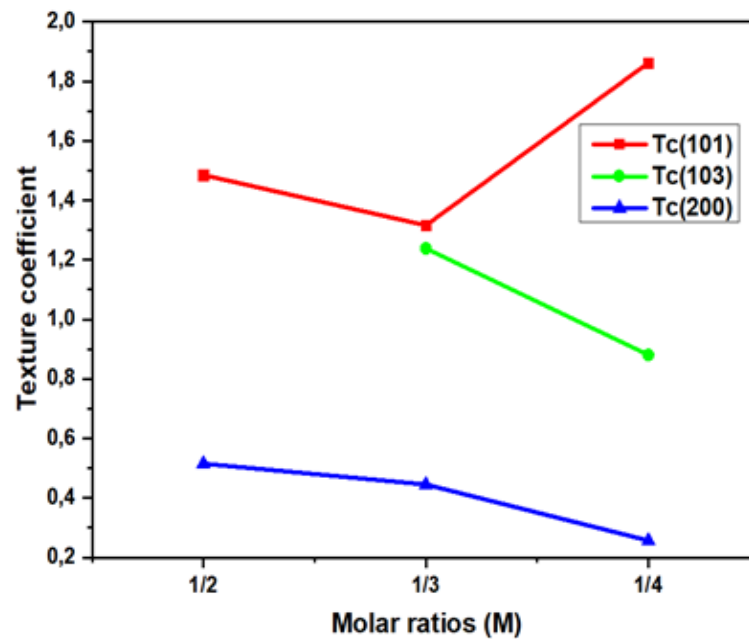


Figure 4.23 : Coefficients de texture de couches minces de TiO_2 préparées aux différents ratio molaire M

4.3.6. Caractérisation par la spectroscopie Raman

La figure 4.24 montre les spectres Raman des films minces de TiO_2 élaborées à $M = 1/2, 1/3$ et $1/4$, respectivement. A partir des spectres Raman, tous les films minces ont des pics caractéristiques de la phase anatase du TiO_2 aux fréquences : 143, 396, 518 et 637 cm^{-1} , sans aucun pic associé à d'autres phases [34], ce qui confirme les résultats de la diffraction des rayons X et l'amélioration de la qualité cristalline de couches minces.

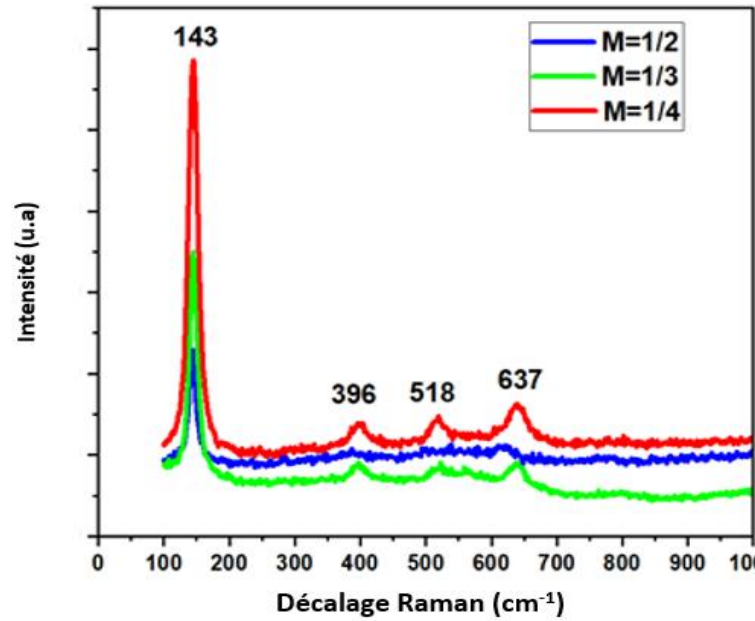


Figure 4.24 : Spectres Raman de couches minces TiO₂ préparées aux différents ratios molaires M

4.3.7. Caractérisation par microscope électronique à balayage

Les images de la microscopie électronique à balayage des couches minces de TiO₂ élaborées aux différents ratios molaires M sont présentées sur la figure 4.25. Nous pouvons voir la bonne qualité de surface pour tous les échantillons, en remarquant aussi que la surface des films est formée par une agrégation de nanocristaux. L'amélioration de la qualité de la surface du TiO₂ reflète la formation et l'amélioration des petits grains avec la diminution de M de 1/2 à 1/3 et de 1/3 à 1/4, ceci est en bon accord avec nos résultats structuraux et ils sont similaires aux images MEB des films minces de ZnO synthétisés par un débit de solution égal à 50 mL/h très proche de 1 ml/min qui ont montré des films minces lisses [35].

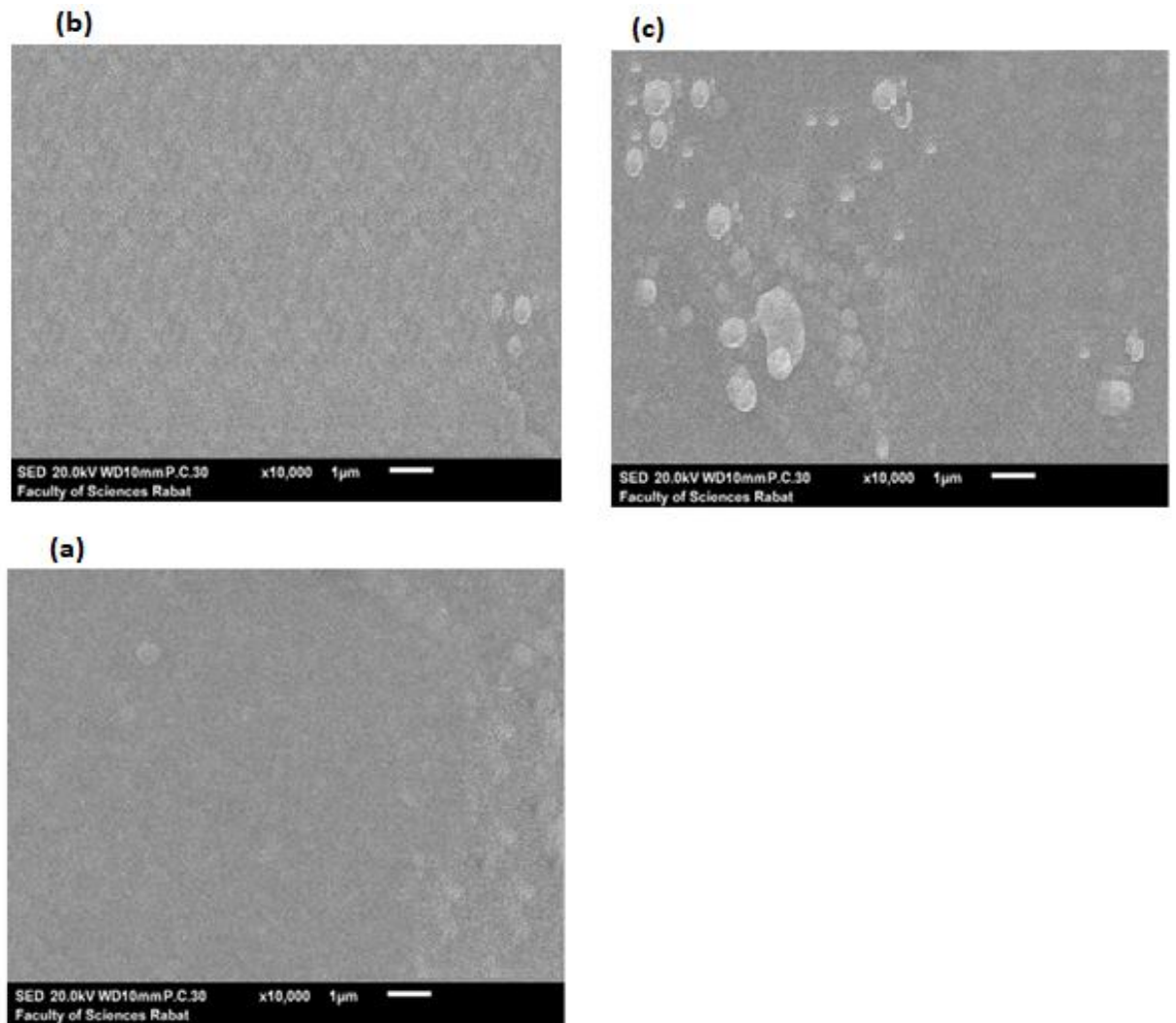


Figure 4.25 : Images du MEB de couches minces de TiO_2 préparées aux différents ratios molaires M

4.3.8. Caractérisation par spectrophotomètre UV-Visible

a. Transmittance et l'énergie de gap

La figure 4.26 montre les spectres de transmittance du TiO_2 en fonction de la longueur d'onde pour les films minces de TiO_2 préparés par différents $M = 1/2, 1/3$ et $1/4$. Dans la région visible, la transmittance du TiO_2 est supérieure à 75% et diminue avec la diminution du rapport molaire M rapport molaire. La transmission du TiO_2 diminue de ~75 à ~65% pour les échantillons préparés par $M = 1/2$ et $1/3$ et de ~65 à ~55% pour les films minces de TiO_2 préparés par $M = 1/3$ et $1/4$, respectivement. La valeur de transmittance la plus basse est pour l'échantillon préparé avec $M = 1/4$. Ce comportement est dû à l'augmentation de la densité des films de TiO_2 , ce qui induit une grande quantité d'absorption de la lumière incidente par les

films minces de TiO₂ lorsque le rapport molaire M diminue. Les résultats obtenus sont cohérents avec ceux de Dholam et al [22].

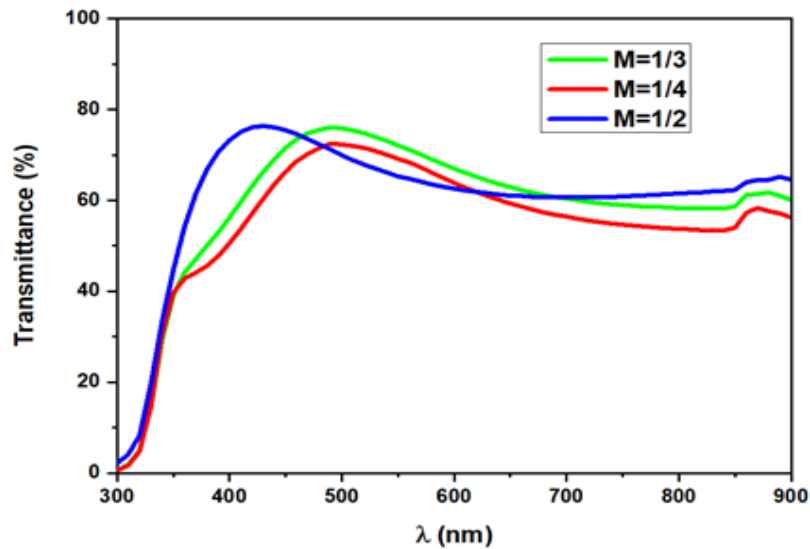


Figure 4.26 : Spectres de transmittances de couches minces de TiO₂ préparées aux différents ratios molaires M

La figure 4.27 montre les variations de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de $h\nu$ pour les couches minces de TiO₂ préparées par différents rapports molaires M. Les bandes interdites indirectes (E_g) ont été estimées par extrapolation linéaire de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ pour les films minces de TiO₂ préparés à M = 1/2, 1/3 et 1/4. Les valeurs de (E_g) varient entre 3.34, 3.31 et 3.28 eV pour différents rapports molaires M : 1/2, 1/3 et 1/4, respectivement. Ces résultats prouvent l'augmentation de la densité de TiO₂ avec la diminution du rapport molaire M. Les valeurs des bandes interdites obtenues par spray pyrolysis sont similaires à celles des autres couches minces de TiO₂ élaborées par les techniques à coût plus élevé : pulvérisation DC [36] et pulvérisation magnétron RF [37].

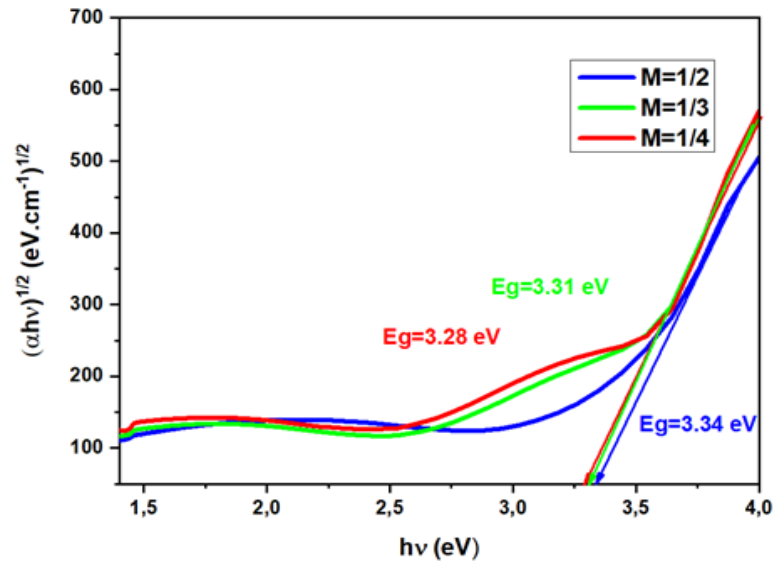


Figure 4.27 : Variation de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de $h\nu$ pour les couches de TiO_2 préparées aux différents rapports molaires M

b. Indice de réfraction, coefficient d'extinction et porosité

La figure 4.28 montre les indices de réfractons (n) en fonction de la longueur d'onde pour les couches de TiO_2 préparées par différents ratios molaires M . Dans la région visible l'indice de réfraction (n) passe de ~ 1.5 à ~ 1.7 pour les couches minces de TiO_2 préparées par $M = 1/2$ et $1/3$ et de ~ 1.7 à ~ 2 avec la diminution de M de $1/3$ à $1/4$. Ces résultats peuvent être dus à l'amélioration de la surface des couches minces qui conduit au ralentissement de la propagation de la lumière dans les couches de TiO_2 [38]. La valeur la plus élevée de (n) concerne le film mince de TiO_2 préparé à $M = 1/4$, ce qui montre que la couche mince était la plus dense, et qui confirme les résultats structurels (le film mince a une bonne cristallisation).

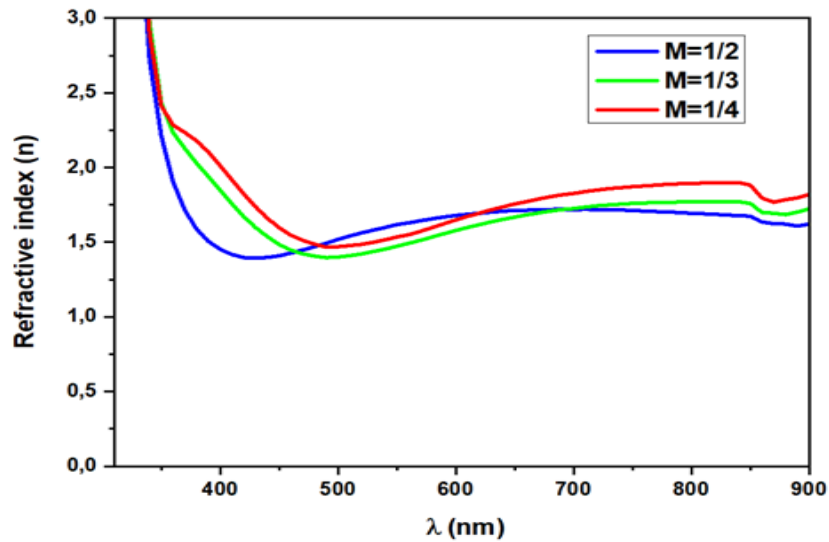


Figure 4.28 : Indices de réfraction de couches minces de TiO_2 préparées aux différents rapports molaires M

La figure 4.29 représente les coefficients d'extinctions (k) en fonction de la longueur d'onde pour les couches minces de TiO_2 préparées aux différents $M = 1/2, 1/3$ et $1/4$. Le paramètre optique (k) augmente avec la diminution du rapport molaire M , ce qui peut être attribué à la même raison indiquée précédemment pour l'augmentation de l'indice de réfraction (n). Le film mince de TiO_2 préparé par $M = 1/4$ a des valeurs élevées de coefficient d'extinction ; cela est dû à une haute densification et une haute cristallisation de ce film. Les valeurs n et k obtenues pour les films de TiO_2 sont comparables à d'autres films déposés par pulvérisation cathodique DC [39].

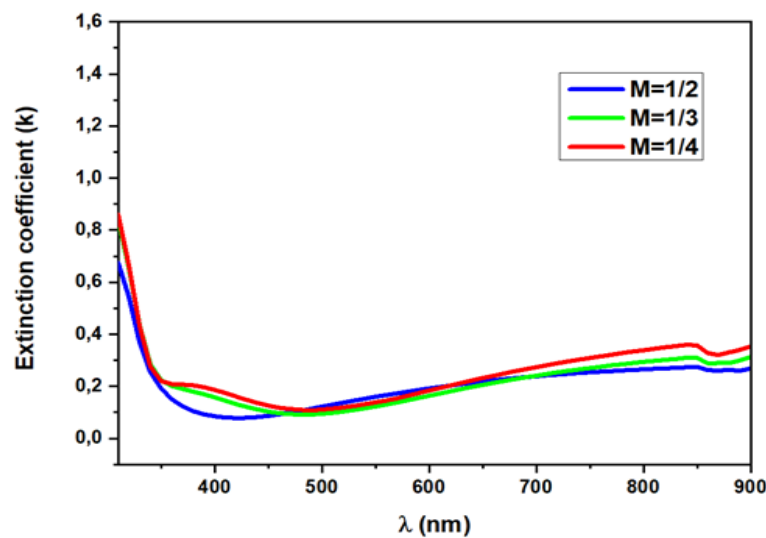


Figure 4.29 : Coefficients d'extinction de couches minces de TiO_2 préparées aux différents rapports molaires M

La figure 4.30 montre les porosités du TiO₂ en fonction de la longueur d'onde pour le TiO₂ préparé selon différents rapports molaires M. Dans la partie visible de la longueur d'onde, la porosité diminue avec la diminution du rapport molaire M de ~70% à ~60% pour M=1/2 et M=1/3 et de ~60% à ~55% pour M = 1/3 et M = 1/4, respectivement. La diminution de la porosité du TiO₂ avec la diminution du rapport molaire M est logique. Lorsque l'indice de réfraction augmente, la porosité diminue ce qui confirme la densification de films minces de TiO₂ avec la diminution du rapport molaire M.

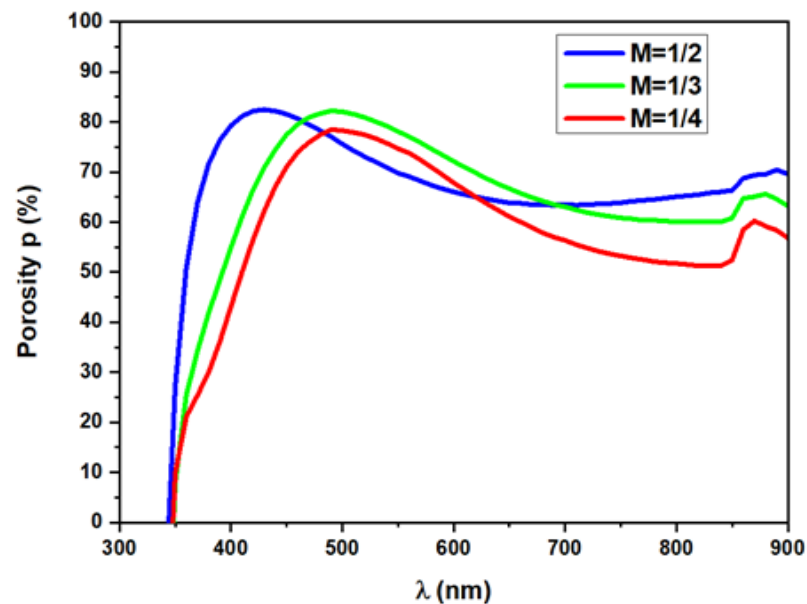


Figure 4.30 : Porosités de couches minces de TiO₂ préparées aux différents rapports molaires

Conclusion

Les films minces de TiO₂ ont été préparés par la technique de pyrolyse par pulvérisation (spray pyrolysis) et déposés sur des substrats de verre ordinaires. Nous avons étudié les effets des solvants et du stabilisateur sur certaines propriétés de ces films minces de TiO₂. Les résultats de la diffraction des rayons X ont indiqué que les films élaborés avaient la structure tétragonale appartenant à une phase anatase avec une orientation principale selon le plan (101). La spectroscopie Raman a mis en évidence les modes de vibration du TiO₂ anatase ce qui confirme leur existence, et les images MEB confirment que les films de TiO₂ obtenus sont denses, homogènes et continus. Les spectres de transmittance optique indiquent la plus grande transparence (> 75%) dans les longueurs d'onde visibles. Les valeurs estimées de la bande interdite des films obtenus sont comprises entre 3.17 et 3.34eV. L'augmentation de l'indice de réfraction et la diminution de la porosité ont permis de vérifier la densification des films de

TiO₂. Ceux-ci confirment les propriétés semi-conductrices des films minces de TiO₂ et leur amélioration structurale. Les effets de l'investigation ont montré que la solution à base d'un alcool (méthanol ou l'éthanol) et M = 1/4 sont les meilleures conditions pour préparer les films de TiO₂ en couches minces. Nos résultats nous permettent de penser à l'application de ces films comme dispositifs de détection de gaz.

4.4. Effet du temps et de la température de déposition sur les propriétés de couches minces de TiO₂

Introduction

Dans cette étude, nous nous focalisons sur l'effet du temps et de la température de déposition sur les propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques du semi-conducteur TiO₂. Dans cette partie d'étude la préparation de la solution de TiO₂ a été réalisée par l'utilisation d'un volume de 2.1 ml de propoxyde de titane dissolu dans de l'alcool éthylique et de l'acétyle acétone. Le mélange a été agité à la température de la chambre pendant 30 min pour former une concentration homogène de 0.2 M. La figure 4.31 représente les étapes de préparation de la solution de TiO₂. On remarque bien qu'une solution jaune clair et homogène est obtenue directement après l'ajout d'acétyle-acétone. Les couches minces de TiO₂ ont été développées en pulvérisant la solution obtenue sur des substrats en verre préchauffés à l'aide d'une buse de pulvérisation d'air à contrôle pneumatique (14JAU Spraying systems Co., USA).

Plusieurs techniques de caractérisation ont été appliquées pour l'analyse des couches minces de TiO₂ telles que : la diffraction de rayon X, la spectroscopie Raman, la microscopie électronique à balayage et la spectrophotométrie UV-Visible pour comprendre les effets du temps de pulvérisation et la température de déposition sur les propriétés du matériau TiO₂ et déterminer le temps et la température convenables pour lequel TiO₂ présente de bonnes caractéristiques.

Pour traiter l'impact de ces effets, nous avons simplifié ce travail en deux parties :

- Dans la première partie de l'étude, la température a été fixée à 400°C et le dépôt a été effectué à des différents temps de pulvérisation 10, 15, 20 et 25 min.
- Dans la deuxième partie, les solutions de TiO₂ ont été pulvérisées à un temps de pulvérisation fixe (25 min) à différentes températures de déposition, à savoir 400, 425, 450, 475, et 500°C.

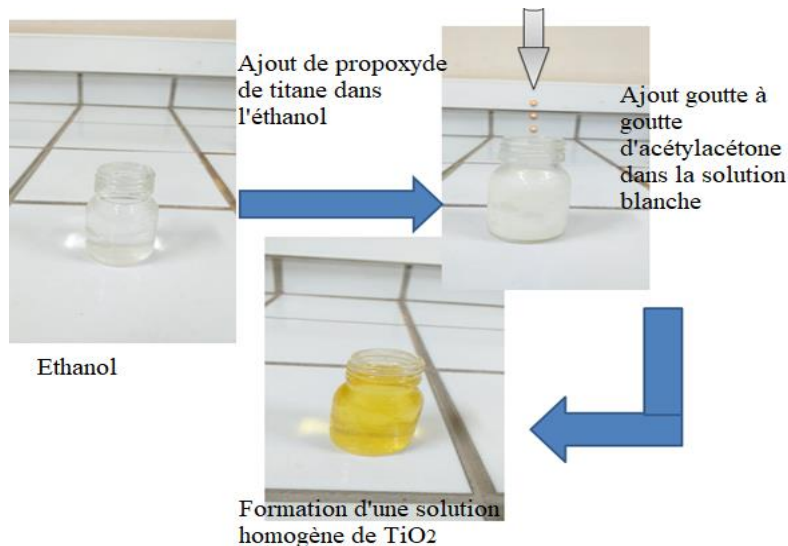


Figure 4.31 : Les étapes de préparation de la solution de TiO₂

- **Effet du temps sur les propriétés de couches minces de TiO₂**

4.4.1. Caractérisation par diffraction des rayons X

La figure 4.32 montre les profils de diffraction des rayons X (DRX) des couches minces TiO₂ obtenues à différents temps de pulvérisation. On peut constater que tous les films ont une structure polycristalline avec des pics situés aux positions 25.13 ° et 47.52 °, indexés aux plans (101) et (200), respectivement. Tous les pics de TiO₂ sont indiqués à la phase anatase conformément au document (JCPDS N°00-004-0477). De plus, pour toutes les conditions de temps de pulvérisation, nous avons obtenu une orientation préférentielle le long de la direction <101> correspondant à la phase anatase du TiO₂. Ces résultats sont en bon accord avec ceux rapportés dans la littérature [40]. L'intensité du pic (101) augmente lorsque le temps de pulvérisation passe de 10 à 25 min, ce qui explique l'amélioration de la cristallinité du film avec l'augmentation du temps de pulvérisation. Aussi sur la figure 4.32, nous avons remarqué l'absence des pics supplémentaires associés à des phases secondaires, montrant la formation des couches pures de TiO₂. L'échantillon préparé à 25 minutes présente l'intensité la plus élevée sur la direction <101>, ce qui montre que la couche de TiO₂ pulvérisée à cette durée présente une meilleure cristallinité.

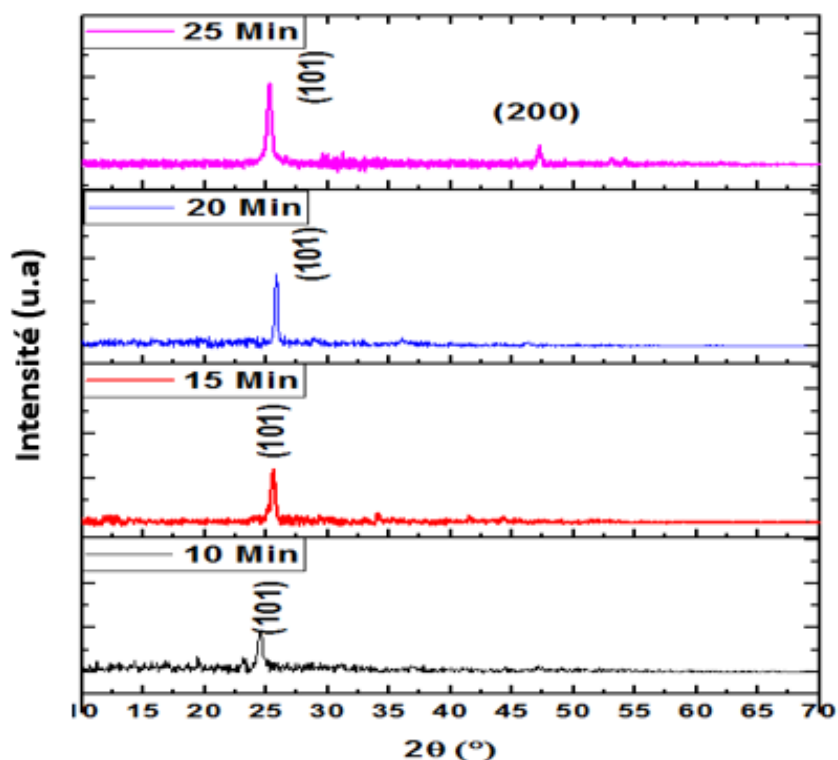


Figure 4.32 : DRX des couches minces TiO₂ préparées à différents temps de pulvérisation

Les paramètres microstructuraux des couches minces de TiO₂ ont été calculés à partir de la direction préférentielle $\langle 101 \rangle$. La taille des cristallites (D), la microdéformation (ϵ), la densité de dislocation (δ), et le nombre de cristallites (N), sont calculés et classés dans le tableau 4.7. On constate une amélioration de la taille des cristallites (D) de TiO₂ de 8.58 à 15.71 nm lorsque la durée de pulvérisation augmente de 10 à 25 min, tandis que des diminutions sont observées pour les autres paramètres (la microdéformation, la densité dislocation et le nombre des cristallites). Ces comportements sont dus à la grande quantité de solution de TiO₂ pulvérisée et collée sur le substrat de verre. Pendant le processus de pyrolyse à 400°C et à un temps de pulvérisation de 25 min, un matériau compact de TiO₂ a pu germer et a conduit à une condensation facile du TiO₂. Ces valeurs micro-structurels sont comparables à celles rapportées pour les films de TiO₂ préparés par une technique relativement chère « Sputring » [41].

Tableau 4.7 : Quelques informations structurelles sur les couches minces de TiO₂ le long du plan (101)

Temps de pulvérisation (min)	Taille de cristallite D (nm)	Microdéformation $\epsilon \times 10^{-2}$	Densité de dislocation $\delta \times 10^{-2} \text{ (nm}^{-2}\text{)}$	Nombre de cristallites N (nm ²)
10	8.58	1.94	1.35	0.75
15	10.75	1.55	0.86	0.42
20	12.87	1.29	0.60	0.30
25	15.71	1.06	0.40	0.18

4.4.2. Caractérisation par la spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman a été réalisée pour apporter plus de précision dans l'identification de phase. On peut facilement remarquer sur la figure 4.33, les résultats de cette caractérisation pour toutes les couches en fonction du temps de pulvérisation. La formation de la phase anatase de TiO₂ a été confirmée par les pics à 143, 396, 518, et 637 cm⁻¹. Un pic intense situé à 143 cm⁻¹ est observé dans tous les films, en remarquant que l'intensité du pic Raman à 143 cm⁻¹ augmente lorsque le temps de pulvérisation augmente, ce qui confirme l'amélioration constatée dans les résultats DRX. Nos résultats de TiO₂ sont en accord avec ceux obtenus par le procédé de dépôt de couches atomiques ALD [42]. Aucune autre phase n'a été observée dans les spectres Raman, ce qui indique la formation de la phase pure de TiO₂ aux différents temps de pulvérisation.

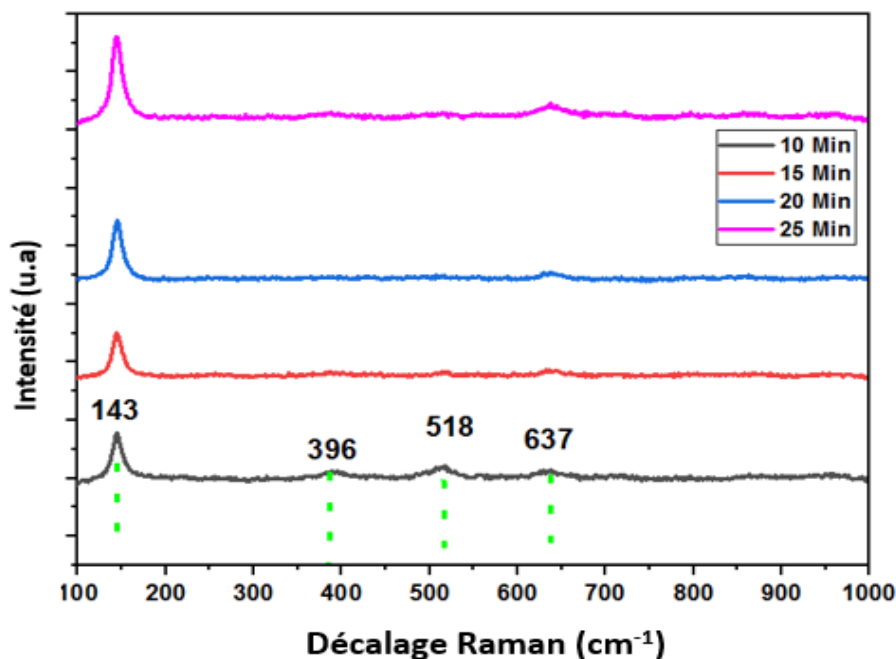


Figure 4.33 : Spectres Raman des films minces TiO_2 préparés à différents temps de pulvérisation

4.4.3. Caractérisation par le spectrophotomètre UV-Visible

a. Transmittance et énergie de gap

Les spectres de transmissions optiques ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible pour évaluer les propriétés optiques des couches minces de TiO_2 . Il est clair que la transmittance de tous les films de la figure 4.34 est élevée dans la région de visible. La transmittance des couches minces de TiO_2 diminue lorsque le temps de pulvérisation augmente. Les valeurs maximales de transmittance situées autour de la longueur d'onde visible sont de ~92, ~81, ~80, et ~70% pour des durées de pulvérisation de 10, 15, 20, et 25 min, respectivement. Ceci est compréhensible, car lorsque le temps de pulvérisation augmente, une grande quantité de solution pulvérisée est déposée sur le substrat de verre, ce qui conduit à l'augmentation de l'épaisseur des films et par conséquent à la diminution de leur transmittance. Ce résultat est en bon accord avec ceux de la DRX et de la spectroscopie Raman qui ont montré une bonne cristallisation du TiO_2 avec une taille de cristallites élevée pour des durées de pulvérisation élevées. Ce résultat est également en accord avec A. M. Moussa et al. ayant démontré que de faibles transmittances signifient une meilleure cristallisation et une bonne formation du matériau [43].

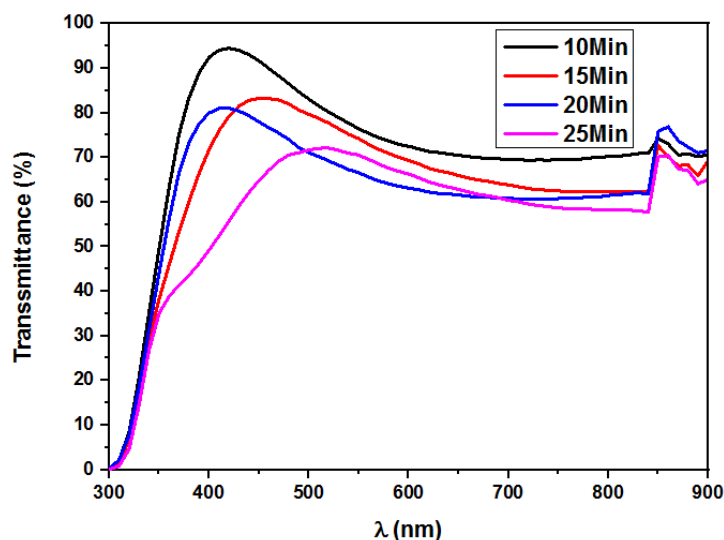


Figure 4.34 : Spectres de transmittance des films minces TiO_2 préparés à différents temps de pulvérisation

La figure 4.35 montre la représentation graphique de la méthode de Tauc utilisée pour estimer l'énergie de la bande interdite (E_g) du TiO_2 déposé à différentes durées de pulvérisation de 10 à 25 minutes. L'énergie du gap indirecte (E_g) a été estimée à partir de la courbe linéaire de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ à l'absorption nulle. Les valeurs de la bande interdite pour les échantillons pulvérisés pendant 10, 15, 20 et 25 min sont 3.30, 3.27, 3.25 et 3.23 eV, respectivement. On constate que la bande interdite optique des couches minces de TiO_2 pulvérisés diminue lorsque le temps de pulvérisation augmente de 10 à 25 minutes. Cela est probablement dû à l'augmentation de l'épaisseur de la couche. Ce comportement est similaire à d'autres travaux dans la littérature [44]. Les résultats obtenus dans cette première étude (l'effet du temps de pulvérisation) sont améliorés par rapport à ceux rapportés dans la littérature : TiO_2 préparé par la méthode de magnétron RF coûteuse et nécessitant 3 heures de recuit [45], ou un autre procédé basé sur un plasma à pression atmosphérique (APPECVD) [46].

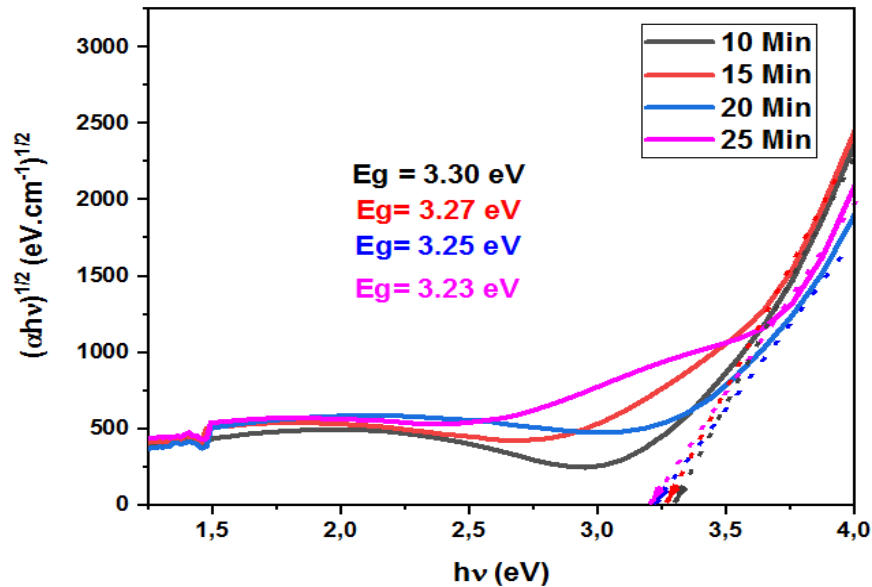


Figure 4.35 : Variation de $(\alpha hv)^{1/2}$ en fonction de hv pour les couches minces de TiO_2 préparées à différents temps de pulvérisation

D'après les résultats précédents consacrés à l'étude de l'effet du temps de pulvérisation sur les propriétés du TiO_2 , le temps 25 min est apparu comme le meilleur temps pour déposer des couches minces de TiO_2 avec de bonnes propriétés. Ce temps a été maintenu constant, et la température a été variée de 400 à 500°C par pas de 25°C.

- **Effet de la température de déposition sur les propriétés de couches minces de TiO_2**

4.4.4. Caractérisation par la diffraction des rayons X

La figure 4.36 montre la diffraction des rayons X pour les échantillons de TiO_2 déposés à différentes températures. La structure de toutes les couches minces est polycristalline avec les pics suivants : (101), (200) et (112). Dans le spectre de diffraction (figure 4.36) tous les pics de diffraction des couches minces de TiO_2 pur ont été attribués à la structure anatase selon la carte de données standard (JCPDS N°00-004-0477). Toutes les couches minces de TiO_2 ont montré une orientation préférentielle le long de la direction (101). On constate que l'intensité du pic (101) augmente lorsque la température de dépôt passe de 400 à 500°C. Cette augmentation est le résultat de l'amélioration de la cristallisation du film, et a également été observée par A. Narwadikar et al. [47]. Les résultats de diffraction ont montré la bonne qualité des couches minces de TiO_2 avec une seule phase de l'anatase. Ces résultats sont comparables à ceux publiés récemment par d'autres auteurs, utilisant des techniques sophistiquées et chères : pulvérisation

magnétron RF ou DC besoin d'une atmosphère de N₂, du gaz argon, une chambre à vide (2×10^{-4} Torr) et une température de recuit de 500 à 900 °C pendant 1 h [48].

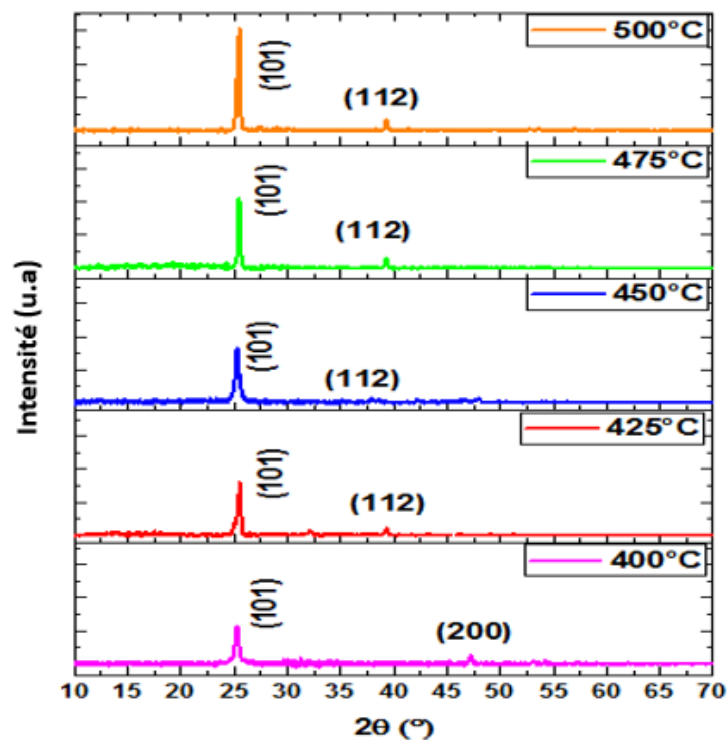


Figure 4.36 : DRX des couches minces de TiO₂ préparées à différentes températures de dépôt

4.4.5. Caractérisation par la spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman a été réalisée pour apporter plus de précision dans l'identification de phase. La figure 4.37 est le résultat de la caractérisation par la spectroscopie Raman pour tous les échantillons en fonction de la température de dépôt.

La présence de TiO₂ a été certifiée par les pics situés à 143, 396, 518 et 637 cm⁻¹. Ces pics ont confirmé la formation de la phase anatase de TiO₂ avec une structure tétragonale, et sans aucune phase secondaire [49].

En addition, nos résultats de la spectroscopie Raman obtenus par le faible coût Spray pyrolysis, montrent l'apparition de pics Raman clairs que d'autres obtenus par une évaporation par faisceau d'électrons très chère et sophistiquée, nécessitant une chambre à vide à 3×10^{-6} Torr et un recuit à 500°C pendant 4 h [50].

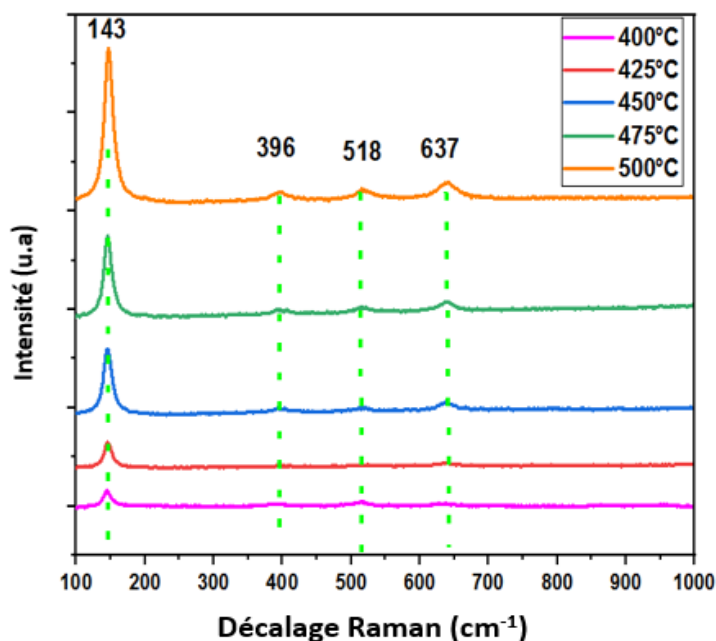


Figure 4.37 : Spectres Raman des films minces TiO_2 préparés à différentes températures de déposition

La figure 4.38 et le tableau 4.8 montrent les paramètres microstructuraux des couches minces de TiO_2 fabriquées à différentes températures de déposition de 400, 425, 450, 475 et 500°C. On constate que la taille des cristallites augmente avec l'augmentation de la température de déposition alors que d'autres paramètres, tels que la densité des dislocations, la microdéformation, le nombre de cristallites diminuent. Ces améliorations des propriétés structurales des couches minces de TiO_2 ont été observées sur les résultats de G. Xiuying et al. pour des couches minces polycristallines lorsque la température des substrats augmente [51].

Tableau 4.8 : Paramètres microstructuraux de couches minces de TiO_2 déposées à différentes températures

Températures de déposition (°C)	D (nm)	$\varepsilon \times 10^{-2}$	$\delta \times 10^{-2} (\text{nm}^{-2})$	N (nm^2)
400	15.71	1.06	0.40	0.18
425	17.54	0.95	0.32	0.14
450	21.53	0.77	0.21	0.082
475	25.85	0.64	0.14	0.05
500	29.23	0.57	0.11	0.04

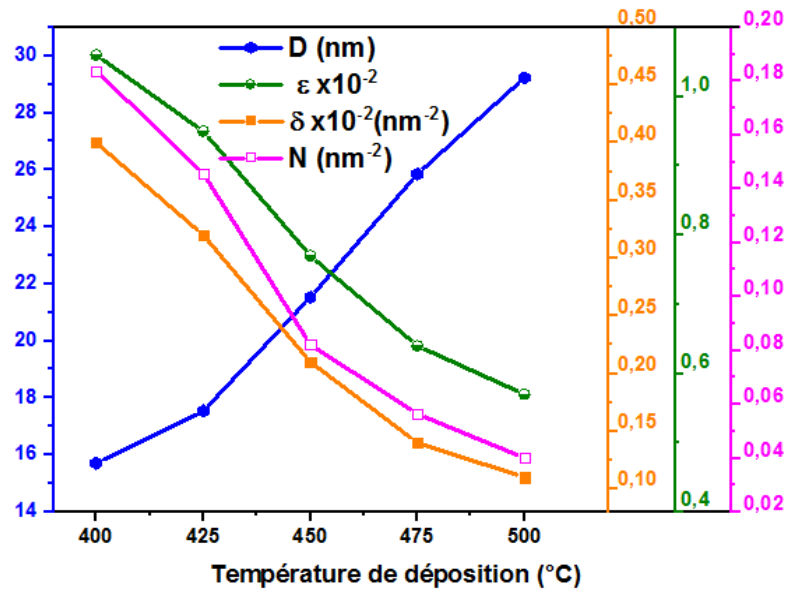
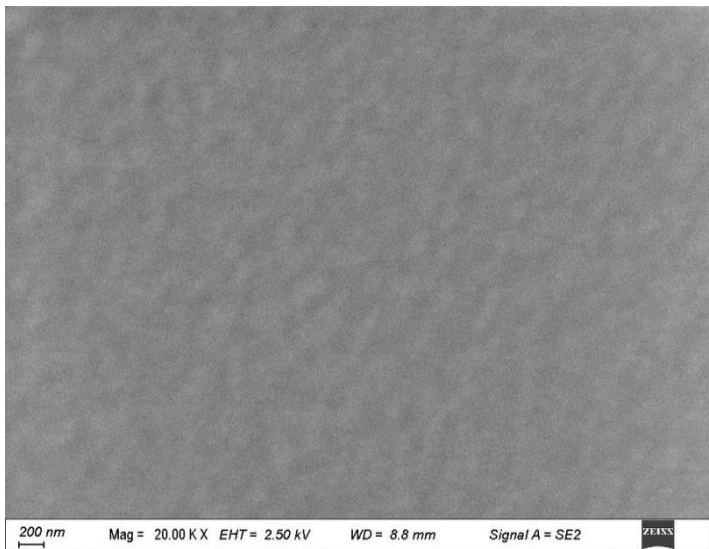


Figure 4.38 : Paramètres microstructuraux des couches minces TiO_2 préparées à différentes températures de dépôt

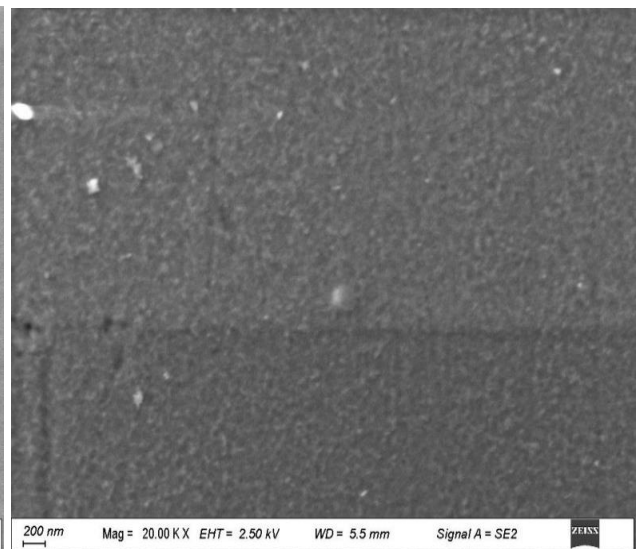
4.4.6. Caractérisation par la microscopie électronique à balayage

L'étude morphologique des nanostructures de TiO_2 pulvérisées a été réalisée à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB), comme le montrent les figures 4.39 et 4.40.

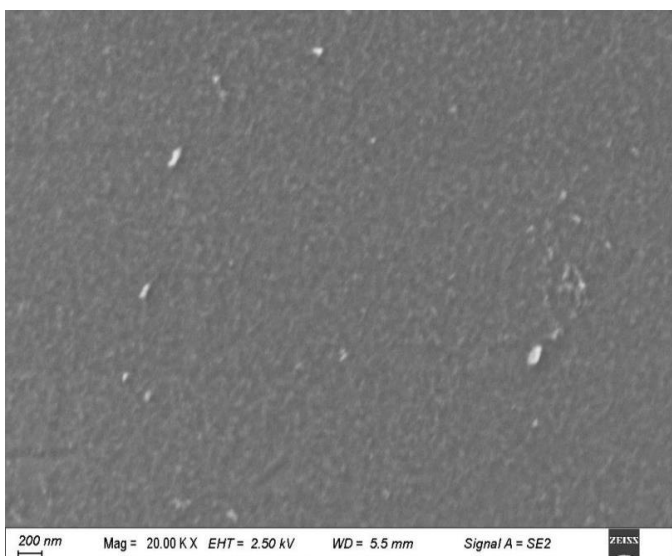
La figure 4.39 montre les images MEB des couches minces de TiO_2 déposées aux différentes températures de dépôt de 400 (a) à 500°C (e). On peut voir sur cette figure que les couches minces de TiO_2 possèdent une haute qualité morphologique : granulaire, uniforme et sans fissure. On constate également que la morphologie de la surface s'améliore lorsque la température augmente de 400 à 500°C. Ce comportement est également remarqué par d'autres auteurs [52]. Nous pouvons remarquer que la couche déposée à 500°C possède la surface la plus rugueuse et granuleuse. Cette caractéristique est très importante dans les capteurs de gaz car les performances sont liées au degré de granularité (plus la surface est granulaire, plus le capteur de gaz est performant) [53].



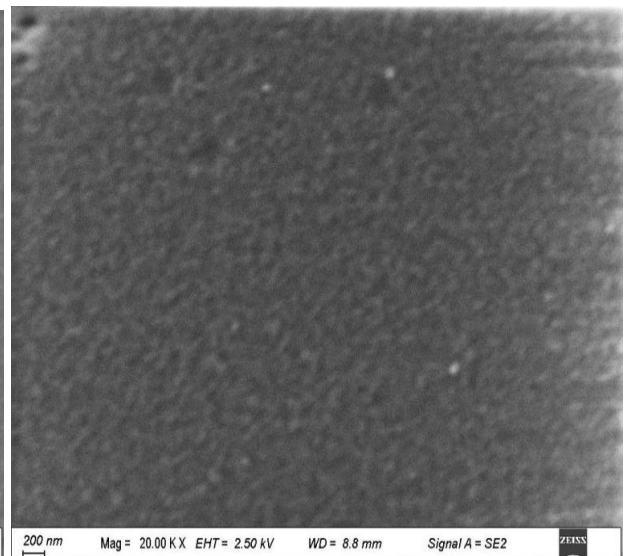
(a)



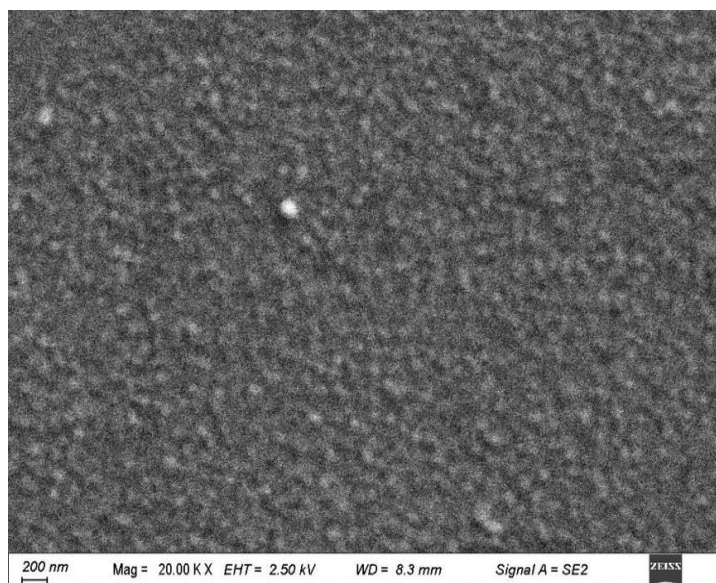
(b)



(c)



(d)



(e)

Figure 4.39 : Micrographies MEB de couches minces TiO_2 préparées à différentes températures de déposition (a) 400, (b) 425, (c) 450, (d) 475 et (e) 500°C

La figure 4.40 montre la distribution de la taille des grains de la couche mince de TiO_2 déposée à la température de déposition de 500°C. La taille des grains dans la couche mince de TiO_2 varie entre 20 et 100 nm. Cette figure (obtenue par le logiciel Image J.exe) montre que la fréquence la plus élevée est trouvée pour 40-50 nm, ce qui confirme la nanostructure des films TiO_2 préparés par le spray pyrolysis.

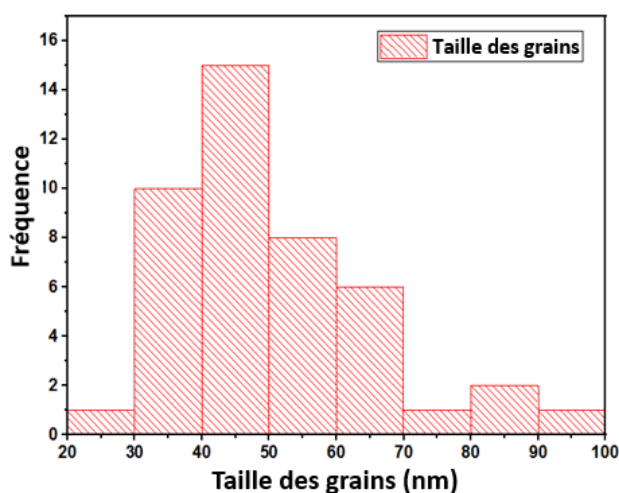


Figure 4.40 : Distribution de la taille des grains de couches minces TiO_2 déposées à 500°C

La figure 4.41 montre l'évolution morphologique des couches minces de TiO_2 en fonction des températures de déposition. L'objectif de ce dessin est pour simplifier la lecture

des résultats morphologiques. Nous pouvons donc remarquer que la température de dépôt affecte positivement le taux d'agglomération et d'agrégation des grains. Nous pouvons également remarquer que lorsque la température de dépôt augmente, la taille du grain augmente.

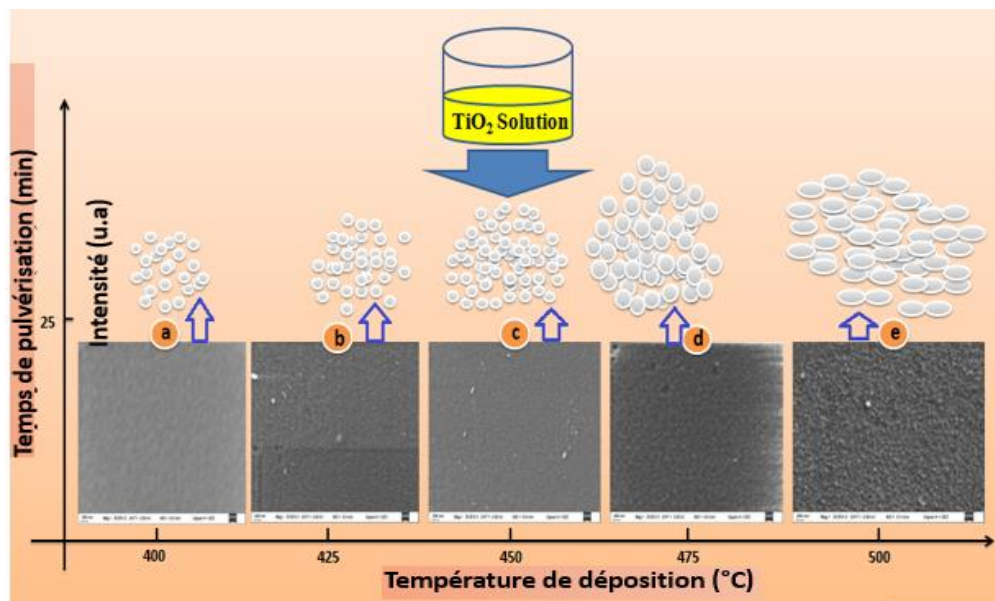


Figure 4.41 : Evolution de la taille des particules (grains) de couches minces TiO_2 déposées à différentes températures

4.4.7. Caractérisation par le spectrophotomètre UV-Visible

L'effet de la température de dépôt sur les propriétés semi-conductrices a été réalisé par le spectrophotomètre UV-Visible. La figure suivante (Figure 4.42) montre la variation de l'énergie de la bande interdite des nanostructures de TiO_2 déposées à différentes températures. Les valeurs (E_g) varient avec la variation de la température : (E_g) = 3.23, 3.20, 3.18, 3.15, et 3.10 eV pour des températures de dépôt de 400, 425, 450, 475 et 500 °C, respectivement. La diminution observée dans les bandes interdites peut être due à la cristallisation et à la densification des films [54]. Ce comportement semi-conducteur des couches minces de TiO_2 a prouvé son appropriation dans plusieurs applications basées sur semi-conducteurs, parmi lesquels les capteurs de gaz à semi-conducteurs d'oxyde métallique [55].

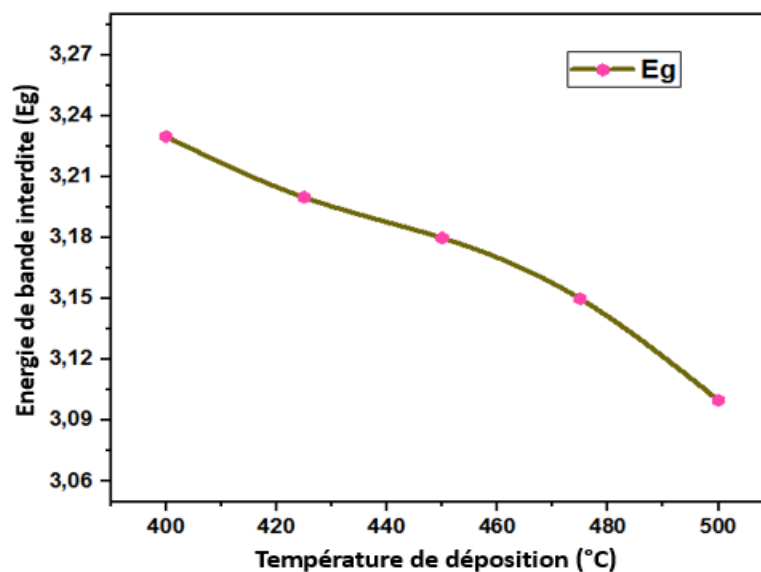


Figure 4.42 : Energie de la bande interdite de couches minces de TiO_2 déposées à différentes températures

4.4.8. Caractérisation électrique sous gaz polluant

D'après les études de l'effet du temps de pulvérisation et de la température de dépôt sur différentes propriétés des couches minces de TiO_2 , il semble que la couche mince préparée à 500°C et pendant 25 minutes est la meilleure parce qu'elle a de bonnes propriétés structurales, morphologiques et semi-conductrices.

Les propriétés obtenues montrent que notre couche mince TiO_2 peut être utilisée dans les applications de capteurs de gaz. Dans cet objectif, nous avons étudié les performances de la détection de gaz NO_2 sur les couches minces d'anatase de TiO_2 .

Les capteurs de gaz sont nombreux et classés selon leurs principes de fonctionnement. Il existe différents types de capteurs de gaz cités auparavant. Le mécanisme de détection des gaz utilisé dans cette étude est basé sur le principe de la réaction chimio-résistivité : le changement de la résistance électrique du matériau avec le changement de l'environnement exposé au gaz. Dans ce type de capteurs, les molécules de gaz réagissent avec l'oxyde métallique comme un accepteur d'électrons pour les semi-conducteurs de type n [41]. Nous avons donc caractérisé nos couches minces de TiO_2 sous 10 ppm de NO_2 .

La figure 4.43 montre la réponse de TiO_2 aux 10 ppm du gaz NO_2 . On remarque sur cette figure que la réponse de TiO_2 au NO_2 augmente et diminue systématiquement lorsque le

gaz NO₂ passe respectivement de ON à OFF. Ces variations ont prouvé que le NO₂ a une interaction avec le semi-conducteur de type n, en provoquant l'extraction des électrons de la bande de conduction, diminuant la concentration du porteur d'électrons et conduisant à une augmentation de la résistance [42]. Nous avons également remarqué une bonne reproductibilité de la réponse ($R_{NO_2}/R_{Air} \sim 4.79$), qui démontre une bonne récupération de l'élément sensible sous l'air et la possibilité de détecter le NO₂ plusieurs fois. Cette sensibilité notable est due à l'amélioration des propriétés morphologiques (surface granuleuse) conduisant à améliorer la réaction entre le gaz et la surface.

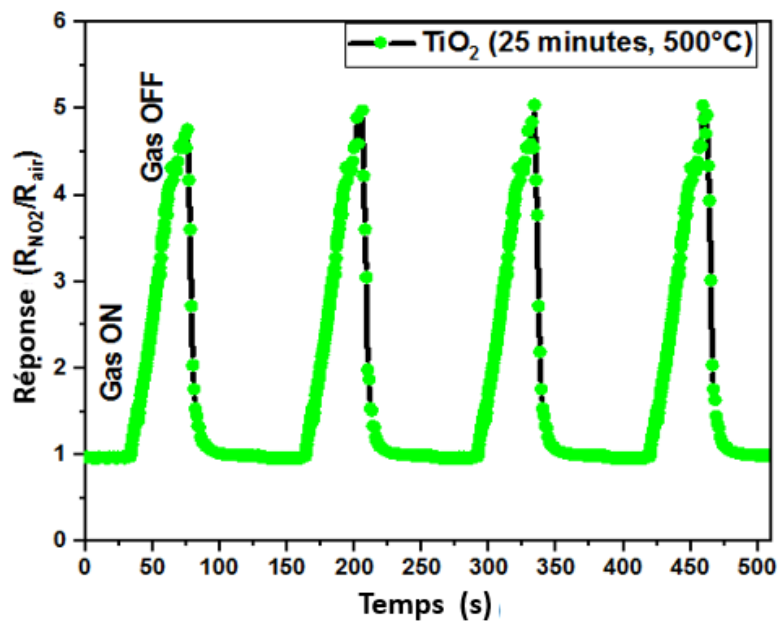


Figure 4.43 : Réponse du capteur de gaz à base de TiO₂ sous 10 ppm de NO₂ fonctionnant la température ambiante

La figure 4.44 définit le temps de réponse et le temps de recouvrement du matériau de détection TiO₂ mesuré aux températures de la chambre après exposition au gaz cible (NO₂). Généralement, le temps de réponse est défini comme le temps nécessaire pour qu'un capteur atteigne une réponse stable. Les temps de réponse et de recouvrement sont estimés à environ 50 et 32 secondes (le temps de recouvrement étant défini comme le temps nécessaire pour qu'un capteur revienne à sa valeur de référence après l'enlèvement du gaz cible). Ces résultats sont en bon accord avec la littérature [56].

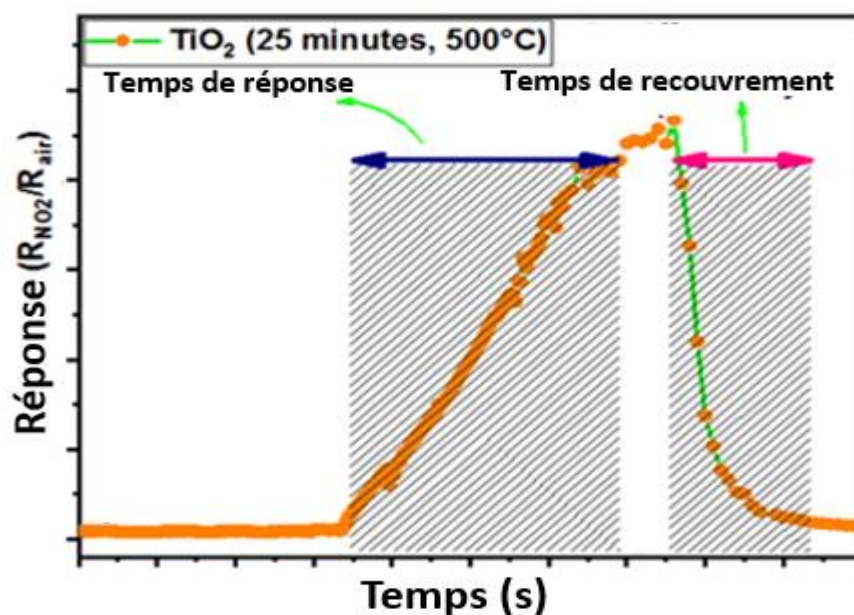


Figure 4.44 : Les temps de réponse et de recouvrement de la nanostructure TiO_2 à 10ppm de NO_2

Conclusion

Dans cette étude, les couches minces de TiO_2 ont été bien élaborées et déposées par Spray pyrolysis sur des substrats du verre. Nous avons étudié les effets du temps de pulvérisation et de la température de dépôt sur nombreuses propriétés de ces couches minces de TiO_2 .

Les échantillons obtenus ont une seule phase anatase avec une forte orientation préférentielle le long du plan (101). La taille des cristallites est comprise entre 8.58 et 29.23 nm. La spectroscopie Raman a confirmé l'existence de la phase pure d'anatase du TiO_2 avec des forts pics à 143, 396, 518 et 637 cm^{-1} . Les images MEB ont montré des couches minces de TiO_2 homogènes, granulaires et denses. La bande interdite estimée était comprise entre 3.10 et 3.30 eV. La couche mince de TiO_2 préparée à 500°C et pendant 25 min a les meilleures propriétés : structurelles, morphologiques et optiques. Ces résultats obtenus par la technique de spray pyrolysis compétent avec ceux publiés dans la littérature par l'utilisation d'autres techniques chères et sophistiquées telles que la pulvérisation magnétron RF ou DC. La couche mince TiO_2 préparée à 500°C et pendant 25 min a montré une réponse élevée vis-à-vis du gaz NO_2 à la température ambiante avec une réponse et un temps de recouvrement rapides. Ces propriétés de qualité font de nos couches minces de TiO_2 de bons candidats pour les capteurs de gaz de NO_2 .

4.5. Optimisation par la méthode de Taguchi pour l'élaboration du composé TiO₂

Introduction

Dans cette partie, nous avons cherché à optimiser nos expériences d'élaboration des couches du TiO₂ pour obtenir les informations les plus crédibles possibles en un minimum d'essais, en utilisant la méthodologie de Taguchi.

Plusieurs livres sur les plans d'expériences indiquent que cette méthodologie a connu beaucoup de succès et a démontré sa performance dans le domaine industriel et de la recherche scientifique. De nos jours, plusieurs groupes de recherche utilisent cette méthodologie pour analyser et déterminer les facteurs importants qui influencent significativement la qualité d'un produit en minimisant le temps de réalisation et le coût lors d'une étude. Dans notre étude nous avons mis en évidence l'effet des différents facteurs sur la qualité des couches de TiO₂ telles que la température de déposition, la concentration de [Ti⁴⁺] et le temps de pulvérisation. Dans cette partie, nous définissons les objectifs spécifiques à atteindre avec cette méthode :

- Optimiser les conditions expérimentales de la synthèse du TiO₂ par la technique Spray pyrolysis.
- Analyser les propriétés électriques des couches minces pour déterminer la résistance optimale sous température.

4.5.1. Conception de l'expérience du Taguchi

Afin d'identifier les meilleures conditions de déposition, on aura besoin d'un ensemble d'échantillons basés sur la variation des plusieurs paramètres de déposition (facteurs) et leurs niveaux. Ces expériences, nous offrirons un gain du temps, d'énergie et de produits, pour une étude expérimentale de plusieurs facteurs significatifs. En outre, elles permettent de faire la distinction entre tous les facteurs choisis et de spécifier lesquels ont plus d'influence. L'idée générale de cette méthodologie est de maximiser le rapport signal sur bruit basé sur l'optimisation de la conductivité de la couche, en utilisant l'approche de Taguchi via le réseau orthogonal L₉ (3³) comprenant trois facteurs et trois niveaux (soient neuf expériences). Le choix de la conductivité comme paramètre critique de l'optimisation, est dû au principe de détection des capteurs de gaz à base d'oxyde métallique : adsorption du gaz cible se manifestant par une variation de la conductivité de la couche sensible sous une température bien définie [57]. La

conductivité est un paramètre curial dans les semi-conducteurs surtout dans les semiconducteurs appliqués en capteur de gaz (plus la conductivité est élevée plus le capteur est performant) [58]. Les mesures électriques de la conductivité sont donc très importantes pour avoir une idée sur le comportement semi-conducteur et leur performance. Le Tableau 4.9 présente les niveaux des facteurs utilisés pour préparer les couches minces TiO₂ par la méthode de Taguchi. Chaque expérience a été répétée deux fois, afin de comparer les valeurs obtenues et de calculer leurs rapport S/B.

Tableau 4.9 : Niveaux et facteurs d'élaboration des couches minces de TiO₂

Symbole	Facteurs (paramètres)	Niveaux		
		Niveau 1	Niveau 2	Niveau 3
A	La concentration du [Ti ⁴⁺] (mol/l)	0.2	0.3	0.4
B	La température de déposition (°C)	400	450	500
C	Le temps de pulvérisation (min)	5	10	15

L'analyse du rapport S/B considère la mesure de la performance caractéristique par le "plus élevé est mieux" (Higher is better). Dans ce travail, comme noté dans le chapitre 3, le rapport S/B est basé sur la valeur de la conductivité : « la plus élevée est la meilleure ».

Le tableau 4.10 regroupe les facteurs et leurs niveaux afin de générer neuf différentes expériences à réaliser (T1 à T9). L'utilisation du logiciel Minitab version 17.1.0 a permis d'optimiser les conditions de l'expérience pour la mise en place des variables de contrôle et de faciliter l'analyse des résultats. Il est à noter que dans ce travail, nous n'avons pas pris en compte les interactions entre les facteurs étudiés, en raison de leurs interactions négligeables, sauf celles qui se produisent entre deux facteurs parfaitement identifiés.

Tableau 4.10 : Combinaison des facteurs et de leurs niveaux générés par la méthode de Taguchi

Test	A	B	C
T1	A1	B1	C1
T2	A1	B1	C2
T3	A1	B1	C3
T4	A2	B2	C2
T5	A2	B2	C3
T6	A2	B2	C1
T7	A3	B3	C3
T8	A3	B3	C1
T9	A3	B3	C2

a. Caractérisation par spectroscopie Raman

Les courbes de la figure 4.45 montrent la variation de l'intensité Raman du TiO₂ en fonction du décalage Raman (cm⁻¹) pour chacune des neuf expériences de Taguchi. La mesure par la spectroscopie Raman a été effectuée entre 100 et 1000 cm⁻¹. L'analyse Raman montre le mode de vibration du TiO₂ anatase dans la plupart des semi-conducteurs TiO₂ élaboré à partir des expériences de Taguchi L9, ce qui confirme que le TiO₂ a été formé dans la majorité des échantillons L9. En général, les modes vibrationnels caractéristiques de la structure tétragonale du TiO₂ anatase sont placés sur les bandes Raman 143, 391, 512, et 633 cm⁻¹ [4, 5].

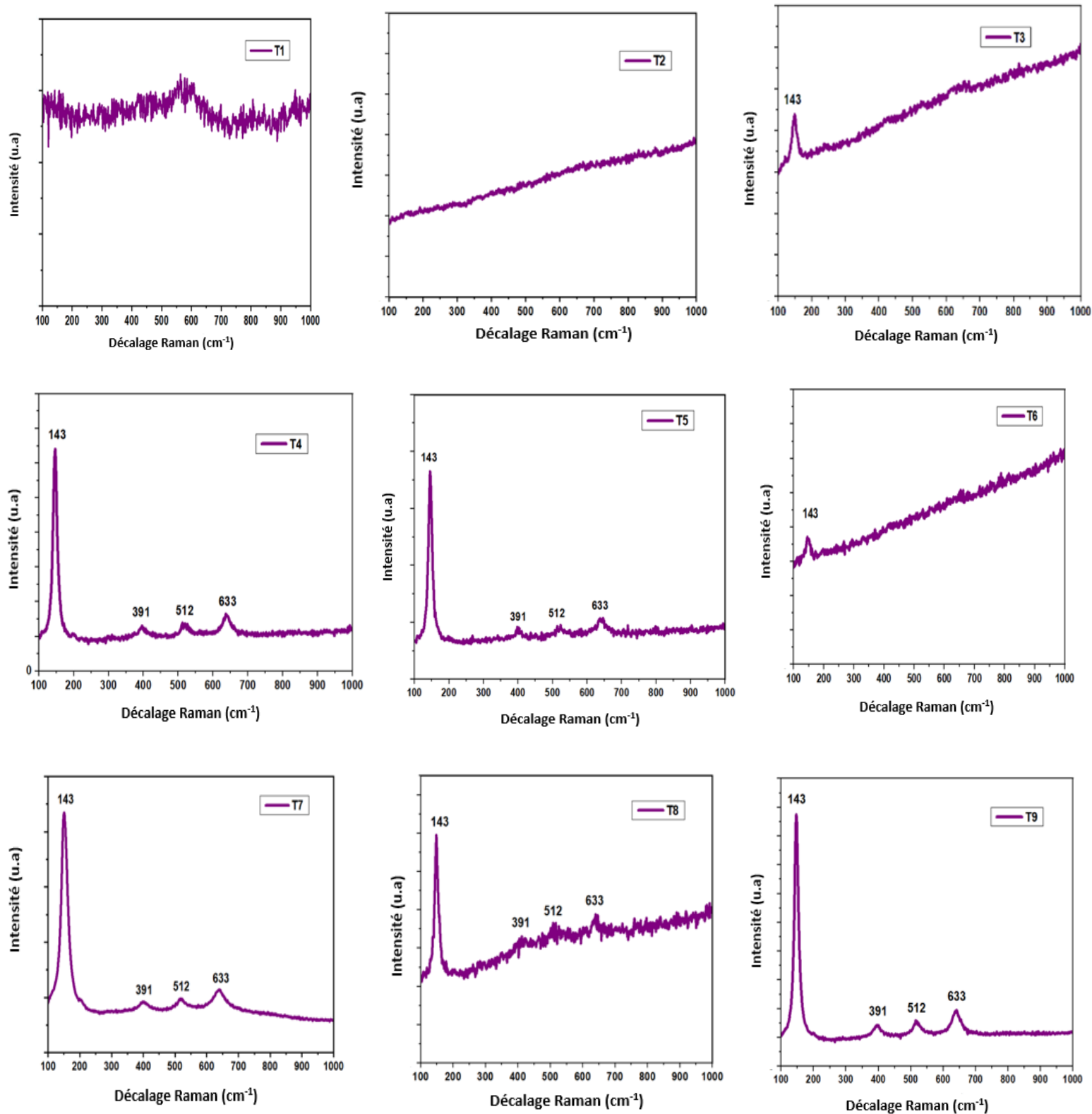


Figure 4.45 : Spectres Raman des couches minces TiO₂ suivant le réseau orthogonal L9 d'expériences de Taguchi (de T1 à T9)

b. Caractérisation électrique sous température

Pour les mesures électriques sous température, nous avons placé les couches minces de TiO_2 dans un tube en quartz logé au milieu d'un four (Heraeus, type ROK 3130, Thompson). Afin de contrôler la température du four, nous avons utilisé un thermocouple de type k (nickel-chrome/nickel-aluminium) et un régulateur de température (Jumo d 16.1). Nous avons effectué des mesures de résistance à l'aide de la méthode de deux points à travers des fils conducteurs reliés à un électromètre (Keithly 6514). L'équipement utilisé est illustré à la Figure 4.46.

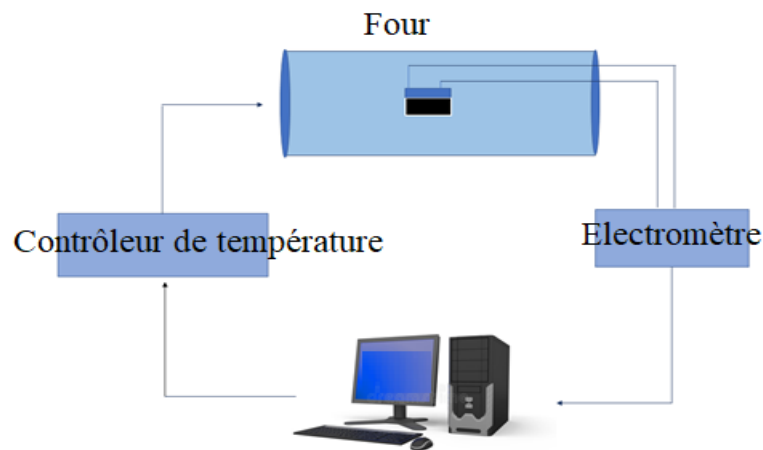


Figure 4.46 : Équipement pour la mesure de la résistance sous température contrôlée

La figure 4.47 montre le tracé de la résistance électrique des échantillons préparés par les expériences de la table L9 de Taguchi en fonction de la température de fonctionnement. Les courbes correspondant aux expériences T1 et T2 sont illustrées à part (Figure 4.47-a) en raison de leur résistance relativement grande. En élevant la température de fonctionnement, on peut observer que la résistance diminue jusqu'à $275^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ puis augmente. Ce comportement indique que $275^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ est la température de fonctionnement optimale du composé TiO_2 , qui est très proche à celle rapportée dans la littérature concernant le TiO_2 utilisé comme une couche sensible dans les capteurs de gaz [58]. Dans tous les échantillons, on remarque la diminution de la résistance électrique avec l'augmentation de la température ce qui montre le comportement des semi-conducteurs conformant l'équation de résistance électrique pour les semi-conducteurs de type n (équation 3.17 le chapitre 3). Comme mentionné précédemment, les paramètres électriques tels que la résistivité et la conductivité, sont calculées à partir des équations 3.17 et 3.18 respectivement du chapitre 3.

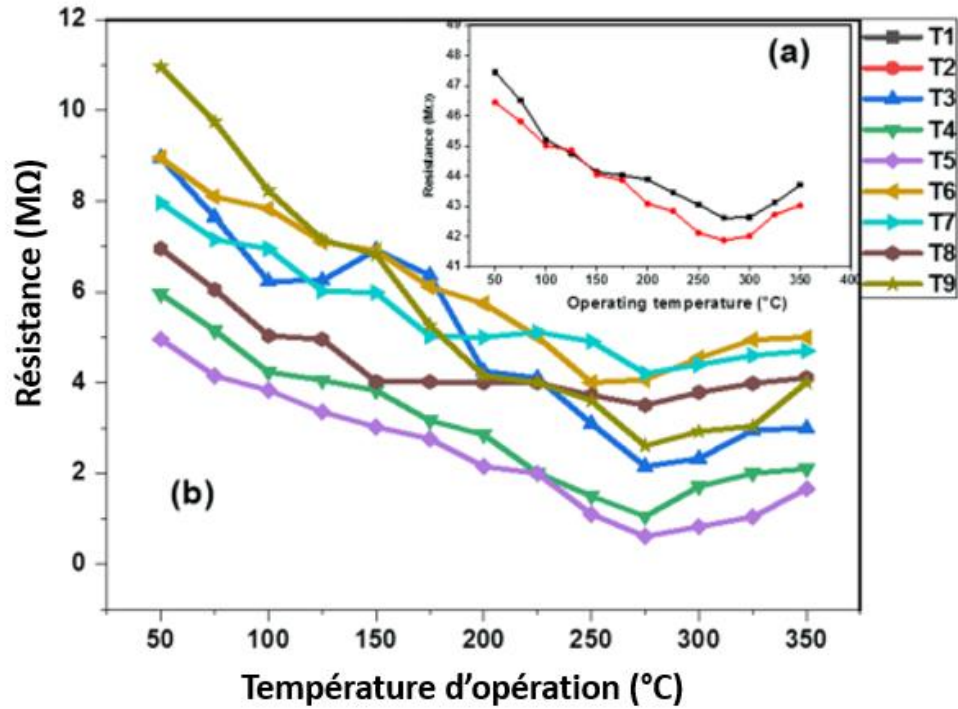


Figure 4.47 : Variation de la résistance en fonction de la température de fonctionnement des couches minces TiO_2 anatase élaborées suivant le réseau orthogonal L_9 d'expériences de Taguchi (a) de T1 à T2, (b) de T3 à T9

La figure 4.48 montre la diminution de la résistivité du TiO_2 avec l'augmentation de la température. Généralement, dans les semi-conducteurs à base d'oxyde métallique intrinsèques, on s'attend à ce que la résistivité soit très élevée, en effet la bande de valence (VB) est occupée et il n'y a pas de charges libre (électrons) pour créer du courant. Cependant, la création de paires électron-trou peut transporter du courant à travers l'excitation thermique des électrons vers la bande de conduction (CB). Comme on peut le prévoir, la création de paires électron-trou par excitation thermique augmente avec l'augmentation de la température ; ce comportement conduit donc à une diminution de la résistivité avec la température [59].

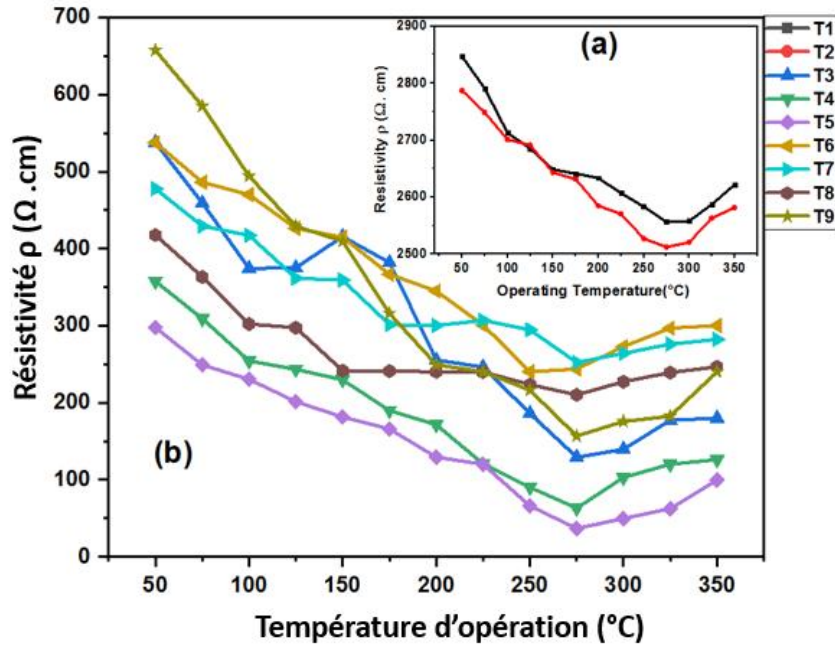


Figure 4.48 : Variation de la résistivité en fonction de la température de fonctionnement des couches minces TiO_2 anatase élaborées suivant le réseau orthogonal L9 d'expériences de Taguchi (a) de T1 à T2 et (b) de T3 à T9

La figure 4.49 montre que la conductivité du semi-conducteur TiO_2 augmente avec la température. L'excitation thermique conduit un électron casse la liaison de la bande de valence (VB) vers la bande de conduction (CB) lorsque la température augmente [60]. La valeur de la conductivité d'un semi-conducteur nous offre une approximation du degré auquel un semi-conducteur peut supporter le courant qui le traverse. Logiquement, la conductivité dépend de la densité électronique disponible dans la bande de conduction (CB), sauf pour le type N [61]. L'augmentation élevée de la conductivité confirme le déplacement élevé des charges, surtout sur l'échantillon préparé avec le test T5 qui a la plus haute conductivité [62].

La notion de conductivité est très utile dans plusieurs applications d'ingénierie, y compris les capteurs de gaz [63, 64]. Dans la littérature, ce comportement est normal dans les semi-conducteurs, car dans certaines plages de température, la conductivité augmente lorsque la température augmente, en raison des propriétés intrinsèques (naturelles) des semi-conducteurs [65]. A basse température, les porteurs de charge sont gelés et la résistivité est extrêmement élevée (faible conductivité), et si la température augmente, la charge ionisée augmente et la résistivité diminue [66]. L'expérience T5 montre la plus grande variation de conductivité des échantillons. Cette observation peut s'expliquer par la meilleure condition de préparation qui influence les propriétés électriques [67, 68], ou probablement que T5 avait une

forte concentration de porteurs de charge qui a rendu la conductivité plus grande que les autres échantillons. A $275^{\circ}\text{C}\pm 5^{\circ}\text{C}$, TiO_2 a un grand saut de conductivité car c'est la température optimale associée. Selon X. Tian et al, Cela pourrait être dû à l'excitation de la majorité des électrons [69]. Pour In_2O_3 , cette température est égale à 325°C [70]. Tous les paramètres électriques des couches minces de TiO_2 mesurés sur divers échantillons sont présentés dans le tableau 4.10. Ces valeurs de la conductivité mesurées à $275^{\circ}\text{C}\pm 5^{\circ}\text{C}$ ont été utilisées pour l'optimisation de Taguchi (Tableau 4.12)

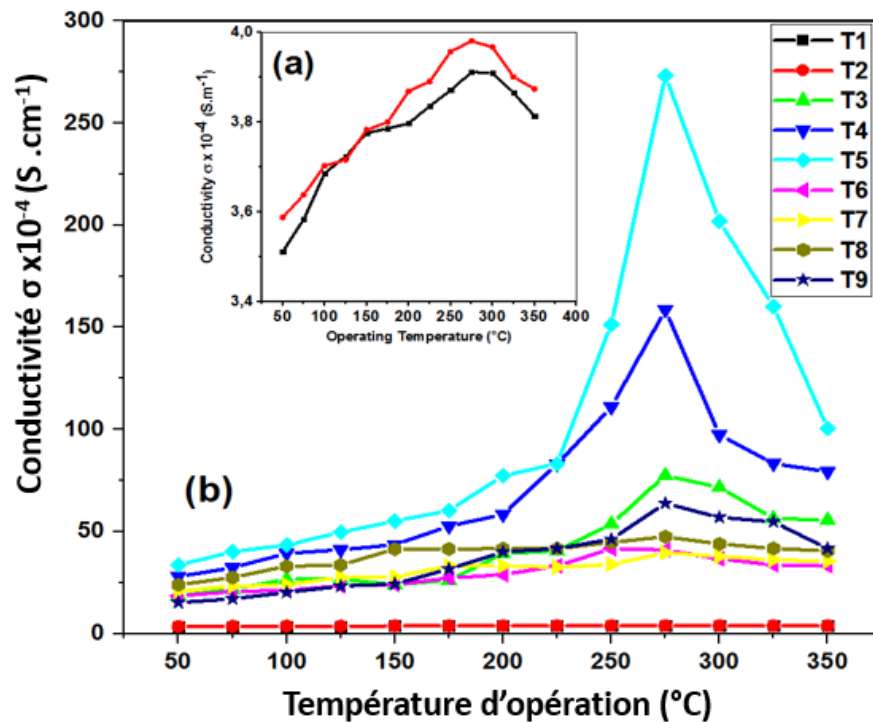


Figure 4.49 : Variation de la conductivité en fonction de la température de fonctionnement des couches minces TiO_2 anatase élaborées suivant le réseau orthogonal L_9 d'expériences de Taguchi (a) de T1 à T2 et (b) de T3 à T9

Le tableau suivant (Tableau 4.11) représente une comparaison de la conductivité et la résistivité des neuf différentes couches minces de TiO_2 fabriquées.

Tableau 4.11 : Paramètres électriques mesurés à 275±5°C du TiO₂ préparé par le réseau orthogonal

L9

Tests	Conductivité $\sigma \times 10^{-2}$ (S. cm ⁻¹)	Résistivité ρ (Ω .cm)
T1	3.911	2556.60
T2	3.980	2512.26
T3	77.480	129.06
T4	158.600	63.06
T5	273.200	36.60
T6	41.000	243.66
T7	39.700	252.06
T8	47.600	210.24
T9	63.900	156.60

Le tableau 4.12 représente le rapport S/B calculé et les valeurs de la conductivité pour chaque couche mince de TiO₂ préparée avec les différents tests de T1 à T9. Les parties suivantes représentent les caractérisations de ces neuf différentes couches minces.

Tableau 4.12 : Valeurs expérimentales de la conductivité mesurée et le rapport S/B correspondant

Tests	Conductivité		Rapport (S/B)
	$\sigma_1 \times 10^{-4}$ (S.cm ⁻¹)	$\sigma_2 \times 10^{-4}$ (S.cm ⁻¹)	
T1	3.911	3.384	11.1725
T2	3.980	3.422	11.2919
T3	77.480	51.910	35.7051
T4	158.600	141.443	43.4804
T5	273.200	207.039	47.3605

T6	41.600	34.920	31.5029
T7	39.700	35.625	31.4801
T8	47.600	40.151	32.7504
T9	63.900	47.461	34.6291

Pour un plan, où chaque facteur possède trois niveaux, l'effet du facteur est égal à la différence en valeur absolue entre la plus grande et la plus petite moyenne du rapport S/B. Le calcul des moyennes de ratio (S/B) de chaque facteur ainsi que leurs influences, sont notés dans le tableau 4.12. Par ailleurs, la représentation graphique de la valeur moyenne des rapports (S/B) de tous les facteurs à tous les niveaux conduit à déterminer graphiquement les facteurs ayant plus d'influences sur les propriétés de couche mince que d'autres. La représentation graphique de la réponse (S/B) de la conductivité électrique du TiO₂ est montrée dans la figure 4.49. La figure 4.50 et le Tableau 4.13, montrent clairement que chacun des trois facteurs présentent des effets différents sur la conductivité. L'effet des facteurs est réparti selon la moyenne des ratios S/B. On peut classer l'intensité des effets des paramètres en fonction de leur rapport S/B. Le classement des paramètres influents montre que la concentration de [Ti⁴⁺] (facteur A) a l'effet le plus important suivi par le temps de pulvérisation (facteur C) et la température de déposition (facteur D).

La condition optimale correspond au niveau des facteurs ayant la plus grande valeur de la moyenne des ratios (S/B). Ainsi, à partir du graphe des effets des facteurs (Figure 4.50), nous avons déterminé les niveaux optimums suivants pour chacun des facteurs :

- La concentration du [Ti⁺] au niveau 2 : A2 (0.3M)
- La température de déposition au niveau 3 : B3 (500°C)
- Le temps de pulvérisation au niveau 3 : C3 (15 min)

La configuration optimale des niveaux des facteurs est donc A2B3C3.

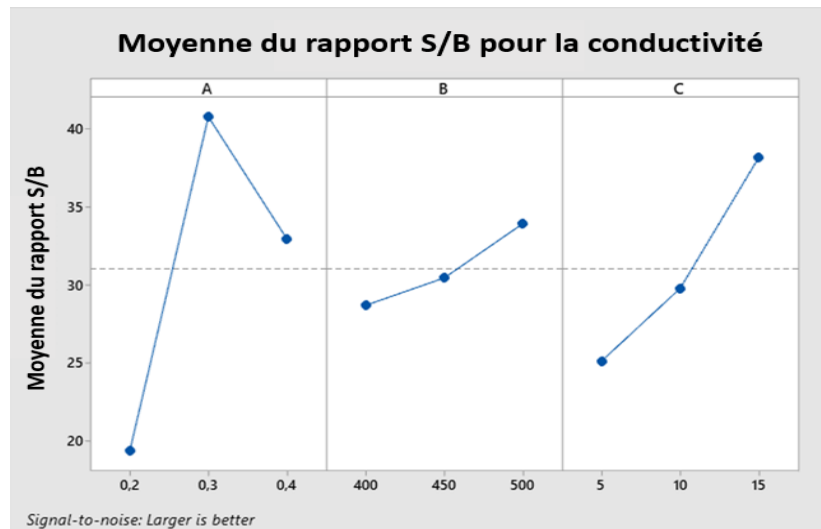


Figure 4.50 : Evolution du rapport S/B en fonction des niveaux et des facteurs

Tableau 4.13 : Moyennes S/B calculées pour la conductivité et les paramètres optimaux d'élaboration

Facteurs	Symbole	Moyennes du rapport S/B			Effet des facteurs	Paramètres optimaux
		Niveau 1	Niveau 2	Niveau 3		
Concentration de [Ti ⁺] (mol/l)	A	19.39	40.78	32.95	21.39	A2
Température de déposition (°C)	B	28.71	30.47	33.95	5.23	B3
Temps de pulvérisation (min)	C	25.14	29.80	38.18	13.04	C3

4.5.2. La validation du modèle de Taguchi

Le test de confirmation consiste à exécuter un ensemble de caractérisations sur la couche mince préparée selon la condition optimale déterminée, afin de comparer sa conductivité avec les échantillons préparés avec d'autres conditions avant l'optimisation, et de valider ou non le modèle de Taguchi. Dans notre étude nous avons élaboré la combinaison optimale de paramètres et nous analysons l'échantillon optimal par nos différentes techniques de caractérisation.

a. Caractérisation par la diffraction de rayon X

La figure 4.51 illustre les pics de diffraction des rayons X d'un semi-conducteur TiO_2 élaboré avec des facteurs optimaux dans la plage 2θ de 10° à 80° . La couche a une structure polycristalline avec des plans (101), (004), (112), (105) et (211) situés respectivement à $25,32^\circ$, $37,88^\circ$, $38,5^\circ$, $54,01^\circ$ et $55,1^\circ$. La couche présente une direction privilégiée selon le plan (101). Selon la carte JCPDS : 00-004-0477, tous les pics de la figure 4.51 prouvent la formation d'une seule phase anatase de TiO_2 avec une structure tétragonale sans aucune autre phase (TiO_2 pur). Notre film de TiO_2 préparé par la condition optimale est supérieur à ceux rapportés en utilisant la pulvérisation magnétron RF (modèles VAS) nécessitant 3h de recuit [71] et à d'autres utilisant une pulvérisation magnétron coûteuse nécessitant une pression de vide de $1,33 \times 10^{-5}$ kPa [72]. La taille des cristallites (D) des couches minces de TiO_2 a été approximée à partir de la relation de Debye-Scherrer ; la microdéformation et la densité de dislocation ont été calculées et regroupées dans le tableau 4.14.

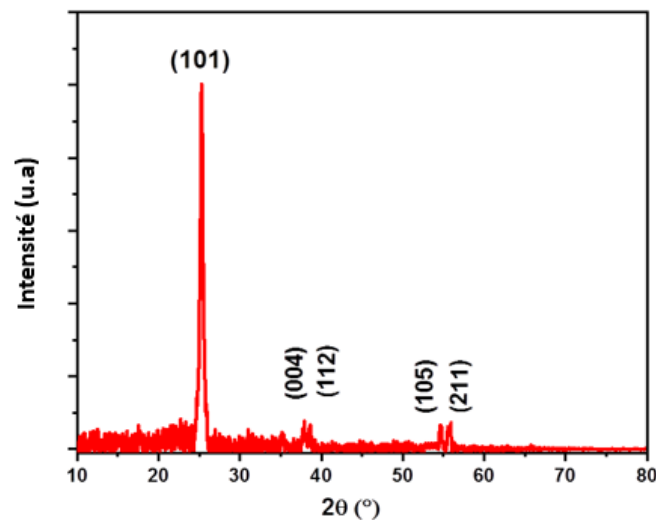


Figure 4.51 : Diffraction des rayons X de la couche mince de TiO_2 élaborée par les conditions optimales

Notre couche mince de TiO_2 formée par la condition optimale, montre de très bonne qualité structurale telles que : une taille de cristallite égale à 21.43 nm, une densité de dislocation égale à $2.17 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-2}$ et une microdéformation égale à 7.7×10^{-3} . Tous les paramètres microstructuraux de l'échantillon préparé par la combinaison $\text{A}_2\text{B}_3\text{C}_3$ sont présentés dans le tableau 4.14.

Tableau 4.14 : Paramètres microstructuraux du TiO₂ préparé par la combinaison optimale

Echantillon	Taille des cristallites size (nm)	Densité de dislocation (nm ⁻²)	Microdéformation (%)
A2B3C3	21.43	2.17 x 10 ⁻³	7.7 x 10 ⁻³

b. Caractérisation par la spectroscopie Raman

La figure 4.52 représente le spectre Raman de couche mince de TiO₂ préparée par les conditions optimales en fonction de fréquences Raman comprises entre 100 et 1000 cm⁻¹. Les résultats Raman confirment ceux obtenus par XRD. Ce comportement prouve la formation d'un film mince de TiO₂ avec une bonne cristallinité et l'apparition de modes de vibration d'anatase à 143, 391, 512 et 633 cm⁻¹, qui confirment la pureté du film mince de TiO₂ préparé par les conditions (A2B3C3). Les résultats actuels sont conformes à ceux rapportés dans la littérature [4, 5]. Les résultats obtenus par notre optimisation montrent des pics Raman plus clairs que d'autres obtenus par une évaporation par faisceau électronique très coûteuse et sophistiquée nécessitant une chambre à vide à 3.99×10^{-7} kPa et un recuit thermique à 500°C pendant 4h [73].

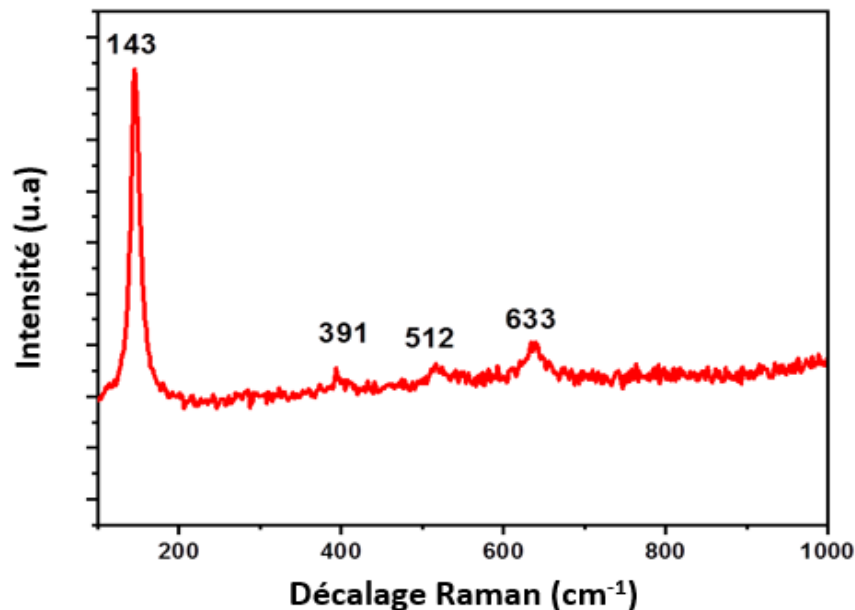
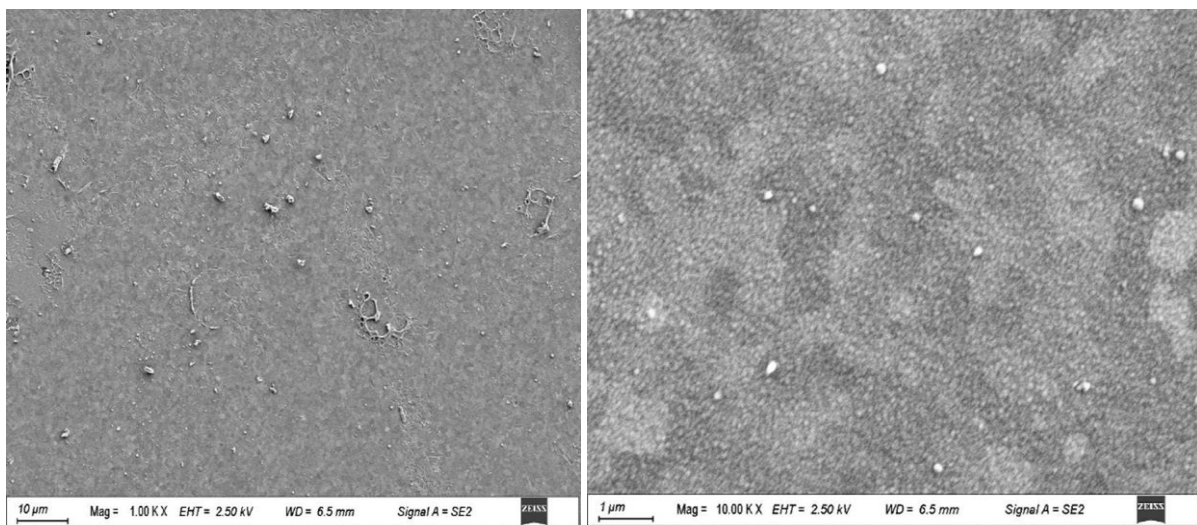


Figure 4.52 : Spectre Raman de la couche mince de TiO₂ élaborée par les conditions optimales

c. Caractérisation par la microscopie électronique à balayage (MEB)

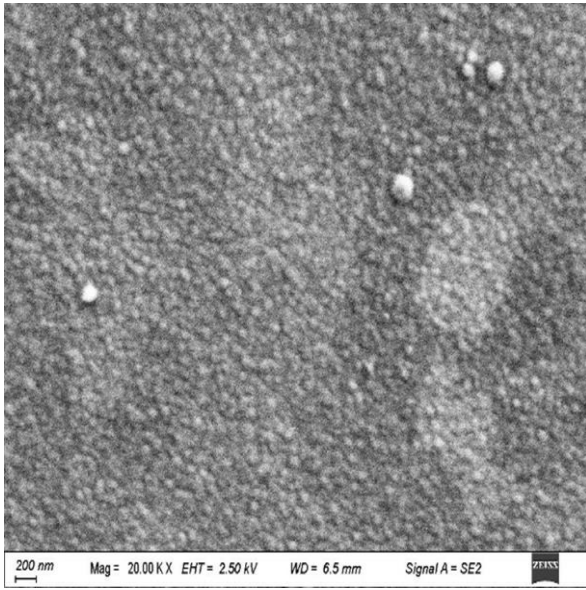
La figure 4.53 illustre l'image MEB du semi-conducteur TiO_2 élaboré via la combinaison optimale déposée sur un substrat de verre. Les images MEB de TiO_2 mesurées aux différents grossissements, (a) 1,00, (b) 10,00 et (c) 20,00 kX, montrent que les films minces de TiO_2 ont une bonne morphologie et sont denses et continus sans fissure, ce qui confirme la qualité de la cristallisation du TiO_2 . La figure 4.53-d montre l'image transversale du MEB d'une couche mince de TiO_2 déposée par la condition optimale. La section transversale de la couche mince indique la bonne adhérence de TiO_2 sur les substrats de verre et montre une qualité compacte de la couche. L'épaisseur du film a été estimée à environ ~ 565.5 nm. Cette épaisseur convient aux couches minces TiO_2 ; certains auteurs qui ont préparé le matériau sensible TiO_2 ont trouvé une épaisseur de TiO_2 dans l'intervalle de 500-1000 nm.

La figure 4.54-a montre que les grains varient entre 20 et 140 nm et que les diamètres principaux sont inférieurs à 66.76 nm. La figure 4.54-b a été obtenue à partir d'une image MEB et montre la morphologie de surface d'un film mince de TiO_2 préparé par la combinaison optimale. Cette figure confirme que la surface de TiO_2 est très rugueuse, et selon Jian et al, la rugosité de surface est un paramètre très crucial dans le domaine des capteurs de gaz (plus la couche mince est rigoureuse plus le capteur est performant) [53]. Par conséquent, le film TiO_2 élaboré par la condition optimale est approprié pour une application dans les futurs capteurs de gaz.

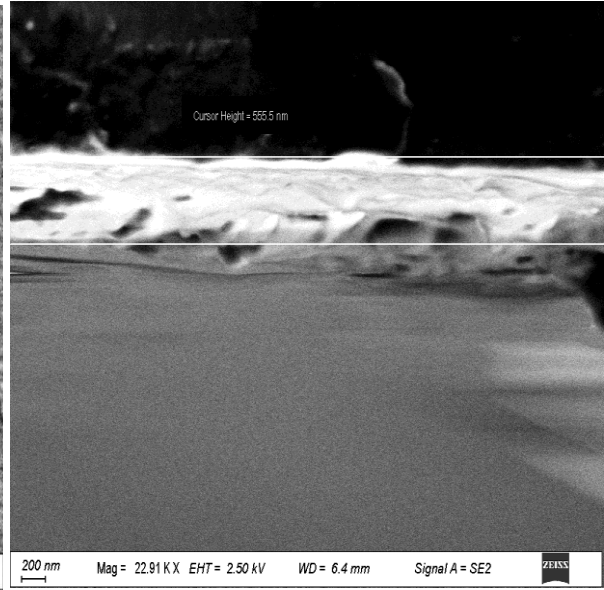


(a)

(b)

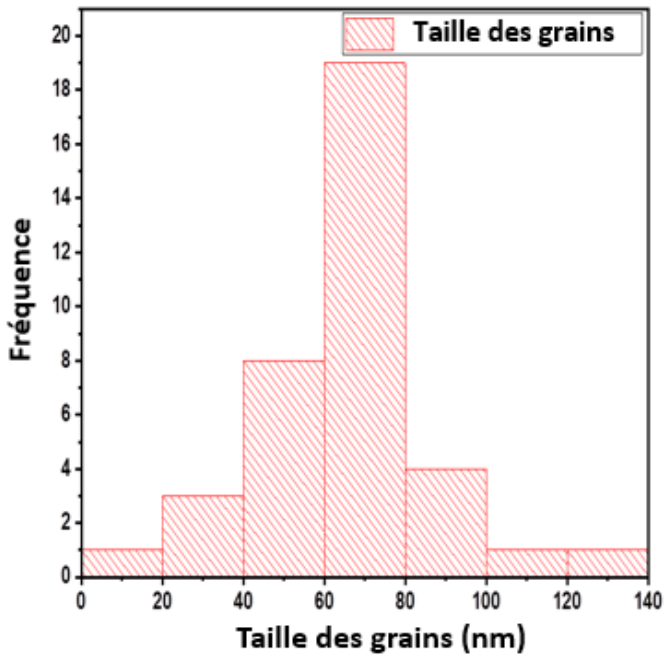


(c)

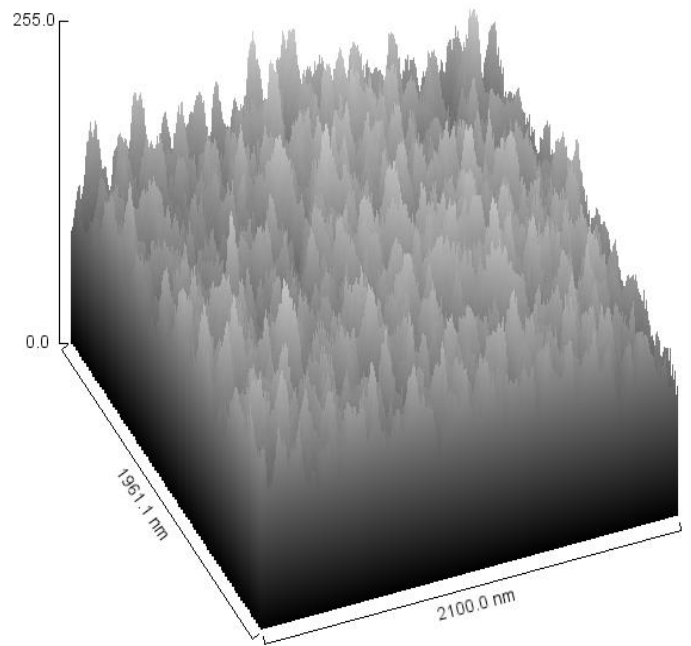


(d)

Figure 4.53 : Images MEB de la couche mince du TiO_2 élaborée par les conditions optimales
(a,b et c) : Verticales et (d) : Transversale



(a)



(b)

Figure 4.54 : Propriétés de la couche mince de TiO_2 préparée par les conditions optimales
(a) Distribution de la taille des grains, (b) Représentation surfacique en 3D

d. Caractérisation par spectrophotomètre UV-Visible

La figure 4.55 illustre la transmittance de la couche mince de TiO_2 préparée par des paramètres optimaux qui montre la longueur d'onde entre 290 et 900 nm. La courbe de transmission montre la meilleure transparence du film supérieure à 80% dans le domaine visible. Dans la région ultraviolette, la couche mince de TiO_2 a une transparence de près de ~0% pour la longueur d'onde de ~314 nm [74]. Cela peut être dû à la haute création de paires électron-trou [75]. Ces valeurs de transmittance sont proches à celles rapportées dans la littérature pour les couches minces de TiO_2 élaborées par la méthode de pulvérisation magnétron [76].

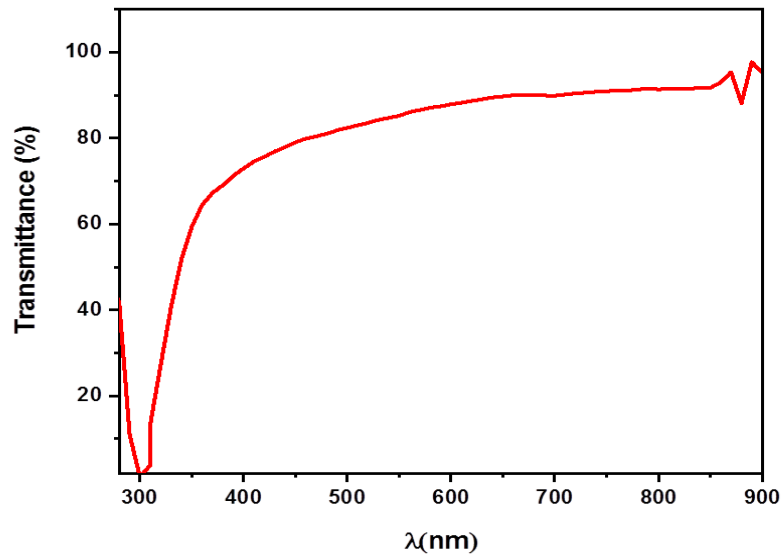


Figure 4.55: Transmittance de la couche mince du TiO_2 élaborée par les conditions optimales

La bande interdite indirecte (E_g) a été estimée par la formule de Tauc et extrapolée à partir de la région linéaire de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ versus $h\nu$ (figure 4.56). La bande interdite est de 3.33 eV pour le semi-conducteur TiO_2 déposé par la condition optimale. La valeur calculée prouve les propriétés semi-conductrices de TiO_2 , ce qui montre la possibilité d'être comme une couche sensible d'un capteur de gaz à base de semi-conducteur. Cette valeur est similaire à la valeur optimale des couches minces de TiO_2 [77, 78].

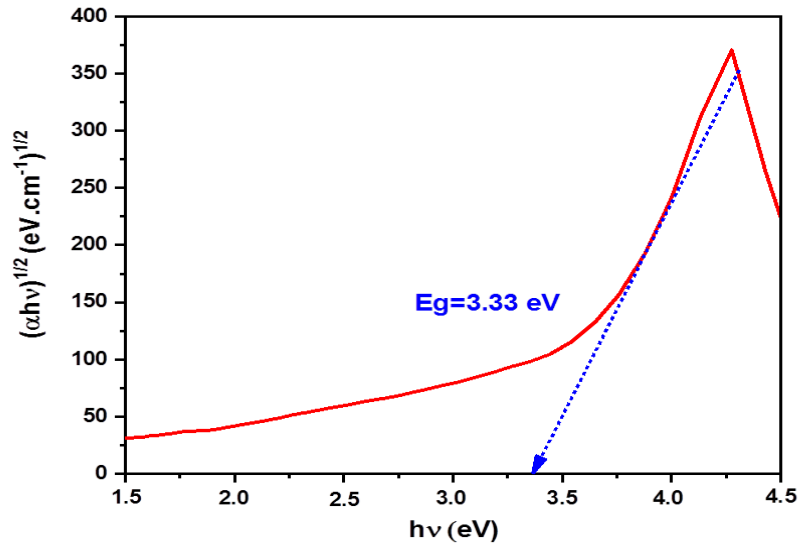


Figure 4.56 : Estimation de la bande interdite par la méthode d'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ par rapport à $h\nu$ pour la couche mince du TiO_2 élaborée par les conditions optimales

La figure 4.57 montre la représentation graphique de la porosité en fonction de la longueur d'onde pour la couche optimale de TiO_2 . Sur cette figure on remarque que la couche de TiO_2 a une haute porosité (supérieure à 90%). Selon Han et al., le capteur de gaz à haute porosité a une bonne réponse et un temps de réponse court [79]. Ce comportement a confirmé qu'un film mince de TiO_2 préparé dans des conditions optimales est approprié pour une couche sensible dans une application de capteur de gaz.

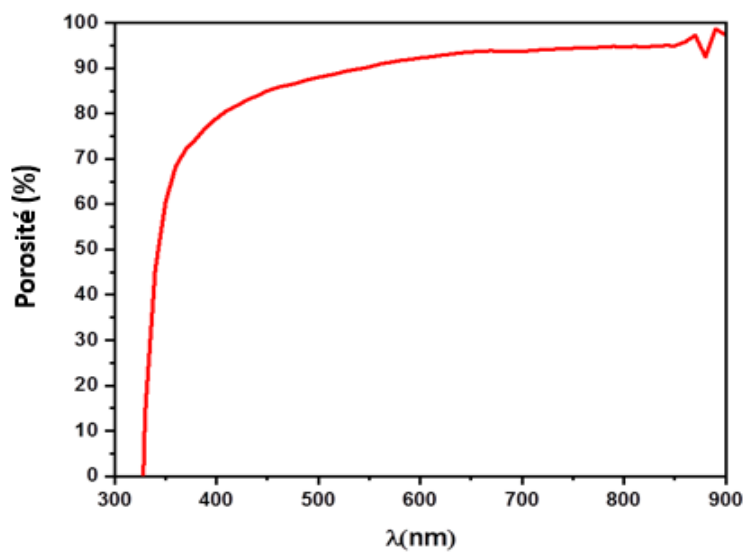


Figure 4.57 : Porosité de la couche mince de TiO_2 élaborée par les conditions optimales

e. Caractérisation électrique sous température

Afin d'étudier le comportement électrique de la couche mince de TiO₂ préparée par combinaison optimale, la méthode de deux points à 275 ± 5°C a été utilisée. Le tableau 4.15 indique les paramètres électriques, résistance, résistivité et conductivité. Nous remarquons que l'échantillon préparé par la condition optimale A2B3C3 a des bonnes propriétés électriques (une haute conductivité) par rapport aux autres couches de TiO₂ préparés avant l'optimisation (Tableau 4.12).

Ces résultats indiquent la validité de l'optimisation de Taguchi pour avoir amélioré la qualité de TiO₂. Ces valeurs obtenues ont montré l'appropriation de TiO₂ en tant que couche sensible dans les dispositifs de la détection des polluants gazeux.

Tableau 4.15. Paramètres électriques du TiO₂ préparé par la combinaison optimale

Echantillon	Résistance R x 10 ⁶ (Ω)	Résistivité ρ (Ω.cm)	Conductivité σ x 10 ⁻⁴ (S.cm ⁻¹)
A2B3C3	0.59	35.44	280.06

f. Caractérisation électrique sous gaz

Dans cette partie de l'étude nous avons essayé de faire la quantification du formaldéhyde (CH₂O), mais malheureusement comme nous avons cité auparavant l'utilisation de ce type de gaz a été interdite en raison de sa grande toxicité. Nous avons donc utilisé l'oxyde d'azote (NO₂) comme un gaz cible pour la quantification. Les mesures électriques sous gaz ont été faites en respectant (Tableau 4.16) le protocole suivant répété quatre fois :

Tableau 4.16 : Protocole de détection du gaz polluant

Gaz	Concentration (ppm)	Flux de gaz (SCCM)
AIR	Ambiante	200
NO ₂	10	200

La figure 4.58 représente la courbe de réponse dynamique de capteur à 10 ppm de NO₂. Comme on peut le voir, la résistance mesurée augmente lors de l'exposition au gaz cible, ce qui

est la réponse typique du semi-conducteur de type n lorsqu'il détecte un gaz oxydant. Le capteur présente une bonne cinétique de réponse. La résistance diminue lors de l'exposition à l'air (lors de l'élimination du NO₂) et revient relativement à la valeur initiale. Les réponses à NO₂ du capteur de gaz fabriqué à base de TiO₂ varient environ 6.11 à 6.19 à température de la chambre (ou la température ambiante (TA)). Cette amélioration de la sensibilité par rapport au TiO₂ préparé classiquement (TiO₂ déposé 500°C pendant 25 min) est due à l'amélioration des propriétés du film préparé par la condition optimale qui conduit à améliorer la réaction entre le gaz et la surface. Cela peut certifier le succès de la méthode d'optimisation utilisée (la méthode de Taguchi).

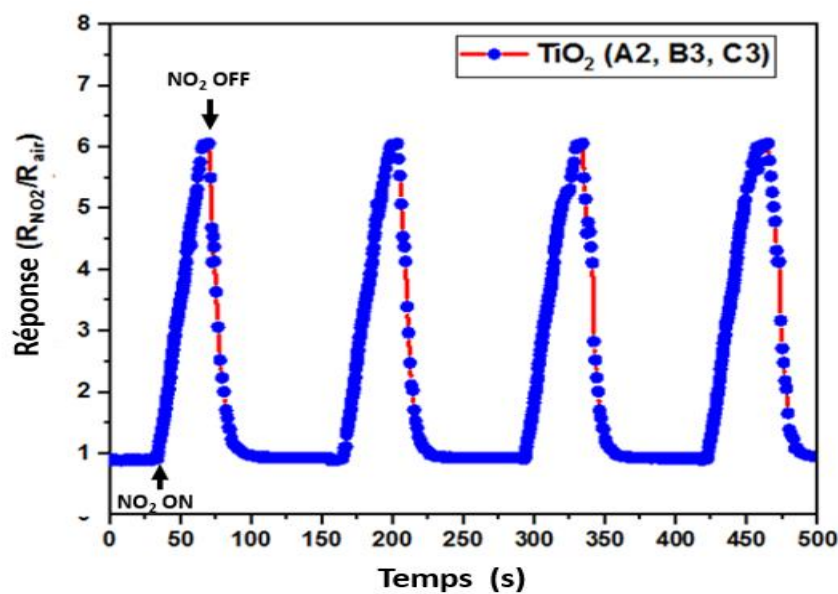


Figure 4.58 : Réponse du capteur de gaz à base de TiO₂ (préparé par les conditions optimales A2B3C3) sous 10 ppm de NO₂ fonctionnant à la température ambiante

A partir des résultats de capteur (Figure 4.58 et Tableau 4.16), on remarque que le capteur de NO₂ à base des couches minces de TiO₂ a une grande capacité, reproductibilité et stabilité vis-à-vis du NO₂. Les temps de réponse et de recouvrement sont estimés à environ 48s et 35s pour une exposition au 10 ppm de gaz NO₂. En addition, notre capteur fabriqué par le spray pyrolysis a montré les meilleures propriétés de détection par rapport à d'autres œuvres utilisant TiO₂ nano-fils [80] ou nanotubes [81] pour détecter une concentration relativement élevée de NO₂ (100ppm) ou des matériaux coûteux tel que Vanadium [83]. Le tableau 4.17 montre une comparaison entre les propriétés de capteur de gaz obtenues dans ce travail et d'autre de la littérature.

Tableau 4.17 : Comparaison des performances de capteur de gaz sous NO₂

Matériau	Technique	NO ₂ (ppm)	Réponse (R _{NO2} /R _{Air})	Température (°C)	Temps de réponse (s)	Temps de recouvrement (s)	Référence
TiO ₂	Spray pyrolysis	10	~4.79	TA	50	32	25 min, 500°C
TiO ₂	Spray pyrolysis	10	~6.15	TA	48	35	Optimale (A2B3C3)
TiO ₂	Hydrothermale	10	2.45	TA	-	-	[80]
TiO ₂	Hydrothermale	100	3.10	TA	-	-	[80]
TiO ₂	Oxydation anodique	100	3.07	400	3000	2400	[81]
CuO	Evaporation thermique	100	1.76	200	30	600	[82]
V ₂ O ₅	Spray pyrolysis	100	1.24	200	13	140	[83]

Conclusion

Dans ce chapitre, les couches minces de TiO₂ ont été élaborées par la technique du spray pyrolysis et déposées sur des substrats de verre ordinaires (borosilicate).

Afin d'obtenir des couches minces avec de bonnes propriétés électrique, nous avons utilisé la méthodologie Taguchi afin de déterminer la configuration optimale pour la synthèse du TiO₂. La table orthogonale L₉ (3³) de Taguchi a été utilisée pour optimiser le protocole expérimental, ainsi que les paramètres d'élaboration des couches minces par la technique Spray pyrolysis. Les résultats ont montré que cette méthodologie permet de simplifier significativement le choix des paramètres multiples et peut diminuer le coût et la durée des expériences. L'analyse statistique par le rapport S/B a été adoptée pour sélectionner les facteurs appropriés, en fonction de la conductivité des couches minces de TiO₂. Ceci a permis d'obtenir que la combinaison appropriée des niveaux de facteurs à la conductivité optimale pour la couche mince de TiO₂ est A₂B₃C₃ correspondant à la concentration de [Ti⁴⁺] = 0,3 mol/l, la température de dépôt T = 500°C et le temps de pulvérisation = 15 min. Le paramètre le plus influent sur la préparation de TiO₂ est la concentration [Ti⁴⁺] déterminée grâce au rapport (S/B). Cette

combinaison a été ainsi validée par la fabrication de la couche mince de TiO₂ avec les conditions optimales. L'examen du TiO₂ préparé par des facteurs optimaux montre que les couches minces de TiO₂ ont une bonne propriété structurale de TiO₂ pur anatase, de bonnes propriétés morphologiques et de bonnes propriétés semi-conductrices avec une bande interdite optique $E_g = 3,33$ eV et une conductivité électrique de $280,06 \times 10^{-4}$ (S.cm⁻¹). Nos résultats prouvent que l'application de l'approche de Taguchi peut être très utile pour simplifier l'optimisation de nombreux facteurs et minimiser la charge de production de couches sensibles pour applications en capteurs de gaz.

Les élaborations de TiO₂ par voie classique et par plan d'expérience de Taguchi ont été faites pour identifier les meilleures conditions de déposition et la méthode de Taguchi a donné les meilleurs résultats par rapport à la méthode classique.

Bibliographie

- [1] : H. E. Swanson, E. Tatge, *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 46, 318, 1951
- [2] : S. Benramache, B. Benhaoua, N. Khechai, F. Chabane, *Matériaux & Technique*.100, 573-580, 2012
- [3] : R. Mechiakh, N. Ben Sedrine, J. Ben Naceur, R. Chtourou, *Surface Coating Technology*, 206, 243-249, 2011
- [4] : F. Tian, Y. Zhang, J. Zhang, C. Pan, *Journal Physical Chemistry C*, 116, 7515-7515, 2012.
- [5] : B. Taudul, F. Tielens, M. Calatayud, *Nanomaterials*, 13, 1856, 2023
- [6] : S. Nezar, N. Saoula, S. Sali, M. Faiz, M. Mekki, N. A. Laoufi, N. Tabet, *Applied Surface Science*, 395, 172-179, 2017
- [7] : K. Manickam, V. Muthusamy, S. Manickam, T. S. Senthil, G. Periyasamy, S. Shanmugam, *Materials Today: Proceedings*, 23, 68-72, 2020
- [8] : Y. Bouachiba, A. Bouabellou, F. Hanini, F. Kermiche, A. Taabouche, K. Boukheddaden, *Materials Science- Poland*, 32, 1-6, 2014
- [9] : P. Malliga, J. Pandiarajan, N. Prithivikumaran, K. Neyvasagam, *IOSR Journal of Applied Physics*, 6, 22-28, 2014
- [10] : H. Absikte, M. Hajji, H. Labrim, A. Abbassi, H. Ez-Zahraoui, *Superlattice and Microstructures*, 127, 128-138, 2019
- [11] : A. Soussi, A. Ait Hssi, M. Boujnah, L. Boulkadat, K. Abouabassi, A. Asbayou, A. Elfanaoui, R. Markazi, A. Ihlal, K. Bouabid, *Journal of Electronic Materials*, 50, 4497–4510, 2021
- [12] : C. Dette, M. A. Pérez-Osorio, C. S. Kley, P. Punke, C. E. Patrick, P. Jacobson, F. Giustino, S. Jung Jung, K. Kern, *Nano Letters*, 14, 6533-8, 2014
- [13] : R. Zhang, J. Zhao, Y. Yang, Z. Lu, W. Shi, *Computational Condensed Matter*, 6, 5-17, 2016
- [14] : F. I. H. Alias, M. H. Ridzwan, M. K. Yaakob, C. W. Loy, Z. Mohamed, *Journal Materials Research and Technology*, 18, 1623-1630, 2022
- [15] : B. Himmetoglu, A. Floris, S. De Gironcoli, M. Cococcioni, *International Journal of Quantum Chemistry*, 114, 14-49, 2014
- [16] : B. Sun, P. Zhang, X. G. Zhao, *Journal of Chemical Physics*, 128, 084705, 2008
- [17] : C. Loschen, J. Carrasco, K. M. Neyman, F. Illas, *Phys. Rev. B* 2007, 75, 035115.
- [18] : A. Walsh, S. Wei, Y. Yan, J. A. Turner, M. Woodhouse, B. A. Parkinson, *Physical Review B*, 75, 035115, 2007
- [19] : Z. Zahri, M. Cardos, Y. Ziat, M. Hammi, O. EL Rhaeouani, J. Arguello, D. Avellannda, *Journal of Alloys Compounds*, 819, 153010, 2020

- [20] : M. Hemissi, H. Amardjia-Adnani, Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures, 2, 299-305, 2007
- [21] : Y. Doubi, B. Hartiti, H. Labrim, S. Fadili, M. Tahri, A. Belafhaili, M. Siadat, P. Thevenin, Applied Physics A, 127, 475, 2021
- [22] : R. Dholam, N. Patel, M. Adami, A. Miotello, Int. J. Hydrogen Energy 33, 6896–6903, 2008
- [23] : I. Dundar, M. Krichevskaya, A. Katerski, I.O. Acik, Royal Society Open Science, 6, 181578, 2019
- [24] : S. Benramache, A. Rahal, B. Benhaoua, Optik 125, 663–666, 2014
- [25] : A. Begum, A. Hussain, A. Rahman, Beilstein Journal Nanotechnology, 2, 438–443, 2012
- [26] : S. Mahnane, M. S. Hadavi, H. R. Aziz, Optical Material, 115, 111056, 2021
- [27] : T. Guang-Lei, H. Hong-Bo, S. Jian-Da, Chinese Physics Letters 22, 1787, 2005
- [28] : F. Zahedi, R.S. Dariani, S.M. Rozati, Bulletin of Materials Science, 37, 433–439, 2014
- [29] : Q. Shangguan, Z. Chen, H. Yang, S. Cheng, W. Yang, Z. Yi, X. Wu, S. Wang, Y. Yi, P. Wu, Sensors, 22, 6483, 2022
- [30] : R. Shakoury, A. Zarei, Silicon, 11, 1247–1252, 2019
- [31] : J. Sabataityte, I. Oja, F. Lenzmann, O. Volobujeva, M. Krunks, Journal of Solid State Chemistry, 9, 708–712, 2006
- [32] : M.R. Alfaro Cruz, D. Sanchez-Martinez, L.M. Torres-Martinez, International Journal of Hydrogen Energy, 44, 20017–20028, 2019
- [33] : Z. Elkahli, B. Hartiti, S. Fadili, P. Thevenin, International Journal of Hydrogen Energy, 43, 12574-12583, 2018
- [34] : M. B. Bouzouraa, A. En Naciri, Y. Battie, S. Dalmasso, S. Diliberto, A. Vouché, N. Chaoui, Optical Materials, 133, 112919, 2022
- [35] : K. Sangwal, W. Kucharczyk, Journal of Physics D : Applied Physics 20, 522, 1987
- [36] : A. Villamayor, T. Pomone, S. Perero, M. Ferraris, V. L. Barrio, E. G-Berasategui, P. Kelly, Ceramics International, 49, 19309-19317, 2023.
- [37] : D. P. Dave, K. V. Chauhan, Materials today : Proceedings, 62, 4254-4259, 2022
- [38] : Y. Doubi, B. Hartiti, H. Labrim, S. Fadili, M. Tahri, Amine Belafhaili, M. Siadat, P. Thevenin Applied Physics A, 127, 475, 2021
- [39] : G. Wisz, P. Sawicka-Chudy, A. Wal, P. Potera, M. Bester, D. Ploch, M. Sibinski, M. Cholewa, M. Ruzala, Applied materials today, 29, 101673, 2022
- [40] : R. Villarroel, D. Zambrano-Mera, R. Espinoza-González, K. paredes-Gil, S. Pantaleone, L. Ballesteros, G. Oskam, J. A. Garcia-Merino, S. A. Hevia, G. Gonzalez-Moraga, Applied Surface Science, 607, 155023, 2023
- [41] : T. Eleutério, S. Sério, H. C. Vasconcelos, Coatings, 13, 922, 2023

- [42] : A.Jolivet, C. Labbé, C. Frilay, O. Debieu, P. Marie, B. Horcholle, F. Lemarié, X. Portier, C. Grygiel, S. Duprey, W. Jadwisienczak, D. Ingram, M.Upadhyay, A. David, A. Fouchet, U. Lüders, J. Cardin, *Applied Surface Science*, 608, 155214, 2023
- [43] : A.M. Moussa, R.K. Abdalnabi, R.A. Ismail, *Applied Nanoscience*, 8, 2057–2064, 2018
- [44] : Q. Hao, X. Fu, S. Song, D. Gibson, C. Li, H.O. Chu, Y. Shi, *Coatings* 8, 270, 2018
- [45] : B. Astinchap, R. Moradian, K. Gholami, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 63, 169–175, 2017
- [46] : M. Quesada-Gonzalez, K. Baba, C. Sotelo-Vazquez, P. Choquet, C.J. Carmalt, I.P. Parkin, N.D. Boscher, *Boscher, Journal Materials Chemistry A*, 5, 10836–10842, 2017
- [47] : A. Narwadikar, K. Y. Rajpure, *Chemical Physics Letters*, 787, 139279, 2022.
- [48] : S. Gurakar, H. Ot, S. Horzum, T. Serin, *Materials Science and Engineering: B*, 262, 114782, 2020
- [49] : A. Wiatrowski, M. Mazur, A. Obstarczyk, D. Wojcieszak, D. Kaczmarek, J. Morgiel, D. Gibson, *Coatings*, 8, 412, 2018
- [50] : C. Garlisi, G. Palmisano, *Applied Surface Science*, 420, 83–93, 2017
- [51] : G. Xiuying, Z. Shifu, Z. Xinghua, Z. Beijun, S. Hui, Y. Dingyu, W. Peihua, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29, 8313–8319, 2018
- [52] : K. Mukesh, *Materials Research Express*, 6, 096404, 2019
- [53] : L. L. Jian, H.Y. Lee, C. T. Lee, *Journal of Electronic Materials*, 48, 2391–2397, 2019
- [54]: M.L. Grilli, M. Yilmaz, S. Aydogan, B.B. Cirak, *Ceramics International*, 44, 11582–11590, 2018
- [55] : J. Zhang, Z. Qin, D. Zeng, C. Xiea, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19, 6313–6329, 2017
- [56] : J. Noh, S.H. Kwon, S. Park, K.K. Kim, Y.J. Yoon, *Sensors*, 21, 1826, 2021
- [57] : T. J. Hsueh, S. S. Wu, *Sensors and Actuators B Chemical*, 329, 129201, 2021.
- [58] : Nagmani, D. Pravarthana, A. Tyagi, T. C. Jagadale, D.K. Prellier, *Applied Surface Science*, 549, 149281, 2021
- [59] : Y. Yin, and A. Tiwari, *Scientific Reports*, 11, 6324, 2021
- [60] : P. Wanarattikan, P. Jitthamapirom, R. Sakdanuphab, A. Sakulkalavek, *Advances in Materials Science and Engineering*, 7, 6954918, 2019
- [61] : Q. Wang, H. He, J. Luan, Y. Tang, D. Huang, Z. Peng, H.Wang, *Electrochimica Acta*, 309, 242-452, 2019
- [62] : B. D. Paulsen, C. D. Frisbie, *Journal Physical Chemistry C* 116, 3132-3141, 2012
- [63] : P. Yoboue, P. Kouakou, A. Kamagate, P. Menini, F. Mesnilgrete, V. Conedera, N. Fabre, *International Journal of Materials Engineering and Technology*, 18, 55-66, 2019

- [64] : A.A. Felix, E. Longo, J.A. Varela, M.O. Orlandi, *Thin Solid Films*, 604, 69–73, 2016.
- [65] : H. Razavi-Khosroshahi, K. Edalati, M. Hirayama, H. Emami, M. Arita, M. Yamauchi, H. Hagiwara, S. Ida, T. Ishihara, E. Akiba, Z. Horita, M. Fuji, *ACS Catalysis*, 6, 5103-5107, 2006.
- [66] : M. Dhivya Pushpa, M. Sanclemente Crespo, M. Manoj Christopher, P. Karthick, M. Sridharan, C. Sanjeeviraja, and K. Jeyadheepan, *Vacuum* 161, 81-91, 2019.
- [67] : H. Attouche, S. Rahmane, S. Hettal, and N. Kouidri, *Optik*, 203, 163985, 2020
- [68] : A.S. Bakri, M.Z. Sahdan, F. Adriyanto, N.A. Raship, N.D. Said, S.A. Abdullah, M.S. Rahim, *AIP Conference Proceedings*, 1788, 030030, 2017
- [69] : X. Tian, X. Cui, T. Lai, J. Ren, Z. Yang, M. Xiao, B. Wang, X. Xiao, Y. Wang, *Nano Materials Science*. 3, 390–403, 2021
- [70] : F. Ghasemi, M. Ghasemi, L. Eftekhari, V. Soleimanian, *Optics & Laser Technology*, 146, 107564, 2022
- [71] : B. Astinchap, R. Moradian, K. Gholami, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 63, 169–175, 2017
- [72] : A.N. Fouda, *Applied Physics A*, 126, 48, 2020
- [73] : C. Garlisi, G. Palmisano, *Applied Surface Science*, 420, 83-93, 2017
- [74] : I. Dundar, A. Mere, V. Mikli, M. Krunks, I.O. Acik, *Catalysts* 10, 1058, 2020
- [75] : A. Moumen, B. Hartiti, E. Comini, Z. El Khalidi, H.M.M. Munasinghe Arachchige, S. Fadili, P. Thevenin, *Superlattices Microstructures*, 127, 2-10, 2019
- [76] : B-S. Lou, W-T. Chen, W. Diyatmika, J-H, Lu, C-T. Chang, P-W. Chen, J-W. Lee, *Current Opinion in Chemical Engineering*, 36, 100782, 2022
- [77] : A. Elfanaoui, A. Ihlal, A. Taleb, L. Boukaddat, E. Elhamri, M. Meddah, K. Bouabid, X. Portier, *Moroccan Journal of Condensed Matter*, 13, 3, 2011
- [78] : I. Sta, M. Jlassi, M. Hajji, M.F. Boujmil, R. Jerbi, M. Kandyla, M. Kompitsas, H. Ezzaouia, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 72, 421-427, 2014
- [79] : M.A. Han, H.J. Kim, H.C. Lee, J.S. Park, and H.N. Lee, *Applied Surface Science*, 481, 133-137, 2019
- [80] : Z. Zhu, S-J. Lin, C-H. Wu, R-J. Wu, *Sensors and Actuators A: Physical*, 272, 288-294, 2018.
- [81] : Y. Gonullu, G. C. M. Rodriguez, B. Saruhan, M. Urgan, *Sensors and Actuators B*, 169, 151-160, 2012
- [82] : Y. H. Navale, S. T. Navale, M. Galluzzi, F. J. Stadler, A. K. Debnath, N.S. Ramgir, S. C. Gadkari, S. K. Gupta, D. K. Aswal, V. B. Patil, *Journal of Alloys Compounds*, 708, 456-463, 2017
- [83] : A. A. Mane, M. P. Suryawanhi, J. H. Kim, A. V. Moholkar, *Appl. Surf. Sci.*, 403, 540 -550, 2017

Chapter 5 : Elaboration des couches minces de SnO₂ par la technique Spray pyrolysis

Introduction

Ce chapitre est consacré à la description des modes opératoires de l'élaboration des couches de dioxyde d'étain SnO₂, ainsi que leurs résultats de caractérisation structurale, morphologique, optique et électrique. En effet nous avons élaboré le binaire SnO₂ par la technique de déposition Spray pyrolysis. Dans cette partie, nous avons abordé ce travail par deux approches, une dite classique basée sur les données obtenues dans la littérature, en étudiant l'influence d'un seul facteur sur la croissance de la couche étudiée, et une autre approche conceptuelle basée sur une étude statistique, faisant appel à la méthode Taguchi des plans d'expériences. Tout d'abord, nous expliquons le protocole expérimental du matériau SnO₂, nous discutons les résultats obtenus par la première approche, finalement nous décrivons les résultats statistiques établis, par la méthode de Taguchi afin d'obtenir les conditions optimales de la synthèse du SnO₂, et par la suite nous étudions l'effet du dopage sur les propriétés du SnO₂, ainsi que son impact sur la sensibilité vis-à-vis des gaz polluants.

5.1. Procédure de préparation des substrats

Pour le dépôt des couches minces de SnO₂ par la technique Spray pyrolysis, nous avons utilisé des substrats de verre ordinaire. Tout d'abord, avant d'utiliser ces lames de verre, un traitement de ces substrats est exécuté. Les substrats ont été nettoyés avec l'acide nitrique dilué HNO₃ 10% pendant dix minutes afin d'éliminer les impuretés qui peuvent exister sur la surface du substrat et un rinçage dans l'eau distillée. Enfin ces substrats sont séchés dans une étuve pendant dix minutes à 100°C.

5.2. Etudes expérimentale et théorique des propriétés des couches minces de SnO₂ préparées par la technique Spray pyrolysis

Introduction

Dans cette étude, les couches minces de SnO₂, déposées par la technique Spray pyrolysis, ont été analysées pour étudier les propriétés structurales, morphologiques et optiques. Le dépôt est réalisé à partir des solutions de SnO₂ préparées avec une concentration de 0.1 mol/l

de ($\text{SnCl}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) dissous dans l'eau distillé. La solution a été préparée à la température de la chambre pendant 30 min, l'ajout des quelques gouttes de HCl a changé l'état de la solution, elle est devenue claire et homogène. Nous avons donc déposé le matériau SnO_2 par la technique de déposition Spray pyrolysis avec un débit fixe égal à 1 ml/min sur des substrats de verre ordinaire chauffés à 450°C pendant 10 min. Les propriétés structurales ont été déterminées à l'aide d'un diffractomètre à rayons X (DRX) avec une source de bombardement $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) à l'angle 2θ entre 10° et 80° . Les propriétés optiques ont été caractérisées par le spectrophotomètre UV-Visible dans une gamme de la longueur d'onde entre 300 et 800 nm. L'investigation des propriétés théoriques des couches de SnO_2 est basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Les simulations théoriques ont été réalisées à l'aide du code Wien2K. Nous avons étudié l'effet des approximations, telles que l'approximation du gradient généralisé (GGA) et le potentiel d'échange Beck-Johnson modifié (mBJ) sur les propriétés du SnO_2 . Ensuite, nous avons comparé les résultats expérimentaux avec les résultats de simulations.

5.2.1. Caractérisation par la diffraction des rayons X

La figure 5.1 représente la diffraction des rayons X du SnO_2 en couche mince déposé par Spray pyrolysis. Nous observons l'apparition des pics de diffraction localisés aux angles : 26.72° , 34.11° , 37.94° et 53.67° correspondant respectivement aux plans (110), (101), (200) et (211). Les pics obtenus sont en accord avec (JCPDS number 41-1445) de la phase rutile de SnO_2 avec un groupe d'espace de $\text{P}4_2/\text{mm}$. Nous pouvons remarquer sur la figure 5.1 que cette couche mince du SnO_2 a une orientation préférentielle suivant le plan (110). Les paramètres microstructuraux sont calculés et regroupés dans le tableau 5.1. Les résultats micro-structurelles du SnO_2 préparés expérimentalement sont en accord avec d'autres dans la littérature [1, 2].

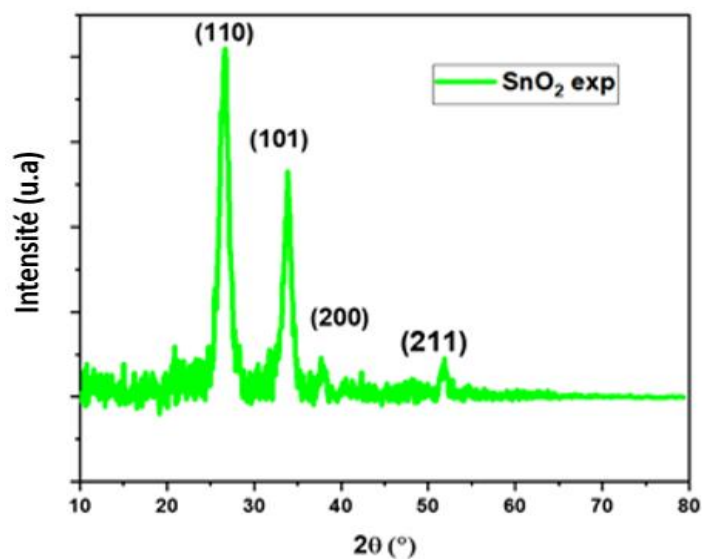


Figure 5.1 : Diffraction des rayons X de couche mince de SnO₂ préparée expérimentalement via Spray pyrolysis

Tableau 5.1 : Paramètres microstructuraux de SnO₂ en couche mince

Echantillon	Taille des cristallites D(nm)	Densité de dislocation x10 ⁻² (nm ⁻²)	Microdéformation x10 ⁻³	a=b (°Å)	c (°Å)
SnO ₂	18.94	2.78	8.27	4.717	3.164

5.2.2. Caractérisation par la microscopie électronique à balayage (MEB)

La figure 5.2 montre une image de la microscopie électronique à balayage de couche mince du SnO₂ élaborée par Spray pyrolysis. On voit que le SnO₂ a été bien formé sur la surface du verre montrant que la couche mince de SnO₂ a de bonnes propriétés morphologiques : poreuse, rugueuse et granulaire. Selon la littérature, ces résultats morphologiques peuvent indiquer l'habilité de nos couches pour être une couche sensible appropriée dans le capteur de gaz [3].

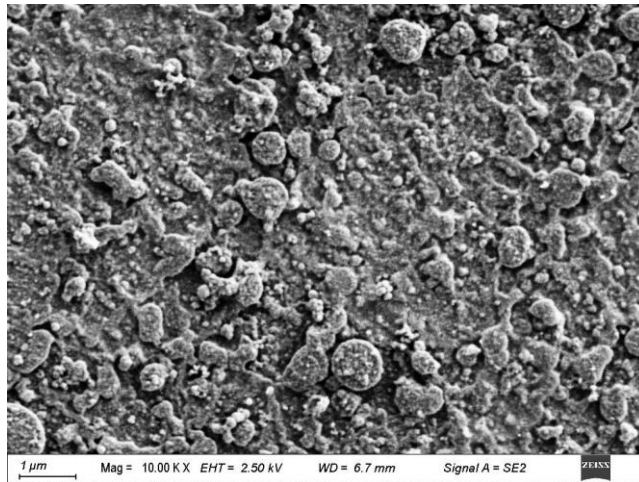


Figure 5.2 : Image MEB de couche mince de SnO_2 préparée expérimentalement via Spray pyrolysis

5.2.3. Caractérisation par le spectrophotomètre UV-Visible

a. Absorbance et transmittance

Dans cette partie nous présentons les mesures optiques de couche mince de SnO_2 . La figure 5.3 montre la variation de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde. On remarque que la couche mince a une absorption élevée dans l'ultraviolet (autour de ~ 1.6) et faible dans le visible. La figure 5.4 représente la variation de la transmittance de la couche mince de SnO_2 (supérieure à 75%) en fonction de la longueur d'onde. Notre couche mince de SnO_2 a une haute transmission dans le visible et une autre faible dans l'ultraviolet. Ceci est dû au comportement intrinsèque du SnO_2 qui absorbe dans l'ultraviolet et transmis dans le visible. Ce comportement du SnO_2 a été remarqué par plusieurs chercheurs qui ont fabriqué le SnO_2 en couche mince [4].

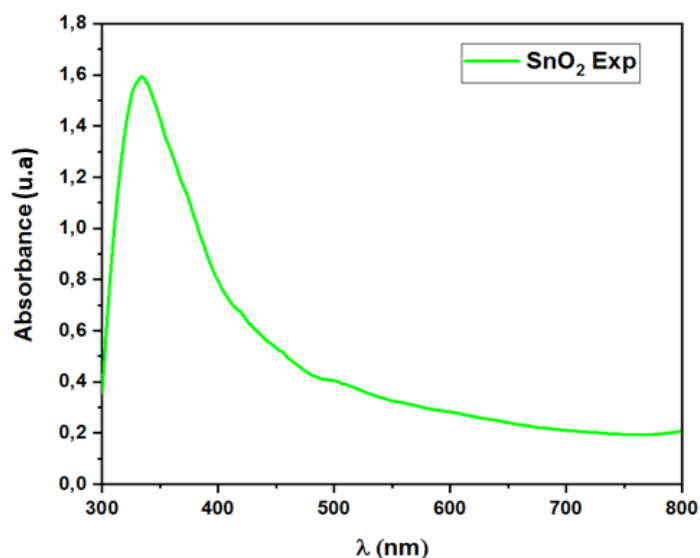


Figure 5.3 : Absorbance de SnO_2 en couche mince préparée expérimentalement via Spray pyrolysis

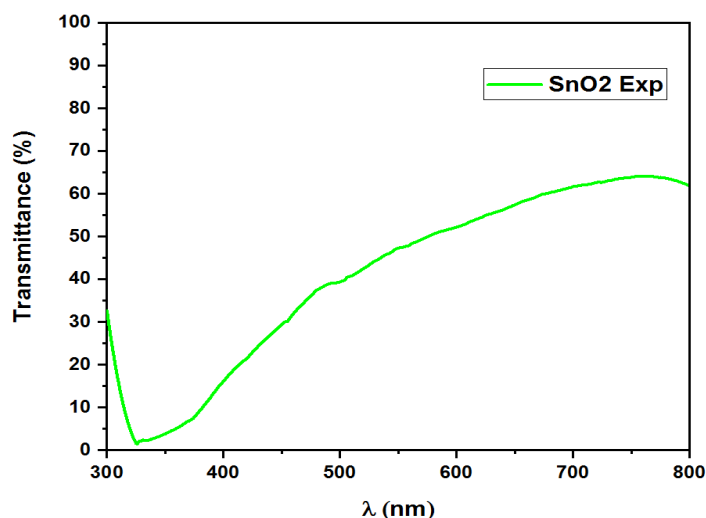


Figure 5.4 : Transmittance du SnO₂ en couche mince préparée expérimentalement via Spray pyrolysis

b. Energie du gap

La figure 5.5 représente la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction d'énergie du photon incidente $h\nu$. L'énergie du gap a été bien estimée par la méthode de Tauc, est égale à $E_g = 3.12\text{eV}$ montrant la formation d'une couche mince semiconductrice de SnO₂. La valeur est en bon accord avec les valeurs du gap de SnO₂ dans la littérature [5].

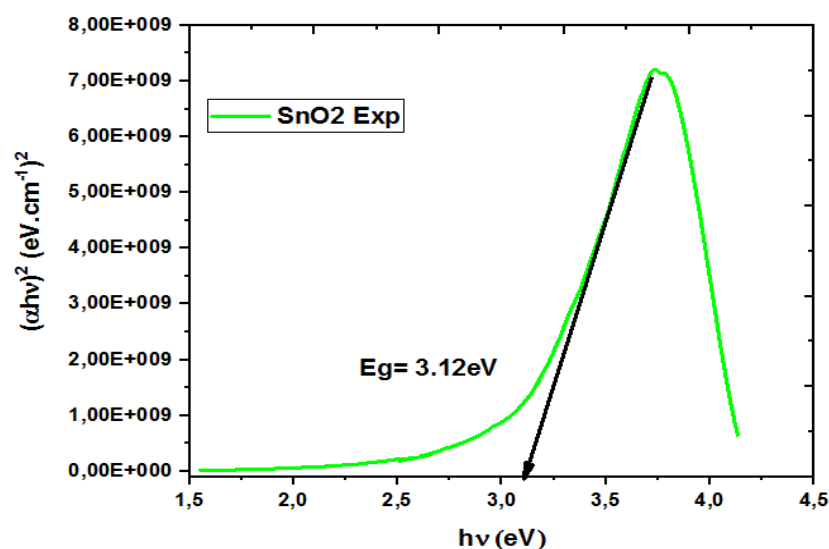


Figure 5.5 : $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour le SnO₂ en couche mince préparée expérimentalement via Spray pyrolysis

c. Indice de réfraction et coefficient d'extinction

La figure 5. 6 et 5.7 présentent la variation de l'indice de réfraction (n) et la variation du coefficient d'extinction (k) en fonction de la longueur d'onde pour la couche mince SnO₂

préparés par Spray pyrolysis. On peut remarquer que n , k diminuent avec l'augmentation de la longueur d'onde. Ce comportement est remarqué sur plusieurs résultats de SnO_2 dans la littérature [5].

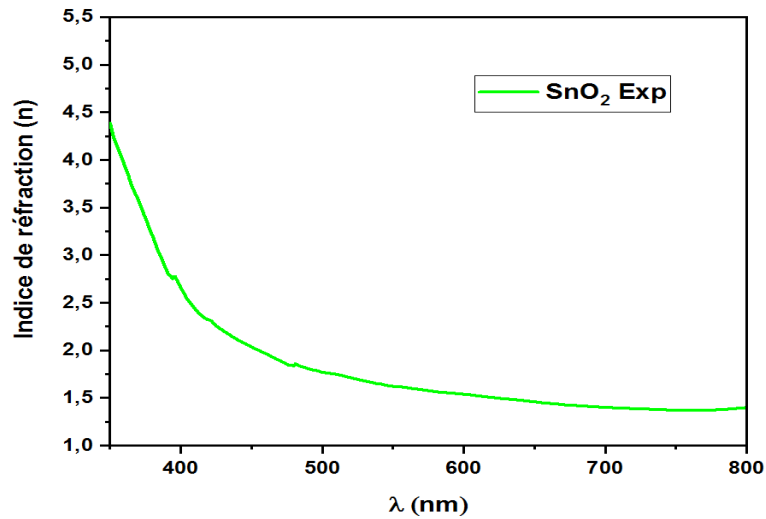


Figure 5.6 : Indice de réfraction de couche mince de SnO_2 préparée expérimentalement via Spray pyrolysis

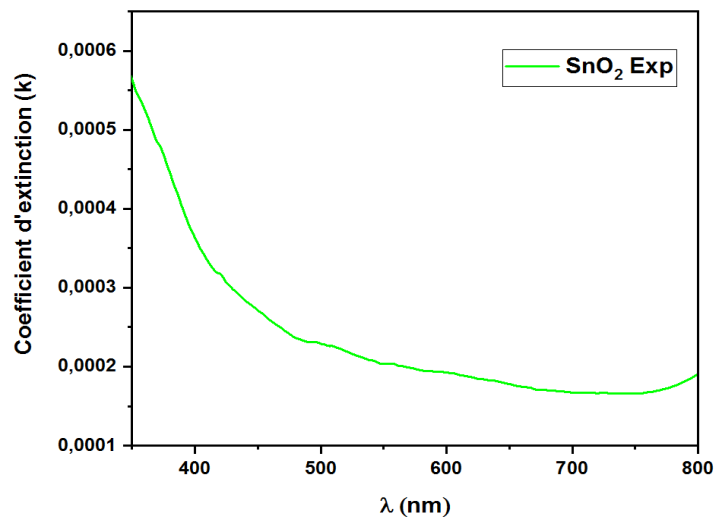


Figure 5.7 : Coefficient d'extinction de couche mince de SnO_2 préparée expérimentalement via Spray pyrolysis

Les propriétés étudiées ont prouvé que le SnO_2 a été bien déposé est formé sur le substrat du verre. Pour confirmer ces propriétés de SnO_2 sur les échantillons préparés par Spray pyrolysis, nous avons effectué une étude théorique basée sur le code Wien2K.

5.2.4. Simulation par le code Wien2K

a. Résultats structurels

Selon les résultats de diffraction (Figure 5.1), la couche mince de SnO₂ est cristallisée à la phase rutile, tétragonale avec un groupe d'espace de P4₂/mm. Les paramètres du réseau de SnO₂ obtenus expérimentalement (Tableau 5.1) ont été bien insérée au code pour commencer la simulation. La figure 5.7-a montre la cellule unitaire de la phase rutile de SnO₂ utilisée dans le calcul de Wien2k, représentant une structure tétragonale (les paramètres du réseau : a=b≠c). Pour estimer les paramètres d'équilibre du réseau, nous avons réalisé une optimisation structurelle de la phase rutile. Afin d'optimiser les paramètres du réseau qui correspondent à l'énergie minimale (figure 5.7-b), les étapes ci- dessous ont été suivies :

- Optimisation du rapport c/a : en gardant le volume fixe tout en variant de ± 2 % le rapport c/a.
- Optimisation des volumes d'équilibre : en commençant par le c/a optimisé et en faisant varier le volume cellulaire dans une fourchette de ±15% de volume initial. L'énergie de la cellule unitaire en fonction du volume est ajustée par l'équation de Murnaghan prédéfinie dans le code Wien2k [6].

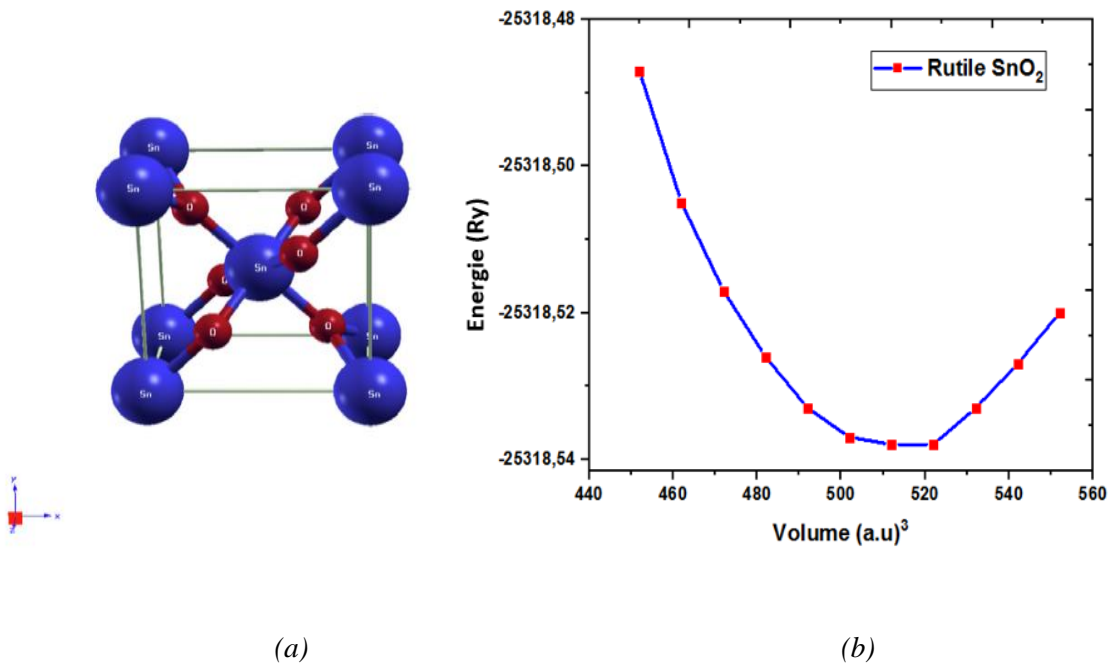


Figure 5.8 : a) Structure tétragonale du SnO₂, les boules bleues et rouges représentent respectivement les atomes d'étain et d'oxygène ; b) Volume d'optimisation de la structure tétragonale de SnO₂

b. Structures de bande et la densité d'états

Les figures 5.9 et 5.10 représentent les structures de bande et les densités d'états obtenues respectivement par les potentiels d'échange-corrélation : GGA, et mBJ. La figure 5.9 montre la structure de bande du SnO₂ et les densités partielles et totale des états DOS, calculées avec l'approximation GGA. La bande interdite (E_g) est définie par le maximum de la bande de valence (VB) et le minimum de la bande de conduction (CB). Dans ce cas, le maximum de (VB) et le minimum de (CB) sont au même chemin Γ , ce qui montre que la phase rutil du SnO₂ est un semi-conducteur avec une bande interdite directe.

Sur la figure 5.9, on remarque que (E_g) est égale à 1.89 eV. Les densités d'états confirment les résultats semi-conducteurs obtenus dans la structure des bandes avec des grandes valeurs de bandes interdites (E_g) de 1.89 eV. La densité d'état DOS du SnO₂ est principalement composée d'orbitale O-2p. Il est évident qu'une légère hybridation existe entre les états Sn-5p et Sn-5s qui forment le (CB), et les états O-2p qui forment le (VB). Ces états sont principalement responsables de la formation des liaisons dans le cristal de SnO₂. Ce comportement a été observé dans les résultats de S. Krik et al [7].

Pour le calcul mBJ, la figure 5.10 reproduit le même comportement observé par le calcul GGA avec une augmentation remarquable de l'énergie du gap $E_g = 3.11$ eV. Le Tableau 5.2 regroupe les valeurs théoriques et expérimentales des énergies du gap obtenues par GGA, mBJ et Spray pyrolysis.

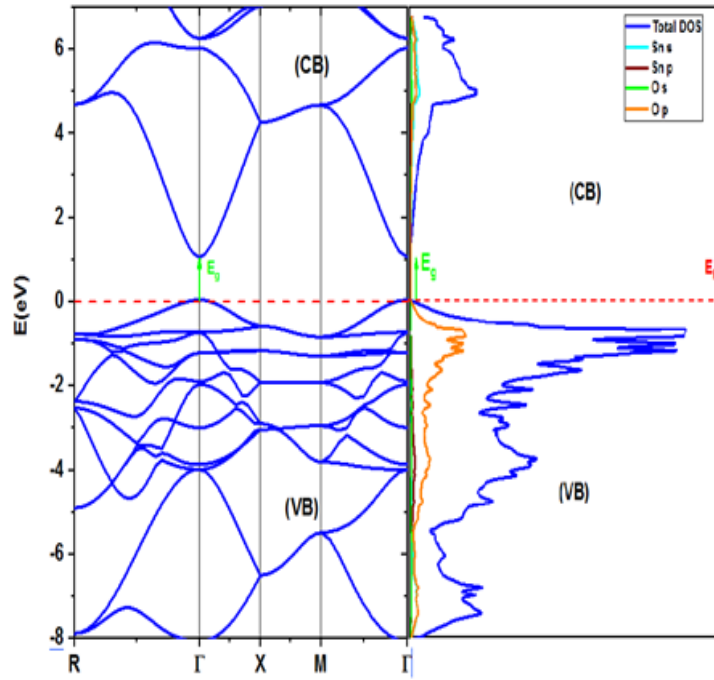


Figure 5.9 : Structure de bande (E_g), et densités d'états partielle et totale de SnO_2 obtenues par calcul GGA

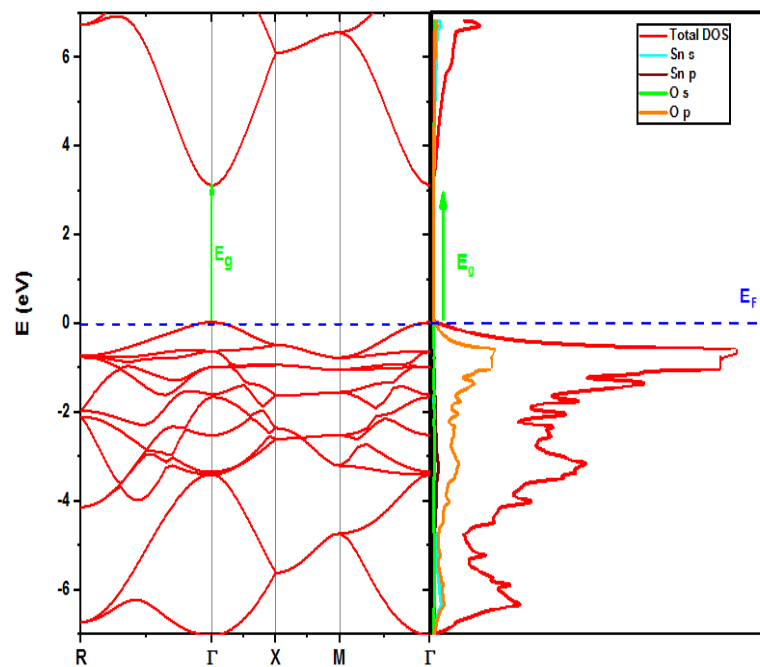


Figure 5.10 : Structure de bande (E_g), densités d'états partielle et totale de SnO_2 obtenues par calcul mBJ

Tableau 5.2 : Bandes gaps interdites théoriques et expérimentales de SnO₂

Méthodes	GGA	mBJ	Expérimentale
Energie du gap (E _g) (eV)	1.89	3.11	3.12

Nos présents résultats sont en accord avec d'autres publications utilisant les mêmes approximations (GGA et mBJ) [8]. L'application de l'approximation GGA, nous donne un résultat de bande interdite inexact, ce qui est normalement dû à la limitation de l'approche GGA. En effet, cette approximation prédit un état métallique fondamental pour SnO₂ mais elle ne peut pas décrire correctement cette classe de matériaux ayant une localisation électronique élevée [9]. La correction avec l'approximation mBJ a été appliquée et a donné une valeur proche de (E_g) obtenue expérimentalement.

c. Indice de réfraction et coefficient d'extinction

Les figures 5.11 et 5.12 illustrent l'indice de réfraction (n) et le coefficient d'extinction en fonction de la longueur d'onde entre 350 et 800 nm. L'indice de réfraction a changé avec le changement des approximations DFT utilisées dans ce travail. Dans la longueur d'onde visible surtout dans la partie supérieure à 550nm, la valeur de l'indice de réfraction diminue de ~2,25 à ~1,75 avec le changement d'approximation de GGA à mBJ. L'indice de réfraction théorique du SnO₂ obtenu par mBJ a une valeur de ~1.75 qui est la plus proche de celle obtenue expérimentalement égale à ~1.40.

Sur la figure 5.11 on remarque que dans la lumière visible (la partie supérieure à 550nm) le coefficient d'extinction passe de ~0.012 à ~0.005 pour le passage de GGA à mBJ. On peut déduire que les coefficients d'extinctions théoriques obtenus par mBJ sont proches aux coefficients d'extinctions expérimentaux (~0.0004). Ceci montre que les paramètres optiques théoriques (n et k) par mBJ simulent bien les n et k obtenues expérimentalement par le spray pyrolysis.

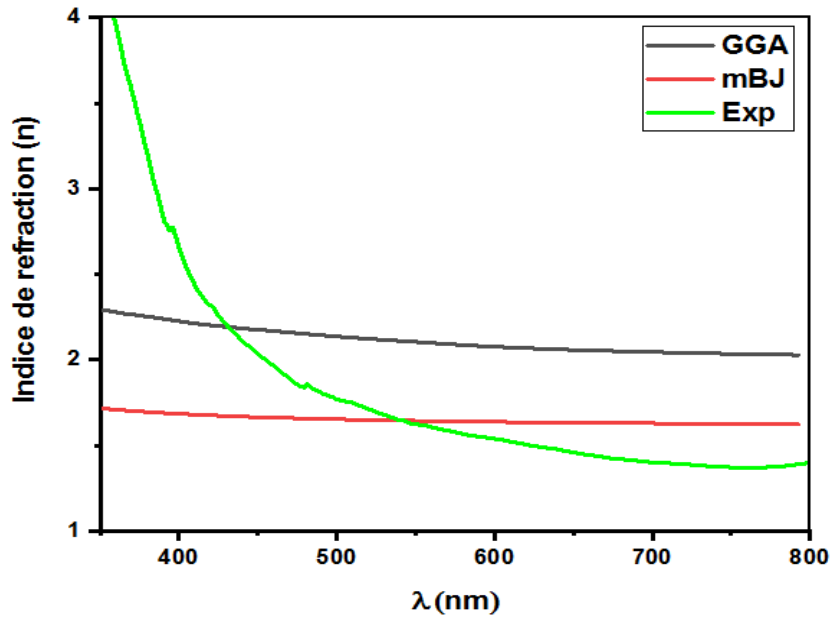


Figure 5.11 : Indices de réfraction des couches minces de SnO_2 obtenues par les deux méthodes théoriques et expérimentale

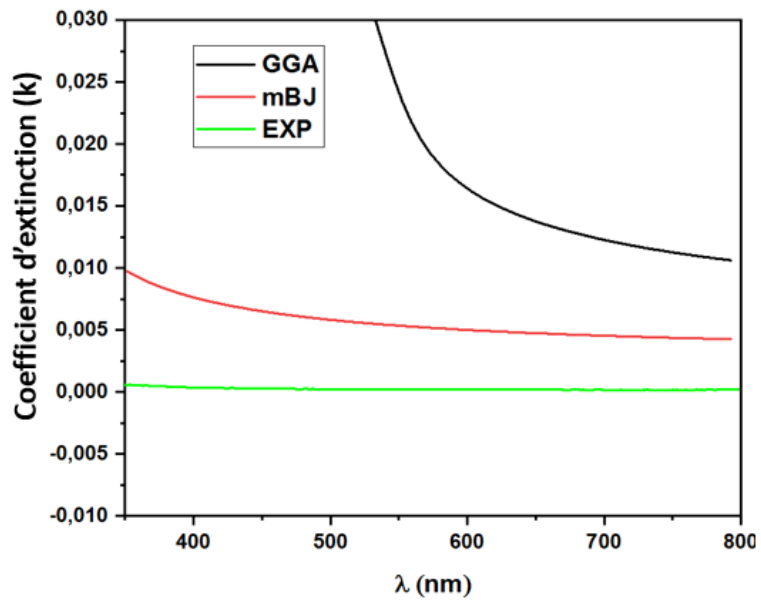


Figure 5.12 : Coefficients d'extinction des couches minces de SnO_2 obtenues par les méthodes théoriques et expérimentale

Conclusion

Dans cette partie de travail, nous avons présenté une étude expérimentale et théorique des propriétés structurales, électroniques et optiques des couches minces de SnO₂. La technique de déposition Spray pyrolysis a été utilisée comme méthode expérimentale pour la préparation des couches minces de SnO₂ élaborées par (SnCl₄-6H₂O). Les résultats de l'analyse expérimentale ont révélé que les couches élaborées ont une phase rutile pure du matériau SnO₂ avec une orientation préférentielle le long du plan (110). Les paramètres microstructuraux et les propriétés morphologiques ont montré la bonne qualité de formation et de cristallisation de nos couches minces de SnO₂. Les mesures optiques ont montré les propriétés semi-conductrices des couches minces de SnO₂ rutile avec une large bande interdite autour de $E_g = 3.12$ eV. Le calcul DFT a été utilisé dans la partie théorique, qui a été implémentée dans le code Wien2k. Les paramètres calculés sont en accord étroit avec les travaux théoriques et expérimentaux publiés. La structure de bande a été calculée en utilisant les deux approximations GGA et mBJ. La bande interdite théorique obtenue à partir de mBJ indique une valeur d'environ 3.11 eV, qui est très proche aux résultats expérimentaux obtenus avec les spectres optiques par le spectrophotomètre UV-Visible $E_g = 3.12$ eV. Les indices de réfractons et les coefficients d'extinctions optiques obtenues par mBJ ont montré que le SnO₂ a un indice de réfraction théorique ($n_{th} \sim 1.75$) et un coefficient d'extinction théorique ($k_{th} \sim 0.005$) très proches aux autres obtenus expérimentalement ($n_{exp} \sim 1.40$) et un coefficient d'extinction ($k_{exp} \sim 0.0004$). Les résultats obtenus confirment la validité de l'approche mBJ et sa capacité à simuler ce type de matériau. Tous les résultats expérimentaux obtenus ont montré la bonne qualité de propriétés du SnO₂ et sont en accord avec les résultats obtenus théoriquement.

5.3. Effet du temps et de la température de déposition sur les propriétés de SnO₂ en couches minces

Introduction

Les couches minces de SnO₂ ont été déposés par la technique Spray pyrolysis, ont été analysées pour étudier l'effet du temps et de la température sur les propriétés structurales, morphologiques et optiques, pour cela, nous avons déposé des solutions de SnO₂ préparées depuis le chlorure d'étain (SnCl₄-6H₂O). Les solutions de SnO₂ ont été préparées à une concentration de 0.03 M de chlorure d'étain et quelques goutte d'acide chloridrique (HCl). Nous avons préparé la solution à la température de la chambre pendant 30 min, une solution transparente clair s'est formée immédiatement après l'ajout de l'acide chloridrique, elle est

devenue une solution purifiée et uniforme sans filtration. Pour étudier l'effet du temps et de la température nous avons divisé cette étude en deux études secondaires, dont nous avons fixé un et varié l'autre. L'objectif de cette étude est de trouver les bonnes conditions pour préparer les couches minces du SnO₂ en améliorant sa conductivité électrique. Pour cela cette étude sera divisée en deux parties :

Dans la première partie, on a étudié l'influence du temps de pulvérisation, la température de déposition a été fixée à 375°C et faire varier le temps de pulvérisation de 10 à 25 min. Dans la deuxième la solution de SnO₂ a été déposée par la technique Spray pyrolysis sur des substrats chauffés à différentes températures (de 375 à 475°C) pendant 20 min.

Les propriétés structurales ont été déterminées à l'aide d'un diffractomètre à rayons X (DRX) avec rayonnement CuK α ($\lambda=1.54056 \text{ \AA}$) à l'angle 2θ entre 10° et 70° et la spectroscopie Raman en utilisant une longueur d'onde d'excitation laser ($\lambda = 532 \text{ nm}$) dont la fréquence allant de 200 à 900 cm⁻¹, les propriétés optiques ont été caractérisées par spectrophotomètre UV-Visible dans la longueur d'onde comprise entre 300 et 800 nm, et les propriétés électriques ont été mesurées par un électromètre basé sur la méthode de deux pointes.

- **Effet du temps sur les propriétés de couches minces de SnO₂**

5.3.1. Caractérisation par la diffraction des rayons X

La figure 5.13 montre que la structure de toutes les couches minces est polycristallines avec des pics apparaissant aux positions = 26.72 et 34.11° correspondant respectivement aux plans (110), et (101). Dans la diffraction des rayon X, le pic le plus dominant est le plan (110) indiquant une forte orientation préférentielle le long de ce plan, alors que S. Yadav et al, ont préparé les couches minces de SnO₂ par le procédé d'évaporation thermique, mais sans aucune orientation préférentielle [10]. Les pics obtenus sur nos échantillons sont en accord avec la carte (JCPDS numéro 41-1445) montrant la formation d'une phase pure de rutile de SnO₂.

On remarque sur le tableau 5.3 que la taille des cristallites des couches minces de SnO₂ augmente avec l'augmentation du temps de pulvérisation et les défauts (densité de dislocation et microdéformation) diminuent. Ceci indique l'effet positif du temps de pulvérisation sur le développement et la cristallisation du SnO₂ en couche mince. Cet effet (amélioration de la cristallisation) est observé sur d'autres résultats dans la littérature [11].

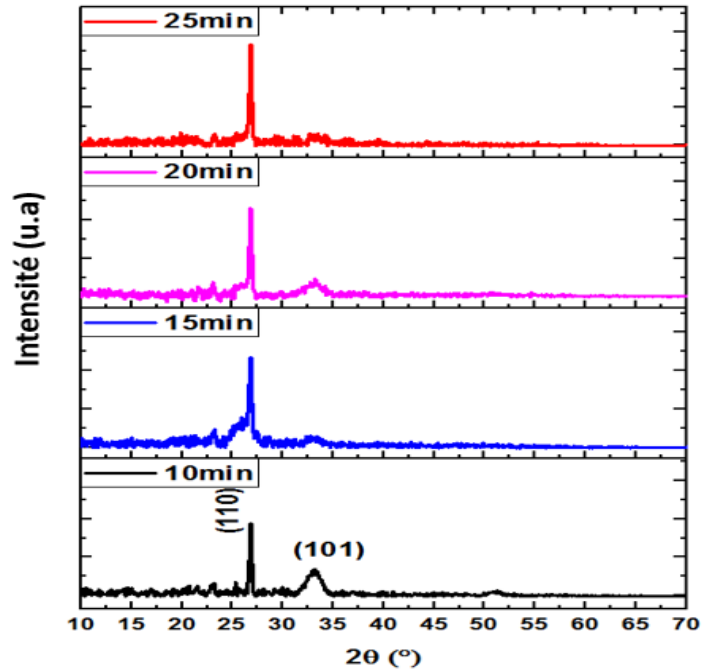


Figure 5.13 : Diffraction des rayons X de couches minces de SnO₂ déposées à différents temps de pulvérisation

Tableau 5.3 : Paramètres microstructuraux de couches minces de SnO₂ préparées à différents temps de pulvérisation

Temps de pulvérisation (min)	Taille des cristallites D (nm)	Microdéformation $\epsilon \times 10^{-3}$	Densité de dislocation $\delta \times 10^{-3} (\text{nm}^{-2})$
10	22.51	6.98	1.97
15	24.20	6.43	1.70
20	26.46	5.94	1.42
25	28.02	5.61	1.27

5.3.2. Caractérisation par spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman a été utilisée afin de confirmer les résultats de la diffraction des rayons X (identification de la phase). La figure 5.14 présente les pics Raman des couches minces du SnO₂. On peut observer, dans l'ensemble des couches un seul pic principale à la

position 632 cm^{-1} correspondant à la vibration Sn-O, ce qui confirme l'existence d'une seule phase de rutile SnO_2 . Les résultats sont en accord avec ceux trouvés dans la littérature [12]. Aucun pic correspondant à une autre phase n'a été observé sur la figure 5.14, cela indique la pureté et la qualité de nos couches minces de SnO_2 préparées à faible cout.

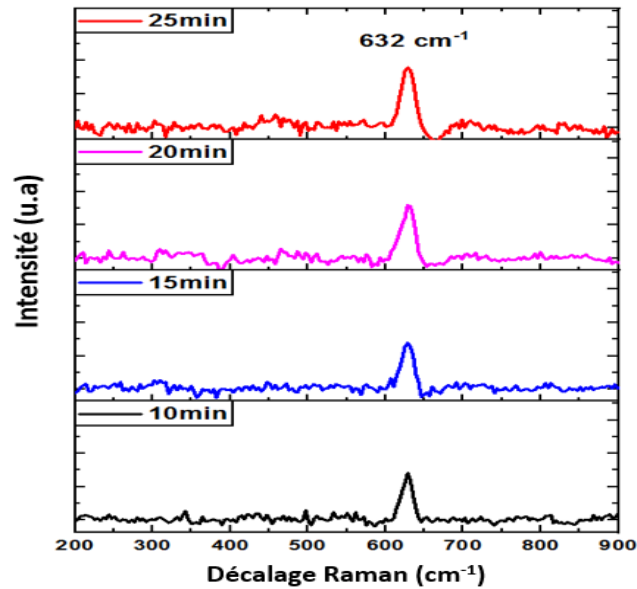


Figure 5.14 : Spectres Raman de couches minces de SnO_2 déposées à différents temps de pulvérisation

5.3.3. Caractérisation par le spectrophotomètre UV-Visible

a. Absorbance et transmittance

Les transmittances des échantillons de SnO_2 préparés à différents temps de pulvérisation ont été mesurées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible. Tous nos couches minces de SnO_2 sont transparentes dans la partie visible de la longueur d'onde entre 450 et 800 nm et absorbantes dans la partie ultraviolette. Cela est traduit sur la figure 5.15 par une haute transmission dans la région de visible et une autre faible dans la région ultraviolette. Dans la partie visible, on a remarqué que l'augmentation du temps de pulvérisation de 10 à 25min affecte sur la transmission de SnO_2 , de sorte que la transmission déminue de ~ 85 à $\sim 70\%$ cela est dû à l'amélioration observée sur les résultats structurels et l'augmentation de l'épaisseur. Cette diminution de la transmission a été observée aussi par K. Derrar et al et S-S. Lee et al [13, 14].

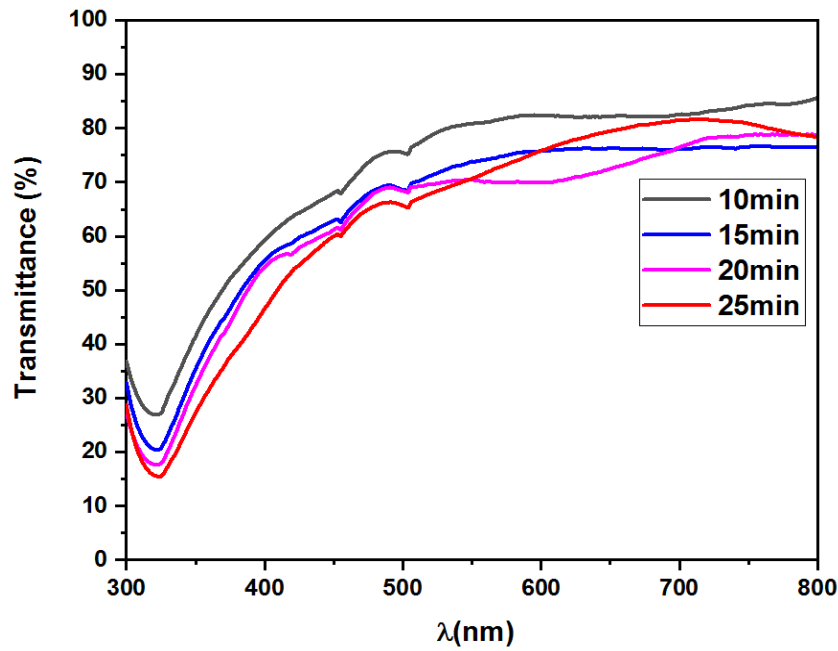


Figure 5.15 : Transmittances de couches minces de SnO_2 déposées à différents temps de pulvérisation

Contrairement à la transmittance, l'absorbance (Figure 5.16) est élevée dans la région ultraviolette et faible dans la région de visible, cela est dû aux propriétés intrinsèques du SnO_2 . Dans la région d'ultraviolet, On a observé que l'augmentation du temps de pulvérisation de 10 à 25min a un impact sur l'absorption de SnO_2 , de sorte que l'absorbance augmente de ~ 0.55 à ~ 0.83 . Ceci est la conséquence de l'amélioration des propriétés structurales et l'augmentation de l'épaisseur. Ce comportement a été observé également par M. E. Gulduren et al [15].

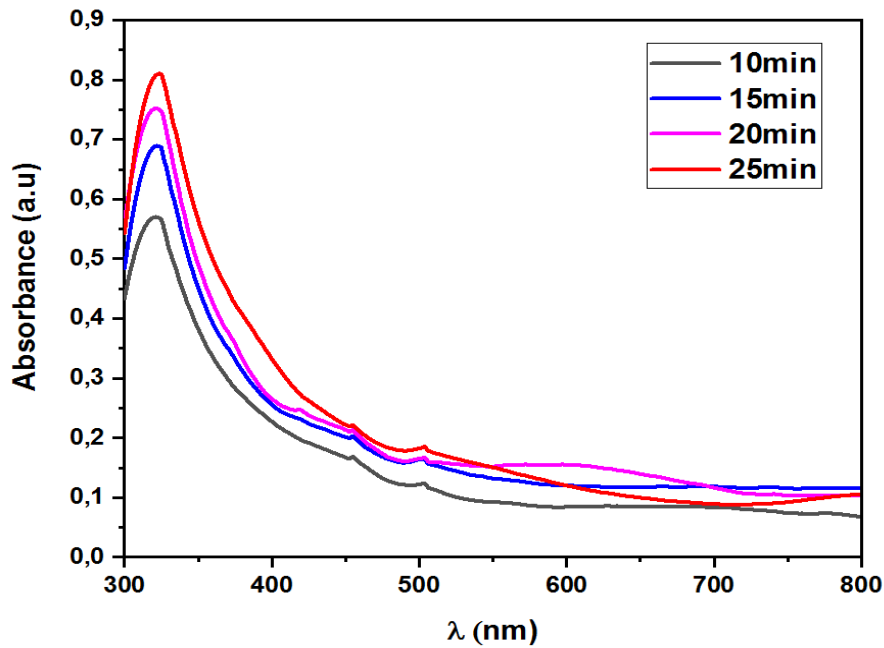


Figure 5.16 : Absorbances de couches minces de SnO₂ déposées à différents temps de pulvérisation

b. Energie de gap

La figure 5.17 indique la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie photonique $h\nu$ pour les couches élaborées aux différents temps de pulvérisation. Interpolation de la partie linéaire par la méthode de Tauc permet de calculer l'énergie de la bande interdite (gap). On voit bien que le gap diminue de 3.54 à 3.50 eV avec l'augmentation du temps de pulvérisation de 10 à 25min. Ce comportement est observé dans la littérature par A. H. Yahi et al [16]. Cette réduction du gap est normalement due à la croissance du nombre des porteurs de charge dans le semiconducteur SnO₂ [17], causée par la cristallisation, la condensation d'une grande quantité de matériau formé sur le substrat de verre.

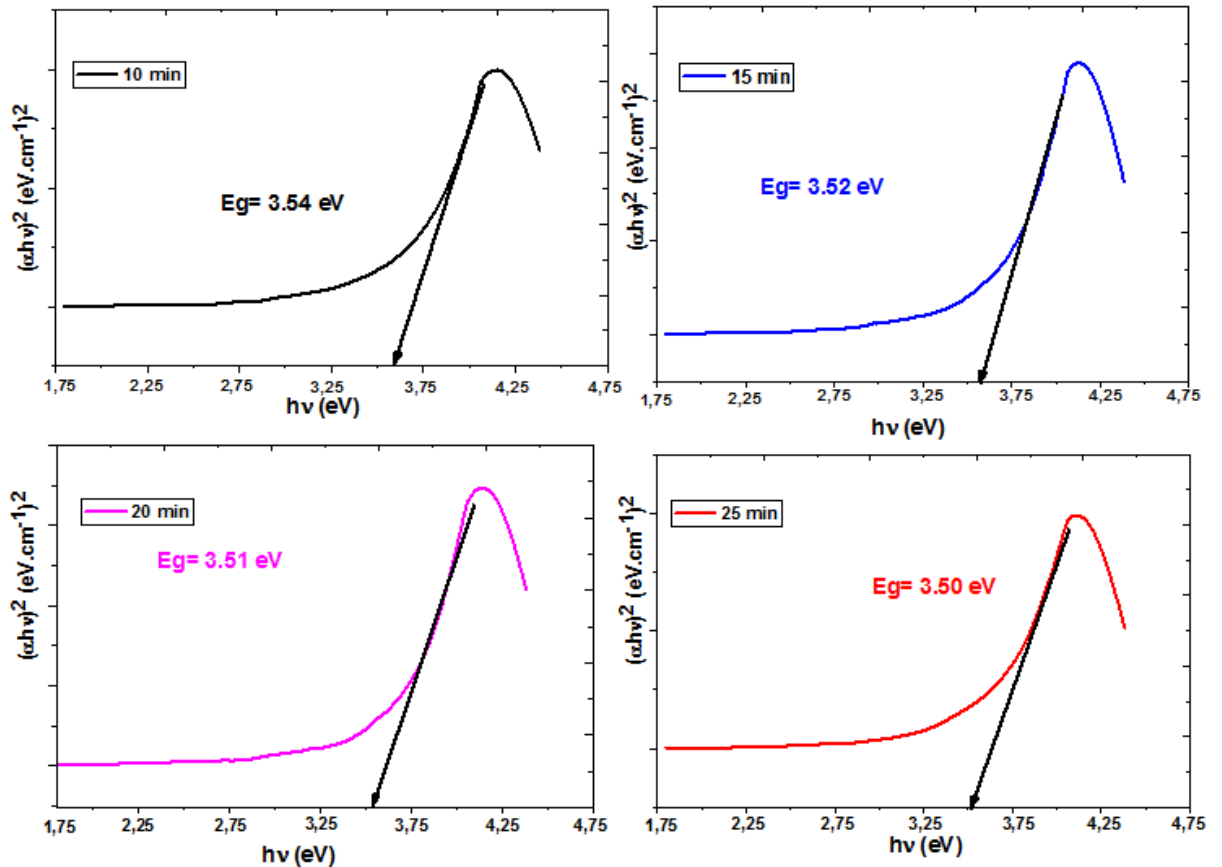


Figure 5.17 : $(\alpha hv)^2$ en fonction de hv pour les couches minces de SnO_2 déposées à différents temps de pulvérisation

c. Indice de réfraction et coefficient d'extinction

La figure 5.18 montre la variation de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde. L'indice de réfraction augmente avec l'augmentation du temps de pulvérisation. Dans le domaine de visible, les valeurs d'indice de réfraction vont de ~ 1.2 à ~ 1.3 . Un film à haute densité correspond à un indice de réfraction plus élevé. Ces résultats confirment la densification des couches minces de SnO_2 élaborées en augmentant le temps de pulvérisation. La figure 5.19 montre la variation du coefficient d'extinction en fonction de la longueur d'onde. Dans le visible, on remarque une augmentation des valeurs du coefficient d'extinction de ~ 0.00005 à ~ 0.0001 correspondant à l'augmentation du temps de pulvérisation de 10 à 25min. Ceci est directement lié à la densification des films du SnO_2 .

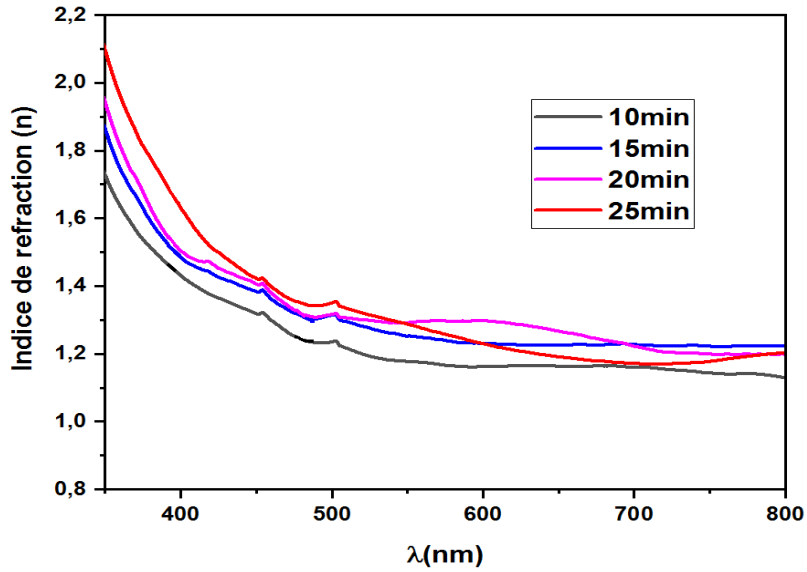


Figure 5.18 : Indices de réfraction des couches minces de SnO₂ déposées à différents temps de pulvérisation

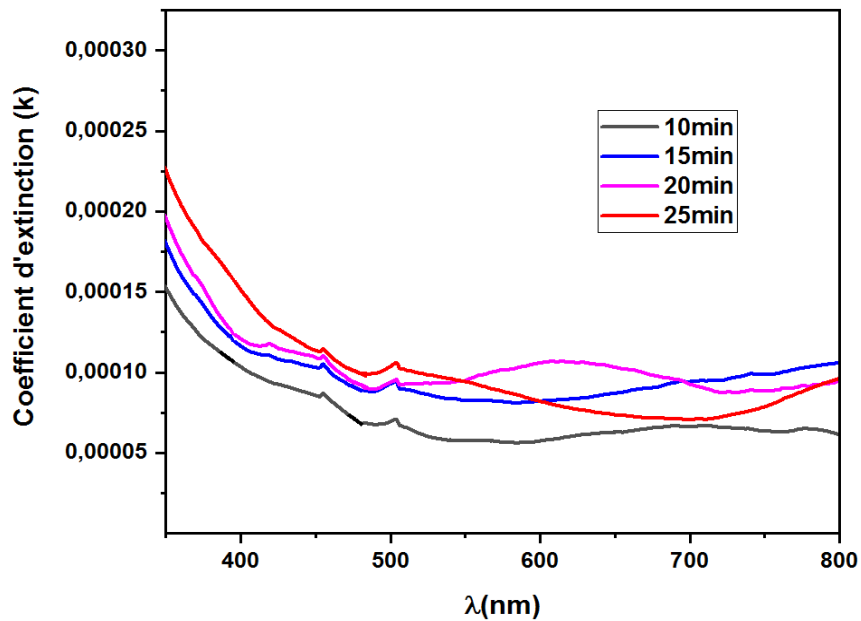


Figure 5.19 : Coefficients d'extinction des couches minces de SnO₂ déposées à différents temps de pulvérisation

5.3.4. Caractérisation par la méthode de deux pointes

Les résultats électriques des couches minces de SnO₂ préparées à différents temps de pulvérisation ont été étudiés en utilisant la technique à 2 pointes. Le tableau 5.4 regroupe les valeurs de la résistance, la résistivité, et la conductivité.

La figure 5.20 montre la variation de la résistance, la résistivité, et la conductivité en fonction du temps de pulvérisation. La résistivité des couches minces de SnO₂ diminue contrairement à la conductivité qui augmente de 9.52×10^{-2} à 23.81×10^{-2} S.cm⁻¹ lorsque le temps de pulvérisation augmente de 10 à 20min. En plus, cette conductivité diminue de 23.81×10^{-2} à 15.87 S.cm⁻¹ en passant de 20 à 25min. La haute valeur de la conductivité est pour l'échantillon déposé à 20min ce qui reflète sur la densité des porteurs de charge élevée et la bonne qualité du film déposé pendant cette durée. Les valeurs électriques de nos couches de SnO₂ sont comparables à celles rapportées par A.H. Yahi et al. [16].

Tableau 5.4 : Paramètres électriques des couches minces de SnO₂ en fonction du temps de pulvérisation

Temps de pulvérisation (min)	Résistance R(KΩ)	Résistivité ρ (Ω.cm)	Conductivité σx10 ⁻² (S.cm ⁻¹)
10	150	10.5	9.52
15	100	7	14.28
20	60	4.2	23.81
25	90	6.3	15.87

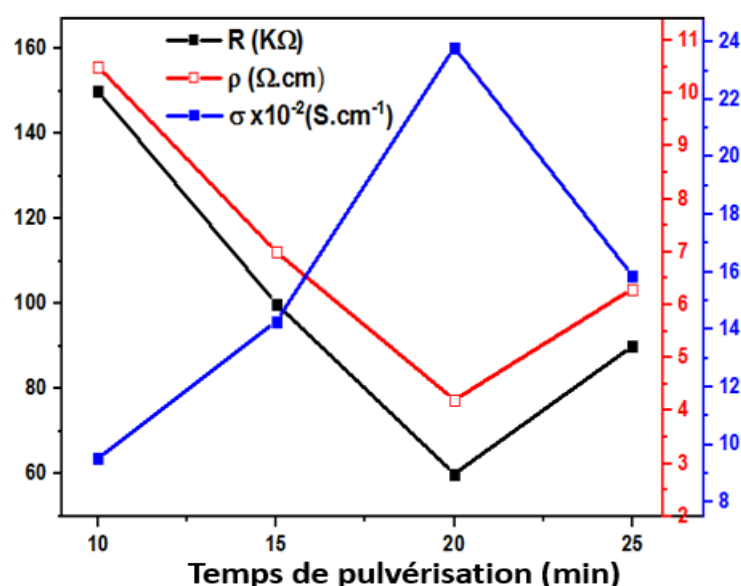


Figure 5.20 : Variation de paramètres électriques des couches minces de SnO₂ en fonction du temps de pulvérisation

Nous avons étudié l'effet du temps de pulvérisation sur les propriétés structurales, optiques et électriques des couches de SnO₂. Les caractérisations utilisant la diffraction des rayons X et la spectroscopie Raman montrent que nos couches minces de SnO₂ sont polycristallines et ont une structure tétragonale avec une seule phase rutile. Les résultats optiques montrent que les couches minces de SnO₂ sont transparentes, semiconductrices avec des énergies de la bande interdite qui varient entre 3.50 et 3.54 eV.

En effet les propriétés électriques montrent que l'échantillon de SnO₂ déposé pendant 20min a une haute conductivité et une faible résistivité, sachant que la conductivité est un paramètre crucial dans les applications en électronique surtout dans le domaine de la détection des polluants. Ceci nous encourage à continuer l'étude, en variant la température de déposition tout en réglant le temps de pulvérisation à 20min.

- **Effet de température de déposition sur les propriétés de couches minces de SnO₂**

5.3.5. Caractérisation par la diffraction des rayons X

Les spectres de diffraction des rayons X des couches minces de dioxyde d'étain SnO₂ préparées à différentes températures de déposition de 375 à 475°C sont représentés sur la Figure 5.21. On remarque l'apparition des plans (110) et (101) correspondant aux angles 2θ : 26.72 et 34.11° respectivement. Selon la carte (JCPDS numéro : 41-1445) les pics diffractés sont de SnO₂, phase rutile, structure tétragonale et cristallisent avec une forte orientation préférentielle suivant la direction <110>. L'intensité des pics dominants (110) pour nos couches de SnO₂ augmente avec l'augmentation de la température de déposition, ce qui indique l'amélioration de la structure en fonction de l'augmentation de la température [18].

Le tableau 5.5 regroupe les paramètres microstructuraux de SnO₂ déposé à différentes températures. La variation des paramètres microstructuraux, l'augmentations de la taille des cristallites et la diminution des défauts des couches minces de SnO₂ indiquent l'amélioration de cristallisation et la qualité du film de SnO₂ en fonction de l'augmentation de la température de déposition. Ce comportement a été observé sur d'autres échantillons de SnO₂ dans la littérature [19].

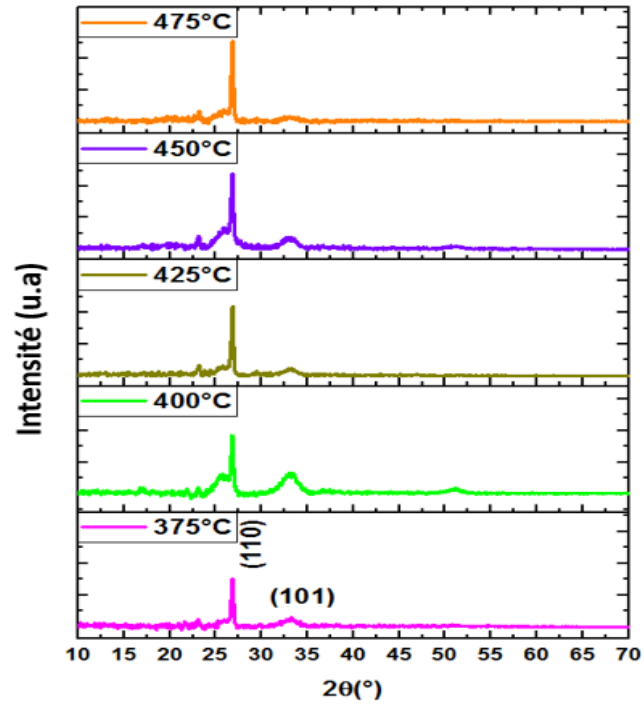


Figure 5.21 : Diffraction des rayons X des couches minces de SnO₂ déposées à différentes températures

Tableau 5.5 : Paramètres microstructuraux de couches minces de SnO₂ déposées à différentes températures

Température de dépôt (°C)	Taille des cristallites D(nm)	Densité de dislocation $\epsilon \times 10^{-3} (\text{nm}^{-2})$	Microdéformation $\epsilon \times 10^{-3}$
375	26.46	1.42	5.94
400	29.17	1.17	5.39
425	30.33	1.08	5.18
450	32.23	0.96	4.87
475	31.06	1.03	5.06

5.3.6. Caractérisation par la spectroscopie Raman

La figure 5.22 représente les spectres Raman des couches minces SnO₂. On remarque que tous les échantillons préparés à différentes températures ont le pic caractéristique de la phase rutile de SnO₂ au position 632cm⁻¹ [20]. Ces résultats confirment la pureté de SnO₂ observé sur nos résultats de diffraction des rayons X.

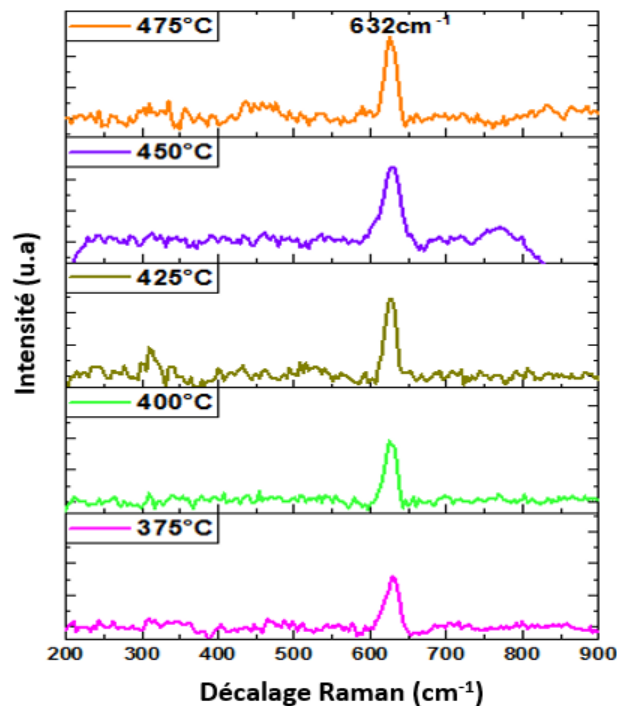


Figure 5.22 : Spectres Raman des couches minces de SnO₂ déposées à différentes températures

5.3.7. Caractérisation par le spectrophotomètre UV-Visible

a. Transmittance et absorbance

La Figure 5.23 et 5.24 montrent respectivement les courbes de transmission et d'absorption optique des couches minces de SnO₂ préparées par différentes températures de déposition. Toutes les couches minces ont montré une transmission moyenne de ~70% dans la partie visible du spectre et une forte absorption dans la partie fonctionnelle autour de ~320 nm, la position où il y a la création de pair (électrons - trous). On observe que la transmission diminue et l'absorption augmente avec l'augmentation de la température de déposition. Ce comportement est dû à l'amélioration de la structure avec la température, et a été observé sur d'autres SnO₂ en couches minces publiés dans la littérature [21].

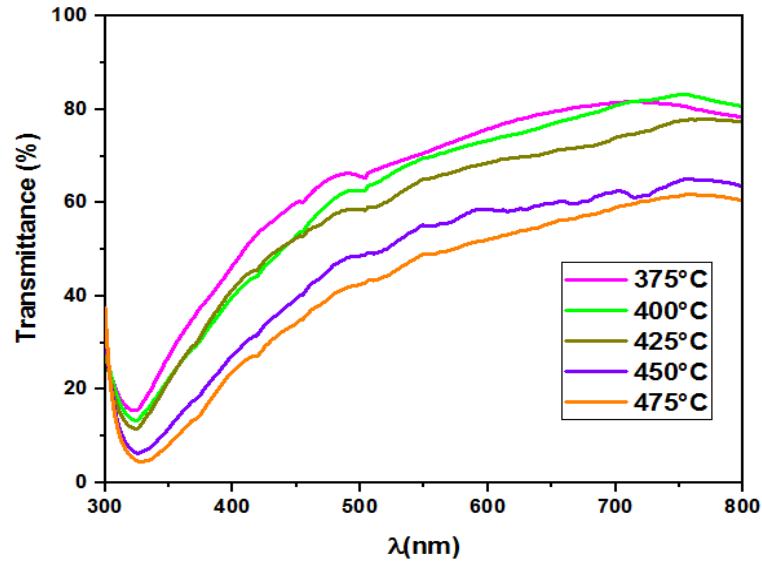


Figure 5.23 : Transmittances des couches minces de SnO₂ déposées à différentes températures

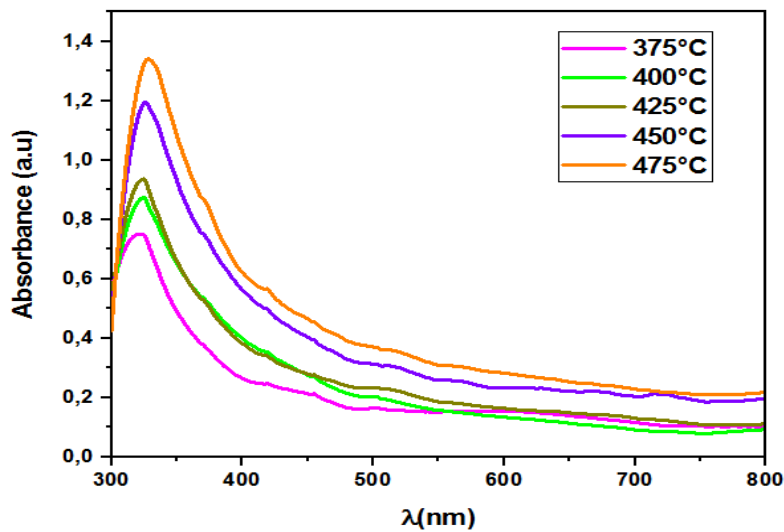


Figure 5.24 : Absorbances des couches minces de SnO₂ déposées à différentes températures

b. Energie de gap

La figure 5.25 représente la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$. Les valeurs du gap obtenues par la méthode de Tauc, pour les couches minces de SnO₂ préparées à différentes températures de dépôt. On observe sur cette figure que l'énergie du gap de SnO₂ diminue avec l'augmentation de la température de dépôt, passant de 3.51eV (375°C) à 3.24eV (475°C). Cette variation peut s'expliquer par la bonne qualité de la cristallisation et par l'augmentation de l'absorption due à la forte concentration des porteurs de charges (Taux élevé de pair (électron - trous) [22]. La réduction de E_g avec l'augmentation de la température de dépôt est due à l'amélioration de la taille des cristallites des couches minces de SnO₂ [23].

Ce résultat indique que nos couches minces de SnO₂ préparées par Spray pyrolysis ont des propriétés semi-conductrices SnO₂, ce qui montre la possibilité d'une application en capteur de gaz à base des semiconducteurs [24].

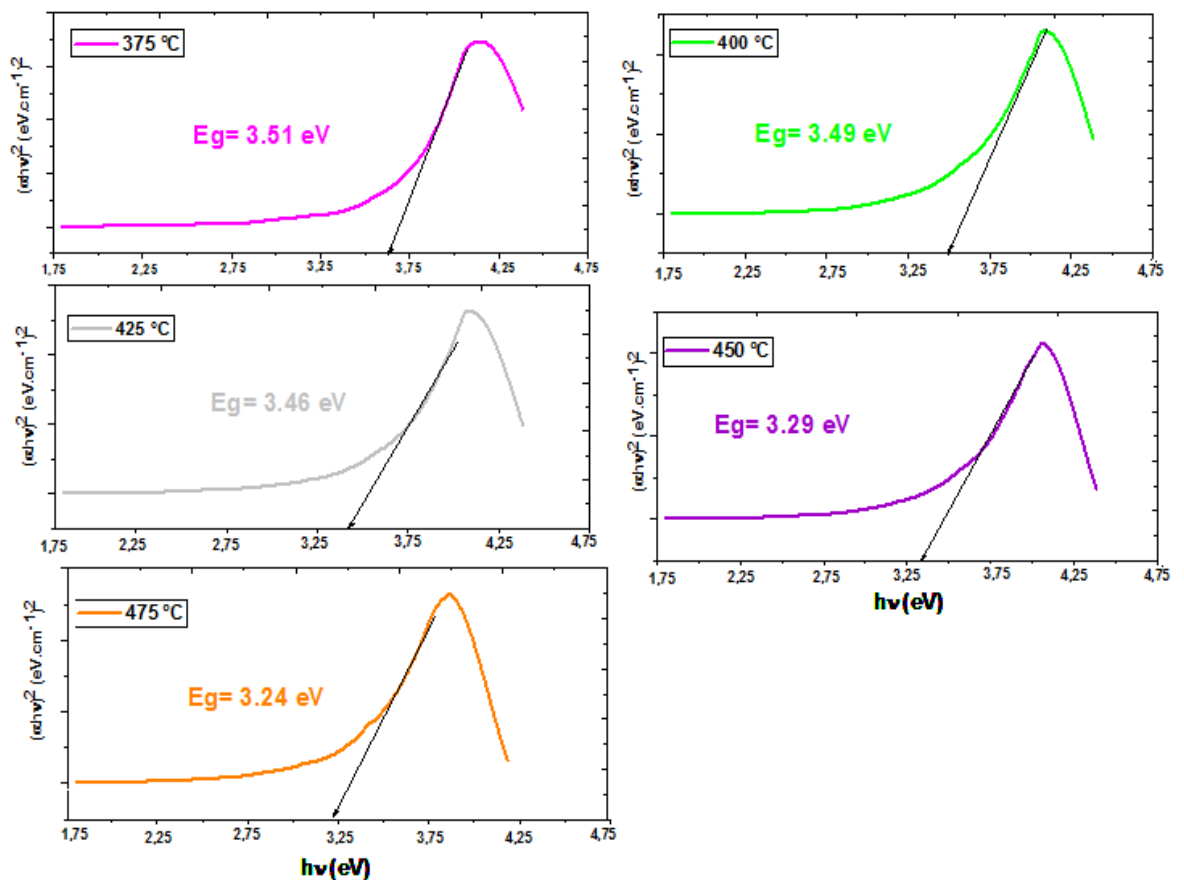


Figure 5.25 : $(ahv)^2$ en fonction de hv pour les couches minces de SnO₂ déposées à différentes températures

c. Indice de réfraction et coefficient d'extinction

Les figures 5.26 et 5.27 sont respectivement la représentation graphique de la variation de l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction en fonction de la longueur d'onde. L'indice de réfraction des couches minces de SnO₂ augmente avec l'augmentation de la température de déposition. Dans le domaine visible l'indice de réfraction augmente de ~1.25 à ~1.72 avec l'augmentation de température de déposition de 375 à 475°C. Ceci montre l'impact de la température de déposition sur la densification du film. Nous avons remarqué également que le coefficient d'extinction augmente avec l'augmentation de la température. Dans la partie visible du spectre le k va de ~ 0.0001 à ~0.00021 pour l'augmentation de température de déposition de 375 à 475°C.

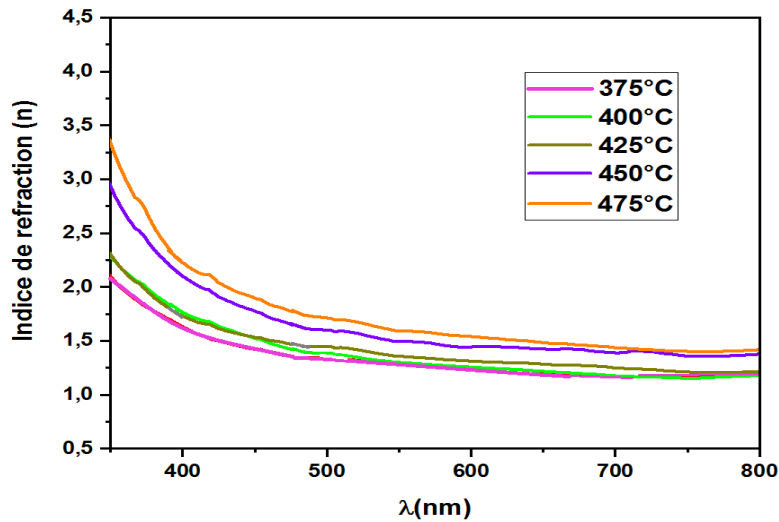


Figure 5.26 : Indices de réfraction des couches minces de SnO₂ déposées à différentes températures

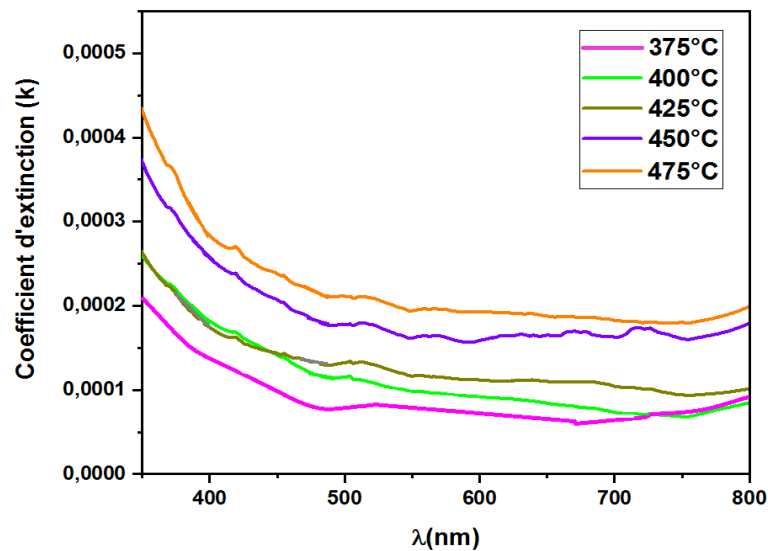


Figure 5.27 : Coefficients d'extinction des couches minces de SnO₂ déposées à différentes températures

5.3.8. Caractérisation par la méthode de deux pointes

La figure 5.28 montre la représentation graphique des paramètres électrique en fonction de température de déposition. La conductivité électrique augmente avec l'augmentation de la température de déposition de 375 à 450°C, ces valeurs vont de 23.81×10^{-2} à $40.81 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$; Ce phénomène est corrélé à la diminution de l'énergie de la bande interdite et les résultats est dus à l'augmentation de la concentration des porteurs de charge avec l'augmentation de la

température ; ceci a été observé par N. Si A. Eoma et al. [18]. Cependant, la conductivité diminue de 40.81×10^{-2} à $26.45 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ avec l'augmentation de la température de déposition de 450 à 475°C. Ceci indique que la couche mince de SnO₂ déposée à 450°C a la plus haute quantité de porteur de charge, et permet de déduire que 450°C est la température optimale pour améliorer la conductivité du film de SnO₂. Le tableau 5.6 représente les valeurs de mesures électriques pour les couches minces de SnO₂ déposées aux différentes températures de déposition.

Tableau 5.6 : Paramètres électriques de couches minces SnO₂ déposées à différentes températures

Température de déposition (°C)	Résistance R(KΩ)	Résistivité ρ (Ω.cm)	Conductivité $\sigma \times 10^{-2}$ (S.cm ⁻¹)
375	60	4.20	23.81
400	57	3.99	25.06
425	50	3.5	28.57
450	35	2.45	40.81
475	54	3.78	26.45

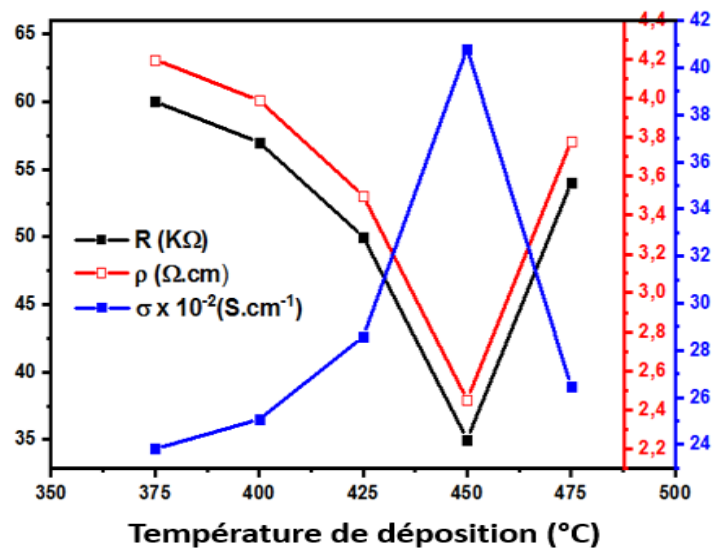


Figure 5.28 : Paramètres électriques des couches minces de SnO₂ en fonction de températures de déposition

Conclusion

Dans cette partie du travail de thèse, les couches minces de SnO₂ ont été bien élaborés par la technique Spray pyrolysis. Les couches minces du SnO₂ sont cristallisées sous une structure tétragonale avec une seule phase de rutile montrant une orientation préférentielle le long du plan (110). La taille des cristallites varie dans cet intervalle [22.51 et 31.05] nm. L'apparition d'un pic à 632cm⁻¹ correspondant à la vibration Sn-O aux spectres Raman ont confirmé la formation d'une couche pure de SnO₂ à la phase rutile. Le spectrophotomètre UV-Visible a montré que les couches élaborées ont une forte transmission dans le visible. Les énergies du gap déduites par la méthode de Tauc sont de 3.24 à 3.54 eV. La méthode de deux pointes a été bien utilisées pour déduire la conductivité de couches minces du SnO₂. La conductivité varie entre [9.52 x 10⁻² et 40.81 x 10⁻²] S.cm⁻¹.

Les mesures électriques effectuées par la technique de deux pointes ont montré le grand impact du temps et de la température de déposition pour améliorer la conductivité des couches minces de SnO₂. **Ceci nous a permis de déterminer que la couche mince de SnO₂ préparée à 450°C et pendant 20 min a la plus haute conductivité.** Nos résultats obtenus par la technique Spray pyrolysis, sont en bon accord avec ceux publiés dans la littérature, utilisant des techniques chères et sophistiquées.

5.4. Optimisation des propriétés de couches minces de SnO₂ élaborées par le Spray pyrolysis

Dans cette étude on va utiliser la méthode Taguchi pour optimiser les expériences dans le développement du matériau SnO₂ pour obtenir l'information la plus fiable possible dans un minimum de tests. On a choisi l'optimisation par la méthode Taguchi car nombreux ouvrages sur les conceptions expérimentales montrent que cette méthode est très performante et a fait ses preuves dans le domaine de la recherche industrielle et scientifique. Aujourd'hui, plusieurs groupes de recherche utilisent cette méthode pour analyser et déterminer les facteurs importants qui influencent de manière significative la qualité d'un produit en minimisant le temps de production et le coût d'une étude.

Dans notre travail nous avons mis en évidence l'effet des différents facteurs sur la qualité des couches de SnO₂ telles que la température de déposition, la concentration de [Sn⁴⁺]

et le temps de pulvérisation. Dans cette partie, nous définissons les objectifs spécifiques à atteindre avec cette méthode :

- Optimiser les conditions expérimentales d'élaboration du SnO₂ par la technique Spray pyrolysis.
- Analyser les propriétés électriques des couches minces du SnO₂ pour améliorer sa conductivité.

5.4.1. Conception de l'expérience du Taguchi

L'objectif de cette étude est d'effectuer les caractérisations électriques du dioxyde d'étain. Afin d'identifier les meilleures conditions de dépositions du SnO₂, nous avons réalisé un ensemble d'échantillons suite à la méthode de Taguchi, basé sur de nombreux facteurs et niveaux. En fait, l'idée générale est de maximiser le rapport signal sur bruit (S/B) "higher is better", basé sur l'optimisation de la conductivité. Pour cela nous nous référons à l'approche de Taguchi avec la table orthogonal L₉ (3³) comprenant trois facteurs, trois niveaux et neuf expériences. Les paramètres de dépôt sont ensuite modifiés afin de spécifier les meilleurs paramètres de dépôt pour une conductivité optimale des couches minces de SnO₂. Le tableau 5.7 représente les facteurs et leurs niveaux utilisés pour la conception des expériences du Taguchi.

Tableau 5.7 : Facteurs et niveaux utilisés pour la conception des expériences de Taguchi

Symbole	Facteurs	Niveau 1	Niveau 2	Niveau 3
A	Concentration du [Sn ⁴⁺] (mol/l)	0.03	0.06	0.09
B	Température de déposition (°C)	425	450	475
C	Temps de pulvérisation (min)	10	15	20

Le tableau 5.8 regroupe les neuf expériences (de E1 à E9) générées par le logiciel Minitab version 17.1.0 pour l'optimisation du SnO₂ déposé par la technique Spray pyrolysis.

Selon la théorie des plans d'expériences, il est nécessaire de répéter les essais pour prendre en considération la variabilité expérimentale sur les résultats. Dans notre cas, chaque expérience a été répétée deux fois, afin de comparer les valeurs obtenues et de calculer le rapport signal sur bruit (S / B).

Tableau 5.8 : Combinaison de facteurs et de leurs niveaux générés par la méthode de Taguchi

Essai	A	B	C
E1	A1	B1	C1
E2	A1	B1	C2
E3	A1	B1	C3
E4	A2	B2	C2
E5	A2	B2	C3
E6	A2	B2	C1
E7	A3	B3	C3
E8	A3	B3	C1
E9	A3	B3	C2

a. Caractérisation par spectroscopie Raman

Avant de faire les mesures caractéristiques pour optimiser les conditions d'élaboration du SnO₂, il est nécessaire de vérifier la formation du SnO₂ déposé par Spray pyrolysis suite à la méthode de Taguchi. La spectroscopie Raman a été bien utilisée pour valider la formation du SnO₂ élaboré avec les conditions de E1 à E9.

La figure 5.29 montre les spectres Raman du SnO₂ en fonction du décalage Raman (cm⁻¹) pour chacune des neuf expériences de Taguchi. Les mesures par la spectroscopie Raman ont été effectuées entre 200 et 900 cm⁻¹. L'analyse Raman montre le mode de vibration du SnO₂ rutile (la vibration Sn-O localisée à 632 cm⁻¹) [21] dans tous les semi-conducteurs SnO₂ élaborés à partir des expériences de Taguchi L9.

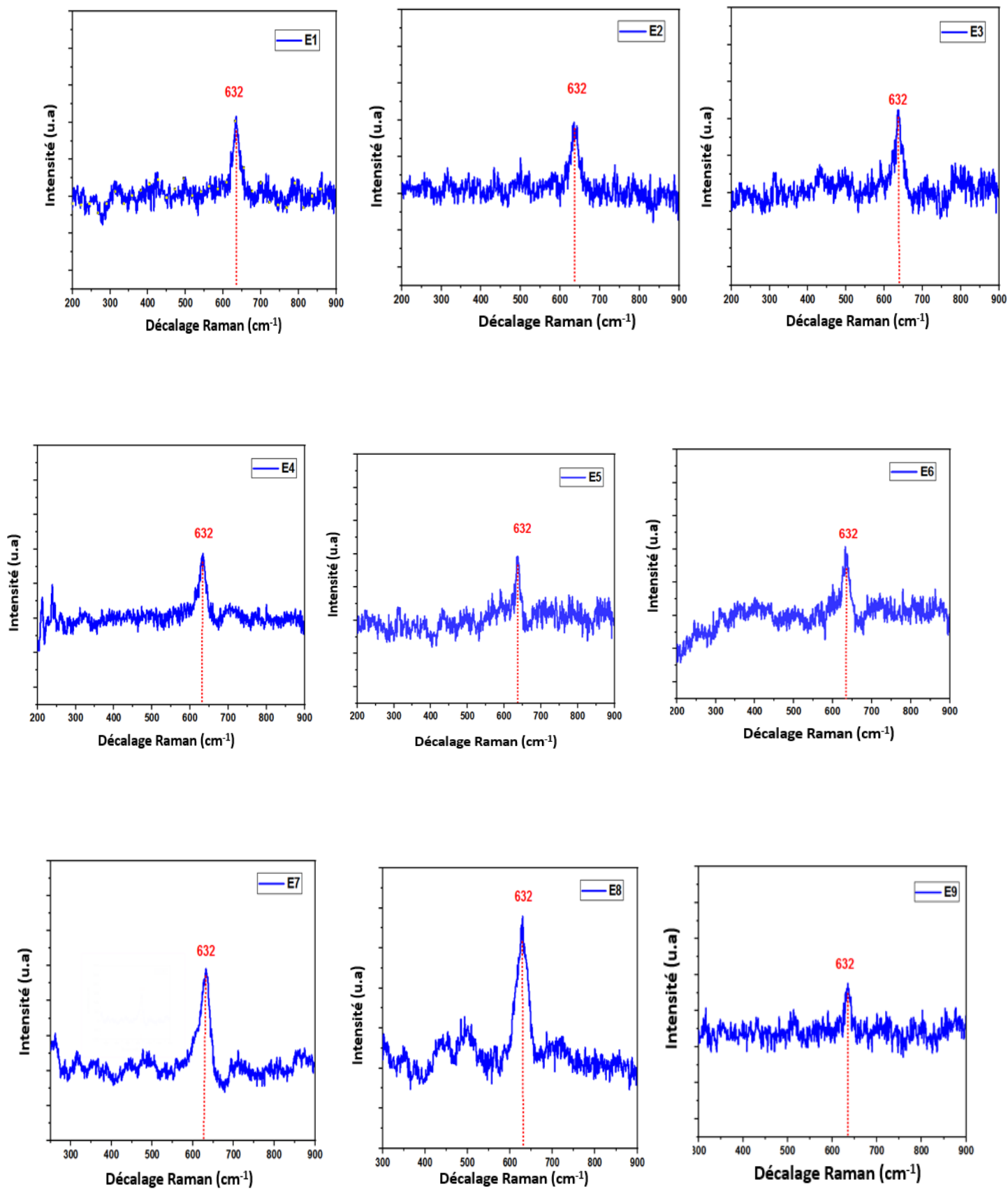


Figure 5.29: Spectres Raman de couches minces du SnO_2 préparées par les neuf expériences de Taguchi : E1 à E9

b. Caractérisation électrique par la méthode de deux pointes

Après la caractérisation structurale par la spectroscopie Raman, nous concluons que le SnO₂ a été bien formé pour tous les échantillons préparés par les expériences de Taguchi. Les résultats électriques des couches préparées ont été investigués en utilisant la méthode de deux pointes. Le tableau 5.9 présente les valeurs de la résistance, la résistivité et la conductivité des couches minces du SnO₂ préparées suivant les neuf expériences de Taguchi.

Tableau 5.9 : Paramètres électriques des couches minces du SnO₂ élaborées par la méthode de Taguchi

Essai	Résistance (K Ω)	Résistivité $\rho \times 10^{-2}$ (Ω .cm)	Conductivité $\sigma \times 10^{-2}$ (S.cm ⁻¹)
E1	112.43	7.87	12.70
E2	101.09	7.07	14.13
E3	99.50	6.96	14.35
E4	67.17	4.70	21.26
E5	47.88	3.35	29.83
E6	50.01	3.50	28.56
E7	70.94	4.96	20.13
E8	73.15	5.12	19.52
E9	89.11	6.23	16.03

Le tableau 5.10 représente le rapport S/B calculés à partir des valeurs de la conductivité des couches minces de SnO₂ préparées suivant la table de Taguchi, et répétées deux fois.

Tableau 5.10 : Valeurs expérimentales de la conductivité des couches minces de SnO₂ et leurs rapports S/B correspondant

Essais	Conductivité $\sigma_1 \times 10^{-2}$ (S.cm ⁻¹)	Conductivité $\sigma_2 \times 10^{-2}$ (S.cm ⁻¹)	Rapport (S/B)
E1	12.70	12.97	22.16
E2	14.13	14.22	23.03
E3	14.35	14.41	23.15
E4	21.26	20.84	26.46
E5	29.83	31.12	29.67
E6	28.56	28.58	29.11
E7	20.13	20.07	26.06
E8	19.52	18.69	25.61
E9	16.03	15.78	24.02

La figure 5.30 et le tableau 5.11, montrent clairement que chacun des trois facteurs présentent des effets différents sur la conductivité. L'effet des facteurs est réparti selon la moyenne des ratios S/B. Les facteurs influents ont été classés sur le tableau 5.12 ; on remarque que la concentration de [Sn⁴⁺] (facteur A) est le plus influent suivi par la température de déposition (facteur B) et le temps de pulvérisation (facteur C). La condition optimale correspond au niveau des facteurs ayant la plus grande valeur de la moyenne des ratios (S/B). Ainsi, à partir du graphe des effets des facteurs (Figure 5.29), nous avons déterminé les niveaux optimums suivants pour chacun des facteurs :

- La concentration du [Sn⁴⁺] au niveau 2 : A2 (0.06M)
- La température de déposition au niveau 2 : B2 (450°C)
- Le temps de pulvérisation au niveau 3 : C3 (20 min)

La configuration optimale des niveaux des facteurs est donc A2B2C3.

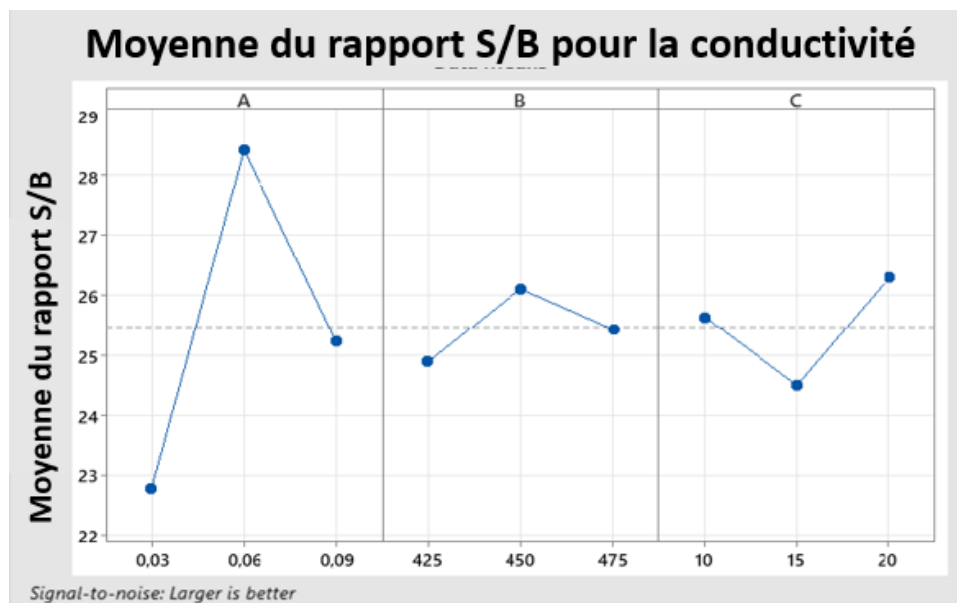


Figure 5.30 : Evolution du rapport moyen S/B en fonction de facteurs et de leurs niveaux

Tableau 5.11: Moyennes du rapport S/B calculées pour la conductivité et les paramètres optimaux

Facteurs	Symbole	Moyennes du rapport S/B			Effet des facteurs	Paramètres optimaux
		Niveau 1	Niveau 2	Niveau 3		
Concentration de $[Sn^{4+}]$ (mol/l)	A	13.80	26.70	18.37	12.90	A2
Température de dépôt ($^{\circ}C$)	B	18.00	21.25	19.62	3.26	B2
Temps de pulvérisation (min)	C	20.17	17.04	21.65	4.61	C3

5.4.2. Validation du modèle de Taguchi

a. Caractérisation par la diffraction de rayon X

La figure 5.31 montre les pics de diffraction des rayons X de la couche mince SnO_2 déposée par la technique Spray pyrolysis avec des paramètres optimaux dans la gamme 2θ de 10° à 70° . On remarque que la couche a une structure polycristalline, avec des pics situés aux positions : 26.72° , 34.11° , 37.94° et 53.67° correspondant respectivement aux plans (110), (101), (200) et (211). La couche mince préparée selon les conditions optimales a montré une direction

préférentielle le long du plan (110). Suivant le fichier (JCPDS numéro : 41–1445) tous les pics sont de la phase rutile et il n’y a aucun autre pic correspondant aux phases secondaires. Ceci montre la pureté et la bonne qualité de formation du SnO₂ par les conditions optimales.

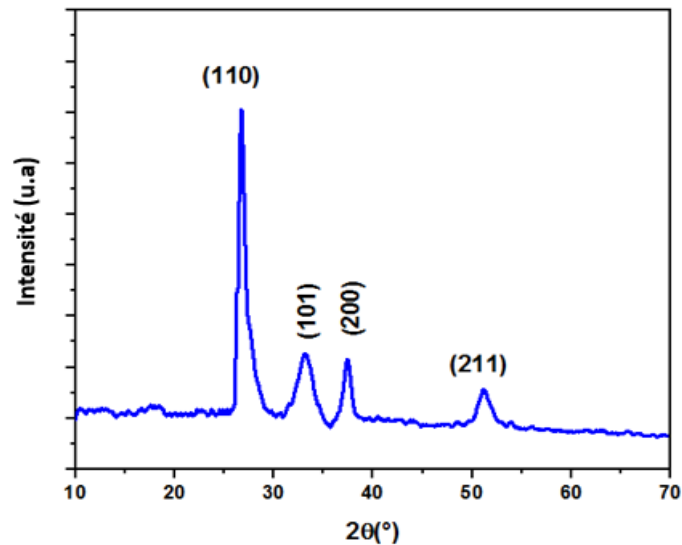


Figure 5.31 : Diffraction des rayons X de la couche mince de SnO₂ préparée par les conditions optimales

b. Caractérisation par la spectroscopie Raman

La figure 5.32 illustre le spectre Raman de couche mince SnO₂ élaborée avec la combinaison optimale de paramètres. On remarque sur cette figure l’apparition du pic caractéristique de SnO₂ autour de 632cm⁻¹ permettant de confirmer l’identification de la phase investiguée par la diffraction des rayons X [21]. La spectroscopie Raman a également confirmé la pureté de formation de SnO₂ avec une seule phase Rutile.

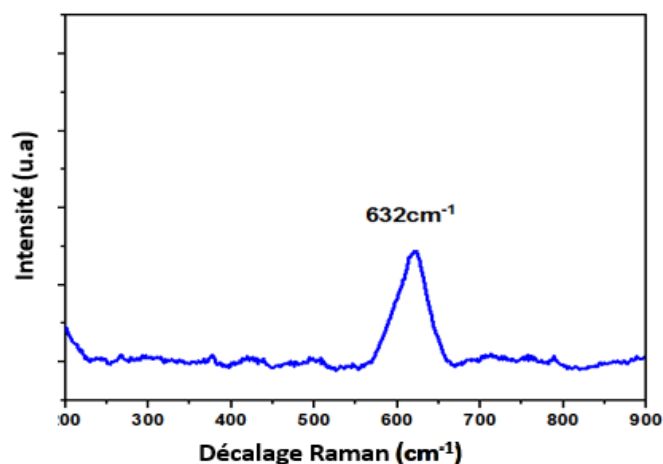
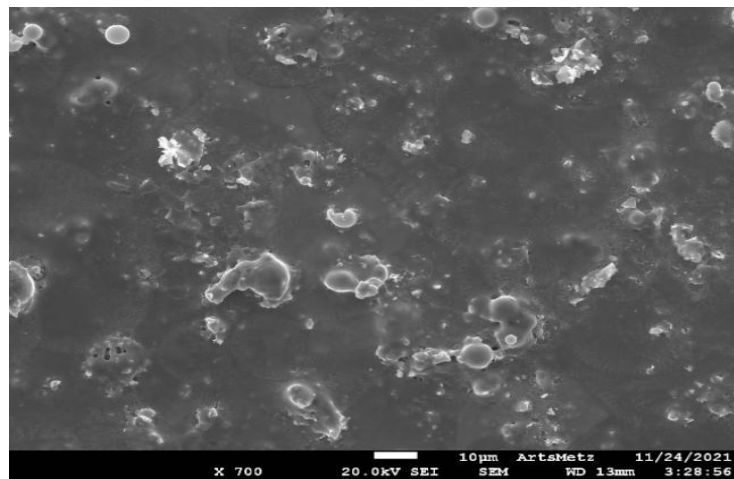


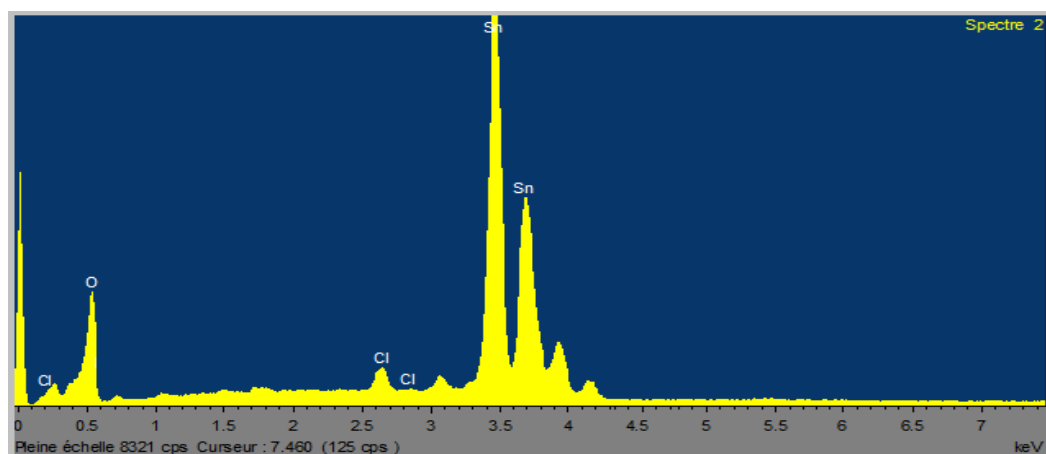
Figure 5.32 : Spectre Raman de la couche mince de SnO₂ préparée par les conditions optimales

c. Caractérisation par la microscopie électronique à balayage et par la spectroscopie de rayon X à dispersion d'énergie

Les figures 5.33a et 5.33b, présentent respectivement l'image MEB et les résultats compositionnels obtenus par la spectroscopie de rayon X à dispersion d'énergie du SnO₂ en couche mince élaborée avec la combinaison optimale des paramètres. Cette image démontre que le SnO₂ a été bien formé sur le substrat du verre, présentant une morphologie de surface rugueuse, poreuse et granuleuse. Ces propriétés morphologiques rendre notre couche de SnO₂ appropriée pour être une couche sensible dans les capteurs de gaz [25]. La spectroscopie EDS dévoile les compositions de la couche mince confirmant la formation du SnO₂ par l'existence des pics de leurs éléments (étain : Sn et Oxygène : O).



(a)



(b)

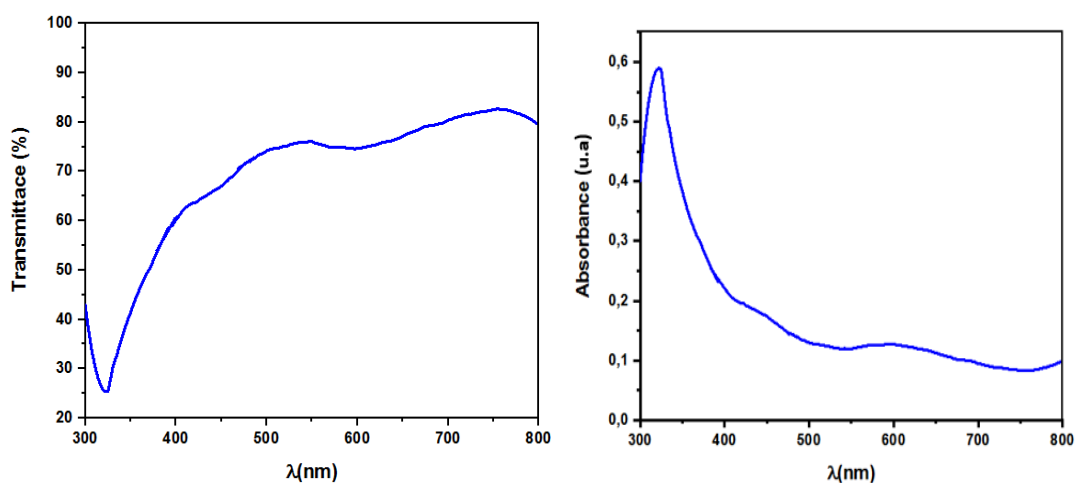
Figure 5.33 : (a) : Image MEB et (b) : Résultats compositionnels de la couche mince de SnO₂ préparée par les conditions optimales

d. Caractérisation par le spectrophotomètre UV- Visible

Les propriétés optiques ont été mesurées à l'aide de la spectrophotométrie UV-Visible, pour étudier les propriétés semiconductrices du matériau SnO₂ déposé avec la combinaison optimale des paramètres. Nous observons depuis la figure 5.34a que la transmittance de la couche mince de SnO₂ qui est faible dans la région d'ultraviolet, les valeurs du spectre de transmittance augmentent avec l'augmentation de longueur d'onde. La valeur maximale de la transmittance a été trouvée dans la région du visible.

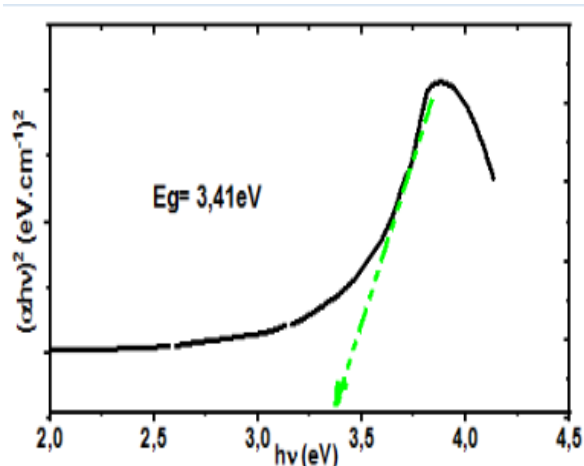
La figure 5.34b représente la variation de l'absorbance du SnO₂ élaboré depuis les conditions optimales en fonction de la longueur d'onde. On remarque sur la figure une valeur élevée de l'absorbance dans la partie d'ultraviolet par rapport à celle dans la partie visible. Ceci montre que le matériau préparé avec les conditions optimales a le comportement d'une couche TCO du SnO₂ : absorbe dans l'ultraviolet et transmet dans le visible.

La figure 4.34c représente la variation de $(\alpha hv)^2$ en fonction de l'énergie des photons hv de la couche mince SnO₂. La valeur de la bande interdite de la couche mince du SnO₂ était estimée à partir de l'extrapolation basée sur la régression linéaire de $(\alpha hv)^2$ par rapport à hv à $\alpha=0$, étant donné que la couche mince a une bande gap directe. La bande interdite de la couche mince SnO₂ déposée avec la combinaison optimale a été estimée à 3.41eV. Cette valeur est en accord avec ceux trouvées dans la littérature [26]. **Ceci montre que le matériau déposé avec les conditions optimales est un matériau semiconducteur, transparent et qu'il offre la possibilité d'être comme couche sensible dans les capteurs de gaz à base des semiconducteurs [27].**



(a)

(b)



(c)

Figure 5.34 : Propriétés optiques de la couche mince préparée par les conditions optimales (a) : Transmittance (b) : Absorbance et (c) : Band gap (E_g)

e. Caractérisation par la méthode de deux pointes

Nous avons utilisé la méthode de deux pointes pour mesurer les données électriques de la couche mince SnO_2 préparée avec les conditions optimales. Le tableau 5.12 regroupe les valeurs de la résistance, la résistivité et la conductivité électrique qui sont en bon accord à celles rapportés dans la littérature [28], les résultats électriques obtenues sont favorables aux applications en capteur de gaz, étant donné que plus la conductivité est élevée plus le capteur est performant [29].

On remarque que la conductivité du SnO_2 élaboré aux conditions optimales, a la plus grande valeur de la conductivité que les autres valeurs obtenues avant l'optimisation. Ceci prouve le succès de l'optimisation par la méthode de Taguchi pour améliorer la conductivité électrique du semiconducteur SnO_2 en couche mince.

Tableau 5.12 : Paramètres électriques de la couche mince de SnO_2 préparée par les conditions optimales

Paramètres	Resistance R(K Ω)	Résistivité ρ (Ω .cm)	Conductivité $\sigma \times 10^{-2}$ (S.cm $^{-1}$)
Conditions optimales A2B2C3	30.08	2.10	47.49

f. Caractérisation électrique sous gaz

La couche mince de SnO₂ élaborée par les conditions optimales a été bien utilisée pour la détection du NO₂ sous température ambiante selon le protocole suivant (tableau 5.13).

Tableau 5.13. Protocole de détection du gaz polluant

Gaz	Concentration (ppm)	Flux de gaz (SCCM)
AIR	Ambiante	200
NO ₂	10	200

La figure 5.35 représente les réponses (R_{NO_2}/R_{Air}) de la couche optimale sous 10ppm de NO₂. Nous remarquons que la résistance R_{NO_2} mesurée augmente lors de l'exposition au NO₂ ; ceci montre que notre semi-conducteur est de type n (la résistance augmente lorsqu'il détecte un gaz oxydant). Le capteur dévoile une bonne cinétique de réponse. La réponse diminue lors de l'exposition à l'air (l'élimination du NO₂) jusqu'à sa valeur de stabilisation. La sensibilité à 10 ppm de NO₂ de notre capteur de gaz fabriqué à base du SnO₂ est d'environ ($R_{NO_2} / R_{Air} \sim 38$) à température de la chambre (température ambiante). Les temps réponse et de recouvrement sont respectivement ~41 et ~28s. Ce résultat de capteur montre la supériorité de nos couches à détecter le polluant NO₂ à la température ambiante en comparaison avec la réponse de notre TiO₂ ($R_{NO_2} / R_{Air} \sim 6.15$) ou d'autres couches minces qui nécessitent un apport d'énergie thermique ou lumineuse [30, 31]. Ceci est dû à l'amélioration des propriétés du film préparé par les conditions optimales qui conduit à améliorer la réaction entre le gaz et la surface.

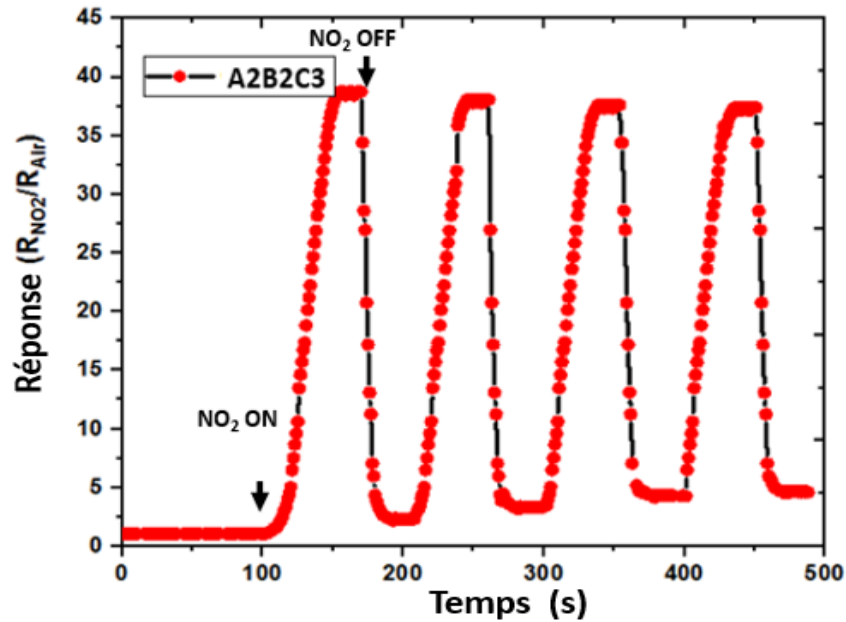


Figure 5.35 : Réponse temporelle relative (R_{NO_2}/R_{Air}) pour la couche mince de SnO_2 préparée par les conditions optimales

Conclusion

Dans cette étude, afin d'obtenir des couches minces avec de bonnes propriétés électriques, nous avons utilisé la méthodologie Taguchi afin de déterminer les conditions optimales pour l'élaboration du SnO_2 . Le plan orthogonale L_9 (3^3) de Taguchi a été utilisée pour optimiser le protocole expérimental, de même que les paramètres d'élaboration des couches minces par la technique Spray pyrolysis. Nos résultats ont montré la capacité de cette méthodologie à simplifier significativement le choix multiple des paramètres et diminuer le coût et la durée des expériences. L'analyse statistique par le rapport S/B a été adoptée pour déterminer les facteurs appropriés, en fonction de la conductivité des couches minces de SnO_2 . Ceci a permis d'obtenir la combinaison appropriée des niveaux des facteurs pour améliorer la conductivité des couches minces de SnO_2 qui est A2B2C3 correspondant à la concentration de $[Sn^{4+}] = 0.06$ mol/l, la température de dépôt $T = 450^\circ C$ et le temps de pulvérisation = 20 min. Ainsi la détermination de la concentration $[Sn^{4+}]$ est le facteur le plus influent sur la préparation de SnO_2 .

Le test de validation des conditions optimales a été bien réalisé et la couche de SnO_2 préparée par ces conditions optimales montre que le SnO_2 a une bonne propriété structurale d'une phase rutile pure, de bonnes propriétés morphologiques et de bonnes propriétés semi-conductrices avec une bande interdite optique $E_g = 3.41$ eV, et une conductivité électrique de

$47.49 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$, et une sensibilité élevée (~ 38) vis-à-vis de 10ppm de NO_2 . Nos résultats prouvent le succès de l'approche de Taguchi pour simplifier et minimiser la charge de production de couches sensibles pour applications en capteurs de gaz.

5.5. Effet de dopage sur les propriétés de couches minces de SnO_2

Introduction

Dans cette étude, nous nous concentrons sur l'effet du dopage sur les propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques des couches minces semi-conductrices SnO_2 . En nous basant sur les résultats d'optimisation de Taguchi nous avons choisi les conditions optimales ($[\text{Sn}^{4+}] = 0.06\text{M}$; $T = 450^\circ\text{C}$ et $t = 20 \text{ min}$) pour élaborer la couche du dioxyde d'étain intrinsèque (non dopé), et par la suite dopé avec les ions de titane, suivant les rapports $[\text{Ti}^{4+}] / [\text{Sn}^{4+}]$ de 1 à 7% avec un pas de 2%.

L'intérêt de cette partie est d'améliorer la sensibilité de nos couches minces vis-à-vis des petites concentrations des gaz polluants (NO_2 et H_2S).

5.5.1. Caractérisation par la diffraction des rayons X

Les diagrammes de diffraction des rayons X des couches minces non dopées de SnO_2 et de SnO_2 dopées Ti sont présentés sur la figure 5.36. Les pics de diffraction les plus intenses à 2θ sont indexés comme (110). D'autres plans cristallins ont été observés, (101), (200) et (211) qui appartiennent respectivement à la phase Rutile, structure tétragonale de SnO_2 comme indiqué dans la carte (JCPDS numéro : 41-1445). Le résultat montre clairement que les couches minces de SnO_2 non dopées synthétisées ont une pureté élevée avec l'absence de pics d'impuretés. De plus, on observe que les pics de diffraction de SnO_2 dopé par Ti montrent un léger déplacement vers des valeurs de 2θ élevées par rapport à celui de SnO_2 non dopé. Ceci a été remarqué aussi sur des résultats du SnO_2 dans la littérature par X. Fu et al [32]. Ce décalage peut être dû à l'occupation des ions Ti^{4+} ($r = 0,61 \text{ \AA}$) aux sites Sn^{4+} ($r = 0,69 \text{ \AA}$).

Pour mieux comprendre ce phénomène, nous avons calculé les paramètres micro-structuraux (Tableau 5.14). On a remarqué que ces paramètres (la taille des cristallites, la densité de dislocation et la microdéformation) varient en fonction du dopage.

La taille des cristallites diminue de 15.45 à 7.69 nm quand le dopage augmente de 0 à 5% du Ti^{4+} dans le SnO_2 , puis une augmentation de 7.69 à 8.71nm a été remarqué pour le

passage de 5 à 7%. La densité de dislocation et la microdéformation présentent une petite augmentation pour la variation du dopant (Ti^{4+}) de 0 à 5% et diminuent pour le passage de 5 à 7%. Ceci indique que le dopage, dans ce cas, produit de petits changements mais n'a pas modifié la structure globale du matériau et n'a généré aucune phase secondaire. L'intensité du pic préférentiel de diffraction a sensiblement diminué et l'élargissement des pics augmente en fonction de dopage par Ti^{4+} , ce qui indique que la cristallisation des couches minces de SnO_2 dopées par Ti^{4+} s'est détériorée. L'incorporation d'ions Titane dans SnO_2 génère une microstructure interne et un trouble micro-structurel dans le réseau SnO_2 qui affecte la croissance des cristallites. D'où l'augmentation de la densité de dislocation et la microdéformation ont lieu. On remarque que la couche mince de SnO_2 dopée par 5% de Ti^{4+} a la plus haute densité de dislocation et la microdéformation, ainsi que la plus petite taille de cristallite ; ceci est peut-être dû au taux élevé de Ti inséré dans le réseau de SnO_2 . Ce comportement a été remarqué par R. thomas et al. [33]. Lorsque ce taux dépasse 5% la taille de cristallite commence à s'augmenter, la densité de dislocation et la microdéformation se déminuée. Ce comportement a été remarqué par Y. Larbah e al qui ont étudiés l'effet de dopage et qu'ils l'ont expliqué par l'excès du taux de dopant [34].

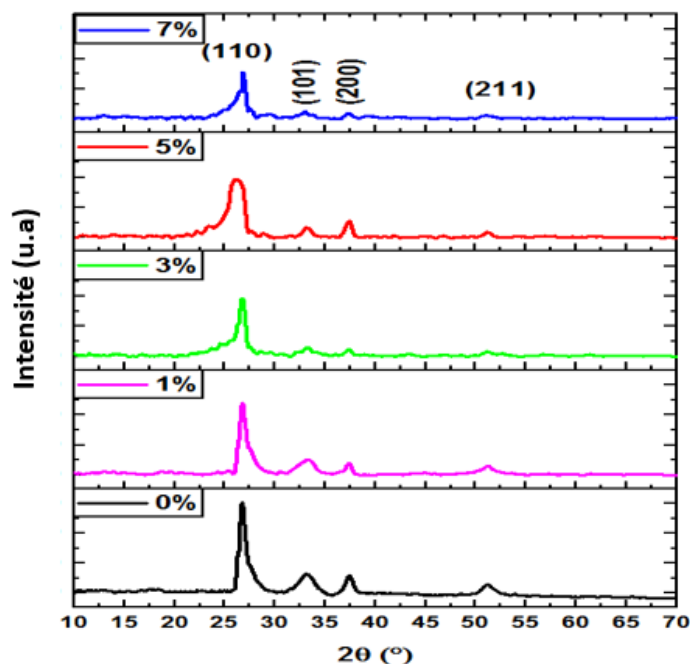


Figure 5.36 : Diffraction des rayons X de couches minces de SnO_2 et SnO_2 dopés aux différents pourcentages du Ti^{4+}

Tableau 5.14 : Paramètres microstructuraux des couches minces de SnO₂ et SnO₂ dopés aux différents pourcentages du Ti⁴⁺

Pourcentage de dopage (%)	Taille des cristallites D (nm)	Densité de dislocation $\delta \times 10^{-3}$ (nm ⁻²)	Microdéformation $\epsilon \times 10^{-2}$
0	15.45	4.18	1.01
1	10.66	8.80	1.47
3	9.69	10.65	1.62
5	7.69	16.91	2.01
7	8.71	13.18	1.802

5.5.2. Caractérisation par la spectroscopie Raman

La figure 5.37 représente les spectres Raman de couches minces de SnO₂ non dopée et dopé avec Ti⁴⁺. La spectroscopie Raman a révélé le mode vibrationnel de SnO₂ et confirme également les résultats structuraux fournis par la diffraction des rayons X. La position 632cm⁻¹ prouve la formation d'une pure phase de SnO₂ [21].

Nous observons sur la figure 5.37 que la position et l'intensité du pic caractéristique à 632cm⁻¹ varie en fonction du pourcentage du dopant de 0 à 7%. Ceci est probablement dû à l'insertion des atomes de Ti dans le cristal et empêchant la vibration normale du matériau SnO₂.

La figure 5.38 montre les images cartographiques du pic caractéristique de SnO₂ correspond à la position (632cm⁻¹) sur les échantillons de SnO₂ non dopée et non dopée. La qualité cristalline et la distribution de ce matériau sur la surface de verre ont été évaluée par la mesure de l'aire de pic caractéristique de SnO₂ (correspondant à la position 632cm⁻¹). Une cartographie basée sur ce paramètre a été présentée sur la figure 5.38. On remarque la présence du pic caractéristique du SnO₂ pour tous les échantillons de SnO₂ et SnO₂ dopé par le Ti⁴⁺, ce qui indique que la formation des surfaces continue du film de SnO₂. On remarque également sur la figure 5.38a que sur la majeure partie de la surface mesuré = 43x43 μm^2 , la valeur caractéristique a été observée sur toute la surface mesurée avec une intensité élevée autour de ~20 000 (u.a), reflétant la bonne qualité cristalline et de la distribution du SnO₂ d'une façon continue et homogène. La figure 5.38b représente l'image de la cartographie du SnO₂ dopé à

5% du Ti^{4+} . On remarque que le vert est la couleur dominante de la cartographie et il correspond aux intensités autour de $\sim 10\,000$ (u.a).

A partir des deux figures 5.38 a et b, on remarque que l'air du pic caractéristique a été diminué. Ceci est dû à la substitution des atomes d'étain par les atomes du titane dans le cristal du SnO_2 qui empêche la formation des phonons Sn-O correspondant à cette vibration du pic $\sim 632\text{cm}^{-1}$.

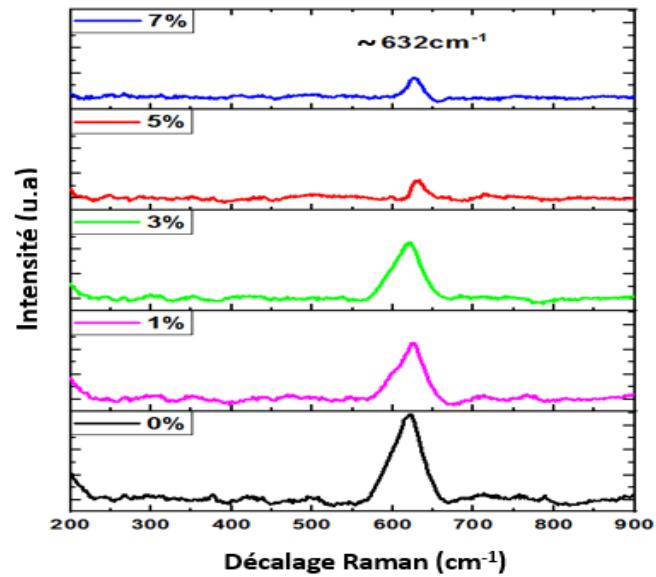


Figure 5. 37 : Spectres Raman des couches minces de SnO_2 non dopé et dopé avec 1, 3, 5 et 7% de Ti^{4+}

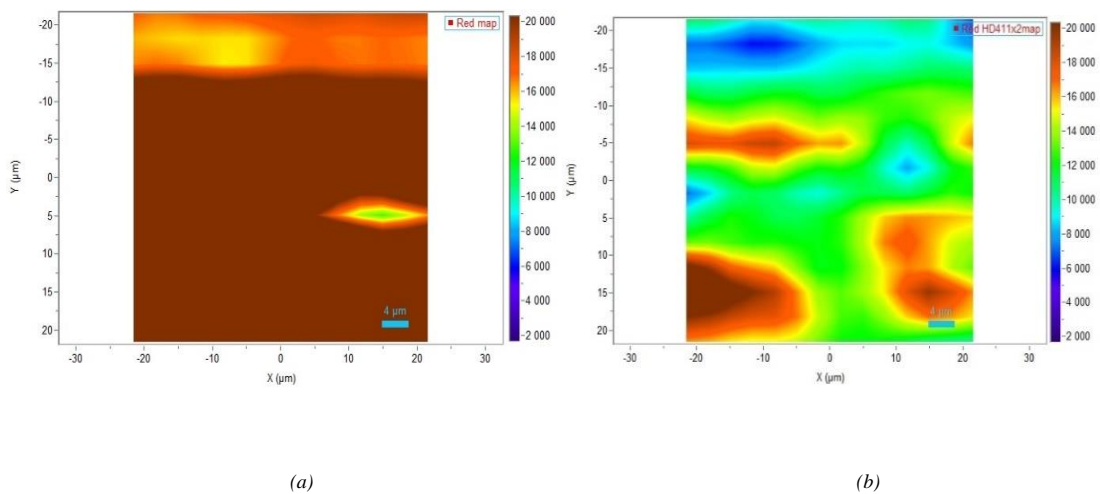
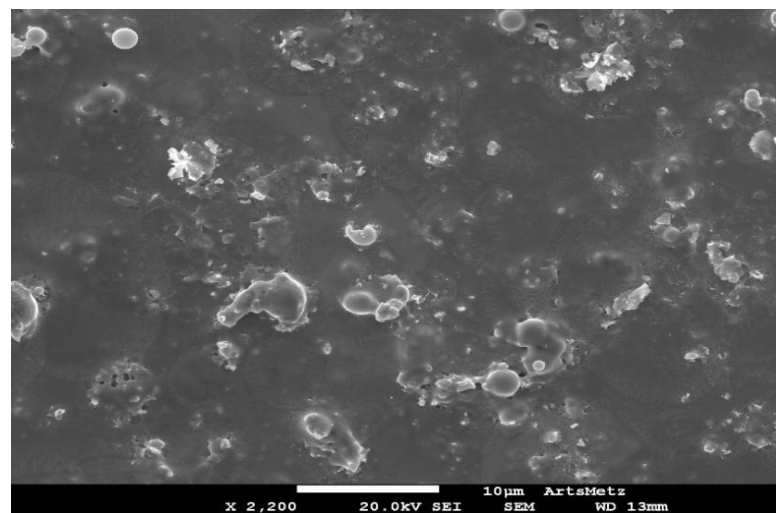


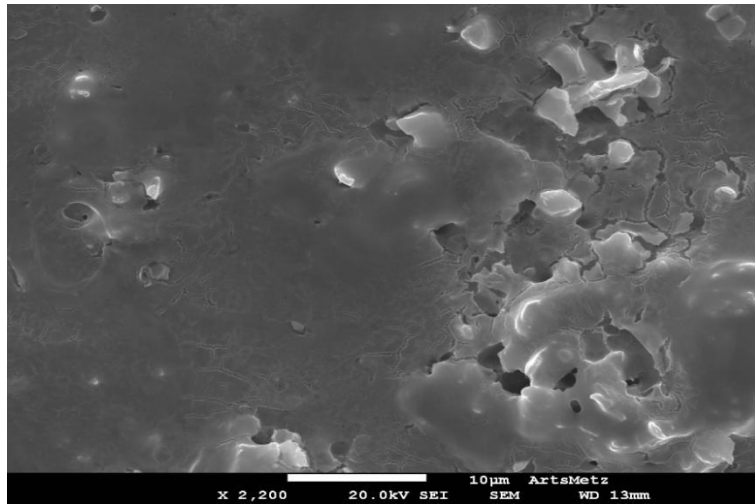
Figure 5. 38 : Images cartographiques basées sur l'air du pic Raman à 632cm^{-1} pour les couches minces de (a) : SnO_2 non dopé et (b) : SnO_2 dopé à 5% de Ti^{4+}

5.5.3. Caractérisation par la microscopie électronique à balayage et par la spectroscopie de rayon X à dispersion d'énergie

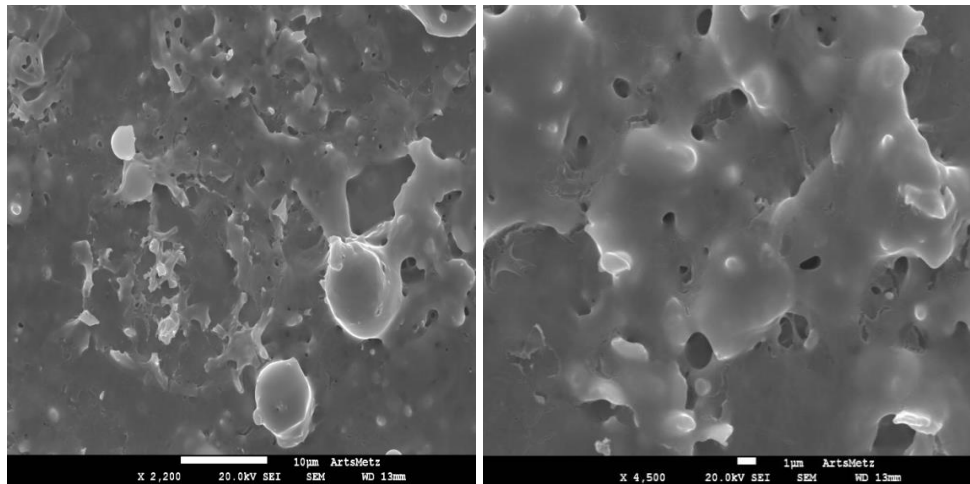
Les figures 5.39a, b, c, d, et e, montrent les images du MEB correspondantes respectivement aux couches minces SnO₂ dopés aux pourcentages de 0, 1, 3, 5 et 7% du Ti⁴⁺. On remarque que le matériau déposé a été bien formé ce qui démontre le succès de la déposition par la technique Spray pyrolysis. La figure 5.39a montre que la couche non dopée a une image MEB rugueuse, alors qu'on peut voir visuellement que la densité de rugosité augmente avec le dopage de SnO₂ par Ti⁴⁺. Les images du MEB pour les pourcentages 3, 5 et 7% du Ti⁴⁺ présentent une densité de rugosité et de porosité élevée. Ceci est dû à l'effet du dopage par le Ti⁴⁺ qui modifie la morphologie surfacique de nos couches minces augmentant la surface spécifique destinée à l'adsorption des gaz polluants. Ce comportement a été observé par plusieurs chercheurs qui ont dopé les couches minces de SnO₂ [35, 25]. Parmi ces trois pourcentages de dopage (3, 5 et 7%), 5% est le meilleur pour améliorer les propriétés morphologiques de la couche mince du SnO₂, lui permettant d'être la couche la plus performante dans les capteurs de gaz.



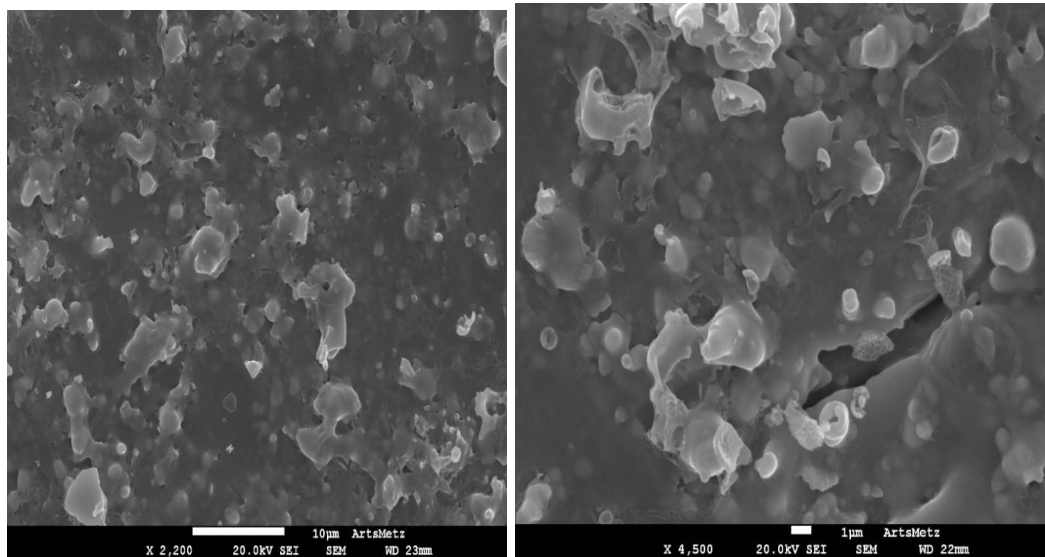
(a)



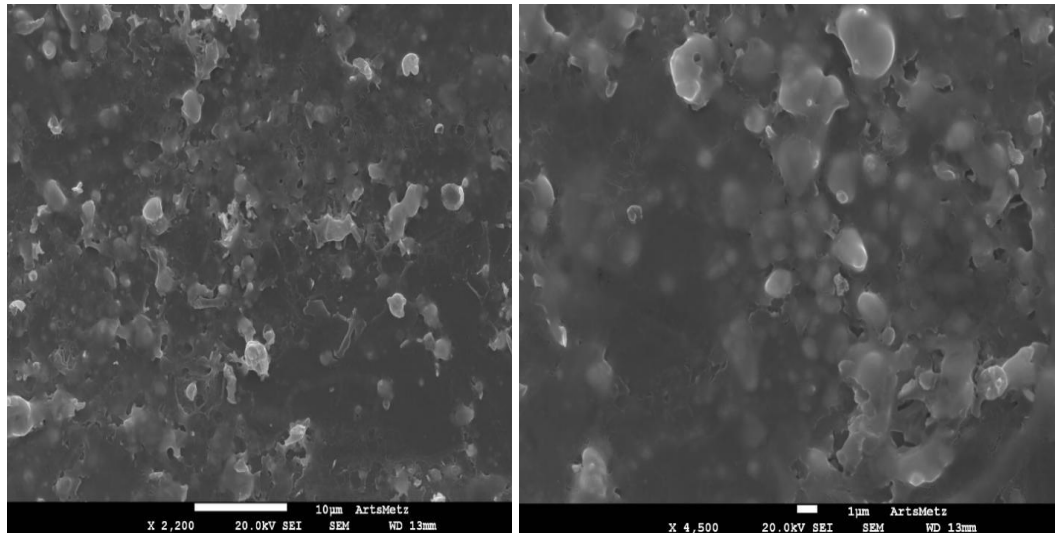
(b)



(c)



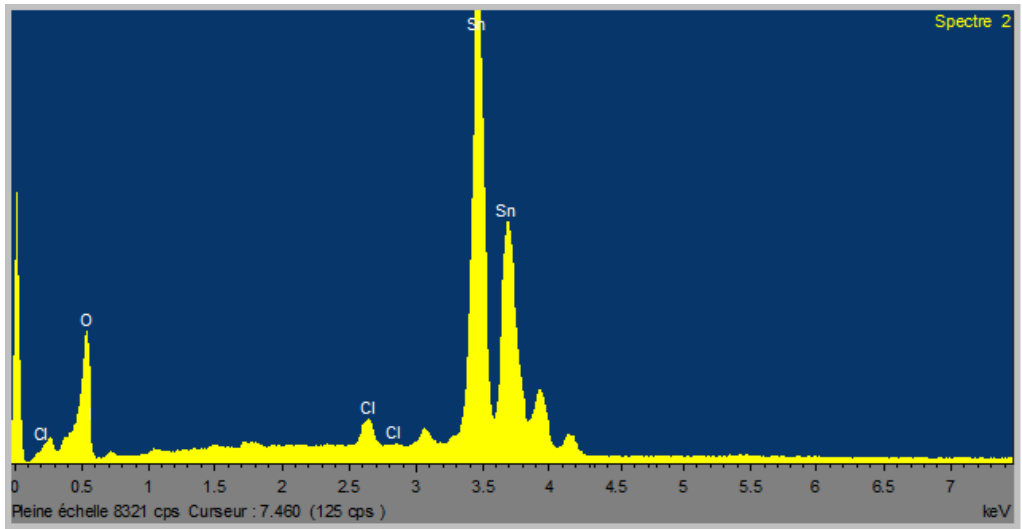
(d)



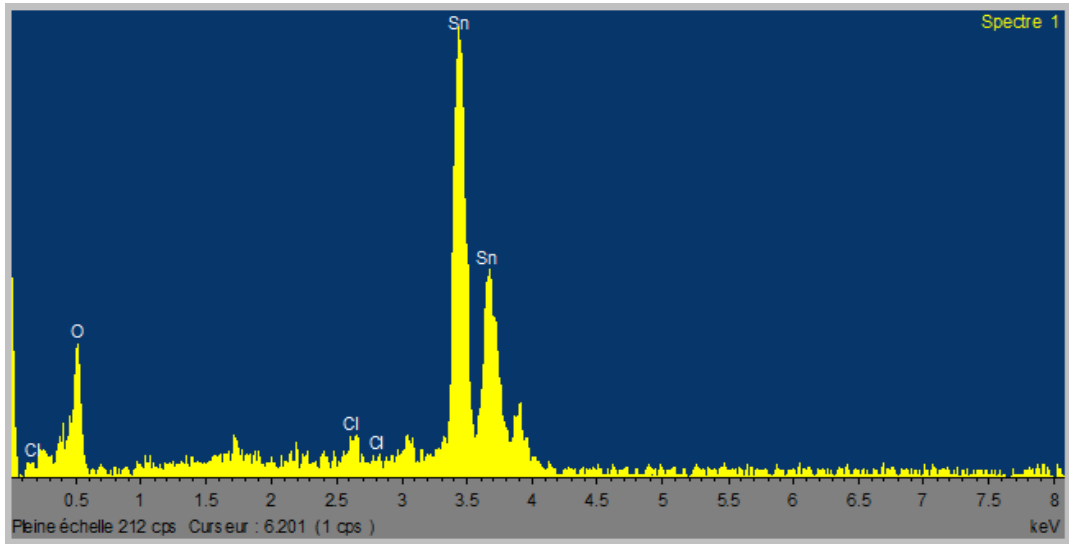
(e)

Figure 5.39 : Images MEB des couches minces de SnO_2 dopé à différents pourcentages
(a) : 0, (b) : 1, (c) : 3, (d) : 5, (e) : 7% de Ti^{4+}

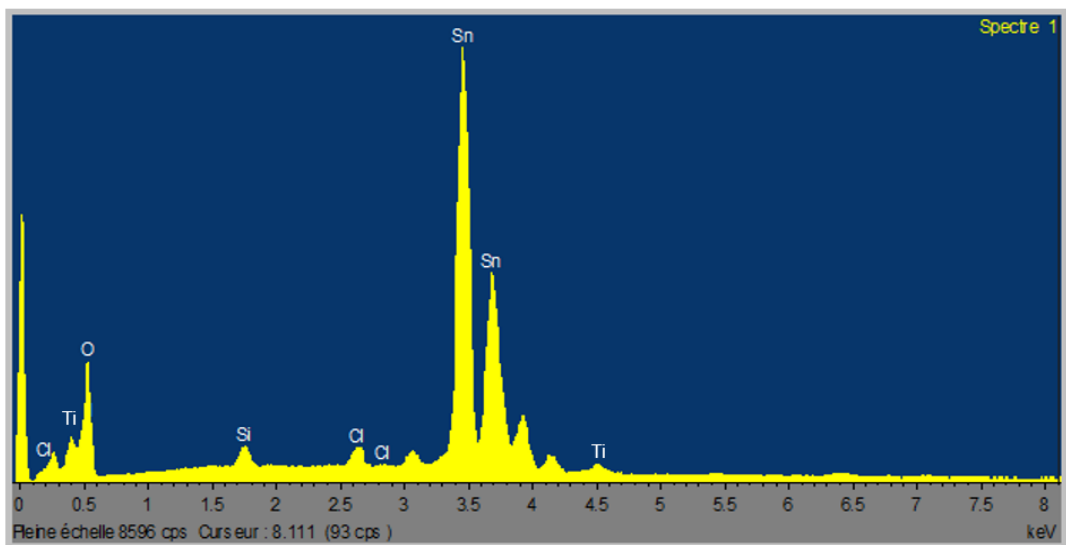
La mesure par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS) a été employée pour donner des informations sur les compositions élémentaires des échantillons du SnO_2 . Les résultats de EDS sont présentés dans les figures 5.40a, b, c, d, et e. La figure 5.40a représente les compositions de la couche mince SnO_2 non dopé qui est les éléments (Atomes : Sn et O) correspondants au matériau SnO_2 . Par la suite la figure 5.40b montre que la couche de SnO_2 dopé à 1% du Ti^{4+} fait apparaître les pics associés au matériau SnO_2 et pas Ti. Ceci est peut-être dû à la petite quantité du Ti non détectable par la spectroscopie EDS ; ce comportement a été remarqué sur des semi-conducteurs dopé par des petites concentrations du dopants [36]. Sur la figure 5.40c les résultats de la spectroscopie EDS pour la couche mince de SnO_2 dopé à 3% du TiO_2 on remarque l'apparition des pics du titane. Sur les figures 5.40d et 5.40e, les couches minces de SnO_2 dopées aux 5 et 7% du Ti^{4+} reproduit le même phénomène observé sur la couche dopée à 3% du Ti^{4+} . Ce qui démontre le succès d'insertion de cet élément dans le cristal du SnO_2 .



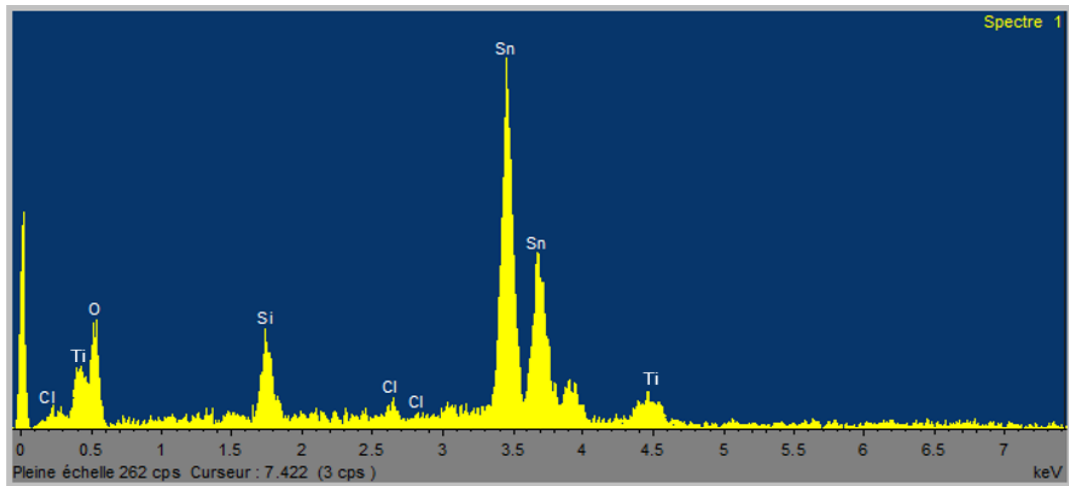
(a)



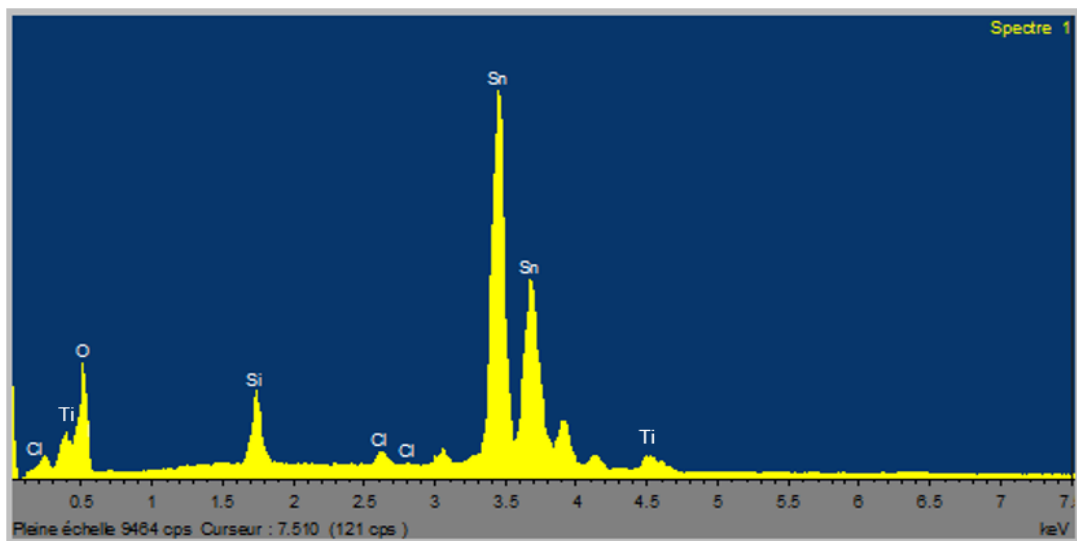
(b)



(c)



(d)



(e)

Figure 5.40 : Résultats compositionnels des couches minces de SnO_2 dopé à différents pourcentages (a) : 0, (b) : 1, (c) : 3, (d) : 5, (e) : 7% de Ti^{4+}

5.5.4. Caractérisation par le spectrophotomètre UV-Visible

a. Transmittance et absorbance

La figure 5.41 montre les spectres de transmission des couches minces de SnO_2 et de SnO_2 dopés Ti^{4+} déposés sur des substrats du verre. Les couches sont étudiées dans la gamme (300-800 nm). Nous pouvons observer que les courbes en fonction de la longueur d'onde fluctuent autour de ~80%, la transmittance la plus élevée est rapportée pour l'échantillon non dopé, puis elle diminue avec l'augmentation du pourcentage de dopage.

La figure 5.42 représente les spectres d'absorption des couches minces de SnO₂ et de SnO₂ dopés Ti⁴⁺. Nous observons que l'absorption la plus élevée est rapportée pour l'échantillon non dopé, puis l'absorbance diminue. Cette variation remarquable de transmittance et d'absorbance est due à l'augmentation de la rugosité du film. Généralement, le matériau qui possède une surface de rugosité élevée conduit à une haute diffusion de la lumière de surface entraînant une diminution de la transmission [37]. Par conséquent, l'enrichissement de la rugosité peut fournir plus de surface pour améliorer les propriétés de détection [38].

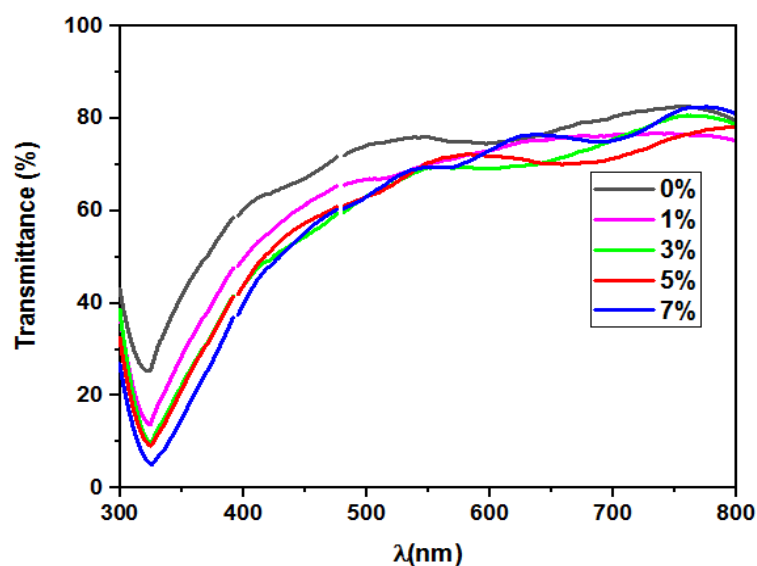


Figure 5. 41 : Transmittance de couches minces de SnO₂ non dopé et dopé avec 1, 3, 5 et 7% de Ti⁴⁺

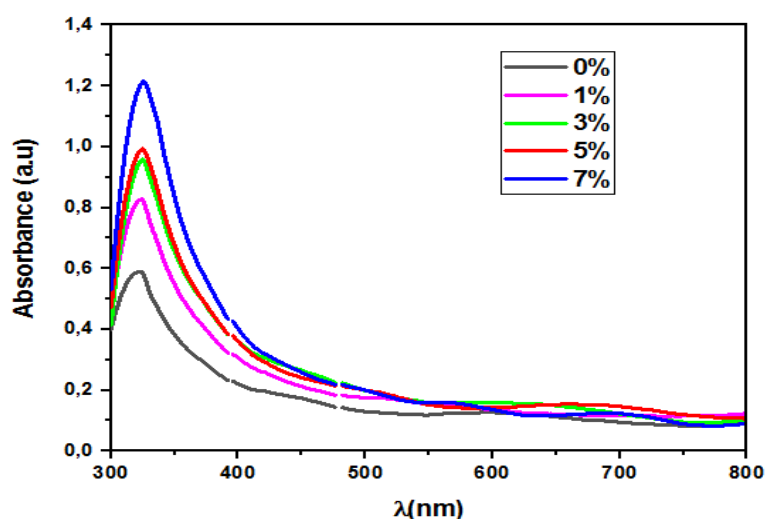


Figure 5. 42 : Absorbance de couches minces de SnO₂ non dopé et dopé avec 1, 3, 5 et 7% de Ti⁴⁺

b. Energie du gap

La figure 5.43 représente la variation de $(ah\nu)^2$ en fonction de $h\nu$. Le gap a été déterminé par la méthode de Tauc et on remarque que le gap diminue de 3.41 à 3.29 eV avec l'augmentation du pourcentage de dopage de 0 à 5%. La diminution de la bande interdite est attribuée à la création des bandes d'impuretés à l'intérieur de la région interdite ou à la rugosité de surface remarquée sur les spectres de transmission et d'absorption. On remarque que la couche mince de SnO₂ dopé 7% du Ti⁴⁺ a un gap supérieur à celle à base de SnO₂ dopée avec 5% du Ti⁴⁺. Ceci est dû à raison de la limite de la solubilité de Ti dans SnO₂. Ce comportement a été également remarqué dans la littérature pour le SnO₂ dopé [39].

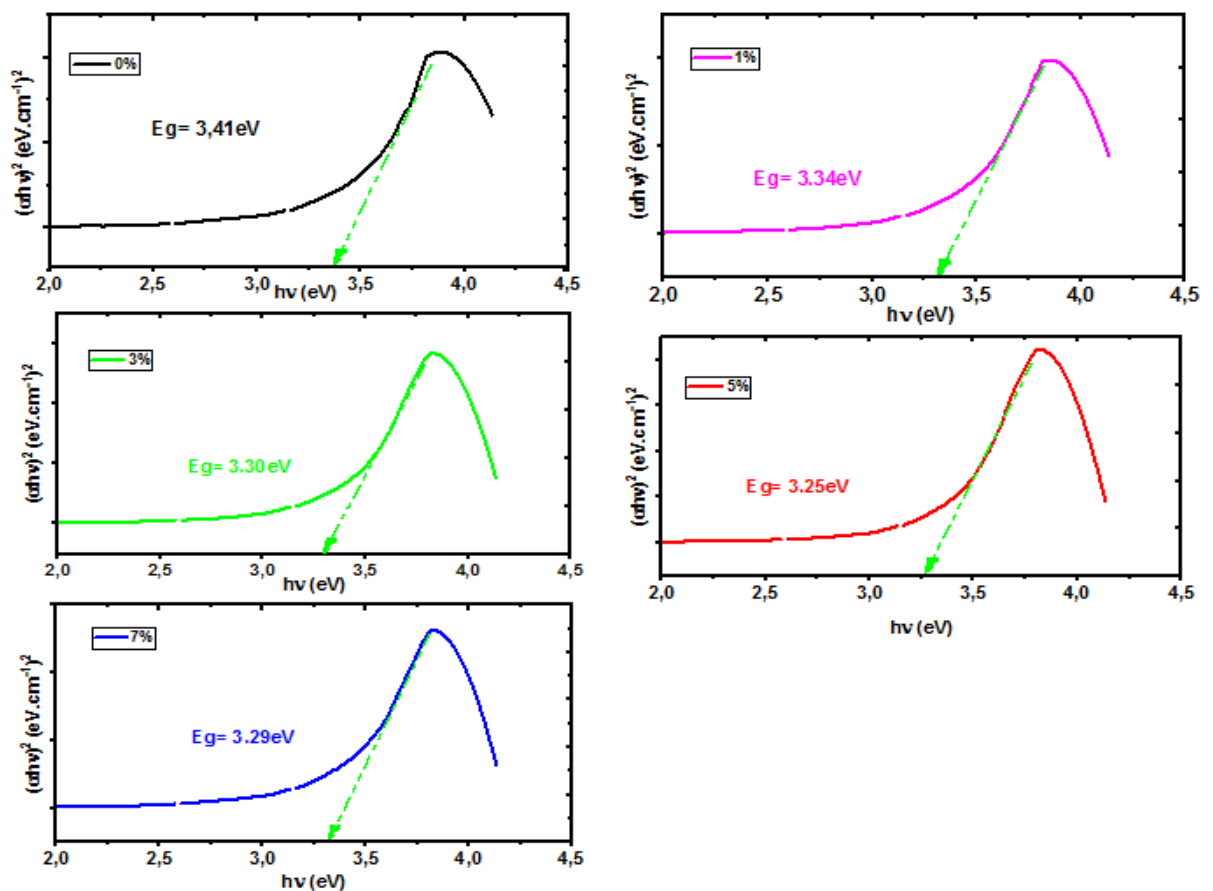


Figure 5.43 : Variation de $(ah\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour les couches minces de SnO₂ non dopé et dopé avec 1, 3, 5 et 7% de Ti⁴⁺

c. Indice de réfraction et coefficient d'extinction

L'indice de réfraction est le rapport entre les vitesses de la lumière dans le vide et de la lumière absorbée par le matériau. Les variations de l'indice de réfraction n et du coefficient d'extinction k avec la longueur d'onde sont présentées sur les figures 5.44 et 5.45. Ces

constantes optiques n, k montrent une légère augmentation avec le dopage, ceci est montré la densification du film de SnO₂ avec le dopage et ce comportement a été observé dans la littérature [40].

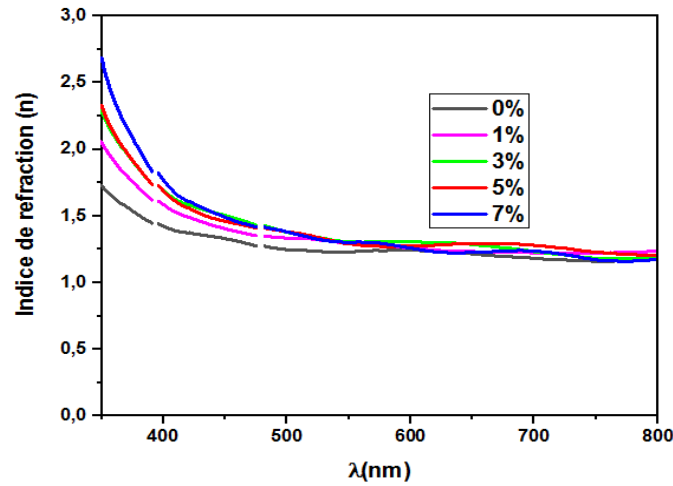


Figure 5.44 : Indice de réfraction de couches minces de SnO₂ non dopé et dopé avec 1, 3, 5 et 7% de Ti⁴⁺

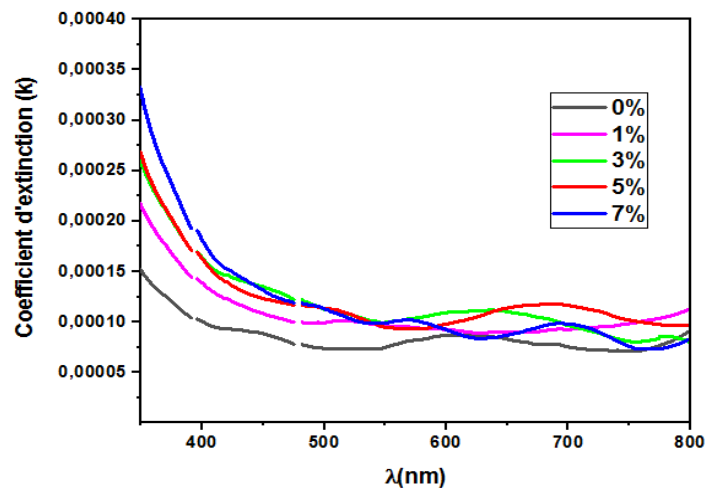


Figure 5.45 : Coefficient d'extinction de couches minces de SnO₂ non dopé et dopé avec 1, 3, 5 et 7% de Ti⁴⁺

5.5.5. Caractérisation par la méthode de deux pointes

Nous avons utilisé une technique de deux pointes pour extraire les données électriques des couches minces du SnO₂ et SnO₂ dopées par Ti⁴⁺ aux différents pourcentages 1, 3, 5, et 7%. L'échantillon non dopé a la plus grande résistance, laquelle diminue avec l'augmentation du pourcentage du dopant jusqu'à la couche dopée à 5% du Ti⁴⁺. Ceci est due à la substitution du

Sn^{4+} par Ti^{4+} dans le cristal du SnO_2 . Ce comportement a été remarqué sur le SnO_2 dopé Cr [40]. On remarque que le passage de 5 à 7% se traduit par une légère augmentation de la résistivité (diminution de la conductivité) qui est probablement due à la limite de la solubilité du dopant. Ce comportement a été remarqué par Y. Larbah et al pour les couches minces de SnO_2 dopées Fluore [34]. Généralement, dans les couches minces TCO dopés, les porteurs de charge ont influencé par la nature de substitution et la solubilité du dopant [41]. Les résultats de la résistance, de la résistivité et la conductivité sont rapportés dans le tableau 5.15.

Tableau 5.15 : Paramètres électriques des couches minces de SnO_2 et SnO_2 dopés aux différents pourcentages de Ti^{4+}

Pourcentage du dopant Ti^{4+} (%)	Résistance R (K Ω)	Résistivité ρ ($\Omega\cdot\text{cm}$)	Conductivité $\sigma \times 10^{-2}$ (S. cm^{-1})
0	30.08	2.10	47.49
1	28.86	2.02	49.50
3	27.32	1.91	52.29
5	26.05	1.82	54.84
7	27.12	1.89	52.67

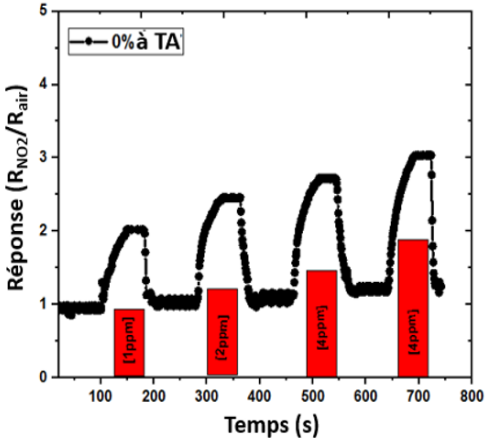
5.5.6. Caractérisation électrique sous gaz

a. Influence de pourcentage du dopage sur la réponse à NO_2

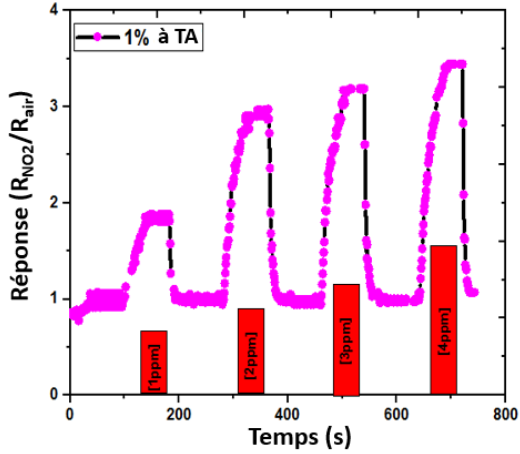
Pour déterminer le bon pourcentage du dopant Ti^{4+} correspondant au maximum de sensibilité pour NO_2 les couches minces ont été exposées aux différentes concentrations (1, 2, 3 et 4ppm). Lors de ces mesures, la température était gardée constante, l'air synthétique a été utilisée pour la régénération de la surface sensible, et nous avons fixé les temps d'exposition au gaz et de régénération de la surface de détection respectivement à 80s et 100s. Au début des mesures, les échantillons ont été soumis à une régénération sous air synthétique durant 100s.

Les réponses dynamiques de couches minces du SnO_2 dopé aux pourcentages : 0, 1, 3, 5, et 7% ont été enregistrées et présentées respectivement sur les figures 5.46 a, b, c, d et e. Les capteurs de gaz ont été activés par des petites concentrations du NO_2 (1, 2, 3 et 4ppm). La réponse ($R_{\text{NO}_2}/R_{\text{Air}}$) du capteur augmente à mesure que la concentration du NO_2 augmente,

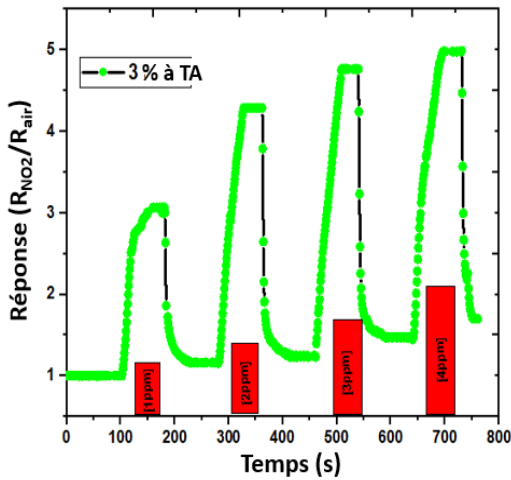
montrant une grande réactivité des surfaces préparées aux différents pourcentages de dopages. Nous voyons également que la concentration de 4ppm de NO₂ a une réponse plus élevée que les autres concentrations étudiées. Afin de discuter l'influence du dopage et d'avoir une idée de ce résultat, la figure 5.47 illustre un récapitulatif des réponses des capteurs préparés à base du SnO₂ dopé aux valeurs 0, 1, 3, 5 et 7% du Ti⁴⁺ exposés aux différentes concentrations du NO₂.



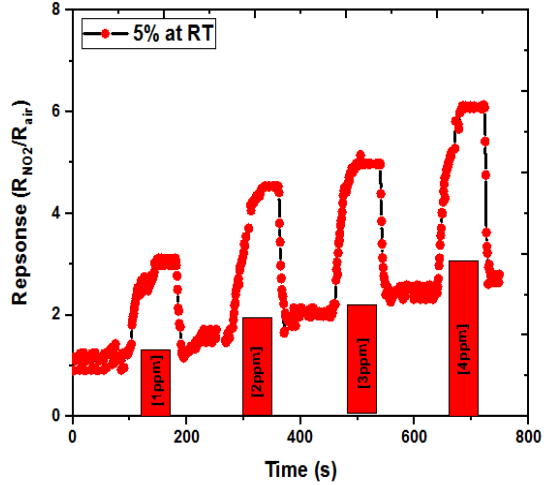
(a)



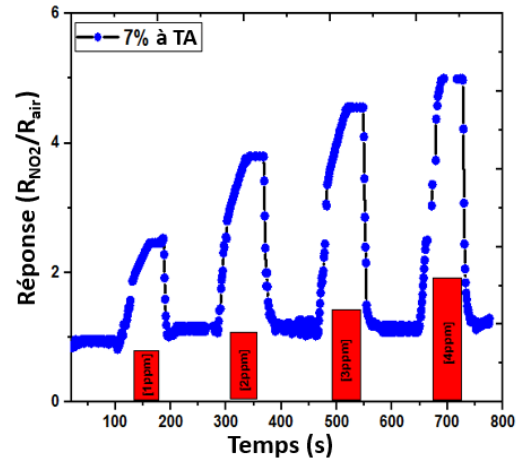
(b)



(c)



(d)



(e)

Figure 5.46 : Variation de la réponse temporelle des couches minces de SnO₂ dopé à 0, 1, 3, 5 et 7% du Ti⁴⁺ sous NO₂ dans la température ambiante

Sur la Figure 5.47 nous remarquons que la réponse (sensibilité) aux 1, 2, 3 et 4ppm du NO₂ augmente lorsque le pourcentage du dopant augmente. La sensibilité maximale est observée à l'échantillon dopé à 5% pour les 4 concentrations du NO₂ : 3.10 (1ppm), 4.60 (2ppm), 5.02 (3ppm) et 6.10 (4ppm). Ceci est dû au dopage par Ti⁴⁺ qui peut jouer un rôle important de catalyseur lors de la réaction avec NO₂. Dans ce cas le film de SnO₂ dopé à 5% a des propriétés microstructurales (haute densité de dislocation), une surface rugueuse et une haute conductivité (haute concentration de porteurs de charge), ce qui favorisent l'adsorption des molécules gazeuses. L'augmentation de la densité de dislocation et la microdéformation avec l'augmentation du pourcentage de dopage a été remarquée par plusieurs chercheurs qui ont trouvé le même comportement sur des couches de SnO₂ performante dans le domaine de la détection de gaz [42-46]. Cette amélioration de la sensibilité de SnO₂ à NO₂ détectée à la température de chambre par le dopage Ti⁴⁺ n'a jamais été présentée dans la littérature à notre connaissance [47, 48].

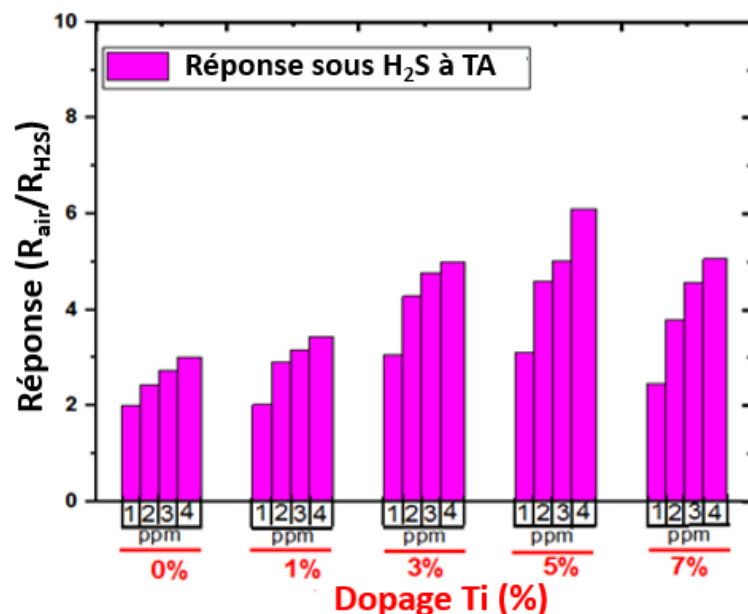


Figure 5.47 : Récapitulatif des réponses pour les couches minces de SnO₂ dopé à 0, 1, 3, 5 et 7% du Ti⁴⁺ sous NO₂ à la température ambiante (TA)

b. Influence de pourcentage du dopage sur la réponse à H₂S

Pour déterminer la meilleure couche correspondant au maximum de sensibilité pour H₂S, les couches minces ont été exposées à 1, 2, 3, 4ppm de H₂S sous différentes températures : température ambiante, 100 et 200°C. Lors de la mesure, la température était gardée constante, et nous avons fixé 100s pour les deux temps : d'exposition et de régénération. Les surfaces des échantillons ont été régénérées en utilisant l'air synthétique. Sur les figures 5.48, 5.50 et 5.52, nous présentons les réponses (R_{Air}/R_{H_2S}) aux différentes températures pour les couches minces du SnO₂ dopé à des pourcentages 0, 1, 3, 5, 7% du Ti⁴⁺.

Les figure 5.48 a, b, c, d et e, représentent respectivement les variations des réponses à H₂S en fonction du temps, sous température de la chambre, et pour les pourcentages de dopage à 0, 1, 3, 5, et 7%. Nous voyons que tous les échantillons dopés et non dopé sont sensibles aux différentes concentrations du H₂S, et que la réponse maximale augmente avec l'augmentation de concentration du H₂S. Pour mieux discuter l'impact du dopage, nous montrons sur la figure 5.48 un récapitulatif regroupant les réponses maximales en fonction de pourcentage du dopage.

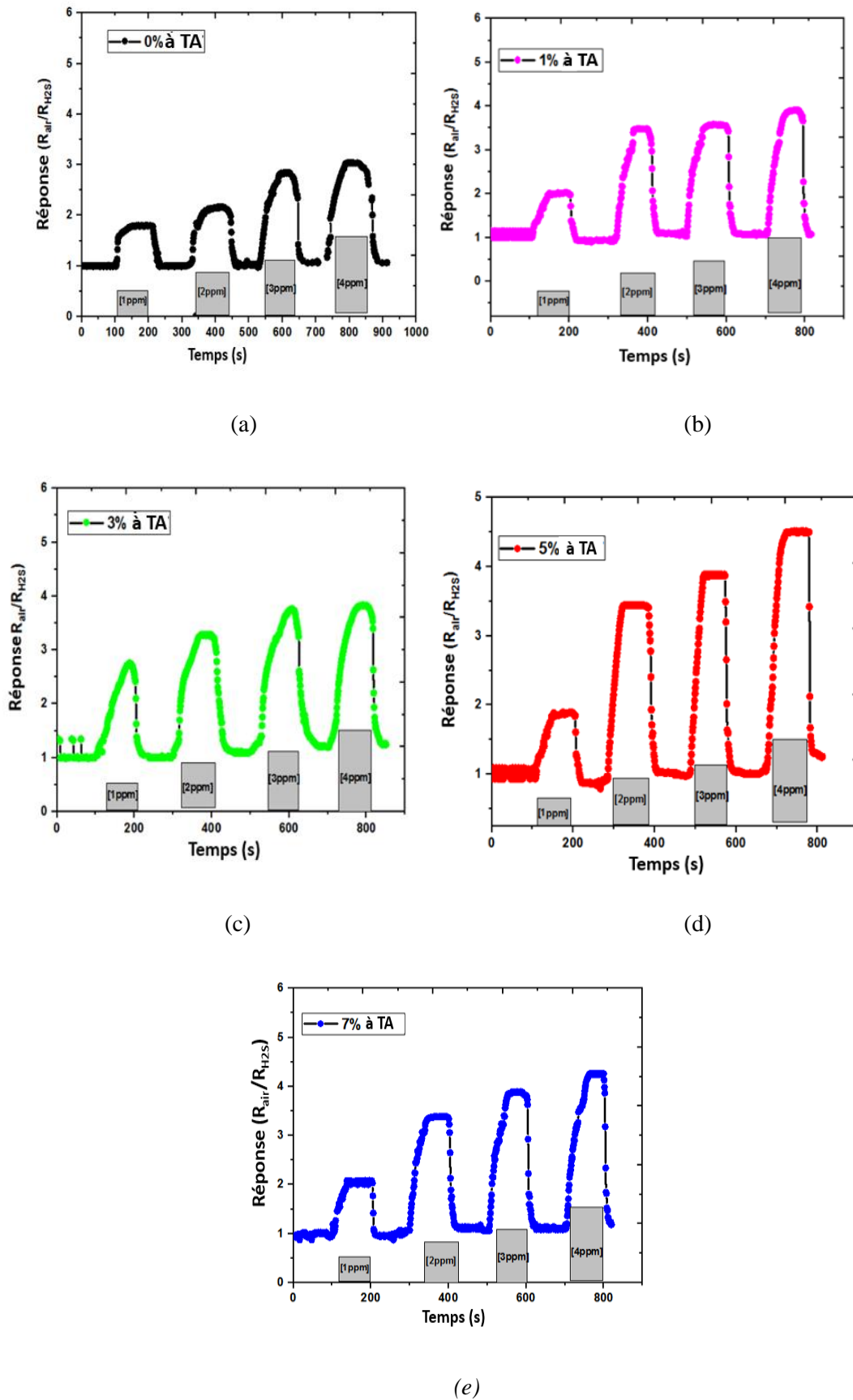


Figure 5.48 : Variation de la réponse temporelle relative des couches minces de SnO₂ dopé à 0, 1, 3, 5 et 7% du Ti⁴⁺ pour différentes concentrations de H₂S et à température ambiante (TA)

Sur la figure 5.49, on voit que la sensibilité augmente avec l'augmentation de pourcentage du dopant, voyant clairement que la couche mince dopée à 5% représente la haute valeur de la sensibilité pour les quatre concentrations du H₂S. Ce comportement est remarqué également pour la détection du NO₂ confirmant la qualité de cette couche et sa grande habilité à détecter H₂S. Ceci est probablement dû à la même raison de détection du NO₂.

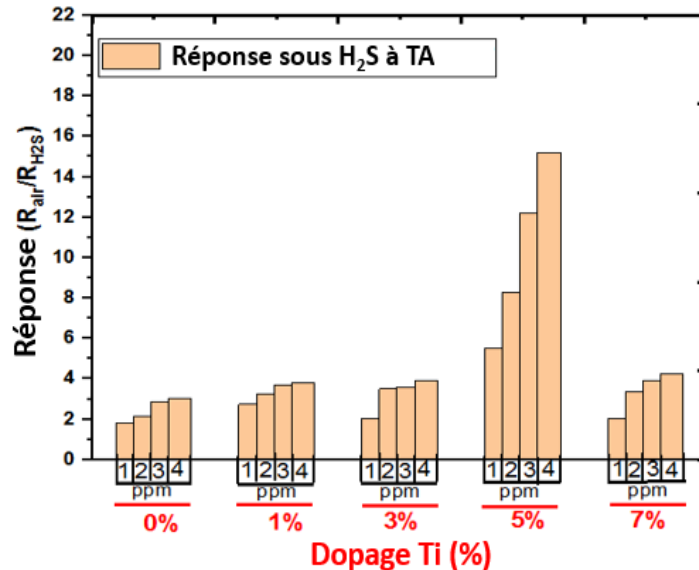
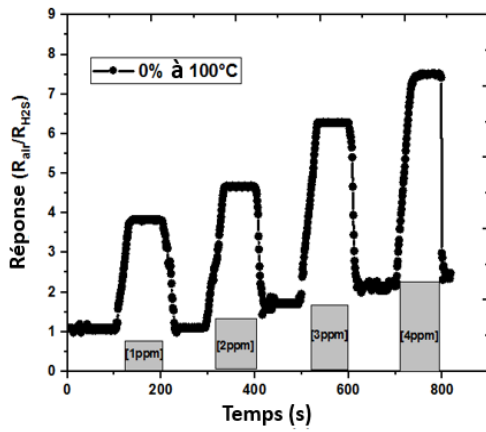
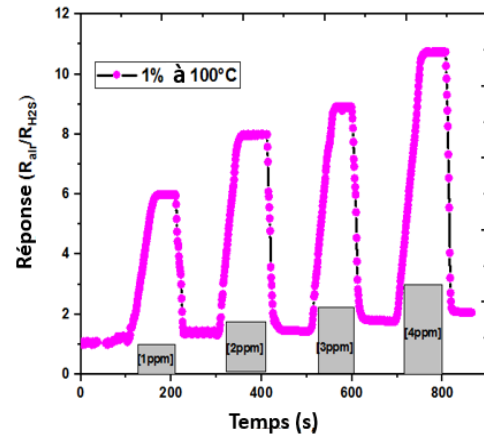


Figure 5.49 : Récapitulatif des valeurs de sensibilité des couches minces de SnO₂ dopé à 0, 1, 3, 5 et 7% du Ti⁴⁺ sous H₂S et à température ambiante (TA)

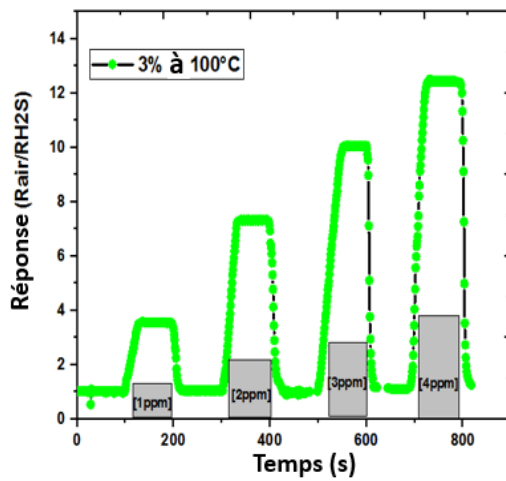
Les figures 5.50, a, b, c, d et e représentent respectivement la variation de la réponse (R_{air}/R_{H₂S}) en fonction du temps pour le SnO₂ dopé à 0, 1, 3, 5 et 7% du Ti⁴⁺ et mesuré sous 100°C. On remarque le même comportement qu'avant, la réponse augmente avec l'augmentation de la concentration du H₂S. Ceci montre que nos couches ont la possibilité de détecter les petites concentrations du H₂S même avec des températures différentes à la température ambiante. La figure 5.50 regroupe les réponses maximales du SnO₂ dopés 0, 1, 3, 5, et 7% du Ti⁴⁺ pour les concentrations 1, 2, 3 et 4 ppm du H₂S sous 100°C.



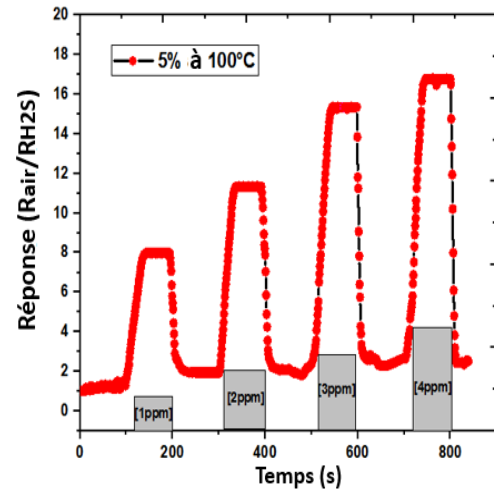
(a)



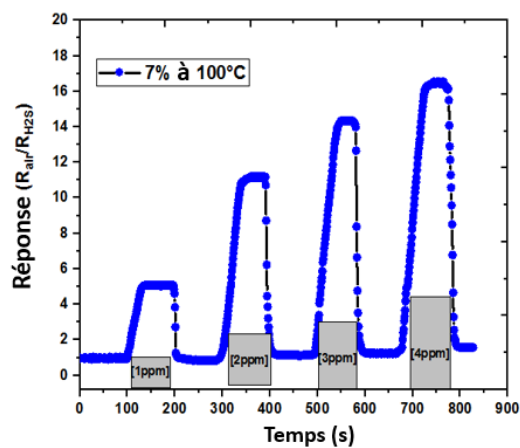
(b)



(c)



(d)



(e)

Figure 5.50: Variation de la réponse temporelle relative des couches minces de SnO_2 dopé à 0, 1, 3, 5 et 7% du Ti^{4+} sous H_2S et à température de fonctionnement de 100°C

Sur la figure 5.51 ci-dessous, on remarque que la sensibilité augmente avec le pourcentage du dopant. La couche mince de SnO₂ dopé à 5% du Ti⁴⁺ présente la plus grande sensibilité que les autres pourcentages (0, 1, 3, et 7%) : une sensibilité de 8.04 (1ppm), 11.38 (2ppm), 15.41 (3ppm), et 16.75 (4ppm). Ceci prouve que cette couche dopée à 5% est la plus performante par rapport aux autres pourcentages.

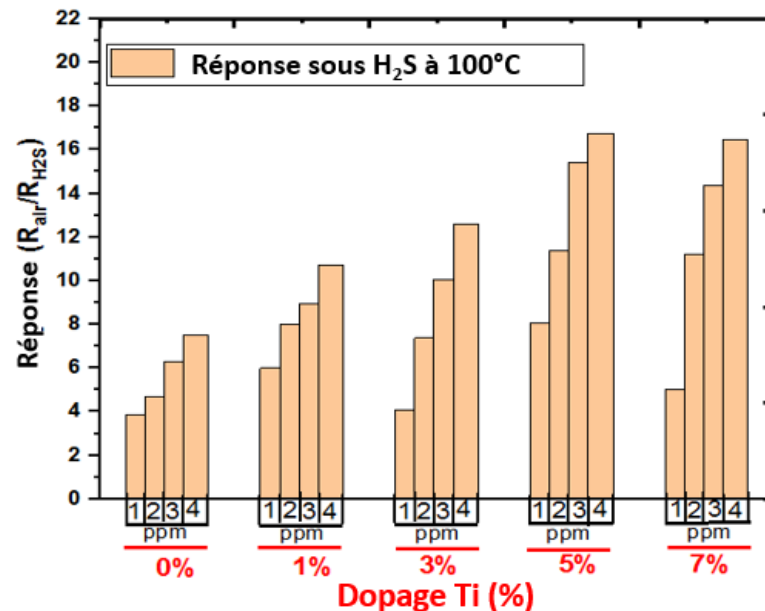
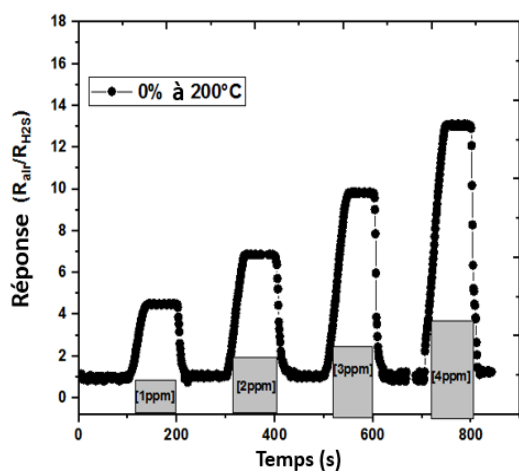
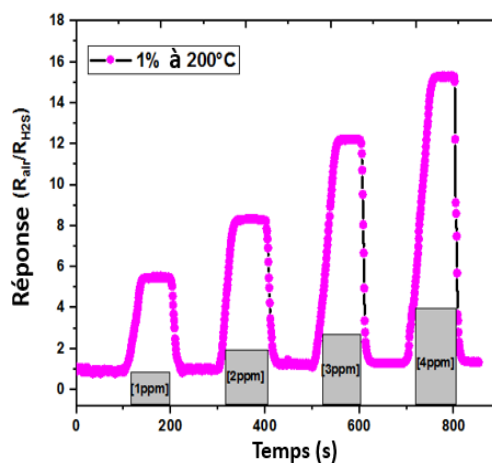


Figure 5.51 : Récapitulatif des valeurs de sensibilité pour les couches minces de SnO₂ dopé à 0, 1, 3, 5 et 7% du Ti⁴⁺ sous H₂S et à température de fonctionnement de 100°C

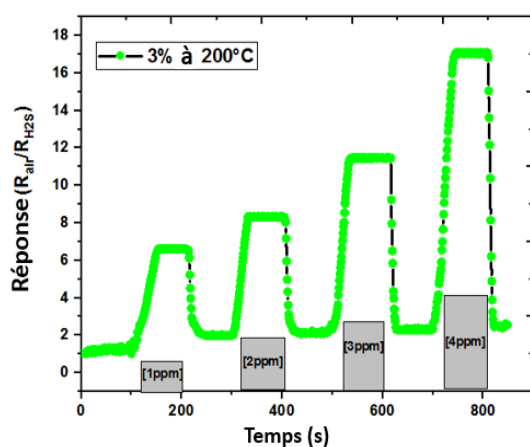
La figure 5.52a, b, c, d et e dessinent respectivement la variation de la réponse temporelle relative (R_{air}/R_{H_2S}) pour le SnO₂ dopé 0, 1, 3, 5 et 7% du Ti⁴⁺, mesuré à 200°C. Nous avons le même comportement qu'avant, la réponse augmente avec l'augmentation de la concentration du H₂S. Ceci montre que nos couches ont l'habilité de détecter les petites concentrations du H₂S même avec des températures différentes à la température ambiante et supérieur à 100°C. La figure 5.53 rassemble les réponses maximales du SnO₂ dopés 0, 1, 3, 5, et 7% du Ti pour les concentrations 1, 2, 3 et 4ppm du H₂S à 200°C.



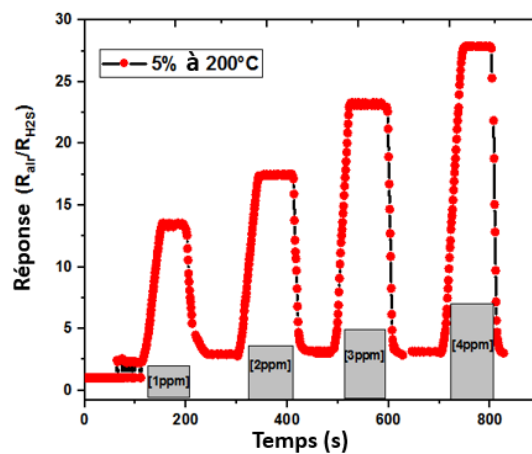
(a)



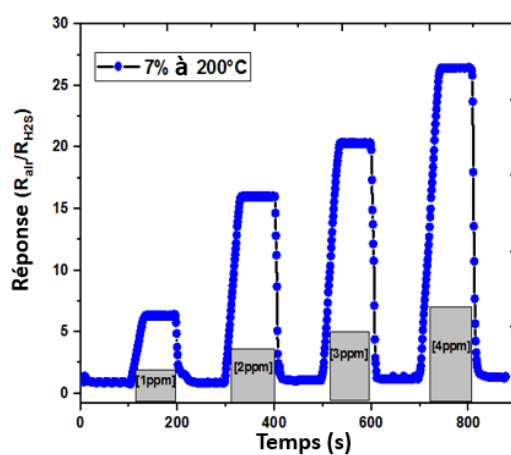
(b)



(c)



(d)



(e)

Figure 5.52 : Variation de la réponse temporelle relative des couches minces de SnO_2 dopé à 0, 1, 3, 5 et 7% du Ti^{4+} sous H_2S et à température de fonctionnement de 200°C

Sur la figure ci-après (Figure 5.53), la sensibilité augmente avec le pourcentage du dopant ; la couche mince du SnO₂ dopée à 5% du Ti⁴⁺ présente la plus grande sensibilité que les autres pourcentages : 0, 1, 3, et 7% ; une sensibilité de 12.53 (1ppm), 16.39 (2ppm), 22.19 (3ppm), et 27.09 (4ppm). Ceci établit que cette couche dopée à 5% est la plus performante par rapport aux autres pourcentages.

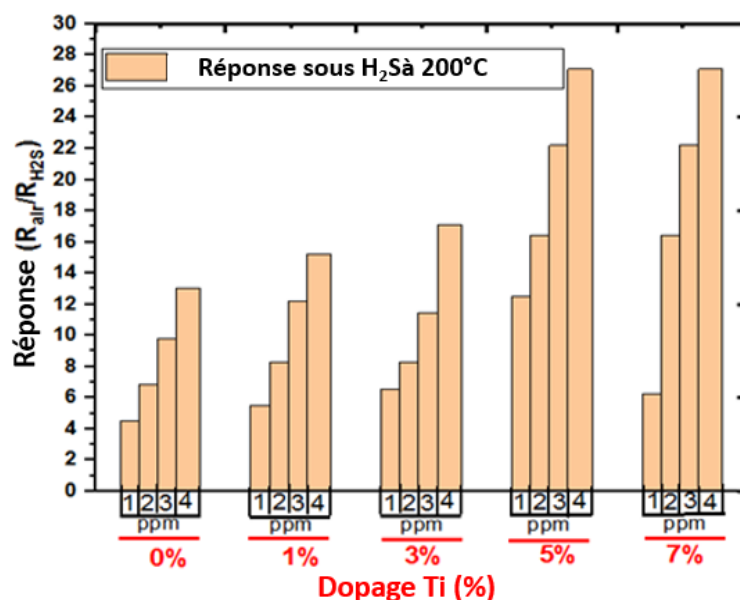


Figure 5.53 : Récapitulatif des réponses pour les couches minces de SnO₂ dopé à 0, 1, 3, 5 et 7% du Ti⁴⁺ sous H₂S et à température de fonctionnement de 200°C

c. Influence de la température de fonctionnement sur les capteurs de gaz

La couche mince du SnO₂ dopé à 5% du Ti⁴⁺ présente une bonne performance vis-à-vis du H₂S. Afin d'étudier l'influence de la température de fonctionnement sur la performance de cette couche mince. La figure 5.54 représente un récapitulatif des réponses à H₂S de la couche mince de SnO₂ dopé à 5% du Ti⁴⁺ sous différentes températures. Nous remarquons que les sensibilités augmentent en fonction d'augmentation de la température de fonctionnement pour les 4 concentration du H₂S :

A la température ambiante : 5.50 (1ppm), 8.29 (2ppm), 12.20 (3ppm), et 15.21 (4ppm).

A 100°C : 8.04 (1ppm), 11.38 (2ppm), 15.41 (3ppm), et 16.75 (4ppm).

A 200°C : 12.53 (1ppm), 16.39 (2ppm), 22.19 (3ppm), et 27.09 (4ppm).

Cette augmentation est due à l'agitation thermique favorisant une forte adsorption (type : chimi-sorption) du H₂S [49]. Ce comportement a été remarqué par plusieurs chercheurs qui ont étudié l'effet de la température de fonctionnement sur la performance de capteur [50, 51]. Ainsi nos résultats de capteur montrent une grande supériorité par rapport aux résultats de R. Kumar et al qui ont trouvé pour les capteurs à base du SnO₂, une sensibilité de 0.21 pour 1ppm du H₂S sous 150°C [52], et A. Kumar et al ayant trouvé à travers des capteurs à base des couches minces de SnO₂ dopé CuO par la pulvérisation cathodique une faible sensibilité égale à 0.25 pour 1ppm de H₂S sous 150°C [53].

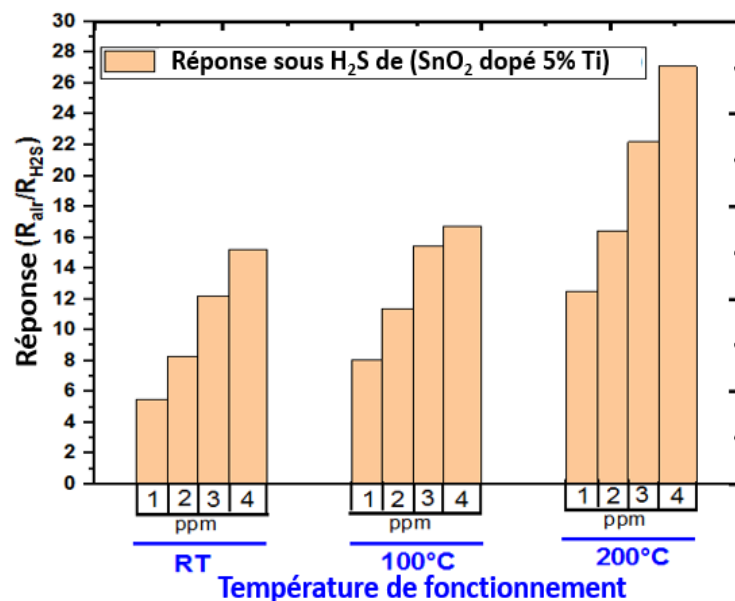


Figure 5.54 : Récapitulatif des réponses de la couche mince du SnO₂ dopé à 5% du Ti⁴⁺ sous H₂S à différentes températures de fonctionnement

Les figures 5.55 et 5.56 représentent respectivement les variations des temps de réponse et de recouvrements de SnO₂ dopé à 5% de Ti⁴⁺ sous H₂S mesuré à différentes températures de fonctionnement. On remarque que le temps de réponse diminue avec l'augmentation de la concentration du H₂S alors que le temps de recouvrement augmente. Ce phénomène a été rapporté également par A. Maity et al [54].

L'effet de la température de fonctionnement a montré que les temps de réponses et de recouvrements sont diminués avec l'augmentation de la température. Ce comportement est dû à la réduction de l'énergie d'activation requise pour les réactions de surface. Autrement dit, les adsorptions / désorptions rapides conduisent des courts temps de réponse et de recouvrement

[55]. D'autres chercheurs ayant trouvé les mêmes résultats : diminution des temps de réponse et de recouvrement de 25 à 2s avec augmentation de la température entre 150 et 400°C [56].

Dans notre travail, les temps de réponse et du recouvrement pour détecter H₂S ont été respectivement au tour de ~ 45 et ~31s. Ceci démontre la bonne réactivité de surface de notre couche de SnO₂ dopée à 5% du TiO₂ par R. Kumar et al qui ont détecté 1ppm après une durée de 234s sans aucun recouvrement à 150°C [52]. Le Tableau 5.16 montre une comparaison entre les propriétés de capteur de gaz obtenues dans ce travail et d'autres de la littérature.

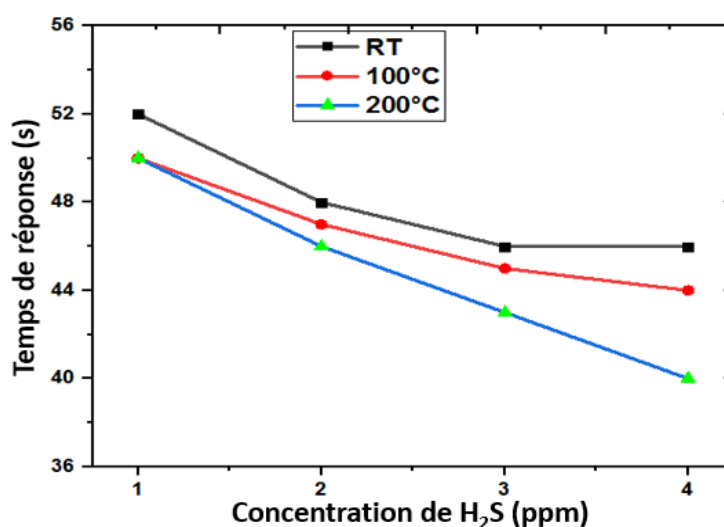


Figure 5.55 : Temps de réponse de la couche mince du SnO₂ dopé à 5% du Ti⁴⁺ sous H₂S à différentes températures de fonctionnement

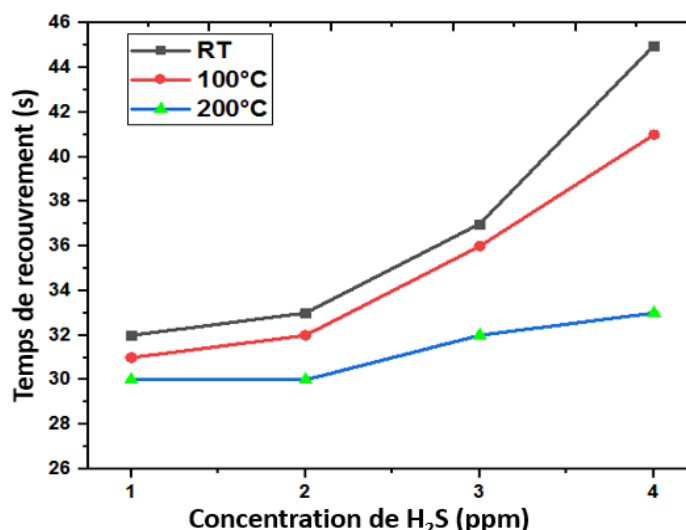


Figure 5.56 : Temps de recouvrement de la couche mince de SnO₂ dopé à 5% du Ti⁴⁺ sous H₂S à différentes températures de fonctionnement

Tableau 5.16 : Comparaison des performances de capteurs de gaz sous NO_2 et H_2S

Matériau	Technique	NO_2 (ppm)	Réponse (R_{NO_2}/R_{Air})	Température (°C)	Temps de réponse (s)	Temps de recouvrement (s)	Référence
TiO_2	Spray pyrolysis	10	4.79	Température Ambiante	50	32	25 min, 500°C
TiO_2	Spray pyrolysis	10	6.15	Température Ambiante	48	35	Optimale (A2B3C3)
SnO_2	Spray pyrolysis	10	38	Température Ambiante	41	28	Optimale (A2B2C3)
Hétérostructure basée sur SnO_2	Solvothermique	8	< 23	80-300°C	174	359.6	[30]
SnO_2	Méthode d'auto- assemblage de l'interface	5	10.53	Intensité de la lumière UV de 3,09 mw cm ⁻² .	42	44.5	[31]
SnO_2 dopé Ni	Spray pyrolysis	10 20 30 40	1.15 1.23 1.32 1.40	100	-	-	[35]
SnO_2 + 5% du Ti^{4+}	Spray pyrolysis	1 2 3 4	3.10 4.60 5.02 6.10	Température Ambiante	50 48 47 35	18 20 21 21	Ce travail
		H_2S					
SnO_2 + 5% du Ti^{4+}	Spray pyrolysis	1 2 3 4	5.50 8.29 12.20 15.21	Température Ambiante	52 48 46 46	32 33 37 45	Ce travail
SnO_2 + 5% du Ti^{4+}	Spray pyrolysis	1 2 3 4	8.04 11.38 15.41 16.75	100	50 47 45 44	31 32 36 41	Ce travail

SnO ₂ + 5% du Ti ⁴⁺	Spray pyrolysis	1	12.53	200	50	30	Ce travail
		2	16.39		46	30	
		3	22.19		43	32	
		4	27.09		40	33	
SnO ₂	Sol-gel	1ppm	~0.21	150	234s	Non	[52]
SnO ₂ dopé CuO	Pulvérisation RF	1ppm	~0.25	150	60	600	[53]
CuO dopé ZnO	Sol-gel d'électro-filage	1ppm	~0.83	200	9	160	[57]

d. Sélectivité des capteurs de gaz

La figure 5.57 représente la sélectivité (Réponse H₂S/ Réponse NO₂) des couches minces de SnO₂ dopé à 0, 1, 3, 5, 7% du Ti⁴⁺ vis-à-vis du H₂S et du NO₂. On voit clairement que toutes les couches minces ont une sélectivité supérieure à 1, ce qui signifie que les surface du SnO₂ dopé et non dopé sont sélectives vis-à-vis de ces deux gaz (H₂S et NO₂). Nous remarquons que la sélectivité de la couche mince dopée à 5% du Ti⁴⁺ augmente avec l'augmentation des concentrations des gaz, démontrant la plus grande sélectivité que les autres couches minces.

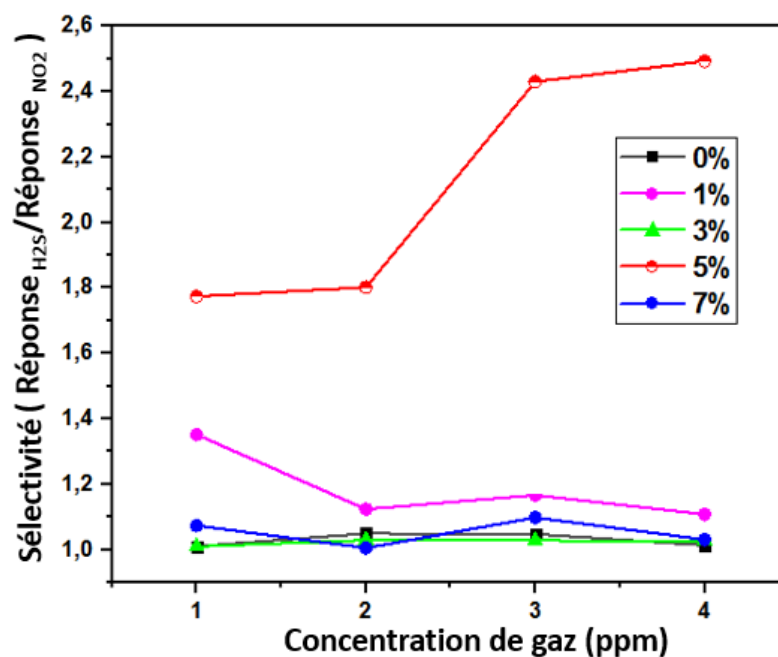
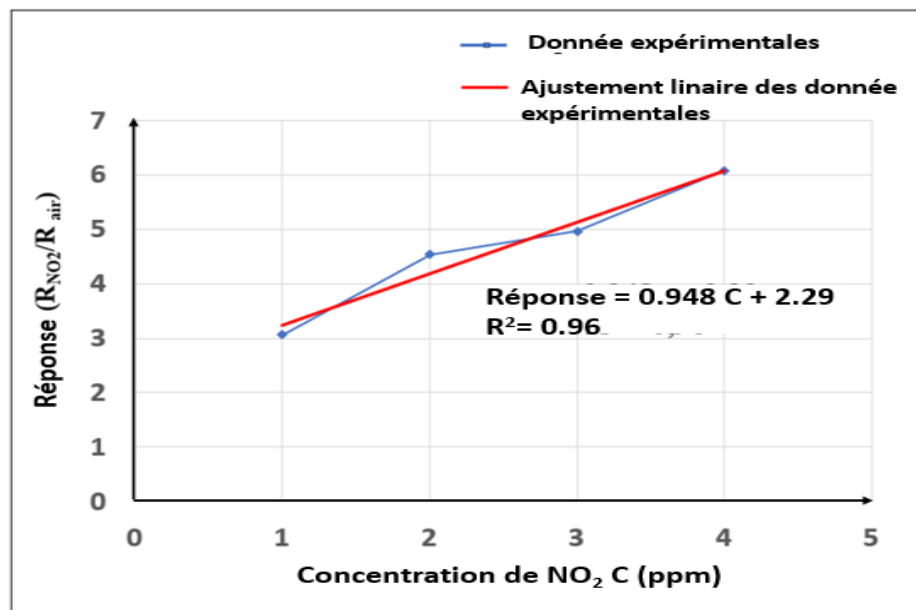


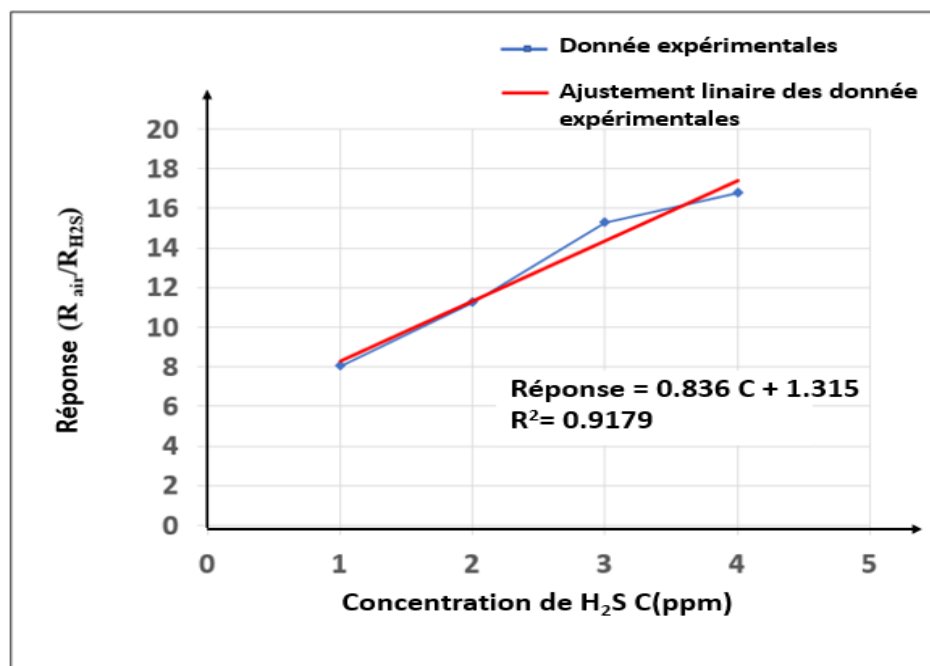
Figure 5.57 : Sélectivité des couches minces de SnO₂ dopé à 0, 1, 3, 5 et 7% du Ti⁴⁺ vis à vis du NO₂ et du H₂S à la température ambiante

e. Relation entre sensibilité et concentration de gaz

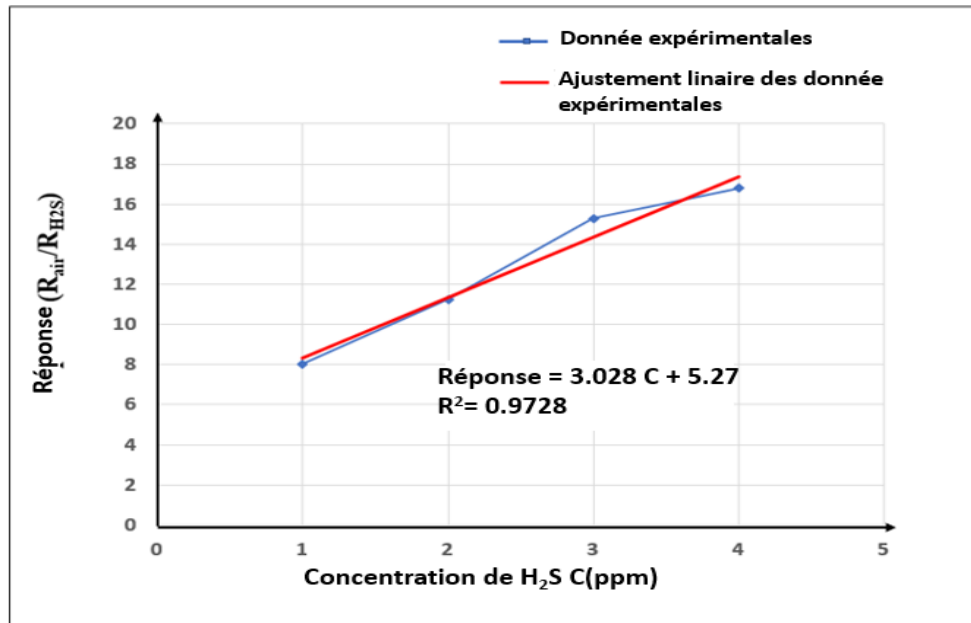
Les relations entre les réponses des captures de gaz et la concentration des polluants (NO_2 et H_2S , étudiés dans ce travail) ont été évaluées pour la couche mince de SnO_2 dopé à 5% du TiO_2 . Les figures 5.58a, b, c, et d démontrent que nos capteurs ont des réponses quasi-linéaires pour ces deux gaz. Cette linéarité de réponse observée peut raccourcir une longue chaîne de conditionnement pour résoudre le problème de la non-linéarité dans les capteurs rapporté dans la littérature [58].



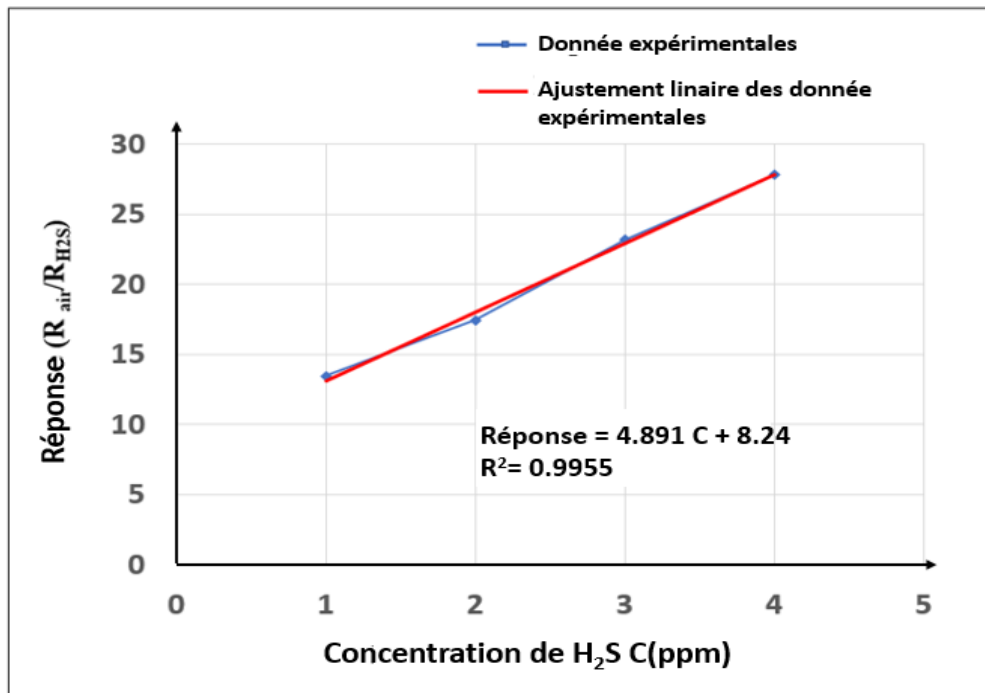
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure 5.58 : Sensibilité des couches minces de SnO₂ dopé à 5 % du Ti⁴⁺ en fonction de la concentration des gaz polluants à différentes températures (a) : NO₂ à température ambiante, (b) : H₂S à température ambiante, (c) : H₂S à 100°C et (d) : H₂S à 200°C

Conclusion

Ce chapitre présente que la méthode de Taguchi a fourni les meilleurs résultats pour SnO₂ selon les outils de caractérisation par rapport à la méthode classique. La conductivité des couches minces est améliorée et elle est adaptée à la détection de gaz polluants ce qui répond aux exigences imposées au début du travail.

Les couches minces de SnO₂ et de SnO₂ dopé Ti⁴⁺ par la technique Spray pyrolysis ont été élaborées en utilisant les conditions optimales obtenues auparavant par la méthodologie de Taguchi tout en respectant le rapport suivant $[Ti^{4+}] / [Sn^{4+}] = 1, 3, 5$ et 7%. Les résultats structurels montrent que nos couches minces ont une structure tétragonale d'une phase rutile de SnO₂. La microscopie électronique à balayage a montré la bonne formation du SnO₂ sur les substrats du verre, avec des surfaces poreuses et rugueuses. L'existence de ces composés : Sn, Ti et O sur les analyses compositionnelles faites par la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie a confirmé la formation du SnO₂ et le succès du dopage avec TiO₂. Les données optiques ont été obtenues en utilisant la spectroscopie UV-Visible, montrant une transmission supérieure à 80%, une large bande de gap E_g entre 3.41 et 3.25eV. Les paramètres électriques ont été mesurés par la méthode de deux pointes, présentant que la couche mince dopée à 5% du Ti⁴⁺ a la plus haute conductivité par rapport aux autres couches dopées à 0, 1, 3, 7% du Ti⁴⁺. Cette supériorité a été bien confirmée par les analyses faites pour la quantification des gaz polluants tels que NO₂ et H₂S. Cette couche mince a montré une performance élevée pour la détection des petites concentrations (1, 2, 3, 4ppm) des gaz utilisés (NO₂ et H₂S). Nous avons conclu également que la température de fonctionnement de 200°C est la bonne température pour détecter de façon linéaire le H₂S avec les couches minces de SnO₂.

Bibliographie

- [1] : D. Khan, A. Rehman, M. Z. Rafiq, A. M. Khan, M. Ali, *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, 4, 100079, 2021
- [2] : H. K. Mallick, Batakrushna Santara, M. P. K. Sahoo, A. K. Pattanaik, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 34, 80, 2023
- [3] : L.L. Jian, H.Y. Lee, C.T. Lee, Surface Morphology-Dependent Sensitivity of Thin- Film-Structured Indium Oxide-Based NO₂ Gas Sensors, *Journal of Electronic Materials*, 48, 2391–2397, 2019
- [4] : E. C. Nwanna, P. E. Imoisili, T-C. Jen, *Journal of King Saud University – Science*, 34, 102123, 2022
- [5] : S.F. Rus, T.Z. Ward, A. Herklotz, *Thin Solid Films*, 615 103–106, 2016
- [6] : N. Beloufa, Y. Cherchab, S. Louhibi-Faasla, S. Daoud, H. Rekab-Djabri, A. Chahed, *Computational Condensed Matter*, 30, e00642, 2022
- [7] : S. Krik, A. Gaiardo, M. Valt, B. Fabbri, C. Malagù, G. Pepponi, P. Bellutti, V. Guidi, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 21, 2633–2640, 2021
- [8] : H. Zaari, A.G. El Hachimi, A. Benyoussef, A. El Kenz, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 393, 183–187, 2015
- [9] : I.H. Lee, R.M. Martin, *Physical Review B*, 56, 7197,1997
- [10] : S. Yadav, K. Yadav, R. Dhar, D. Mohan, *Micro and Nanostructures*, 174, 207493, 2023
- [11] : AE. Mohajir, MAP. Yazdi, A. Krystianiak, O. Heintz, N. Martin, F. Berger, J-B. Sanchez, *Chemosensors*,10, 426, 2022
- [12] : S. S. Soumya, T. S. Xavier, *Physica B: Physics of Condensed Matter*, 624, 413432, 2022
- [13] : K. Derrar, M. Zaabat, N. Rouabah, R. Nazir, F. Hanini, A. Hafdallah, S. A. Khan, N. S. Alsaari, K. M. Katubi et K. M. Abualnaja, *Journal of Materials Science : Materials in Electronics*, 33, 10142-10153, 2022
- [14] : S-S. Lee, W-J. Lee, Y. Choi, I-K. Park, *Applied Surface Science*, 614, 156105, 2023
- [15] : M. E. Gulduren, A. Taser, H. Guney, *Micro and Nanostructures*, 165, 2072206, 2022
- [16] : A.H. Yahy, A. Bouzidi, R. Miloua , M. Medles, A. Nakrela, M. Khadraoui, H. Tabet-Derraz, R. Desfeux, A. Ferri, J-F. Blach, *Optik*, 196, 163198, 2019
- [17] : B. Teldja, B. Nouredine, B. Azzeddine, T. Meriem, *Optik*, 209, 164586, 2020
- [18] : N. S. A. Eoma, H-B. Cho, H-R. Lima , B. S. Kimb , Y-H. Choaa, *Sensors and Actuators : B, Chemical*, 300, 127009, 2019

- [19] : R. S. Kate, S. C. Bulakhe, R. J. Deokate, *Journal of Electronic Materials*, 48, 3220- 3228, 2019
- [20] : R. Baghdad, A. Reggad, R. Lardjani, T. Sahraoui, N. Lemée, J. Belhadi, A. Zeinert, M. Clin, K. Zellama, *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*, 14, 59-71, 2019.
- [21] : L.K. Wang, J.J. Chen, J.Y. Yu, H.L. Zhao, J.K. Yang, *Vacuum*, 169, 108879, 2019
- [22] : A. Moumen, B. Hartiti, E. Comini, Z. El khalidi, H. M.M. Munasinghe Arachchige, S. Fadili, P. Thevenin, *Superlattices and Microstructures*, 127, 2-10, 2019
- [23] : E. Turan, M. Kul, S. Akin, *Journal of Materials Sciences: Materials in electronics*, 33, 15689-15703, 2022
- [24] : K.G. Krishna, S. Parne, N. Pothukanuri, V. Kathirvelu, S. Gandi, D. Joshi, *Sensors and Actuators A : Physical*, 341, 113578, 2022
- [25] : J. Li, M. Zheng, M. Yang, X. Zhang, X. Cheng, X. Zhou, S. Gao, Y. Xu, L. Huo, *Sensors and Actuators B: Chemical* 382, 133550, 2023
- [26] : Md. A. Sayeed, H. K. Rouf, *Journal of materials research and technology*, 15, 3409-3425, 2021
- [27] : X. Kang, N. Deng, Z. Yan, Y. Pan, W. Sun, Y. Zhang, *Materials Sciences and Semiconductor processing*, 138, 106246, 2022
- [28] : R. Ramarajan, M. Kovendhan, K. Thangaraju, D. P. Joseph, R. R. Babu, V. Elumalai, *Journal of Alloys and Compounds*, 823, 153709, 2020
- [29] : Y. Doubi, B. Hartiti, M. Siadat, H. Labrim, S. Fadili, M. Stitou, M. Tahri, A. Belfhaili, P. Thevenin, E. Losson, *Journal of Electronic materials*, 51, 3671–3683, 2022
- [30] : B. Huang, Q. Zhu, H. Xu, X. Li, X. Li, X. Li, *Sensors and Actuators B : Chemical*, 380, 133303, 2023
- [31] : B. Liu, Y. Luo, K. Li, H. Wang, L. Gao, G. Duan, *Advanced Materials Interfaces*, 6, 1900376, 2019
- [32] : X. Fu, H. Zhang, S. Niu, Q. Xin, *Journal of Solid State Chemistry*, 178, 603–607, 2005
- [33] : R. Thomas, T. Mathavan, M.A. Jothirajan, V. Ganesh, M. Shkir, I.S. Yahia, H.Y. Zahran, S. AlFaify, *Physica B: Condensed Matter*, 580, 411916, 2020
- [34] : Y. Larbah, B. Rahal, M. Adnane, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 22, 518 – 522, 2020
- [35] : K. I. Abdulwahid, C. Chaker, H. Chaker, *Sensor and Actuators A: Physical*, 360, 114498, 2023
- [36] : T. Boucherka, M. Touati, A. Berbadj, N. Brihi, *Ceramics International*, 49, 5728-5737, 2023

- [37] : A. Saldana-Ramírez, M.R. Alfaro Cruz, I. Juarez-Ramirez, Leticia M. Torres-Martinez, *Optical Materials*, 110, 110501, 2020
- [38] : T.V.K. Karthik, M. de la L. Olvera, A. Maldonado, V. Velumurugan, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 37, 143–150, 2015
- [39] : S.A. Aly, A. A. Akl, *Chalcogenide Letters*, 12, 489–496, 2015
- [40] : I. M. El Radaf, T. A. Hameed, G. M. El komy, T. M. Dahy, *Ceramics International*, 45, 3072–3080, 2019
- [41] : M. Khalfallah, N. Guermat, W. Daranf, N. Bouarissa, H. Bakhti, *Physica Scripta*, 95, 095805, 2020
- [42] : M. K. Sohal, A. Mahajan, S. Gasso, Svitlana V. Nahirniak, Tetiana A. Dontsova, R. C. Singh, *Materials Research Bulletin*, 133, 111051, 2021
- [43] : A. Tombak, Y.S. Ocak, F. Bayansal, *Applied Surface Science*, 493, 1075–1082, 2019
- [44] : M.A.M. Akhir, S.A. Rezan, K. Mohamed, M.M. Arafat, A.S.M.A. Haseeb, H.L. Lee, *Materials Today: Proceedings*, 17, 810–819, 2019
- [45] : M. Premkumar, S. Vadivel, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28, 8460–8466, 2017
- [46] : N. Bhardwaj, A. Pandey, B. Satpati, M. Tomar, V. Gupta, S. Mohapatra, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18, 18846–18854, 2016
- [47] : S. Park, S. An, Y. Mun, C. Lee, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5, 4285–4292, 2013
- [48] : S. Deng, V. Tjoa, H.M. Fan, H.R. Tan, D. C. Sayle, M. Olivo, S. Mhaisalker, J. Wei, C.H. Sow, *Journal of American Chemical Society*, 134, 4905–4917, 2012
- [49] : N. V. Toan, C. M. Hung, N. V. Duy, N. D. Hoa, D. T. T. Le, N. V. Hieu, *Materials Science and Engineering B* 224, 163–170, 2017
- [50] : P. H. Phuoc, C. M. Hung, N. V. Toan, N. V. Duy, N. D. Hoa, N. V. Hieu, *Sensors and Actuators A: Physical*, 303, 11722, 2020
- [51] : L-W. Mao, L-Y. Zhu, T. T. Wu, L. Xu, X-H. Jin, H-L. Lu, *Applied Surface Science*, 602, 154339, 2022
- [52] : R. Kumar, Mamta, R. Kumari, V. N. Singh, *Micromachines* 14, 728, 2023
- [53] : A. Kumar, A. K. Shringi, M. Kumar, *Sensors and Actuators B: Chemical* 370, 132417, 2022
- [54] : A. Maity, A.K. Raychaudhuri, B. Ghosh, *Scientific Report*, 9, 7777, 2019
- [55] : R. Sapkota, P. Duan, T. Kumar, A. Venkataraman, C. Papadopoulos, *Applied Sciences*, 11, 9676, 2021
- [56] : Z. Li, S. Yan, Z. Wu, H. Li, J. Wang, W. Shen, Z. Wang, Y. Fu, *International Journal of Hydrogen*, 43, 22746–22755, 2018

[57] : K-C. Hsu, T-H. Fang, Y-J, Hsiao, Z-J. Li, Journal of Alloys and Compounds, 852, 157014, 2021

[58] : S. Nakata, N. Takahara, Sensors and Actuators B: Chemical, 107, 127635, 2020

Conclusion générale et perspectives

Ce travail s'intéressait à la déposition et la caractérisation des couches minces semiconductrices d'oxydes métalliques (dioxyde de titane et dioxyde d'étain) ainsi qu'à l'étude de leurs fonctionnements pour la détection de deux gaz polluants : NO₂ (gaz oxydant) et H₂S (gaz réducteur).

En pratique, pour détecter ces gaz polluants, il existe des méthodes lourdes, chères et ne permettant pas la mesure en temps réel. Comme alternative, des capteurs de gaz à base d'oxydes métalliques, qui sont petits, simples, moins chers et qui présentent des performances élevées ont été créés.

En premier lieu, nous avons commencé par une étude bibliographique visant à définir les paramètres expérimentaux impliqués dans les procédés utilisés, ainsi que le contrôle des modes opératoires d'élaboration de nos couches semi-conductrices et l'application visée. Ainsi, plusieurs facteurs ont été étudiés à partir de deux méthodes : l'une est considérée comme classique et l'autre correspondant au plan d'expérience Taguchi, en utilisant Spray pyrolysis comme technique de déposition. Spray pyrolysis est une technique économique, facile à utiliser et permettant de faire des dépôts sur de grandes surfaces. Elle se compète avec les techniques physiques, et de plus, elle ne nécessite ni température élevée, ni vide, ni substrats ou produits chimiques de haute qualité et peut être également sollicitée pour le dépôt de multicouches. En outre, la qualité des couches minces élaborées par cette technique est comparable à celle obtenue par d'autres techniques physiques qui sont plus complexes et plus chères. Par conséquent, elle peut devenir une partie intégrante du processus industriel de préparation des capteurs.

Par la suite, nous avons élaboré les couches minces de TiO₂ par la technique Spray pyrolysis et nous avons discuté les résultats obtenus. La discussion de nos résultats a été divisée en deux principaux axes :

- le premier axe est la discussion des résultats obtenus en utilisant la méthode classique pour l'étude de l'effet des facteurs sur les propriétés physico-chimiques de TiO₂. D'après les analyses des échantillons de TiO₂, il ressort que toutes les couches de TiO₂ sont polycristallines avec une forte direction préférentielle suivant le plan (101) caractéristique de la phase anatase sans aucune phase secondaire. La spectroscopie Raman des couches minces de TiO₂ a confirmé la présence d'une seule phase, anatase pure TiO₂ par les pics obtenus entre la

gamme 100 et 1000 cm^{-1} . La morphologie de certains échantillons de TiO_2 est dense, granulaire, homogène et rugueuse. Les paramètres structuraux (la taille des cristallites, la densité de dislocation et la microdéformation...), morphologiques (la granulométrie, l'homogénéité...) et optiques (la transmission, l'énergie de gap E_g ...) sont affectés par les facteurs étudiés, reflétant leurs grands impacts sur le contrôle des propriétés des couches minces du TiO_2 élaborées.

Les effets de l'investigation ont montré que la solution à base d'un alcool (méthanol ou éthanol) avec un ratio molaire de 1/4 et la déposition à 500°C pendant 25 min sont les meilleures conditions pour préparer les couches minces de TiO_2 . Nous avons également démontré que l'approche théorique (LSDA+U) est la meilleure pour simuler avec une grande précision les propriétés expérimentales de TiO_2 .

Les propriétés des couches minces de TiO_2 préparées par la technique considérée à faible coût et facile à manipuler « le spray pyrolysis » sont comparables et parfois même supérieures à celles rapportées dans la littérature et élaborées par des techniques trop chères et sophistiquées. En effet, on peut dire que grâce au Spray pyrolysis, on peut élaborer, contrôler et améliorer les propriétés de dioxyde de titane TiO_2 (avec un gain d'énergie, de temps, de produits et d'argent) pour avoir une couche sensible appropriée pour les applications en capteur de gaz.

- Le deuxième axe est basé sur l'utilisation de la méthodologie de Taguchi pour déterminer la combinaison optimale de l'élaboration de TiO_2 (afin que ce matériau présente de bonnes propriétés surtout celles électriques : haute conductivité) et aussi pour déterminer les facteurs les plus influents sur ces propriétés. La combinaison optimale obtenue qui nous a permis d'élaborer un bon échantillon TiO_2 correspond à la concentration de $[\text{Ti}^{4+}] = 0,3 \text{ mol/l}$, la température de déposition $T = 500^\circ\text{C}$ et le temps de pulvérisation = 15 min. Dans ce cas, notre TiO_2 présente une structure polycristalline en phase anatase pure, une forte orientation suivant le plan (101), de bonnes propriétés vibrationnelles à 143, 391, 512 et 633 cm^{-1} , de bonnes propriétés morphologiques, de bonnes propriétés semi-conductrices avec un gap $E_g = 3.33 \text{ eV}$ et une conductivité électrique relativement élevée de $280.06 \times 10^{-4} (\text{S}\cdot\text{cm}^{-1})$. La réponse de la couche mince de TiO_2 vis-à-vis 10 ppm de NO_2 était significative et l'optimisation a un impact important sur l'amélioration de la sensibilité.

Les caractéristiques de cet échantillon sont plus intéressantes par rapport aux caractéristiques des échantillons obtenus par la méthode classique. Ainsi nous avons pu

optimiser avec l'approche de Taguchi, l'élaboration de TiO₂ en couche mince avec un minimum de temps, d'énergie et de coût.

La préparation de dioxyde d'étain SnO₂ a subi les mêmes démarches suivies dans la synthèse de TiO₂. Nous avons commencé par le dépôt classique en étudiant l'effet du temps et de la température de déposition sur les propriétés des couches minces de SnO₂. Les données structurales ont montré que nos couches minces ont une structure tétragonale de la phase rutile de SnO₂. Les données optiques utilisant la spectroscopie UV-Visible, ont montré une transmission supérieure à 70%. L'indice de réfraction n , le coefficient d'extinction et les constantes diélectriques sont calculées dans le visible et les valeurs sont en bon accord avec la littérature. L'énergie du gap varie entre 3.24 et 3.54 eV. Les résultats électriques ont démontré de bonnes conductivités des couches minces variant entre 9.52×10^{-2} et $40.81 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$. Les résultats obtenus par la technique Spray pyrolysis, sont en bon accord avec ceux publiés dans la littérature, utilisant des techniques chères et sophistiquées. L'étude classique nous a permis de déterminer que la température de déposition 450°C et une durée de pulvérisation de 20 min sont respectivement les bonnes conditions pour préparer le SnO₂ en couche mince en améliorant la conductivité électrique.

Nous avons ensuite associé l'approche de Taguchi pour élaborer le SnO₂ en couche mince afin d'obtenir de bonnes propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques. Nous avons utilisé l'approche de Taguchi avec une matrice orthogonale L₉ (3³) matrice orthogonale et nous avons varié trois facteurs en fonction de trois niveaux : la concentration de [Sn⁴⁺], le temps et la température de déposition. Les résultats ont démontré que cette méthodologie permet de simplifier significativement le choix des paramètres multiples et peut réduire le coût et le temps des expériences. A partir des analyses du rapport « signal sur bruit S/B » et en se basant sur la conductivité, nous avons déterminé les conditions optimales pour élaborer une couche mince de SnO₂ avec une conductivité élevée, qui sont : concentration de [Sn⁴⁺] = 0.06 M, température de déposition = 450°C et temps de pulvérisation = 20 min. Le test de validation a été élaboré avec succès et la couche mince de SnO₂ obtenue a de bonnes propriétés : une cristallisation avec une seule phase rutile de SnO₂, une énergie du gap = 3.41 eV et une haute conductivité = $47.49 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$.

La couche mince de SnO₂ préparée par les conditions optimales, a une grande capacité à détecter le NO₂ avec une sensibilité élevée autour de 38 vis-à-vis à 10ppm de NO₂, ainsi

qu'une aptitude à détecter des petites concentrations de H₂S et de NO₂ (1, 2, 3 et 4 ppm). Ceci démontre sa supériorité à celle obtenue avec le TiO₂ élaboré aux conditions optimales.

Nos résultats prouvent le succès de l'approche de Taguchi pour simplifier et minimiser la charge de production de couches sensibles pour application en capteurs de gaz.

En utilisant les paramètres optimums obtenus par Taguchi puis le dopage avec 1, 3, 5 et 7% du Ti⁴⁺, des couches de SnO₂ non dopé et dopé sont élaborées. Les caractérisations structurales démontrent la synthèse du matériau SnO₂ avec une phase pure de rutile pour toutes les couches minces de SnO₂ dopé et non dopé. Les caractérisations par la spectroscopie Raman confirment cette pureté de nos SnO₂ formées sur les substrats de verre. La microscopie électronique à balayage démontre des caractéristiques de surface adéquate à la détection des gaz polluants. Les études effectuées avec la méthode d'analyse en dispersion d'énergie de rayon X ont prouvé le succès du dopage avec Ti⁴⁺.

L'échantillon SnO₂ dopé à Ti⁴⁺ dispose de la meilleure morphologie de surface, ainsi qu'une amélioration de l'adsorption de gaz pour développer les dispositifs de détection de gaz. La mesure fonctionnelle du gaz à différentes concentrations et températures de fonctionnement a révélé de bonnes réponses à l'égard de NO₂ et H₂S.

Les couches minces de SnO₂ dopé et non dopé, opérées à 200°C pour la détection de H₂S présentent des sensibilités élevées démontrant que 200°C est la meilleure température de fonctionnement pour la détection de ce polluant. La réponse la plus élevée a été rapportée pour le SnO₂ dopé à 5% du Ti⁴⁺ pour les deux gaz utilisés dans ce travail.

Ainsi nos résultats de capteurs de gaz fabriqués à la base des couches minces de SnO₂ dopé à 0, 1, 3, 5, 7% du TiO₂ ont démontré une bonne sélectivité aussi bien envers le H₂S que le NO₂. Le dopage dans notre cas a amélioré en effet la réponse au gaz, ce qui satisfait notre objectif cité dans l'introduction de la thèse.

En définitive, nos résultats ont répondu aux objectifs exposés au début de la thèse et se résument selon les points suivants :

- L'utilisation de la méthode Taguchi a amélioré les propriétés électriques de SnO₂ et TiO₂ comparée à la méthode classique.
- Nos capteurs de gaz préparés à base des couches minces répondent au NO₂ à la température ambiante, et le SnO₂ répond mieux que le TiO₂ à ce gaz.

- Le capteur fabriqué à base de couche mince de SnO₂ dopé à 5% de Ti⁴⁺ et opéré à 200°C a les plus hautes sensibilités aux petites concentrations de H₂S utilisées.

L'utilisation de la technique Spray pyrolysis de faible coût et disponible au laboratoire, a donné des résultats intéressants comparés aux résultats trouvés dans la littérature utilisant des techniques coûteuses de déposition avec des mécanismes sophistiqués. Les couches minces préparées (SnO₂/TiO₂) prouvent leurs habilités d'être utilisées comme capteurs de gaz (La technique de Spray pyrolysis peut être utilisée dans la production de couches sensibles pour capteurs de gaz).

Ce travail ne s'achève pas dans cette étape, nous projetons l'élaboration d'autres matériaux d'oxydes métalliques tels que Co₃O₄ et Mn₃O₄ et viser d'autres gaz polluants.

Mais également la réalisation de capteurs complets à base de nos couches et en particulier celles obtenues avec les meilleurs paramètres.

Publications et communications

Articles dans des Revues indexées :

- 1- Y. DOUBI, B. HARTITI, H. LABRIM, S. FADILI, M. TAHRI, A. BELFHAILI, M. SIADAT, P. THEVENIN. Experimental study of properties of TiO₂ thin films deposited by spray pyrolysis for future sensory applications. Applied Physics A, Materials Science & Processing, 2021
- 2- Y. DOUBI, B. HARTITI, M. SIADAT, H. LABRIM, M. STITOU, S. FADILI, M. TAHRI, A. BELFHAILI, P. THEVENIN, E. LOSSON. Optimization with Taguchi Approach to Prepare Pure TiO₂ Thin Films for Future Gas Sensor Application, Journal of Electronic Materials, 2022
- 3- Y. DOUBI, B. HARTITI, M. SIADAT, H.J.T. NKUISSI, H. LABRIM, M. STITOU, S. FADILI, M. TAHRI, P. THEVENIN, E. LOSSON. The effect of experimental process on properties of pure TiO₂ nanostructure for fast NO₂ gas sensor, Applied Physics A, Materials Science & Processing, 2022
- 4- Y. DOUBI, B. HARTITI, H. LABRIM, S. FADILI, A. BATAN, M. TAHRI, A. BELFHAILI, P. THEVENIN. Effect of annealing time on structural and optical properties of TiO₂ thin films elaborated by spray pyrolysis technique for future gas sensor, Materials Today: Proceedings, 2020
- 5- Y. DOUBI, B. HARTITI, M. SIADAT, A. ZITI, M. STITOU, H.J.T. NKUISSI, H. LABRIM, S. FADILI, M. TAHRI, P. THEVENIN, E. LOSSON. Theoretical validation of the properties of SnO₂ nanostructure grown by Robust Spray pyrolysis technique for formaldehyde gas sensor, Materials Today: Proceedings, 2022
- 6- Y. DOUBI, B. HARTITI, M. SIADAT, Y. ARBA, M. STITOU, H. LABRIM, H.J.T. NKUISSI, S. FADILI, M. TAHRI, P. THEVENIN, E. LOSSON. Impact of indium ions on some properties of TiO₂ thin films for sensor applications, Materials Today: Proceedings, 2022
- 7- Y. DOUBI, B. HARTITI, M. SIADAT, H. LABRIM, S. FADILI, M. TAHRI, P. THEVENIN. The High Impact of Solution Flow Rate on Optical Properties of TiO₂ Thin Layers for Optoelectronic Applications, Crystal Research and Technology, 2022
- 8- Y. DOUBI, B. HARTITI, M. SIADAT, H. LABRIM, S. FADILI, M. TAHRI, A. BELFHAILI, P. THEVENIN. Theoretical Validation of Experimental Properties of TiO₂ prepared through organometallic precursors, Applied Organometallic Chemistry, 2023
- 9- A. ZITI, B. HARTITI, H. LABRIM, Y. DOUBI, S. FADILI, A. BATAN, M. TAHRI, A. BELFHAILI, P. THEVENIN. Investigation of CZTS absorber layer deposited by spin coating technique for photovoltaic applications, Materials Today: Proceedings, 2022
- 10- Y. DOUBI, B. HARTITI, M. SIADAT, H. LABRIM, S. FADILI, M. TAHRI, P.

THEVENIN. The High Efficient Investigations of Properties of Co_3O_4 Nanostructured by Facile Spray Pyrolysis Technique for Future Gas Sensors Application, Physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters, 2023,

11- Y. DOUBI, B. HARTITI, M. SIADAT, H. LABRIM, S. FADILI, M. TAHRI, M. STITOU, P. THEVENIN, E. LOSSON. Experimental investigation of pure spinel Mn_3O_4 properties synthesized through chemical spray pyrolysis for future gas sensor application, European journal of inorganic chemistry, 2023

Communications dans des congrès nationaux et internationaux :

1- 3rd International Congress on Advanced Materials for Photonics, Sensing and Energy Conversion Energy Applications (AMPSECA'2019) of Marrakech.

Title: Elaboration and characterization of TiO_2 thin films by Spray Pyrolysis (SP). Authors: Authors: Y. DOUBI, B. HARTITI, H. LABRIM, S. FADILI, M. TAHRI, A. BELFHAILI, P. THEVENIN

Reference: https://ampseca2019.sciencesconf.org/data/pages/Final_Program_2.pdf
année: 2019

2- The 1st Edition of the International Conference on Renewable Energy and Application (ICREA'2019) of Casablanca.

Title: Effect of solvents on the synthesis of TiO_2 thin films by chemical deposition for future photocatalytic applications to produce hydrogen.

Y. DOUBI, B. HARTITI, H. LABRIM, S. FADILI, A. BATAN, M. TAHRI, A. BELFHAILI, P. THEVENIN

Reference: <https://icrea.sciencesconf.org/data/pages/PROGRAM.pdf>, Année: 2021

3- 2nd International Symposium on Applied Sciences and Engineering (ISASE 2021), 7-9 APRIL 2021, Ataturk University, Erzurum, TURKEY (ONLINE).

Title: The use of low-cost technique to prepare pure TiO_2 thin films

Authors: Y. DOUBI, B. HARTITI, M. SIADAT, H. LABRIM, S. FADILI, A. BATAN, M. TAHRI, A. BELFHAILI, P. THEVENIN

Reference: ISASE 2021 (atauni.edu.tr), Année: 2021

4- 5th International Congress on Advanced Materials for Photonics, Sensing and Energy Conversion Energy Applications (AMPSECA'2021).

Title: Physical characteristics of pure Anatase TiO_2 thin layers prepared by low-cost chemical route

Authors: Y.DOUBI, B.HARTITI, M. SIADAT, H.LABRIM, S.FADILI, M.TAHRI,P.THEVENIN, E. LOSSON

Reference: <https://ampseca2021.sciencesconf.org/> Année: 2022

5- 4 th Asia' International Conference on Surfaces, Coatings and Nanostructured Materials (NANOSMAT-Asia 2021).

Title: Investigation of properties of TiO_2 decorated SnO_2 thin layers prepared by spray pyrolysis for gas sensor application.

Authors: Y. DOUBI, B. HARTITI, M. SIADAT, H. LABRIM, S. FADILI, M. TAHRI, P. THEVENIN, E. LOSSON

Reference: <https://asia2021.nanosmat-global.org>, Année: 2022

6- 5th International Congress on Advanced Materials for Photonics, Sensing and Energy Conversion Energy Applications (AMPSECA '2021).

Title: Investigation of experimental and theoretical properties of the Rutile-type stannic oxide materials for gas sensor application.

Authors: Y. DOUBI, B. HARTITI, M. SIADAT, H. LABRIM, S. FADILI, M. TAHRI, P. THEVENIN, E. LOSSON.

Reference: <https://ampseca2021.sciencesconf.org/>, Année: 2022