5ème Conférence Internationale des Energies Renouvelables (CIER– 2017)
Proceeding of Engineering and Technology –PET
Vol.30 pp.43-46

L'effet Thermique sur les Couches Minces du TiO_2 Déposé par la Méthode de Pulvérisation Cathodique

***Khouloud. Bedoud*[1,2*], *I. Rahmani*[1], *H. Meradi*[1], *H. Merabet*[1], *R. Graine*[1]**

[1]*Research Center in Industrial Technologies CRTI, ex CSC, Po Box 64, Cheraga, Algeria.*
[2]*Automatic Laboratory and Signals, Badji Mokhtar University, Annaba, Algeria*

*k.bedoud@crti.dz

RESUMÉ /

Dans ce travail, des couches minces de TiO_2 ont été déposées sur des substrats en verre chauffés dans une plage de température de 200 à 450°C avec un pas de 50°C. Nous avons utilisé une cible métallique du Ti pure de 3" de diamètre et de 0,250" d'épaisseur avec une pureté de 99,99%. Le film du TiO_2 a été déposé sur des substrats en verre avec une vitesse de rotation de 20tr/mn, dont la distance entre le substrat et la cible a été fixée à 11cm. Les couches minces de TiO_2 ont été déposées par la technique de pulvérisation. Notre travail porte sur l'étude de l'influence de la température sur les propriétés structurales de ces couches. Pour cela, nous avons utilisé la diffraction des rayons-X pour la caractérisation optique des films élaborés.

Mots clés : **Couches minces, pulvérisation, semi-conducteur, TiO_2, capteur de gaz, DRX.**

I. INTRODUCTION

Au milieu du 20ème siècle, les couches minces ont connu un essor industriel important en raison de leurs diverses applications potentielles. Les matériaux semi-conducteurs sont largement étudiés et adaptés à diverses applications en raison de leurs excellentes propriétés électriques, catalytiques et optiques. Le dioxyde de titane (TiO2) a fait l'objet d'immenses recherches, et cela, grâce à sa nature non toxique, ses propriétés optiques et électriques uniques, sa stabilité chimique élevée et sa stabilité contre la corrosion [1-10]. Les couches mince de TiO2 est très transparent dans la gamme spectrale visible et infrarouge et absorbant dans la région UV. Il a donc un indice de réfraction n élevé et un large intervalle de bande optique. Trois phases distinctes existent du polymorphes TiO2 purs : les phases rutile, anatase et brookite. Cependant, seules les structures anatase et rutile sont couramment observées sous forme de film mince. Les films minces du TiO2 ont été élaborés par la méthode de pulvérisation cathodique RF. Selon la littérature, cette technique nous permettra de produire des films uniformes ayant une bonne adhérence au substrat, une grande durabilité mécanique, un procédé industriel applicable à la production à grande échelle, la possibilité de contrôle de la composition ainsi que la structure des couches déposées [11-13]. En outre, elle présente un impact énergétique élevé dans la couche de croissance [14, 15].

II. PARTIE EXPÉRIMENTALE

Ce travail a été réalisé au sein de l'atelier de test, caractérisation et mesure à l'unité de recherche en matériaux avancés (URMA/CRTI-Annaba). Le dioxyde du titan (TiO2) a été déposé sur des substrats en verre par un système de pulvérisation magnétron DC-RF (13.56 MHz) de pression maximale de 10-6Torr et d'une puissance maximale de 600W. Les gaz utilisés sont : l'argon de pureté 99.99% comme gaz de pulvérisation cathodique et l'oxygène pur comme gaz réactif. Nous avons utilisé une cible métallique du Ti pure de 3" de diamètre et de 0,250" d'épaisseur avec une pureté de 99,99%. Le film du TiO2 a été déposé sur des substrats en verre avec une vitesse de rotation de 20tr/mn, dont la distance entre le substrat et la cible a été fixée à 11cm.

Dans le but d'éliminer les impuretés dans le vide, la chambre de pulvérisation cathodique a été pré-pulvérisée à une pression de base de ≈10-3Torr pendant 45 à 57mn. Aussi, la cible de Ti a été nettoyée pour éliminer la contamination de surface et les substrats des quatre échantillons ont été aussi nettoyé avec de l'éthanol anhydre pendant 5mn, puis elles ont été séché. En effet, nous avons fixé la puissance de pulvérisation cathodique à 150 W, puis nous avons introduit l'argon et l'oxygène à des débits constants (voir tableau.1).

Tableau.1 paramètres d'élaboration

	Echantillon n°01	Echantillon n°02	Echantillon n°03	Echantillon n°04
RF : Puissance ($\leq$ **300**)	150 W	150W	150W	150W
Vitesse de rotation	20tr/mn	20tr/mn	20tr/mn	20tr/mn
Température	200°C	250°C	350°C	450°C
Débit d'argon	05sccm	10sccm	10sccm	10sccm
Débit d'oxygène	100sccm	50sccm	50sccm	50sccm
Temps	57mn	45mn	45mn	45mn
Epaisseur	0.3352 kA°	0.3160 kA°	0.400 kA°	0.3969 kA°

Copyright IPCO-2017
5608-ISSN 2356

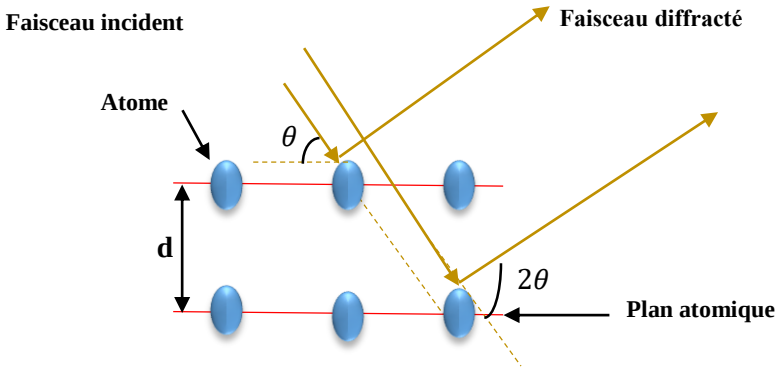

Fig.1 Principe de la loi de Bragg

Cependant, nous avons chauffé les substrats dans une plage de température de 200 à 450 ° C avec un pas de 100 ° C à partir du 2ème échantillon, en utilisant une lampe infrarouge de tungstène-halogène. Dont, l'épaisseur des films a été mesurée par un capteur en quartz placé dans l'enceinte.

III. Résultats et Interprétation

Dans le but d'étudier la structure et l'évaluation des paramètres cristallins, nous avons utilisé la diffraction des rayons X (DRX) qui est une méthode d'analyse physico-chimique permettant d'identifier la composition du matériau analysé en comparaison à des matériaux connus. Aussi, elle permet pour un même composé de distinguer les différentes formes de cristallisation. La diffraction des rayons X par les cristaux a été découverte par friedrich, knipping et vonLaue en 1912 sont principe s'articule sur la loi de Bragg. La figure 1 illustre le principe de la loi de Bragg. Le cristal constitué de plans atomiques séparés d'une distance « d » reçoit un rayonnement électromagnétique de longueur d'onde « λ ». Les mesures de diffraction de rayons X ont été effectuées en positions des plans diffractés sont données par la relation de Bragg comme suit :

$$2\, d \sin \theta = n\, \lambda \qquad (1)$$

Avec :
d : distance inter-réticulaire entre les plans référencies par les indices de Miller (h,k,l) ;
λ : longueur d'onde des rayons X ;
θ : angle de diffraction ;
n : ordre de diffraction.

Les spectres de diffraction de nos films (TiO2) sont obtenus par un diffractomètre de marque PANalytical Empyrean, équipé d'un tube à rayons X et d'un détecteur PIXcel 1D avec une ouverture de détection de 10° à 180°. La source de radiation en CuKa1 a une longueur d'onde de 0,15406 nm, une tension de 45 kV et un courant de 40 mA. Le tableau 2 récapitule les paramètres d'identification.

Tableau.2 Identification des pics observés sur les spectres DRX en mode Bragg Brentano

	Angle 2θ(degré)	d_{hkl}(A)	FWHM(degré)	D(nm)
E1	51,84455	1,76343908	0,076752	17,63
	76,78931	1,24121952	0,614016	12,41
E2	51,85307	1,76316937	0,076752	17,62
	76,78931	1,24121952	0,818688	12,38
E3	51,87062	1,76261411	0,204672	17,63
	76,78931	1,24121952	0,409344	12,41
E4	51,87062	1,76261411	0,307008	17,64
	76,78931	1,24121952	0,409344	12,81

Les spectres des quatre échantillons montrent clairement l'existence d'un pic à l'angle 2θ≈32,59706°, 2θ≈51,85° et 2θ≈76,78°. Le dépouillement des différents pics montre que le composé TiO2 est formé en phase orthorhombique et monoclinique. Le spectre du premier échantillon, montre qu'à 2θ≈32,59706° nous avons un pic d'intensité Int=40 correspondant au plan hkl (020) en phase orthorhombique. Les paramètres de maille du TiO2 (2θ≈32,59706°) sont : a=0,455nm, b=0,546nm, c=0,492 et U=0,9011, correspondants au fichier ASTM/PDF2 n° 23-1446. Les paramètres de maille du TiO2 à l'angle 2θ≈76,78° en phase monoclinique dans le plan hkl (712) correspondants au fichier ASTM/PDF2 n° 46-1238 sont : a=1,22nm, b=0,374nm, c=0,653 et U=0,1743, avec une intensité Int=56. Aussi, nous pouvons remarquer un autre pic à l'angle 2θ≈76,78° en phase monoclinique avec une intensité Int=75, dans le plan hkl ($\bar{5}15$) correspondant au fichier ASTM n° 27-0905. En outre, les paramètres de maille de la phase monoclinique de ce dernier sont : a=1,012nm, b=0,5074nm, c=0,997nm et U=1,9649.

Copyright IPCO-2017
5608-ISSN 2356

5ème Conférence Internationale des Energies Renouvelables (CIER– 2017)
Proceeding of Engineering and Technology –PET
Vol.30 pp.43-46

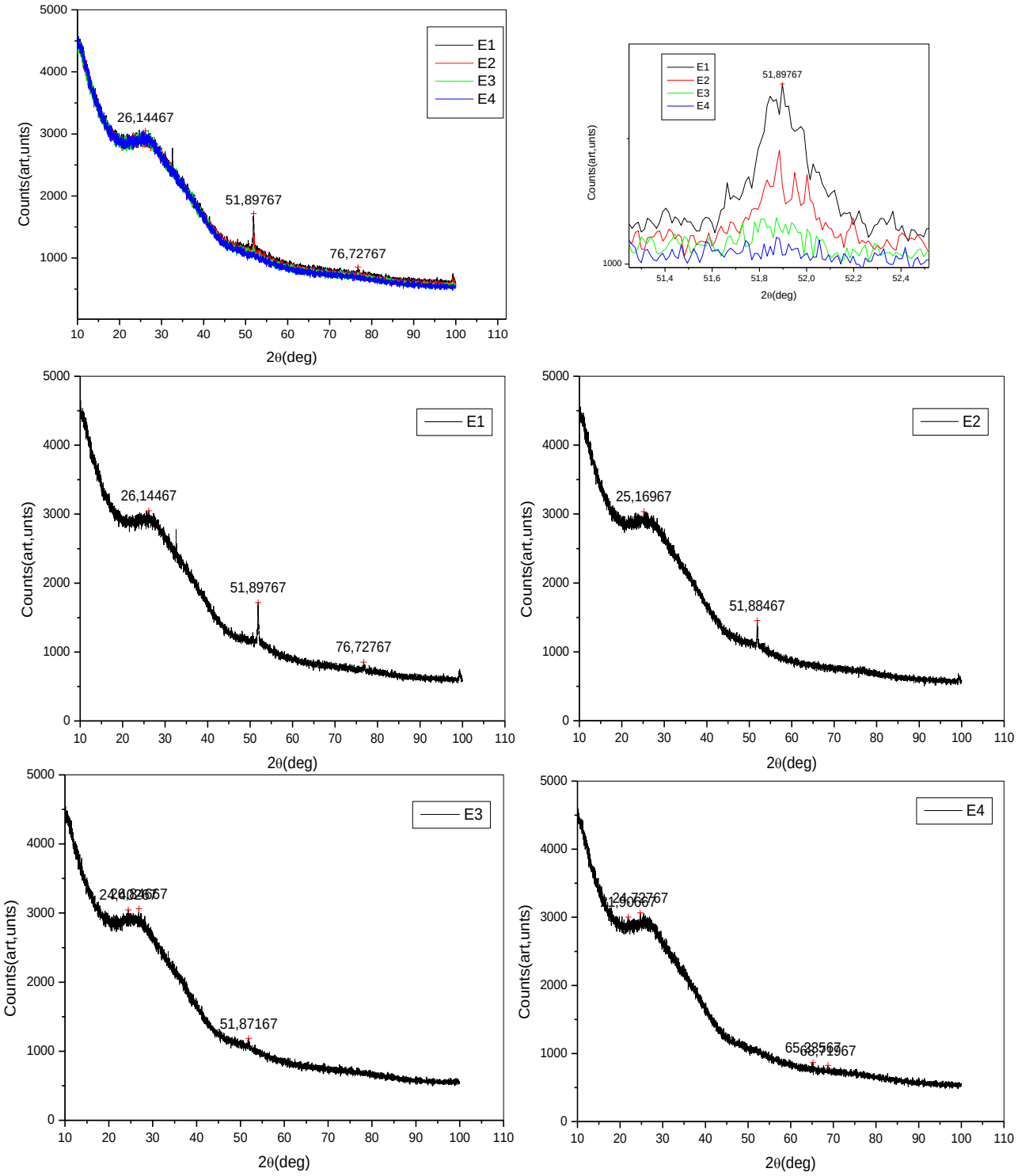

Fig. 2 Spectres de diffraction du TiO2 :
a) des quatre échantillons ; b) zoom d'un pic ; c) 1er échantillon ;
d) 2ème échantillon ; e) 3ème échantillon ; f) 4ème échantillon.

Copyright IPCO-2017
5608-ISSN 2356

IV. CONCLUSION

Dans ce travail, nous avons élaboré quatre échantillons du TiO_2. Cette étude examine l'influence de la température et le débit Argon/Oxygène sur les propriétés des films du TiO2. Cependant, les couches minces déposées, ont été caractérisés par la technique de diffraction des rayons X (DRX) ce qui nous a permis d'identifier la composition du matériau. Des résultats de diffraction par RX nous avons tiré les points suivants :

- ✓ Les spectres montrent une contribution dans la diffraction de la phase amorphe du substrat avec la présence de quelque raies caractéristiques des phases cristallines du TiO2 ;
- ✓ Les spectres DRX de nos échantillons ont été faits En configuration « θ-2θ » ou Bragg Brentano. Dans cette configuration, la profondeur de pénétration de rayons X est beaucoup plus grande que l'épaisseur des couches minces, dans ce cas, la contribution du spectre de diffraction du substrat au spectre n'est pas négligeable, sachant qu'en configuration Bragg Brentano, les plans cristallographiques orientés parallèlement au plan du substrat sont les responsables de la diffraction, ce qui explique l'apparition de la phase amorphe ;
- ✓ Face à ce problème et afin de diminuer la profondeur de pénétration de la source de rayons-X de sorte que l'échantillon soit difracté sur toute son épaisseur, nous visons à refaire ces spectres en Mode Rasant et de diminuer la vitesse de bailliage. En effet, l'incidence rasante consiste à fixer l'angle d'incidence du faisceau de rayons X par rapport à la surface de l'échantillon à une valeur constante, et à déplacer le détecteur sur le cercle goniométrique pour un angle 2θ, ce qui nous permettra de difracter la surface ;
- ✓ Avant la transformation en une structure cristalline anatase ou rutile, la croissance cristalline des couches de TiO2 débute souvent par une couche amorphe de départ de 40 nm d'épaisseur. Alors, il sera raisonnable d'élaborer d'autres échantillons d'épaisseurs plus élevés de l'ordre de 200 à 500nm, et de les caractériser par la diffraction des rayons X sous mode rasant.

REFERENCES

[1] N. Ghrairi, M. Bouaicha, "Structural, morphological, and optical proper-ties of TiO2thin films synthesized by the electro phoretic deposition technique," Nanoscale Res. Lett. vol. 7, pp. 1-7, 2012.

[2] Mengjin Yang, Band Gap Engineering and Carrier Transport in TiO_2 for Solar Energy Harvesting, University of Pittsburgh, China, 2012.

[3] Zhen Li, Minghong Wu, Tiebing Liu, Chao Wu, Zheng Jiao, Bing Zhao, "Preparation of TiO_2 nanowire gas nanosensor by AFM anode oxidation, Ultramicroscopy," vol. 10, pp. 1334-1337, 2008.

[4] Puangrat Kajitvichyanukul, Jirapat Ananpattarachai, Siriwan Pongpom, "Sol–gelpreparation and properties study of TiO2thin film for photocatalytic reductionof chromium (VI) in photocatalysis process," Sci. Technol. Adv. Mater. Vol. 6, pp. 352-358, 2005.

[5] V.G. Besserguenev, R.J.F. Pereira, M.C. Mateus, I.V. Khmelinskii, R.C. Nicula, E.Burkel, "TiO_2 thin film synthesis from complex precursors by CVD, its physicaland photocatalytic properties," Int. J. Photoenergy, vol. 5, pp. 99-105, 2003.

[6] J. Rodriguez, M. Gomez, G.A. Niklasson, S.E. Lindquist, C.G. Granqvist, "Sputter-deposited Ti oxide films used for photoelectrocatalytic degradation of 4-chlorophenol," J. Mater. Sci. vol. 36, pp. 3699-3705, 2001.

[7] C. He, X.Z. Li, N. Graham, Y. Wang, "Preparation of TiO2/ITO and TiO2/Ti Pho-toelectrodes by Magnetron Sputtering for Photocatalytic Application, Applied Catalysis A: General vol. 305, pp. 54-63, 2006. http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2006.02.051.

[8] I. Manouchehri, K. Gholami, B. Astinchap, R. Mordian, D. Mehrparvar, "Investigation of annealing effects on optical properties of Ti thin films deposited by RF magnetron sputtering," Optik, vol. 127, pp. 5383–5389, 2016.

[9] Kuo CG, Hsu CY, Wang SS, Wen DC. "Photocatalytic characteristics of TiO2 films deposited by magnetron sputtering on polycarbonate at room temperature," Appl Surf Sci;258:6952-7, 2012.

[10] M.J. Twu, A.H. Chiou, C.C. Hu, C.Y. Hsu, C.G. Kuo, "Properties of TiO2 films deposited on flexible substrates using direct current magnetron sputtering and using high power impulse magnetron sputtering, " Polymer Degradation and Stability, vol. 117, pp. 1-7, 2015.

[11] P.B. Nair, V.B. Justin victor, G.P. Daniel, K. Joy, V. Ramakrishnan, P.V. Thomas, "Effect of rf power and sputtering pressure on the structural and opticalproperties of TiO2 thin films prepared by rf magnetron sputtering," Appl. Surf.Sci., vol. 257 (24), pp. 10869-10875, 2011.

[12] H. Wang, Y. Li, X. Ba, L. Huang, Y. Yu, Appl. Surf. Sci. 345, pp. 49-56, 2015.

[13] P. Pansila, N. Witit-anun, S. Chaiyakun, Procedia Eng., vol. 32, pp. 862-867, 2012.

[14] W. Schönberger, H. Bartzsch, S. Schippel, T. Bachmann," Deposition of rutile TiO2 films by pulsed and high power pulsed magnetron sputtering," Surface & Coatings Technology, vol. 293, pp.16-20, 2016.

[15] H. Bartzsch, P. Frach, K. Goedicke, "Anode effects on energetic particle bombardment of the substrate in pulsed magnetron sputtering," Surf. Coat. Technol., vol. 132 (2–3), pp. 244–250, 2000.

Copyright IPCO-2017
5608-ISSN 2356