

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

**UNIVERSITÉ de BLIDA 1**  
**Faculté de Technologie**  
**Département de Génie des Procédés**



# Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

**MASTER EN GENIE DES PROCÉDES**

**Spécialité : technologie des matériaux**

Intitulé du mémoire

*Dépôt d'une couche mince d'oxyde de titane sur un verre claire*

Présenté par :

Saadi Abdelkrim

Encadré par :

M<sup>me</sup> : ALLEL NORA

M r: SLIMEN LEBIK

Année universitaire 2015/2016



## *Remerciements*

*Je remercie avant tout le grand Dieu tout puissant de m'avoir donné la force pour arriver là où je suis.*

*Au terme de cette étude, je tiens en premier lieu à remercier profondément ma promotrice **Mme. Allel N.** et mon Co-promoteur **Mr. LEBIK Slimane**, qui ne m'a jamais manqué de conseils, d'encouragements et du savoir.*

*Je tiens à transmettre mes remerciements à tous les enseignants du **Département Génie des Procédés**.*

*Et encore tous les travailleurs du MFG surtout **Mr. MOURAD, walid, fateh, hala** notamment l'équipe du **Département Verres à Couches***

*Et à la fin, à tous qui m'ont aidé durant mon cycle d'études.*



# Dédicace

*C'est avec grande joie, je dédie ce mémoire à :*

*Ma très très chère mère «fatima »*

*Et à Mon très cher père. »ali »*

*Et Mes chères sœurs. « chayma, farida »*

*Et Mon frère ismail ,*

*A tous mes amis sans exception, sofiane, brahim, fateh, moussa, hamza bal, wilfrid, jamal  
zirag, youcef, ahmed, elhadi,*

*Et*

*Tous ceux qui m'ont aidé*

*Ceux qui sont la source de mon inspiration et mon courage.*

*Ceux qui m'ont encouragé et soutenu moralement et matériellement pendant les  
moments les plus difficiles et durant mes études.*

*Ceux que J'aime et je respecte.*

*Abdelkrim*



## ملخص

بما ان التطبيقات الاغشية الرقيقة الاكثر استعمالا في العقود الاخيرة لغرض الحد من تسرب الضوء و الحرارة.....الخ على مساند من الزجاج وذلك باستعمال طريقة  $TiO_2$  قمنا في هذه الدراسة بترسيب طبقات رقيقة من ثاني اكسيد التيتان

(PVD)Pulvérisation en phase vapeur c'est la pulvérisation cathodique magnétron

تم دراسة تطور الخصائص الضوئية , البنيوية الكهربائية , من اجل هذا استعملت عدة تقنيات لهذا التحليل المطيقات الطيفية .

انعراج الاشعة السينية DRX

التوصيف الطيفي للأيونات الثانوية SIMS.

قياسات كهربائية "المقاومية , الابطعائية"

ثبتت النتائج المتحصل عليها بنية البلورات  $TiO_2$  هي RUTILEE.

واظهر تحليل المطيقات الطيفية ان الطبقة كثيفة مع عدم وجود عيوب , و تصفية مهمة للاشعة تحت الحمراء

## Résumé :

Puisque les applications des couches minces les plus utilisées dans les dernières décennies dans le but de limiter contre la fuite de lumière et la température.... etc.

Dans cette étude nous avons élaboré des couches minces à base d'oxyde de titane «  $TiO_2$  » sur le verre on utilisant la méthode de (PVD) Pulvérisation en phase vapeur c'est la pulvérisation cathodique magnétron.

On a étudié l'évolution des caractéristiques lumineuse et électrique et structural, pour tous ce travaille en a utiliser plusieurs techniques comme suit :

La microscopie électronique à balayage (MEB).

La diffraction des rayons X (DRX).

Caractérisation par spectroscopie des ions secondaires SIMS.

Mesure électrique (résistivité l'émissivité)

Les résultats obtenus en montré que la structure caractéristique de l'oxyde de titane est la structure (Rutile)

La microscopie électronique à balayage (MEB) nous a permis de montrer que la couche obtenue est dense avec absence de défauts de croissance, Et filtre infrarouge importante. Parmi les tests de qualité (test mécanique, d'essuyage « chiffon sec, Chiffon mouillé », Test d'ébullition, Test Ultraviolet), on a remarqué qu'il y'a une efficacité importante du filtrage des rayonnements infrarouge

### **Summary:**

Since the applications of thin layers used the most in the last decades in the aim of limiting against the light leakage and temperature.... etc...

In this study we have developed of thin layers on the basis of titanium oxide " $\text{TiO}_2$ " on the glass it using the method of (PVD) spraying in the vapor phase C is the spraying cathodic magnetron. It has studied the evolution of the characteristics of light and electrical and structural, for all this works in has to use several techniques as follows:

Scanning electron microscopy (SEM).

The x-ray diffraction (XRD).

Characterization by spectroscopy of secondary ions SIMS.

Electrical measurement (resistivity the emissivity)

The results obtained in showed that the characteristic structure of the titanium oxide is the structure (rutile)

Scanning electron microscopy (SEM) has allowed us to show that the layer obtained is dense with absence of defects in growth, and infrared filter important.

Among the tests of quality (test Mechanical, wiping" dry cloth, wet cloth", test of boiling, ultraviolet test), it was noted that there is a significant efficiency of the filtering of infrared radiation

## Sommaire :

Remerciements.....	i
Dédicace .....	2
Résumé .....	3
Sommaire .....	4
Introduction générale .....	1
Présentation de l'entreprise .....	2
Généralités.....	4

## CHAPITRE I : Notions et Procédés de Fabrication des Serres à Couches

I.1. Définition d'une couche mince .....	7
I.2. Définition d'un verre à couches .....	7
I.3 : Structure d'un verre à couches .....	8
I.4. Le rôle des couches .....	8
I.4.1. Le coefficient de transparence, ou de transmission lumineuse (TL ou T) .....	8
I.4.2. Le facteur solaire (FS ou g) .....	8
I.4.3. Le facteur gain solaire .....	8
I.4.4. L'émissivité « e » .....	8
I.4.5. Le coefficient de transfert thermique U .....	9
I.5. Les fonctions d'un verre à couches .....	9
I.5.1. Les fonctions optiques.....	9
I.5.2. Les fonctions chimiques.....	9
I.5.3. Les fonctions électriques .....	10
I.5.4. Les fonctions multiples.....	10
I.6 : Principe d'interaction de la radiation solaire avec un verre à couches.....	10
I.7. Classification des verres à couches dans le bâtiment .....	11
I.8 : Mécanismes physiques de formation d'une couche mince.....	11
A : De type îles (appelé Volmer-Weber).....	13
B : De type couche (appelé Frank-Van der Merwe).....	13
C : De type mixte (appelé Stranski-Krastanov).....	13
I.9 : Techniques de dépôt des couches minces .....	13
I.10. Différence entre les deux grandes méthodes d'élaboration de la couche mince .....	14
I.11 : Principales étapes du processus de fabrication Des Verres à Couches .....	15
I.11.1 : Déchargeuse .....	15

I.11.2 : Lavage et séchage du verre .....	16
I.11.3. Dépôt des couches .....	17
I.11.3.1. Description générale et principe de fonctionnement .....	17
I.11.3.2. Pulvérisation cathodique .....	19
I.11.3.2.1. Introduction .....	19
I.11.3.2.2. Principe de la pulvérisation cathodique .....	19
I.11.3.2.3. Mécanisme physique de la pulvérisation .....	20
I.11.3.2.4. Caractérisation du phénomène de pulvérisation .....	21
I.11.3.2.4.1. Le seuil de pulvérisation .....	21
I.11.3.2.4.2. Rendement de la pulvérisation .....	21
a/ Expression du rendement de pulvérisation .....	21
b/ Nature des particules pulvérisées .....	21
I.11.3.2.4.3. Choix des aimants.....	21
I.11.3.2.4.4. Uniformité de l'épaisseur .....	22
I.11.3.2.4.5. Variation de la tension en fonction de la densité du courant .....	23
I.11.3.2.5. Types de dépôt par pulvérisation .....	24
I.11.3.2.5.1. Pulvérisation cathodique diode .....	24
I.11.3.2.5.2. Pulvérisation cathodique triode .....	24
I.11.3.2.5.3. La pulvérisation cathodique magnétron .....	25

## CHAPITRE II : Le dioxyde de titane

II.1. Généralités.....	27
II.2. Structure cristallographique de $TiO_2$ .....	28
II.2.1. La structure anatase .....	28
II.2.2 La structure rutile .....	29
II.2.3 La structure brookite .....	29
II.3. Stabilité thermodynamique des phases cristallographiques .....	31
II.4. Propriétés du dioxyde de titane .....	32
II.5. Applications du dioxyde de titane .....	33
II.5.1. Application photo catalytique du $TiO_2$ .....	33
II.5.2 Application dans les cellules solaires.....	35
II.5.3. Application dans l'optique.....	35
II.5.4 Application dans les systèmes électro chromes .....	36
II.6. Dopage du dioxyde de titane.....	36

II.6.1 Dopage cationique avec métaux de transition.....	37
II.6.2 : Dopage anionique avec les non métaux .....	37
II.6.3 TiO <sub>2</sub> dopé Azote .....	38

### CHAPITRE III : partie expérimentale

III.1. Procédé de fabrication et de contrôle .....	41
III.1.1. Procédé de fabrication .....	41
III.2. Analyse et tests laboratoire.....	42
III.2.1. Résistivité latérale .....	42
III.2.2. Résistivité superficielle .....	43
III.2.2.1.méthode de 4 pointes .....	43
III.2.2.2. L'objectif du test .....	43
III.2.2.3. Procédure .....	44
III. 2.3. Test de résistance mécanique .....	44
III.2.3.1. l'objectif .....	44
III.2.3.2. La procédure .....	45
III.2.4. Test d'essuyage .....	45
III.2.4.1. Test d'essuyage « chiffon sec » .....	45
III.2.4.1.1. Procédure .....	45
III.2.4.2. Test d'essuyage « Chiffon mouillé » .....	45
III.2.4.2.1. l'objectif .....	45
III.2.4.2.2. Procédure .....	46
III.2.5 : Test d'ébullition .....	46
III.2.5.1. L'objectif .....	46
III.2.5.2: Procédure .....	46
III.2.6. Test Ultraviolet .....	47
III.2.6.1.L'objectif .....	47
III.2.6.2. Procédure .....	47
III.2.7. Diffraction rayon X (DRX) .....	47
III.2.8. Microscopie électronique à balayage .....	48
III.2.9.Caractérisation par spectroscopie des ions secondaires : SIMS .....	48
III.2.9.1 L'objectif .....	48
III.2.9.2. Procédure .....	48

## CHAPITRE IV : Résultat et discussion

IV. Procédé de fabrication et de contrôle .....	50
IV.1 Procédé de fabrication .....	50
IV.1.1 : Variation des paramètres de couleur de TiO <sub>2</sub> (Reflect) .....	51
IV.1.1.1 : Réflexion film (Rf).....	51
IV.1.1.2 : Réflexion côté verre (Glass side).....	53
IV.1.2 : Variation des paramètres de couleur de TiO <sub>2</sub> (Reflect) transmission .....	54
IV.1.3 : Transmission light .....	56
IV.1.5. Interprétation .....	58
IV.2 Analyses et tests de laboratoire .....	59
IV. 2.1 Test de Résistivité .....	59
IV.2.2 Test de résistance mécanique .....	60
IV.2.3 Test d'essuyage .....	60
IV.2.3.1 Teste d'essuyage « chiffon sec » .....	60
IV.2.3.2 Test d'essuyage « Chiffon mouillé ».....	60
IV 2.4 : Test d'ébullition .....	61
IV.2.4.1 Interprétation .....	62
IV.2.5 Test Ultraviolet .....	63
IV.2.6 Diffraction rayon X (DRX).....	64
IV.2.6.1 Mesure de l'épaisseur .....	64
IV.2.7 Microscopie électronique à balayage .....	65
IV.2.8 Caractérisation par spectroscopie des ions secondaires .....	66
Conclusion .....	67
Parties annexes	
Bibliographie	

## **Introduction :**

Depuis le début des années 90, la manipulation de la matière à l'échelle nanométrique connaît un développement important et amplifiant. A l'aide de méthodes de synthèse variées, il est possible, actuellement, de réaliser diverses architectures présentant au moins une dimension nanométrique (nanostructures, nanotubes, nanoparticules, etc.) et sous différentes formes (Couches minces, poudres, monolithe, etc.....) [1]

Les applications des couches minces d'oxyde de titane  $TiO_2$  ont connu un développement accéléré ces dernières décennies et notamment en microélectronique[2], protection contre la corrosion [3], cellules solaires [4], réacteurs photocatalytiques [5], systèmes électrochromes [6] ou tout simplement pour des besoins décoratifs [7]

Il est devenu alors important de maîtriser les processus de leurs élaborations, ainsi que l'influence des différents paramètres qui impriment au matériau fini ses propriétés. En effet, les limites d'utilisation d'un matériau donné sont souvent les limites de ses propriétés.

Dans notre travail, nous nous sommes fixés pour but d'élaborer des couches minces de Dioxyde de titane  $TiO_2$ , par la technique PVD (dépôt physique en phase vapeur), on a donc résumé notre recherche bibliographique dans deux chapitres théoriques et une partie expérimentale.

A cet effet, nous avons divisé le manuscrit en quatre chapitres :

Dans le premier chapitre, nous décrivons quelques généralités sur les verres à couches, Puis nous décrivons les principales étapes du processus de fabrication de ce type de verre.

Le deuxième chapitre est consacré à l'étude bibliographique de l'oxyde de titane, la diversité des substrats et des domaines d'applications des couches minces de  $TiO_2$ .

Dans le troisième chapitre, nous citons les différentes techniques et méthodes utilisées durant notre stage pratique pour la caractérisation du verre (Medi-reflect),

Puis dans le quatrième chapitre, nous avons essayé de discuter les résultats obtenus.

Enfin, nous terminons ce manuscrit par une conclusion générale dans laquelle nous dégageons l'ensemble des résultats significatifs que nous avons obtenus durant ce parcours de travail.

## **Présentation de l'entreprise :**

### **Historique de MFG (MEDITERRANEAN FLOAT GLASS)**

Créée en 2007, filiale du Groupe **CEVITAL**, **MFG** est la plus grande industrie de production du verre plat en Afrique avec une capacité de production de **1400** tonnes/jour, cette capacité est assurée par deux lignes de production, la ligne de 600t/j a été lancée en 2007 et celle de 800 t/j a été lancée en 2016.

Grâce à la bonne qualité de ses produits, **MFG exporte 70%** de sa production essentiellement en Europe occidentale via ses deux plateformes, à Turin en Italie et à Valence en Espagne. Mais aussi vers la Tunisie et d'autres pays africains. A noter que **30%** de sa production suffisent largement pour combler les besoins du marché national.

MFG a opté pour un système de management intégré **QHSE** et est certifiée sous les trois référentiels ;

- ✓ **ISO 9001 : 2008 pour la qualité.**
- ✓ **ISO 14001 : 2004 pour l'environnement.**
- ✓ **OHSAS 18001 : 2007 pour la santé et sécurité de ses employés.**

En octobre 2011, la direction technique de MFG a obtenu la certification **ISO 9001** : management de projets.

En 2015, le laboratoire de MFG a été accrédité.

Dans le cadre de son développement et dans le but d'élargir sa gamme de produits afin de répondre aux besoins de ses clients, MFG a mis en service, en décembre 2009, une ligne de production de verre feuilleté d'une capacité de **400 Tonnes/Jour** en format PLF dont **90%** sont destinés au Marché Export.

Toujours dans le même créneau, produits semi-industriels, MFG a également lancé en septembre 2011 une ligne de production de verre à couches avec une capacité de production de **6 millions de m<sup>2</sup>/an** en contrôle solaire et en low-e, cette ligne est équipée de la dernière technologie, il s'agit du dépôt de couches nanométriques via le procédé PVD.

En ce qui concerne le deuxième créneau lancé en 2010, produits finis, MFG s'est lancé dans la transformation des produits verriers pour couvrir le besoin du marché algérien en produit fini de haute qualité, notamment le double Vitrage isolant destiné à la fenêtre et à la façade des bâtiments en verre. En 2016, MFG a lancé une deuxième ligne de transformation destinée à l'industrie électroménagère (verre trempé, verre décoratif, ...).

Pour résumer, Mediterranean Float Glass dispose de :

- ✓ Deux unités de production de Verre Clair (2007 & 2016).
- ✓ Une unité de production de Verre Feuilleté.
- ✓ Deux unités de transformation du Verre plat (2010 & 2016).
- ✓ Une unité de production de Verre à couche tendre.



**Figure.1** : Situation géographique de l'entreprise.

## Généralité :

### Historique du verre :

Le verre existe déjà naturellement depuis plusieurs centaines de milliers d'années. L'Homme l'utilisa pour la première fois il y a 100 000 ans sous forme d'obsidienne, (verre naturel d'origine éruptive) pour fabriquer des outils, des armes coupantes et des bijoux.

### Définition de verre :

Le verre est un corps solide, non cristallin, homogène, provenant du refroidissement progressif de certaines substances après fusion. Le verre est l'un des matériaux les plus utiles car il possède de nombreuses qualités, Il est facile à modeler, transparent et peut prendre de nombreuses formes.

### Composition du verre :

**Tableau 1 : Les différents composants du verre.**

<b>Composant</b>	<b>Rôle</b>
<b>La silice : (dioxyde de silicium <math>\text{SiO}_2</math>)</b>	C'est le composant principal du verre qui représente environ 70% de la masse.
<b>L'anhydride borique : (le bore ou borax anhydre <math>\text{B}_2\text{O}_3</math>)</b>	Il diminue le coefficient de dilatation et améliore la résistance aux chocs thermiques ; il est aussi plus résistant à l'eau. Son point de fusion est à $2300^\circ\text{C}$ .
<b>L'anhydride phosphorique : (le phosphore <math>\text{P}_2\text{O}_5</math>)</b>	Employé dans le domaine de l'optique.
<b>L'oxyde de sodium (la soude <math>\text{Na}_2\text{O}</math>) :</b>	Il entrait autrefois dans la composition sous forme de cendres de plantes marines (ex : la salicorne) ou de nitre (grec = nitron). Il abaisse le point de fusion, augmente l'éclat du verre et sa résistance aux agents atmosphériques ainsi que le coefficient de dilatation.
<b>L'oxyde de potassium (<math>\text{K}_2\text{O}</math>) :</b>	Il entrait autrefois dans la composition sous forme de cendres de plantes terrestres comme la fougère.
<b>L'oxyde de calcium (<math>\text{CaO}</math>)</b>	Il augmente la résistance chimique du verre, son éclat et diminue sa solubilité
<b>L'oxyde de zinc (<math>\text{ZnO}</math>) :</b>	Il augmente l'éclat et l'élasticité

<b>L'oxyde de plomb (PbO)</b>	entre dans la composition du cristal. Il abaisse également le point de fusion en stabilisant la composition. Il rend le verre plus éclatant tout en lui conférant une légère teinte jaunâtre
<b>Les colorants :</b>	Les verres sont le plus souvent teintés dans la masse ; cela signifie que l'on ajoute des oxydes métalliques pendant la fusion. Ils entrent en très faible proportion du mélange (ex : oxyde de cuivre pour du vert).

# Chapitre I

---

*Notions et Procédées de Fabrication des Verres à Couches*

## **Les verres à couches :**

### **I.1.Définition d'une couche mince :**

On appelle couche mince un matériau dont l'une des dimensions, en général l'épaisseur, est très très petite devant les deux autres dimensions. Cette faible distance entre les deux surfaces limites du matériau entraîne une perturbation des propriétés physiques selon cette dimension [8].

L'intérêt des couches minces provient de la particularité des propriétés physico chimiques acquises par le matériau selon cette direction. C'est pourquoi les couches minces jouent un rôle de plus en plus important en nanotechnologie. Pour ne rien gâcher, elles représentent un enjeu économique et cela est dû au fait de la relative simplicité des techniques de leur mise en œuvre, donc du faible coût de leur élaboration.

De nos jours, une grande variété de matériau est utilisée pour produire des couches minces. A titre d'exemples, nous pouvons citer : les métaux, les alliages métalliques, les composés réfractaires (oxydes, nitrures, carbures,...), les composés intermétallique et les polymères.

### **I.2.Définition d'un verre à couches :**

Par définition, les 'verres à couches' sont des produits verriers de types industriels (très généralement des produits élaborés à partir de verre 'float ') qui sont revêtus d'une couche mince.



**Figure I.1 :** le verre à couches.

### **I.3 : Structure d'un verre à couches :**

Pour assurer de bonnes propriétés et une bonne durabilité, il est souvent indispensable de déposer :

- ✓ une sous-couche assurant l'adhérence sur le verre.
- ✓ une couche (mais plus généralement plusieurs couches) pour donner au verre les caractéristiques fonctionnelles recherchées.
- ✓ optionnellement, une couche de protection chimique et mécanique (dans le cas de verres à faible émissivité).

### **I.4. Le rôle des couches :**

#### **I.4.1. Le coefficient de transparence, ou de transmission lumineuse (TL ou T) :**

Ce coefficient de transparence caractérise la proportion de lumière visible (spectre de longueurs d'onde comprises entre 380 nm et 780 nm) traversant le vitrage. Evidemment, le coefficient **T** est compris entre 0 (opacité complète) et 1 (transparence totale).

#### **I.4.2. Le facteur solaire (FS ou g) :**

Le facteur solaire est la fraction de l'intensité du rayonnement solaire (visible et non visible) traversant directement le vitrage ainsi que la fraction absorbée par le vitrage puis réémis vers l'intérieur sous forme de chaleur (Infra Rouge).

#### **I.4.3. Le facteur gain solaire :**

C'est le facteur de gain solaire qu'est le rapport **T/g**. Il définit la quantité de lumière visible transmise par un vitrage sans apporter d'échauffement supplémentaire. Le choix de ce facteur est important selon que le climat est froid ou chaud (voir vitrage à faible émissivité et à contrôle solaire).

#### **1.4.4. L'émissivité « e » :**

La chaleur est transmise par conduction, convection et radiation. Un vitrage simple perd une grande partie de ses propriétés d'isolation à cause de sa radiation d'énergie élevée. Cette aptitude à rayonner la chaleur est caractérisée par l'émissivité **e**. L'émissivité la plus élevée est celle d'un 'corps noir' pour lequel elle est égale à 1 alors que celle de l'argent métallique poli est de 0,02. L'émissivité d'un vitrage simple est comprise entre 0,87 et 0,89. Un vitrage revêtu d'une couche métallique suffisamment mince pour rester transparente à la lumière visible peut être réduite jusqu'à 0,04.

#### **I.4.5. Le coefficient de transfert thermique U :**

Le coefficient U est la mesure de déperdition (ou de gain) de chaleur à travers un vitrage provoquée par une différence de température d'air entre l'extérieur et l'intérieur. La valeur du coefficient U est le résultat non seulement de la nature des couches déposées sur les feuilles de verre, mais aussi de la structure du vitrage.

Le coefficient U s'exprime en  $W/m^2.K$  (watts par  $m^2$  et par degré). Le coefficient U d'un vitrage simple est de l'ordre de  $6 W/m^2.K$ , mais peut descendre à 1,1 pour un triple vitrage à isolation renforcée. Des valeurs encore plus faibles sont obtenues si ces triples vitrages ont des espaces remplis non pas d'air mais de gaz moins conducteurs de la chaleur comme l'argon (**Ar**) ou encore mieux le xénon (**Xe**).

L'inverse de U est la résistance thermique  $R=1/U$ .

Les coefficients  $TL$ ,  $U$ ,  $g$  et  $e$  ne peuvent pas toujours être choisis séparément. Un compromis est souvent à trouver. Par exemple, dans un pays froid, il vaut mieux avoir un contrôle solaire  $g$  élevé pour profiter du chauffage par le rayonnement solaire pendant la journée.

En outre, il existe des combinaisons plus ou moins complexes comme des vitrages autonettoyants, à isolation thermique renforcée (à faible émissivité) et à contrôle solaire.

#### **I.5. Les fonctions d'un verre à couches :**

##### **I.5.1. Les fonctions optiques :**

La couche modifie le comportement optique du verre, dans le domaine visible et/ou dans le domaine de l'infrarouge.

Les applications optiques d'un verre à couches intéressent d'une part les vitrages utilisés dans le domaine de l'architecture et d'autre part, le traitement du coefficient de réflexion.

##### **I.5.2. Les fonctions chimiques :**

Il s'agit essentiellement de créer des vitres à propriétés hydrophobes ou au contraire hydrophiles. Un exemple est donné par des verres à couches autonettoyantes à base d'oxyde de titane.

##### **I.5.3. Les fonctions électriques :**

Le but est d'obtenir un dépôt transparent à la lumière visible mais conducteur de l'électricité. Les applications sont l'élimination de charges électrostatiques, mais surtout concernent la réalisation de vitrages 'intelligents' de type électrochromes. Certains vitrages 'dégivrants' mettent à profit une fine couche transparente mais conductrice de l'électricité.

#### I.5.4. Les fonctions multiples :

Souvent, une combinaison de ces différentes propriétés est recherchée. Un exemple est donné par les doubles vitrages autonettoyants et à isolation thermique renforcée.

#### I.6 : Principe d'interaction de la radiation solaire avec un verre à couches

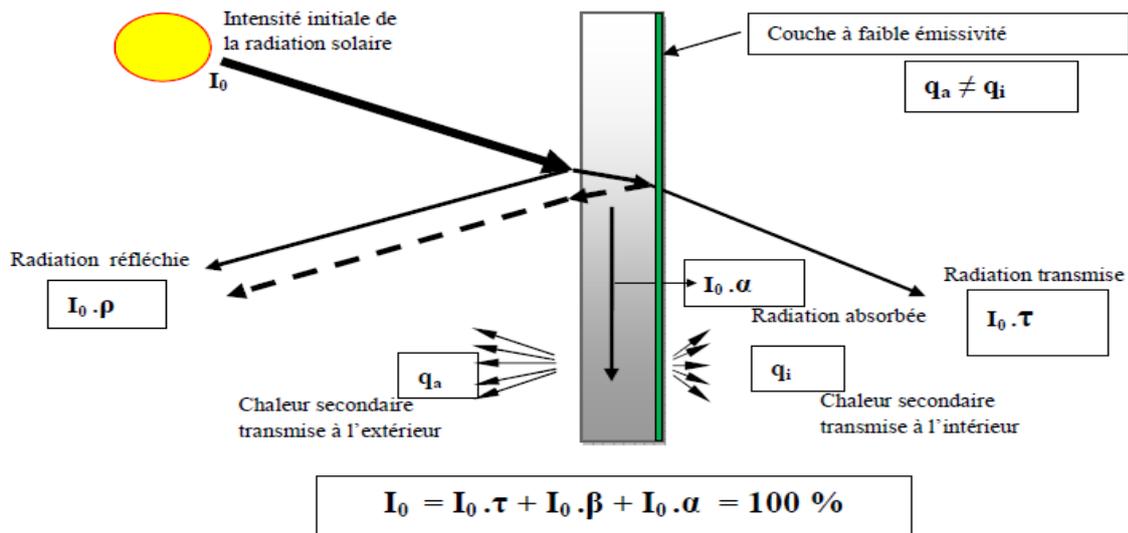


Figure I.2 : Interaction de la radiation solaire avec un verre à couches.

Talque :

$\alpha$  = absorbance

$\rho$  = réflectivité

$\tau$  = coefficient de transmission

Tel que  $\alpha + \rho + \tau = 1$

On constate que la radiation solaire initiale ( $I_0$ ) se dissipe en différentes formes sur les différents milieux de la vitre. Une partie de la radiation se réfléchit ( $I_0 \rho$ ), une autre est transmise à l'intérieur ( $I_0 \tau$ ) et une troisième est absorbée par le verre ( $I_0 \alpha$ ). La radiation solaire absorbée se dissipe également sous forme de chaleur vers l'intérieur ( $q_a$ ) et l'extérieur ( $q_i$ ) de la vitre.

Effectivement, le dépôt de couches métallique ou oxyde métallique sur la surface du verre peut diminuer le transfert de chaleur entre l'extérieur et l'intérieur d'une vitre.

#### I.7. Classification des verres à couches dans le bâtiment :

➤ *Classe A*

La surface revêtue peut être placée en surface interne ou externe

➤ **Classe B**

La vitre revêtue peut être utilisée pour un vitrage simple mais la surface revêtue doit être placée à l'intérieur (face 2 d'un vitrage simple).

➤ **Classe C**

Le verre revêtu doit être utilisé uniquement pour des vitrages doubles (ou multiples) scellés et la surface revêtue doit être située à l'intérieur de la cavité (faces 2 ou 3 pour un double vitrage)

➤ **Classe D**

Le verre revêtu doit être incorporé dans des ensembles scellés, avec la face revêtue placée à l'intérieur de la cavité (faces 2 ou 3 pour un double vitrage) immédiatement après élaboration de la couche. Ces verres ne sont pas utilisables pour de simples vitrages.

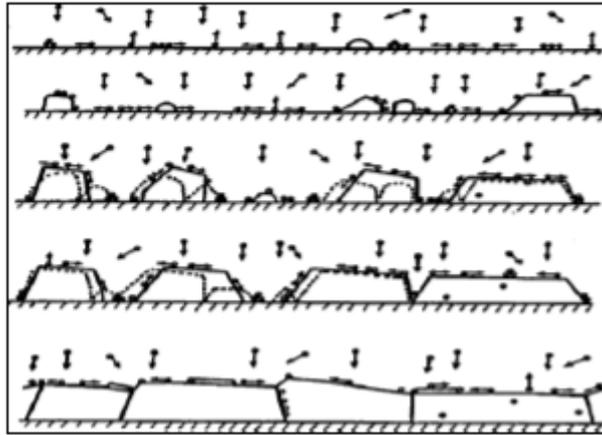
➤ **Classe S**

La couche revêtue du verre peut être positionnée sur la face interne ou externe du bâtiment, mais ces types de verres revêtus sont seulement employés pour des applications spécifiques. Un vitrage à faible émissivité est donc réalisé par un dépôt métallique de faible épaisseur (de l'ordre de 4 nm), transparent dans le visible mais réflecteur dans l'IR lointain.

### **I.8 : Mécanismes physiques de formation d'une couche mince :**

La formation des couches minces par dépôt physique en phase vapeur est le résultat de la condensation des particules éjectées de la cible sur le substrat. Elle s'effectue par une combinaison de processus de nucléation et de croissance décrits par la **figure 5** Au moment de l'impact sur le substrat, les atomes incidents perdent leurs énergies cinétiques limitant ainsi leur capacité à diffuser dans le substrat. Ceci n'est vrai que s'il n'y a pas une énergie extérieure apportée à ces particules par chauffage du substrat ou bombardement ionique. Comme ils sont d'abord adsorbés, ils sont connus sous le nom d'adatoms [5]. Ces derniers se déplacent sur la surface jusqu'à atteindre l'équilibre thermique avec le substrat.

Pendant leur déplacement, les adatoms interagissent entre eux; créant ainsi des nucleus appelés aussi «clusters» ou îlots qui poursuivent leur déplacement en se développant et en entrant en collision les uns avec les autres



**Figure I.3 :** Processus de croissance de couches : nucléation, croissance des îlots, coalescence des îles.

Les îlots continuent à croître en nombre et en dimension jusqu'à ce que l'on atteigne une densité de nucléation dite la saturation. L'étape suivante du processus de formation de la couche mince s'appelle la coalescence. Les îlots commencent à s'agglomérer les uns aux autres en réduisant la surface du substrat non recouverte. La coalescence peut être accélérée en augmentant la mobilité des espèces adsorbées, par exemple en augmentant la température du substrat. Pendant cette étape, de nouveaux îlots peuvent être formés sur des surfaces libérées par le rapprochement d'îlots plus anciens. Les îlots deviennent des îles qui continuent à croître, ne laissant que des trous ou des canaux de faibles dimensions entre elles. Peu à peu, une couche continue se forme lorsque les trous et les canaux se remplissent.

Selon les paramètres thermodynamiques du dépôt et de la surface du substrat, les modes de nucléation et de croissance d'îlots peuvent être décrits selon le mode d'assemblage de volumes élémentaires, comme étant :

**A : De type îles (appelé Volmer-Weber):**

Pendant la croissance tridimensionnelle (3D), ou croissance Volmer-Weber, des îlots se forment et c'est leur coalescence qui va former un film. Ce mode de croissance est habituellement favorisé lorsque les atomes formant la couche déposée sont plus fortement liés entre eux qu'avec le substrat.

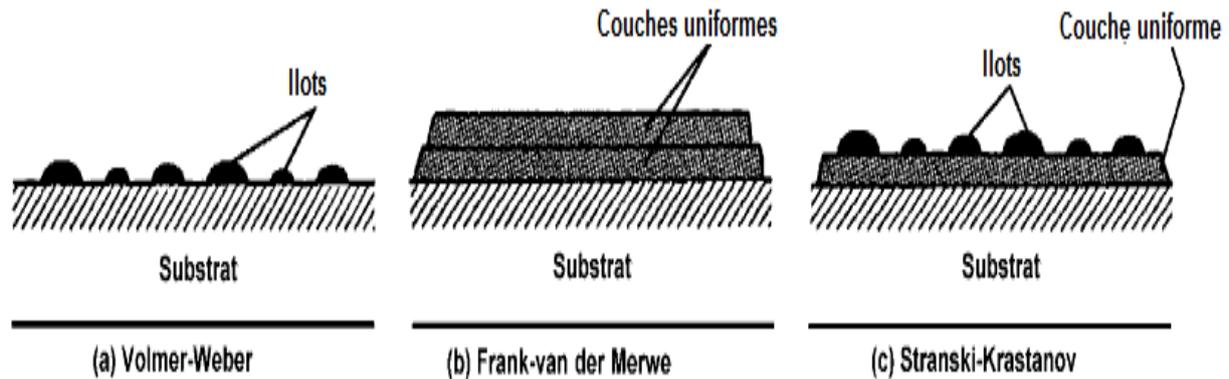
**B : De type couche (appelé Frank-Van der Merwe):**

La croissance bidimensionnelle (2D), ou croissance Frank-Van der Merwe, est favorisée lorsque l'énergie de liaison entre les atomes déposés est inférieure ou égale à celle entre la couche mince et le substrat. Ainsi, les films se forment couche atomique par couche atomique.

### C : De type mixte (appelé Stranski-Krastanov):

La troisième mode de croissance, nommé Stranski-Krastanov, est une combinaison des deux modes précédents : après un début de croissance bidimensionnelle, on observe un changement de mode de croissance alors que la formation d'îlots devient énergétiquement favorable.

La **figure I.4** présente les trois types de formation d'une couche mince.



**Figure I.4** : Les trois principaux modes de croissance des couches minces.

### I.9 : Techniques de dépôt des couches minces :

Les principales méthodologies de fabrication utilisées par les fabricants de composants électroniques actifs ou passifs font appel à des procédures physiques de dépôt du matériau sur un substrat initialement dépourvu de dépôt.

En pratique, on peut distinguer deux grandes familles de méthodes, celles qui font appel à un gaz porteur pour déplacer le matériau à déposer d'un récipient au substrat et qui s'apparentent aux techniques de diffusion utilisées dans la fabrication des composants actifs, et celles qui impliquent un environnement à pression très réduite et dans lesquelles le matériau à déposer sera véhiculé grâce à une impulsion initiale de nature thermique ou mécanique.

La classification des méthodes est présentée sur le schéma de la **figure I.5**

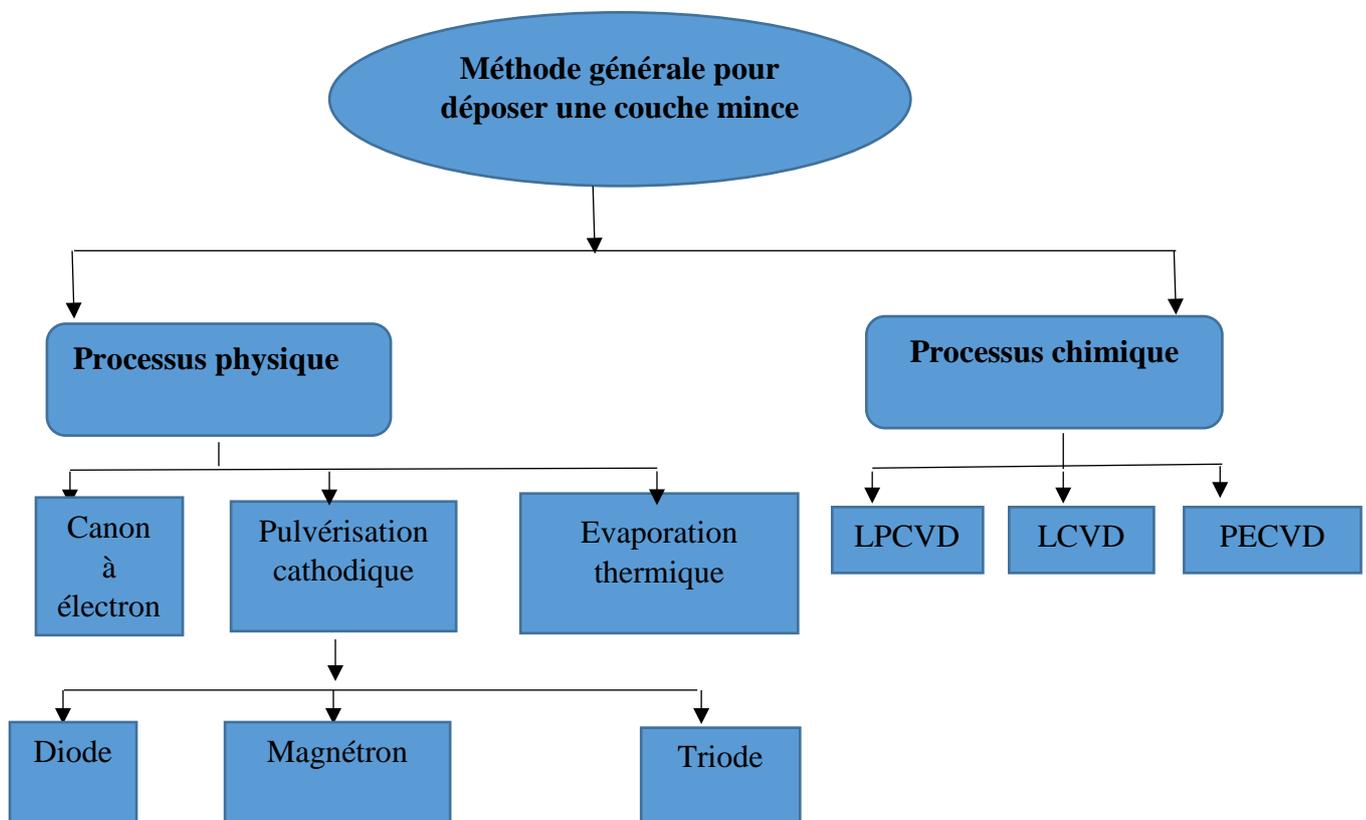


Figure I.5 : Les différentes méthodes d'élaboration.

### I.10. Différence entre les deux grandes méthodes d'élaboration de la couche mince :

Elle est donnée par le tableau I.1

Tableau I.1 : Comparaison entre les technique CVD et PVD.

Techniques	Avantages	Inconvénients
<b>CVD (Chemical Vapour Deposition) :</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• LPCVD,</li> <li>• LCVD</li> <li>• PECVD</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Vitesse de dépôt élevée</li> <li>• Amélioration de la qualité des couches,</li> <li>• Possibilité de formation de composés</li> </ul>	Dépôt en vue directe de la source : effets d'ombrage. Dépôts de qualité aléatoire (structure colonnaire...) Dépôt en 'vue directe'.
<b>PVD (dépôt physique en phase vapeur)</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Pulvérisation cathodique (diode, triode,)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Possibilité de déposer de nombreux métaux, alliages, composés</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>♦ faible vitesse de dépôt</li> <li>♦ investissement élevé</li> <li>♦ dépôts non uniformes</li> </ul>

<ul style="list-style-type: none"> <li>• <b>Magnétron</b></li> </ul>	réfractaires, conducteurs ou diélectriques <ul style="list-style-type: none"> <li>• maîtrise de la stœchiométrie</li> <li>• bonne adhérence des dépôts</li> <li>• bon pouvoir de recouvrement</li> <li>• faible température de dépôt</li> <li>• Vitesse de dépôt: » qq mm/h</li> <li>• Mise en oeuvre aisée,</li> <li>• Possibilité de travailler en réactif</li> <li>• Dépôt sur surfaces complexes (3D)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>◆ investissement élevé</li> <li>◆ cibles sensibles à la fissuration</li> <li>◆ réaction possible de la cible avec l'atmosphère gazeuse</li> </ul>
--	--	--

### 1.11 : Principales étapes du processus de fabrication Des Verres à Couches :

Tout d'abord le verre avant qu'il entre dans la ligne de dépôt de couches il faut qu'il soit préparé et bien contrôlé par la ligne float, car les verres à couches sont généralement élaborés à partir de verre float, une fois le verre entre dans la ligne et avant son entrée dans le Coater, il faut qu'il passe par quelques étapes qui sont principalement composées de :

#### I.11.1 : Déchargeuse :

Est un appareil qui permet de dépiler les feuilles de verre clair réceptionnées de la ligne Float à une vitesse synchronise de 4 à 25m/min, Le premier dépileur transversal saisit la vitre des chevalets ou des chariots installés des deux côtés pour la dépiler automatiquement sur le convoyeur à rouleaux.

Ensuite les verres sont transportés vers la machine à laver. Juste avant le dispositif de revêtement(Coater) de plaque support spécifique vient insérer des verres de petit format sur la ligne de transport.

**Remarque :**

Les verres défectueux peuvent être retirés de la ligne par un convoyeur à rouleaux libres.

**I.11.2 : Lavage et séchage du verre :**

Le lavage du verre se fait dans le but d'éliminer toute trace de contamination, avec de l'eau déminéralisée et le séchage correct.

Si l'épaisseur du verre diffère du réglage de la machine à laver, la machine va d'abord tourner à vide avant de s'adapter à l'épaisseur correcte, puis la plaque de verre entre dans la machine à laver.

Après le lavage, les plaques de verre vont passer à la chambre de séchage où elles doivent être séchées soigneusement.

Pour protéger et maintenir les verres dans un état propre et sec, une enceinte fermée est installée juste à la sortie de la machine à laver qui se tend jusqu'à l'entrée du Coater.



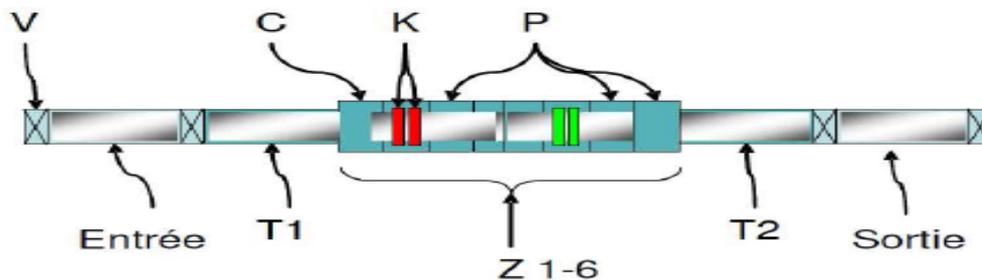
**Figure. I. 6 :** Dispositif de la machine à laver et du séchoir.

### I.11.3. Dépôt des couches :

#### I.11.3.1. Description générale et principe de fonctionnement :

Le dispositif de revêtement par pulvérisation, est conçu pour le dépôt automatisé de couches Low-E (faible émissivité), Solar Control (contrôle solaire) et d'autres revêtements sur du verre plat architectural suivant un procédé de dépôt sous vide.

Les panneaux de verre passent horizontalement sur un transporteur à rouleaux pour entrer, traverser et sortir du dispositif de revêtement. Le système fonctionne par Chargement /déchargement discontinu associé à un processus de traitement continu. Un schéma est représenté sur la **Figure.I.4.**



**Figure I.7.** Aperçu du système de dépôt des couches.

Avant le passage des verres dans le processus de revêtement, les verres sont transportés et acheminés vers la machine à laver pour les rincer, ensuite les déshumidifier dans une enceinte fermée et protégée du milieu extérieur.

Les verres sont acheminés ensuite dans la chambre à vide "Entrée" via une vanne V. Une fois le verre inséré, la vanne d'entrée V se ferme. Après avoir abaissé cette chambre d'entrée à une pression inférieure à  $2 \times 10^{-2}$  (mbar) au moyen de plusieurs étages de pompage, la vanne située entre la chambre d'entrée et la chambre de transfert s'ouvre pour permettre à la vitre d'entrer dans la chambre de transfert T1.

Le verre sera accéléré à la vitesse de transport afin de rattraper le verre précédent tout en gardant une distance de sécurité d'environ 100 mm. Puis, elle sera ralentie à la vitesse de pulvérisation présélectionnée. Cette phase de rattrapage et jonction se déroule dans la section de transfert T1. Une série de verres entre et défile ainsi à vitesse (de pulvérisation) constante dans la zone de procès, ou pulvérisation Z. La chambre de transfert T1 est pompée par un nombre suffisant de pompes turbo moléculaires (PTM) pour atteindre un vide poussé. T1 se divise en trois sections, chacune d'entre elles étant pompée par différentes PTM. Les étages adjacents sont interconnectés par des fentes qui servent de barrières d'écoulement de gaz permettant un pompage différentiel le long de la chambre de transfert T1. A son extrémité aval, la pression

est appropriée aux processus de pulvérisation se déroulant dans la section de Procès Z. La chambre de procès Z est subdivisée en un certain nombre de compartiments de procès C. Dans ces compartiments sont placés des outils de procès, principalement des cathodes de pulvérisation K, 4 planaires et 14 rotatives. En passant par une série de cathodes de pulvérisation, les verres sont consécutivement revêtus d'une série de couches sur leur surface supérieure. A sa sortie de la zone de procès Z, le verre a été recouvert d'une pile de couches minces.

Après leur passage par la chambre de procès, les verres entrent dans une deuxième section de transfert T2, où ils sont accélérés à la vitesse de transport et acheminés dans la chambre de sortie dédiée au déchargement. Les zones T2 et Sortie fonctionnent de manière exactement inverse à la section de chargement à l'entrée.

Le temps nécessaire pour faire passer un verre de la pression atmosphérique au vide poussé est par conséquent appelé "temps de cycle mécanique". Le temps de cycle mécanique définit la vitesse de production maximum en termes de verres par heure. En conjonction avec la zone du transporteur du sas de chargement, il est possible de déduire la productivité maximum du dispositif de revêtement. Le deuxième facteur déterminant la productivité est la vitesse de revêtement de la zone de process. Par conséquent, pour une pile de couches donnée, celle-ci est déterminée par les vitesses de dépôt des cathodes de pulvérisation et le nombre de cathodes utilisées.



**Figure I.8.** Zone de la partie de pulvérisation cathodique.

## Remarque :



Cette photo indique que la ligne est interdite pour les gens qui ont des maladies cardiaques car elle provoque de grands problèmes pour ces gens.

### I.11.3.2. Pulvérisation cathodique :

#### I.11.3.2.1.Introduction :

La pulvérisation cathodique (ou sputtering) est une technique qui autorise la synthèse de plusieurs matériaux à partir de la condensation d'une vapeur métallique issue d'une source solide (cible) sur un substrat.

La pulvérisation cathodique est un procédé de dépôt sous plasma froid. L'installation de la pulvérisation [8] contient :

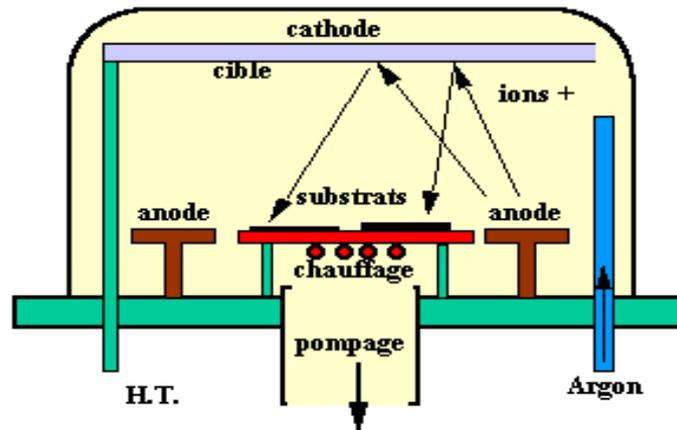
- une enceinte à vide, contenant une faible pression de gaz, tel que l'argon, la cible pôle négatif, et le substrat pôle positif (**figure .I.9**)
- un groupe de pompage à deux étages (primaire et secondaire) capable d'atteindre une pression  $\leq 10^{-5}$ (mbar) [10]. L'intérêt de travailler à basse pression est d'augmenter le taux d'ionisation du gaz neutre (Ar).
- le flux de vapeur métallique se condense sur le substrat (ou sur les pièces à revêtir) généralement disposé horizontalement en face de la cible sur un porte substrat [8].

#### I.11.3.2.2.Principe de la pulvérisation cathodique :

Le matériau à pulvériser (la cible) est introduit dans une enceinte maintenue sous vide. Cette cible est placée sur une électrode refroidie à l'eau, appelée la cathode. L'anode est placée parallèlement à la cathode à une distance de quelques centimètres, sur laquelle l'échantillon est fixé. [9].

- ✓ On introduit alors de l'argon de telle sorte que la pression dans l'enceinte soit environ de 0,3Pa.
- ✓ Un générateur relié à la cible est alors branché, ceci induit une différence de potentiel entre la cible (-) et l'anode (+) [12].
- ✓ Les quelques électrons mobiles de l'argon sont alors accélérés par le champ électrique E généré par collision avec des atomes d'argon. Ils créent des ions Ar<sup>+</sup>,

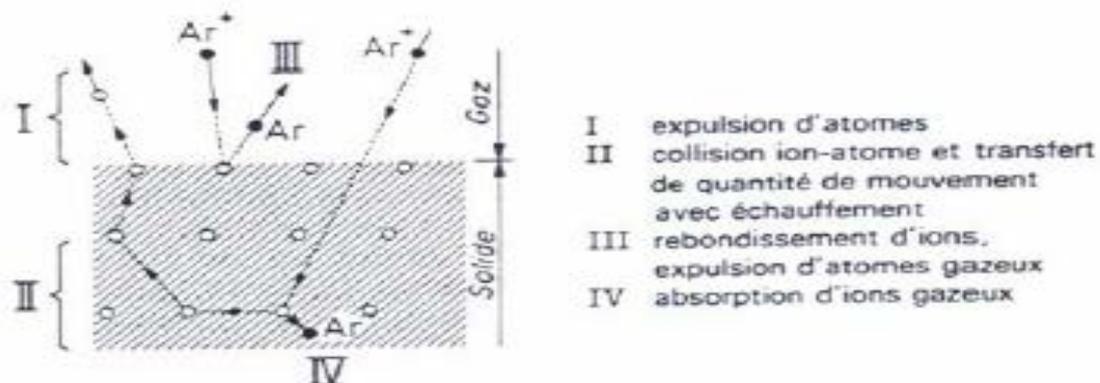
- ✓ la décharge qui s'établit dans ces conditions est une décharge luminescente anormale.
- ✓ un courant électrique s'établit et le gaz devient conducteur, il contient alors des ions positifs  $Ar^+$ , attirés par la cathode. On constate que le substrat se couvre lentement d'une fine couche de composition identique à la cible.
- ✓ le mécanisme de pulvérisation est purement mécanique.
- ✓ d'un point de vue atomique, le phénomène est comparable au choc de deux boules de billard, l'une est l'ion incident et l'autre est l'atome de la cible.



**Figure. I.9:** Bâti de dépôt par pulvérisation cathodique [13], [9], [10], [11].

#### I.11.3.2.3. Mécanisme physique de la pulvérisation :

L'éjection d'atomes est un effet purement mécanique dû au choc des ions sur le matériau qu'on veut pulvériser. Il se produit un genre de sablage à l'échelle atomique, alors qu'en évaporation on communique une énergie thermique aux atomes du matériau, c'est-à-dire qu'on amplifie leurs mouvements oscillatoires dans le matériau, alors qu'ici on communique une énergie mécanique par cession de la quantité de mouvement de l'ion incident [10].



**Figure I.10 :** Mécanisme de la pulvérisation [14].

#### I.11.3.2.4. Caractérisation du phénomène de pulvérisation :

Le processus de pulvérisation peut être décrit par plusieurs paramètres : le seuil de pulvérisation, le rendement, la nature du flux de particules, la morphologie et la vitesse de dépôt des couches [9]

#### **I.11.3.2.4.1. Le seuil de pulvérisation :**

Il détermine l'énergie minimale de l'ion incident pour éjecter un atome de la cible. Ce seuil dépend à la fois de la nature de l'ion incident (type de gaz utilisé pour la décharge) ainsi que du matériau cible. D'une façon générale, les différents métaux requièrent une énergie d'environ 10 eV.

#### **I.11.3.2.4.2. Rendement de la pulvérisation :**

C'est le nombre d'atomes éjectés sur le nombre de particules incidentes. Ce rendement va dépendre de :

- la nature de la cible (matériau, état de surface)
- la nature des ions incidents (gaz rares de masse plus ou moins élevée, ou gaz réactif)
- l'énergie des ions incidents
- l'angle d'incidence.

Cette notion de rendement est extrêmement importante car elle permet de prévoir les vitesses de dépôt que l'on peut obtenir pour un matériau cible donné [15,16].

#### **a/ Expression du rendement de pulvérisation :**

L'expression du rendement de la pulvérisation est la suivante :

$S = \text{nombre d'atomes expulsés} / \text{nombre d'ions incidents}$  [17]

#### **b/ Nature des particules pulvérisées :**

Les particules expulsées sous l'impact des ions sont des particules électriquement neutres. Ce sont des molécules ou plus souvent même des atomes (cas des métaux). Cette propriété permet d'utiliser le procédé pour recouvrir des substrats isolants (céramique, verres, matière plastique...). Une faible partie du flux de particules s'ionise en traversant le plasma. Cette fraction ne dépasse pas 1 %.

#### **I.11.3.2.4.3. Choix des aimants :**

Divers matériaux magnétiques et divers arrangements des pièces polaires peuvent être utilisés. Les magnétrons employés sont :

- ✓ les ferrites au baryum ou baryum strontium [18].
- ✓ Les alliages de terres rares tels que Co-Sm.

- ✓ Les alliages Al–Ni–Co.

Les aimants sont qualifiés de forts (Sm-Co) ou faible (ferrite de baryum ou de strontium) en fonction de leur énergie spécifique par le constructeur [10]. L'énergie spécifique (BH) des aimants n'est pas le seul critère important ; la désaimantation caractérisée par le champ coercitif intrinsèque ( $H_{cj}$ ) doit être suffisante pour assurer une longévité acceptable du magnétron.

**Tableau I.2: Caractéristiques magnétiques des aimants en fonction de leur nature [19].**

Composition	Cm 36%	Nd 33%	SrFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>
	Co 64%	Fe66%	B1%
Produit (B.H) (k.J./m <sup>3</sup> )	154	216	2805
Br. (%K <sup>-1</sup> )	-0,04	-0,14	0,2
H <sub>cj</sub> (%K <sup>-1</sup> )	-0,05	0,6	0,34
T max de fonctionnement (K)	520	410	620
T de curie (K)	990	580	720

#### I.11.3.2.4.4. Uniformité de l'épaisseur :

L'uniformité d'épaisseur du dépôt est un peu la conséquence des phénomènes qui influencent la vitesse de dépôt.

Elle dépend des paramètres géométriques :

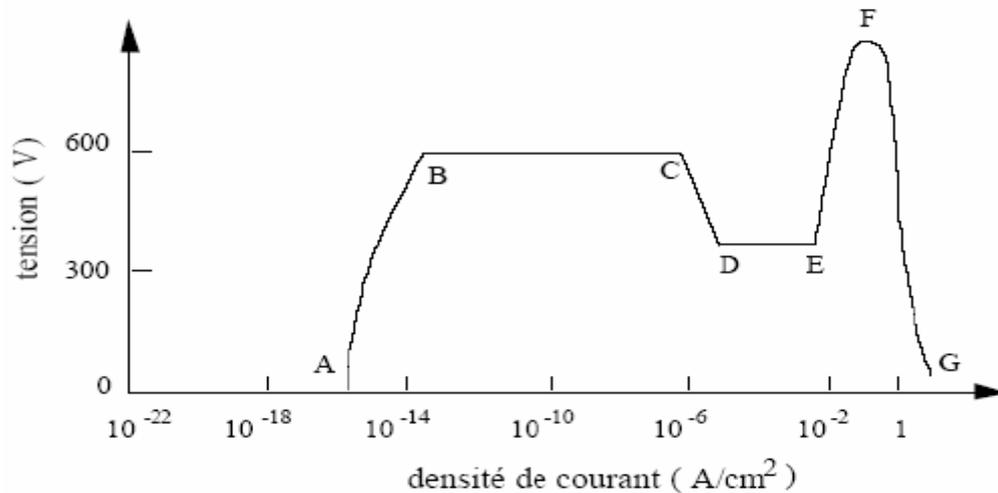
- ✓ forme de la cible et de sa zone d'attaque.
- ✓ forme du substrat.
- ✓ distance cible-substrat

L'importance de ces paramètres est telle que l'on est souvent obligée de déplacer le substrat devant la cible ou bien de le faire tourner devant celle-ci comme en évaporation[20].

L'uniformité de l'épaisseur dépend d'autres paramètres tels que la pression du gaz de décharge, le libre parcours moyen des atomes (variant lorsque la pression change), la vitesse de condensation. On constate aussi des variations d'émissivité de la cible. Si la pression n'est pas la même partout il y a toujours de faibles gradients de pression dans l'enceinte.

#### I.11.3.2.4.5. Variation de la tension en fonction de la densité du courant :

On remarque que la courbe est divisée en 6 parties :



**Figure I.11** : Courbe tension –courant entre les deux électrodes lors d'une décharge lumineuse dans un dispositif PVD [29-30-31]

**La zone AB** :  $V < 600V$  cette zone s'appelle la décharge obscure. La densité de courant reste constante dans la gamme  $10^{-16}$  à  $10^{-14} A/cm^2$  ; dans ce cas le courant circule entre les deux électrodes mais il n'y a pas de luminescence.

**La zone BC** :  $V = 600V$  c'est la zone de Thompson. Le courant croît car les collisions entre les électrons et les atomes neutres ne sont plus élastiques. Les électrons primaires et secondaires continuent à être accélérés par le champ électrique  $E$  donc une nouvelle ionisation s'installe.

**La zone CD** : c'est la zone de transition. Le courant augmente soudainement et la tension diminue.

**La zone DE** : c'est la zone de décharge normale, à ce moment la décharge se maintient même avec une tension très faible.

**La zone EF** : c'est la zone de la décharge anormale. Dans cette zone, lorsqu'on augmente le courant au-delà du point E la tension augmente. La pulvérisation cathodique magnétron fonctionne dans cette zone

#### I.11.3.2.5. Types de dépôt par pulvérisation :

En pulvérisation cathodique nous distinguons la pulvérisation simple et la pulvérisation réactive. Dans la pulvérisation simple, l'atmosphère de la décharge est chimiquement neutre c'est à dire que l'on produit un vide de  $10^{-4} Pa$  [10], on injecte ensuite le gaz rare (l'argon dans notre cas) pur, pour créer le plasma.

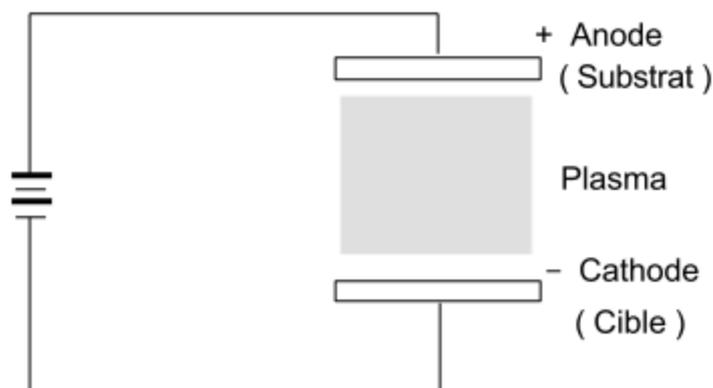
Dans la pulvérisation cathodique réactive, on introduit un certain pourcentage de gaz réactif avec de l'argon. Par exemple de l'oxygène  $O_2$ , de l'azote  $N_2$ .

Il existe différents types de système de pulvérisation cathodique, suivant le mode de création du plasma ou la nature de la cible (conductrice, isolante) :

- ✓ La pulvérisation cathodique diode
- ✓ La pulvérisation cathodique triode
- ✓ La pulvérisation cathodique triode magnétron

#### **I.11.3.2.5.1. Pulvérisation cathodique diode :**

Un dispositif de pulvérisation cathodique diode est décrit sur la **figure I.12**. Ce dispositif est composé d'une enceinte à vide où règne une pression résiduelle inférieure à  $10^{-3}$  torrs, dans laquelle ont été disposées deux électrodes planes, cathode et anode, distantes de quelques centimètres. La cathode froide, sur laquelle le matériau à pulvériser est fixé, est reliée au pôle négatif d'un générateur de tension de quelques kilovolts. L'anode, sur laquelle se trouve le substrat, est reliée à la masse.

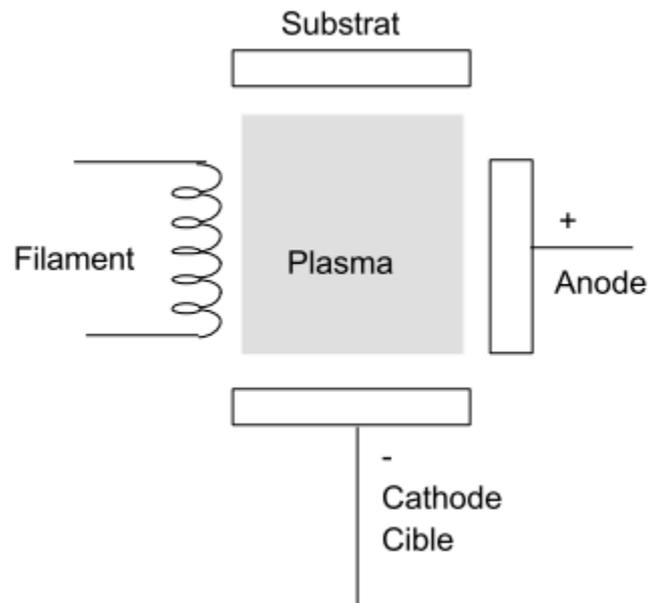


**Figure I.12:** Le système de pulvérisation de type "diode".

#### **I.11.3.2.5.2. Pulvérisation cathodique triode :**

Dans les procédés diode DC ou haute fréquence, le plasma est produit au moyen d'une décharge à cathode froide. Ce procédé de production des ions exige l'utilisation de tensions relativement élevées ce qui est un inconvénient dans certains cas. De plus il n'y a pas assez d'électrons pour ioniser le plasma. Dans le système de pulvérisation cathodique DC triode, présenté dans la **figure I.13**, on produit la décharge au moyen d'électrons émis à partir d'une cathode chaude et accélérée dans un champ électrique créé par une anode qui est un cylindre porté à un potentiel d'environ +150 volts. Ces électrons provoquent l'ionisation

D'une faible fraction des particules du gaz, un sur dix mille, se trouvant entre ces deux électrodes.



**Figure I.13:** Schéma de principe du système triode.

#### I.11.3.2.5.3. La pulvérisation cathodique magnétron :

Afin d'augmenter la densité ionique au voisinage de la cible, celle-ci est équipée d'un dispositif magnétron, qui est constitué de deux aimants permanents concentriques de polarité inverse situés sous la cible.



**Figure I.14:** Vue schématique des systèmes diode et magnétron.

# Chapitre II

---

*Le dioxyde de titane*

*TiO<sub>2</sub>*

## II.1.Généralités :

Le dioxyde de titane a été découvert en 1791 par un prêtre britannique nommé William Gregor dans du sable noir désigné ultérieurement par l'appellation 'minéral ilménite'. Il a été séparé du sable de rivière à l'aide d'aimants. Après élimination du fer par traitement avec de l'acide chlorhydrique, un oxyde subsiste, qui n'est soluble que dans de l'acide sulfurique concentré. Avec le procédé mis au point par ses soins pour obtenir l'oxyde à l'état pur, Gregor a jeté la base de la production du dioxyde de titane via le procédé faisant appel à un sulfate. En 1795, la présence de dioxyde de titane, indépendamment de Gregor a été confirmée dans le rutilé par M. H. Klaproth.

Plus de cent ans après, A. J. Rossi, un chimiste français, établissait les propriétés pigmentaires du dioxyde de titane.

L'exploitation commerciale du  $\text{TiO}_2$  débuta en 1919 et à la fin des années 30, 60000 tonnes de cet oxyde étaient produites dans le monde.

Actuellement, la production mondiale est estimée à près de 4 millions de tonnes.

Le nombre de travaux consacrés à la synthèse et à la caractérisation du dioxyde de titane  $\text{TiO}_2$  en couches minces est considérable et montre donc que c'est un matériau d'actualité à très larges applications technologiques.  $\text{TiO}_2$  doit cet intérêt de plus en plus croissant au fait qu'il soit bon marché, non toxique et biodégradable. Dans la nature on rencontre  $\text{TiO}_2$  essentiellement sous forme de minéral de rutilé. Or comme les propriétés du dioxyde de titane dépendent de sa structure cristallographique, de sa microstructure, de sa stœchiométrie ainsi que d'autres paramètres, il paraît évident que l'importance de  $\text{TiO}_2$  ne peut provenir que des matériaux de synthèse. En fait, 95% de la production mondiale de  $\text{TiO}_2$  est de synthèse. Ayant une faible conductivité, il est utilisé comme isolant électrique à température ambiante. La résistance électrique du dioxyde de titane est sensible à l'environnement gazeux, si bien qu'il peut être utilisé comme détecteur d'oxygène.

A l'instar des autres métaux de transition, les ions de titane peuvent se présenter sous différents états d'oxydation. En effet, le transfert d'un électron de l'état de valence basse à celui de valence plus élevée donne au matériau des propriétés semi-conductrices. Le dioxyde de titane est donc un bon semi-conducteur et ce comportement est de plus en plus utilisé dans l'industrie photographique.

L'oxyde de titane possède plusieurs formes allotropiques. On lui connaît trois phases à basse pression: la brookite, l'anatase et le rutilé [21].

En outre, il possède quelques phases, encore mal connues, à haute pression. Pour ajouter à cette complexité,  $\text{TiO}_2$  peut encore se présenter sous des formes non stoechiométriques de type  $\text{TiO}_{2\pm x}$ .

## II.2. Structure cristallographique de $\text{TiO}_2$ :

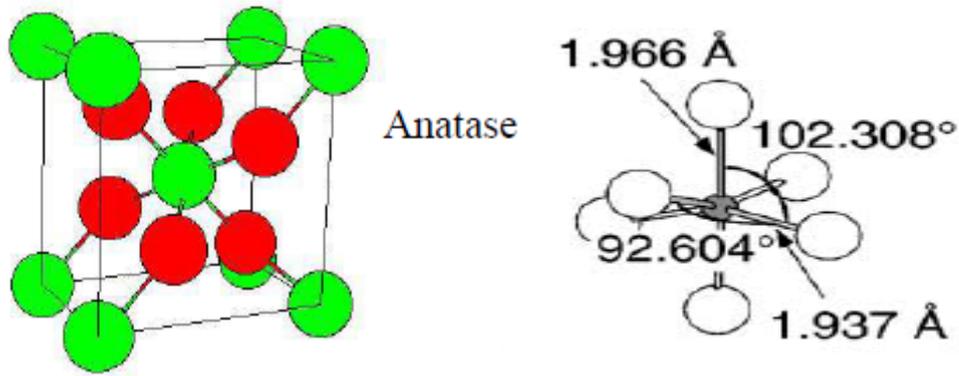
L'oxyde de titane sous des conditions de pression et de température, peut se présenter sous différentes formes allotropiques [22, 5]. L'oxyde le plus faible est  $\text{TiO}_2$ ; il appartient à la grande famille des oxydes  $\text{T}_n\text{O}_{2n-1}$  qui sont caractérisés par une structure cristalline déformée de type CS [7]. Le plus grand oxyde est  $\text{TiO}_2$  et il existe sous différentes formes cristallines: le rutile, l'anatase, la brookite et un grand nombre de phases obtenues sous hautes pressions.  $\text{TiO}_2$  peut se présenter sous les formes non stoechiométriques  $\text{TiO}_{2-x}$  ou  $\text{TiO}_{2+x}$  dont les plus importantes sont les phases de MAGNELI  $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$  ( $4 \leq n \leq 9$ ), les oxydes  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  et  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  et les phases non stoechiométriques  $\text{TiO}_x$  ( $0.70 \leq x \leq 1.30$ ). La couleur de ses phases évolue vers le bleu et prend la couleur bronze dans  $\text{TiO}$ .

Pour les structures rutile d'une part, anatase et brookite d'autre part, le titane occupe respectivement la moitié des sites octaédriques d'un empilement de type hexagonal compact et cubique à faces centrées compact d'ions  $\text{O}^{2-}$ ; les octaèdres  $\text{TiO}_6$  forment des files liées par arêtes qui se raccordent entre elles par des sommets.

### II.2.1. La structure anatase :

Le rutile et la brookite aussi bien que l'anatase ont la même chimie, mais ils ont des structures différentes. À températures élevées, aux environs de  $800^\circ\text{C}$ , l'anatase se transformera en rutile [23]. L'anatase partage plusieurs propriétés avec le rutile telles que la dureté et la densité [24].

L'anatase a une structure tétraédrique allongée avec des octaèdres d'oxygène irréguliers, mais les distances moyennes  $\text{Ti}-\text{O}$  ( $1,917 \text{ \AA}$ ) sont sensiblement égales aux autres côtés et à celle du rutile. Cette structure est formée à des températures plus basses que celles du rutile et de la brookite.

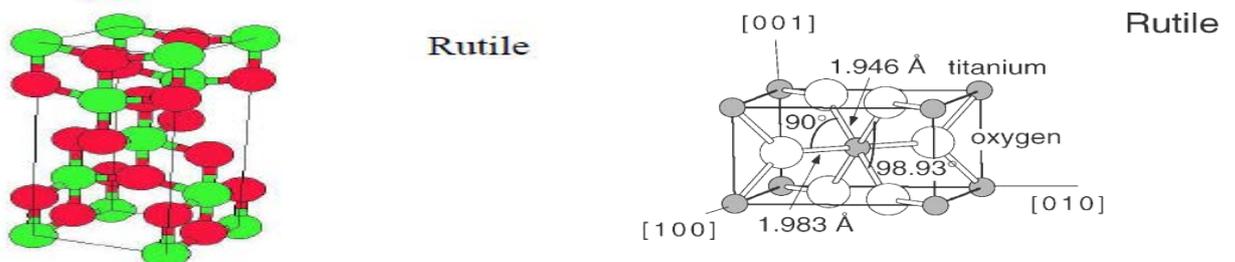


**Figure II.1 :** La structure cristalline de l'anatase [21, 25].

### II.2.2 La structure rutile :

Le rutile est la forme la plus stable du dioxyde de titane, et il est produit à haute température. Il est synthétisé et commercialisé depuis 1941. Il a un réseau tétraédrique de cations, des d'oxygène entourent les cations. L'octaèdre  $\text{TiO}_6$  partage une arête commune le long de l'axe [001] et un sommet commun avec un autre octaèdre adjacent. Bien que le rutile soit un isolant, par l'ajout de petites quantités de  $\text{Ti}^{3+}$ , la conductivité électrique peut être induite via des interactions cation-cation ou  $\text{Ti}^{3+}$  - anion -  $\text{Ti}^{4+}$ .

La distance inter-ionique moyenne dans le rutile est de 1,959 Å pour la liaison Ti-O, ainsi que 2,96 Å et 3,57 Å pour les liaisons Ti-Ti. Cette phase présente des activités photovoltaïques et photo catalytiques intéressantes [26, 27, 28].

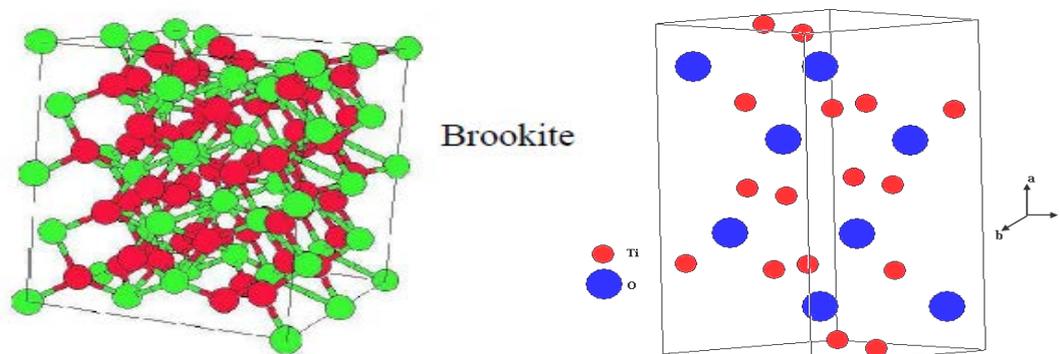


**Figure II.2 :** La structure cristalline de rutile [24, 21].

### II.2.3 La structure brookite :

La brookite est orthorhombique avec une structure plus complexe, bien que les distances Ti-O soient similaires à celles des autres structures. Elle se forme à des températures plus basses que celles du rutile. A températures élevées, environ 800°C, la brookite se transforme en rutile. La brookite partage presque les mêmes propriétés que le rutile: la couleur, la dureté et la densité [27].

Cette phase a été peu étudiée. De plus, à l'heure actuelle cette phase présente peu d'intérêt aux yeux de la communauté scientifique.



**Figure II.3 :** La structure cristalline de la brookite.

La comparaison des volumes d'espace occupés par une unité formulaire  $\text{TiO}_2$  dans les trois structures (Tableau 1.1) montre que la compacité diminue suivant la séquence rutile>brookite>anatase. L'anatase est la moins compacte des trois.

**TabII.1 :** Caractéristiques de l'oxyde de titane.

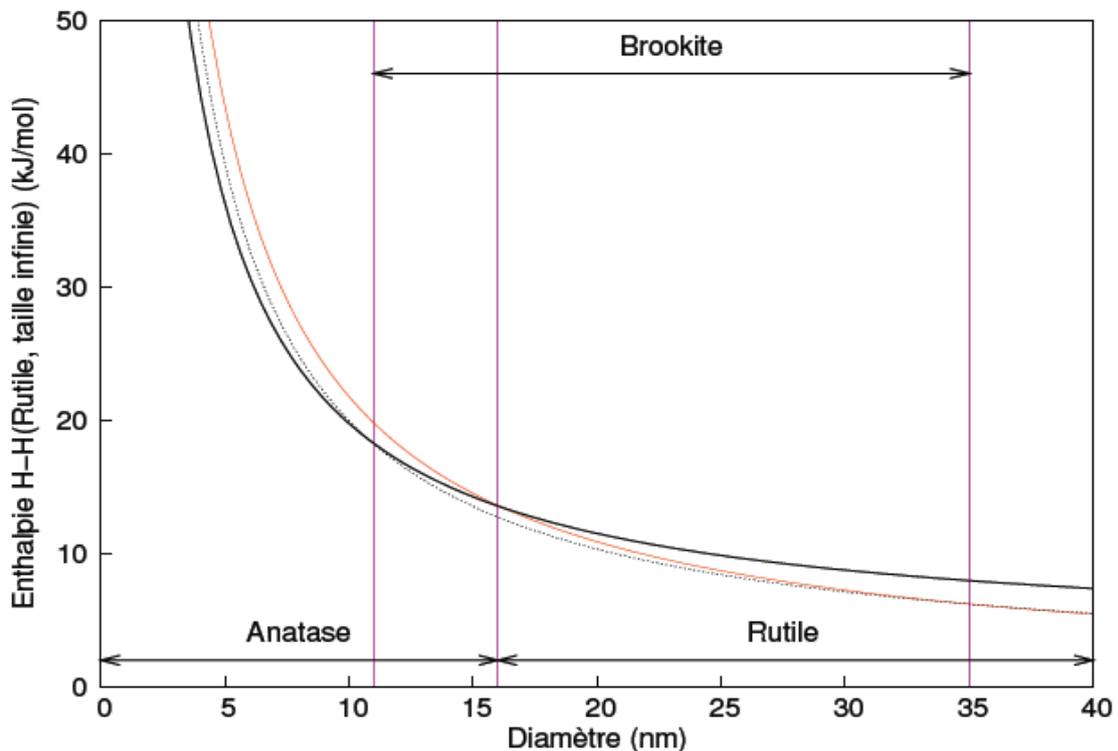
Nom	Dioxyde de titane, oxyde de titane IV, Titania		
	Formule chimique	$\text{TiO}_2$	
Masse molaire ( $\text{g.mol}^{-1}$ )	79,89		
Apparence	Solide blanc		
Phase Cristalline	Rutile	Anatase	Brookite
System cristallin	Quadratique	Quadratique	Orthorhombique
Nombre de $\text{TiO}_2$ par maille	2	4	8
Paramètre de maille [ $\text{Å}^\circ$ ]	a=4,594	a=3,785	a= 9,184
	b=2,958	b=9,514	b=5,447
			c= 5,145
Rayon atomique ( $\text{Å}^\circ$ )	$r(\text{Ti}^{+4})= 0,605$		
	$r(\text{O}^{-2})= 1,36$		
Compacité	0,705	0,645	0,655
Masse volumique ( $\text{g.cm}^{-3}$ )	4,24	3,89	4,12
Indice de réfraction	2,61-2,89	2,48-2,56	2,58-2,70

### II.3. Stabilité thermodynamique des phases cristallographiques :

Du point de vue thermodynamique, le rutile est la forme la plus stable de dioxyde de titane dans les conditions standards. La stabilité respective des deux phases rutile et anatase peut s'inverser quand Les cristaux sont de taille nanométrique.

Zhang *et al.* [29] ont montré que l'anatase est plus stable que le rutile quand la taille des grains est inférieure à 14 nm. Les analyses expérimentales, des calculs thermodynamiques et des calculs basés sur la structure confirment que, quand la taille des cristallites diminue suffisamment, l'énergie libre de formation du rutile devient plus grande que celle de l'anatase. Ainsi, la stabilité relative des phases s'inverse et l'anatase devient la phase la plus stable. Cette différence s'explique par la différence d'énergie de surface entre les deux variétés allotropiques.

D'après Cribb *et al.* [30] l'anatase présente une énergie de surface inférieure de 15% à celle du rutile et devient donc la forme stable de TiO<sub>2</sub>. Lorsque les cristaux sont de taille nanométrique une inversion du même type a été observée entre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [31] :



**Figure II.4.** Evolution de l'enthalpie de l'anatase (trait gras), du rutile (trait fin) et de la brookite (pointillés) en fonction de la taille des nano cristaux. Les traits verticaux correspondent à la transition brookite-anatase pour un diamètre de 11 nm, la transition anatase- rutile pour un diamètre de 16 nm et la transition brookite-rutile à 35 nm [32].

## II.4. Propriétés du dioxyde de titane :

TiO<sub>2</sub> comme pigment est extrêmement stable chimiquement et n'est pas affecté par la chaleur ni par la lumière ou le sulfure d'hydrogène. De même, il ne réagit pas avec les solvants organiques ni avec les liants [28]. Il possède aussi un indice de réfraction relativement élevé (n= 2.61 à 2.90 pour la variété rutile) [31]. Il reflète 96 % de la lumière incidente

Les principales propriétés du TiO<sub>2</sub> utilisé dans les polymères (par exemple les plastiques) sont la couleur mais aussi la dispersion, la durabilité et le pouvoir opacifiant.

La surface C [35]. TiO<sub>2</sub> connaît aussi un élargissement de ses applications technologiques dans les piles solaires [36], les miroirs antibuée autonettoyants [34], la purification de l'air [37]. Les recherches sur la photocatalyse ont beaucoup progressé pendant les années 70. Les premiers travaux concernant le comportement photo électrochimique des semi-conducteurs d'oxydes métalliques à large bande interdite ont été initiés par Fujishima et Honda [38]. Ces deux auteurs se sont intéressés à la dissociation de l'eau photo induite par des électrodes de TiO<sub>2</sub> rutile [39]. Malgré le fort engouement pour ces recherches, la conversion efficace en hydrogène par le soleil n'a pas dépassé quelques pourcents. Ceci est dû à la faible quantité de lumière recueillie par le matériau TiO<sub>2</sub>, car l'absorption fondamentale se situe dans la région UV. Dans le milieu des années 80, la recherche s'est orientée vers la dégradation de polluants par action photocatalytique de TiO<sub>2</sub> dans l'eau.

Deux formes cristallines de TiO<sub>2</sub> ont une activité photo catalytique : L'anatase et le rutile [40,41]. L'anatase a un gap de 3.2 eV (384 nm) et le rutile 3.0 eV (411 nm) [42]. Il a été montré que l'anatase est la forme la plus active [43]. Cependant, un bon rutile est souvent plus efficace qu'un mauvais anatase. Le spectre d'action pour l'anatase montre une diminution très rapide de l'activité après au-delà de 385 nm.

Pour des raisons évidentes, le type de TiO<sub>2</sub> qui est utilisé comme pigment est différent de celui utilisé en photo catalyse. La photo activité du dioxyde de titane conduit à la décomposition des molécules organiques qui viennent à sa surface. Par conséquent, la purification de l'eau par photo catalyse promet des développements industriels très soutenus [44]. Sous forme de couches minces, l'oxyde TiO<sub>2</sub> est, en raison de son indice optique, et de sa transparence dans le visible et le proche IR [34], appliqué dans les verres ophtalmiques (antireflets) ou dans les filtres optiques (télécommunication) [33,45].

Le dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) représente le semi-conducteur de prédilection pour la production de films nanostructurés. Il est lui-même insensible à la lumière visible en raison de la largeur de sa bande interdite, et ne commence à absorber que dans le proche ultraviolet. Il peut être

sensibilisé par un grand nombre de colorants dont certains permettent un taux de conversion photon-électron approchant l'unité.

TiO<sub>2</sub> est largement utilisé. Il est ininflammable, chimiquement inerte et non toxique. Il est stable dans les milieux acides et basiques, non volatile, insoluble dans l'eau et est amphotère, bien qu'il soit plus acide que basique.

Il est facile de fabrication à la taille voulue (environ 0.2µm) [46]. La résistance électrique du dioxyde de titane est sensible à l'environnement gazeux, si bien qu'il peut être utilisé comme détecteur d'oxygène.

La transparence de TiO<sub>2</sub> dans le visible, associée à un bord d'absorption vers 0.42 µm conduit à une forte absorption dans l'ultraviolet, ce qui lui confère d'excellentes propriétés, telle que la protection contre le rayonnement UV, le principal composant actif des cellules solaires.

## **II.5. Applications du dioxyde de titane :**

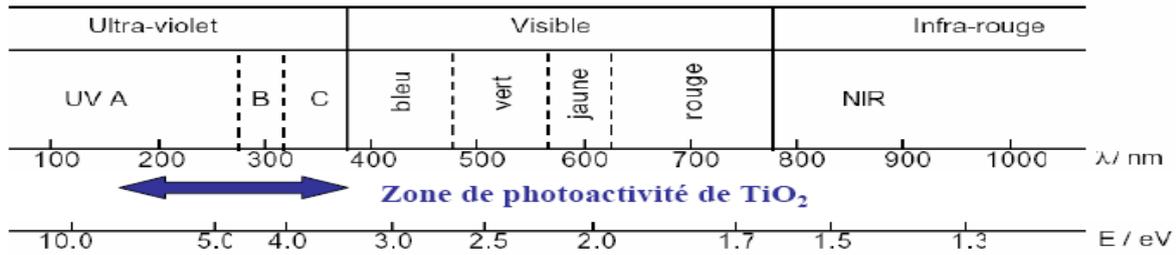
### **II.5.1. Application photo catalytique du TiO<sub>2</sub>:**

La définition correcte de la photo catalyse inclut le procédé de photosensibilisation par lequel une altération photochimique est réalisée sur une espèce chimique résultant de l'absorption initiale d'une radiation par d'autres espèces chimiques appelées photosensibilisateurs. La photo catalyse hétérogène met en jeu des photo-réactions à la surface du catalyseur.

La photo catalyse hétérogène est un procédé complexe qui a fait l'objet de nombreuses études de recherche. Comme pour tout procédé incluant des réactions en phase hétérogène, le procédé photo catalytique peut être divisé en cinq étapes :

1. transfert des molécules réactives dispersées dans le fluide vers la surface du catalyseur ;
2. adsorption des molécules réactives sur la surface du catalyseur ;
3. réaction sur la surface de la phase adsorbée ;
4. désorption des produits ;
5. éloignement des produits de l'interface fluide/catalyseur.

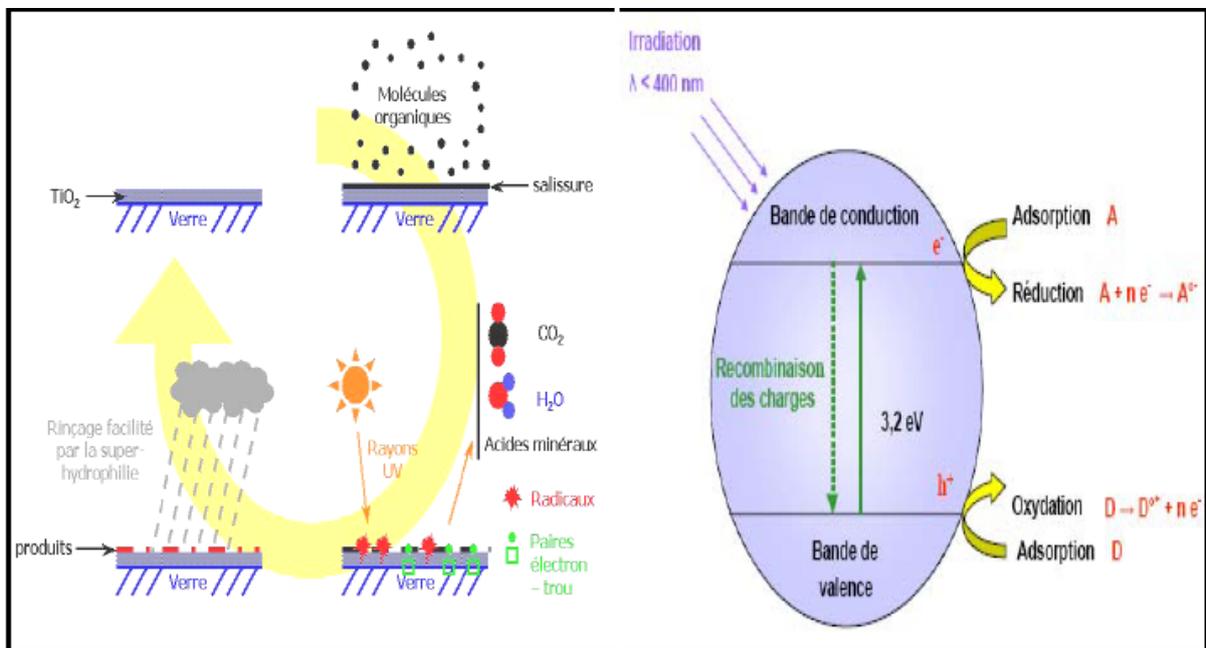
Les réactions photo catalytiques avec le TiO<sub>2</sub>, sont limitées à des longueurs d'ondes inférieures à 400 nm, c'est-à-dire dans l'ultraviolet UV **figure**



**Figure II.5 :** Spectre de la lumière avec la zone d'action du TiO<sub>2</sub> [46].

Des matériaux pouvant travailler dans le visible sont plus souhaitables en termes d'utilisation de la lumière naturelle. En effet, seulement 5% de la lumière solaire est utilisée dans le cas de l'anatase. Pour cette raison, le dopage de TiO<sub>2</sub> anatase a été étudié pour déplacer son gap dans le visible.

Il a été montré que le dopage par différents métaux de transition comme V, Cr, Mn, Fe et Ni, permet un décalage vers le visible de la bande d'absorption du TiO<sub>2</sub>. Ce décalage dépend de la quantité de dopant introduite. L'efficacité dans le décalage est la suivante : V, Cr, Mn, Fe, Ni. Ceci permet d'utiliser la lumière solaire plus efficacement et ce jusqu'à 20% à 30% de mieux [47, 48].



**Figure II.6.** Principe de la photocatalyse hétérogène avec le semi-conducteur TiO<sub>2</sub> [49].

### II.5.2 Application dans les cellules solaires :

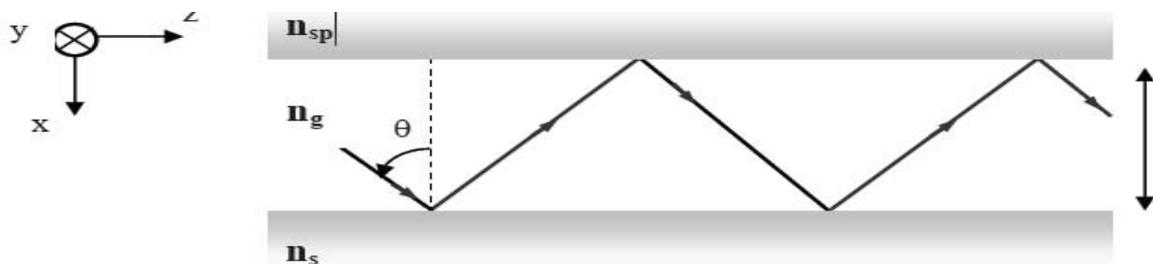
Dans le contexte mondial de développement des énergies renouvelables, la conversion photovoltaïque se positionne comme alternative prometteuse aux énergies fossiles en raison

d'une ressource potentiellement inépuisable, par conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique, par exploitation de l'effet photovoltaïque qui apparaît à la jonction d'un semi-conducteur. Le semi-conducteur remplit donc deux fonctions: d'absorption de l'énergie solaire et séparation des charges électriques par la création d'une paire électron-trou. Pour cela, le semi-conducteur doit être de grande pureté et exempt de défaut de réseau, faute de quoi la recombinaison de la paire est immédiate avant même la séparation de l'électron du trou. Le coût de la synthèse de ce type de matériau est donc assez élevé.

La découverte importante de Michael Grätzel[50], est à mettre au compte avec l'utilisation de  $\text{TiO}_2$  en photovoltaïque. L'absorption de la lumière ne se fait que par la monocouche de molécules de colorant en contact avec le  $\text{TiO}_2$ . Dans le cas d'une surface plane, à peine 1 % de la lumière incidente est absorbé. Pour augmenter l'absorption, la couche de  $\text{TiO}_2$  est composée de nanoparticules de  $\text{TiO}_2$ . La rugosité de la surface est beaucoup plus importante. Un nombre plus grand de molécules peuvent ainsi être adsorbées sur le  $\text{TiO}_2$  tout en étant en contact avec l'électrolyte. Le rendement de conversion  $\eta$  dépasse 7 % sous 75 mW. La stabilité a été testée sur deux mois : la variation du courant délivré est inférieure à 10 % sur cette période. L'inconvénient de cette cellule réside dans la présence d'un électrolyte liquide organique. L'étanchéité de la cellule est l'un des points critiques pour le développement de cette technologie.

### II.5.3. Application dans l'optique :

Les revêtements de dioxyde de titane présentent des propriétés favorables pour le guidage optique, notamment pour amplifier des signaux dans des films dopés avec des ions de terre rare [51, 52]. Ou pour modifier l'indice de réfraction de la surface des verres [53, 54]. Cette technologie est bien établie dans le domaine de l'optique intégrée sur verre.



**Figure II.7.** Schéma de propagation d'un rayon lumineux dans un guide d'onde planaire.

Où :  $n_s > n_g > n_{sp}$

$n_s$  : indice de réfraction de substrat

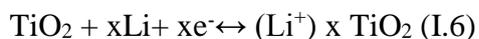
$n_g$ : indice de réfraction de la structure guidante de  $\text{TiO}_2$

**nsp** : indice de réfraction de l'air=1

**h** : épaisseur de la structure guidante

#### **II.5.4 Application dans les systèmes électrochromes :**

Soumis à un champ électrique, les matériaux électrochromes ont la propriété de changer de couleur et ce, de manière réversible. Ces systèmes permettent donc de moduler la transmission du flux lumineux. En effet, des dispositifs fonctionnant en réflexion équipent déjà les rétroviseurs des voitures haut de gamme. Bientôt des fenêtres intelligentes, permettant de contrôler la luminosité, seront sur le marché [55]. Dans le cas qui nous intéresse, les semi-conducteurs à base d'oxyde de métaux de transition et notamment le dioxyde de titane  $\text{TiO}_2$ , Cette propriété résulte du changement d'état d'oxydation des cations métalliques qui composent l'oxyde. Selon que la structure de la couche mince de  $\text{TiO}_2$  est amorphe ou cristalline, la transmission lumineuse sera modulée soit par absorption soit par réflexion. En fait, la structure des dispositifs électrochromes est complexe. Ils sont formés par la superposition de trois revêtements pris en sandwich entre deux plaques de verre conductrices. La variation de la transmission optique est généralement due à la coloration de la couche électrochrome lors de l'insertion de cations  $\text{H}^+$  ou  $\text{Li}^+$  [56], ce qui correspond à un oxyde de valence mixte, selon la réaction :



Incolore bleu

Les matériaux électrochromes possèdent donc une conduction mixte (ionique et électronique). Leurs propriétés dépendent de : la nature de la phase, taux de cristallinité, teneur en eau... Ces différents paramètres sont contrôlés par les conditions d'élaboration des couches minces. Vu les avantages de la méthode sol-gel et la souplesse de ses procédés, elle est appropriée à synthétiser ce type de matériaux.

#### **II.6. Dopage du dioxyde de titane :**

Plusieurs études ont été consacrées au dopage et à leur influence sur les propriétés structurales des couches minces d'oxyde de titane obtenues par différentes méthodes. La modulation de ces propriétés ne dépend pas seulement du type de dopant, mais aussi de sa concentration, de sa distribution dans le réseau de  $\text{TiO}_2$ , de la technique et des conditions de préparation.

Le dioxyde de titane  $\text{TiO}_2$  peut être utilisé pur ou dopé avec des métaux ou des oxydes métalliques. Il a été montré dans certains cas que le dopage donne lieu à une augmentation de

saphotoactivité et améliore ses propriétés électriques et magnétiques. Les paramètres déterminants pouvant influencer les propriétés des matériaux dopés sont: la méthode de synthèse, la concentration, la nature du dopant et le traitement thermique.

Le dopage des couches minces de  $\text{TiO}_2$  est accompagné par des changements de structure et de morphologie importants, comme par exemple la transformation de la structure anatase à la structure rutile, la transformation de la structure brookite à la structure rutile et l'apparition de nouvelles phases.

### **II.6.1 Dopage cationique avec métaux de transition :**

Le dopage de l'oxyde de  $\text{TiO}_2$  avec des métaux de transition est l'une des plus importantes approches [57] et plusieurs travaux ont été réalisés avec différents métaux : fer (3), zirconium, cérium, manganèse, chrome et cobalt, tungstène, argent [58-59]. Plusieurs auteurs rapportent que ce type de dopage cationique diminue le seuil énergétique du  $\text{TiO}_2$  en réduisant la largeur de sa bande interdite [60] Cependant, la majorité des travaux adhèrent au fait que ce dopage augmente la recombinaison des charges (électrons et trous) [61].

### **II.6.2 : Dopage anionique avec les non métaux :**

C'est au début des années 1990 que le premier rapport sur le dopage anionique a été réalisé par Sato et al. [62] en utilisant de l'azote. Il a fallu attendre les travaux d'Asahi et al. En 2001 [63], qui a rapporté l'activité photo catalytique dans le visible suite au dopage à l'azote. Cette étude a stimulé la recherche afin de produire une seconde génération de  $\text{TiO}_2$ , qui soit à la fois active dans l'UV, et encore plus dans la région du visible. L'engouement des scientifiques pour ce challenge se traduit par le nombre de publications croissant sur ce type de dopage.

Les études relatives à la photo catalyse hétérogène établissent que le dopage anionique est un prélude à une nouvelle génération de nanomatériaux photo catalytiques actifs sous le rayonnement visible. L'activité photo catalytique dans le visible a été rapportée dans plusieurs études portant sur le dopage anionique de  $\text{TiO}_2$  par l'azote, le carbone, le soufre, le fluor, et le chlore [64 ,65].

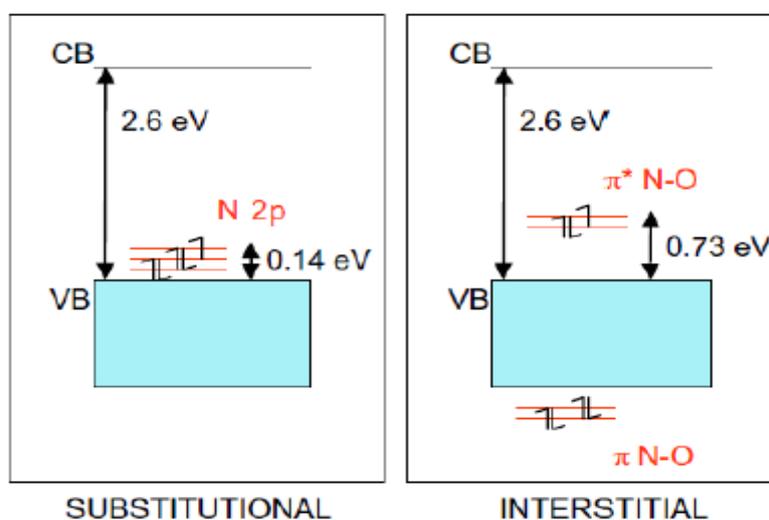
### **II.6.3 $\text{TiO}_2$ dopé Azote :**

L'azote comme dopant en site interstitiel et/ou substitutionnel. Dans cette étude incontournable des propriétés électroniques, optiques et catalytiques du  $\text{TiO}_2$  dopé, il apparaît que le dopage à l'azote est le plus efficace dans le rétrécissement du gap tout en conservant

les propriétés photocatalytiques, grâce au mélange adéquat des états 2p de l'oxygène et de l'azote au-dessus de la bande de valence. Le dopage cationique est écarté en raison de la création des états métalliques d dans le gap qui constituent des centres de recombinaison des charges. Les méthodes existantes de synthèse de TiO<sub>2</sub> dopé azote citées précédemment impliquent souvent plusieurs étapes qui doivent être bien maîtrisées. Le dopage modifiant la structure électronique du TiO<sub>2</sub> et donc ses propriétés optiques et photo catalytiques, plusieurs questions méritent d'être posées : l'azote est-il dans le réseau en substitution de l'oxygène ou en site interstitiel ? Est-il réparti dans tout le volume ou ségrégé en surface ? Enfin, les états électroniques associés à l'azote sont-ils localisés ou délocalisés ?

C. Di Valentin *et al.* [61] ont étudié de manière théorique l'azote comme dopant en site interstitiel et/ou substitutionnel. Dans cette étude incontournable des propriétés électroniques, optiques et catalytiques du TiO<sub>2</sub> dopé, il apparaît que le dopage à l'azote est le plus efficace dans le rétrécissement du gap tout en conservant les propriétés photocatalytiques, grâce au mélange adéquat des états 2p de l'oxygène et de l'azote au-dessus de la bande de valence. Le dopage cationique est écarté en raison de la création des états métalliques d dans le gap qui constituent des centres de recombinaison des charges. Les méthodes existantes de synthèse de TiO<sub>2</sub> dopé azote citées précédemment impliquent souvent plusieurs étapes qui doivent être bien maîtrisées. Le dopage modifiant la structure électronique du TiO<sub>2</sub> et donc ses propriétés optiques et photo catalytiques, plusieurs questions méritent d'être posées : l'azote est-il dans le réseau en substitution de l'oxygène ou en site interstitiel ? Est-il réparti dans tout le volume ou ségrégé, en surface ? Enfin, les états électroniques associés à l'azote sont-ils localisés ou délocalisés ?

C. Di Valentin *et al.* [91] ont étudié de manière théorique



**Figure II.8** - Structure électronique calculée dans le cadre de la DFT pour un dopage azote en substitution ou en insertion [66].

Finalement, rappelons que le rôle de ce dopage est de décaler efficacement le seuil d'absorption du  $\text{TiO}_2$  classique vers la région du visible et ceci dans le but d'améliorer les performances du matériau lors de son emploi pour différentes applications dont les plus porteuses sont : la photo catalyse, la décomposition photo catalytique de l'eau et le photovoltaïque. et la stabilisation des processeurs

## *Partie expérimentale*

**Les différents tests effectués sont :**

### **III.1.Procédés de fabrication et de contrôle :**

#### **III.1.1. Procédé de fabrication :**

Pour assurer l'uniformité de l'épaisseur de la couche, le producteur utilise un spectrophotomètre en ligne pour mesurer les indices de couleur ( $L^*$ ,  $a^*$  et  $b^*$ ) et la transmission lumineuse ( $T$ ). Les valeurs mesurées s'affichent sur une interface contenant les valeurs de référence (valeurs qui correspondent à l'épaisseur recherchée  $e=30\text{nm}$ ).

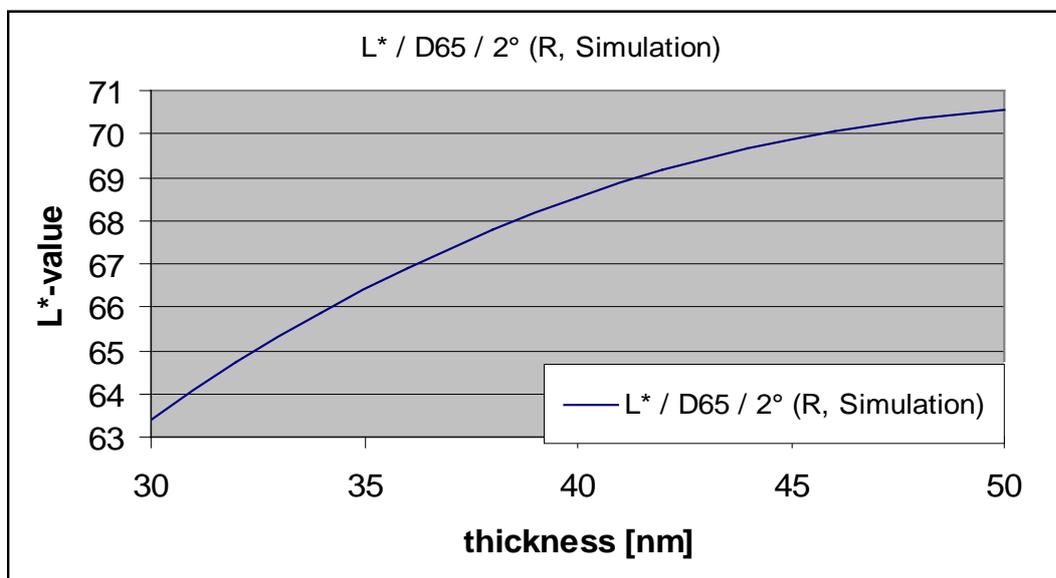
Les valeurs de référence utilisées par les producteurs sont :

$L^*$  : 67

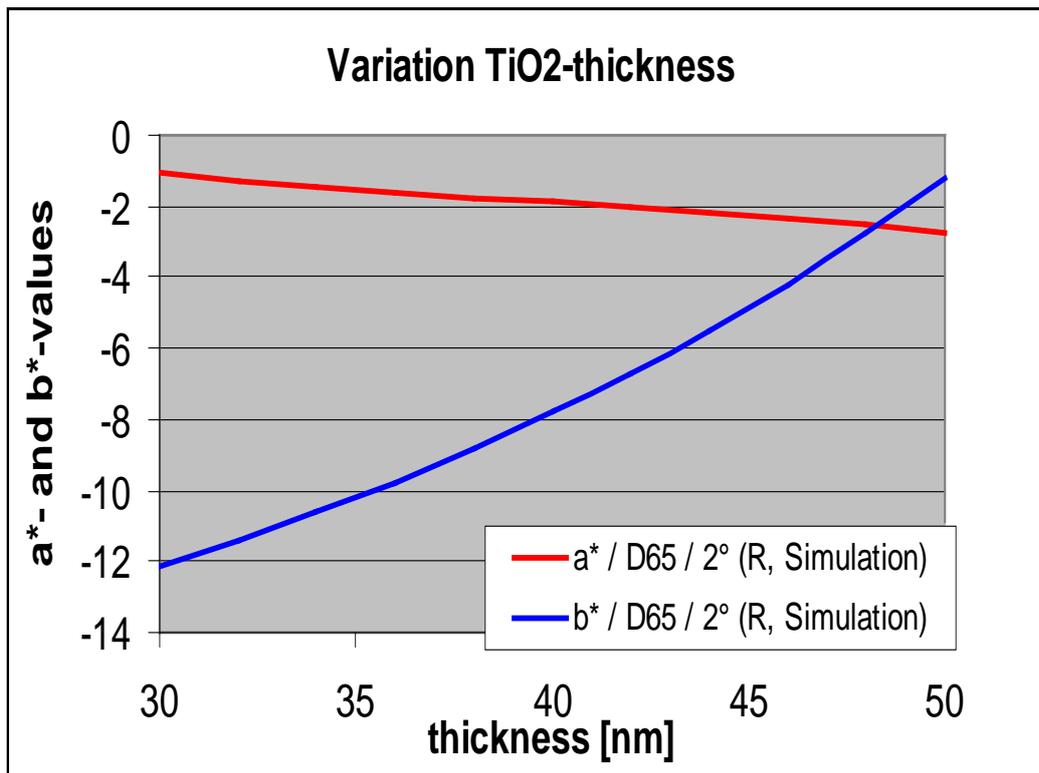
$a^*$  :-2.50

$b^*$  :-8.00

Le réglage de l'épaisseur se fait suivant des courbes de simulation faites avec le logiciel CODE, logiciel de simulation des couches minces. Les courbes nous orientent et nous renseignent sur la variation de la couleur en fonction de l'épaisseur.



**Figure III.1 :** Variation de l'indice de couleur  $L^*$  en fonction de l'épaisseur de la couche  $\text{TiO}_2$ .



**Figure III.2 :** Variation des indices de couleur a\* et b\* en fonction de l'épaisseur de la couche TiO<sub>2</sub>.

## III.2. Analyse et tests de laboratoire

### III.2.1. Résistivité latérale :

Sur le Plateau à Longueur de Fabrication (PLF), sur la largeur, on trace 20 points (3,21 m / 20). On découpe, ensuite, une surface de 40 cm de largeur qui entoure ces points et enfin, on mesure la résistivité latérale. Le but de ce test est de vérifier la distribution latérale de la résistivité sur la surface du PLF. C'est le premier test au laboratoire. Il doit se faire rapidement pour corriger, si c'est nécessaire, au niveau du procès à partir des paramètres physiques qui agissent directement sur la résistivité des couches déposées sur le verre.

La correction est guidée par le rapport :

$$\Delta R / R = (R_{\max} - R_{\min}) / R. \quad [\text{III.1}]$$

Sachant que :  $R_{\max}$  = résistance maximale.

$R_{\min}$  = résistance minimale.

Si ce rapport dépasse 2%, le produit doit être corrigé immédiatement. Et si le pourcentage est loin ou très loin de 2 %, le verre à couches produit avant la correction doit être séparé de ce qui est produit après.

### III.2.2. Résistivité superficielle :

En découpant un échantillon de dimension 12 sur 18 cm, on mesure la résistivité superficielle à l'aide d'un dispositif de mesure de type RSM-12. C'est un test qui se fait une fois par jour et par produit au minimum. Dispositif de mesure de résistivité voir **annexe IV**.

#### III.2.2.1.méthode de 4 pointes :

#### III.2.2.2. L'objectif du test

L'une des méthodes utilisées pour déterminer la résistivité des couches dans une feuille de verre, et cette dernière peut calculer l'émissivité de la couche.

Pour calculer l'émissivité normale d'un verre à couches, on suit la formule suivante : la loi de l'émissivité [67].

$$\varepsilon_n = R * 0.0106 \quad \text{[III.2]}$$

On déduit l'émissivité corrigée en utilisant des tableaux donnés dans la norme NF EN 12898 (Verre dans la construction – Calcul de l'émissivité). En final, on calcule le coefficient d'échange thermique global **U** entre le milieu intérieur et le milieu extérieur.

**Tableaux III.1 :** Facteur permettant de calculer l'émissivité totale corrigée  $\varepsilon$  à partir l'émissivité totale à incidence normale  $\varepsilon_n$  [67]

Emissivité totale incidence normale $\varepsilon_n$	Rapport $\varepsilon/\varepsilon_n$
0.03	1.22
0.05	1.18
0.1	1.14
0.2	1.10
0.3	1.06
0.4	1.03
0.5	1.00
0.6	0.98
0.7	0.96
0.8	0.95
0.89	0.94

### III.2.2.3.Procédure :

Il faut placer les 4 points près des bords de la couche à caractériser.

Soit un rectangle dont les côtés sont numérotés de 1 à 4 en partant du bord supérieur, et en comptant dans le sens des aiguilles d'une montre. On injecte le courant entre deux points du bord 1 et on mesure la tension entre les deux points du bord opposé (bord 3). Le rectangle peut ne pas être strictement un carré, nous effectuons une deuxième mesure en injectant cette fois-ci le courant entre les deux points du bord 4, et comme précédemment nous mesurons ensuite la tension entre les deux points du bord opposé (bord 2). Il suffit ensuite de calculer le rapport  $V/I$  pour chaque configuration selon la

**Loi d'Ohm :**

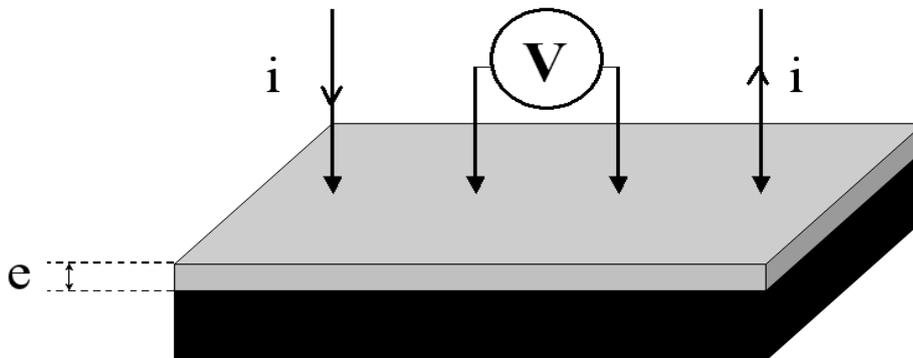
$$V=R * I \quad [III.3]$$

Avec :

**V** : tension électrique en Volt.

**I** : intensité électrique en Ampère.

**R** : résistance électrique du matériau en Ohm.



**Figure III.3:** Vue schématique de la mesure de résistivité par la méthode de 4 pointes.

### III. 2.3.Test de résistance mécanique :

#### III.2.3.1. l'objectif :

Vérification de la dureté des couches superficielles. Pour les couches low-e, on mesure la résistance superficielle après le test d'abrasion.

Dans notre cas, absence de couches métalliques, il est inutile de mesurer la résistivité, on vérifie seulement l'état de surface avec l'oscilloscope (présence ou non présence de rayures).

### **III.2.3.2. La procédure :**

On prépare trois échantillons de 430cm/120cm dont deux échantillons pour le test et le troisième comme témoin.

Avant de commencer le test, il faut s'assurer qu'aucune particule solide ne se trouvait sur la face de l'échantillon et de même pour la brosse « le plus souvent, on risque de trouver les débris de verre résultant de l'éclat de verre pendant la découpe », c'est pour cela qu'il est nécessaire de nettoyer très soigneusement la brosse et l'échantillon afin d'éliminer toute particule solide pouvant falsifier notre analyse. Il faut aussi vérifier que la brosse soit positionnée correctement et enlevée l'échantillon après 40 passes et on vérifie l'état de la surface de la couche sous l'oculaire de l'oscilloscope.

L'appairage de ce test voir annexe V.

### **III.2.4. Test d'essuyage :**

#### **III.2.4.1. Test d'essuyage « chiffon sec » :**

En plus du test d'abrasion, les couches sont soumises au contrôle visuel pour vérifier leur résistance général à l'essuyage à sec.

##### **III.2.4.1.1. Procédure :**

On utilise un échantillon identique à celui utilisé dans le test précédent.

Essuyer la surface de l'échantillon dix fois en appuyant légèrement avec un chiffon doux.

Comme précédemment, il faut s'assurer qu'aucune particule solide ne se trouvait sur la surface de l'échantillon.

#### **III.2.4.2. Test d'essuyage « Chiffon mouillé » :**

##### **III.2.4.2.1. l'objectif :**

En plus du test surfacique cité dans les deux tests précédents, maintenant nous allons tester l'interface entre différentes couches pour les verres multicouches ou bien, dans notre cas, l'adhérence de la couche  $TiO_2$  avec le verre.

L'objectif de ce test est de créer des contraintes thermomécaniques entre la couche et le verre sachant que leurs coefficients de dilatation ne sont pas identiques. L'évaporation rapide de l'Acétone provoque un refroidissement remarquable sur la surface du verre d'où la naissance des contraintes thermomécaniques entre la couche et le verre.

Ce genre de test nous renseigne sur la stabilité de la couche (adhérence de la couche avec la surface du verre) malgré les aléas atmosphériques (changement de température de l'ambiance atmosphérique).

#### **III.2.4.2.2. Procédure :**

Afin de pouvoir vérifier l'adhérence entre les couches ou entre la couche et la surface du verre, on frotte trente (30) fois de suite (double passe) à l'aide d'un chiffon doux bien mouillé avec de l'Acétone (ou de l'alcool) en exerçant une légère pression sur la surface de la couche. La surface du verre se refroidit en raison de la déperdition de chaleur suite à l'évaporation de l'Acétone, d'où la naissance des contraintes entre différentes couches ou encore entre la couche d'adhérence et le substrat verrier. Dans le cas où ces tensions provoquent le décollement des couches, on dit que le produit n'est pas conforme.



**Figure III.4 :** (Non conforme)



**figure III.5 :** conforme

#### **III.2.5 : Test d'ébullition :**

##### **III.2.5.1.L'objectif :**

L'objectif de ce test est de déterminer la ternissure du verre à couches soumis à un test de corrosion accéléré.

##### **III.2.5.2: Procédure :**

Prélever un échantillon de dimensions 100mm/60mm sur la table d'échantillonnage. Avant de soumettre l'échantillon au test, on lui fait d'abord une analyse spectrophotométrique qui va servir de référence. (Voir le mode d'utilisation de cet appareil dans l'annexe I)

Avant de soumettre l'échantillon au test d'ébullition, nous allons lui faire d'abord l'analyse spectrophotométrique pour déterminer :

- ✓ La transmission de l'échantillon avec le standard blanc
- ✓ La transmission de l'échantillon sans le standard blanc
- ✓ La transmission sans l'échantillon et sans le standard blanc

Après on placera l'échantillon dans le récipient rempli d'eau déminéralisée de telle sorte qu'il soit immergé.

On met le récipient sur une plaque chauffante et on règle sa température à  $100^{\circ}\text{C}$ . Ensuite, on laisse l'eau se refroidir dans le récipient jusqu'à l'obtention d'une température de  $40^{\circ}\text{C}$  ou moins. Après avoir retiré l'échantillon, il faut le laver avec de l'eau déminéralisée pour enlever les salissures éventuelles de la couche. Après cette étape, l'échantillon va être séché tout de suite avec de l'air comprimé, il faut s'assurer d'avoir bien nettoyé l'échantillon avec de l'alcool. En dernier, après le test d'ébullition, nous avons effectué à nouveau la mesure de la transmission laquelle sera reportée sur un logiciel pour déterminer sa ternissure et sa classe.

### III.2.6. Test Ultraviolet :

#### III.2.6.1. L'objectif :

C'est une manière de simuler le vieillissement des couches sous l'effet des rayons ultraviolets, il s'agit du vieillissement accéléré.

#### III.2.6.2. Procédure :

On prépare deux échantillons de  $120\text{mm}/100\text{mm}$ , le premier pour le test et le deuxième comme référence. Avant de commencer le test, il faut faire particulièrement attention aux tâches, aux défauts de verre et mesurer les propriétés optiques de référence.

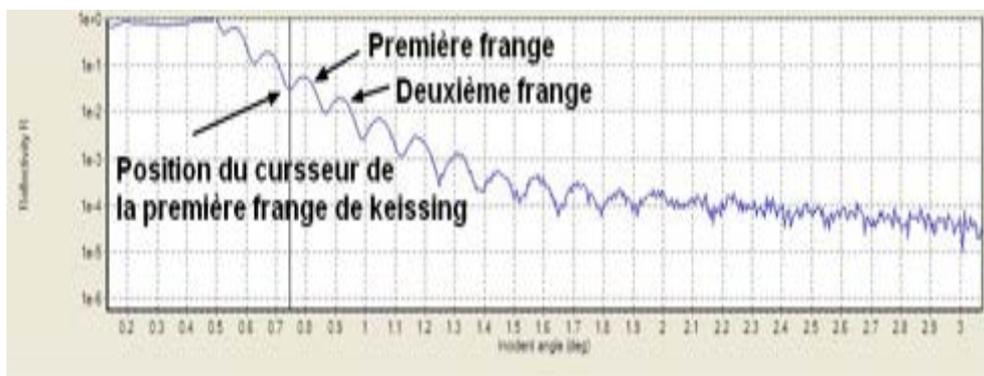
En même temps, on contrôle les heures de service de la lampe UV, donc on pose l'échantillon au milieu du support et on règle la température du test à  $50^{\circ}\text{C}$  et le temps de test c'est 72h. On allume le dispositif de chauffage et la lampe UV après avoir fermé l'appareil correctement et on note les heures du début et fin de test.

L'appairage de ce test voir annexe VI.

### III.2.7. Diffraction rayon X (DRX) :

Il faut suivre les étapes de l'annexe 3 mais, Dans notre étude, nous avons obtenu directement les résultats.

La mesure de l'épaisseur se fait grâce au logiciel X'Pert Refelcity et consiste à positionner le curseur sur deux intensités minimales de deux franges successives.



**Figure III.6** : positionnement du curseur sur deux intensités minimales.

### **III.2.8. Microscopie électronique à balayage :**

La morphologie de nos couches de **TiO<sub>2</sub>** a été observée par microscopie électronique à balayage (FEG-SEM). Cette technique permet de renseigner sur la nature de la croissance

Pour le principe, voir annexe II.

### **III.2.9. Caractérisation par spectroscopie des ions secondaires : SIMS :**

#### **III.2.9.1 L'objectif :**

L'objectif de cette étude est de confirmer la composition des éléments de cette couche

#### **III.2.9.2. Procédure :**

La technique SIMS repose sur l'analyse en masse de particules ionisées et émises par la surface d'un solide, lorsqu'il est bombardé par un faisceau d'ions primaires ( $\text{Ar}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ , ...) de quelques keV.

Nous avons effectué des mesures SIMS sur le spectromètre IMS -4FE7, Cameca (Crtse).

L'échantillon est porté à  $-5$  kV et a été analysé avec une source de  $\text{Cs}^+$  ( $+10$  kV,  $80$  nA).

Nous avons trouvé un rapport  $\text{Ti}/\text{O}=1.2$ . Ce rapport devrait être proche de 1. La différence dans le rapport  $\text{Ti}/\text{O}$  est due à la sensibilité de la technique SIMS et au rendement d'ionisation différent pour Ti et O.

## *Résultats et discussions*

## IV. Procédé de fabrication et de contrôle :

### IV.1 Procédé de fabrication :

La lecture des indices de couleur lors de la production s'affiche comme le montre la figure ci-dessous :

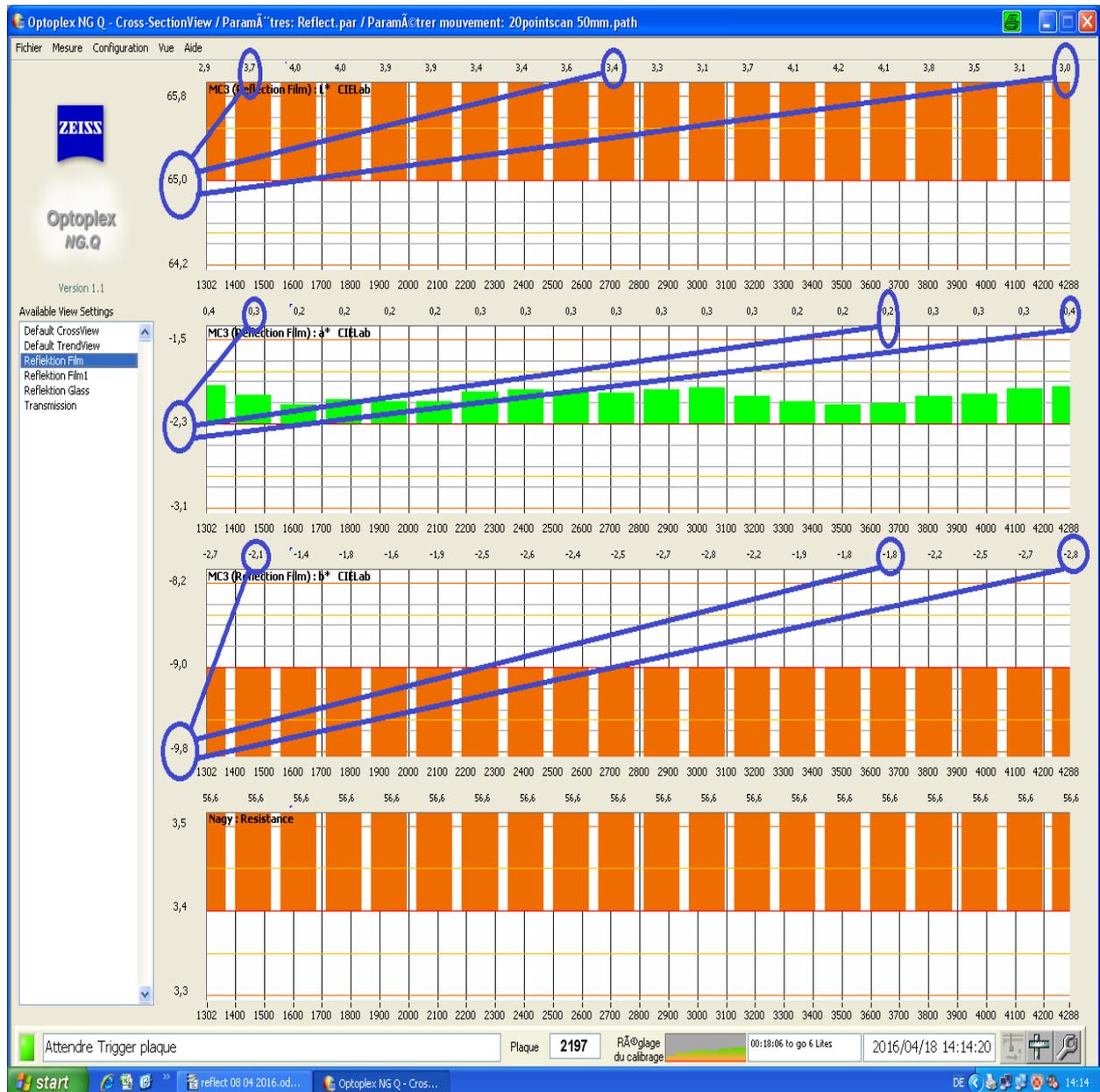


Figure IV.1 : Lecture des indices de couleur lors de la production.

Sachant qu'il y a toujours une plage de tolérance, nous remarquons une non uniformité latérale de la couleur. En agissant sur la puissance électrique et la concentration de l'oxygène, le producteur contrôle la vitesse de dépôt de la matière sur le verre. La machine de

pulvérisation offre la possibilité de contrôler le réglage latéral de l'épaisseur sur cinq segments distincts.

Le tableau ci-dessous illustre un cas de production conforme dont les indices de couleur des trois points repérés sur l'image sont :

**Tableau IV.1 :** La lecture des indices de couleur lors de la production.

	Position 1	Position 2	Position 3
L*	$65 - 3.7 = 61.3$	$65 - 3.4 = 61.6$	$65 - 3 = 62$
a*	$-2.3 - (-0.3) = -2$	$-2.3 - (-0.2) = -2.1$	$-2.3 - (-0.4) = -1.9$
b*	$-9.8 - (-2.1) = -7.7$	$-9.8 - (-2.8) = -7$	$-9.8 - (-1.8) = -8$

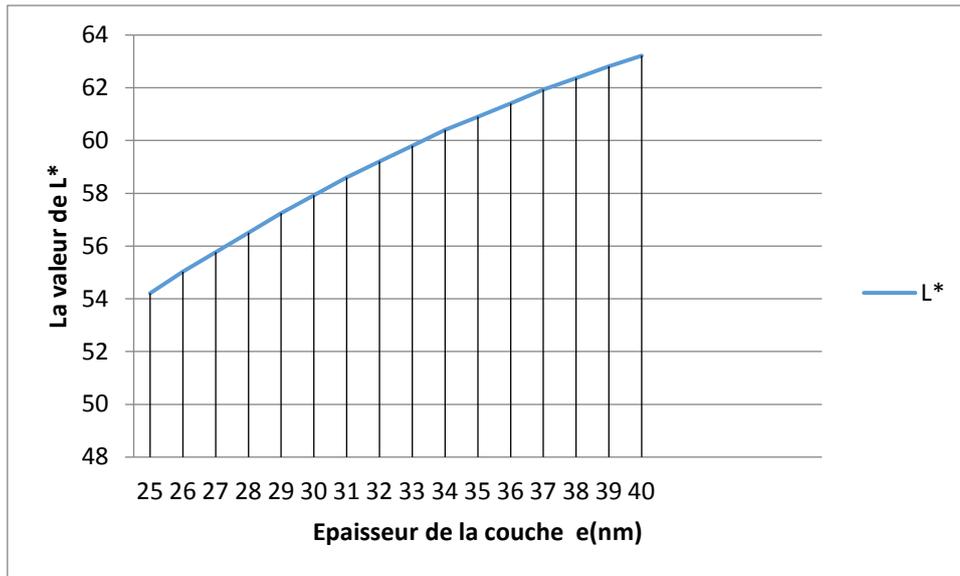
Les courbes utilisées pour uniformiser l'épaisseur de la couche sont le résultat des simulations faites avec le logiciel CODE, Logiciel de simulation des couches minces. En variant l'épaisseur de la couche sur le logiciel, nous avons obtenu les valeurs données dans les tableaux ci-après :

#### **IV.1.1 : Variation des paramètres de couleur de TiO<sub>2</sub> (Reflect)**

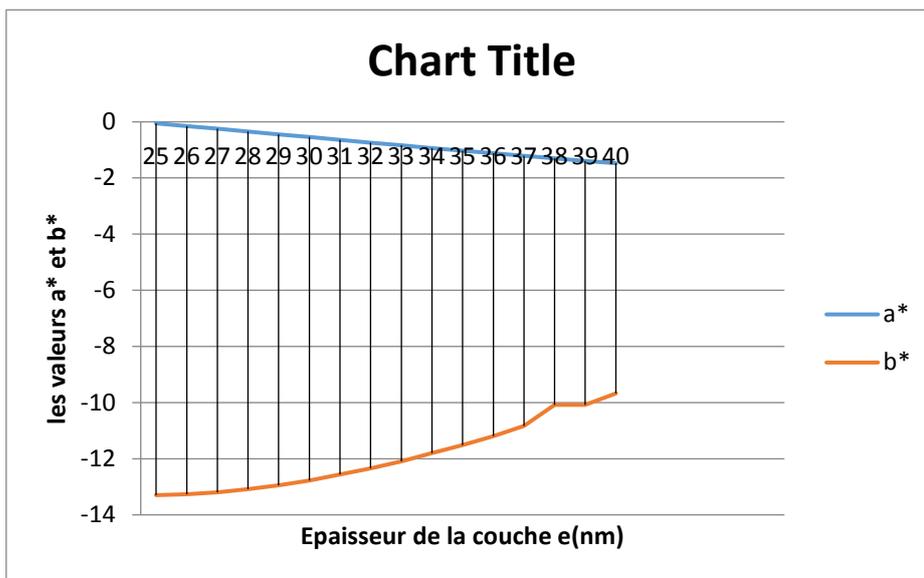
##### **IV.1.1.1 : Réflexion film (Rf)**

**Tableau IV.2 :** variation des indices de couleur en fonction de l'épaisseur.

e(nm)	a*	b*	l*
25	-0,0535	-13,2976	54,2111
26	-0,1526	-13,2622	55,0367
27	-0,2457	-13,1933	55,772
28	-0,3437	-13,087	56,5103
29	-0,4461	-12,9417	57,2479
30	-0,5445	-12,7707	57,9279
31	-0,6461	-12,5626	58,6047
32	-0,739	-12,3446	59,202
33	-0,8348	-12,0928	59,7964
34	-0,9368	-11,7938	60,406
35	-1,0224	-11,5181	60,9008
36	-1,1141	-11,1973	61,4115
37	-1,2116	-10,8271	61,9324
38	-1,297	-10,078	62,369
39	-1,3883	-10,079	62,8145
40	-1,4752	-9,6739	63,2162



**Figure IV.2:** Variation de l'indice de couleur  $L^*$  en fonction de l'épaisseur de la couche  $TiO_2$



**Figure IV.3 :** variation des indices de couleur  $a^*$  et  $b^*$  en fonction de l'épaisseur de la couche  $TiO_2$

**Remarque :**

Les deux courbes représentent la variation des paramètres de couleur, lors de la réflexion, en fonction de l'épaisseur de la couche  $TiO_2$ .

#### IV.1.1.2 : Réflexion côté verre (Glass side):

Tableau IV.3 : Variation des indices de couleur en fonction de l'épaisseur.

e(nm)	a*	b*	l*
25	-0,7866	-12,7429	53,7748
26	-0,9046	-12,7119	54,5891
27	-1,0143	-12,6467	55,3147
28	-1,1287	-12,5468	56,0433
29	-1,2472	-12,4078	56,7715
30	-1,63	-12,2433	57,4429
31	-1,476	-12,0424	58,1114
32	-1,5814	-11,8316	58,7014
33	-1,6893	-11,5874	59,2886
34	-1,8037	-11,2972	59,8917
35	-1,8992	-11,0292	60,3801
360	-2,0014	-10,717	60,8848
37	-2,1089	-10,3564	61,3918
38	-2,2029	-10,0119	61,8315
39	-2,3029	-9,6262	62,272
40	-2,3976	-9,2314	62,6692

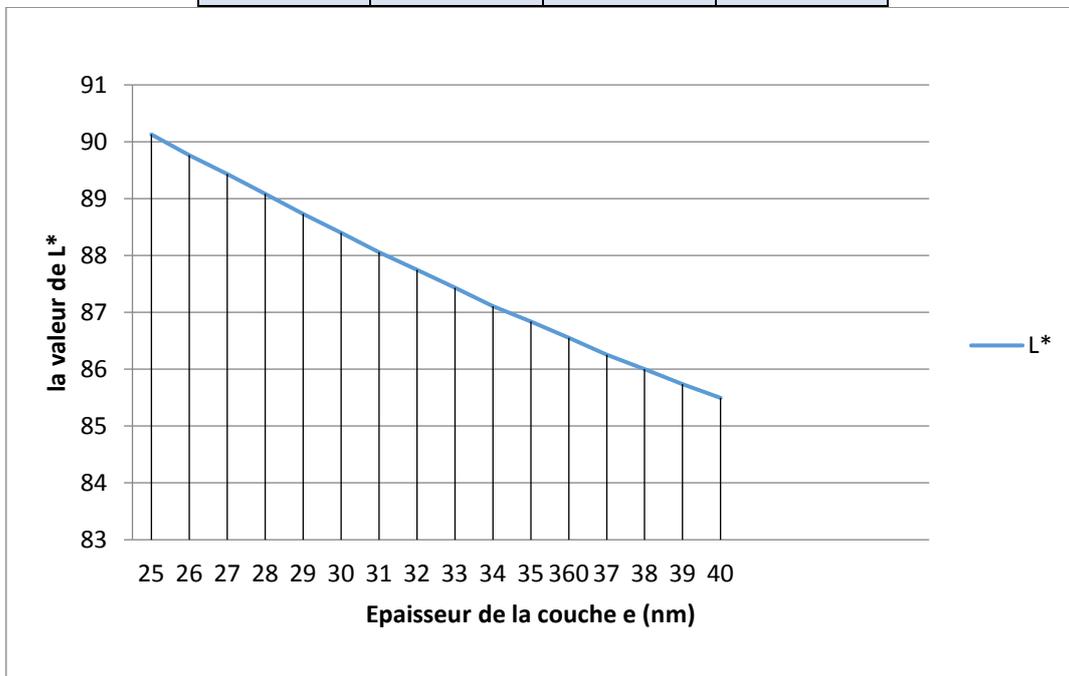


Figure IV .4 : variation de l'indice de couleur L\* en fonction de l'épaisseur de la couche TiO<sub>2</sub>.

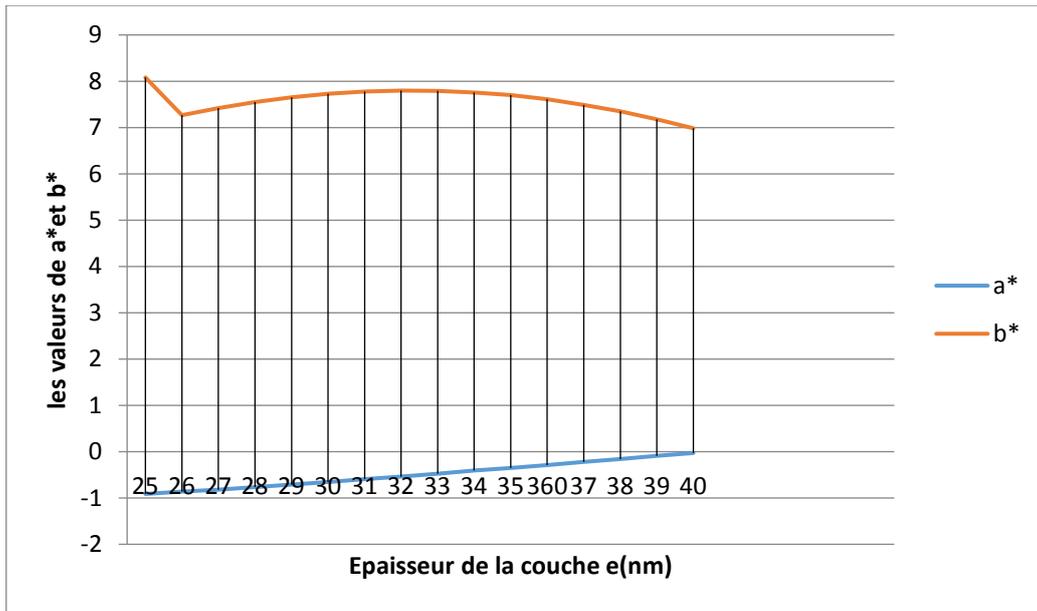
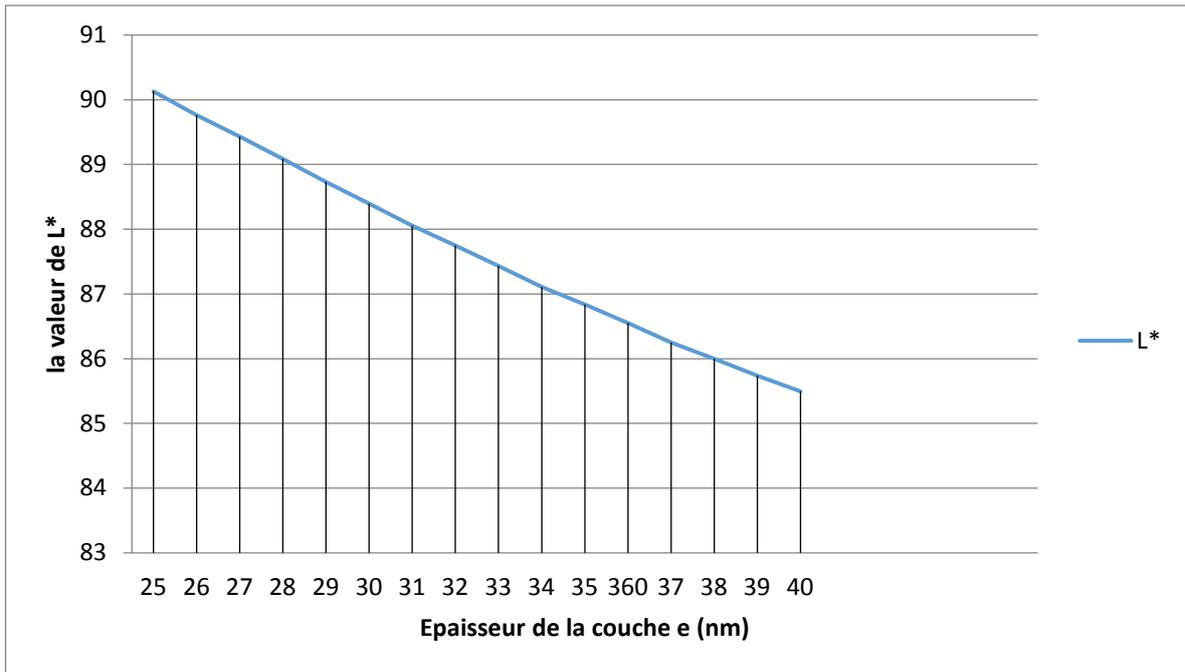


Figure IV.5 : variation des indices de couleur a\* et b\* en fonction de l'épaisseur.

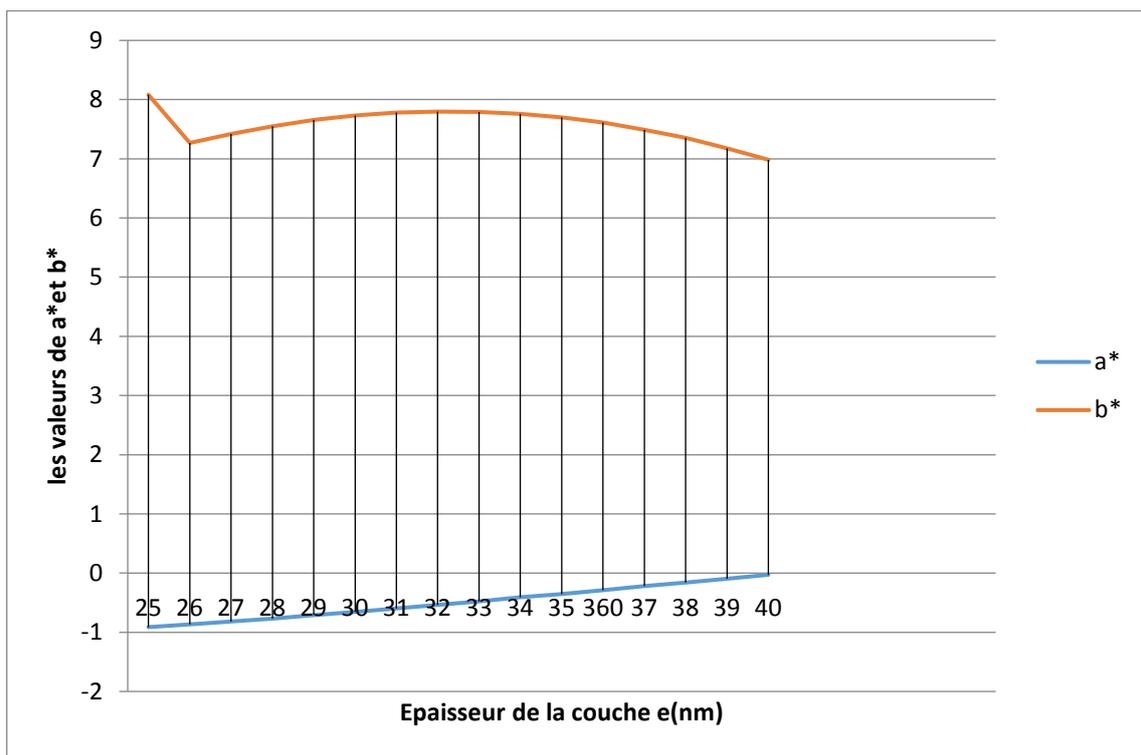
#### IV.1.2 : Variation des paramètres de couleur de TiO<sub>2</sub> (Reflect) transmission :

Tableau IV.4 : Variation des indices de couleur en fonction de l'épaisseur.

e=nn	a*	b*	I*
25	-0,9128	8,0816	90,1281
26	-0,8653	7,2693	89,7636
27	-0,8185	7,4183	89,4295
28	-0,767	7,5479	89,0858
29	-0,7108	7,6547	88,7319
30	-0,6548	7,7301	88,3976
31	-0,5945	7,7798	88,0576
32	-0,5374	7,7996	87,7487
33	-0,4767	7,7936	87,4356
34	-0,4099	7,7566	87,1069
35	-0,3524	7,7002	86,8353
360	-0,2894	7,6131	86,5495
37	-0,2208	7,4891	86,2524
38	-0,1594	7,3529	85,9988
39	-0,0928	7,1782	85,7359
40	-0,0286	6,984	85,4951



**Figure IV.6:** Variation de l'indice de couleur L\* en fonction de l'épaisseur de la couche TiO<sub>2</sub>.



**Figure IV .7:** Variation des indices de couleur a\* et b\* en fonction de l'épaisseur de la couche TiO<sub>2</sub>.

### IV.1.3 : Transmission light :

Tableau IV.5 :Variation de la transmission lumineuse en fonction de l'épaisseur.

e=nn	t
25	0,766
26	0,758
27	0,75
28	0,743
29	0,736
30	0,729
31	0,722
32	0,715
33	0,709
34	0,702
35	0,697
360	0,691
37	0,685
38	0,68
39	0,675
40	0,67

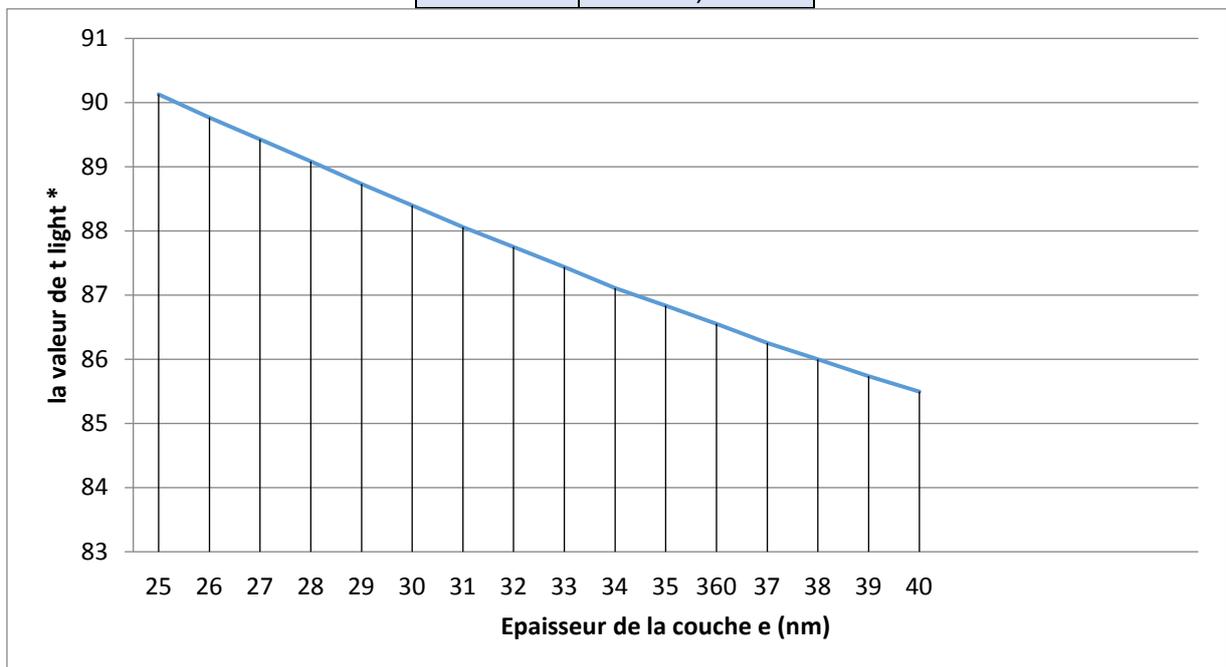
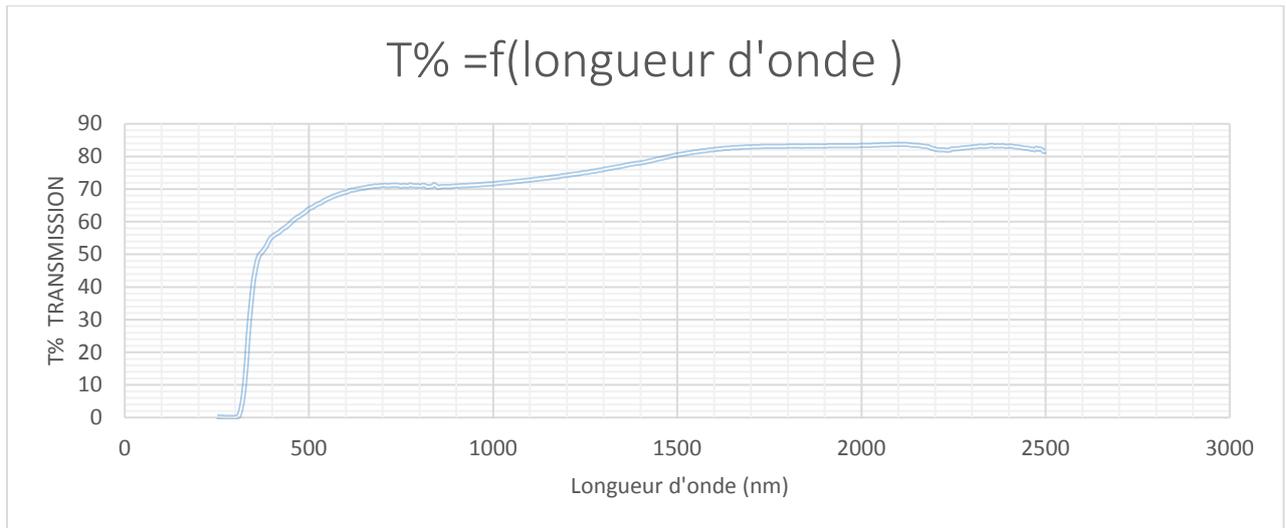


Figure IV.8: Variation de la transmission lumineuse en fonction de l'épaisseur.

**Remarque :**

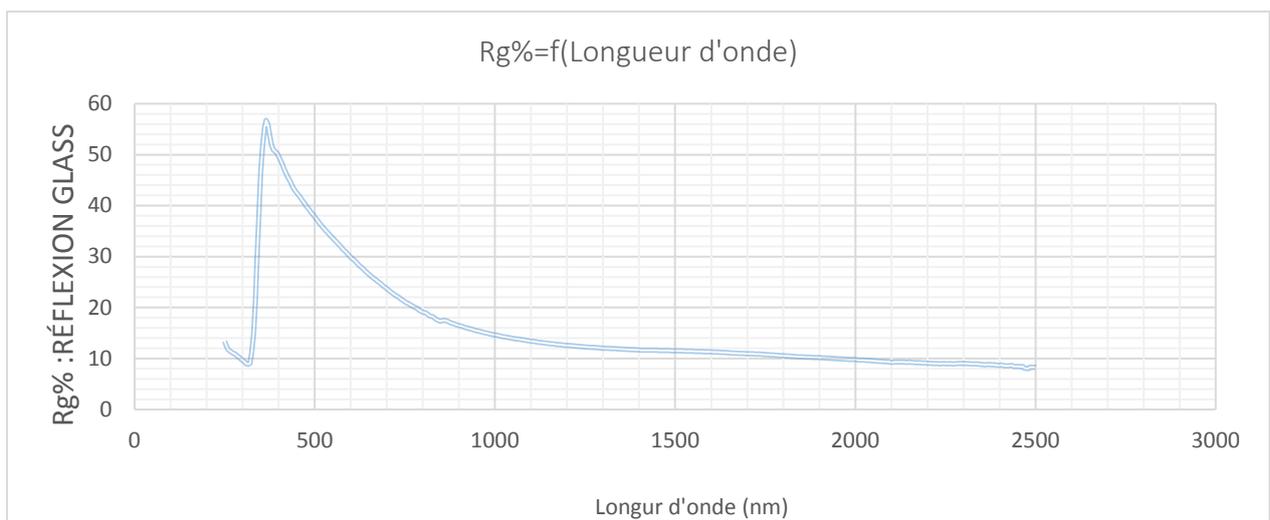
Le logiciel CODE est une application très pratique pour la simulation et le contrôle des dépôts de couches minces. On l'utilise aussi pour chercher l'épaisseur de la couche en ayant les mesures.

Les résultats de l'analyse spectrophotométrique de notre verre à couche sont donnés ci-après :

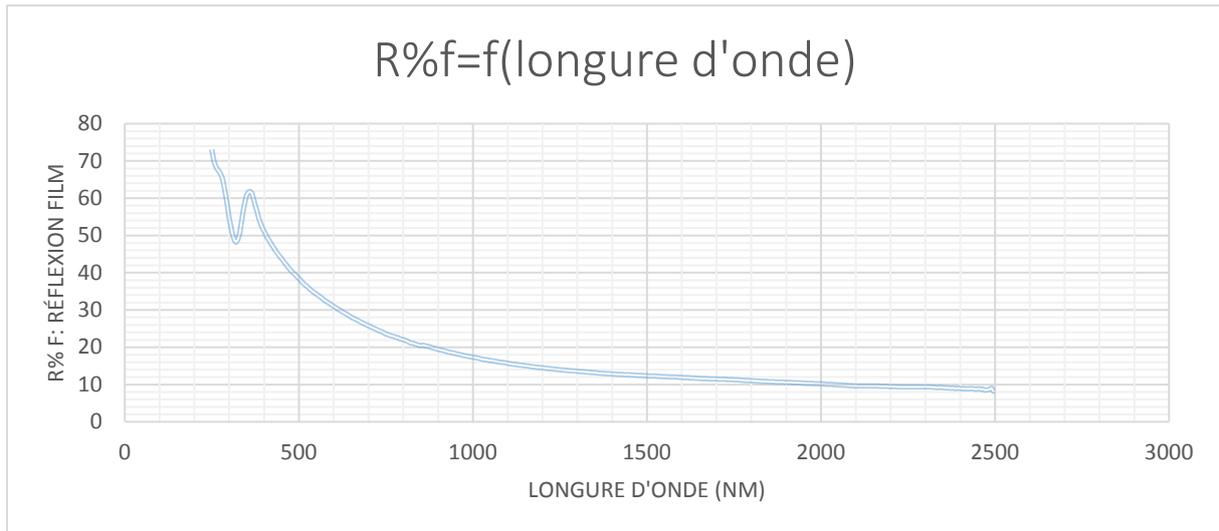


**FigureIV.9 :** Courbe de transmission.

**Réflexion côté glass :**



**Figure IV.10:** Courbe de la réflexion du côté verre (glass side).



**FigureIV.11** : Courbe de la réflexion du côté couche.

#### IV.1.5.Interprétation :

On remarque que pour notre verre à couche, nous avons un maximum de transmission dans le visible 70% et une atténuation remarquable pour les ondes infra-rouge ( $\lambda > 800\text{nm}$ ). Ceci représente le bloqueur thermique. Pour les réflexions côté couches, on peut remarquer une augmentation du coefficient de réflexion 61.44%, lié à la présence de la couche. Ceci donne un aspect légèrement brillant côté film.

Il est à noter que nous avons un maximum dans la courbe de réflexion autour de la valeur 380nm, ceci correspond à la couleur bleue dans le visible. Donc, nous avons une nuance de couleur bleûatre en réflexion.

Dans le tableau ci-dessous, nous comparons les propriétés de notre verre à couche avec celles d'un verre clair sans couche :

**Tableau IV.6:**Comparaison d'un verre à couche avec un verre sans couche.

Propriétés énergétiques et lumineuses	Verre à couche	Verre clair sans couche
Solaire transmission	0,6745	0.8526
Solaire réflexion	0,2495	0.0786
Solaire absorption	0,0796	0.0688
Light transmission	0,6613	0.9035
Light réflexion	0,3193	0.0823
Light absorption	0,0193	0.0142
UV transmission	0,34985	0.6693
UV A transmission	0,3666	0.7017
UA B transmission	0,0122	0.0734

On remarque que le verre à couche est beaucoup plus réfléchissant qu'un verre clair sans couche, cela implique la diminution de l'absorption et la transmission énergétique. En plus de la fonction précédente, esthétiquement, notre verre à couche possède une très bonne clarté et une belle brillance, son utilisation sur les façades des habitations donne une beauté supplémentaire aux façades vitrées.

## **IV.2 Analyses et tests de laboratoire :**

### **IV. 2.1 Test de Résistivité :**

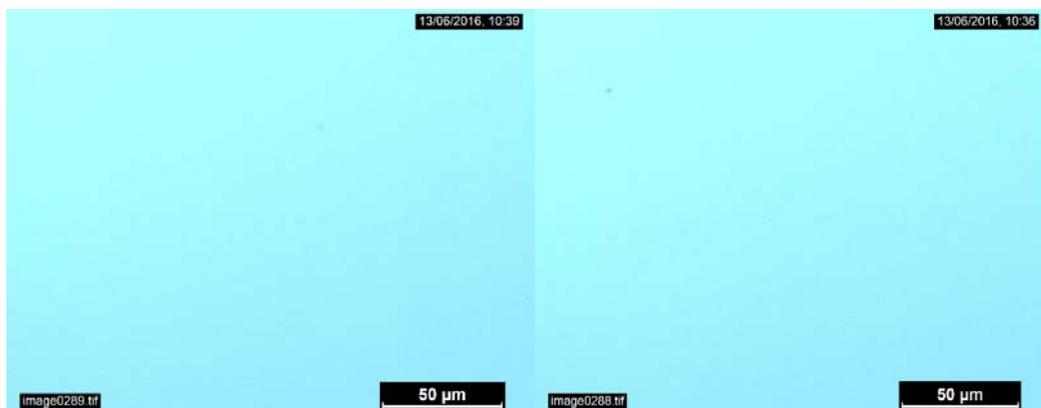
Généralement, pour les verres à faible émissivité, l'incertitude de mesure de l'émissivité relative doit être inférieure à 0,02 (selon les normes appliquées par l'entreprise), la résistivité superficielle mesurée est supérieure à 50 Ohm (limite supérieure de notre équipement de mesure). Dans la littérature, l'émissivité du verre avec une couche de  $\text{TiO}_2$  est voisine de 0.84.

**Donc :**

Comme la résistivité de notre verre est très importante, l'émissivité le sera aussi (voir la formule  $\epsilon_n$ ). De ce fait, nous ne relevons aucun intérêt à cette propriété.

### **IV.2.2 Test de résistance mécanique**

Après le test, l'état de surface est resté tel qu'il était avant le test. D'après l'historique du contrôle de qualité, il n'y a aucun problème de résistance mécanique avec les couches de  $\text{TiO}_2$ , c'est une couche qui est caractérisée par sa forte résistance mécanique. Dans d'autres domaines, on applique cette couche pour renforcer la dureté superficielle des outils (ciseaux, forets, ...). Donc on peut dire que l'endommagement de ce genre de couches est souvent relatif à la présence de particules solides entre la brosse et la surface de l'échantillon.



**Figure IV.12 :** Images sur le microscope avant et après le test.

### **IV.2.3 Test d'essuyage :**

#### IV.2.3.1 Teste d'essuyage « chiffon sec » :

Absence de rayures visibles, d'après le tableau ci-dessous, notre échantillon est de classe

Tableau IV.7 : Classement des verres après le test d'abrasion.

Classe	Critères d'évaluation
1	Pas abrasion, pas rayures visibles
2	Pas abrasion, très peu rayures courtes 3 maximum
3	Pas abrasion, quelques rayures courtes, rayures continues moins de 3
4	Pas abrasion, rayures continues sporadiques
5	Pas abrasion, quelques rayures continues
6	Abrasion toute minimale ou beaucoup de rayures continues
7	Peu d'abrasion
8	Abrasion moyenne
9	grande abrasion
	Valeur acceptée $\leq 4$ Limite d'intervention : $> 6$ Rebut : $\geq 8$

#### IV.2.3.2 Test d'essuyage « Chiffon mouillé » :

Dans le cas des produits conformes, après les 30 passes, la couche reste telle quelle était avant le test. Dans notre cas, nous avons eu une couche très stable, elle a bien résisté à ce test.

#### IV.2.4 : Test d'ébullition :

Protocole de la détermination de ternissure d'un échantillon après l'ébullition

- ✓ Les dimensions de l'échantillon 60mm/100mm
- ✓ La longueur d'onde représentative du spectre du visible est 550nm

Tableau IV.8 : Les résultats avant le test d'ébullition.

	Mesurages			Moyenne
	1	2	3	
Transmission de l'échant. avec standard	67,16%	67,21%	67,24%	67,20%
Transmission de l'échant. sans standard	0,558%	0,557%	0,5551%	0,55%
Transmission sans échant. sans stand.	0,738%	0,7361%	0,7388%	0,73%

### Echantillon après le test d'ébullition :

Tableaux .IV.9: Les résultats après le test d'ébullition.

	Mesurages			Moyenne
	1	2	3	
Transmission de l'échantillon au standard	67,614%	67,509%	67,601%	67,57%
Transmission de l'échantillon sans standard	0,568%	0,576%	0,577%	0,57%
Transmission sans échantillon sans stand	0,738%	0,7361%	0,7388%	0,73%

### Formule de calcul de la ternissure (S) :

Tableau IV.10 : Les résultats de calcul de la ternissure (S).

	Résultats		
	S avant	S après	S <sub>après</sub> -S <sub>avant</sub>
Ternissure de l'échantillon	0,060	0,081	0,02
Ternissure relative de l'échantillon	0,089	0,119	0,03
Classification de l'échantillon	1		

#### IV.2.4.1 Interprétation :

On sait que :

- ✓ si la ternissure [0.1 – 0.3], le produit conforme.
- ✓ Si la ternissure [0.3 – 0.6], le produit est conforme avec nécessité d'ajustement des paramètres de production.
- ✓ Si la ternissure > 0.6, le produit est non conforme.

Comme la taille des défauts dans notre cas est inférieure à **0,1µm**, donc l'échantillon est de classe 1.

#### IV.2.5 Test Ultraviolet :

Avant de soumettre l'échantillon au test de vieillissement (paramètres de références), les paramètres de ternissure de notre verre à couche étaient :

##### Réflexion film :

**Tableau IV.11** : Les indices de couleur côté film.

<b>L*</b>	<b>a*</b>	<b>b*</b>
63,97	-0,78	-11,91

##### Réflexion glace :

**Tableau IV.12**:Les indices de couleur côté glace.

<b>L*</b>	<b>a*</b>	<b>b*</b>
63,28	-1,69	-11,73

Après le test de vieillissement (test UV), on reprend à nouveau la mesure des indices de couleur, ce qui nous intéresse dans ce cas c'est le côté couche (film side) pour comparer la ternissure :

Par analyse spectrophotométrique, nous avons obtenu les résultats suivants :

**Tableau IV. 13** : Résultats Par analyse spectrophotométrique (test UV).

	<b>Echantillon</b>	<b>L*</b>	<b>a*</b>	<b>b*</b>	<b>dE</b>
mesure 1	04 mm	63,97	-0.78	-11,91	<b>0,68</b>
mesure 2		63,41	-0,68	-12,28	
différence écart en %		-0,56	0,1	-0,37	

Et :

$$dE = \sqrt{(\Delta a)^2 + (\Delta b)^2 + (\Delta l)^2}$$

$$\text{Et : } (\Delta a)^2 = (a_2 - a_1)^2$$

Si le **dE** < **2 %**, cela veut dire que changement de couleur de la couche est acceptable.

Si le **dE** > **2 %**, cela veut dire qu'il y'a changement de couleur de la couche, donc une dégradation de la couche

## Conclusion :

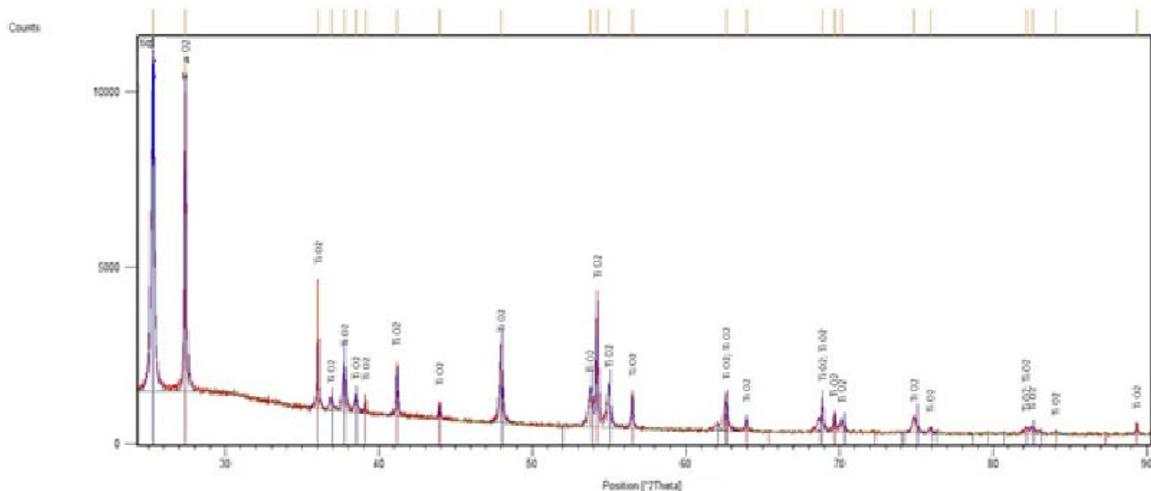
Pour notre échantillon, l'indice de changement de couleur  $dE = 0.86$ , ce qui signifie que la couche  $TiO_2$  est stable et que sa durée de vie est importante. Les rayons UV ne dégradent pas la couche  $TiO_2$ . Dans notre cas, on va s'intéresser aussi au facteur solaire  $g$  en considérant la couche sur la troisième position.

**Tableau IV.13 : calcul du facteur solaire.**

	Résultats		
	$g$ avant	$g$ après	$g \cdot \text{après} - g \text{ avant}$
Facteur solaire $g$ %	0,61030	0.63680	0,0265
$\Delta g\% = \frac{g_{\text{après}}}{g_{\text{avant}}} * 100$	2.65%		

Le facteur  $\Delta g = 2.65\%$ , il ne faut pas dépasser 4% donc moindre facture solaire moindre chaleur à l'intérieur et on peut confirmer l'uniformité de la couche

## IV.2.6 Diffraction rayon X (DRX) :



**Figure IV.13:** Spectres de diffraction des rayons X obtenus sur une couche mince de  $TiO_2$ .

A partir la fiche JCPDS 01-076-0318 et 01-078-2486), Le diagramme de diffraction X correspondant à la structure caractéristique de l'oxyde de titane est la structure (Rutile) voir **annexe II**, Dans notre étude, le résultat a été obtenu directement.

### IV.2.6.1 Mesure de l'épaisseur :

A partir du logiciel X'Pert Reflectivity, on trouve  $e=30\text{nm}$

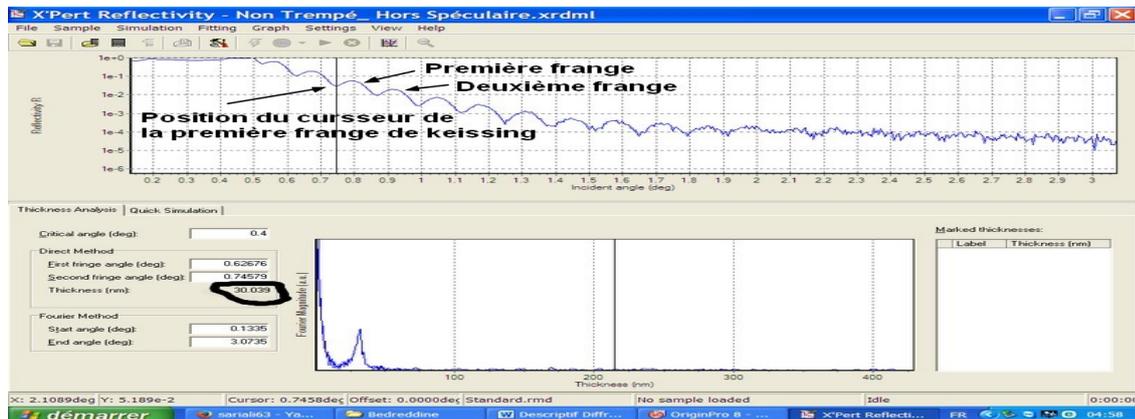
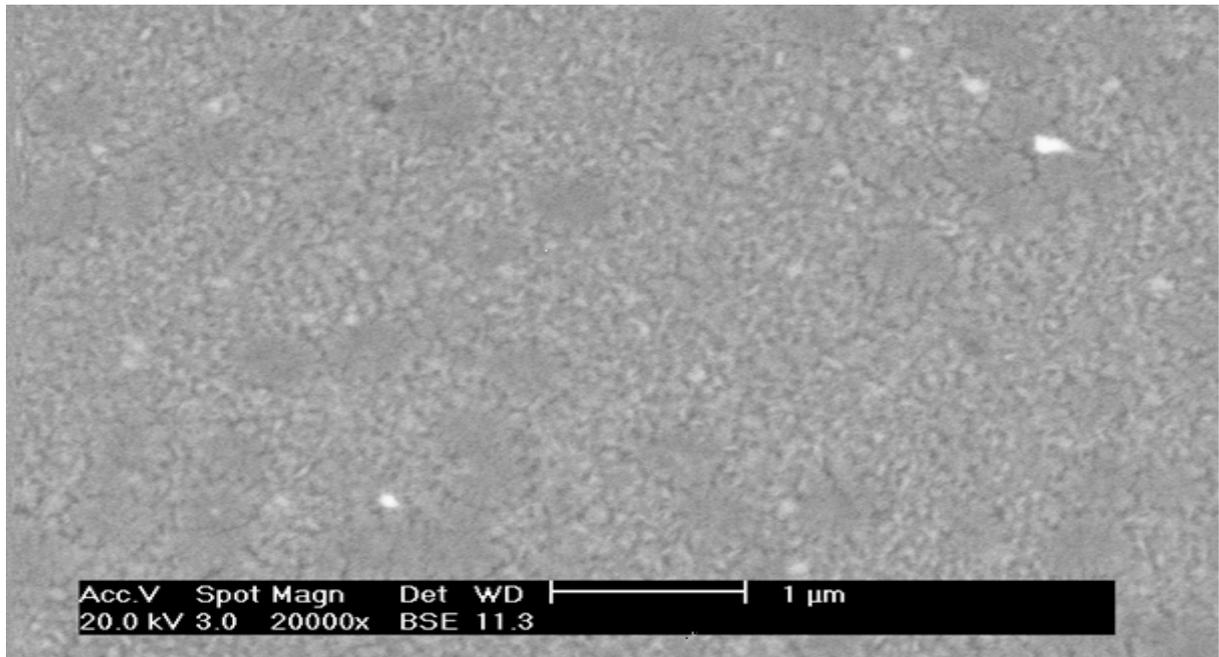
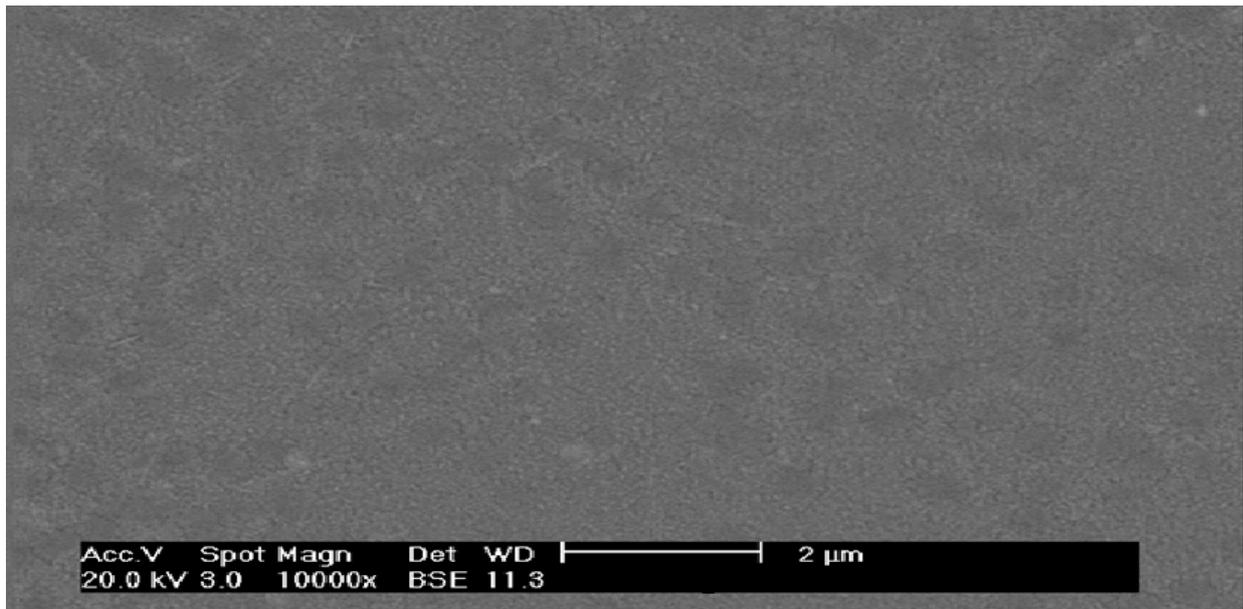


Figure IV.14: Panneau du logiciel X'Pert réflectivité montrant des données de la courbe expérimentale d'un dépôt monocouche de titane (épaisseur 30 nm).

### IV.2.7 Microscopie électronique à balayage :



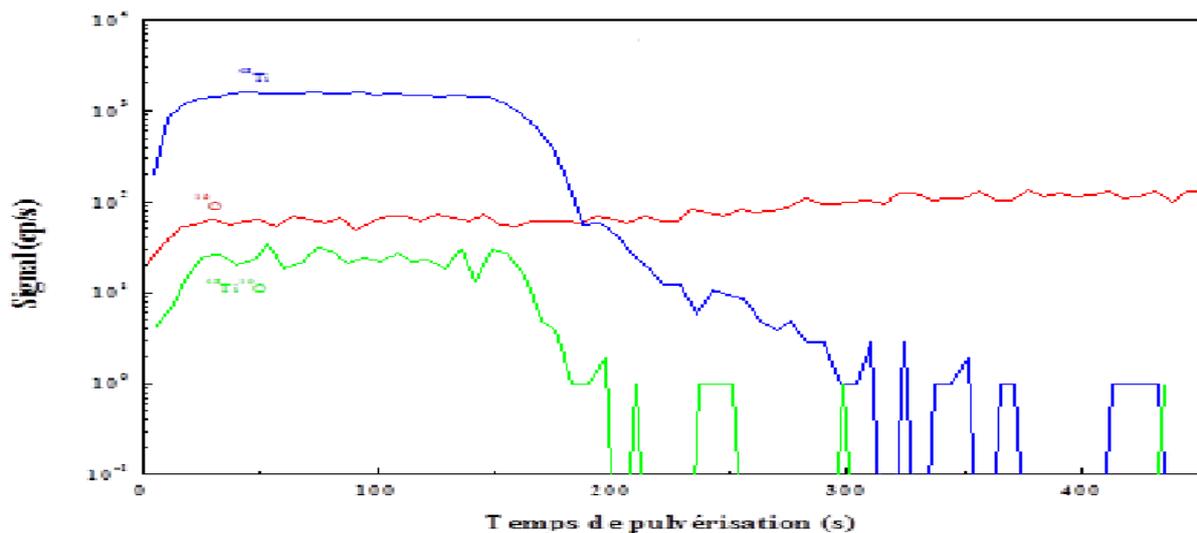


**Figure IV.15 :** Image MEB des couches TiO<sub>2</sub> montrant l'état de surface d'une couche de TiO<sub>2</sub>.

Comme nous savons que le mode de croissance des couches ainsi que les conditions de dépôt (température du substrat, nature du substrat, caractéristiques du gaz partiel, etc.) influent les orientations cristallographiques et les détails topographiques.

On peut dire que la couche obtenue est dense avec absence de défauts de croissance.

#### IV.2.8 Caractérisation par spectroscopie des ions secondaires SIMS :



**Figure IV. 16 :** Profil SIMS présentant la composition des éléments de la couche déposée sur le verre.

Nous remarquons dans cette figure la présence de :  $T_i, O_2, TiO_2, Ti = 10^3$  cp/s, par contre l'élément de l'oxygène est constant et égal approximativement à  $10^2$  cp/s, et aussi on note que le  $TiO_2$  est à l'échelle de traces, l'épaisseur totale de dépôt est égale à  $30\text{ nm} \approx 180s$  en pulvérisation.

## *Conclusion générale*

## Conclusion générale :

Par définition, les verres à couche sont des produits verriers élaborés à partir du verre float, ils sont revêtus d'une couche mince, le rôle de cette couche est de modifier plusieurs paramètres et laisser ce type de verre atteindre les avantages suivants :

- empêcher les rayons solaires de pénétrer et permettre aussi d'assurer une bonne isolation en hiver en empêchant les déperditions de chaleur.
- L'autre avantage du verre de contrôle solaire est sa transmission lumineuse, qui permet de laisser libre accès à la lumière naturelle, et donc de réduire notre consommation d'énergie liée à l'éclairage artificiel.

Dans la première partie, suite à l'étude bibliographique, nous avons trouvé que d'oxyde de titane peut être l'élément idéal pour l'élaboration de la couche.

Nous nous sommes d'abord intéressés à l'élaboration des couches minces à partir d'une technique respectant l'environnement et simple à mettre en œuvre. On a utilisé, parmi les méthodes d'élaboration à partir d'une vapeur physique, la pulvérisation cathodique magnétron. Avec l'élément de base (Ti).

Partant de cette définition, on a utilisé les différentes manières de caractérisation afin de déterminer leur transmission lumineuse

Les résultats présentés dans notre travail expérimental nous permettent de tirer les conclusions suivantes :

Notre étude de la résistivité de verre est très importante, l'émissivité l'est aussi. De ce fait nous ne relevons aucun intérêt à cette propriété.

Nous avons ensuite effectué la diffraction des rayons X (DRX) afin de déterminer l'épaisseur de la couche.

La microscopie électronique à balayage (MEB) nous a permis de montrer que la couche obtenue est dense avec absence de défauts de croissance.

Parmi les tests de qualité (test mécanique, d'essuyage « chiffon sec, Chiffon mouillé », test d'ébullition, test Ultraviolet)

On a commencé par une étude spectrophotométrique et à partir des résultats obtenus, on a remarqué qu'il y'a une efficacité importante du filtrage des rayonnements infrarouge et une large différence de cette gamme par rapport au verre clair.

Enfin et à partir de ces conclusions, on peut arriver à notre objectif qui est la diminution dans la transmission de lumière et la bonne isolation thermique qui permet à la fois de réduire vos consommations d'énergie de chauffage et/ou de climatisation et d'accroître votre confort. Mais

ce n'est pas tout ; l'isolation est également bénéfique pour l'environnement car, en réduisant les consommations, elle permet de préserver les ressources énergétiques et de limiter les émissions de gaz à effet de serre. Ainsi, l'isolation thermique est intéressante en termes de protection de l'environnement, de confort et d'économie financière.

# *Les annexes*

## **Annexe .I :**

### **I : Le spectrophotomètre**

#### **I.1 : Description de Spectrophotomètre utilisé :**

Le LAMBDA 1050 est parmi les spectrophotomètres les plus performants de nos temps, il est conçu pour atteindre un plus haut niveau de sensibilité, de résolution et de la vitesse dans le domaine du proche infrarouge (250 à 2500 nm), il simplifie l'analyse des échantillons difficiles tels que le verre à absorption élevée, les revêtements optiques ou filtres à couches minces. Il dispose de deux grands compartiments d'échantillonnage, y compris un banc optique à usage général, la sphère d'intégration et la technologie brevetée accessoire de réflexion Universel.



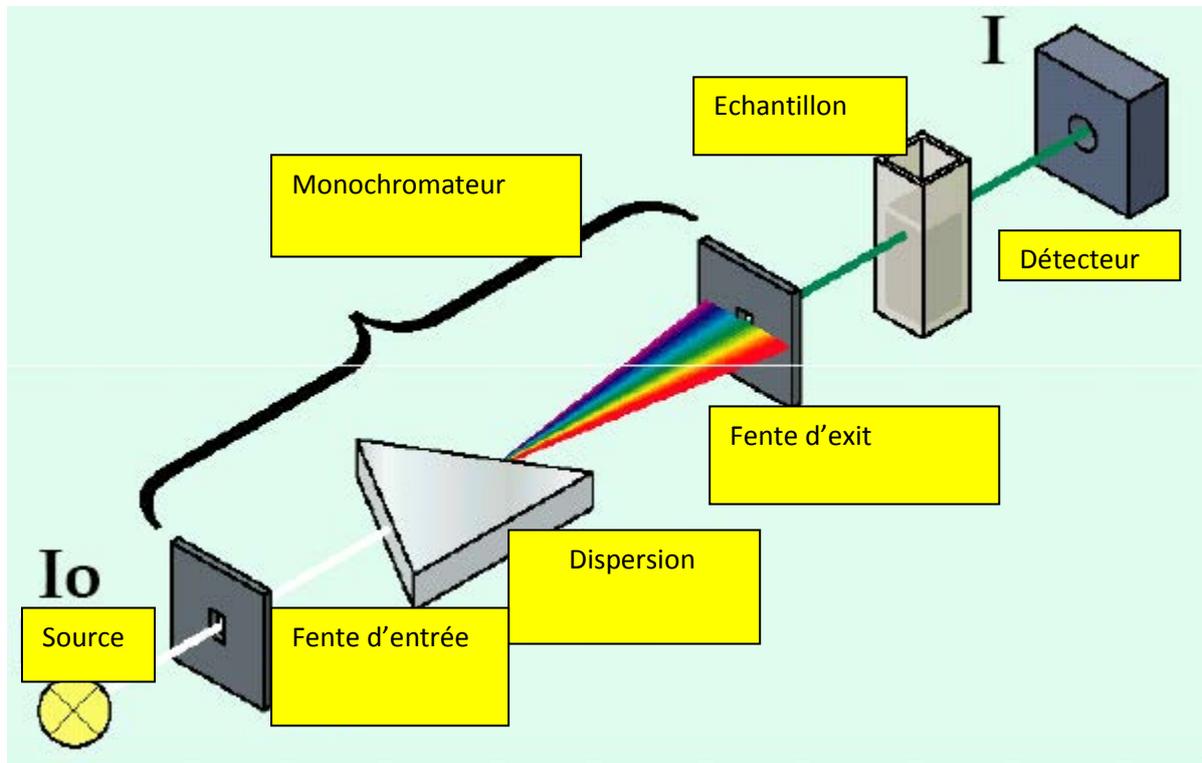
**Figure I. 1 :** Spectrophotomètre : lambda 1050

#### **I.2 : Equipement de Spectrophotomètre :**

1. Double faisceau, double monochromateur
2. Une lampe à décharge de deutérium utilisée dans le domaine de 190 à 400 nm avec un maximum d'émission à 652,1nm.
3. Une lampe à filament de tungstène pour la région allant de 350 à 800 nm.
4. Chopper
5. Atténuateurs sur faisceau échantillon et référence
6. Masque de faisceau.
7. la sphère d'intégration 150 mm

### .3 Détecteurs

#### I.3 : Le principe de fonctionnement



**Figure. I. 2 :** Principe de fonctionnement du spectrophotomètre.

- On mesure la différence d'intensité entre le faisceau échantillon et le faisceau référence.
- La ligne de base met à zéro la différence entre le faisceau échantillon et le faisceau référence.

Et on a :

- Lumière transmise =  $I$
- Lumière incidente =  $I_0$
- Transmittance =  $I/I_0$
- $T(\%) = \text{Transmittance} \times 100$
- Absorbance =  $\log(1/\text{Transmittance})$ .

Et on :  **$T+R+A=100$**  (%)

Avec :

T : transmission

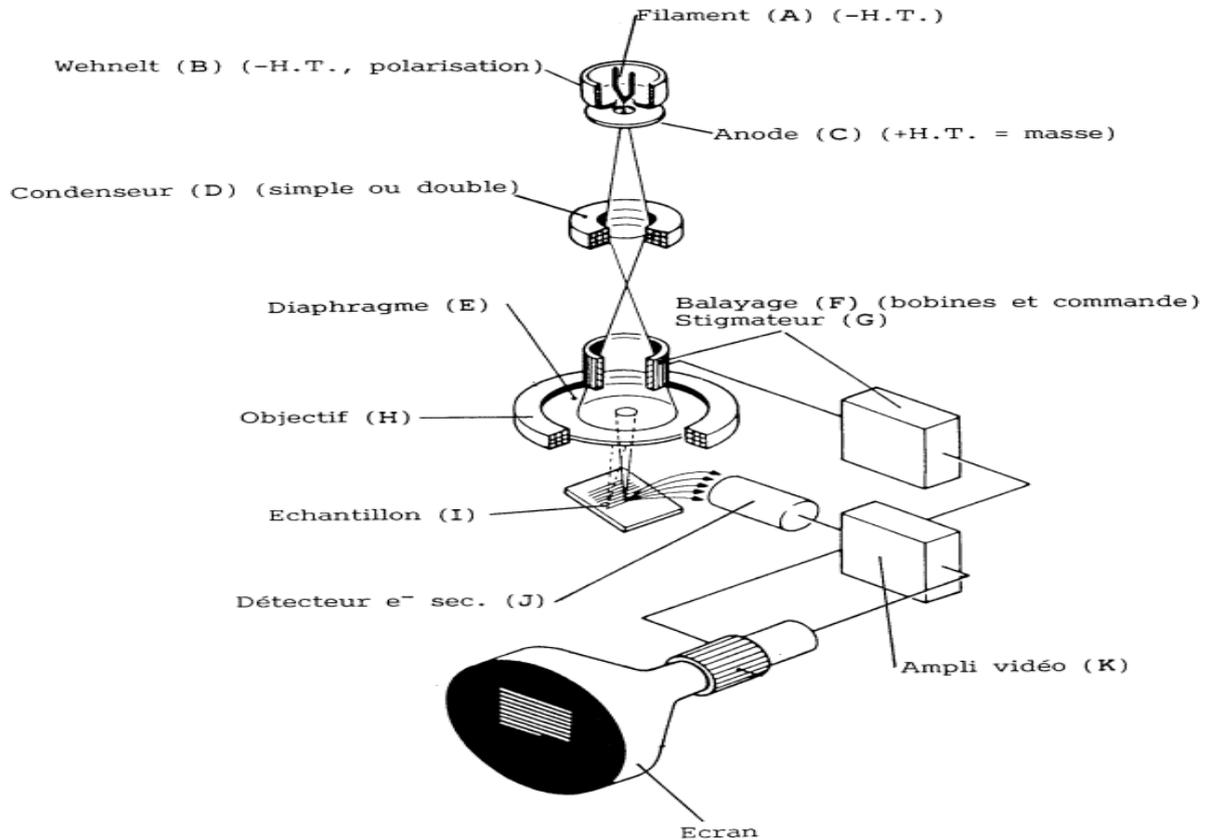
R : réflexion

A : absorbance

**Annexe II :**

## Caractérisation morphologique par le M.E.B.

La technique de caractérisation morphologique à l'aide de la microscopie électronique à balayage est utilisée dans beaucoup de laboratoires dans différents domaines de recherches car elle nous fournit des informations importantes et claires sur la morphologie des couches étudiées plus d'autres informations que nous pouvons tirer à l'aide de cette méthode. Le schéma suivant illustre le principe de fonctionnement du microscope électronique à balayage.



**Figure .II.3:** Schéma de principe du microscope électronique à balayage.

Le microscope électronique à balayage permet d'obtenir des images de surfaces pratiquement de tous les matériaux solides, à des échelles allant de celle de la loupe (x10) à celle du microscope électronique en transmission (x500.000 ou plus). Ces images frappent en premier par le rendu très parlant du relief et la grande profondeur de champ.



**Figure .II.4 :** équipement de (MEB)

**Annexe III :**

## Caractérisation cristallographique par utilisation de la D.RX

La diffraction des rayons X est une technique d'analyse idéale pour l'étude d'échantillons solides cristallisés. En métallurgie des poudres ou des monocristaux, on a coutume d'analyser la structure des matériaux par le biais de la diffraction des rayons X.

### Le spectromètre à Rayons X

Les rayons X, comme toutes les ondes électromagnétiques, provoquent un déplacement du nuage électronique par rapport au noyau dans les atomes; ces oscillations induites provoquent une réémission d'ondes électromagnétiques de même fréquence; ce phénomène est appelé diffusion Rayleigh. La longueur d'onde des rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances inter atomiques (quelques angströms), les interférences des rayons diffusés vont être alternativement constructives ou destructives. Selon la direction de l'espace, on va donc avoir un flux important de photons X, ou au contraire très faible; ces variations selon les directions forment le phénomène de diffraction X. Ce phénomène a été découvert par Max Von Laue (Prix Nobel en 1914), et longuement étudié par sir William Henry Bragg et son fils sir William Lawrence Bragg (prix Nobel commun en 1915)

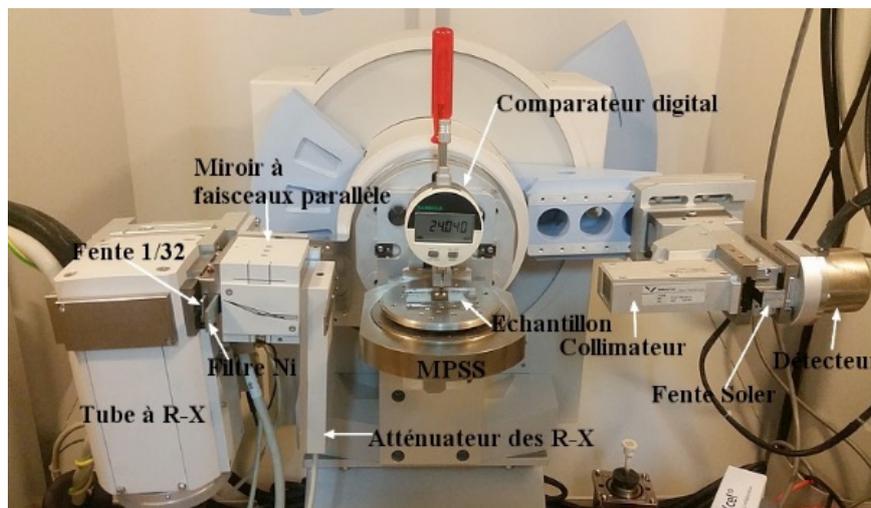
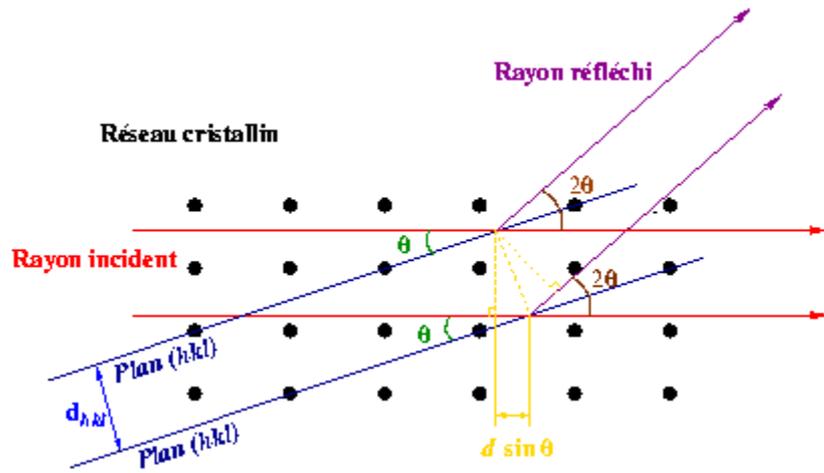


Figure.III.5 :équipement de DRX.



**Figure III.6:** Principe de la loi de Bragg.

Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées «pics de diffraction», peuvent être déterminées très simplement par la formule suivante, dite loi de Bragg :

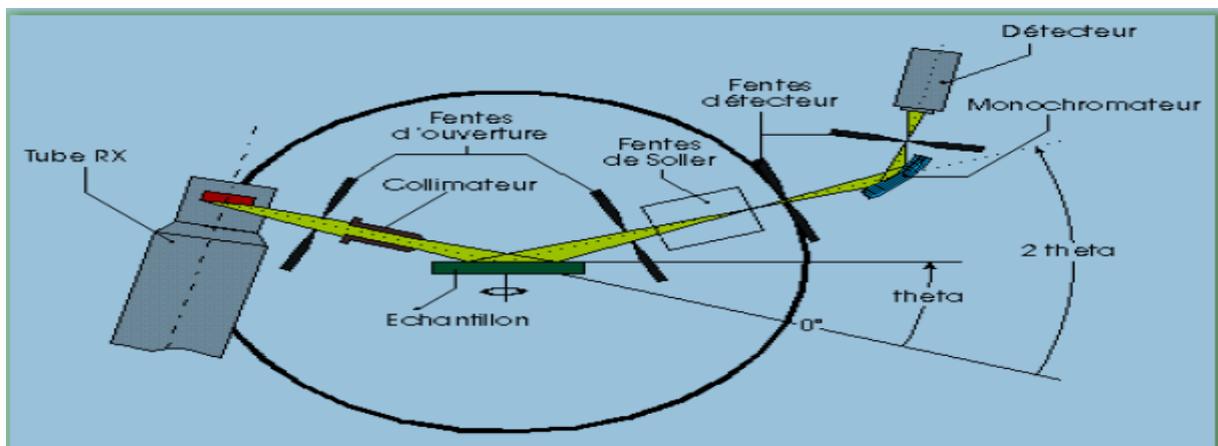
$$2d\sin(\theta) = n$$

Avec :

- ✓  $d$  : distance inter réticulaire, c'est-à-dire distance entre deux plans cristallographiques ;
- ✓  $\theta$  : demi angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur) ;
- ✓  $n$  : ordre de réflexion (nombre entier) ; longueur d'onde des rayons X.

Comme les plans cristallographiques peuvent être repérés par les indices de Miller (hkl), on peut indexer les pics de diffraction selon ces indices. L'intérêt de cette méthode est qu'elle permet de distinguer les différentes formes de cristallisation d'un même composé. En effet, cette méthode permet l'identification des phases présentes dans la couche et leurs orientations éventuelles par comparaison des distances inter-réticulaires et des intensités relatives avec celles des fichiers de références établis par le Joint Committee for Powder Diffraction File (JCPDF).

La **figure III.7** montre le schéma du montage de l'installation diffractométrique. Le pilotage de l'appareil est commandé par ordinateur.



**Figure III.7:** Schéma de principe du diffractomètre.

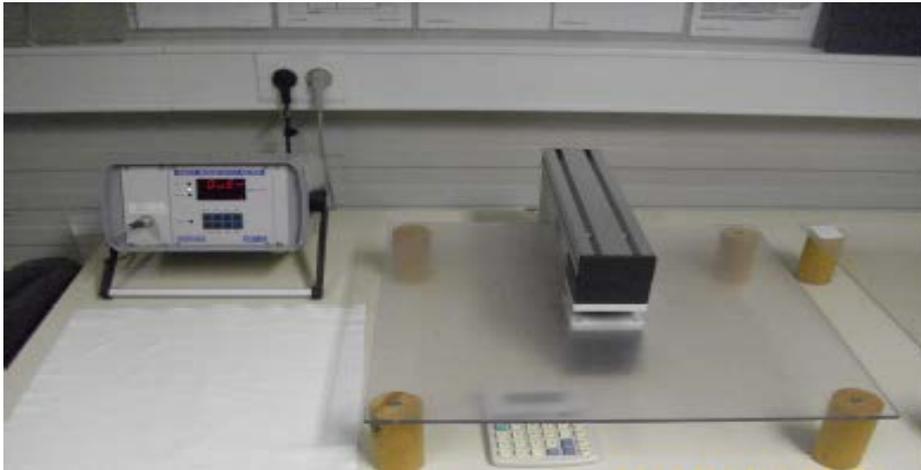
L'identification de ces composés et/ou phase est établie en comparant les valeurs des distances inter-réticulaires et des intensités correspondantes  $d_{hkl}$  et  $I_{hkl}$  fournies par la diffraction des rayons X à celles des références fournies par les fiches JCPDF. Cette technique permet aussi d'évaluer les paramètres de maille du réseau cristallin qui s'expriment dans le cas d'un réseau cubique, à partir des distances inter-réticulaire  $d_{hkl}$  par [67]:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

Ou :

- ✓ d : distance inter réticulaire;
- ✓ a : paramètre cristallin;
- ✓ (hkl) : indices de Miller.

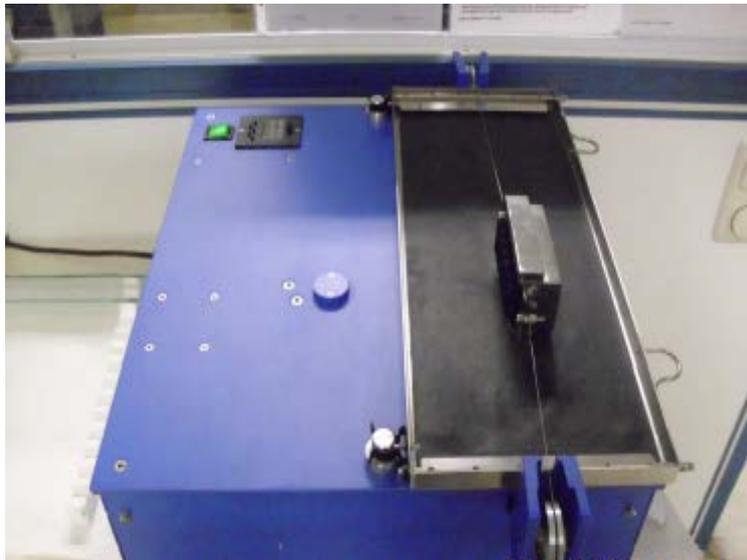
**Annexe IV :**



**Figure**

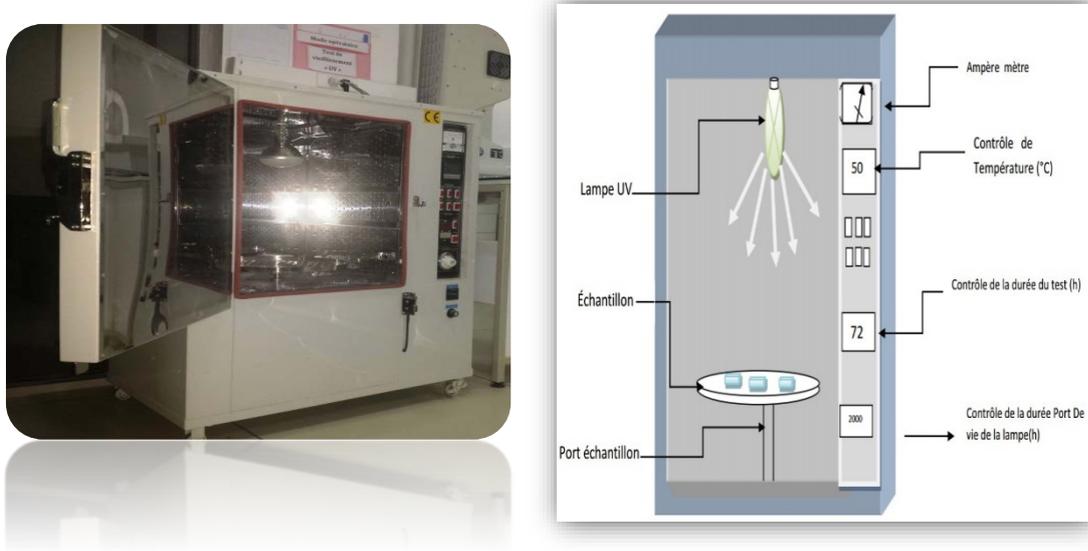
**IV.8:**dispositif de mesure de résistivité de type RSM- 12

**Annexe V :**



**Figure III.9:** Appareil de contrôle de la dureté et de l'abrasion : Erichsen

## Annexe VI.



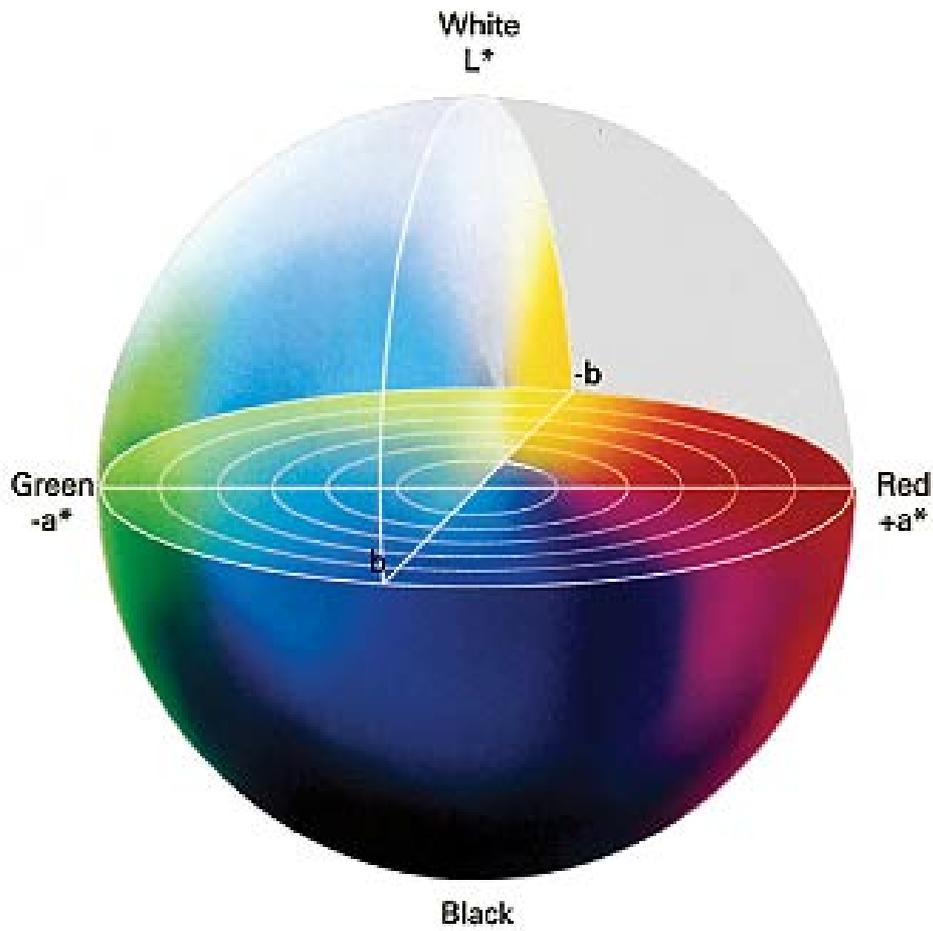
**Figure III.10:** chambre Climatique, enceinte de test Ultraviolet, test de vieillissement.

### Annexe. VII : System CIE LAB :

CIE  $L^*a^*b^*$ , souvent abrégé CIE LAB, est un [espace de couleur](#) pour la caractérisation des surfaces défini par la [Commission internationale de l'éclairage](#) (CIE) en 1976, en même temps que l'espace uniforme non-linéaire

Dans ce modèle, trois grandeurs caractérisent les couleurs, la *clarté*  $L^*$ , qui dérive de la [luminance](#) ( $Y$ ), et deux paramètres  $a^*$  et  $b^*$ , qui expriment l'écart de la couleur par rapport à celle d'une surface grise de même clarté, comme la [chrominance](#) de la [vidéo](#). La définition d'une surface grise, non colorée, *achromatique*, implique d'indiquer explicitement la composition de la lumière qui éclaire la surface colorée.

- La composante  $L^*$  est la clarté, qui va de 0 (noir) à 100 (blanc).
- La composante  $a^*$  représente une gamme de 600 niveaux sur un axe rouge (+299 valeur positive) → vert (-300 valeur négative) en passant par le gris (0).
- La composante  $b^*$  représente une gamme de 600 niveaux sur un axe jaune (+299 valeur positive) → bleu (-300 valeur négative) en passant par le gris (0).



**Figure.11** : Espace de couleur sur lequel est reporté les axes  $a^*$   $b^*$  et  $l^*$  et les températures de couleurs

# ***BIBLIOGRAPHIE***

- [1] S. Pons, thèse de thèse de doctorat d'état, Université Joseph Fourier, Grenoble I (2002).
- [2] D.B. WOLFE, J.C. LOVE, K.E. PAUL, M.L. CHABINYC and G.M WHITESIDES, Appl. Phys. Let., **12**, 80, (2002)
- [3] J.P. BEARINGER, C.A. ORME and J.L. GILBERT, surface science, **491**, pages 370- 387, (2001)
- [4] M GRATZEL, P. BONHOTE, Développement d'un nouveau type de cellules solaires basées sur des films semi-conducteurs nanocristallin, Institut de Chimie physique, Ecole polytechnique fédérale de Lausanne, (1995).
- [5] L. ZNAIDI et al. Synthèse d'aérogels nanométriques de TiO<sub>2</sub> et leur application photocatalytique, laboratoire d'ingénierie des matériaux et des hautes pressions, CNRS-UPR 1311, Université Paris XIII, (1998)
- [6] Rossnagel, P.a., and PVD for microelectronics: Sputter deposition applied to semiconductors Manufacturing. Thin films, ed. A. press 1999, San Diego.
- [7] L. HOLLAND, vacuum deposited thin films, Champmann ET Hall, London (1966)
- [8]. J.M.Frigerio, oxydes et composées métalliques, Laboratoire d'Optique des Solides - UMR CNRS 7601 Université Pierre et Marie Curie, Ecole de printemps 2004.
- [9] M. Frantz, M.Billard, « Elaboration par pulvérisation cathodique magnétron en Atmosphère réactive Ar-CH<sub>4</sub> et Ar-N<sub>2</sub> de dépôt à base de cuivre et d'alliage nickel-Chrome», Laboratoire de science et genie des surfaces, Nancy.
- [10] A. Darbida, A. Saker, A. Billard, J. Von Stebut, «Optimisations of the surface mechanical Strength of AISI 316 L PVD nitrogen –doped coating on AISI 316 L substrates», Surf. Coat. Technol, 60(1993), 434.
- [11] K.Oka, R.P.Howson, « the control of the plasma in a D.C. planar magnetron », proc. 6<sup>th</sup> Int. Conf. IPAT, Brighton, (1987), 158-163.
- [12] J.C.Rainwater, J.Chem.Phys., 77(1), 434, (1982).
- [13] L. Amalraj, C. Sanjeeviraja, M. Jayachandran, Journal of Crystal Growth 234 (2002) 683–689.
- [14] S. Audisio, M. Caillet, A. Galerie, H. Mazielle « Revêtement et traitements de surface »

Fonctionnalités, durabilité, procédés

- [15] S.H. Liu, Y. Du, H.H. Xu, C.Y. He, J. C. Schuster, J, « Alloys Compounds», in press (2006).
- [16] A. Darbida, A. Saker, A. Billard, J. Von Stebut, «Optimisations of the surface mechanical Strength of AISI 316 L PVD nitrogen –doped coating on AISI 316 L substrates», Surf. Coat. Technol, 60(1993), 434
- [17]. A. Fujishima, K. Honda, Nature, 238 (1972) 37.
- [18]B.Chapman, Glow discharges, Ed.A.Wiley intersciences, (1980), p181.
- [19]. Mills, S. Leunte. Journal of photochemistry and photobiology, 108 (1997)1
- [20]G.Blaise, «Interaction plasmas froids matériaux», Journées d'études, Oléron 87 Editeur Scientifique GRECO 57 du CNRS (SPi) (1987).
- [23]. Y.U. Ahn and al. Mater. Lett, 4578 (2003) 143.
- [24]. A. Fujishima, K. Honda, Nature, 238 (1972) 37.
- [25]. F. Bosc, thèse de doctcrat, Université Montpellier II (2004).
- [26]. A. Fujishima, K. Honda, Nature, 238 (1972) 37.
- [27]. R. mechiekh, thèse de doctcrat, Université Constantine (2007).
- [28]. Mills, S. Leunte. Journal of photochemistry and photobiology, 108 (1997)1
- [29]. C. Sarantopoulos, thèse de doctorat, Polytechnique De Toulouse (2007).
- [30]. J. F. B. Amy A. Gribb, Am. Mineral, 82 (1997) 717.
- [31]. J. M. McHale, A. Auroux, A. J. Perrotta, A. Navrotsky, Science 277 (1997) 788.
- [32]. C. Pighini, Thèse de Doctorat, « Synthèses de nanocristaux de TiO<sub>2</sub> anatase à distribution de taille contrôlée. Influence de la taille des cristallites sur le spectre Raman et étude des propriétés de surface». Université de Bourgogne, (2006).
- [33]. K. N. P. Kumar., Scr. Metall. Mater ; 32, 873(1995).
- [34] H. Selhofer., Vacuum Thin Film 15 (August 1999).
- [35]. M. Hoffman, S. Martin, W. Choi, D. Bahnemann., Chem. Rev ; 95, 69 (1995).
- [36]. B. O'Regan, M. Grätzel., Nature; 353, 737(1991).
- [37]. M. A. Fox, M. T. Dulay., Chem. Rev; 93, 341(1993).
- [38]. A. Fujishima, K. Honda., Nature. 238 ; 37(1972).
- [39]. V. E. Henrich, G. Dressel haus, H. J. Zeiger., Phys. Rev. Lett; 36,1335(1979).
- [40]. R. Kajihara, T. Yao., J.Sol-Gel. Sci, Technol; 17, 173(2000).

- [41]. Y. M. Meytal, M. Sheintuch., *Ind. Eng. Chem. Res*; 37, 309-326 (1998).
- [42]. P. Suppan, "Chemistry and light, Royal Society of Chemistry"., Cambridge, 5,(1994 ).
- [43]. K.Okamoto, A.Yamamoto, H. Tanaka, A. Itoya., *Bull. Chem. Soc. Jpn* ; 58, 2015(1985).
- [46]. M. D. Blacke, C. P. Maness., Huang Z., A.W. Jacoby., *Separation and Purification Methods*; 28 (1), 1-50(1999).
- [45] H. J. Hovel., *J. Electrochem. Soc* ; 125, 983(1978).
- [46]. Mills, S. Lehunte. *Journal of photochemistry and photobiology*, 108 (1997) 1.
- [47]. M. Bahtat, J. Mugnier and C. Bovier, *Mater. Chem. Phys*, 32 (1992) 203.
- [48]. P. P. Hermann and D. Wildmann, *IEEE J. Quant. Electron*, 19 (1983) 1735.
- [49]. M.Anpo, P. Tundo, P.Anastas, Eds.; *In Green Chemistry*; Oxford University Press, 2000.
- [50]. L.Zang, W. Macyk, C. Lange, W. F. Maier, C.Antonius, D. Meissner, H.kisch, *Chem. Eur. J.* 6 (2000) 379.
- [51]. A. Danion , thèse de Doctorat, L'ecole centrale de Lyon (2004).
- [52]. O'.Regan, B. Gratzel, *M. Nature.* 353 (1991) 737.
- [53]. J. Szczyrbowski, G. Bräuer, M. Ruske, J. Bartella, J. Schroeder and A. Zmelty, Some properties of TiO<sub>2</sub> layers prepared by medium frequency reactive sputtering, *Surface and coatings technology*, 112 (1999) 261-266.
- [54]. J. Szczyrbowski, G. Bräuer, M. Ruske, H. Schilling and A. Zmelty, New low emmissivity coating on TwinMag sputtered TiO<sub>2</sub> and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> layers, *Thin solid films*, 351 (1999) 254-259.
- [55]. M.A. Aegelter, M. Menning, P. Muller, H. Schmidi, Revêtements fonctionnels déposés sur les verres par des techniques Sol-Gel, functional coating obtained on glass by Sol-Gel process, *Revue du Verre*, 6, (2000).
- [56]. J. LIVAGE, *L'actualité chimique*, 10 (1997) 4.
- [57] J. D. Casey and J. S. Haggerty, "Laser-induced vapour-phase synthesis of titanium dioxide," *Journal of Materials Science*, vol. 22, no. 12, pp. 4307-4312, Dec. 1987.
- [58] R. Levinson, P. Berdahl, and H. Akbari, "Solar spectral optical properties of pigments. Part I: model for deriving scattering and absorption coefficients from transmittance and Reflectance measurements," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 89, no. 4, pp. 319-349, Dec. 2005.
- [59] Y. Wang, Y. Qin, G. Li, Z. Cui, and Z. Zhang, "One-step synthesis and optical

- Properties of blue titanium suboxide nanoparticles,” *Journal of Crystal Growth*, vol. 282, no. 3-4, pp. 402-406, Sep. 2005.
- [60] M. Takeuchi, H. Yamashita, M. Matsuoka, M. Anpo, T. Hirao, and N. Itoh, “Photocatalytic decomposition of NO under visible light irradiation on the Cr-ionimplanted TiO<sub>2</sub> thin film photocatalyst,” *Catalysis Letters*, vol. 67, pp. 135-137, 2000.
- [61] Y. Wang, “Photoelectrochemical properties of metal-ion-doped TiO<sub>2</sub> nanocrystalline electrodes,” *Thin Solid Films*, vol. 349, no. 1-2, pp. 120-125, Jul. 1999.
- [62] Y. Bessekhoud, “Effect of alkaline-doped TiO<sub>2</sub> on photocatalytic efficiency,” *Journal Of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 167, no. 1, pp. 49-57, Sep. 2004.
- [63] F. B. Li, X. Z. Li, and M. F. Hou, “Photocatalytic degradation of 2-mercaptobenzothiazole in aqueous La<sup>3+</sup> TiO<sub>2</sub> suspension for odor control,” *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 48, no. 3, pp. 185-194, Mar. 2004.
- [64] T. Umabayashi, “Analysis of electronic structures of 3d transition metal-doped TiO<sub>2</sub> Based on band calculations,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 63, no. 10, pp. 1909-1920, Oct. 2002.
- [65] Y. Wang and D. Doren, “Electronic structures of V-doped anatase TiO,” *Solid State Communications*, vol. 136, no. 3, pp. 142-146, Oct. 2005.
- [66] C. Di Valentin et al., “N-doped TiO<sub>2</sub>: Theory and experiment,” *Chemical Physics*, vol. 339, no. 1-3, pp. 44-56, Oct. 2007.
- [67] M. J. BUERGER, John Wiley & Sons, X-ray crystallography, INC. P 23.

