

# Propriétés Optique de TiO<sub>2</sub> et Application de la Méthode de Swanepoel pour la Détermination de l'Épaisseur Optique et de l'Indice de Réfraction

K. Bedoud<sup>1, 2</sup>, R. Graine<sup>1</sup>, H. Merabet<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Research Center in Industrial Technologies CRTI, P.O. Box 64, Cheraga, 16014, Algiers, Algeria.

<sup>2</sup>Automatic Laboratory and Signals, Badji Mokhtar University, Annaba, Algeria

E-mail : k.bedoud@crti.dz

**Résumé -** Dans ce travail, des nano-films de dioxyde de titane « TiO<sub>2</sub> » ont été déposés par pulvérisation cathodique en utilisant une cible en céramique de Ti pur de 3" de diamètre et 0,250" d'épaisseur avec une pureté de 99,99% sur des substrats en verre à des épaisseurs (e) différents. Nous visons par ce travail d'étudier l'effet de l'épaisseur sur les propriétés optiques de TiO<sub>2</sub> nano films. Pour cela, nous avons utilisé la spectroscopie de transmittance optique UV-Visible pour la caractérisation optique. La variation du gap optique des films est inversement proportionnelle à la variation de l'épaisseur de 3,6 eV à 3,8 eV, respectivement. Pour la détermination de l'indice de réfraction et l'épaisseur du film nous avons utilisé la méthode proposée par Swanepoel, qui s'articule sur l'utilisation des franges d'interférence. On observe que, l'indice de réfraction n augmente avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche déposée.

**Mots clés :** Couches minces, pulvérisation, semi-conducteur, TiO<sub>2</sub>, nano-films, UV-Vis, épaisseur, indice de réfraction, Swanepoel.

## I. INTRODUCTION

Le dioxyde de titane est un composé semi-conducteur hautement transparent dans la plage spectrale visible et infrarouge et absorbant dans la région UV. Il a donc un indice de réfraction élevé n, une large bande interdite optique et caractérisé par différentes formes cristallographiques : anatase, rutile et brockite. En conséquence, la phase anatase sous forme de couches mince est la plus étudiée pour ses propriétés catalytiques et son utilisation en optoélectronique. En pratique, les couches minces de TiO<sub>2</sub> sont largement exploitées pour la réalisation des composants et dispositifs, tel que, les capteurs de gaz, les cellules solaires, purification de l'eau et décomposition de divers polluants organiques [1, 2]. Plusieurs techniques sont utilisées pour la préparation des couches de TiO<sub>2</sub>, comme le sol-gel, la pulvérisation cathodique, le spray pyrolyse, le dépôt chimique en phase vapeur [3-6]. L'indice de réfraction est l'une des propriétés fondamentales des matériaux comme il est étroitement lié à la polarisabilité électronique des ions, du champ local à l'intérieur du matériau ainsi qu'à la transmittance [7, 8]. La nanotechnologie est une techniques pour le traitement de la matière et visent à obtenir des matériaux aux fonctionnalités nouvelles et aux caractéristiques améliorées. Dans ce travail, les couches minces de TiO<sub>2</sub> ont été

élaborées par la technique de pulvérisation cathodique. Pour la détermination de l'indice de réfraction et l'épaisseur du film nous avons utilisé la méthode proposée par Swanepoel, qui s'articule sur l'utilisation des franges d'interférence de la transmittance des nano-films élaborés. Les résultats préliminaires concernant l'influence de l'épaisseur sur les propriétés optique des nano-films élaborés sur des substrats de verre sont présentés et discutés.

## II. RESULTATS ET DISCUSSIONS

Les nano-films du dioxyde de titane présenté dans cet article ont été déposés sur des substrats en verre par pulvérisation cathodique (13,56 MHz) avec une pression maximale de 10-6 Torr et une puissance maximale de 600 W. l'argon pure (99,99%) a été utilisé comme gaz de pulvérisation. Nous avons utilisé une cible Ti en céramique pure (99,99%) de diamètre 3" et d'épaisseur 0,250". Afin d'éliminer les impuretés dans le vide, la chambre de pulvérisation a été pré-pulvérisée à une pression d'environ 6,10-6 Torr. Et, pour éliminer les contaminations de surface, la cible a été nettoyée. Les substrats ont été versés dans HF puis nettoyés avec l'eau distillée et l'acétone pendant 5mn. Elles sont Lavées dans le méthanol à température ambiante. Et enfin, on fait un séchage à l'aide d'un séchoir. La puissance de pulvérisation cathodique est fixée à 210 W, puis nous avons introduit de l'argon (50sccm) et de l'oxygène (10sccm) à des débits constants. En effet, l'épaisseur de chaque échantillon a été varié en fonction du temps de dépôt comme suit : 1h30mn, 2h et 5h pour E1, E2 et E3, respectivement. Les spectres de transmittance optique ont été mesurés en utilisant un spectrophotomètre Jasco V-760 couvrant la gamme UV-visible avec une vitesse de balayage de 400 nm/min correspondant à la gamme de longueurs d'onde : 190-900 nm à la température ambiante. La figure 1 montre les spectres de transmittance des nano films de TiO<sub>2</sub> en fonction de la longueur d'onde pour des épaisseurs différents et à température ambiante dans la plage spectrale de 300 nm à 600 nm. Les spectres de transmittance présentent une transmittance élevée qui peut atteindre 90% dans le visible. Bien que l'allure générale des spectres soit identique, la région de forte transparence est située entre 360 et 600 nm. Ce qui attribue aux couches minces de TiO<sub>2</sub> le

caractère de transparence dans le violet et le visible. Toutefois, La région de forte absorption correspond à l'absorption fondamentale ( $\lambda < 360\text{nm}$ ) dans les films de  $\text{TiO}_2$  est due à la transition électronique inter-bande.

Le phénomène de franges d'interférence est observé pour les longueurs d'onde au-delà du bord d'absorption, dues à la réflexion multiple du rayonnement entre la surface inférieure en contact avec le substrat et la surface libre de la couche. Un tel comportement des spectres de transmittance est une preuve de l'uniformité de l'épaisseur et de l'homogénéité des films de  $\text{TiO}_2$  élaborés, et que les surfaces sont lisses [7-10].

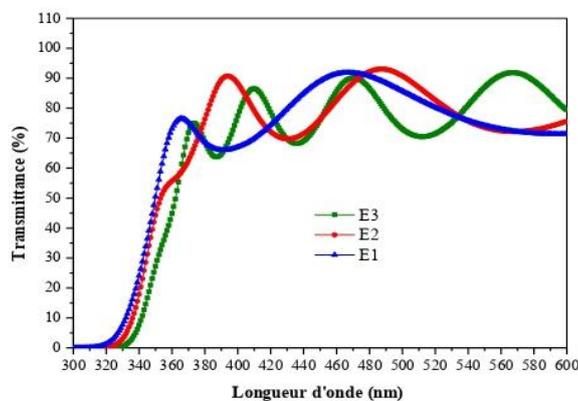


Fig. 1 Spectres de transmittance de  $\text{TiO}_2$  nano films déposés à des épaisseurs différents

A partir des spectres de transmittance (T), il est possible de calculer la valeur de gap optique de semi-conducteurs à partir de la formule de Tauc ( $E_g$  (eV)) définie par l'équation suivante [11]:

$$(ahv)^2 = A(hv - E_g) \quad (1)$$

Avec  $\alpha$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) est le coefficient d'absorption déterminée par la formule suivante :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left( \frac{1}{T} \right) \quad (2)$$

L'énergie des photons incidents ( $h\nu$ ) peut être calculée comme suit :

$$h\nu = \frac{1240}{\lambda} \quad (3)$$

Nous avons remarqué qu'avec l'augmentation de l'épaisseur le nombre des franges d'interférence augmente. Suite à cette forme des spectres de transmission, nous pouvons calculer l'épaisseur optique et l'indice de réfraction par l'utilisation de la méthode de Swanepoel [12, 13]. Cette méthode consiste à dessiner une enveloppe entourant la courbe de transmission et reliant les maximums ( $T_M$ ) et les minimums

( $t_m$ ) en tant que fonction continue de la longueur d'onde (voir Fig. 2).

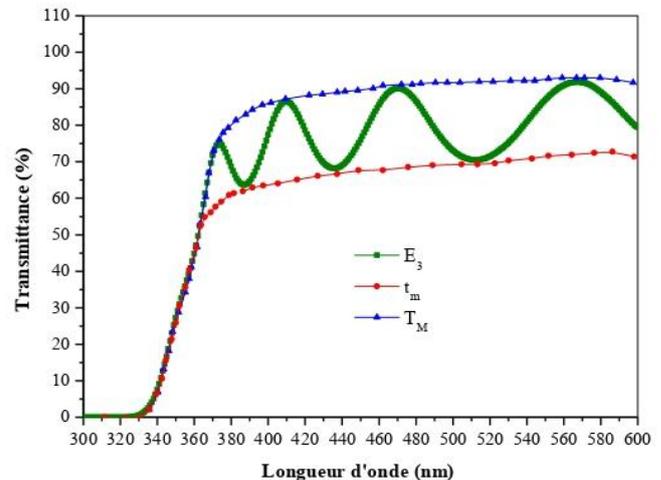


Fig. 2 Courbes de transmittance  $T_M$  et  $t_m$  en fonction de la longueur d'onde

La transmittance sans interférence ( $T_\alpha$ ) peut être calculée en utilisant la formule [8, 13] :

$$T_\alpha = \sqrt{T_M t_m} \quad (4)$$

L'épaisseur des nanostructures est déterminée à partir de l'équation suivante [14] :

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)} \quad (5)$$

Avec  $n_1$  et  $n_2$  présentent, respectivement, les indices de réfraction des films pour les longueurs d'onde  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  adjacente. Les indices de réfraction dans la région spectrale des zones d'absorption transparente, faible et moyenne peuvent être calculés comme suit [12] :

$$n = \left[ N + (N^2 - n_v^2)^{\frac{1}{2}} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

De plus, le coefficient de Swanepoel (N) dans la région spectrale transparente peut être calculé par l'expression suivante :

$$N = \frac{2n_v}{t_m} + \frac{n_v^2 + 1}{2} \quad (7)$$

Et par la formule (8) pour les régions d'absorption faible et moyenne.

$$N = \frac{2n_v(T_M - t_m)}{T_M t_m} + \frac{n_v^2 + 1}{2} \quad (8)$$

Où  $n_v$  est l'indice de réfraction du verre (1,5172).

Table 2 : Paramètres optiques des trois (03) échantillons de TiO<sub>2</sub> nano-films

	$\lambda_1(\text{nm})$	$T_{M1}(\%)$	$t_{m1}(\%)$	$n_1(-)$	$n_2(-)$	$\lambda_2(\text{nm})$	$T_{M2}(\%)$	$t_{m2}(\%)$	$e_{\text{meth}}(\text{nm})$
<b>E3</b>	469.79	90.368	65.699	1.531	1.532	409.63	86.96	64.61	1042.1435
<b>E2</b>	486.35	93.808	73.982	1.527	1.530	393.59	91.764	68.45	668.825
<b>E1</b>	465.772	91.199	75.528	1.525	1.526	366.21	77.356	64.59	579.989

Le tableau 2 récapitule les paramètres optiques des trois échantillons des nano-films déposés.

De la figure 3-a et 3-b, il ressort clairement que le gap optique diminue avec l'augmentation de l'épaisseur. En effet, le gap optique se réduit suivant l'effet Roth. Cette diminution est due à la diminution de la taille des cristallites [10, 15].

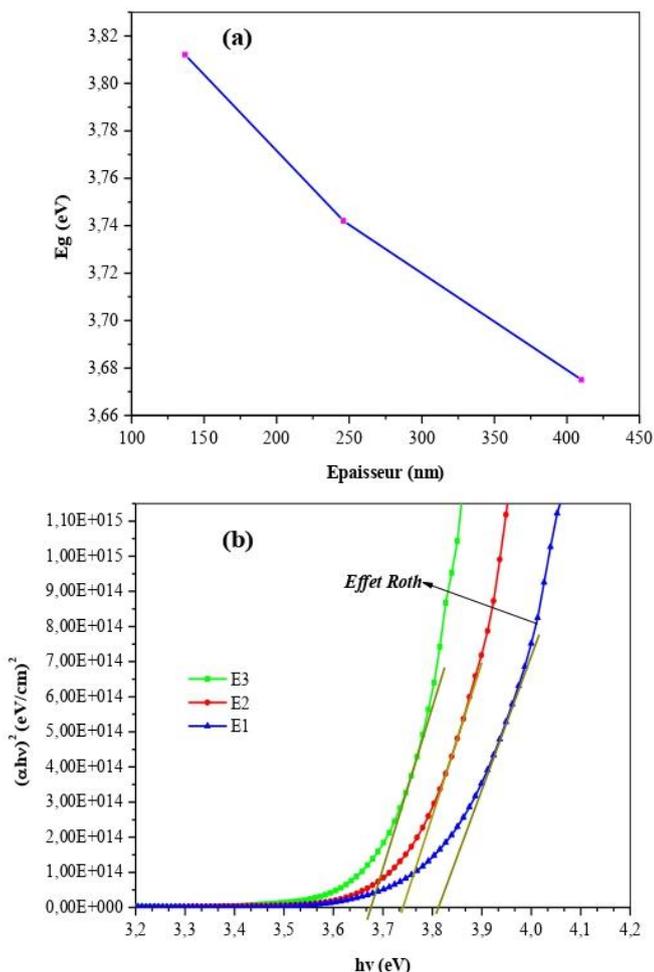


Fig. 3 a) Evaluation du gap optique en fonction de l'épaisseur, b) Shift du gap optique des couches minces de TiO<sub>2</sub> pour différentes épaisseur

Connaissant la valeur du gap optique, il est possible de calculer l'indice de réfraction de chaque échantillon en utilisant la formule suivante : [10, 15].

$$\frac{n^2-1}{n^2+1} = 1 - \sqrt{\frac{E_g}{20}} \quad (9)$$

L'augmentation de l'épaisseur des couches de TiO<sub>2</sub> ont entraîné une réduction de la transmission qui conduit à une augmentation de l'indice de réfraction.

Tableau. 3. Paramètres optiques des trois (03) échantillons de TiO<sub>2</sub> nano-films

	$E_g(\text{eV})$	$n(-)$	$e_{\text{meth}}(\text{nm})$
<b>E3</b>	3,675	1.914	1042.1435
<b>E2</b>	3,742	1.903	668.825
<b>E1</b>	3,812	1.892	579.989

Le coefficient d'absorption peut être calculé en fonction de la transmittance optique mesurée comme suit [8]:

$$\alpha = \frac{2.303}{d} \log\left(\frac{1}{T}\right) \quad (10)$$

### III. CONCLUSION

Dans ce travail, nous avons présenté les résultats préliminaires des couches de TiO<sub>2</sub> élaborées par la technique de pulvérisation cathodique. L'analyse par UV-Vis a confirmé que les couches minces de TiO<sub>2</sub> ont présenté une transmission élevée qui peut atteindre 90 % dans la région UV-Vis et une diminution du gap optique de 3.81 à 3.67 eV avec l'augmentation de l'épaisseur des films déposés. L'indice de réfractons des trois échantillons a été déterminé en utilisant deux méthodes différentes ; les résultats obtenus étaient très proches les uns des autres. Nous pouvons expliquer cette variation par la détérioration des cristallites par l'augmentation de l'épaisseur des films élaborés. Les résultats montrent une augmentation de l'indice de réfraction avec la diminution du gap optique. Il est à noter que suite des résultats obtenus, nous pouvons dire que le dioxyde de titane peut être utilisé pour l'élaboration des cellules photovoltaïque. En effet, quand les couches sont devenues épaisses, leur absorption augmente, ce qui signifie que l'indice de réfraction deviendra plus élevé.

## RÉFÉRENCES

- [1] M. Sarraf, E. Zalnezhad, A. Bushroa, A. Hamouda, S. Baradaran, B. Nasiri-Tabrizi, and A. Rafieerad, "Structural and mechanical characterization of Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanotube thin film on TiV alloy," *Applied Surface Science*, vol. 321, pp. 511-519, 2014.
- [2] D. Bae, S. Shayestehaminzadeh, E. B. Thorsteinsson, T. Pedersen, O. Hansen, B. Seger, P. C. Vesborg, S. Ólafsson, and I. Chorkendorff, "Protection of Si photocathode using TiO<sub>2</sub> deposited by high power impulse magnetron sputtering for H<sub>2</sub> evolution in alkaline media," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 144, pp. 758-765, 2016.
- [3] T. Hitosugi, A. Ueda, S. Nakao, N. Yamada, Y. Furubayashi, Y. Hirose, T. Shimada, and T. Hasegawa, "Fabrication of highly conductive Ti<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>O<sub>2</sub> polycrystalline films on glass substrates via crystallization of amorphous phase grown by pulsed laser deposition," *Applied physics letters*, vol. 90, p. 212106, 2007.
- [4] N. Oka, Y. Sanno, J. Jia, S.-i. Nakamura, and Y. Shigesato, "Transparent conductive Nb-doped TiO<sub>2</sub> films deposited by reactive dc sputtering using Ti-Nb alloy target, precisely controlled in the transition region using impedance feedback system," *Applied Surface Science*, vol. 301, pp. 551-556, 2014.
- [5] A. Manole, M. Dobromir, M. Girtan, R. Mallet, G. Rusu, and D. Luca, "Optical properties of Nb-doped TiO<sub>2</sub> thin films prepared by sol-gel method," *Ceramics International*, vol. 39, pp. 4771-4776, 2013.
- [6] M. N. Islam, T. Ghosh, K. Chopra, and H. Acharya, "XPS and X-ray diffraction studies of aluminum-doped zinc oxide transparent conducting films," *Thin Solid Films*, vol. 280, pp. 20-25, 1996.
- [7] K. Punitha, R. Sivakumar, C. Sanjeeviraja, V. Ganesan, Influence of post-deposition heat treatment on optical properties derived from UV-vis of cadmium telluride (CdTe) thin films deposited on amorphous substrate, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 344, pp. 89-100, 2015.
- [8] P.K.K. Kumarasinghe, Amila Dissanayak, B.M.K. Pemasiri, B.S. Dassanayake, 'Effect of post deposition heat treatment on microstructure parameters, optical constants and composition of thermally evaporated CdTe thin films', *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 58, pp. 51-60, 2017.
- [9] S. Chandramohan, R. Sathyamoorthy, P. Sudhagar, D. Kanjilal, D. Kabiraj, K. Asokan, Optical properties of swift ion beam irradiated CdTe thin films, *Thin Solid Films*, vol. 516, pp. 5508-5512, 2008.
- [10] I.Y. bouderbala, A. Herbadji, L. Mentar, A. Beniaiche and A. Azizi, Optical Properties of Cu<sub>2</sub>O Electrodeposited on FTO Substrates: Effects of Cl Concentration, *Journal of Electronic Materials*, vol. 47, N<sup>o</sup>. 3, 2018. <https://doi.org/10.1007/s11664-017-6001-z>.
- [11] F. Z. Tepehan, F. E. Ghodsi, N. Ozer, and G. G. Tepehan, "Optical properties of sol-gel dip-coated Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> films for electrochromic applications," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 59, pp. 265-275, 1999.
- [12] E.R. Shaabana, I.S. Yahia; c;\_ and E.G. El-Metwally, Validity of Swanepoel's Method for Calculating the Optical Constants of Thick Films, *Acta Physica Polonica A*, vol. 121, 2012.
- [13] R. Swanepoel, Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon, *J. Phys. E: Sci. Instrum*, vol. 16, pp. 1214-1222, 1983.
- [14] J.C. Manificier, J. Gasiot, J.P. Fillard, *J. Phys. E* 9,1002 (1976).
- [15] M. Benhaliliba, C.E. Benouis, M.S. Aida, F. Yakuphanoglu, and A.S. Juarez, *J. Sol Gel Sci. Technol.* 55, 335 2010.