



RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

# UNIVERSITÉ IBN-KHALDOUN - TIARET-

FACULTÉ DES SCIENCES DE LA MATIÈRE

ANNEXE SOUGUEUR

## MÉMOIRE DE FIN D'ÉTUDES

Pour l'obtention du diplôme de Master

Filière : PHYSIQUE

Spécialité : Physique Energétique & Energies Renouvelables

Par : Mlle KHEROUF HANANE

## THÈME

Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de titane  
(TiO<sub>2</sub>) dopés cuivre par voie sol-gel pour les applications en  
photovoltaïque

*Soutenu publiquement le 25/06/2018 devant le Jury composé de:*

|                          |         |                      |              |
|--------------------------|---------|----------------------|--------------|
| Mr Kharroubi .Bachir     | M. C .B | Université de Tiaret | Président    |
| Mr Yesref . Djamel       | M. A .A | Université de Tiaret | Examinateur  |
| Mr Mahi .Khaled          | M. A. A | Université de Tiaret | Examinateur  |
| Mr Kharroubi .Abdelmalek | M. C. B | Université de Tiaret | Encadreur    |
| Mr Ammari Abdelkader     | M. C. B | Université de Tiaret | Co-Encadreur |

**PROMOTION 2017 /2018**

## *Remerciements*

*Je remercie Dieu tout puissant qui m'a donné la force et la foi et de m'avoir permis d'arriver à ce stade-là.*

*Je tiens tout d'abord à remercier vivement Monsieur **A.Kharroubi** pour avoir dirigé l'ensemble de mon travail, pour son aide, ses conseils avisés, et la motivation qu'il a su m'insuffler tout au long de la réalisation de ce travail.*

*J'exprime ma reconnaissance aux membres du jury qui ont accepté de juger ce travail.*

*Je suis également reconnaissante à mes amis et mes collègues pour leur soutien moral et l'aide qu'ils m'ont accordé. Enfin, merci à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail*

# *Dédicace*

*Je dédie ce mémoire à :*

*Ma mère, qui a œuvré pour ma réussite, par son amour, son soutien, tous les sacrifices consentis et ses précieux conseils, pour toute son assistance et sa présence dans ma vie, qu'elle reçoit à travers ce travail aussi modeste soit-il, l'expression de mes sentiments et de mon éternelle gratitude.*

*Mon père, qui peut être fier et qu'il trouve ici le résultat au langues années de sacrifices et de privations pour m'aider à avance dans la vie.*

*Mes Frères Abed Rezek et Souhaib*

*Mes sœurs Ratiba, Dalila, Ahlem, Sbrina, Touha, et Nacira qui n'ont cessé d'être pour moi des exemples de persévérance, de courage et de générosité.*

*A mon petit chou AYham Iyad et la petite Arwa Hanin.*

*A mon cher ami Saïd qui a toujours été à mes cotés.*

*A toutes mes amies Aicha, Yamina, Zineb, Hamama, Fatima.*

*A toute la famille Belkhier, Kherouf a toutes les personnes qui m'ont toujours soutenu de près ou de loin.*

## *Table des matières*

|   |    |
|---|----|
| Remerciements .....   | 2  |
| Dédicace .....  | 3  |
| INTRODUCTION GENERALE.....  | 9  |
| CHAPITRE I :PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUE DE L'OXYDE TiO <sub>2</sub> .....                     | 12 |
| INTRODUCTION.....   | 13 |
| I.1. LES STRUCTURES CRISTALLOGRAPHIQUES DE TiO <sub>2</sub> .....                             | 13 |
| I.1.1. La structure anatase : .....   | 13 |
| I.1.2. La structure Brookite : .....  | 14 |
| I.1.3. La structure rutile :.....   | 14 |
| I.2. STABILITE THERMODYNAMIQUE DES PHASES CRISTALLINES : .....                                | 15 |
| I.2.1 Influence de la nature du substrat et de la température de dépôt .....                  | 16 |
| I.2.2. Influence de la taille des cristallites .....  | 17 |
| I.2.3. Le rôle du brookite.....   | 17 |
| I.3. CARACTERISTIQUES DE LOXYDE DE TITANE TiO <sub>2</sub> .....                              | 18 |
| I.3.1. Propriétés structurales de TiO <sub>2</sub> .....                                      | 18 |
| I.3.2. Propriétés thermodynamiques.....   | 19 |
| I.3.3. Propriétés optiques et électroniques.....  | 20 |
| I.3.4. Propriétés semi-conductrices du TiO <sub>2</sub> .....                                 | 21 |
| I.3. 5. Propriétés pigmentaires :.....  | 21 |
| I.4. LE DOPAGE DU DIOXYDE DE TITANE.....  | 22 |
| I.4.1. Dopage cationique avec métaux de transition .....                                      | 22 |
| I.4.2. Dopage anionique avec les non métaux.....  | 22 |
| I.5. LES APPLICATIONS DE TiO <sub>2</sub> .....   | 23 |
| I.5.1. Applications catalytiques .....  | 23 |
| I.5.2. Cellules solaires : .....  | 24 |
| I.5.3. L'optique :.....   | 24 |
| CHAPITRE II:ELABORATION DES FILMS MINCES DE TiO <sub>2</sub> PAR LE PROCEDE SOL-<br>GEL ..... | 28 |

|   |    |
|---|----|
| INTRODUCTION.....   | 29 |
| II.1. PRINCIPES PHYSICO-CHIMIQUES : .....                         | 30 |
| II.2. LA CHIMIE DU PROCEDE SOL-GEL .....                          | 30 |
| II.2.1. Le sol .....  | 30 |
| II.2.2. Le gel .....  | 30 |
| II.3. LES PRECURSEURS .....                                       | 31 |
| II.3.1. Solution à base d'un précurseur inorganique.....          | 32 |
| II.3.2. Solution à base d'un précurseur organique.....            | 32 |
| II.4. MECANISMES REACTIONNEL .....                                | 32 |
| II.4.1. L'hydrolyse.....  | 32 |
| II.4.2. La condensation .....                                     | 32 |
| II.5. LA TRANSITION SOL-GEL .....                                 | 33 |
| II.6. LES PARAMETRES INFLUANT SUR LA CINETIQUEDES REACTIONS ..... | 33 |
| II.7. INFLUENCE DU SECHAGE.....                                   | 34 |
| II.8. LES DIFFERENTES METHODES DE DEPOT DES COUCHES MINCES.....   | 35 |
| II.9. CHOIX DES SUBSTRATS .....                                   | 38 |
| II.10. TRAITEMENT THERMIQUE .....                                 | 39 |
| II.10.1. Le séchage .....   | 39 |
| II.10.2. Le recuit thermique.....                                 | 40 |
| II.11. LES APPLICATION DE LA TECHNIQUE.....                       | 40 |
| II.12. LES AVANTAGES DE LA METHODE SOL-GEL.....                   | 41 |
| CHAPITRE III:TECHNIQUES EXPERIMENTALES .....                      | 43 |
| INTRODUCTION.....   | 44 |
| III.1.PROCEDURES EXPERIMENTALES .....                             | 44 |
| III.1.1 Choix et préparation du substrat.....                     | 44 |
| III.2. SYNTHÈSE DES SOLUTIONS.....                                | 45 |
| III.2.2. Dépôt des films par la technique de trempage-tirage..... | 47 |

|   |    |
|---|----|
| III. 3. METHODES DE CARACTERISATION .....                                 | 48 |
| III.3.1. Diffractomètre de rayons X.....                                  | 48 |
| III.3.2. Spectroscopie UV-Visible.....                                    | 49 |
| III.3.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) .....   | 50 |
| III.3.4. Spectroscopie d'impédance complexe (SI).....                     | 51 |
| III.3.5. Mesures électriques I-V : .....                                  | 52 |
| CHAPITRE IV : .....   | 55 |
| RESULTATS ET DISCUSSIONS.....   | 55 |
| INTRODUCTION.....   | 56 |
| IV.1. ETUDE STRUCTURALE.....  | 56 |
| IV.1.1. Spectres de diffraction des rayons X.....                         | 56 |
| IV.1.1. Analyse par spectroscopie infrarouge FTIR .....                   | 58 |
| IV.2. ETUDE OPTIQUE .....   | 59 |
| IV.2.1 Analyse par spectroscopie de transmission UV-Visible .....         | 59 |
| IV.2.1.1. Effet du dopage .....   | 59 |
| IV.2.1.2 Détermination du gap optique des films de TiO <sub>2</sub> ..... | 60 |
| IV.2.1.3 Détermination de l'indice de réfraction et la porosité .....     | 62 |
| IV.3.PROPRIETES ELECTRIQUES .....   | 63 |
| IV.3.1 Spectroscopie d'impédance complexe.....                            | 63 |
| IV.3.2. Caractéristique courant –tension ( I-V).....                      | 65 |
| Annexe .....  | 71 |

|   |    |
|---|----|
| Figure 1.1 : La structure cristalline de l'anatase.....   | 14 |
| Figure 1.2: La structure cristalline de la brookite [9]......   | 14 |
| Figure 1.3 : La structure cristalline du Rutile [9]. .....  | 15 |
| Figure 1.4 : Evolution de l'enthalpie de l'anatase (trait gras), du rutile (trait fin) et de la brookite (pointillés) en fonction de la taille des nanocristaux. 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 [14]. ..... | 16 |
| Figure 1.5. Domaines de stabilité des phases de TiO <sub>2</sub> en fonction de la température .....  | 16 |
| Figure 1.6: Représentation schématique de la structure électronique de TiO <sub>2</sub> [20]. .....   | 20 |
| Figure 1.7: Réélectance du dioxyde de titane .....  | 22 |
| Figure 1.8 : Schéma synoptique du processus de photocatalyse sur une Particule de TiO <sub>2</sub> . .....  | 23 |
| Figure 1.9 : Schéma de propagation d'un rayon lumineux dans un guide d'onde planaire. ....  | 25 |
| Figure 2.1 : Schéma de principe de la synthèse sol-gel d'un oxyde. ....   | 29 |
| Figure 2.2 : Mécanisme d'hydrolyse des alkoxydes métalliques .....  | 32 |
| Figure 2.3 : Evolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel ; tg correspond au temps au bout duquel la transition sol-gel est atteinte. ....  | 33 |
| Figure 2.4: Méthodes générales de dépôt des couches minces [39]. .....  | 35 |
| Figure 2.5 : Réalisation de couches minces par enduction centrifuge[40]. .....  | 36 |
| Figure 2.6 : Dépôt de couches minces par l'enduction laminaire .....  | 37 |
| Figure 2.7 : Dépôt de couches minces : les étapes de la méthode de trempage.....  | 37 |
| Figure 2.8: Schéma de la formation de la couche lors du retrait du substrat. Tous les processus physico-chimiques présentés se déroulent simultanément .....  | 38 |
| Figure 2.9 : Influence du séchage et du recuit sur la porosité des couches minces.....  | 39 |
| Figure 2.10 Schéma de principe de l'apparition des contraintes lors du séchage. ....  | 40 |
| Figure 3.1 : Etapes de la synthèse des couches minces de TiO <sub>2</sub> dopé cuivre.....  | 46 |
| Figure 3.2 : Dispositif expérimental de trempage – tirage (Dip-coating).....  | 47 |
| Figure 3.3 : Différentes étapes de la formation d'une couche mince par la méthode de trempage-tirage. ....  | 48 |
| Figure 3.4 : Diffractomètre de marque MiniFlex 600 .....  | 49 |
| Figure 3.5 : Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceaux de marque SHIMADZU (UV 1650 PC).....  | 49 |
| Figure 3.6 : Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) .....  | 50 |
| Figure 3.7 : Représentation de Nyquist .....  | 51 |
| Figure 3.8 : Générateur fréquentiel de marque AGILENT 4285A LCR-METER. ....   | 52 |
| Figure 3.9 : Schéma de Pico-ampèremètre Marque HP-414 .....   | 52 |
| Figure 4.1 : Diffractogrammes des poudres de TiO <sub>2</sub> : Cu recuites à 600°C pendant 2 heures.....   | 56 |
| Figure 4.2 : Spectres de transmission infrarouge des films de TiO <sub>2</sub> :Cu.....   | 58 |
| Figure 4.3: Spectres de transmission des films de TiO <sub>2</sub> pour différents taux de dopage en Cu. ....   | 60 |
| Figure 4.4 : Evolution de (αhv) <sup>2</sup> en fonction de hv des films de TiO <sub>2</sub> :Cu .....  | 61 |
| Figure 4.5.Variation de l'indice de réfraction et de la porosité des films de TiO <sub>2</sub> :Cu .....  | 62 |
| Figure 4.6.Spectres d'impédance complexe des couches minces de TiO <sub>2</sub> :Cu.....  | 64 |
| Figure 4.7.Variation de la résistance et la capacité des couches minces TiO <sub>2</sub> :Cu .....  | 65 |
| Figure 4.8 : Courbes I(V) des couches minces en fonction de la tension pour TiO <sub>2</sub> : Cu .....   | 66 |
| Exemple de calcul de la conductivité électrique film non dopé: .....  | 66 |
| Figure 4.9.Variation de la conductivité des couches minces TiO <sub>2</sub> :Cu.....  | 67 |

|  |    |
|--|----|
| Tableau 1.1 : Caractéristiques des différentes structures de TiO <sub>2</sub> [18].                                      | 18 |
| Tableau 1.2 : Comparaison des propriétés physiques et thermodynamiques des différentes phases du dioxyde de titane [19]. | 19 |
| Tableau 1.3 : Propriétés semi-conductrices du TiO <sub>2</sub> rutile déposé par pulvérisation réactive [23].            | 21 |
| Tableau 3 .1 : Quantités des précurseurs utilisés  | 45 |
| Tableau 4.1 : Propriétés structurales de TiO <sub>2</sub> : Cu   | 57 |
| Tableau 4.2: Valeurs du gap optique du TiO <sub>2</sub> pour différents dopages en Cu                                    | 61 |
| Tableau 4.3 : Valeurs de l'indice de réfraction et de la porosité des films de TiO <sub>2</sub> :Cu                      | 63 |
| Tableau 4.4: Variation de la résistance et la capacité des couches minces de TiO <sub>2</sub> :Cu.                       | 64 |
| Tableaux.4.5. la variation de la conductivité on fonction de taux de dopage.   | 66 |

### Liste des symboles :

|                      |  |
|----------------------|--|
| <b>E<sub>g</sub></b> | Gap optique.   |
| <b>c</b>             | Indice de cœur de fibre.   |
| <b>g</b>             | Indice de la gaine.  |
| <b>A</b>             | Constante.   |
| <b>η</b>             | Viscosité de la solution.  |
| <b>ρ</b>             | Densité du sol.  |
| <b>ω</b>             | Vitesse de rotation du substrat.   |
| <b>e</b>             | Taux d'évaporation.  |
| <b>v<sub>o</sub></b> | Vitesse de tirage.   |
| <b>g</b>             | Constante de gravité égale.  |
| <b>θ</b>             | Angle de mouillage.  |
| <b>γ</b>             | Tension superficielle du sol.  |
| <b>r</b>             | Rayon des pores.   |
| <b>d</b>             | Distance interréticulaire séparant deux plans de même famille (h, k, l). |
| <b>λ</b>             | Longueur d'onde du rayonnement diffracté.                                |
| <b>n</b>             | Nombre entier.   |
| <b>θ</b>             | Déphasage.   |
| <b>Z<sub>r</sub></b> | Partie réelle.   |
| <b>Z<sub>i</sub></b> | Partie imaginaire.   |
| <b>B</b>             | Largeur à mi-hauteur du pic de diffraction.                              |
| <b>θ</b>             | Angle de diffraction.  |
| <b>h</b>             | Constante de Planck.   |
| <b>m</b>             | Masse effective.   |
| <b>n</b>             | Concentration des électrons libres.                                      |

## INTRODUCTION GENERALE

Au cours de ces dernières années, le dioxyde de titane a été le sujet de nombreuses recherches. C'est un matériau non toxique et qui a une grande stabilité chimique et mécanique. En plus, il possède aussi un indice de réfraction élevé et une grande transmittance dans le domaine de la lumière visible ce qui très attractif dans les applications optoélectronique. Quant aux propriétés électriques, le dioxyde d'étain présente une conductivité électrique très variable allant de la gamme des isolants jusqu'à celle des semi-conducteurs [1].

L'énergie solaire photovoltaïque provient de la transformation directe d'une partie du rayonnement solaire en énergie électrique. Cette conversion d'énergie s'effectue par le biais d'une cellule dite photovoltaïque (PV) basée sur un phénomène physique appelé effet photovoltaïque qui consiste à produire une force électromotrice lorsque la surface de cette cellule est exposée à la lumière [2].

Les films minces d'oxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) possèdent de grandes potentialités technologiques grâce à leurs propriétés spécifiques (grande stabilité chimique, indice de réfraction élevé, constante diélectrique élevée, transparence dans le visible,...etc.). Ces propriétés permettent leur utilisation comme des composants optiques, optoélectroniques, capteurs, guides d'ondes, amplificateurs optiques intégrés et en structure multicouches alternées ( $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ ) dans la fabrication des microcavités optiques à miroirs de Bragg. L'oxyde de titane devient ainsi, un bon candidat pour la fabrication des structures photoniques [3].

Le dioxyde de titane relativement abondant sur terre, est connu depuis plusieurs décennies comme pigment dans les peintures, les papiers et les plastiques ou comme excipient dans les médicaments. Au début des années 90, un regain d'intérêt pour ce matériau est apparu grâce à ses propriétés intéressantes dans les domaines de la photoactivité et du photovoltaïque [4-5].

Parmi les différents procédés d'élaboration de couches minces  $\text{TiO}_2$  notre choix s'est porté sur le procédé sol-gel, qui est largement utilisé actuellement vu les nombreux avantages qu'il peut offrir. Le laboratoire de génie physique de l'université Ibn Khaldoun de Tiaret est équipé d'un dispositif de dépôt (dip-coating). Le but de notre travail est de synthétiser les solutions et de réaliser des dépôts de couches minces, de concrétiser les caractérisations structurales, optiques et électriques des couches minces  $\text{TiO}_2$  obtenues par voie sol-gel et

enfin d'optimiser les conditions de la synthèse. Pour cela, nous avons déposé des couches minces de  $\text{TiO}_2$  dopées à différentes concentrations en cuivre (0%, 3%, 5% et 10%) sur des substrats en verre et en silicium. Cette mémoire comporte quatre chapitres :

-Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique de l'oxyde de titane, ses caractéristiques et ses applications dans la vie quotidienne.

- Dans le deuxième chapitre, nous exposons les rappels sur procédé sol-gel, les protocoles d'élaboration des solutions et des films de  $\text{TiO}_2$  dopés en cuivre. L'influence des paramètres physico-chimiques sur la structure finale du xérogel sera également soulignée et illustrée.

-Dans le troisième chapitre, nous présentons la procédure de la synthèse des couches minces du  $\text{TiO}_2$ , déposées sur différents substrats et les différentes méthodes de caractérisation utilisées dans le cadre de ce travail.

-Enfin, le dernier chapitre sera consacré aux discussions portant sur les résultats obtenus.

## Références bibliographiques

- [1] **Boutelala Abderahmane**, «Elaboration et caractérisation de couches minces de TiO<sub>2</sub> dopé », Mémoire de Magister, Université Mentouri de Constantine(2012).
- [2] **Kharoubi Abdelmalek**, « Développement de Surfaces à Base de Dioxyde de Titane (TiO<sub>2</sub>) par Dip-coating pour une Application aux Cellules Solaires », Thèse de Doctorat, Université Ibn Khaldoun de Tiaret, (2016).
- [3] **X. Wang, M. Fujimaki, K. Awazu**, OpticsExpress, 13 (2005) 1486.
- [4] **A. Quilliet et P. Gosar**, « L'effet photovoltaïque de surface dans le silicium et son application à la mesure de la durée de vie des porteurs minoritaires », J. Phys Radium, vol. 21, no 7, p. 575-578, 1960.
- [5] **Yassine Bouachiba**, «Contribution à l'élaboration de l'oxyde de titane par le procédé sol-gel : Effet du dopage et des conditions expérimentales », Thèse de doctorat, Université Constantine 1, (2014).

**CHAPITRE I :**  
**PROPRIETES PHYSICO-**  
**CHIMIQUE DE L'OXYDE TIO<sub>2</sub>**

## INTRODUCTION

Le nombre de travaux consacrés à la synthèse et à la caractérisation du dioxyde de titane en couches minces est considérable et montre donc, que c'est un matériau d'actualité à cause de ses applications technologiques. Dans la nature on rencontre le TiO<sub>2</sub> essentiellement sous forme de minerai de rutile.

Comme les propriétés du dioxyde de titane dépendent de sa structure cristallographique, de sa microstructure, de sa stœchiométrie et ainsi que pour d'autres raisons, il paraît évident que l'importance de TiO<sub>2</sub> ne peut provenir que dans l'état synthétisé. En effet, 95% de la production mondiale de l'oxyde TiO<sub>2</sub> vient des synthèses [5].

### I.1. LES STRUCTURES CRISTALLOGRAPHIQUES DE TiO<sub>2</sub>

L'oxyde de titane sous les conditions de la pression et de la température, peut se présenter sous différentes formes allotropiques. L'oxyde le plus répandu est le TiO<sub>2</sub> qui existe sous différentes formes cristallines : le rutile, l'anatase et la brookite. Le TiO<sub>2</sub> peut se présenter sous les formes non stœchiométriques dont les plus importantes sont les phases de MAGNELI Ti<sub>n</sub>O<sub>2n-1</sub> (1 ≤ n ≤ 9) comme les oxydes Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> et Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La couleur de ses phases évolue vers le bleu et prend la couleur bronze dans le TiO<sub>2</sub> [6].

#### I.1.1. La structure anatase :

L'anatase est une structure tétraédrique allongée avec des octaèdres d'oxygène irrégulier. Les distances dans le cristal sont très légèrement raccourcies par rapport à la phase rutile : quatre liaisons quasi-équatoriales courtes (1,933 Å) et deux liaisons apicales longues (1,978 Å) pour chaque atome de titane. Les atomes d'oxygène sont trivalents avec deux liaisons courtes et une liaison longue. L'anatase est également un isolant avec une bande interdite d'environ 3,2 eV. Cette structure est formée à des températures plus basses que celles de la formation du rutile et encore de la brookite.

La phase anatase est surtout utilisée pour sa tonalité bleutée, et sa compatibilité avec les azurants optiques. Ils sont également moins abrasifs. En fait, cette phase a été peu étudiée, bien qu'elle intéresse beaucoup de chercheurs, à cause de son utilisation en photocatalyse et dans la technologie des cellules solaires. Récemment, des monocristaux d'anatase ont été synthétisés, et leurs études ont montrées des propriétés électriques complètement différentes de celles du rutile. Ces observations sont en accord avec l'étude des propriétés électroniques et optiques des films minces d'anatase [7].

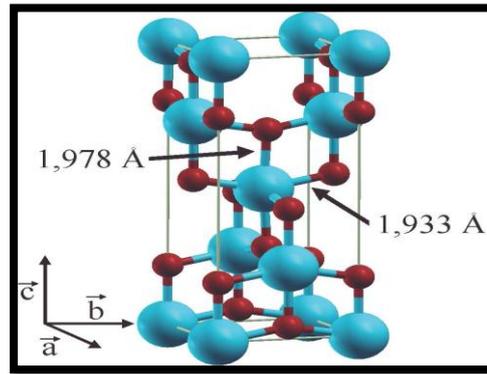


Figure 1.1 : La structure cristalline de l'anatase.

### I.1.2. La structure Brookite :

La brookite est orthorhombique avec une structure plus complexe, bien que les distances Ti–O soient similaires aux autres structures. Elle se forme à des températures plus basses que celles du rutile. A température élevée, environ 800 °C, la brookite se transforme en rutile. La brookite partage presque les mêmes propriétés que le rutile, telle que : la couleur, la dureté et la densité. Cette phase a été peu étudiée. De plus, à l'heure actuelle cette phase ne présente pas d'intérêt aux yeux de la communauté scientifique [8].

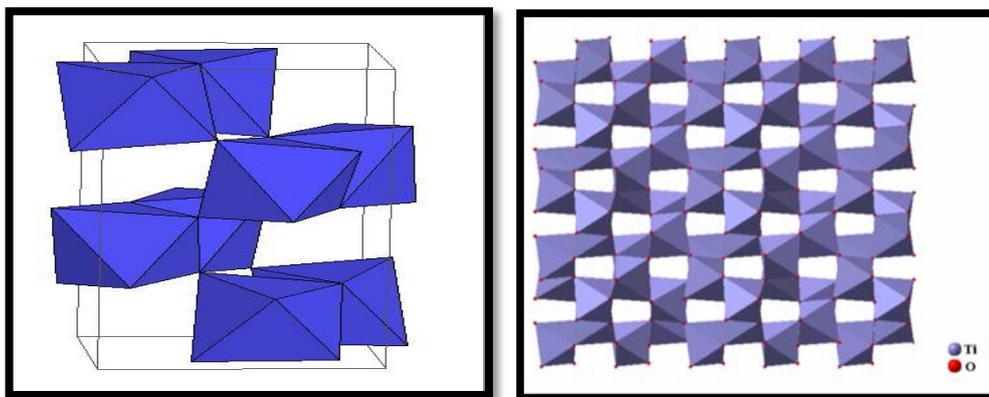


Figure 1.2 : La structure cristalline de la brookite [9].

### I.1.3. La structure rutile :

Le rutile trouve son nom du latin *rutillus*. La maille élémentaire de la phase est de symétrie tétragonale où chaque atome de titane est au centre d'un octaèdre, légèrement distordu, d'atomes d'oxygène avec quatre liaisons équatoriales Ti–O courtes (1.945 Å) et deux liaisons apicales plus longues (1.979 Å). L'enchaînement de ces octaèdres se fait soit par des arêtes soit par des sommets. Les atomes d'oxygène sont, quant à eux, tous liés à trois atomes de titane (deux liaisons courtes et une liaison longue).

Bien que le rutile soit un isolant, sa conductivité électrique peut être induite par l'ajout de petites quantités de  $\text{Ti}^{3+}$ . Le rutile admet la forme cristallographique la plus stable du dioxyde de titane et est produit à haute température [9].

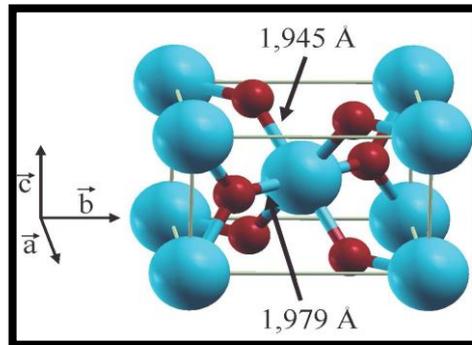


Figure 1.3 : La structure cristalline du Rutile [9].

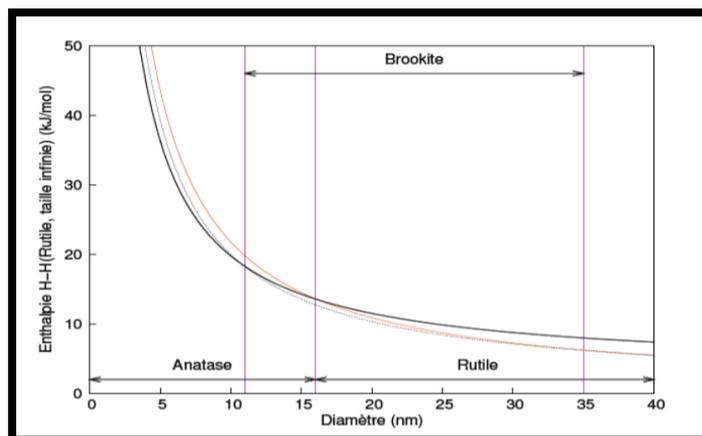
## I.2. STABILITE THERMODYNAMIQUE DES PHASES CRISTALLINES :

De point de vue thermodynamique, le rutile est la forme la plus stable de dioxyde de titane dans les conditions standard. La stabilité respective des deux phases rutile et anatase peut s'inverser quand les cristaux sont de taille nanométrique. Zhu et al. ont identifié les domaines de stabilité des trois variétés anatase, rutile et brookite élaborées par sol-gel, en fonction de la taille des cristallites :

- L'anatase est stable pour une taille inférieure à 4,9 nm ;
- La brookite pour une taille comprise entre 4,9 et 30 nm ;
- Le rutile pour une taille supérieure à 30 nm.

Zhang et al. ont montré que l'anatase est plus stable que le rutile quand la taille des grains est inférieure à 14 nm [10]. Dans les travaux effectués par Sarantopolos [11], la taille critique de la transition anatase-rutile est de 16 nm alors que la taille critique de transition de phase calculée à partir de données thermodynamiques est de 14 nm [12]. Les deux approches conduisent à des tailles critiques de transition très proches [13]. Banfield et al. ont montré que pour des nanocristaux de taille inférieure à 11 nm, la phase anatase est stable.

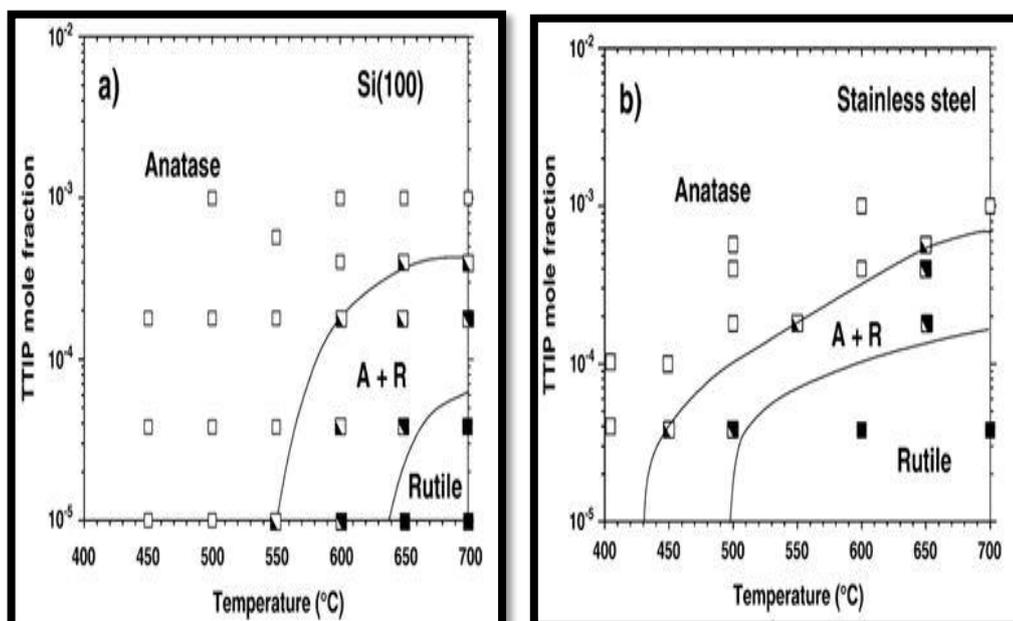
Entre 11 et 35 nm, la brookite est la phase prédominante. Ce n'est qu'au-delà de 35 nm, que le rutile est la forme la plus favorable [14].



*Figure 1.4 : Evolution de l'enthalpie de l'anatase (trait gras), du rutile (trait fin) et de la brookite (pointillés) en fonction de la taille des nanocristaux. 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 [14].*

### I.2.1 Influence de la nature du substrat et de la température de dépôt

Différentes phases allotropiques de  $\text{TiO}_2$  (anatase, rutile, brookite), peuvent être obtenues en fonction des conditions de dépôt et de la nature du substrat. La figure (I.5) montre l'influence de la nature du substrat sur la température de formation des phases de  $\text{TiO}_2$  en fonction de la fraction molaire du précurseur (TTIP) [13].



*Figure 1.5. Domaines de stabilité des phases allotropiques de  $\text{TiO}_2$  en fonction de la température et de la fraction molaire des films minces déposés sur Si (100) (a) et acier (b) par la voie MOCVD.*

### I.2.2. Influence de la taille des cristallites

La transition de phases peut être affectée par plusieurs facteurs comme :

- La présence d'impuretés.
- La taille des grains.
- La présence de gaz réactifs.
- La méthode de synthèse.

Le contrôle de la transition séquentielle entre les phases allotropiques reste encore un sujet d'actualité. Il est établi que la transition de phases commence aux joints de grains. La taille des grains de chaque côté de l'interface joue donc, un rôle important.

Kim et al. ont étudié l'influence de la taille des cristallites sur la température de la transition anatase-rutile : plus la taille est faible, plus la température de transformation est basse. Gribb et al. ont aussi montré que la vitesse de transformation anatase-rutile est d'autant plus grande que la taille des cristaux est faible. L'anatase, bien que métastable, peut subsister même lorsque la taille de grain favorable à la formation du rutile est dépassée, car la température est trop basse pour que la transformation de phase se produise. Au-delà de 700°C la vitesse de la transformation anatase-rutile est suffisamment grande pour produire des films constitués entièrement de rutile (TiO<sub>2</sub> élaboré par un précurseur organométallique) [15].

### I.2.3. Le rôle du brookite

Les travaux effectués par Saranto Polos sur les films de TiO<sub>2</sub> ont montré que :

- Lors des dépôts de l'anatase, des germes de brookite peuvent se former aux joints des grains orientés. La brookite se transforme en rutile plus rapidement que l'anatase [16].
- La phase rutile apparaît aux environs de 550°C et croît de plus en plus quand la température augmente. La formation de la brookite et la taille de ses grains jouent un rôle essentiel dans la transition anatase-rutile.

En effet, l'étude a mis en évidence une taille des grains critique ( $D_c$ ) déterminée par une analyse thermodynamique. Cette taille critique est donnée par l'équation :

$$D_c = \frac{192,55D_a}{5,67D_a - 165,1} \quad \text{(I.1)}$$

Où :  $D_a$  désigne la taille des grains d'anatase. Quand la taille des grains de la brookite est égale à  $D_c$ , l'anatase et la brookite se transforment directement en rutile. En revanche, si la taille

des grains de la brookite est supérieure à  $D_c$ , l'anatase se transforme en brookite qui, en suite, se transforme en rutile, ou bien l'anatase se transforme directement en rutile. Par ailleurs, si la taille des grains de la brookite est inférieure à  $D_c$ ; la brookite se transforme en anatase qui, à son tour, se transforme en rutile, ou bien la brookite se transforme directement en rutile [17].

### I.3. CARACTERISTIQUES DE LOXYDE DE TITANE TiO<sub>2</sub>

#### I.3.1. Propriétés structurales de TiO<sub>2</sub>

Le tableau donne les paramètres physiques des différentes structures de l'oxyde de titane.

*Tableau 1.1 : Caractéristiques des différentes structures de TiO<sub>2</sub>[18].*

| Propriétés   | Anatase                        | Rutile                     | Brookite                            |           |
|--|--------------------------------|----------------------------|-------------------------------------|-----------|
| Taille moyenne du cristal (µm)                         | 0,14 à 0,17                    | 0,17 à 0,24                | /                                   |           |
| Couleur  | Bleu                           | Bleu à crème               | Brun foncé au noir verdâtre         |           |
| Indice de réfraction                                   | 2,57                           | 2,75                       | 2,586                               |           |
| Masse volumique (g.cm <sup>-3</sup> )                  | 3,84                           | 4,26                       | 4,17                                |           |
| Masse moléculaire (g/mol)                              | 79,9                           | 79,9                       | 79,9                                |           |
| Dureté (Pa)  | 5,5 à 6,0                      | 6,0 à 6,5                  | 5,5 à 6,0                           |           |
| Liaison Ti-O (Å)                                       | 1,917                          | 1,959                      | 1,9                                 |           |
| Liaison Ti-Ti (Å)                                      | /                              | 2,96                       | /                                   |           |
| Gap (eV)   | 3.23                           | 3.02                       | -                                   |           |
| Structure  | Quadratique I                  | Quadratique P              | Orthorhombique                      |           |
| Paramètres de maille (Å)                               | a = b = 3,784<br>c = 9,514     | a = b = 4,549<br>c = 2,959 | a = 9,184<br>b = 5,447<br>c = 5,145 |           |
| Densité  | 3,89                           | 4,27                       | 4,12                                |           |
| Température de fusion (°C)                             | --                             | 1830-1850                  | 1825                                |           |
| Température d'ébullition (°C)                          | --                             | 2500-3000                  | --                                  |           |
| Volume de la maille TiO <sub>2</sub> (Å <sup>3</sup> ) | 34,1                           | 31,0                       | 32,2                                |           |
| Solubilité   | Eau                            | Insoluble                  | Insoluble                           | Insoluble |
|  | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | Soluble                    | Soluble                             | Soluble   |

### I.3.2. Propriétés thermodynamiques

La transformation anatase en rutile a lieu à une température supérieure à 623 K. La transition a lieu suivant un processus de nucléation-croissance et suit une loi du premier ordre avec une énergie d'activation  $\sim 377 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Cette cinétique dépendant fortement de la présence des impuretés au sein du matériau. La brookite apparaît comme forme intermédiaire avec un domaine de stabilité très étroit.

Dans la structure rutile d'une part et anatase et brookite d'autre part, le titane occupe respectivement la moitié des sites octaédriques suivant un empilement de type hexagonal compact. Chaque octaèdre TiO<sub>6</sub> est une structure centrée sur l'atome de titane. Les sommets des octaèdres sont les atomes d'oxygène créant la liaison entre les atomes de titane. Chaque atome de titane est en contact avec 6 atomes d'oxygènes, les atomes d'oxygène étant eux-mêmes en liaison avec 3 atomes de titane. La structure des différents TiO<sub>2</sub> diffère par la façon dont sont arrangés entre eux ces octaèdres TiO<sub>6</sub>, qui peuvent être reliés entre eux par des arêtes et/ou des sommets.

Le dioxyde de titane est très stable grâce à de très fortes liaisons entre les cations Ti<sup>4+</sup> tétravalents et les anions O<sup>2-</sup>, divalents ; il est ainsi très inerte chimiquement. Il est insoluble dans tous les liquides à l'exception de l'acide sulfurique concentré et l'acide fluorhydrique [19].

**Tableau 1.2 : Comparaison des propriétés physiques et thermodynamiques des différentes phases du dioxyde de titane [19].**

| Phase   | Rutile   | Anatase  | Brookite   |
|---|--|--|--|
| <b>Système</b>  | Quadratique P  | Quadratique I  | Orthorhombique<br>Pbca   |
| <b>Symétrie</b>   | $D_{4h}^{I4}$  | $D_{4h}^{I9}$  | $D_{2h}^{I5}$  |
| <b>Nombre d'atomes</b>  | 2  | 4  | 8  |
| <b>Rayon atomique (Å°)</b>  | r (Ti <sup>4+</sup> ) = 0.605<br>r (O <sub>2</sub> <sup>-</sup> ) = 1.36 | r (Ti <sup>4+</sup> ) = 0.605<br>r (O <sub>2</sub> <sup>-</sup> ) = 1.36 | r (Ti <sup>4+</sup> ) = 0.605<br>r (O <sub>2</sub> <sup>-</sup> ) = 1.36 |
| <b>Compacité</b>  | 1.95-1.99  | 1.93-1.98  | 1.86-2.04  |
| <b>Coordinnence</b>   | [Ti <sup>4+</sup> ] = 6<br>[O <sub>2</sub> <sup>-</sup> ] = 3            | [Ti <sup>4+</sup> ] = 6<br>[O <sub>2</sub> <sup>-</sup> ] = 3            | [Ti <sup>4+</sup> ] = 6<br>[O <sub>2</sub> <sup>-</sup> ] = 3            |
| <b>Enthalpie de formation (KJ.mol<sup>-1</sup> .K<sup>-1</sup>)</b> | -944.50 ± 0.96   | -939.27 ± 1.26   | -941.00  |

### I.3.3. Propriétés optiques et électroniques

Pour les trois formes cristallines de TiO<sub>2</sub> précédemment citées, la bande de valence est formée par le recouvrement des orbitales e<sub>g</sub> du titane et 2p de l'oxygène (Figure I.6). La bande de conduction est quant à elle formée par les orbitales e<sub>g</sub> et t<sub>2g</sub> du titane. La largeur de la bande interdite, à l'origine de l'absorption, varie selon la phase considérée.

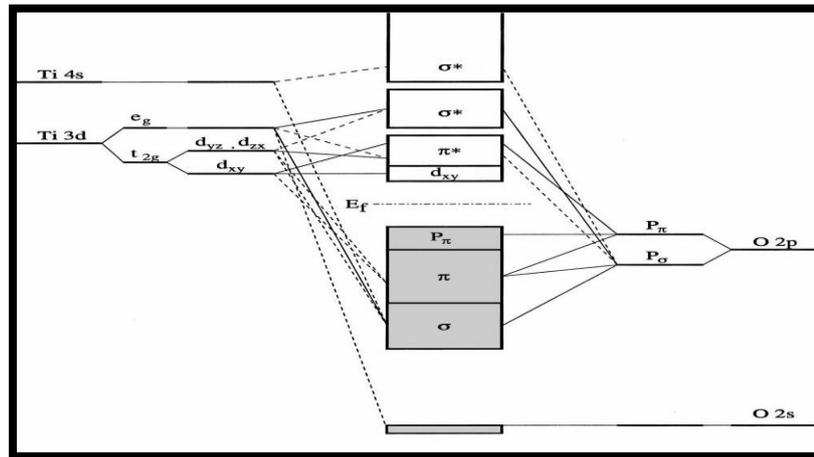


Figure I.6 : Représentation schématique de la structure électronique de TiO<sub>2</sub> [20].

Une méthode pour déterminer les énergies des transitions optiques consiste à utiliser les relations entre le coefficient d'absorption  $\alpha$  et l'énergie du rayonnement. Ces relations sont les suivantes :

- ✓ Pour une transition indirecte :  $\alpha \cdot h\nu = A \cdot (h\nu - E_g)^2$  si  $h\nu > E_g$
- ✓ Pour une transition directe :  $\alpha \cdot h\nu = A \cdot (h\nu - E_g)^{1/2}$  si  $h\nu > E_g$

Ainsi, le tracé des courbes  $(\alpha \cdot h\nu)^{1/2}$  et  $(\alpha \cdot h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$  permet, par extrapolation linéaire, de déterminer la valeur des énergies des transitions indirectes et directes. Pour déterminer le coefficient d'absorption  $\alpha$ , il sera nécessaire d'utiliser des méthodes différentes suivant la mise en forme du matériau étudié. S'il s'agit de suspensions de particules non diffusantes, de simples mesures d'absorption permettent d'extraire  $\alpha$ , à partir de la relation :  $\alpha = 2.3 \times \left(\frac{A \cdot \rho}{l \cdot C}\right)$  (I.2)

Où : A est l'absorbance de l'échantillon,  $\rho$  la masse volumique de l'anatase (3.89 kg/dm<sup>3</sup>), C la concentration de solution (g/dm<sup>3</sup>) et l est le chemin optique parcouru par le faisceau (cm).

La phase anatase correspond à un semi-conducteur à gap indirect. Par conséquent, son coefficient d'absorption est faible pour les longueurs d'onde d'énergie proche de l'énergie du

gap. Il est donc, nécessaire de mesurer l'absorption de TiO<sub>2</sub> sur des solutions concentrées, afin de diminuer l'erreur sur la mesure [21].

### I.3.4. Propriétés semi-conductrices du TiO<sub>2</sub>

Le dioxyde de titane est également reconnu pour son caractère semi-conducteur. Un semi-conducteur est un matériau possédant des propriétés électriques intermédiaires à celles des métaux et des isolants [22]. Le tableau suivant donne quelques propriétés semi-conductrices du TiO<sub>2</sub> rutile déposé par pulvérisation réactive sous différentes températures en utilisant des vapeurs H<sub>2</sub>O.

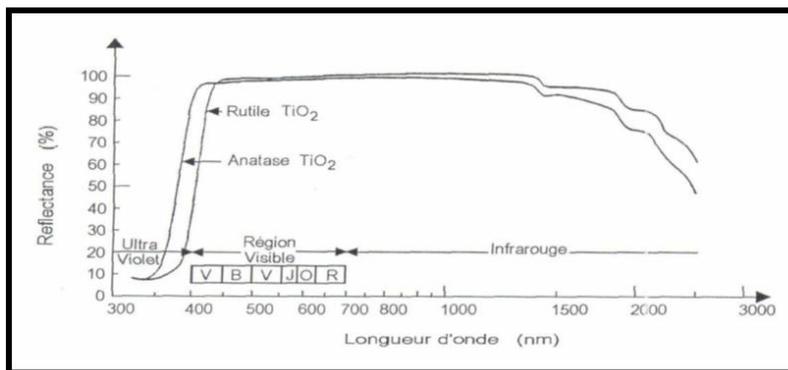
*Tableau 1.3 : Propriétés semi-conductrices du TiO<sub>2</sub> rutile déposé par pulvérisation réactive [23].*

| Température dépôt (°C) | Type de porteur | n (cm <sup>-3</sup> ) | μ (cm <sup>2</sup> /V.S) |
|------------------------|-----------------|-----------------------|--------------------------|
| 600                    | n               | 2.10 <sup>18</sup>    | 13                       |
| 650                    | n               | 2.510 <sup>18</sup>   | 0,7                      |

Les principaux facteurs influençant la conduction électrique sont d'une part la concentration et le type des impuretés incorporées dans TiO<sub>2</sub>, des défauts structurelles et d'autre part la morphologie des couches minces [24].

### I.3.5. Propriétés pigmentaires :

La principale utilisation du dioxyde de titane est due à ses propriétés pigmentaires les poudres du dioxyde de titane réfléchissent plus de 96% de la lumière visible (Figure.I.7), ce qui donne à l'œil humain l'impression de la couleur blanche. Ainsi, il est principalement utilisé dans l'industrie des peintures, des encres, des matières plastiques, des revêtements de sols, des caoutchoucs, du bâtiment et de la papeterie en tant que pigment (75 % de la production) sous le nom blanc de titane. Pour obtenir un pouvoir colorant et réfléchissant convenable, les particules de TiO<sub>2</sub> doivent posséder une forme, une taille et une distribution granulométrique fine permettant une réflexion maximale de la lumière : le diamètre moyen des particules doit être compris entre 0,15 et 0,30 μm. Cependant, la dureté du dioxyde de titane ne permet pas d'obtenir les distributions granulométriques adéquates par simple broyage de gros cristaux. Ainsi, il faut contrôler la nucléation et la croissance de ces particules elles-mêmes [24].



*Figure 1.7 : Réflectance du dioxyde de titane*

## I.4. LE DOPAGE DU DIOXYDE DE TITANE

Plusieurs études ont été consacrées au dopage et à son influence sur les propriétés structurales des couches minces des oxydes métalliques obtenues par différentes méthodes. La modulation de ces propriétés ne dépend pas seulement du type de dopant mais aussi de sa concentration. Le dioxyde de titane peut être utilisé dans une forme pure ou dopée avec des métaux ou des oxydes métalliques. Le dopage cationique (substitution des cations Ti<sup>4+</sup>) ou anionique (substitution des anions O<sup>2-</sup>) peut modifier les propriétés optiques du TiO<sub>2</sub>.

### I.4.1. Dopage cationique avec métaux de transition

Le dopage de l'oxyde TiO<sub>2</sub> avec des métaux de transition est l'une des plus importantes approches et plusieurs travaux ont été réalisés avec différents métaux : le fer, le zirconium, le cérium, le manganèse, le chrome, le cobalt, le tungstène et l'argent. Les auteurs rapportent que ce type de dopage cationique diminue le seuil énergétique du TiO<sub>2</sub> en réduisant la largeur de sa bande interdite.

### I.4.2. Dopage anionique avec les non métaux

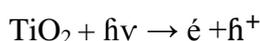
C'est à la fin des années 80s que le premier rapport sur le dopage anionique a été réalisé par Sato et al. En utilisant l'azote. Il a fallu attendre les travaux d'Asahi et al. (2001) qui ont rapporté l'activité photocatalytique suite au dopage à l'azote. Cette étude a stimulé la recherche afin de produire une seconde génération de TiO<sub>2</sub>, qui soit à la fois active dans l'UV, et encore plus dans la région du visible. L'engouement des scientifiques pour cette concurrence se traduit par le nombre de publications croissant sur ce type de dopage. Les études relatives à la photocatalyse hétérogène établissent que le dopage anionique est un prélude à une nouvelle génération de nanomatériaux photocatalytiques actifs sous le rayonnement visible. L'activité photocatalytique 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 [25].

## I.5. LES APPLICATIONS DE $\text{TiO}_2$

### I.5.1. Applications catalytiques

La définition correcte de la photocatalyse 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 photo-sensibilisateurs. La photocatalyse repose sur un processus électronique qui se produit à la surface du catalyseur ( $\text{TiO}_2$ ), il est schématisé d'une façon succincte dans la (figure I.8). L'irradiation avec une énergie égale ou supérieure à la bande interdite (band-gap) du semi-conducteur ( $\text{TiO}_2$ ) a pour effet le passage d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction et cet état excité se traduit par la création de deux espèces très réactives, un électron sur la bande de conduction et un trou sur la bande de valence. Cette étape initiale est représentée par cette réaction [26]:



Lorsque le  $\text{TiO}_2$  est irradié par les rayons UV, il forme en quelque sorte de l'oxygène activé contenues naturellement dans plantes par laquelle la chlorophylle capture la lumière du soleil pour transformer l'eau et le gaz carbonique en oxygène et en glucose [27].

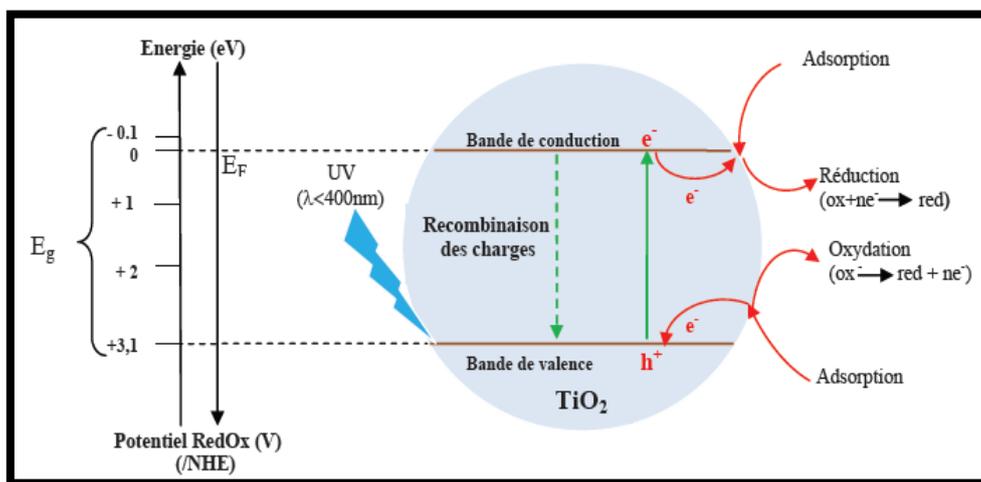


Figure 1.8 : Schéma synoptique du processus de photocatalyse sur une Particule de  $\text{TiO}_2$ .

Toutefois, seule une partie de ces couples sera réellement utilisée dans un processus éventuel de dégradation des polluants. En effet, de par leur énergie, ces espèces seront confrontées à plusieurs processus :

- i) Recombinaison, en libérant leur énergie sous forme de chaleur et/ou lumière (photons).
- ii) Piégeage en surface ou en profondeur du semi-conducteur.
- iii) Réaction avec les accepteurs d'électrons et les donneurs d'électrons adsorbés en surface du catalyseur.

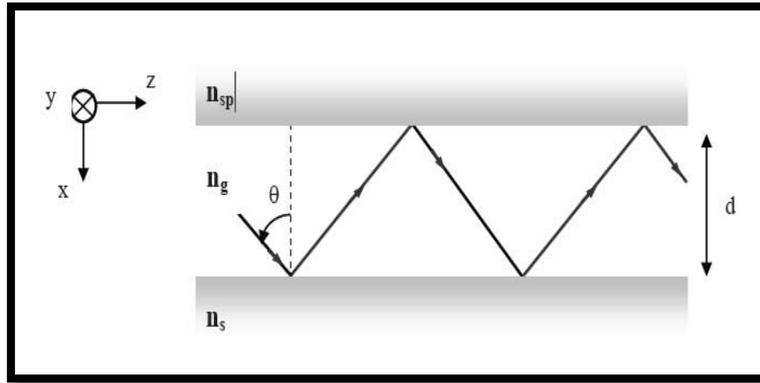
### **I.5.2. Cellules solaires :**

Les cellules solaires conventionnelles convertissent la lumière en électricité en exploitant l'effet photovoltaïque qui apparaît à la jonction des semi-conducteurs. Ce sont donc, des dispositifs proches des transistors ou des circuits intégrés. Le semi-conducteur remplit simultanément les fonctions d'absorption de la lumière et de séparation des charges électriques résultantes (électrons et trous). Le matériau doit être de haute pureté, exempt de défauts, faute de quoi les électrons et les trous se recombinant avant d'avoir pu être séparés. La fabrication de ce type de cellules est donc onéreuse, empêchant leur emploi pour la production d'électricité à grande échelle.

L'absorption de la lumière est assurée par une monocouche de colorant adsorbé chimiquement à la surface du semi-conducteur [28]. Après avoir été excité par l'absorption d'un photon de lumière, un colorant aux propriétés bien choisies (généralement un complexe de métal de transition), peut transférer un électron au semi-conducteur (injection). Le champ électrique régnant au sein du matériau permet l'extraction de cet électron. La charge positive est transférée du colorant au médiateur redox présent dans la solution dont est emplie la cellule (interception) et par son intermédiaire, acheminée à la contre-électrode. Par ce dernier transfert d'électron, qui voit le médiateur retourner à l'état réduit, le circuit est bouclé. La tension théorique maximale que peut délivrer le dispositif correspond à la différence entre le potentiel d'oxydo-réduction du médiateur et le niveau de Fermi du semi-conducteur [29].

### **I.5.3. 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 ou pour modifier l'indice de réfraction de la surface des verres. Cette technologie (figure.I.9) est bien établie dans le domaine de l'optique intégrée sur verre [30].



*Figure 1.9 : Schéma de propagation d'un rayon lumineux dans un guide d'onde planaire.*

Où :  $n_s > n_g > n_{sp}$  ;  $n_s$  l'indice de réfraction de substrat,  $n_g$  l'indice de réfraction de la structure guidante de  $\text{TiO}_2$ ,  $n_{sp}$  l'indice de réfraction de l'air et  $d$  est l'épaisseur de la structure guidante

**Références bibliographiques du Chapitre I**

- [6] **Mohamed Cherif Benachour**, «Elaboration et caractérisation des couches minces de TiO<sub>2</sub> dopées à l'erbium, à différentes températures et épaisseurs », mémoire de magister, Université Mentouri-Constantine, (2011).
- [7] **Heider Dehdouh**, «Propriétés physico-chimiques des couches minces de l'oxyde de titane. Effet de la concentration », Mémoire de magister, Université Mentouri-Constantine, (2009).
- [8] **Yassine Bouachiba**, «Contribution à l'élaboration de l'oxyde de titane par le procédé Sol-gel : Effet du dopage et des conditions expérimentales », thèse de doctorat, Université Constantine 1, (2014).
- [9] **Benkara Salima**, « Etude des propriétés électroniques et photoniques des couches minces à base d'oxydes nanostructures », Thèse de doctorat, Université du 20 Août 1955 Skikda, (2014).
- [10] **H. Zhang et al.**, «Investigation of structure and properties of N-doped TiO<sub>2</sub> thin films grown by APCVD», *Materials Science and Engineering*, 135 (2006) 83.
- [11] **C. Sarantopoulos**, thèse de doctorat, « Photocatalyseurs à base de TiO<sub>2</sub> préparés Par infiltration chimique en phase vapeur (CVI) sur supports microfibreux », Institut National Polytechnique de Toulouse, (2007).
- [12] **H. Zhang, J. Banfield**, “Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania,” *Journal of Materials Chemistry* 8(9), 2073 (1998).
- [13] **H. Zhang, J. Banfield**, “Understanding polymorphic phase transformation behavior during growth of nanocrystalline aggregates: insights from TiO<sub>2</sub>,” *Journal of Physical Chemistry, B* 104 (2000) 3481.
- [14] **Céline Marie Leroy**, « films mesoporeux de TiO<sub>2</sub> ou ZrO<sub>2</sub> dopés Eu<sup>III</sup> De la localisation des ions Eu<sup>III</sup> à l'étude des corrélations entre les propriétés de luminescence et la réactivité de surface », l'université Bordeaux 1 école, thèse de doctorat, (2009)
- [15] **Medjaldi Farida**, « Préparation et caractérisation de couches minces d'oxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) et du couple d'oxydes (TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>) », Mémoire de Magister, Université Mentouri Constantine, (2012).
- [16] **G. Zhao et al.**, « Photoelectrochemical properties of sol-gel-derived anatase and rutile TiO<sub>2</sub> films », *Journal of Materials Science*, 33, (1998) 3655
- [17] **J. F. B. Amy A. Gribb**, *Am. Mineral.*, 82 (1997) 717.
- [18] **A. Kharoubi et al.**, “Characterisation of Ni-doped TiO<sub>2</sub> thin films deposited by Dip-coating technique”, *Eur. J. Appl. Phys.* 72; 30301 (2015)
- [19] **Ait Ali Yahia Soraya** « Elaboration et caractérisation de Nanotubes de TiO<sub>2</sub> Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou mémoire de magister 2011.
- [20] **R. Asahi, Y. Taga, W. Mannstadt, A. J. Freeman**, *Phys. Rev. B*, 2000, 61, 7459-7465
- [21] <http://www.sfc.fr/Donnees/mine/tio2/textio2.htm>
- [22] **J.L Davidson, W.D. Brow, J.P. Dismukes**, *The electronic Society Interface* Fall (1995) 22.
- [23] **J. M. Frigerio**, « Les oxydes de titane », Université de Pierre Marie Curie.
- [24] **S. Bekkouche**, Thèse de Magister., Université de Constantine, (2003).

- [25] **X.H. Wang**, J.G. Li, H. Kamiyama, Y. Moriyoshi, *J. Phys. Chem. B*, 110(2006)6804.
- [26] **M.Anpo, P. Tundo, P.Anastas**, Eds.; In *Green Chemistry*; Oxford University Press, 2000.
- [27] **Benmebrouk Samia, Mokaddem Rabab**, «Electrodéposition et caractérisation d'oxyde de titane sur verre conducteur », mémoire de master, université d'al Oquad, (2014).
- [28] **Jin Wang**, «Nanoparticules à base d'oxyde de titane par pyrolyse laser : synthèse, propriétés et application au photovoltaïque », thèse de doctorat, Université Paris-sud, (2014).
- [29] **K. Kalyanasundaram**, *Cellules solaires basées sur des films nanocristallins colorés* (1994).
- [30] **J. Szczyrbowski, G. Bräuer, M. Ruske, H. Schilling and A. Zmelty**, New low emissivity coating on Twinge sputtered TiO<sub>2</sub> and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> layers, *Thin solid films*, 351(1999) 254-259.

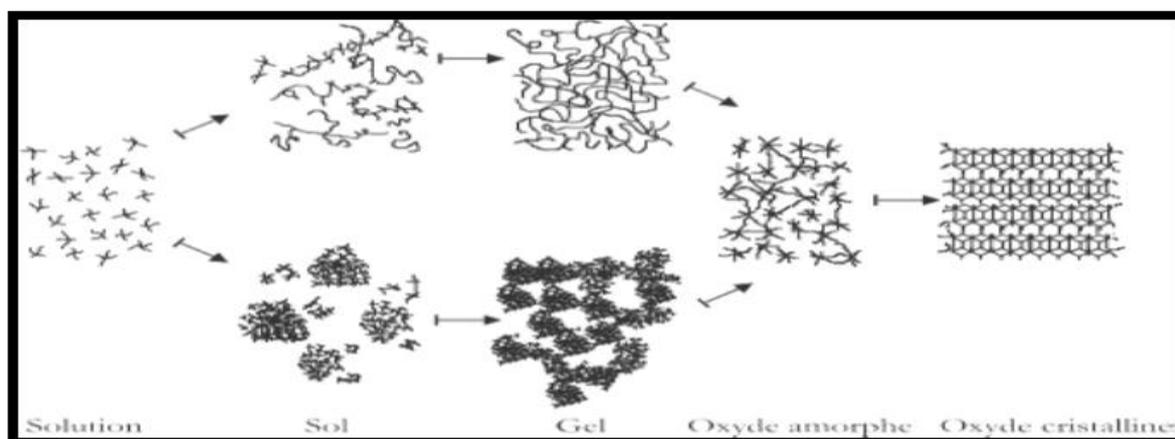
**CHAPITRE II**  
**ELABORATION DES FILMS MINCES**  
**DE TiO<sub>2</sub> PAR LE PROCEDE SOL-GEL**

## INTRODUCTION

L'élaboration d'une couche mince est une étape décisive, car les propriétés physiques du matériau résultant en dépendent, il est donc important de choisir la méthode d'élaboration la plus appropriée à l'application recherchée et de contrôler de façon reproductible les conditions d'élaboration [31].

Dans ce mémoire, la méthode utilisée pour l'élaboration des couches minces de  $\text{TiO}_2$ , est la méthode sol-gel. Elle permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (monolithes, films minces, fibres, poudres). Une grande diversité, tant de matériaux que de mise en forme, qui a rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques comme l'optique, l'électronique, les biomatériaux. Elle présente, en outre, l'avantage d'utiliser une chimie douce et de pouvoir conduire à des matériaux très purs et stœchiométriques. Le principe de base du procédé sol-gel (correspondant à l'abréviation de «solution-gélification») est le suivant : une solution à base de précurseurs en phase liquide, se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques de type polymérisation à température ambiante [32].

Ce procédé consiste à synthétiser un réseau inorganique amorphe par une réaction chimique en solution et à température ambiante. Les précurseurs employés sont souvent des organométalliques du type alcoxydes, car ils sont très solubles dans les solvants habituels. Leur taux d'hydrolyse est facilement contrôlable et ils sont sous forme de monomères inorganiques.



*Figure 2.1 : Schéma de principe de la synthèse sol-gel d'un oxyde.*

Les différentes étapes mises en jeu dans un procédé sol-gel sont décrites sur la figure (II.1). Le précurseur est mis en solution dans un solvant sous agitation. La solution est alors hydrolysée au contact de l'eau. Suite à l'hydrolyse, les monomères réactifs se condensent et forment un sol. Après vieillissement et gélification de ce sol, le gel est formé. Il est alors séché puis calciné pour éliminer les traces de solvant et d'impuretés organiques [33].

## II.1. PRINCIPES PHYSICO-CHIMIQUES :

La solution de départ est constituée en général par un précurseur, un solvant (en général un alcool), parfois un catalyseur (acide ou basique) et de l'eau. Chaque composé est dosé de façon très précise, car les propriétés du gel en dépendent. Le choix du solvant et du catalyseur est alors dicté par les propriétés chimiques du précurseur. Ce dernier étant le composé central de la solution [34].

## II.2. LA CHIMIE DU PROCEDE SOL-GEL

### II.2.1. Le sol

On définit le sol comme étant constitué de particules (métaux) solides en suspension dans un solvant. Les particules sont donc dispersées par le solvant. Si une espèce est en solution dans un solvant et que la taille de ses particules est de l'ordre de grandeur de la molécule, on dit que l'on est en présence d'un sol. Si les particules sont plus grosses, c'est-à-dire de l'ordre de la dizaine de nanomètres, on est alors en présence d'un sol colloïdal.

Un sol est dit stable s'il ne se transforme pas en précipités au cours du temps ; les interactions entre les espèces solvées et les molécules de solvant sont plus importantes que les interactions entre les espèces empêchant ainsi toute aggrégation, précipitation ou floculation. Ces interactions sont de trois types[35].

- **Électrostatique** : Forces coulombiennes entre espèces chargées,
- **Chimiques** : Liaisons hydrogènes avec complexation du soluté et du solvant,
- **Physiques** : Liaisons de Van-der Waals faibles entre espèces neutres.

### II.2.2. Le gel

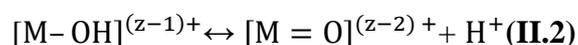
Un gel est défini comme un système biphasé dans lequel les molécules de solvant (eau, alcool) sont emprisonnées dans un réseau solide [36]. Lorsque le liquide est l'eau on parle d'un aquagel ou hydrogel. Si c'est de l'alcool on parle d'alcogel. Selon les conditions de

préparation, la nature de la cohésion entre les particules constituant le matériau varie ; on définit alors deux types de gels : Les gels physiques (déstabilisation d'une solution colloïdale) et les gels chimiques (voie polymérique)[37].

### II.3. LES PRECURSEURS

#### II.3.1. Solution à base d'un précurseur inorganique :

On utilise la solution aqueuse d'un sel minéral. Dans cette solution, les cations  $M^{z+}$  sont captés par des molécules polaires  $H_2O$ . Une liaison  $(M-OH)^{(z-1)+}$  se forme lorsqu'un électron d'une orbitale saturée  $\sigma$  est transféré vers une orbitale de plus basse énergie et non saturée. Ceci se traduit en fait par les deux réactions partielles suivantes :



Nous savons que selon les réactions susmentionnées qu'en milieu acide, par augmentation du pH de la solution, il peut se former un des deux types de ligands suivants :

- Ligand hydroxo  $[M-(OH)]^{(z-1)+}$
- Un ligand Oxo :  $[M=O]^{(z-2)+}$

Les réactions de condensation impliquant les ligands hydroxo  $[M-(OH)]^{(z-1)+}$ , conduisent à la formation des liaisons  $(M-OH-M)$  ou  $(M-O-M)$ . Cependant, que des solutions colloïdales et des gels stables peuvent être obtenus en gardant le pH constant. Cette voie est surtout utilisée dans les procédés industriels de fabrication des poudres [37].

#### II.3.2. Solution à base d'un précurseur organique

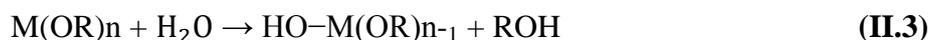
Les précurseurs organiques les plus utilisés sont des alkoxydes métalliques de formule générique  $M(OR)_z$  où M désigne un métal de valence Z et R un radical d'une chaîne alkyle ( $C_nH_{2n+1}$ ). Les alkoxydes métalliques doivent être d'une grande pureté et présenter une solubilité élevée dans une grande variété de solvants. Cette condition de grande solubilité ne peut généralement être réalisée que dans des solvants organiques. Le principal avantage de l'utilisation des précurseurs organiques, est de permettre un mélange moléculaire homogène et intime de différents précurseurs afin de produire des verres et des céramiques à plusieurs composants [38].

## II.4. MECANISMES REACTIONNEL

Le détail des différentes étapes de formation de l'oxyde permettra par la suite de comprendre le rôle de chaque constituant des solutions élaborées. Le procédé sol-gel repose sur deux réactions : l'hydrolyse et la condensation (polymérisation).

### II.4.1. L'hydrolyse

Pour que les alkoxydes puissent condenser à température ambiante, l'hydrolyse des groupements –OR doit déclencher le processus réactionnel. Cette étape est nécessaire pour donner naissance aux groupements hydroxyles –OH :



La figure (2.2) montre les étapes d'hydrolyse pour un alkoxyde métallique ; une substitution nucléophile (étape 1) sur l'atome métallique avec transfert de proton (étape 2) et départ du groupe partant (étape 3). L'hydrolyse est une substitution nucléophile d'un ligand –OH à un ligand –OR. Elle s'accompagne d'une consommation d'eau et d'une libération d'alcool. Au cours de cette étape, on crée la fonctionnalité du précurseur vis à vis de ce que l'on appelle la polycondensation[38].

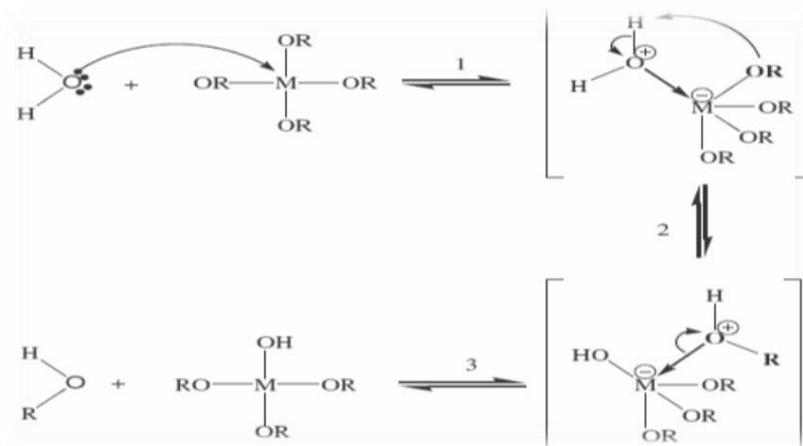


Figure 2.2 : Mécanisme d'hydrolyse des alkoxydes métalliques.

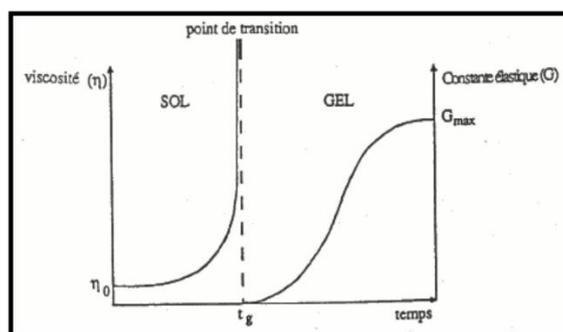
### II.4.2. La condensation

Le groupement hydroxyle formé lors de l'hydrolyse est bien meilleur nucléophile que le groupement alkoxyde. Il s'ensuit que le groupement hydroxyle réagit par substitution nucléophile avec un mécanisme analogue à l'hydrolyse. Il va se former un pont M-O-M avec une augmentation provisoire de la coordinence du métal.

## II.5. LA TRANSITION SOL -GEL

Le schéma (Figure 2.3) généralement adopté pour la gélification est celui de chaînes polymériques en croissance qui s'agglomèrent par condensation et forment des amas. Au cours de l'avancement des réactions d'hydrolyse et de condensation, des amas polymériques, dont la taille croît avec le temps, sont créés. Lorsque l'un de ces amas atteint une dimension infinie (c'est à dire de façon pratique la taille du récipient), la viscosité devient également infinie : c'est le point de transition sol-gel. A partir de cet instant, l'amas infini appelé «fraction gel » continue à grossir en incorporant les groupements polymériques plus petits. Lorsque toutes les liaisons ont été utilisées, le gel est formé.

D'un point de vue macroscopique, la transition peut être suivie par le comportement mécanique de la solution. L'amas solide formé à partir de la solution de base peut alors être vu comme une imbrication des chaînes polymériques formant une structure solide désordonnée. Cette structure contient encore des masses liquides emprisonnées. Leur élimination se fait par chauffage thermique [39].



*Figure 2.3 : Evolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel ;  $t_g$  correspond au temps au bout duquel la transition sol-gel est atteinte.*

## II.6. LES PARAMETRES INFLUANT SUR LA CINETIQUE DES REACTIONS

La structure finale du gel se met en place au moment des réactions et, par conséquent, elle détermine déjà ses propriétés à venir. Seules quelques caractéristiques pourront être modifiées au cours des étapes suivantes : dépôt-séchage-recuit. Les cinétiques relatives de l'hydrolyse et de la condensation, responsables de la croissance des amas polymériques qui engendrent le réseau, vont imposer les caractéristiques du gel obtenu. Ces vitesses de réaction, et par suite la viscosité, dépendent de plusieurs paramètres dont il faudra donc tenir compte lors du choix d'un processus d'élaboration [38].

- La température et le taux d'humidité
- Le choix de l'alcoxyde et de sa concentration
- Le solvant
- Le choix du catalyseur

## II.7. INFLUENCE DU SECHAGE

Une fois gélifié, le matériau subit le séchage dû aux forces capillaires dans les pores et ce séchage peut entraîner un rétrécissement du volume. Le procédé de séchage permettant l'obtention du matériau sol-gel, nécessite que l'alcool ou l'eau puisse s'échapper en même temps que le gel se solidifie. Le procédé d'évaporation se produit grâce aux trous et aux canaux existants dans le matériau sol-gel poreux. Il existe deux types de séchage permettant d'obtenir des types de matériaux différents : Le xérogel et l'Aérogel.

L'évaporation du solvant sous conditions ambiantes entraînant une réduction de volume allant de 5 à 10%, permet la formation d'un xérogel auquel on peut faire subir un traitement thermique à température modérée afin de densifier le matériau.

L'évacuation du solvant dans des conditions supercritiques conduit à la formation d'un aérogel n'ayant subi aucune densification. On obtient ainsi un matériau très poreux avec des propriétés exceptionnelles.

## II.8. LES DIFFERENTES METHODES DE DEPOT DES COUCHES MINCES

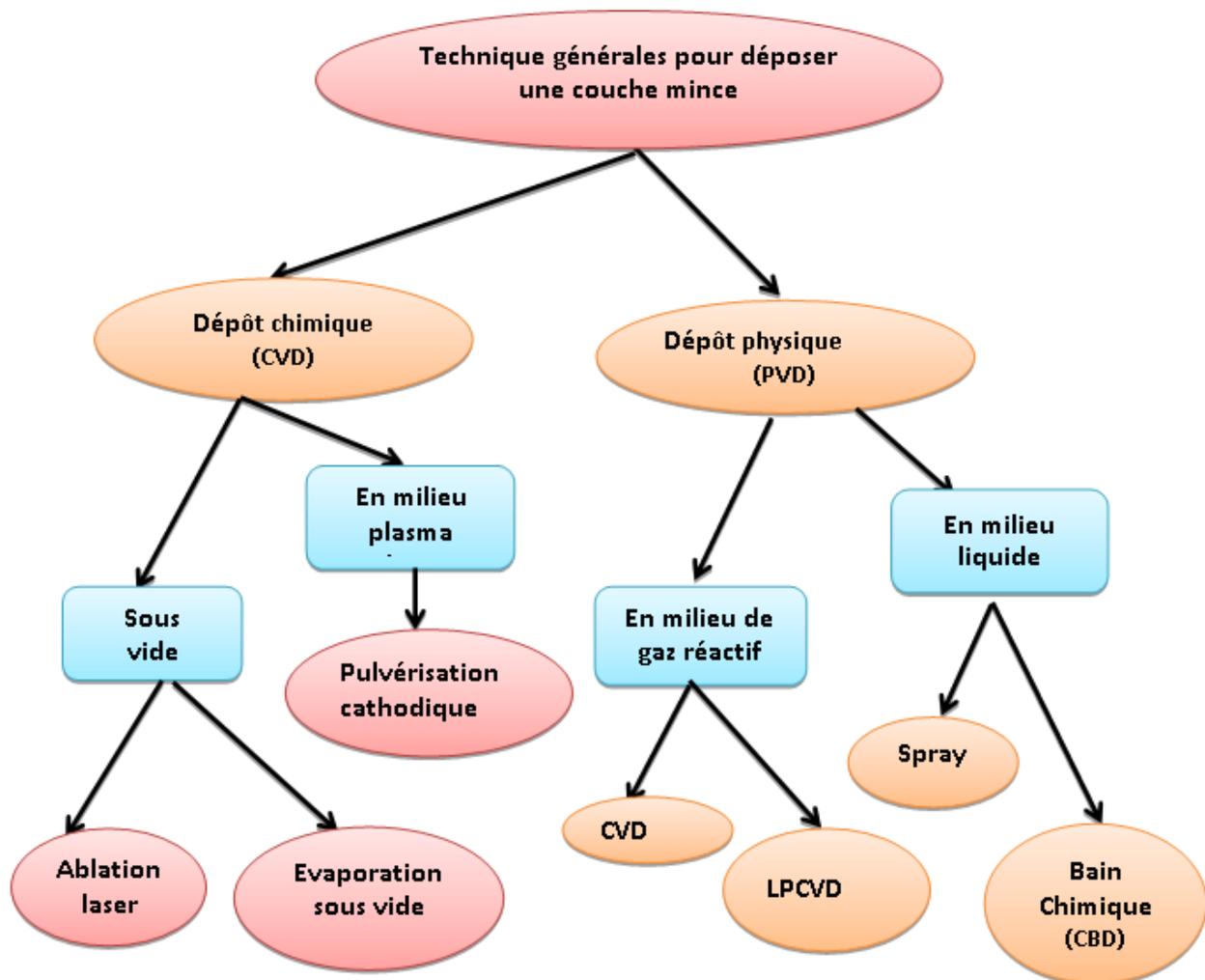


Figure 2.4: Méthodes générales de dépôt des couches minces [39].

### II.8.1. Méthode de la tournette ou spin coating :

Cette méthode consiste à déposer par centrifugation une solution déposée en excès sur un substrat. Elle présente l'avantage d'être facilement mise en œuvre pour des investissements modérés. Elle donne d'excellents résultats sur les substrats plans dont les dimensions sont de l'ordre duquelque  $\text{cm}^2$  mais la porosité des couches obtenues est considérablement élevée. Cette méthode de dépôt comporte quatre phases (Figure 2.5) :

- 1) Le dépôt de la solution.
- 2) Le début de la rotation : la phase d'accélération provoque l'écoulement du liquide vers l'extérieur de substrat.

3) La rotation à vitesse constante permet l'éjection de l'excès de liquide sous forme de gouttelettes et la diminution de l'épaisseur du film de façon uniforme.

4) L'évaporation des solvants les plus volatils qui accentue la diminution de l'épaisseur du film déposé.

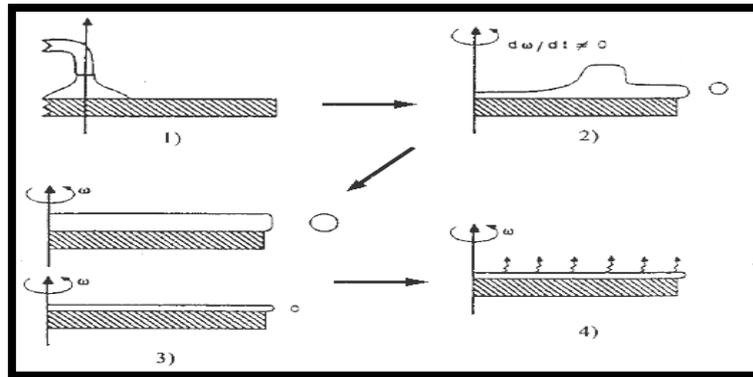


Figure 2.5 : Réalisation de couches minces par enduction centrifuge [40].

En contrôlant les paramètres de rotation, il est possible de calculer l'épaisseur du film déposé. Meyerhofer a publié un modèle qui tient en compte des paramètres entrant en jeu lors du dépôt ; l'épaisseur est alors donnée par la relation suivante :

$$d = A \cdot \left( \frac{3\eta e}{2\rho\omega^2} \right)^{1/3} \quad (\text{II.6})$$

Avec : A une constante, e la vitesse d'évaporation,  $\eta$  la viscosité de la solution,  $\omega$  la vitesse de rotation et  $\rho$  la densité de la solution. Il est alors possible pour une solution dont la viscosité est donnée, de maîtriser l'épaisseur des films en fixant la vitesse de rotation.

### II.8.2. Meniscus-Coating ou l'enduction laminaire :

On fait défiler le substrat sur un rouleau dont la moitié baigne dans la solution (Figure 2.6). Ce procédé permet de traiter des grandes surfaces, ce qui conduit à son utilisation dans l'industrie [41].

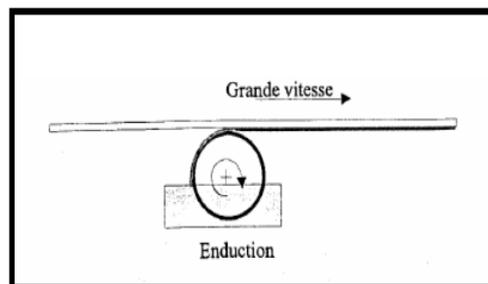


Figure 2.6 : Dépôt de couches minces par l'enduction laminaire.

### II.8.3. Le dépôt de films par Dip-Coating

La technique utilisée dans ce travail est appelée méthode de trempage-retrait ou “dip-coating” (Figure 2.7). Le dispositif utilisé est composé d'un b cher contenant la solution à déposer; un moteur DC est utilisé pour introduire le substrat dans la solution et le retirer à une vitesse constante. La bonne qualité des dépôts dépend de la régularité du moteur et de la stabilité du b cher car l'ensemble doit être dépourvu de toute vibration de façon à ce que la surface de la solution reste immobile durant le dépôt. La plus légère perturbation pendant cette étape va provoquer des stries horizontales sur le film liées à des micro-vagues au niveau du liquide. La figure 2.8 montre l'évolution du liquide déposé. Les précurseurs sont tout d'abord concentrés à la surface du support par drainage et évaporation des solvants ce qui a pour conséquence de les rapprocher les uns des autres et d'augmenter les cinétiques de polymérisation. Il y a ainsi formation d'un réseau tridimensionnel de chaînes polymériques rempli de solvant qui sera éliminé par séchage du dépôt [42].

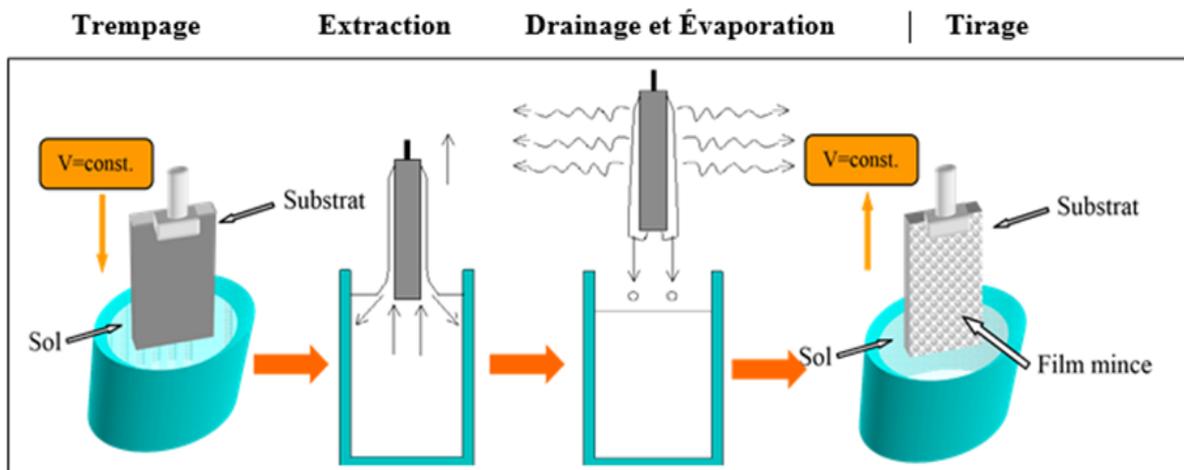
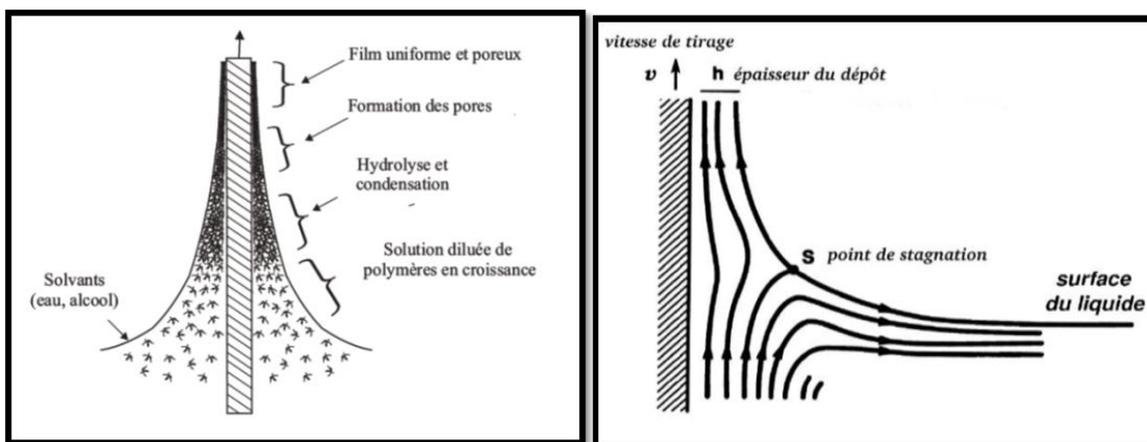


Figure 2.7 : Dépôt de couches minces : les étapes de la méthode de trempage.



**Figure 2.8 : Schéma de la formation de la couche lors du retrait du substrat. Tous les processus physico-chimiques présentés se déroulent simultanément.**

La physique du procédé de “dip-coating” a été largement étudiée par Brinker et Scherer. La figure ci-dessus en rappelle les principaux aspects. Lors de son retrait, le substrat entraîne une partie du sol sous forme d’un film fluide qui se scinde en deux à l’approche du ménisque. La partie située au voisinage immédiat du substrat l’accompagne dans son ascension, tandis que l’autre retourne dans le récipient. L’intersection du ménisque avec la surface séparant les deux parties définit une ligne de stagnation traduisant l’équilibre entre l’entraînement visqueux et la gravitation. La position de cette ligne détermine l’épaisseur du film déposé [43].

Il est possible d’ajuster certains paramètres pour obtenir l’épaisseur désirée de la couche déposée. Lorsque la viscosité du liquide, notée  $\eta$ , et la vitesse de tirage du substrat sont assez importantes pour minimiser la courbure du ménisque, l’épaisseur du film déposé, notée  $h$ , est donnée par la relation [44]. :

$$h = c \left( \frac{\eta v_0}{\rho g} \right)^{1/2} \quad (\text{II.7})$$

Où  $v_0$  est la vitesse de tirage,  $\rho$  la densité,  $g$  la constante de gravité et une constante (= 0.8).

## II.9. CHOIX DES SUBSTRATS

Le choix des substrats est dicté par les propriétés physico-chimiques des couples substrat/sol et substrat/matériau à déposer. Pour le premier couple, il faut bien entendu que l’adhésion du sol liquide sur le substrat soit bonne. Pour le second couple, la première caractéristique à vérifier correspond au fait que la composition chimique du substrat ne doit pas entraîner la contamination du film mince déposé par diffusion d’espèces chimiques au cours des recuits. Suivant l’étude que l’on veut poursuivre après le dépôt, l’indice optique du substrat peut avoir son importance ; par exemple, les mesures d’optique guidée imposent que l’indice du substrat doit être plus faible que celui de la couche mince élaborée. Le coefficient de dilatation thermique du substrat peut jouer un rôle important lors des recuits nécessaires à la densification du matériau.

Ces substrats sont ceux que nous avons couramment utilisés pour les essais préliminaires vu leur faible coût ; l’indice de réfraction est de 1,51 (632.8 nm). Cependant, leur utilisation est limitée par la température de ramollissement de ce type de verre (~500 °C).

## II.10. TRAITEMENT THERMIQUE

Le traitement thermique se fait par deux étapes : le séchage et le recuit (Figure 2.9). Le séchage s'effectue à 100°C, il a pour but d'éliminer la quasi-totalité du solvant. Après le séchage, le gel subit un traitement thermique de recuit destiné à le transformer en un film céramique dense.

Ces deux opérations nécessaires à l'obtention de couches minces de bonne qualité, changent les propriétés structurales des matériaux utilisés. Si le séchage se réalise à une température fixe pour un solvant donné, les recuits peuvent être réalisés sur une large gamme de température et sur des durées variables [43].

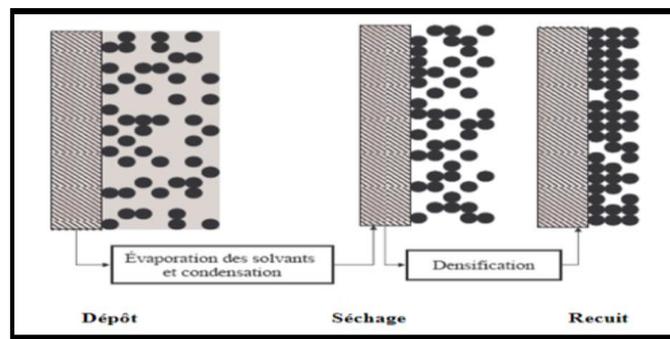


Figure 2.9 : Influence du séchage et du recuit sur la porosité des couches minces.

### II.10.1. Le séchage

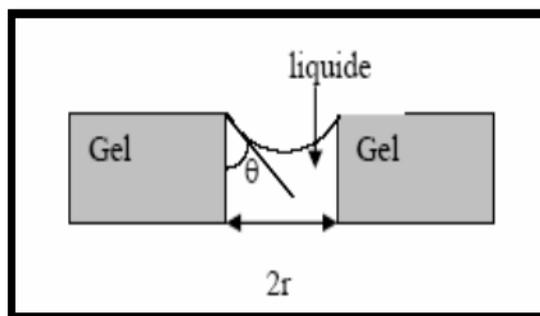
Le séchage de la couche déposée est une étape très importante dans la réalisation des propriétés des matériaux ; elle correspond à l'évaporation des solvants résiduels par diffusion à travers les pores.

Cette évaporation s'accompagne d'un glissement de la structure provenant des forces capillaires  $C_p$  induites à l'interface liquide – vapeur à l'intérieur des pores (Figure 2.10), où les forces capillaires sont données par la relation suivante :

$$C_p = \frac{2\gamma \cos\theta}{r} \quad (\text{II.8})$$

Où :  $\theta$  est l'angle de mouillage,  $\gamma$  la tension superficielle du sol et  $r$  le rayon des pores. Sachant que la taille des pores est faible (quelques dizaines de nanomètres), ces forces capillaires entraînent des pressions très élevées, même pour des sols ayant une faible tension

de surface. Ces très fortes pressions induisent des contraintes mécaniques importantes dans le matériau pouvant mener à une dégradation irréversible de la qualité du film déposé.



*Figure 2 .10 Schéma de principe de l'apparition des contraintes lors du séchage.*

De plus, la taille des pores va diminuer lors du séchage, certains peuvent même se refermer complètement. Si ces pores se referment avant la fin du processus d'évaporation, des craquelures apparaîtront. Pour l'élaboration de nos couches, nous avons procédé à des séchages à une température de 100 °C[44].

### **II.10.2. Le recuit thermique**

Cette phase est primordiale dans la formation du matériau. Le recuit a deux fonctions principales : l'élimination des espèces organiques présentes dans la solution de départ et la densification du matériau. C'est uniquement après ce recuit que l'on peut obtenir le matériau désiré. En effet, après le séchage, les groupements organiques de type Alkyles (-OR-) sont toujours présents dans le film déposé. Seul le recuit peut les éliminer.

Les recuits sont généralement réalisés à des températures comprises entre 300 °C et 700 °C ; dans la suite du texte et pour cette gamme de températures, on parlera de recuits conventionnels. Pour des températures supérieures, ces recuits seront appelés recuits à hautes températures [45].

## **II.11. LES APPLICATIONS DE LA TECHNIQUE**

Les matériaux issus de la technologie sol-gel se retrouvent dans quatre principales activités industrielles à savoir :

- ✓ Les applications chimiques qui reprennent les synthèses de poudres, de catalyseurs, de membranes.
- ✓ Les applications optiques qui incluent des revêtements ophtalmiques, des synthèses de fibres optiques.

✓ Les applications biochimiques qui comprennent la formulation de médicaments, le développement de nouveaux traitements, des formulations cosmétiques.

✓ La fabrication de verres, de céramiques, des matériaux réfractaires ou composites, de fibres et de revêtements.

Parmi ces matériaux, il faut encore y inclure les applications électroniques pour la synthèse de revêtements diélectriques, ferromagnétiques et de matériaux électrochromiques [46].

## II.12. LES AVANTAGES DE LA METHODE SOL-GEL

Le procédé sol-gel possède certains avantages suivants :

- ✓ Simplicité des équipements et facilité de mise en œuvre du matériau.
- ✓ Les nombreuses textures réalisables (poudres, fibres, monolithes et couches minces).
- ✓ La possibilité de dopage, c'est-à-dire l'insertion d'éléments actifs, relativement simple durant l'élaboration du sol.
- ✓ La porosité contrôlée du matériau obtenu qui permet un dopage du gel par imprégnation.
- ✓ Modulation des propriétés du matériau en fonction des besoins d'utilisation, par le contrôle des réactions de condensation.
- ✓ Faible coût énergétique.
- ✓ Facilité de dopage en grande quantité (de l'ordre de 10 %) d'une matrice d'oxyde pour en faire des émetteurs optiques [47].

## Références bibliographiques du chapitre II

[31] **Hanane Benelmadjat**, «Elaboration et caractérisation de matériaux cristallins ou amorphes purs et dopés», thèse de doctorat de, Université Mentouri - Constantine, (2011).

[32] **D.C. Bradley, R.C. Mehrotra and D.P. Gaur**, « Metal alkoxids »Academic press, London (1978)

[33] **C. J. Brinker, G.W. Scherer**, Sol → gel → glass: I. Gelation and gel structure, Journal of Non-Crystalline Solids 70 (3) (1985) 301.

[34] **S. Rabaste**, Thèse doctorat, Claude Bernard Lyon1 (2003).

- [35] **H. Dislich, P. Hinz**, J. Non-Cryst.Solids, 48 (1982) 11.
- [36] **M. Bathat**, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1 (1992).
- [37] **J. Livage, C. Sanchez, M. Henry, S. Doeuff**, The chemistry of the Sol-Gel process, Solid State Ionics, 32-33 (1989) 633.
- [38] **M. S. sallard**, Thèse de doctorat, L'école normale Supérieure de Cachan(2007).
- [39] **S. Gastaldo**, « Fiabilisation d'un procédé de dépôt de couches minces par voie sol-gel pour des applications d'amplification optique. » Grenoble INPG, 1999.
- [40] **Attalah Mourad**, « Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de silicium, obtenues par voie sol-gel », mémoire de magister, Université Mentouri- Constantine, (2010).
- [41] **M. Bahtat**, J. Mugnier, L. Lou, C. Bovier, J. Serughetti, M. Genet, J. Optics. p 23, 215 (1992).
- [42] **Meyerhofer Dietrich** «Characteristics of resist films produced by spinning», J. Appl. Phys., vol 49, p 3993-3997. 1978.
- [43] **R. P. Spiers, C.V. Subbaraman, W. L. Wilkinson**, Ch. Eng. Sciences. p29, 389, (1974).
- [44] **Dounia Adnane**, « Caractéristiques optiques et structurales des couches minces d'oxyde de titane obtenue par voie Sol-Gel », Mémoire de Magister, Université de Constantine, (2005).
- [45] **L.C. Klein**, Sol-Gel technology for thin films, fibres, preforms, Electronics and Specialty Shapes, p. 80 (1988).
- [46] **R.P. Spiers, C.V. Subbaraman, W. L. Wilkinson**, Ch. Eng. Sciences 29, 389 (1974)
- [47] **A. Bahtat, M. Bouderbala, M. Bahtat, M. Bouzaoui, J. Mugnier, M. Druetta**, « Structural caractérisation of Er<sup>3+</sup> doped sol-gel TiO<sub>2</sub>planar optical waveguides », Thin Solid Films, vol. 323, no 1-2, p. 59-62 (1998).

**CHAPITRE III**  
**TECHNIQUES EXPERIMENTALES**

## INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous présentons les démarches de l'élaboration des couches minces de  $\text{TiO}_2$  pures et dopées par le cuivre en utilisant la méthode sol-gel (Dip-coating) et les techniques de caractérisation employées.

### III.1. PROCEDURES EXPERIMENTALES

#### III.1.1 Choix et préparation du substrat

Les substrats sont des lames de verre rectangulaires de dimensions  $70 \times 25 \times 1\text{mm}^3$ . Cette géométrie est bien adaptée au dépôt par trempage. Le substrat ne doit pas contaminer le film (par migration d'ions par exemple), et doit permettre une bonne adhérence de la couche. Son coefficient de dilatation thermique doit être compatible avec celui du matériau déposé pour limiter les effets des contraintes lors du recuit [48]. La structure du film étant fortement dépendante de la nature du substrat, nous choisissons d'effectuer nos dépôts sur des substrats amorphes à base de verre pyrex.

Avant de tremper les substrats dans la solution, ils sont d'abord nettoyés selon le protocole suivant :

- ✓ Rinçage à Trichloréthylène.
- ✓ Bain ultrason avec eau déminéralisée pendant 20 minutes
- ✓ Rinçage à l'acétone.
- ✓ Bain ultrason avec eau déminéralisée pendant 20 minutes.
- ✓ Rinçage à l'éthanol.
- ✓ Bain ultrason avec eau déminéralisée pendant 20 minutes.
- ✓ Rinçage à l'eau déminéralisée.
- ✓ Bain ultrason avec eau déminéralisée pendant 20 minutes.
- ✓ Séchage à l'abri de la poussière.

### III.2. SYNTHÈSE DES SOLUTIONS

La solution conduisant au dépôt de couches minces de  $\text{TiO}_2$  a été obtenue par la méthode sol-gel à partir de d'Isopropoxyde de titane comme précurseur [  $(\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$  ; SigmaAldrich], auquel est adjoint l'isopropanol ( $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$ ) permettant de diluer le composé précédent. L'acide acétique ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), est ajouté afin de stabiliser la solution précédente. Enfin, on verse le méthanol dans la solution pour obtenir un sol moins visqueux. La solution obtenue est transparente de couleur jaunâtre et légèrement visqueuse. Le dopage en cuivre (0, 3, 5 et 10% wt.), est réalisé en utilisant le chlorure de cuivre [ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ; 98%].

❖ **Quantité des précurseurs :**

$$C_1 = 0,08 \text{ mol/L}$$

$$C_2 = 0,276 \text{ mol/L}$$

D=3%

$$V_1 = \frac{0,03 * 0,276 * 12,2}{0,08} \rightarrow V_1 = 1,26 \text{ ml}$$

$$m(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}) = C \cdot V \cdot M$$

$$m(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}) = 241.6 \times 1.26 \cdot 10^{-3} \times 0.08 = 24.4 \text{ mg.}$$

| Dopage (%) | m ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) |
|------------|--|
| Non dopé   | 0  |
| 3          | 24.4 mg  |
| 5          | 40.7 mg  |
| 10         | 83 mg  |

*Tableau 3.1 : Quantités des précurseurs utilisés*

## III.2.1. Protocole

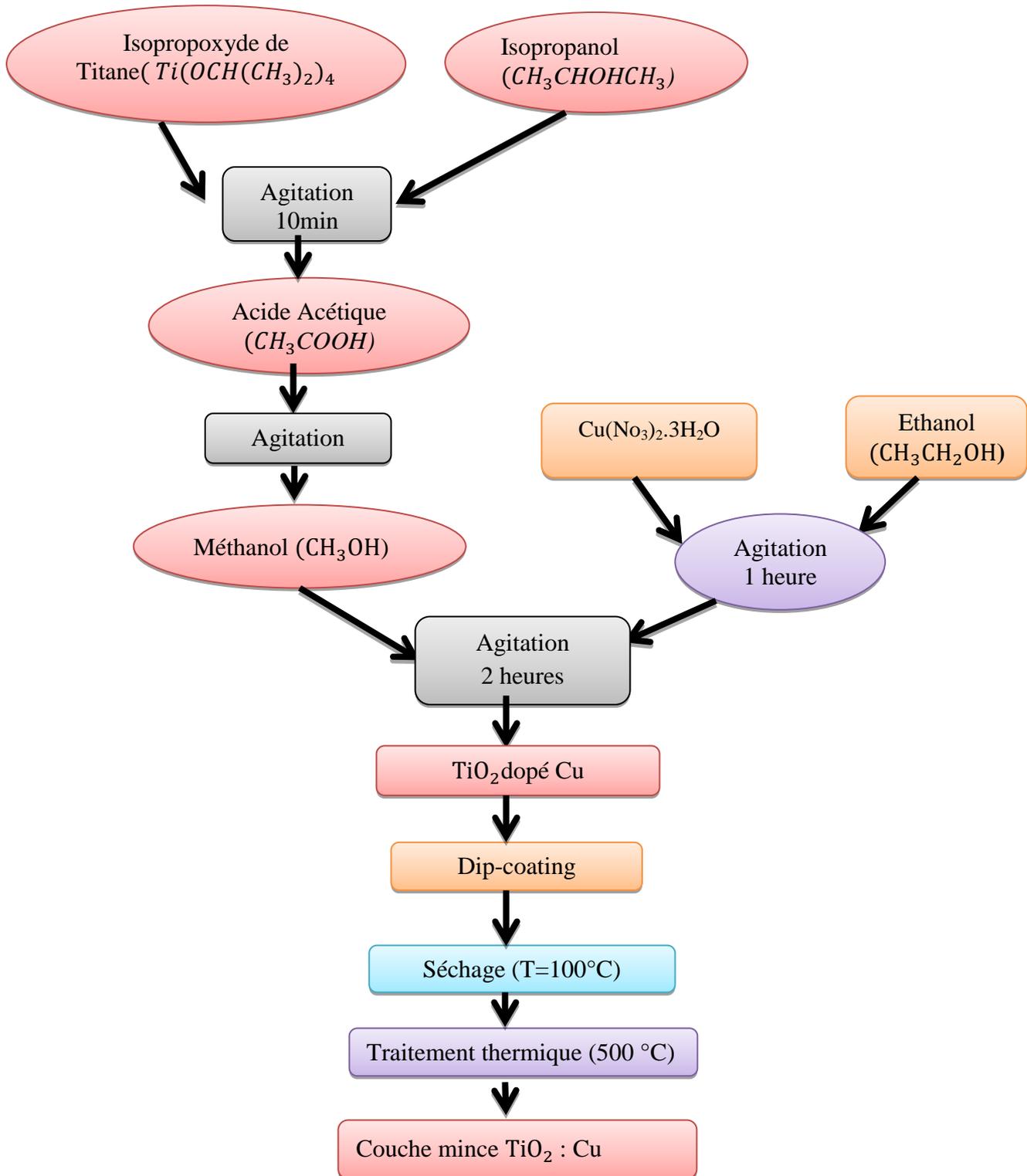
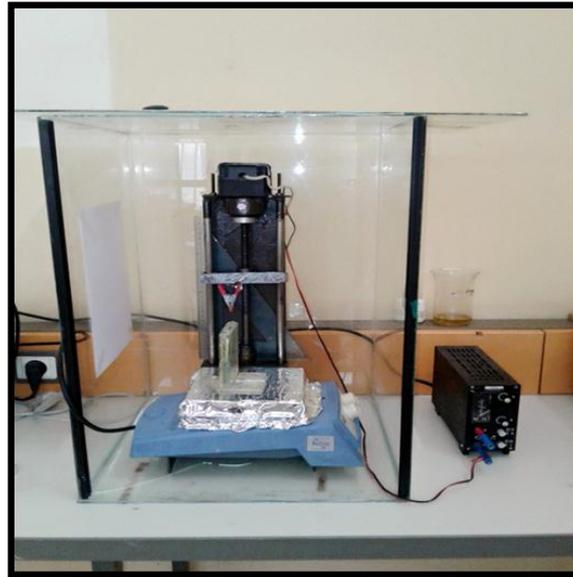


Figure 3.1 :Etapes de la synthèse des couches minces deTiO<sub>2</sub> dopé cuivre.

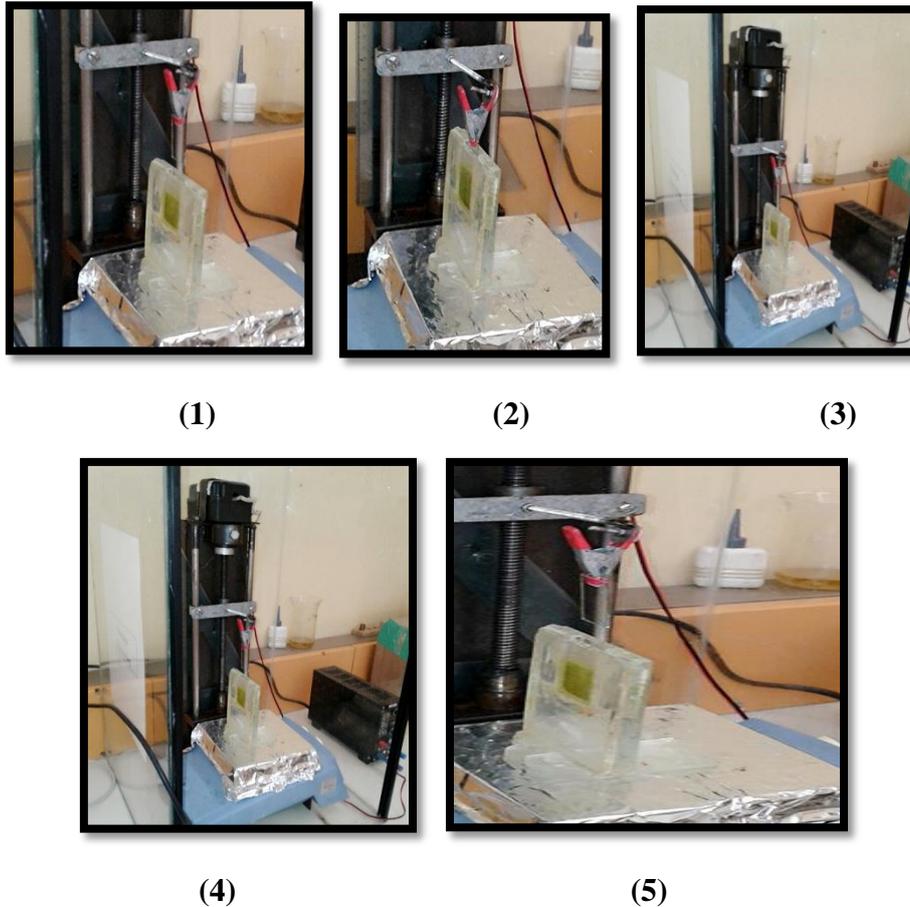
### III.2.2. Dépôt des films par la technique de trempage-tirage

Le dépôt des couches minces de  $\text{TiO}_2$  sur un substrat en verre (et en silicium pour les analyses FTIR), par voie sol-gel est réalisé grâce à un dispositif de trempage conçu au laboratoire (Figure 3.2).



*Figure 3.2 : Dispositif expérimental de trempage – tirage (Dip-coating).*

L'échantillon est soigneusement disposé au-dessus de la solution. Il est fixé par une pince et descendu à une vitesse constante (50 mm/min) ; une fois le substrat immergé, on le laisse pendant 2 minutes dans la solution afin de stabiliser la surface de la solution. Puis, nous le remontons à une vitesse constante ; la stabilité de la solution est primordiale pour éviter la formation des traces sur l'échantillon, traces qui sont généralement dues à la présence de petites vaguelettes. Nous laissons notre échantillon immobile pendant 5 minutes hors de la solution pour permettre l'évaporation des solvants les plus volatils. Des photographies des étapes du dépôt sont illustrées sur la figure (3.3). Pour chaque échantillon, les films de gel d'oxyde, étaient séchés à 100°C pendant 15 min et soumis ensuite à un recuit à 500°C pendant 1 heure.



*Figure 3.3 : Différentes étapes de la formation d'une couche mince par la méthode de trempage-tirage.*

### III. 3. METHODES DE CARACTERISATION

#### III.3.1. Diffractomètre de rayons X

La diffraction des rayons X (DRX), permet l'analyse qualitative et quantitative la matière à l'état condensé. La forme des pics de diffraction peut être reliée à la microstructure cristalline. La connaissance des positions des pics de diffraction et les intensités des faisceaux diffractés permettent l'identification des phases présentes, la mesure des contraintes résiduelles, le paramètre de maille et la taille des grains. Les analyses DRX ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre de marque MiniFlex600 au sein du Laboratoire de synthèse et catalyse (Figure 3.4). Le balayage a été fait pas à pas, entre  $20^\circ$  et  $80^\circ$ . Les spectres de diffraction des rayons X ont été enregistrés en utilisant une anticathode de cuivre ( $I = 30 \text{ mA}$  ;  $V = 40 \text{ KV}$  ;  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ).



Figure 3.4 : Diffractomètre de marque MiniFlex 600

### III.3.2. Spectroscopie UV-Visible

Le principe repose sur la transition d'un état fondamentale vers un état excité d'un électron d'une molécule par excitation. Donc, le passage d'un état électronique à un autre état d'énergie plus élevée nécessite l'absorption d'un photon ( $\Delta E = h\nu$ ). Dans l'état fondamentale, un atome ou une molécule se trouve dans son état de plus basse énergie, c'est-à-dire que tous les électrons sont répartis sur des orbitales atomiques avec pas plus de deux électrons par orbitale.

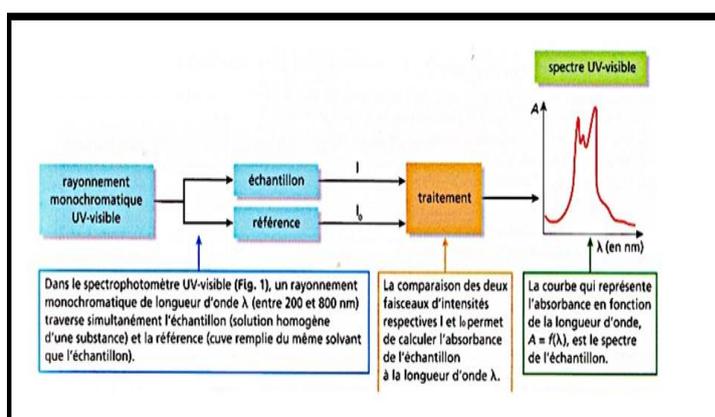


Figure 3.5 : Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceaux de marque SHIMADZU (UV 1650 PC).

Un spectrophotomètre comporte une source constituée de deux lampes qui permettent un continuum d'émission sur toute la gamme de longueur d'onde UV-Visible. Un monochromateur qui permet de sélectionner des longueurs d'ondes et de faire un balayage.

Le faisceau de photons à la longueur d'onde sélectionnée traverse un miroir qui synchronise le mouvement du monochromateur puis le faisceau traverse l'échantillon et la référence et enfin un amplificateur permet de comparer l'intensité en sortie par rapport à l'intensité d'émission [49].

Les spectres de transmittance UV– visible des films d'oxyde de titane dopé cuivre, ont été obtenus en utilisant un spectrophotomètre à double faisceau de marque SHUMADZU (UV-1650PC) au niveau de notre laboratoire de Génie Physique (Figure3.5).

### III.3.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Il existe de nombreuses interactions entre un rayonnement infrarouge (IR) incident et une molécule. Un phénomène de résonance peut intervenir lorsque le rayonnement IR traverse la molécule. Si la fréquence de résonance du rayonnement est différente de celle des vibrations moléculaires rencontrées, la radiation n'est pas absorbée. Dans le cas contraire, la radiation cède son énergie et la molécule (ou partie de molécule) dont les atomes sont animés d'un mouvement de fréquence identique, absorbe cette énergie. A chaque mode de vibration correspond une fréquence propre qui est la signature d'une liaison chimique et de son environnement. Cette absorption se traduit par un accroissement de l'amplitude de la vibration de la molécule dans le réseau.



*Figure 3.6 : Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)*

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui consiste à envoyer sur l'échantillon un rayonnement IR et mesurer les intensités transmises pour chaque nombre d'onde le rapport des intensités, avec ou sans échantillon. L'excitation par l'infrarouge d'un des oscillateurs se traduit donc a priori, par l'excitation simultanée de tous les oscillateurs, aussi bien en élongation qu'en déformation. Tous les atomes de la molécule vibrent autour de leur position d'équilibre. Chacune de ces vibrations d'ensemble de la molécule est appelée mode de vibration [50].

Dans notre travail, nous avons utilisé un spectrophotomètre infrarouge FTIR au sein du laboratoire de Génie Physique de marque SHIMADZU 8400 (Figure 3.6).

### III.3.4. Spectroscopie d'impédance complexe (SI)

Tous systèmes physiques ou chimiques peuvent se modéliser par des circuits électriques constitués de résistances, condensateurs, inductances. Ainsi, une cellule électrochimique peut être considérée comme un dipôle électrique d'impédance  $Z$ . Cette méthode d'analyse des systèmes par des mesures impédance métrique a été introduite en 1960 ; elle consiste à analyser la réponse du système en fonction de la fréquence du signal alternatif excitation le signal fréquentiel de faible amplitude est superposé ou non à une tension continue de polarisation. Une impédance  $Z(\omega)$  peut se présenter soit sous forme polaire soit en coordonnée cartésienne [51] :

$$Z(\omega) = |Z| \cdot \exp(j\phi) = \text{Re}(z) + j \cdot \text{Im}(Z) \quad (\text{III .1})$$

La représentation de Bode comprend deux graphiques où le module de l'impédance  $|Z|$  et la phase ( $\theta$ ) sont tracés en fonction du logarithme de la fréquence. Les deux modes de représentation de l'impédance donnent des visualisations des résultats différentes mais restent complémentaires. La représentation de Bode sera préférée lorsque des informations observées à haute fréquence sont masquées par la représentation de Nyquist. A l'inverse, l'identification de certains phénomènes caractéristiques se déroulant à l'interface électrode de travail/électrolyte sera facilitée par la représentation de Nyquist [52].

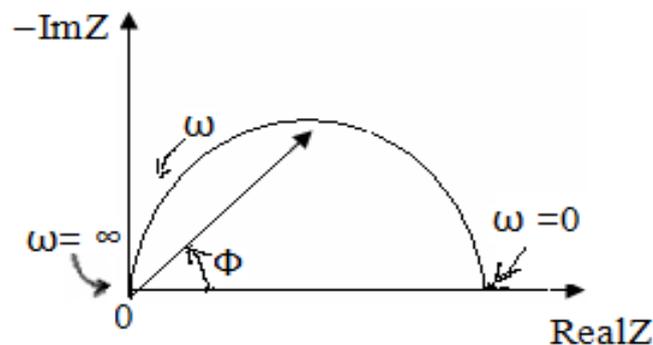


Figure 3.7 : Représentation de Nyquist



*Figure 3.8 : Générateur fréquentiel de marque AGILENT 4285A LCR-METER.*

Les spectres d'impédance de nos échantillons ont été obtenus en utilisant un générateur fréquentiel de marque AGILENT 4285A LCR-METER au sein du laboratoire de synthèse et catalyse.

### **III.3.5. Mesures électriques I-V :**

Les mesures courant tension (I-V) ont été effectuées au sein du Laboratoire de Génie Physique, en utilisant un pico-ampèremètre de marque HP-4140.



*Figure 3.9 : Schéma de Pico-ampèremètre Marque HP-414*

Si nous créons un potentiel  $V$  entre ces deux électrodes, il en résulte un courant de conduction qui varie en fonction de la tension de polarisation appliquée entre les électrodes. On mesure alors, l'intensité du courant de conduction en fonction du potentiel d'excitation. Les courbes intensité-potentiel  $I(V)$  obtenues sont des droites. En effet, selon la loi d'Ohm ( $V = RI$ ), nous pouvons accéder à la mesure de la résistance du matériau, c'est en fait l'inverse de la pente de la droite  $I(V)$ .

En faisant varier la tension de polarisation, on mesure le courant qui circule dans l'échantillon [53]. La valeur de la résistance  $R$  mesurée ainsi que la géométrie de l'échantillon permettent de remonter à la conductivité du matériau par la relation :

$$R = \frac{\rho L}{S} \quad (\text{III .2})$$

Avec:  $\rho = \frac{1}{\sigma}$  (en  $\Omega \cdot \text{cm}$ ),  $L$ ,  $S$  (en  $\text{cm}$  et  $\text{cm}^2$ ) sont déterminés par la configuration de la mesure.

**Références bibliographiques du Chapitre III**

- [48] **Mechiakh Raouf**, « Etude des propriétés structurales et optiques des couches minces de TiO<sub>2</sub>, obtenues par voie sol-gel sur différents substrats », Thèse de doctorat, Université Mentouri-Constantine, (2007).
- [49] **R.K. Karn, O. N. Srivaskova**, International Journal of Hydrogen Energy, 24(1999)27.
- [50] **M. Devitt, T. Neil, L. Baun. William**, "Infrared absorption study of metal oxides in the low frequency region (700-240 cm<sup>-1</sup>)", *Spectrochimica Acta* 20,799-808 (1964).
- [51] **G.Luc-Seguin**, « Développement de microcapteurs électrochimiques pour l'analyse en phase liquide », Thèse de Doctorat, Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes du CNRS, 2006,
- [52] **I. Sadli**, « Modélisation par impédance d'une pile à combustible pour utilisation en électronique de puissance », *Natl. Polytech. Inst. Lorraine INPL*, 2006.
- [53] **I. Ozeroy**, D. Nelson, A.V. Bulgakov, W. Marine, M. Sentis, Applied Surface Science, 212 349-352.2003

# **CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS**

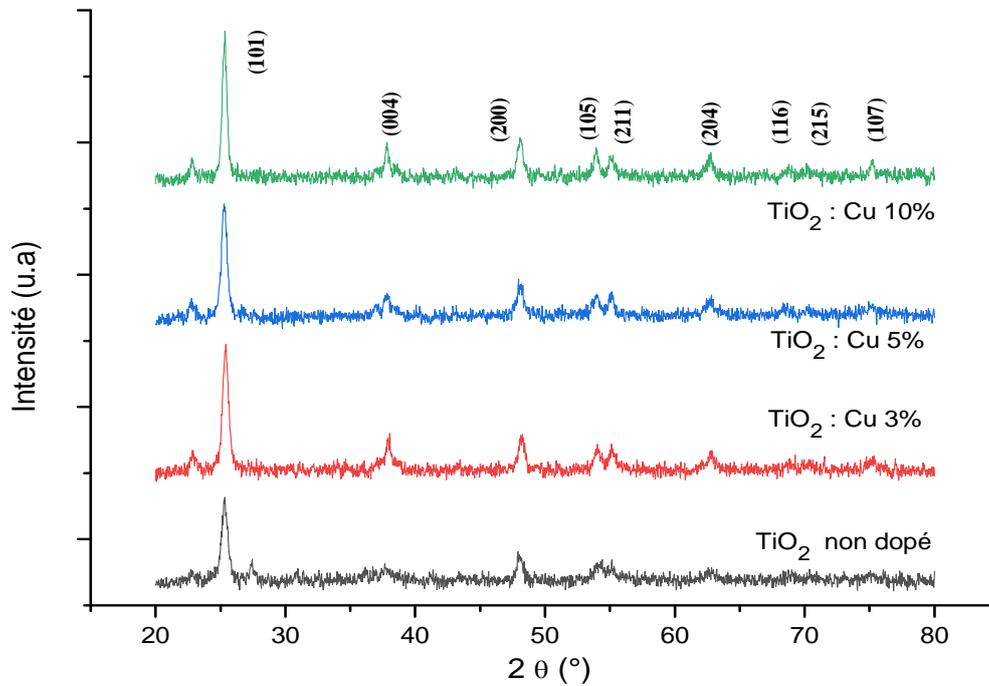
## INTRODUCTION

Ce chapitre est consacré à l'étude des propriétés structurales, optiques et électrique des couches mince de TiO<sub>2</sub> dopé cuivre et déposées par la technique Dip-coating (trempage-tirage).

### IV.1. ETUDE STRUCTURALE

#### IV.1.1. Spectres de diffraction des rayons X

La figure (4.1) présente les pics de diffraction observés à 25.37°, 37.83°, 48.16°, 53.97°, 55.15°, 62.66°, 68.72°, 70.73° et 75.16°, qui sont caractéristiques de la phase anatase. Ces pics correspondent aux plans (101), (004), (200), (105), (211), (204), (116), (215) et (107) de l'oxyde de titane. Ces résultats sont en accord avec les travaux [54-55].



*Figure 4.1 : Diffractogrammes des poudres de TiO<sub>2</sub> : Cu recuites à 600°C pendant 2 heures.*

La taille des grains se calcule en utilisant la relation de Scherrer [56] :

$$D = \frac{0,9\lambda}{B \cos(\theta)} \quad (\text{IV.1})$$

Où :  $\lambda$  : La longueur d'onde,  $B$  la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction et  $\theta$  l'angle de diffraction.

Pour l'échantillon dopé 3% Cu, on a au pic le plus intense :

$$2\theta = 25.43^\circ \Rightarrow \theta = 12.70 ; \text{ d'où : } B=0.00855\text{rd}$$

La taille des cristallites est donnée par la relation (IV.1) :

$$D = \frac{0.9 \times 1.5408}{0.00855 \cos(12.70)}$$

$$D = 16.5 \text{ nm}$$

Le tableau 4.1 ci-dessus récapitule les paramètres de maille et les tailles des grains moyens pour différents dopages en Cu.

*Tableau 4.1 : Propriétés structurales de TiO<sub>2</sub> : Cu*

| Taux dedopage             | (hkl) | $\theta$ (°) | d -spacing(Å) | Taille des cristallites ( nm) |
|---------------------------|-------|--------------|---------------|-------------------------------|
| TiO <sub>2</sub> non dope | 101   | 25.28        | 3.520         | 14.8                          |
| TiO <sub>2</sub> :Cu 3%   | 101   | 25.364       | 3.509         | 16.5                          |
| TiO <sub>2</sub> :Cu 5%   | 101   | 25.266       | 3.522         | 16.6                          |
| TiO <sub>2</sub> :Cu 10%  | 101   | 25.302       | 3.5172        | 19.3                          |

D'après le tableau (4.1), on remarque l'augmentation de la taille des cristallite avec l'augmentation du taux de dopage en cuivre de 14.8 nm pour TiO<sub>2</sub> non dopé à 19.3 pour TiO<sub>2</sub> dopé 10% Cu. Ceci peut être dû au fait que les rayons ioniques d'ions du cuivre Cu<sup>+2</sup> (0.73 Å) est plus grand que celui du Ti<sup>+4</sup> ions (0.68 Å), ce qui suggèrent que les ions de cuivre soient incorporés au treillis de l'anatase TiO<sub>2</sub>.

L'augmentation de la teneur en Cu dans les couches TiO<sub>2</sub> n'induit pas un changement significatif dans la valeur de la taille moyenne des cristallites de TiO<sub>2</sub>, ce qui est en accord avec une étude antérieure [57].

### IV.1.1. Analyse par spectroscopie infrarouge FTIR

La plupart des fréquences de vibration des liaisons chimiques se trouvent dans le domaine (IR) du rayonnement électromagnétique. Ainsi, si on irradie une molécule par une onde électromagnétique dans ce domaine, il y aura absorption de l'énergie incidente à chaque fois que la fréquence de celle-ci sera égale à une des fréquences de vibration de la liaison. Les spectres de transmission pour l'IR sont obtenus par un balayage systématique, le nombre d'onde  $\sigma$  variant de  $500\text{ cm}^{-1}$  à  $4000\text{ cm}^{-1}$ . Chaque fréquence absorbée caractérise un type de vibration d'un type de liaison. Nous utiliserons cette propriété pour suivre l'évolution des liaisons Ti-O dans les couches minces, que nous voulons caractériser.

La figure (4.2) représente les spectres de transmission infrarouge des échantillons d'oxyde de Titane non dopé et dopé 3%, 5%, et 10% en Cuivre déposés par la technique trempage-tirage (dip-coating) sur des substrats en silicium et recuit à  $500^\circ\text{C}$

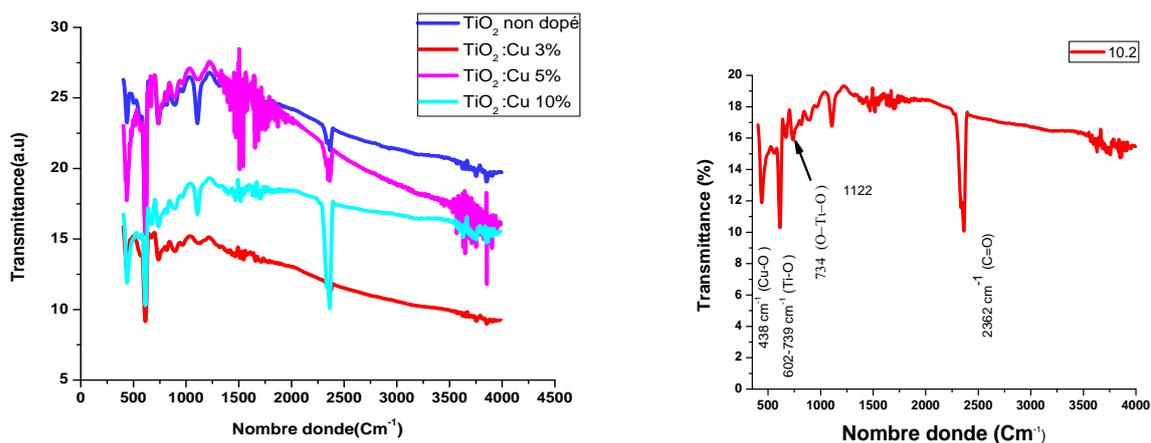


Figure 4.2 : Spectres de transmission infrarouge des films de  $\text{TiO}_2 : \text{Cu}$

Les pics à  $602\text{ cm}^{-1}$  et  $739\text{ cm}^{-1}$  sont attribués au mode de vibration stretching des liaisons Ti-O [58].

- Les pics à  $495\text{--}436\text{ cm}^{-1}$  sont attribués au mode de vibration stretching caractérisent la formation du pont  $\text{--Ti-O-Ti--}$  [59,60].
- La bande de déformation de la liaison C-O peut être observée à  $1128\text{ cm}^{-1}$ , ces liaisons sont dues au solvant impliqué dans la synthèse.
- La bande de déformation de la liaison C=O peut être observée à  $2362\text{ cm}^{-1}$ .
- Les bandes autour  $438\text{ cm}^{-1}$  et  $1247\text{ cm}^{-1}$  correspondent sans doute aux pics d'absorption des groupes métal-hydroxyle Ti-O ou Cu-O.

- Les bandes autour 3400  $\text{cm}^{-1}$  et 1637  $\text{cm}^{-1}$  correspondent aux molécules  $\text{H}_2\text{O}$  absorbés.

## IV.2. ETUDE OPTIQUE

De notre part, nous avons suivi l'évolution de transmittance  $T$ , des couches minces, en fonction de la longueur d'onde. La transmittance  $T$  étant définie comme le rapport de l'intensité transmise à l'intensité incidente. Les courbes  $T(\lambda)$  obtenues sont appelées spectres de transmission et sont composés de deux régions.

- Une région caractérisée par une forte absorption située à  $\lambda < 380$  nm, cette absorption est due à la transition électronique inter bande, ce qui justifie son utilisation pour la détermination du gap optique des films.
- Une région d'une grande transmittance, elle est de l'ordre de 60 à 90 % pour l'ensemble des films sur une large gamme de longueur d'onde de 380 à 800 nm.

Le décalage dans le seuil d'absorption est aussi égal à la variation du gap  $\Delta E_g$ , exprimée par la relation suivante [61]

$$\Delta E_g = \frac{h^2}{8m^*} (3n/\pi)^{3/2} \quad (\text{IV.2})$$

Où  $h$ ,  $m^*$  et  $n$  sont respectivement la constante de Planck, la masse effective et la concentration des électrons libres.

Cette relation montre que la variation du gap est due principalement à la concentration des électrons libres. Par conséquent, les films préparés avec différents pourcentage du dopage cuivre renferment une concentration élevée d'électrons libre.

### IV.2.1 Analyse par spectroscopie de transmission UV-Visible

#### IV.2.1.1. Effet du dopage

La figure (4.3) montre les spectres de transmittance des couches minces de  $\text{TiO}_2$  pour l'état non dopé, dopé à (3% 5% et 10%)

Nous remarquons un décalage des spectres de transmittance vers le domaine du visible (350-800 nm) et la diminution de la transmittance de 90% jusqu'à 50%. Selon la littérature [62,63] les résultats d'UV-visible montrent un décalage des spectres vers le domaine visible.

Ce décalage est la conséquence de l'introduction du Cu comme dopant. La particule de cuivre absorbe la lumière UV et interdit la pénétration dans le  $\text{TiO}_2$ , ou le niveau d'énergie du  $\text{Cu}^{2+}$  est au-dessous du bord de la bande de conduction du  $\text{TiO}_2$ .

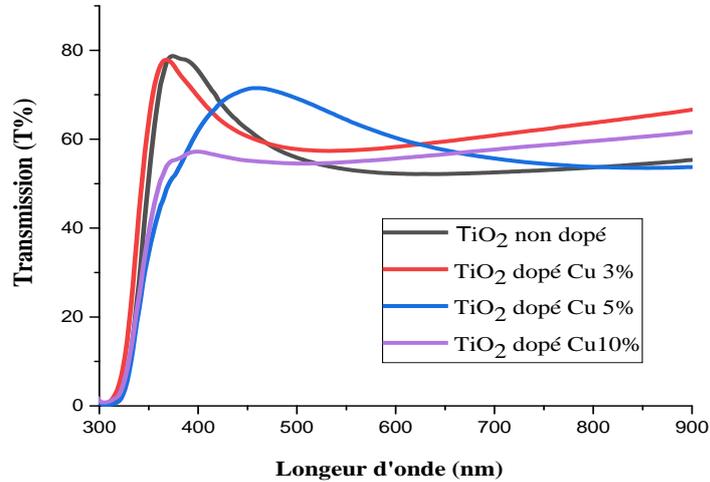


Figure 43: Spectres de transmission des films de  $\text{TiO}_2$  pour différents taux de dopage en Cu.

Le taux de transmission dans le visible varie de 52% pour un taux de dopage 10% à 78% pour un film de  $\text{TiO}_2$  Non dopé. Tous les spectres indiquent une bonne transmittance (transparence) dans le domaine du visible.

#### IV.2.1.2 Détermination du gap optique des films de $\text{TiO}_2$

Le gap optique ( $E_g$ ) de ces échantillons peut être obtenu à partir du spectre de transmission et en se basant sur la relation de Tauc [64].

La transition d'un électron excité de la bande de valence à la bande de conduction qui correspond à l'absorption peut être utilisée pour déterminer l'énergie de la bande d'un semi-conducteur. Pour des matériaux cristallins, le coefficient d'absorption ( $\alpha$ ) en fonction de l'énergie du photon ( $h\nu$ ), dans le cas d'une transition directe, s'exprime de la manière suivante :

$$\alpha(h\nu) = A*(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (IV.3)$$

Où :  $A^*$  est une constante dépendant du matériau considéré.

Les valeurs du gap optique sont déterminées pour chaque échantillon en traçant  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $(h\nu)$  (figure 4.4) et en extrapolant jusqu'à  $(\alpha h\nu)^2 = 0$  [65].

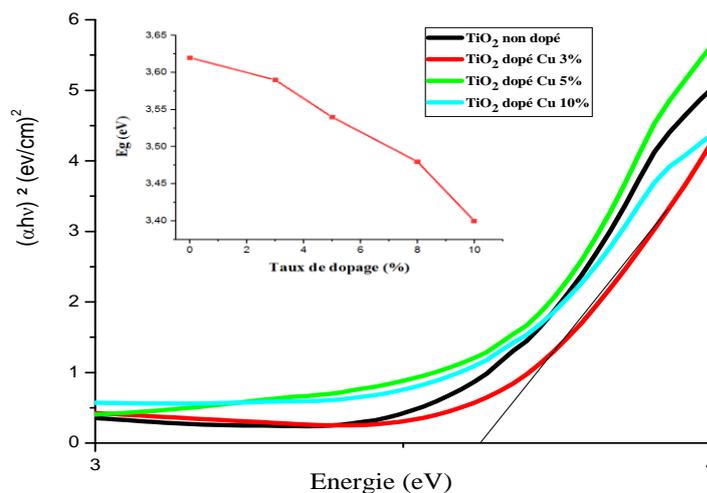


Figure 4.4 : Evolution de  $(\alpha hv)^2$  en fonction de  $h\nu$  des films de  $TiO_2 :Cu$

D'après l'allure de ces spectres, on constate que le gap optique des couches de  $TiO_2$  diminue avec l'augmentation du taux de dopage 3.62 eV pour le non dopé jusqu'à 3.40 eV pour l'échantillon dopé à 10%, cela est dû essentiellement aux distorsions provoquées dans le réseau suite à l'introduction d'impureté et à l'augmentation de la concentration des électrons libres

Le tableau 4.2 représente les valeurs du gap optique du  $TiO_2$  pour différents dopages en Cuivre.

Tableau 4.2: Valeurs du gap optique du  $TiO_2$  pour différents dopages en Cu

| Echantillons | $TiO_2$ non dopé | $TiO_2 : Cu$ 3% | $TiO_2 : Cu$ 5% | $TiO_2 : Cu$ 10% |
|--------------|------------------|-----------------|-----------------|------------------|
| Gap (eV)     | 3.62             | 3.59            | 3.54            | 3.40             |

D'après l'allure de ces spectres et le tableau (4.2), on constate que le gap optique des couches de  $TiO_2$  diminue avec l'augmentation du taux de dopage 3.62 eV pour le non dopé jusqu'à 3.40 eV pour l'échantillon dopé à 10%

La diminution des valeurs du gap optique des couches minces  $TiO_2$  dopées cuivre est une conséquence de l'effet du Cuivre sur la matrice de l'oxyde de titane.

Elle est causée principalement par l'augmentation de la concentration des électrons libres dans les couches minces. Ceci est, éventuellement, le résultat de l'occupation des sites

interstitiels par les atomes de dopant car ces derniers, sont les principaux donneurs natifs dans les films de  $\text{TiO}_2$  [66]

#### IV.2.1.3 Détermination de l'indice de réfraction et la porosité

▪ La région de faible absorption permet de déterminer l'indice de réfraction de la couche par la formule suivante [67-68] .

$$n = \sqrt{3 / \sqrt{\frac{Eg}{20}}} - 2 \quad (IV.5)$$

▪ La porosité (P) des films est déterminée à partir de la valeur de l'indice de réfraction calculé. Elle est calculée à partir de l'expression suivante:

$$P = \left(1 - \frac{n^2 - 1}{n_d^2 - 1}\right) \% \quad (IV.6)$$

Où :  $n_d$ : est l'indice de réfraction sans pores ( $n_d=2.52$ ) [69]

: est l'indice de réfraction des couches minces poreuses.

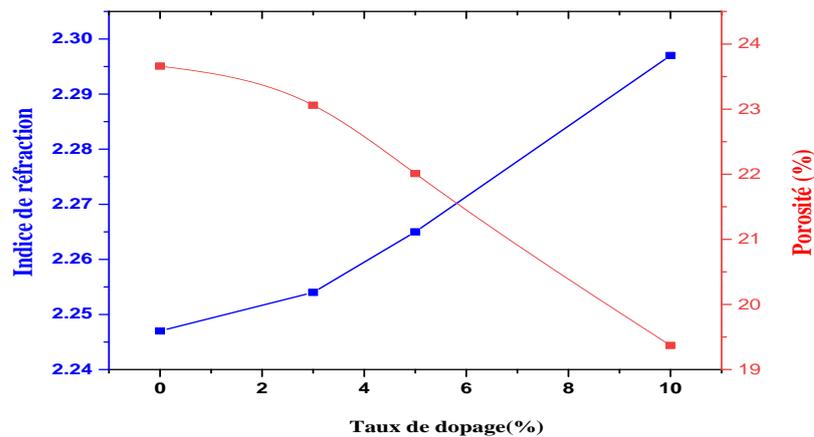


Figure 4.5. Variation de l'indice de réfraction et de la porosité des films de  $\text{TiO}_2$ : Cu

**Tableau 4.3 : Valeurs de l'indice de réfraction et de la porosité des films de  $TiO_2$ : Cu**

| Taux de dopage(%)               | Indice de réfraction $n_c$ | Porosité P(%) |
|---------------------------------|----------------------------|---------------|
| <b>TiO<sub>2</sub> non dopé</b> | 2.247                      | 23.66         |
| <b>TiO<sub>2</sub> :3% Cu</b>   | 2.254                      | 23.06         |
| <b>TiO<sub>2</sub> : 5% Cu</b>  | 2.265                      | 22.01         |
| <b>TiO<sub>2</sub> : 10% Cu</b> | 2.2                        | 19.37         |

La figure (4.5) et le tableau (4.3) montrent les résultats obtenus pour l'indice de réfraction ( $n_c$ ) et la porosité (P). On constate que l'indice de réfraction des couches minces d'oxyde de titane dopé au Cuivre augmente en fonction de l'augmentation du dopage d'une part, et que d'autre part la porosité diminue avec le taux de dopage, ceci est probablement lié à la cristallisation du matériau, l'élimination des pores et à la densification du film associé ainsi qu'à l'élimination des composés organiques.

### IV.3.PROPRIETES ELECTRIQUES

#### IV.3.1 Spectroscopie d'impédance complexe

Les différents processus se déroulant à l'interface électrode-électrolyte peuvent être modélisés par la construction d'un circuit électrique équivalent. Le circuit ainsi obtenu est un circuit composé d'une résistance et d'une capacité branchée en parallèle.

La figure (4.6) est la représentation de Nyquist des couches minces d'oxyde de titane non dopé et dopé en Cuivre dont la fréquence varie de 75 KHz à 30 MHz sous une température ambiante de 25°C.

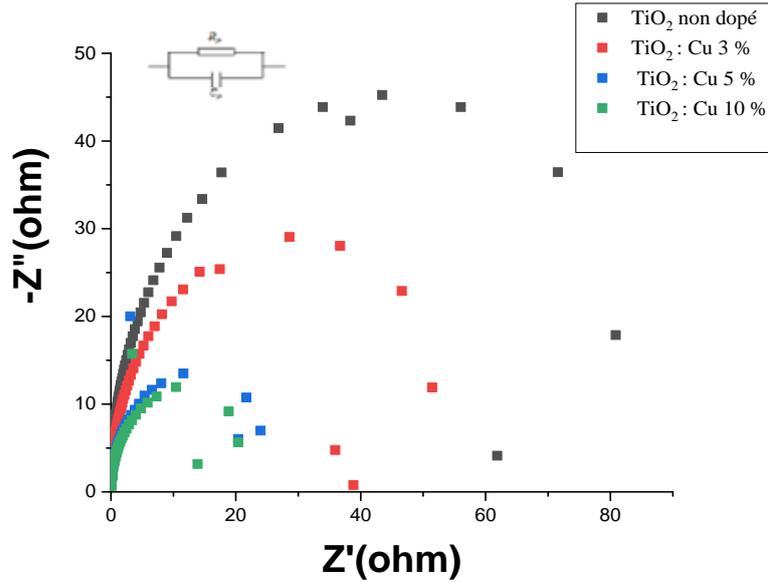


Figure 4.6. Spectres d'impédance complexe des couches minces de  $\text{TiO}_2 : \text{Cu}$ .

L'interprétation de ces résultats se fait aux mécanismes de conduction dans les films d'oxyde de titane non dopé et dopé 3%, 5%, et 10% en Cuivre. Deux mécanismes de conduction sont présent en même temps, la conduction à travers les grains et la conduction à travers les (mécanismes) joints de grains [70].

L'équation ci-dessous nous permet de déduire la valeur de la capacité de la couche d'oxyde de titane pour différents dopages en Cuivre.

$$C_P = \frac{1}{2\pi f_c R_p} \quad (\text{IV. 7})$$

Où:  $f_c$ : fréquence maximale (Hz),  $R_p$ : résistance parallèle ( $\Omega$ ).

Tableau 4.4: Variation de la résistance et la capacité des couches minces de  $\text{TiO}_2 : \text{Cu}$

| Taux de dopage                  | $f_c$ (KHz) | $R_p$ ( $\Omega$ ) | $C_P$ (nF) |
|---------------------------------|-------------|--------------------|------------|
| <b>TiO<sub>2</sub> non dopé</b> | 519         | 43.45              | 0.705      |
| <b>TiO<sub>2</sub> : Cu 3%</b>  | 519         | 28.57              | 1.07       |
| <b>TiO<sub>2</sub> : Cu 5%</b>  | 630         | 11.60              | 2.17       |
| <b>TiO<sub>2</sub> : Cu 10%</b> | 630         | 10.41              | 2.42       |

Cette figure est caractéristique d'un circuit  $R_p$ ,  $C_p$  en parallèle, où  $C_p$  est la capacité de la couche et  $R_p$  sa résistance.

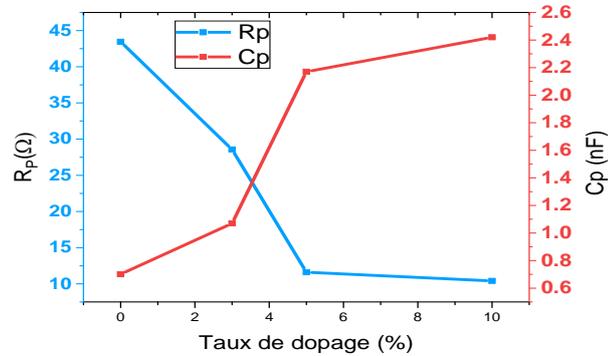


Figure 4. 7. Variation de la résistance et la capacité des couches minces  $TiO_2 : Cu$

A partir du tableau (4.4) et de la figure (4.7), on remarque que la résistance  $R_p$  diminue tout en augmentant le taux de dopage en Cu et atteint une valeur de 10  $\Omega$  pour un taux de dopage de 10% par contre la capacité augmente de 7.05 (nF) à 2.42 (nF) pour le même dopage 10% en Cu. La variation de cette capacité est liée avec la formation des lacunes d'oxygène, cela est dû à la substitution de ( $Ti^{4+}$ ) par les ions  $Cu^{2+}$  à la surface des grains.

#### IV.3.2. Caractéristique courant –tension ( I-V)

Les mesures électriques que nous avons effectuées sont principalement des caractéristiques courant-tension (I (V)). Le calcul de la conductivité électrique dépend de la résistance électrique, R, de la couche intrinsèque, ainsi que de paramètres géométriques, tels que la distance inter-électrodes L, l'épaisseur d, ainsi que la section, w, de la couche conductrice. La conductivité  $\sigma$  est reliée à ces paramètres par la relation suivante:

$$\sigma = \frac{L}{S} \times \frac{1}{R} \quad (IV.8)$$

Où  $S = w \cdot d$  (w : largeur de l'électrode et d : épaisseur du film à caractériser) [71].

Sur la (Figure 4.8) nous avons reportés les courbes I (V) pour les couches minces obtenues par trempages dans la solution de concentration 0 %, 3 % 5% et 10 % dopés Cu et recuites pendant 1 heure aux températures de 500°C.

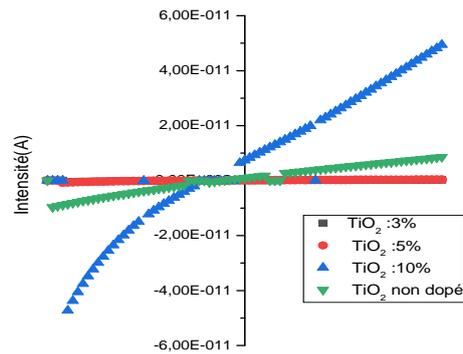


Figure 4.8 : Courbes  $I(V)$  des couches minces en fonction de la tension pour  $TiO_2 : Cu$

Exemple de calcul de la conductivité électrique film non dopé:

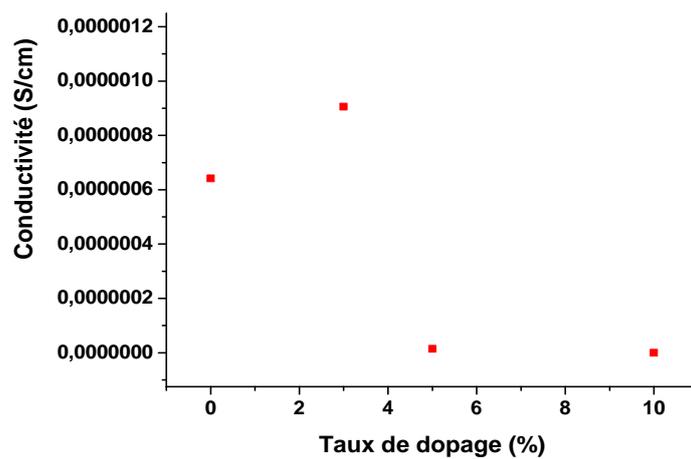
$$e = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2n(\lambda_1 - \lambda_2)} ; \text{ Avec } \lambda_1 = 365.16 \text{ nm et } \lambda_2 = 543.68 \text{ nm}$$

$$e = \frac{365.16 \times 543.68}{2 \times 2.52(365.16 - 543.68)} = 220.6 \text{ nm}$$

$$\sigma = \frac{I}{V} \times \frac{L}{S} = \text{pente} \times \frac{0.5}{0.2(220.6 \times 10^{-7})} \text{ (S/cm}^{-1}\text{)}$$

Tableau.4.5. variation de la conductivité on fonction de taux de dopage

| Echantillons | Pente I-V             | e (nm) | $\sigma$ (S/cm <sup>-1</sup> ) | $\rho$ ( $\Omega$ .cm) |
|--------------|-----------------------|--------|--------------------------------|------------------------|
| Non dopé     | $5.67 \cdot 10^{-12}$ | 220.6  | $6.42 \cdot 10^{-7}$           | $1.55 \cdot 10^6$      |
| 3% Cu        | $8.24 \cdot 10^{-12}$ | 220.6  | $9.06 \cdot 10^{-7}$           | $1.10 \cdot 10^6$      |
| 5% Cu        | $1.32 \cdot 10^{-13}$ | 220.6  | $1.49 \cdot 10^{-8}$           | $6.71 \cdot 10^7$      |
| 10% Cu       | $1.80 \cdot 10^{-11}$ | 220.6  | $2.03 \cdot 10^{-6}$           | $4.92 \cdot 10^5$      |



*Figure 4. 9. Variation de la conductivité des couches minces  $TiO_2:Cu$*

**Références bibliographiques du Chapitre IV**

- [54] **N. Todorova**, T. Giannakopoulou, K. Pomoni, J. Yu, T. Vaimakis, et C. Trapalis, « Photocatalytic NO<sub>x</sub> oxidation over modified ZnO/TiO<sub>2</sub> thin films », *Catal. Today*, vol. 252, p. 41-46, sept. 2015.
- [55] **S. E. Park, H. Joo, et J. W. Kang**, « Effect of impurities in TiO<sub>2</sub> thin films on trichloroethylene conversion », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 83, no 1, p. 39-53, juin 2004.
- [56] **J. Criado et C. Real**, « Mechanism of the inhibiting effect of phosphate on the anatase → rutile transformation induced by thermal and mechanical treatment of TiO<sub>2</sub> », *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases*, vol. 79, no 12, p. 2765-2771, janv. 1983.
- [57] **M. M. Abdel-aziz**, I. S. yahia, I. A. Wahab, M. Fadel and M. A. Afifi, “Determination and analysis of dispersive optical constant of TiO<sub>2</sub> and Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films ”, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2006) 8163-8170.
- [58] **N.T.Mcdevitt** and al. *Spectrochimica . Act.* 20 (1964)799 .
- [59] :A.Larbot , I. Laaziz , J. Marignan , J.F. Quinson , *Non-crystall. Solids* 147-148 (1992) 157.
- [60] : K. Chhor , J.F. Bocquet , C. Pommier , *Mater. Chem. Phys.* 32 (1992) 2
- [61] **J. Mass**, P. Bhattacharya, et R. S. Katiyar, « Effect of high substrate temperature on Al-doped ZnO thin films grown by pulsed laser deposition », *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 103, no 1, p. 9-15, sept. 2003.
- [62]. **H.-H. Tseng**, M.-C. Wei, S.-F. Hsiung, C.- W. Chiou, Degradation of Xylene Vapor over Ni-doped TiO<sub>2</sub> Photocatalysts prepared by Polyol-mediated Synthesis, *ChemicalEngineering Journal* (2008), doi:10.1016/j.cej.2008.12.015.
- [63]. **S. D. Sharma**, D. Singh, K. K. Saini, C. Kant, V. Sharma, S. C. Jain, C. P. Sharma, *Appl. Catal. A-Gen.* 314 (2006), 40.
- [64] **A. A. El-Amin**, A. M. Badr, et F. Abdel-Wahaab, « Optical Properties and Determination of Thermal Transformation Parameters for Se<sub>0.65</sub>Te<sub>0.35</sub> High Reflectance Thin Films », *Turk. J. Phys.*, vol. 31, no 6, p. 331–340, 2007.
- [65] **Y. F. You**, C. H. Xu, S. S. Xu, S. Cao, J. P. Wang, Y. B. Huang, et S. Q. Shi, « Structural characterization and optical property of TiO<sub>2</sub> powders prepared by the sol–gel method », *Ceram. Int.*, vol. 40, no 6, p. 8659-8666, juill. 2014.
- [66] **B. E. Yoldas** et D. P. Partlow, « Formation of broad band antireflective coatings on fused silica for high power laser applications », *Thin Solid Films*, vol. 129, no 1, p. 1-14, juill. 1985.

- [67] **J. Tian, H. Gao**, H. Deng, L. Sun, H. Kong, P. Yang, et J. Chu, « Structural, magnetic and optical properties of Ni-doped TiO<sub>2</sub> thin films deposited on silicon(1 0 0) substrates by sol–gel process », *J. Alloys Compd.*, vol. 581, p. 318-323, déc. 2013.
- [68] **W. D. Kingery**, H. K. Bowen, D. R. Uhlmann, et R. Frieser, « Introduction to ceramics », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 124, no 3, p. 152C–152C, 1977.
- [69] **F. Boccuzzi**, A. Chiorino, M. Manzoli, P. Lu, T. Akita, S. Ichikawa, et M. Haruta, « Au/TiO<sub>2</sub> Nanosized Samples: A Catalytic, TEM, and FTIR Study of the Effect of Calcination Temperature on the CO Oxidation », *J. Catal.*, vol. 202, no 2, p. 256-267, sept. 2001.
- [70] **E. Uyanga**, A. Gibaud, P. Daniel, D. Sangaa, G. Sevjiduren, P. Altantsog, T. Beuvier, C. H. Lee, et A. M. Balagurov, « Structural and vibrational investigations of Nb-doped TiO<sub>2</sub> thin films », *Mater. Res. Bull.*, vol. 60, p. 222-231, déc. 2014.
- [71] Hanini, Faouzi, et al. "Propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de TiO<sub>2</sub> dopé Cu obtenues par voie Sol-gel." *Afrique Science: Revue Internationale des Sciences et Technologie* 10.1 (2014).

## CONCLUSION GENERALE

Le travail présenté dans ce mémoire a porté sur l'élaboration et la caractérisation des films minces de  $\text{TiO}_2$  dopé au Cuivre. Dans cette étude, les propriétés structurales optiques, et électriques des couches minces d'oxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) dopées et non dopé au Cuivre ont été préparées par la méthode sol-gel et déposées selon le procédé dip-coating sur des substrats en verre (pyrex) et en silicium. Les propriétés structurales, optiques, et électriques des échantillons des d'oxyde de titane non dopés et dopés 3%, 5%, et 10% en Cuivre ont été analysés par Diffraction des rayons X (DRX), par Spectroscopie (UV-Visible), par Spectroscopie infrarouge (FTIR), par la Spectroscopie d'impédance complexe et par courant tension (I-V) La structure des films est celle d'une phase anatase avec une orientation préférentielle suivant l'axe (101). Les spectres de transmission des couches minces d'oxyde de titane montre que les films minces d'oxyde de titane sont transparents dans les visibles et opaques dans l'UV.

La transmittance est de l'ordre de 78% dans le visible pour les films minces de  $\text{TiO}_2$  dopé Cuivre. Concernant le gap optique ( $E_g$ ) pour les couches minces de dioxyde de titane dopé Cuivre il varie de 3.62 à 3.40 eV, Le calcul de l'indice de réfraction des couches minces de  $\text{TiO}_2$  montrent que l'indice de réfraction augmente avec le taux de dopage. D'autre part, la porosité diminue lorsque l'indice augmente. Les spectres de transmission infrarouge présentes les bandes  $602\text{-}739\text{ cm}^{-1}$  (liaisons Ti-O), le pic de  $2362\text{ cm}^{-1}$  qui correspond aux liaisons C=O les bandes  $438\text{ cm}^{-1}$  et  $1247\text{ cm}^{-1}$  correspondent sans doute aux pics d'absorption des groupes métal-hydroxyle Ti-O ou Cu-O.

La spectroscopie d'impédance complexe indique que l'effet des joints de grains est dominant dans le mécanisme de conduction, on constate aussi, que le schéma équivalent des films de  $\text{TiO}_2$  pour chaque dopage est un circuit RC en parallèles.

# ANNEXE

## ANNEXE A

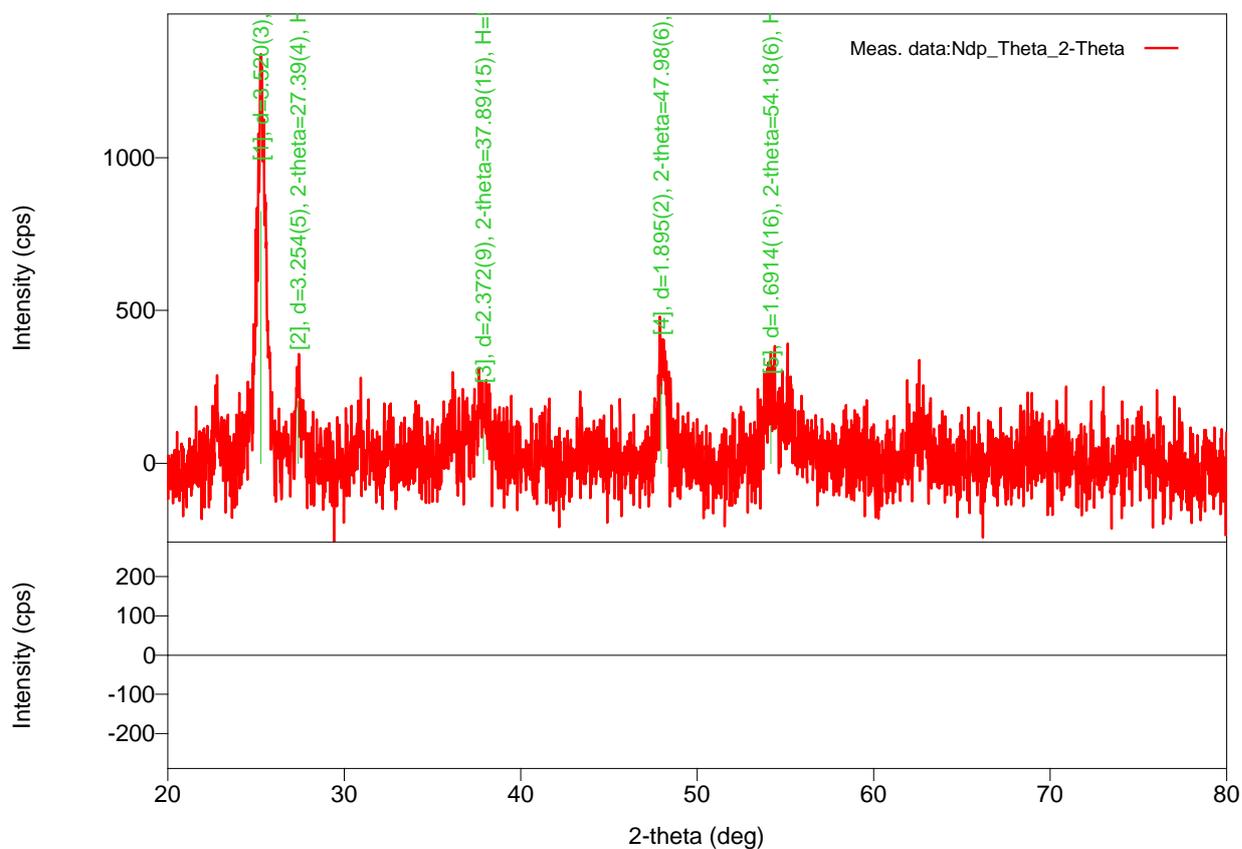
TiO<sub>2</sub> non dopé

# Peak List

### General information

Analysis date 2018/05/09 10:35:54  
Sample name Ndp Measurement date 2018/05/09 10:10:49  
File name Ndp\_Theta\_2-Theta.raw Operator administrator  
Comment

### Measurement profile



### Peak list

| No. | 2-theta(deg) | d(ang.)    | Height(cps) | FWHM(deg) | Int. I(cps deg) | Int. W(deg) | Asym. factor |
|-----|--------------|------------|-------------|-----------|-----------------|-------------|--------------|
| 1   | 25.28(2)     | 3.520(3)   | 825(59)     | 0.56(2)   | 625(19)         | 0.76(8)     | 0.84(16)     |
| 2   | 27.39(4)     | 3.254(5)   | 204(29)     | 0.26(8)   | 92(11)          | 0.45(12)    | 1.1(8)       |
| 3   | 37.89(15)    | 2.372(9)   | 95(20)      | 1.8(3)    | 282(32)         | 3.0(10)     | 3.1(13)      |
| 4   | 47.98(6)     | 1.895(2)   | 253(32)     | 0.54(5)   | 160(17)         | 0.63(15)    | 0.7(3)       |
| 5   | 54.18(6)     | 1.6914(16) | 125(23)     | 1.75(16)  | 275(23)         | 2.2(6)      | 0.50(12)     |

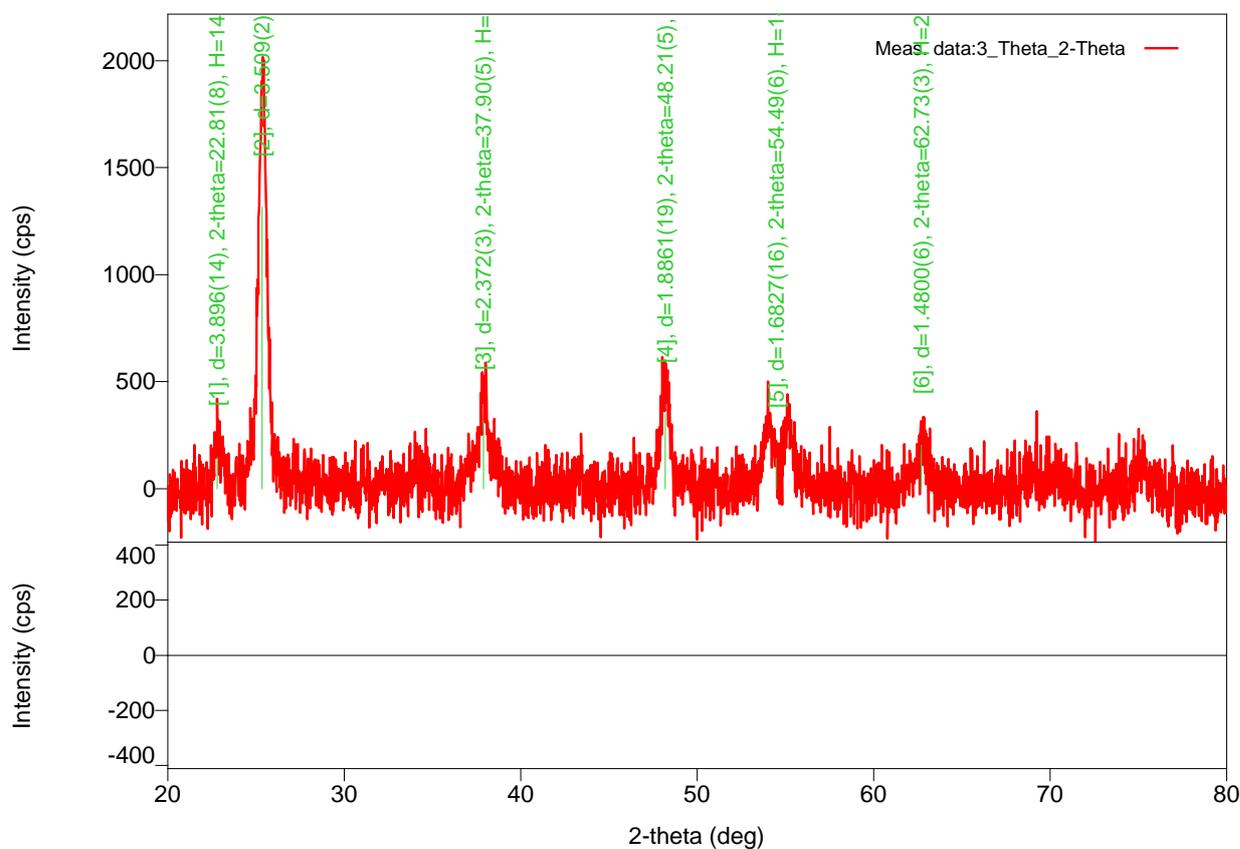
## TiO<sub>2</sub> dopé Cu 3%

# Peak List

### General information

Analysis date 2018/05/09 10:04:09  
Sample name 3 Measurement date 2018/05/09 09:25:45  
File name 3\_Theta\_2-Theta.raw Operator administrator  
Comment

### Measurement profile



### Peak list

| No. | 2-theta(deg) | d(ang.)    | Height(cps) | FWHM(deg) | Int. I(cps deg) | Int. W(deg) | Asym. factor |
|-----|--------------|------------|-------------|-----------|-----------------|-------------|--------------|
| 1   | 22.81(8)     | 3.896(14)  | 146(25)     | 0.51(7)   | 79(17)          | 0.5(2)      | 0.6(4)       |
| 2   | 25.364(15)   | 3.509(2)   | 1318(74)    | 0.521(14) | 910(18)         | 0.69(5)     | 0.94(12)     |
| 3   | 37.90(5)     | 2.372(3)   | 316(36)     | 0.51(8)   | 309(17)         | 0.98(17)    | 1.0(5)       |
| 4   | 48.21(5)     | 1.8861(19) | 350(38)     | 0.57(4)   | 241(18)         | 0.69(13)    | 1.5(7)       |
| 5   | 54.49(6)     | 1.6827(16) | 142(24)     | 2.05(15)  | 311(34)         | 2.2(6)      | 0.8(3)       |
| 6   | 62.73(3)     | 1.4800(6)  | 203(29)     | 0.36(8)   | 145(15)         | 0.71(18)    | 0.9(9)       |

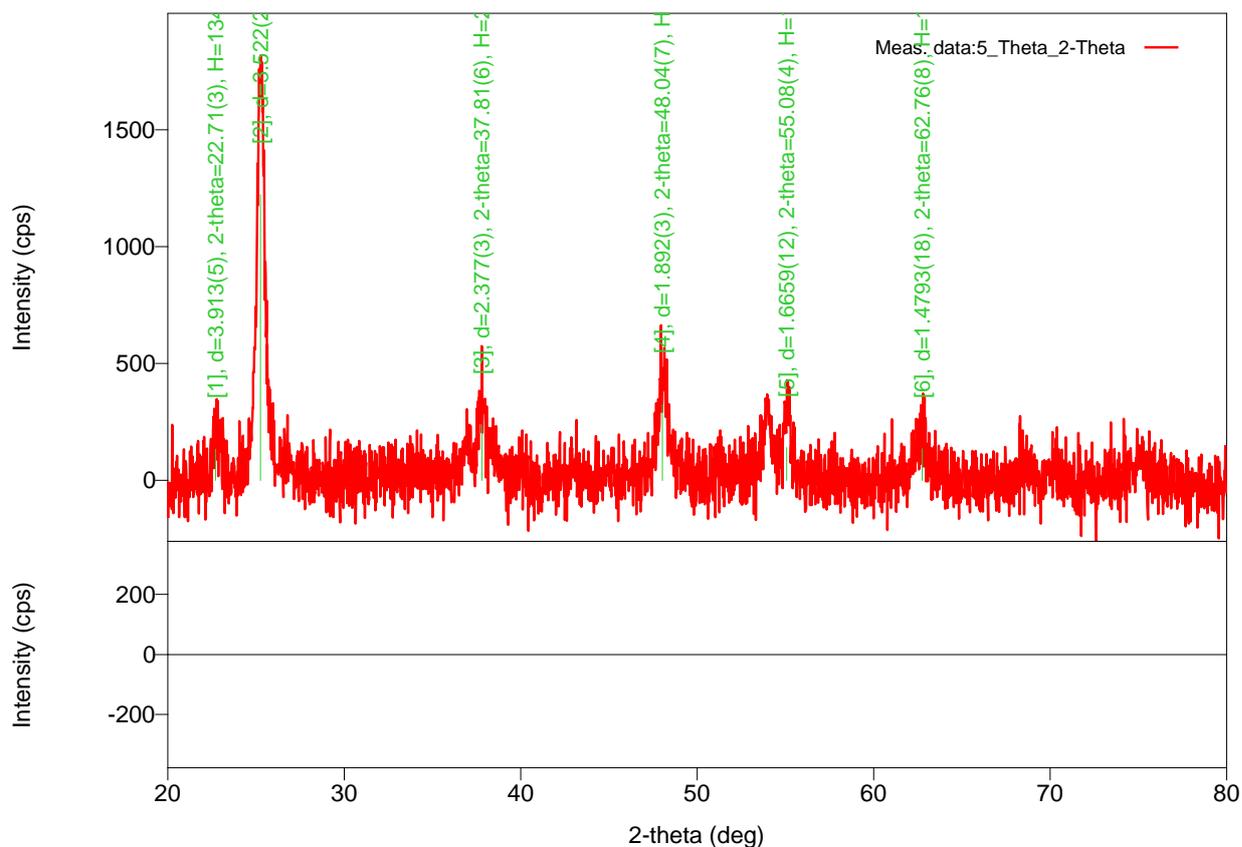
## TiO<sub>2</sub>dopé Cu 5%

# Peak List

### General information

Analysis date 2018/05/09 10:05:02  
Sample name 5 Measurement date 2018/05/09 09:39:53  
File name 5\_Theta\_2-Theta.raw Operator administrator  
Comment

### Measurement profile



### Peak list

| No. | 2-theta(deg) | d(ang.)    | Height(cps) | FWHM(deg) | Int. I(cps deg) | Int. W(deg) | Asym. factor |
|-----|--------------|------------|-------------|-----------|-----------------|-------------|--------------|
| 1   | 22.71(3)     | 3.913(5)   | 134(24)     | 0.52(7)   | 74(11)          | 0.56(18)    | 0.5(2)       |
| 2   | 25.266(16)   | 3.522(2)   | 1224(71)    | 0.487(15) | 830(17)         | 0.68(5)     | 0.99(15)     |
| 3   | 37.81(6)     | 2.377(3)   | 237(31)     | 0.67(11)  | 336(21)         | 1.4(3)      | 1.4(7)       |
| 4   | 48.04(7)     | 1.892(3)   | 325(37)     | 0.58(7)   | 286(17)         | 0.88(15)    | 1.0(6)       |
| 5   | 55.08(4)     | 1.6659(12) | 141(24)     | 1.95(16)  | 311(32)         | 2.2(6)      | 4(2)         |
| 6   | 62.76(8)     | 1.4793(18) | 135(24)     | 0.74(11)  | 127(20)         | 0.9(3)      | 2.2(11)      |

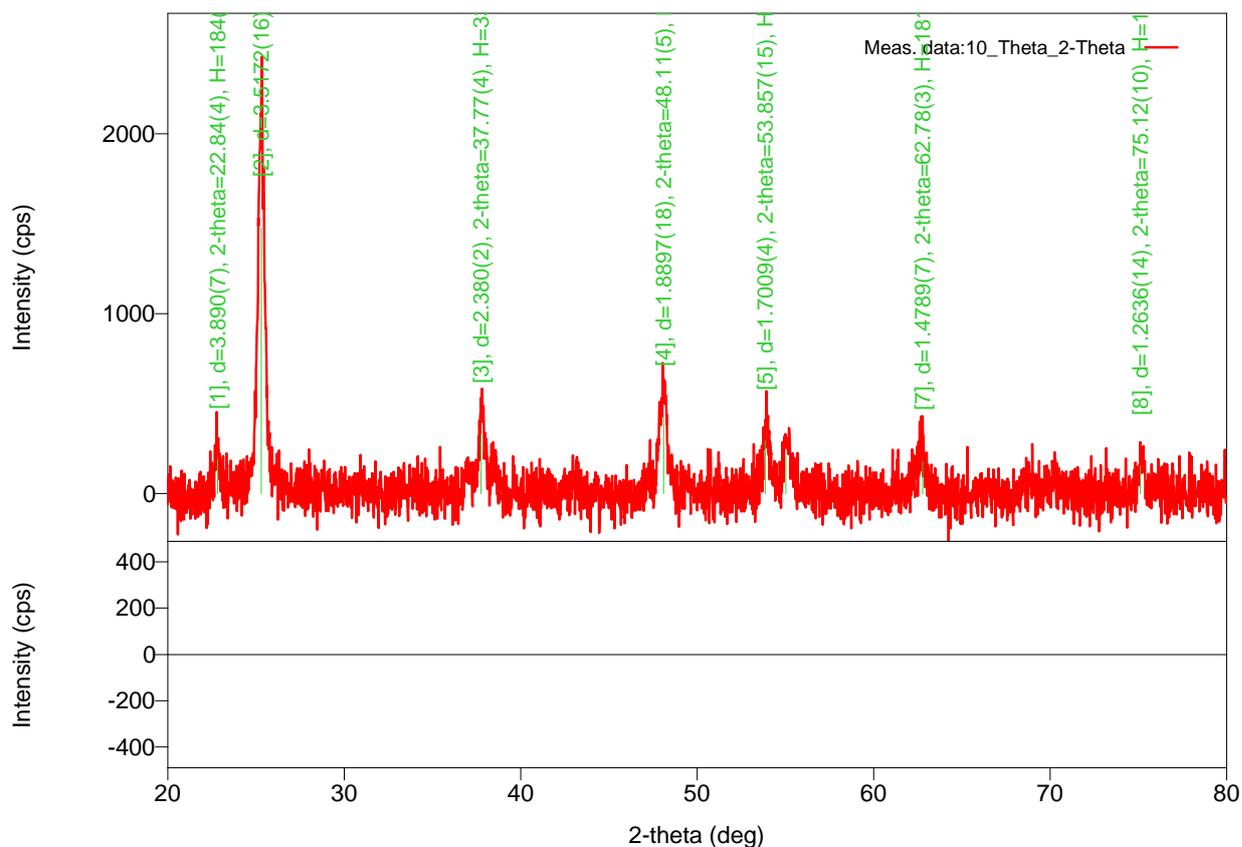
## TiO<sub>2</sub>dopé Cu 10%

# Peak List

### General information

Analysis date 2018/05/09 10:19:32  
Sample name 10 Measurement date 2018/05/09 09:56:34  
File name 10\_Theta\_2-Theta.raw Operator administrator  
Comment

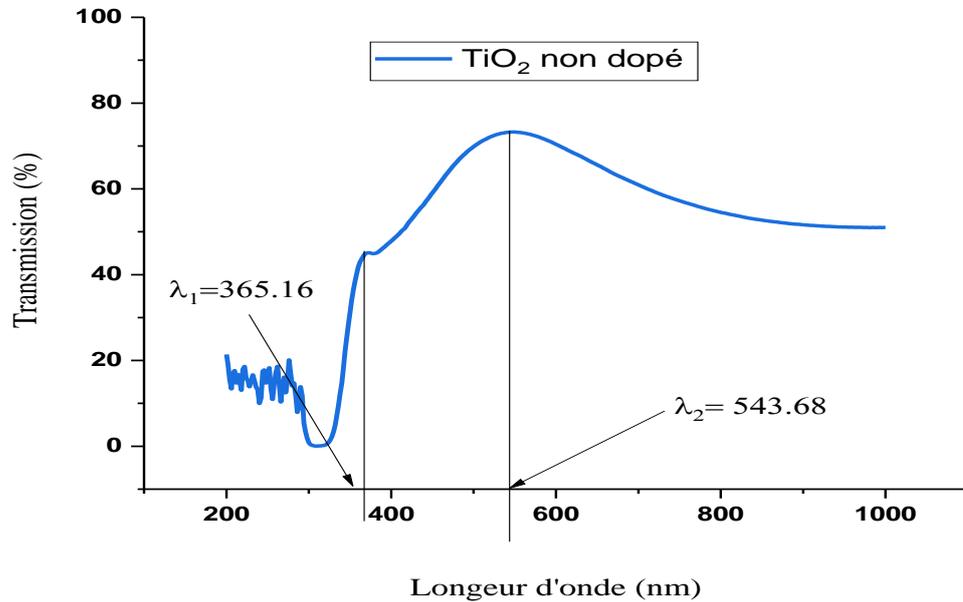
### Measurement profile



### Peak list

| No. | 2-theta(deg) | d(ang.)    | Height(cps) | FWHM(deg) | Int. I(cps deg) | Int. W(deg) | Asym. factor |
|-----|--------------|------------|-------------|-----------|-----------------|-------------|--------------|
| 1   | 22.84(4)     | 3.890(7)   | 184(28)     | 0.28(5)   | 67(13)          | 0.37(13)    | 1.7(11)      |
| 2   | 25.302(12)   | 3.5172(16) | 1478(78)    | 0.417(11) | 797(16)         | 0.54(4)     | 1.08(13)     |
| 3   | 37.77(4)     | 2.380(2)   | 331(37)     | 0.37(8)   | 230(15)         | 0.69(12)    | 0.7(3)       |
| 4   | 48.11(5)     | 1.8897(18) | 424(42)     | 0.46(5)   | 257(16)         | 0.61(10)    | 1.9(12)      |
| 5   | 53.857(15)   | 1.7009(4)  | 294(35)     | 0.36(6)   | 151(13)         | 0.51(11)    | 0.6(5)       |
| 6   | 55.04(2)     | 1.6671(6)  | 212(30)     | 0.44(8)   | 134(13)         | 0.63(15)    | 0.6(5)       |
| 7   | 62.78(3)     | 1.4789(7)  | 181(27)     | 0.54(10)  | 130(16)         | 0.7(2)      | 4(4)         |
| 8   | 75.12(10)    | 1.2636(14) | 157(26)     | 0.33(12)  | 65(13)          | 0.42(15)    | 1.1(14)      |

## ANNEXE B calcul l'épaisseur de la couche



$$\lambda_1 = 365.16 \text{ nm} \quad \lambda_2 = 543.68 \text{ nm}$$

$$e = \frac{\lambda_1 \cdot \lambda_2}{2n(\lambda_1 - \lambda_2)} = \frac{365.16 \times 543.68}{2 \times 2.52(365.16 - 543.68)} = 220.65 \text{ nm}$$

e : L'épaisseur de la couche,

n : Indices de réfraction,

$\lambda_1, \lambda_2$  : les longueurs d'ondes de deux maxima consécutifs.