

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ IBN KHALDOUN DE TIARET.



FACULTÉ DES SCIENCES APPLIQUÉES
DÉPARTEMENT DE GÉNIE ÉLECTRIQUE



THÈSE

Présentée par :

Mr. KHAROUBI Abdelmalek

En vue de l'obtention du diplôme de :

DOCTORAT (L.M.D)

Spécialité : Énergies Renouvelables

Option : Physique des Matériaux

THÈME

**Développement de Surfaces à Base de Dioxyde de Titane (TiO₂) par
Dip-coating pour une Application aux Cellules Solaires**

Soutenu le 05/06/2016 devant le Jury composé de :

Président	Mr : BELARBI El-Habib	Pr	Université Ibn Khaldoun TIARET
Examineur	Mr : GHAFOUR Mohamed	Pr	Université Ibn Badis MOSTAGANEM
Examineur	Mr : KADARI Ahmed	MCA	Université Ibn Khaldoun TIARET
Directeur de Thèse	Mr : BOUZA Amar	Pr	Université Ibn Khaldoun TIARET
Co- Directeur de Thèse	Mr : BENRABAH Bedhiaf	MCA	Université Ibn Khaldoun TIARET

Remerciements

Je remercie ALLAH le Tout-puissant de m'avoir donné le courage, la volonté et la patience de mener à terme ce présent travail.

*Je souhaiterais tout d'abord remercier et exprimer toute ma gratitude à mon directeur de thèse Monsieur **BOUZA Amar** Professeur et Directeur du Laboratoire de Génie Physique à la Faculté des Sciences de la matière de l'Université Ibn Khaldoun Tiaret .Je tiens à lui témoigner toute ma reconnaissance pour sa disponibilité et ses conseils toujours avisés, ainsi que pour sa haute compétence, pour son savoir faire, son expérience certaine , qui m'ont été d'un apport précieux.*

*J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur **BENRABAH Bedhiaf** maitre de conférence classe A à la Faculté des Sciences de la matière de l'Université Ibn Khaldoun - Tiaret, Co - Directeur de ces travaux, pour ses conseils, ses encouragements, son dynamisme pour les orientations et les précieux conseils et surtout pour sa patience, et ses compétences scientifiques qui m'ont permis de mener à bien cette étude .*

*Je voudrais remercier également Monsieur **BELARBI El habib** Professeur à la Faculté des Sciences de la matière de l'Université Ibn Khaldoun -Tiaret de me faire l'honneur de présider mon jury de thèse.*

*Je suis très reconnaissant également à Monsieur **GHAFFOUR Mohamed** Professeur à l'Université Abdelhamid Ibn Badis-Mostaganem pour l'intérêt qu'il a bien voulu porter à ce travail en acceptant de siéger dans ce jury.*

*Je présente mes plus sincères remerciements à Monsieur **KADARI Ahmed**, maitre de conférence classe A, à la Faculté des Sciences de la matière de l'Université Ibn Khaldoun - Tiaret , qui a accepté de participer à ce jury en tant qu'examinateur et qui a pris la peine de lire ce travail avec attention.*

*Je remercie spécialement très chaleureusement Monsieur **Ammari Abdelkader** maitre assistant classe B , à la Faculté des Sciences de la matière de l'Université Ibn Khaldoun Tiaret , pour son amitié ,son soutien , pour son aide indispensable et les formidables moments que nous avons passés ensemble .*

*Je présente mes plus sincères remerciements à Monsieur Pr **BELFEDHAL Cheikh**, responsable de spécialité «Energies Renouvelables et à Monsieur **ALLAOUI Tayeb**, Professeur et Directeur du laboratoire de génie énergétique et de génie informatique de l'Université Ibn Khaldoun -Tiaret.*

*Je ne saurais aussi occulter mes sincères remerciements envers Monsieur **BENHEBAL Hadj** Maitre de Conférence classe A, à l'Université Ibn Khaldoun Tiaret qui a fait preuve d'un dévouement irréprochable pour que je puisse réaliser cet ouvrage, ainsi que Monsieur le Professeur **HAOUZI Ahmed** Directeur de laboratoire synthèse et catalyse de l'Université Ibn Khaldoun - Tiaret qui nous a facilité la tâche pour effectuer des mesures au sein de son laboratoire.*

J'associe à tous ces remerciements, à l'ensemble du personnel de Hall technologie de l'Université Ibn Khaldoun - Tiaret pour toute l'aide qu'ils m'ont apportée pour la réalisation du dispositif " Dip-Coating".

Enfin, je ne pourrais terminer ces remerciements sans une pensée à toutes les personnes, qui ont contribué de près ou de loin, directement ou indirectement à l'aboutissement de ce travail. Je les remercie toutes, particulièrement ma famille pour son soutien sans faille durant toutes ces années, tous mes amis et les personnes de l'Université de Tiaret pour leur contribution à créer une ambiance de travail agréable.

Abdelmalek

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail particulièrement à ceux qui m'ont appris le sens de la vie, m'ont encouragé, m'ont soutenu durant mes études : mon très cher père et ma chère et douce mère.

A ma femme.

A mes frères.

A mes deux aimables sœurs .

A mes nièces « CHAIMAA et ROMAYSSA » .

A mon adorable poupon « MOHAMED AMINE ».

A mes chers grands parents.

A toute la famille KHAROUBI.

A toute la famille KOUADRIA et particulièrement à HAMANI sans oublier HEBIB et sa famille.

A toute la famille MESSEBEL .

A mes amis BELKACEM, HAKIM, AMINE, AMMARI, BECHRIF, BECHOHRA, TIMAOUI, DJAKHDANE, DJILALI, ZAIM.

A tous les enseignants et les étudiants de la faculté des sciences appliquées et la faculté des sciences de la matière, Université d'Ibn Khaldoun Tiaret .

Et à tous ceux qui de près ou de loin m'ont aidé.

Table des matières

Dédicaces.....	4
Liste des figures.....	9
Liste des tableaux	12
Introduction générale.....	14
Chapitre I : Propriétés physico-chimiques du dioxyde de Titane.....	17
I. Le Titanium.....	18
I.1 Contexte historique	18
I.2. L'approche nanomatériaux.....	19
I.3. Caractéristiques de l'oxyde de titane	20
I.3.1. Paramètres physiques des différentes structurales du TiO ₂	20
I.3.2. Propriétés structurales	20
I.3.4. Propriétés thermodynamiques	24
I. 3. 5. Propriétés optiques	25
I.3.6 Propriétés électroniques	26
I .3.7. Propriétés semi-conductrices.....	26
I .3.8 Propriétés diélectriques	29
I.4 Le dopage de TiO ₂	29
1.4.1 Dopage cationique.....	30
1.4.2 Dopage anionique.....	30
I.5. Les applications de l'oxyde de titane (TiO ₂)	31
I.5.1 Photocatalyse hétérogène	31
I.5.2. Cellules solaires	32
I.5.3. Application dans l'optique : Guides d'ondes	33

Liste des figures

I.5.4. Les phénomènes de "super-hydrophilie"	34
I.5.5. Autres applications.....	35
Conclusion.....	36
Bibliographie du Chapitre I.....	37
Chapitre II : Elaboration des couches minces de TiO ₂ par le procédé sol-gel	45
II. La synthèse sol-gel.....	46
II.1 Introduction.....	46
II.2 Les précurseurs	46
II.2.1 Réaction chimique des alcoxydes	47
II.2.2 Mécanismes générales	48
II.2.3 Etape d'hydrolyse	48
II.2.4 Etape de condensation	49
II.3 Les facteurs physico-chimiques.....	49
II.4 La transition sol-gel	50
II.5 Préparation des xérogels à base de TiO ₂	52
II.7. Les avantages de la méthode sol-gel	52
II.8. Autres méthodes de dépôt des couches minces	53
II.9 Méthodes générales de dépôt des couches minces	54
II.9.1 Centrifugation « spin-coating »	55
II.9.2 L'enduction laminaire.....	56
II.9.3 L'aérosol gel	56
II.9.4 Le spray pyrolyse.....	57
II.9.5. Déposition chimique en phase vapeur (CVD)	58
II.9.6. L'ablation laser pulsé (PLD).....	59
II.9.7 Le procédé de dépôt dit « trempage-tirage » ou « dip-coating »	60
II.10 Dépôt de couche mince par « dip-coating »	63
II.11 Choix des substrats	63

Liste des figures

II.11.1 Les lames de verre	63
II.11.2 Les lames de pyrex	64
II.11.3 Les lames de silice pure	64
II.11.4 Les lames de silicium polycristallin.....	64
II.12 Traitement thermique.....	64
II.12.1 Séchage des couches	65
II.12.2 Recuit des couches.....	66
Conclusion.....	67
Bibliographie du chapitre II	68
Chapitre III : Techniques expérimentales.....	71
III. Procédure expérimentale	72
III.1 Réalisation des couches minces par voie sol-gel.....	72
III.1.1 Choix et préparation du substrat.....	72
III.1.2 Préparation de la solution de trempage	73
III. I.2.1 Détermination de la quantité de Nickel et de Manganèse	73
a. Exemple de calcul pour le dopage en Ni (3 %)	74
b. Exemple de calcul pour le dopage en Mn (8%)	75
III.2.1 Diffraction des rayons X	80
III.2.2 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	82
III.2.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)	83
III.2.4. Microanalyse par rayons X (EDX).....	83
III.2.5. Microscope à force atomique (AFM)	84
III.2.6. Spectroscopie UV-Visible	85
III.2.7. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	86
III.2.8. Spectroscopie d'impédance complexe (SI)	87
Conclusion.....	90

Bibliographie du Chapitre III	91
Chapitre IV : Résultats et Discussions	92
IV.1.1 Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	93
IV. 2. Propriétés morphologiques.....	95
IV.2.1. Caractérisation micrographique par Microanalyse par EDX	95
IV.2.2. Caractérisation micrographique par Microanalyse par MEB.....	96
IV.2.3. Caractérisation micrographique par AFM.....	97
IV. 3. Propriétés thermiques.....	98
IV.4. Propriétés optiques	99
IV.4.1 Analyse par spectroscopie de transmission UV-Visible	99
IV.4.2 Analyse par spectroscopie infrarouge FTIR.....	105
IV.5 Propriétés électriques	107
IV.5.1 Spectroscopie d'impédance complexe.....	107
IV.6 TiO ₂ : Mn	110
IV.7 Caractérisation micrographique	111
IV.7.1 Caractérisation micrographique par Microanalyse par EDX	111
IV.7.2 Caractérisation micrographique par Microanalyse par MEB.....	112
IV.8 Propriétés thermiques.....	113
IV.9 Propriétés optiques	114
IV.9 .1 . Spectroscopie UV-Visible.....	114
IV.9 .2 . Spectroscopie Infrarouge.....	118
IV.10. Propriétés électriques	119
IV.10.1 Spectroscopie d'impédance complexe.....	119
Conclusion.....	122
Bibliographie du chapitre IV	123
Conclusion Générale	124
Références Bibliographiques.....	124

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1: Le marché mondial de TiO_2 : 4.5 millions de tonnes/an.....	18
Figure I.2 : Images de microscopie électronique à transmission (MET) de particules de TiO_2 pigmentaire très peu actives photocatalytiquement (à gauche), et sous forme de nanoparticules photocatalytiques (à droite) [18].....	19
Figure I.3 : Structure cristallographique de l'anatase [27]......	21
Figure I.4 : Structure cristallographique de la brookite [25]......	21
Figure I.5 : Dioxyde de titane de forme rutile [25].	22
Figure I.6: Transmittance du dioxyde de titane [46]......	25
Figure I.7: Structure électronique d'un semi-conducteur : le dioxyde de titane.	26
Figure I 8: Mécanismes réactionnels générés par l'irradiation du dioxyde de titane.	27
Figure I 9: Schémas: d'une fibre optique (a), d'un guide plan (b) et d'un guide confiné (c)......	34
Figure I.10: Schéma de la fonctionnalité autonettoyante photo-induite du TiO_2	35

Chapitre II

Figure II.1 : Différents types de mise en forme de matériaux obtenus par voie sol – gel [93].....	47
Figure II.2 : Evolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel :.....	51
Figure II.3: Méthodes générales de dépôt des couches minces [112]	54
Figure II.4: Réalisation de couches minces par enduction centrifuge [114]	55
Figure II.5: Dépôt de couches minces par l'enduction laminaire [116].....	56
Figure II.6 : Dépôt de couches minces par l'Aérosol-gel.....	56
Figure II.7: Schéma du dispositif spray pyrolyse.....	57
Figure II.8: Illustration des diverses étapes du procédé CVD.....	58
Figure II.9: Principe de l'ablation par faisceau laser pulsé.....	60
Figure II 10 : Détail des étapes du dip-coating : Trempage du substrat dans le sol, formation de la couche pendant le retrait du substrat et gélification du film par évaporation du solvant.	61
Figure II 11: Schéma de la formation de la couche par la méthode du trempage-tirage [121]......	61
Figure II.12: Influence du traitement thermique sur la porosité des couches minces.	64
Figure II.13: Schéma de principe de l'apparition des contraintes lors du séchage	65

Chapitre III

Figure III.1: Processus de la fabrication des couches minces de TiO_2 dopé en Nickel.....	76
Figure III.2: Processus de la fabrication des couches minces de TiO_2 dopé en Manganèse.....	77
Figure III 3:Dispositif expérimental de trempage – tirage (dip-coating).	78
Figure III.4: Différentes étapes de la formation d'une couche mince par la méthode de trempage – tirage	79

Liste des figures

Figure III.5: Diffractomètre Philips PW1830 X-ray.....	81
Figure III.6: Calorimètre différentiel a-balayage-DSC-204-F1.....	82
Figure III.7 : Microscope électronique à balayage (MEB) de type JOE-2300/2300F analysis-station.....	83
Figure III 8: Schéma de principe du microscope à force atomique [117].....	84
Figure III 9 : Schéma de photomètre à double faisceau de type SHIMADZU (UV 1650 PC).....	85
Figure III 10 : Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceaux.....	86
Figure III 11: Les différents modes de vibrations, dans l'infrarouge, de TiO ₂ [126].....	87
Figure III 12:Schéma d'une fonction de transfert.....	88

Chapitre IV

Figure IV. 1: Diffractogramme de poudre de TiO ₂ non dopé et dopés en Nickel recuites à 500°C pendant 1 heure.....	93
Figure IV 2: Spectre EDX d'une couche mince TiO ₂ non dopé.....	955
Figure IV 3: Spectre EDX d'une couche mince TiO ₂ dopé Ni 5%.....	966
Figure IV 4 : Spectre EDX d'une couche mince TiO ₂ dopé Ni 10 %.....	966
Figure IV 5: Film TiO ₂ non dopé observé en Microscopie à Force Atomique (AFM).....	97
Figure IV 6 : Film TiO ₂ dopé à 5% Ni observé en Microscopie à Force Atomique (AFM).....	97
Figure IV 7 : Thermogrammes DSC des poudres pour différents dopages en Ni.....	98
Figure IV 8: Spectres de transmission des films de TiO ₂ pour différents taux de dopage en Ni.....	1000
Figure IV 9 : Evolution de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ des films de TiO ₂ pour différents dopages en Ni.....	1011
Figure IV.10 :Variation de l'énergie de gap en fonction du taux de dopage.....	1022
Figure IV 11: Variation de l'indice de réfraction et de la porosité des films de TiO ₂ en fonction du taux de dopage en Ni.....	1055
Figure IV 12:Spectres de transmission infrarouge d'oxyde de titane non dopé et dopé.....	1066
Figure IV 13:Spectres d'impédance complexes des couches minces d'oxyde de titane dopée 0%, 3%, 5%, 8% et 10% en Ni.....	1077
Figure IV 14:Variation de la résistance et la capacité des couches minces d'oxyde de titane en fonction de taux de dopage.....	1099
Figure IV.15: Spectre de diffractogramme de poudre de TiO ₂ dopé en Manganèse.....	1100
Figure IV 16: Thermogrammes DSC des poudres (ATO) pour différents dopages en Mn.....	1132
Figure IV 17: Spectre EDX d'une couche mince TiO ₂ dopé Mn 5%.....	1123
Figure IV.18: Spectre EDX d'une couche mince TiO ₂ dopé Mn 10%.....	1123
Figure IV. 19 : Spectres de transmissions des couches minces TiO ₂ pour différents dopages en Mn.....	115
Figure IV 21:Variation du gap optique des films minces TiO ₂ en fonction du taux de dopages.....	1176
Figure IV.20 : Evolution de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ des couches de TiO ₂ non dopés et dopés en Mn.....	117
Figure IV 22:Variation de l'indice de réfraction et de la porosité en fonction de taux de dopages en Manganèse.....	118

Liste des figures

<i>Figure IV 23: Spectres infrarouge des échantillons non dopés, dopés 3%, 5%, 8% et 10% en Mn.....</i>	<i>119</i>
<i>Figure IV 24: Spectres d'impédance des couches minces TiO₂ en fonction de taux de dopages en Mn.</i>	<i>120</i>
<i>Figure IV 25: Variation de la résistance et de la capacité des couches minces</i>	<i>121</i>

Liste des tableaux

<i>Tableau I.1: Caractéristiques des différentes structures de TiO₂ [38-39]</i>	23
<i>Tableau I.2: Comparaison des propriétés physiques et thermodynamiques des différentes phases du dioxyde de titane [1-2]</i>	24
<i>Tableau I.3: Indices de réfraction des polymorphes de TiO₂, diamant et ZnO [45]</i>	25
<i>Tableau I.4: Constante diélectrique de TiO₂ [55-56]</i>	29
<i>Tableau I.5: Quelques applications du TiO₂</i>	32
<i>Tableau II.1 : Principales différences entre les deux procédés</i>	53
<i>Tableau IV.1 Propriétés structurales de TiO₂ pur et dopés Ni</i>	97
<i>Tableau IV.2 : Valeurs du gap optique du TiO₂ pour différents dopages en Ni</i>	104
<i>Tableau IV.3 : Valeurs de l'indice de réfraction et de la porosité en fonction de taux de dopage en Nickel</i>	105
<i>Tableau IV.4: Variation de la résistance et la capacité des couches minces TiO₂ en fonction de taux de dopage</i>	108
<i>Tableau IV.5: Propriétés structurales de TiO₂ dopés Mn</i>	112
<i>Tableau IV.6: Valeurs du gap optique des films minces TiO₂ en fonction du taux de dopage</i>	116
<i>Tableau IV.7 : Variation l'indice de réfraction (n) et la porosité (p) des films minces TiO₂</i>	117
<i>Tableau IV. 8 : Valeurs de f_c, R_p et C_p en fonction du taux de dopage</i>	120

Liste des abréviations

E g	Energie de Gap.
n_c	Indice de cœur de fibre.
n_g	Indice de la gaine.
A	Constante sans unité.
η	Viscosité de la solution.
ρ	Densité du sol.
ω	Vitesse de rotation du substrat.
e	Taux d'évaporation.
v_0	Vitesse de tirage.
g	Constante de gravité et c'est une constante qui est égale à 0.8.
θ	Angle de mouillage.
γ	Tension superficielle du sol.
r	Rayon des pores.
d	Distance inter-réticulaire séparant deux plans de même famille (h, k, l).
λ	Longueur d'onde du rayonnement diffracté.
n	Nombre entier.
θ	Déphasage.
Z_r	Partie réelle.
Z_i	Partie imaginaire.
B	Largeur à mi-hauteur du pic de diffraction.
θ	Angle de diffraction.
h	Constante de Planck.
m	Masse effective.
n	Concentration des électrons libres.

Introduction générale

Les sources d'énergie fossiles, obtenues de notre environnement, tendent à diminuer avec une rapidité relative due à leurs utilisations irrationnelles par l'humanité. La diminution des sources de pétrole, du gaz naturel et des sources naturelles de charbon mène à faire des efforts pour trouver de nouvelles sources d'énergie pour permettre une réduction de l'utilisation de ces sources naturelles de combustible. C'est le souci majeur de tous les pays industrialisés du monde. Par énergies renouvelables, on entend des énergies issues du soleil, du vent, de la chaleur de la terre, de l'eau ou encore de la biomasse.

A la différence des énergies fossiles, les énergies renouvelables sont des énergies à ressource illimitée, Les énergies renouvelables regroupent un certain nombre de filières technologiques selon la source d'énergie valorisée et l'énergie utile obtenue [1].

Dans ce contexte, l'énergie solaire apparaît comme une source importante telle que la quantité d'énergie solaire qui arrive à la surface de la terre dans un jour est dix fois plus grande que celle consommée.

L'énergie solaire photovoltaïque provient de la transformation directe d'une partie du rayonnement solaire en énergie électrique [2]. 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 [3].

Les matériaux élaborés sous la forme de couches minces possèdent des propriétés physico-chimiques différentes en de nombreux points de celles des matériaux massifs. La nature chimique, la morphologie et la structure cristallographique du film sont en effet fortement liées à l'interaction se produisant entre le matériau à déposer et le substrat, lors de l'élaboration du film. Actuellement, l'un des oxydes qui est très étudié sous forme de couches minces est l'oxyde de titane (TiO_2) à cause de ses propriétés très intéressantes.

Les films minces d'oxyde de titane (TiO_2) possèdent de grandes potentialités technologiques grâce à leurs propriétés spécifiques, a suscité beaucoup d'attention vu sa stabilité chimique, son faible coût, et d'autres propriétés avantageuses comme son indice de réfraction élevé. Il est utilisé sous forme des couches antireflet dans les cellules solaires de silicium, et dans des couches minces de différents appareils. Il sert aussi à déterminer la concentration de certains gaz dans l'atmosphère tels l'oxygène, le monoxyde de carbone et le méthane [4].

Le dioxyde de titane abondant relativement dans l'écorce terrestre, bon marché et faiblement toxique, 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 [5].

Le dioxyde de titane possède de très bonnes propriétés semi-conductrices, ce qui a engendré un engouement important de la part des scientifiques pour des applications diverses, et notamment pour, les revêtements antireflets, les guides d'ondes optiques, les cristaux photoniques, optoélectroniques et les dispositifs à base de structures métal/ferroélectrique /isolant/semi-conducteur [6-10].

Parmi les différents procédés d'élaboration de couches minces 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 sol-gel (dip - coating).

Le but de ce travail est de synthétiser la solution et de réaliser des dépôts de couches minces à l'aide d'un appareillage réalisé au sein de notre laboratoire, de concrétiser les caractérisations structurales et optiques sur les différentes propriétés physico-chimiques des couches minces TiO_2 obtenues par voie sol-gel et enfin d'optimiser les conditions de synthèse et de travail.

Pour cela, nous avons réalisé des couches minces de TiO_2 dopées à différentes concentrations de Nickel et Manganèse non dopés et à 3%, 5%, 8% et 10% par la méthode sol-gel (dip-coating) sur différents substrats (pyrex et silicium) et en poudre. Cette thèse comporte quatre chapitres :

✓ Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique de l'oxyde de titane ; nous développons une étude détaillée sur le TiO_2 , ses caractéristiques et ses applications dans la vie quotidienne.

✓ Alors que dans le deuxième chapitre, nous exposons les rappels sur procédé sol-gel, les protocoles d'élaboration des solutions et des films de TiO_2 dopés au nickel et au manganèse. L'influence des paramètres physico-chimiques sur la structure finale de l'espèce condensée sera également soulignée et illustrée.

✓ Dans le chapitre III, nous avons étudié, d'une part les techniques de synthèse des couches minces du TiO_2 pur, dopées au nickel et au manganèse, déposées sur différents substrats et d'autre part la présentation des méthodes mises en œuvre dans le cadre de ce travail pour la caractérisation des couches minces de TiO_2 .

✓ Enfin, le dernier chapitre sera consacré à une discussion portant sur les résultats obtenus lors de cette étude.

Chapitre I : Propriétés physico-chimiques du dioxyde de Titane

Introduction

Dans ce chapitre, Nous présentons une synthèse bibliographique consacrée à la présentation des propriétés physico-chimiques du matériau (TiO_2) qui est considéré comme l'un des plus intéressants semi-conducteurs du fait de ses propriétés.

I. Le Titanium

I.1 Contexte historique

Le dioxyde de titane est aussi et avant tout un pigment blanc produit depuis le début du XXème siècle et omniprésent dans une majorité de produits communs. Avant la découverte de son activité photocatalytique, ce colorant a été largement utilisé en tant qu'additif pour fabriquer des produits aussi divers que du papier, des plastiques (opacifiants), du rouge à lèvres, du dentifrice ou des produits pharmaceutiques (excipient pour comprimés et gélules). C'est aussi le pigment de remplacement des formulations de peintures, en remplacement des oxydes de plomb très toxiques.

Sa production annuelle est d'environ 4 millions de tonnes (figure I.1) [11]. Dès 1929, Keidel découvre le phénomène photocatalytique induit par des particules de TiO_2 par l'intermédiaire de la décomposition de certains additifs dans les peintures contenant ce pigment [12], alors que Mashio et al reportèrent, en 1956, une série de travaux sur "l'auto-oxydation par TiO_2 " [13].

Haufe publie, en 1964, pour la première fois l'oxydation du CO sur ZnO sous illumination. On pourra encore citer Teichner (Lyon, France), Stone (Angleterre) ou Cunningham (Irlande), qui ont travaillé sur l'oxydation partielle de composés organiques. Cependant, à l'époque l'activité photocatalytique de TiO_2 n'a eu qu'un succès partiel et peu de travaux ont vu le jour. Il faudra attendre le début des années 80 et une crise pétrolière pour se rendre compte de l'enjeu de cette technique en tant qu'alternative comme nouvelle source d'énergie primaire.

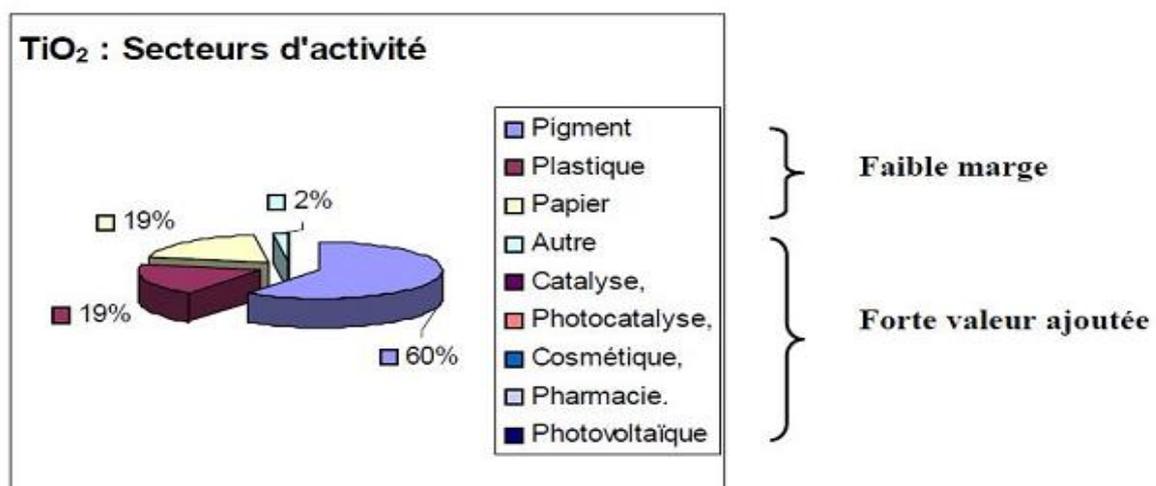


Figure I.1: Le marché mondial de TiO_2 : 4.5 millions de tonnes/an[11].

I.2. L'approche nanomatériaux

L'histoire des nanoparticules de dioxyde de titane date des années 1970 quand le premier brevet sur la préparation de ce matériau a été déposé au Japon. Pourtant, les connaissances et propriétés de ces poudres en termes de pureté, de distribution de tailles de particules et de leurs formes étaient encore insatisfaisantes. Plusieurs procédés ont été développés durant les années 1980 par des fabricants de pigments comme Ishihara, Tioxide ou Kemira. Il a été montré que les propriétés des poudres de TiO_2 ultrafines de tailles nanométriques diffèrent considérablement des particules de TiO_2 conventionnelles (Figure I.2). Ce phénomène, appelé effet de taille quantique, va principalement entraîner les effets suivants : (a) variation (élargissement) de la bande interdite, et par conséquent déplacement de la bande d'absorption vers des longueurs d'onde plus petites (aussi appelé *blue shift*), (b) déplacement des limites de bande résultant en une augmentation du potentiel d'oxydation. Ces effets peuvent apparaître à cause des confinements physiques des électrons et trous, typiquement entre 5 et 25nm [14]; néanmoins les gammes de taille induisant des effets quantiques restent encore très controversées dans la littérature [15].

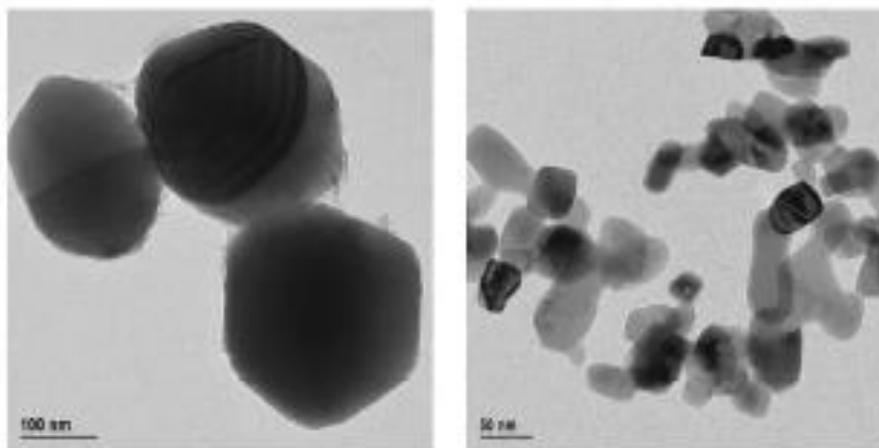


Figure I.3 : Images de microscopie électronique à transmission (MET) de particules de TiO_2 pigmentaire très peu actives photocatalytiquement (à gauche), et sous forme de nanoparticules photocatalytiques (à droite) [16].

On peut également relever que la diminution de la taille des particules de TiO_2 conduit à une augmentation du rapport surface/volume, bénéfique à l'augmentation de la surface spécifique et à l'adsorption des réactifs, ainsi qu'à l'augmentation des vitesses de transfert de charge vers la surface, mais augmentant de ce fait les probabilités de recombinaison de charge

de surface [17]. C'est une des raisons pour lesquelles il existe un optimum pour la taille nanométrique des particules photocatalytiques.

I.3. Caractéristiques de l'oxyde de titane

I.3.1. Paramètres physiques des différentes structurales du TiO₂

Le titane est un élément relativement abondant représentant 0,63 % de la croûte terrestre, faisant ainsi de lui le neuvième élément le plus abondant et le second parmi les éléments de transition (après le fer). A l'état naturel, le titane se trouve principalement sous deux formes : rutile (TiO₂) et ilménite, elle-même étant une association de titanates de fer (II) (FeTiO₃), de fer(III) (Fe₂TiO₅), de magnésium (MgTiO₃), de Calcium (CaTiO₃) avec des oxydes libres[18]. Le titane est le premier des éléments du groupe 3d de transition et possède quatre électrons de valence, 3d²4s² [23].

Le titane (IV) est l'état d'oxydation le plus courant et le plus stable, les autres composés, à des états d'oxydation plus faibles (-I, 0, II, III), étant rapidement oxydés en titane (IV) par l'air ou d'autres réactifs. L'énergie d'activation des quatre électrons du titane est tel que l'ion libre Ti⁴⁺ n'est pas stable et que les composés du titane sont en général covalents. Le dioxyde de titane, TiO₂ existe sous trois formes cristallines : anatase, brookite et rutile [22].

I.3.2. Propriétés structurales

I.3.2.1 Cristallographie du dioxyde de titane

a- La structure anatase

La phase anatase se présente sous la forme d'une structure quadratique allongée, avec des octaèdres irréguliers d'oxygène (figure I.3). Chaque maille élémentaire contient en propre 4 cations Ti⁴⁺ et 4 anions O²⁻, C'est donc une maille multiple d'ordre 4. Les distances interatomiques dans le cristal sont très légèrement raccourcies toujours par rapport au 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 [25].

La structure anatase disparaît totalement à une température supérieure à 700°C suite à une transformation de phases irréversible anatase-rutile. Cette transformation peut avoir lieu à des températures inférieures ou supérieures à 700°C suivant le type et le

pourcentage d'impuretés que contient la matrice du TiO_2 et aussi les conditions expérimentales [22] [27-28].

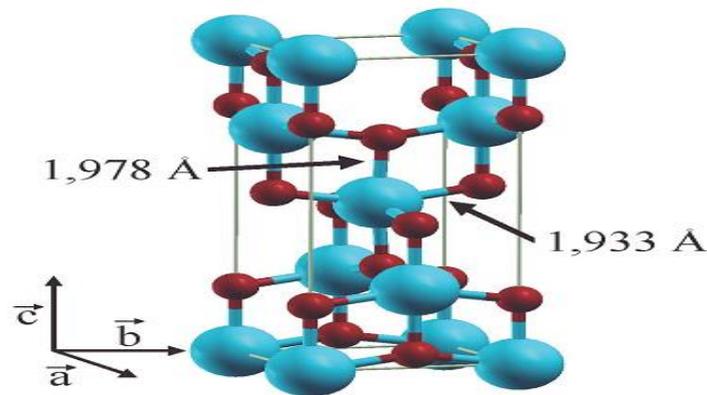


Figure I.4 : Structure cristallographique de l'anatase [29].

Récemment, des monocristaux d'anatase ont été synthétisés, et leur étude a montré des propriétés électroniques complètement différentes de celles du rutile [30-31]. Ces observations sont en accord avec l'étude des propriétés électroniques et optiques des films minces d'anatase [32-33].

b - La structure brookite

La brookite cristallise dans un réseau orthorhombique distordu [34], avec une structure assez complexe (figure I.4). Cette phase apparaît à plus basse température que le rutile. A haute température elle se transforme en rutile. Bien qu'elle partage avec le rutile certaines propriétés (couleur, dureté, densité, distance de la liaison $\text{Ti}-\text{O}, \dots$), 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.

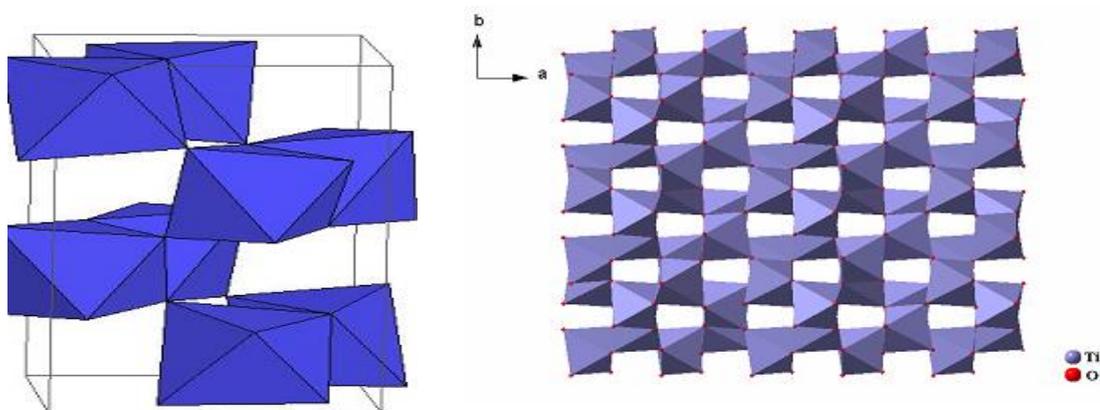


Figure I.5 : Structure cristallographique de la brookite [27].

La brookite a un groupe de symétrie D_{2h} [35-36], , il comprend huit molécules par maille. Les octaèdres TiO_6 sont disposés en chaînes parallèles à l'axe c , et celles-ci en couches parallèles à l'axe a [37].

c - La structure rutile

Le rutile trouve son nom du latin rutilus. 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) [38]. Bien que le rutile soit un isolant, sa conductivité électrique peut être induite par l'ajout de petites quantités de Ti^{3+} [39-40].

Le rutile admet la forme cristallographique la plus stable [32] du dioxyde de titane et est produit à haute température [41].

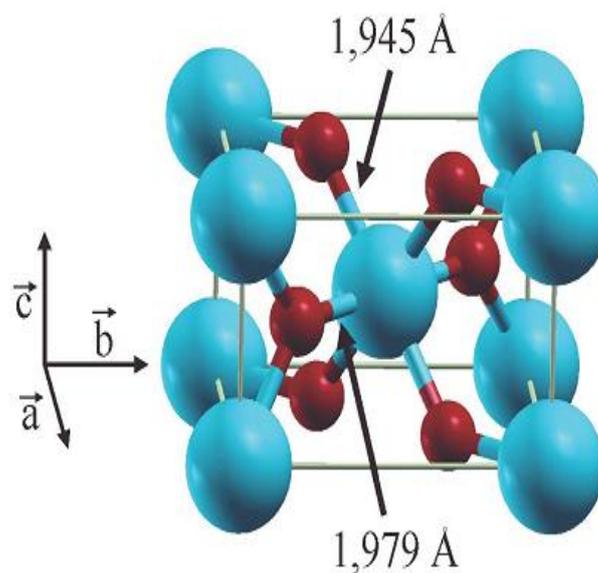


Figure I.6 : Dioxyde de titane de forme rutile [27].

I.3.2.2. Paramètres physiques des différentes structurales de TiO₂

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

Propriétés		Anatase	Rutile	Brookite
Taille moyenne du cristal (µm)		0,14 à 0,17	0,17 à 0,24	/
Sous ton		Bleu	Bleu à crème	Brun foncé au noir verdâtre
Indice de réfraction		2,57	2,75	2,586
masse volumique (g.cm ⁻³)		3,84	4,26	4,17
masse moléculaire relative		79,9	79,9	79,9
Dureté (échelle de Mohs)		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 c = 9,514	a = b = 4,549 c = 2,959	a = 9,184 b = 5,447 c = 5,145
Densité		3,89	4,27	4,12
Température de fusion (°C)		--	1830-1850	1825
Température d'ébullition (°C)		--	2500-3000	--
Volume d'espace par unité TiO ₂ (Å ³)		34,1	31,0	32,2
Solubilité	Eau chaude	Insoluble	Insoluble	Insoluble
	Eau froide	Insoluble	Insoluble	Insoluble
	H ₂ SO ₄	Soluble	Soluble	Soluble
	Acide	Insoluble	Insoluble	Insoluble

Tableau I.1 : Caractéristiques des différentes structures de TiO₂ [42-43].

I.3.4. Propriétés thermodynamiques

Le rutile, phase thermodynamiquement stable, et l'anatase, forme métastable. La transformation anatase en rutile a lieu à une température > 623 K [44]. La transition a lieu suivant un processus de nucléation croissance et suit une loi du premier ordre V_{ec} une énergie d'activation d'environ $377 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, cette cinétique dépendant fortement de la présence d'impuretés au sein du matériau. La brookite apparaît comme forme intermédiaire avec un domaine de stabilité très étroit [45], dans la structure rutile d'une part et anatase et brookite d'autre part, le titane occupe respectivement la moitié des sites octaédriques d'un empilement de type hexagonal compact, t cubique à faces centrées compact d'ions O^{2-} . Chaque octaèdre est une structure TiO_6 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 oxygènes, les atomes d'oxygène étant eux-mêmes en liaison avec 3 atomes de titane. La structure des différents TiO_2 diffère par la façon dont sont arrangés entre eux ces octaèdres TiO_6 , 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^{4+} , tétravalents, et les anions O^{2-} , 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.

Phase	Rutile	Anatase	Brookite
Système	Quadratique P	Quadratique I	Orthorhombique Pbc
Symétrie	D_{4h}^{14}	D_{4h}^{19}	D_{2h}^{15}
Nombre de TiO_2	2	4	8
Rayon atomique (Å°)	$r(\text{Ti}^{4+})=0.605$ $r(\text{O}_2^-)=1.36$	$r(\text{Ti}^{4+})=0.605$ $r(\text{O}_2^-)=1.36$	$r(\text{Ti}^{4+})=0.605$ $r(\text{O}_2^-)=1.36$
Compacité	1.95-1.99	1.93-1.98	1.86-2.04
Coordinnence	$[\text{Ti}^{4+}] = 6$ $[\text{O}_2^-] = 3$	$[\text{Ti}^{4+}] = 6$ $[\text{O}_2^-] = 3$	$[\text{Ti}^{4+}] = 6$ $[\text{O}_2^-] = 3$
Enthalpies de formations $\Delta_f H^\circ(298.15)(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	-944.50 ± 0.96	-939.27 ± 1.26	-941.00
Entropies de formations $\Delta_f S^\circ(298.15)(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	50.37 ± 0.21	49.95 ± 0.42	-

Tableau I.2: Comparaison des propriétés physiques et thermodynamiques des différentes phases du dioxyde de titane [44-45].

I. 3. 5. Propriétés optiques

Parmi les trois phases cristallines du TiO_2 , le rutile a l'indice de réfraction le plus élevé (tableau I.3), en plus de son grand pouvoir couvrant, ce qui fait de lui un pigment de choix, massivement utilisé dans l'industrie des peintures.

Indice de réfraction	Rutile	Anatase	Brookite	Diamant	ZnO
	2,61-2,89	2,48-2,56	2,58-2,70	2,45	2,2

Tableau I.3: Indices de réfraction des polymorphes de TiO_2 , diamant et ZnO [44].

Le TiO_2 en poudre présente pour le spectre de la lumière visible un coefficient de diffusion élevé, 96% de la lumière est réfléchi (figure I.6) ce qui donne à l'œil humain l'impression de couleur blanche.

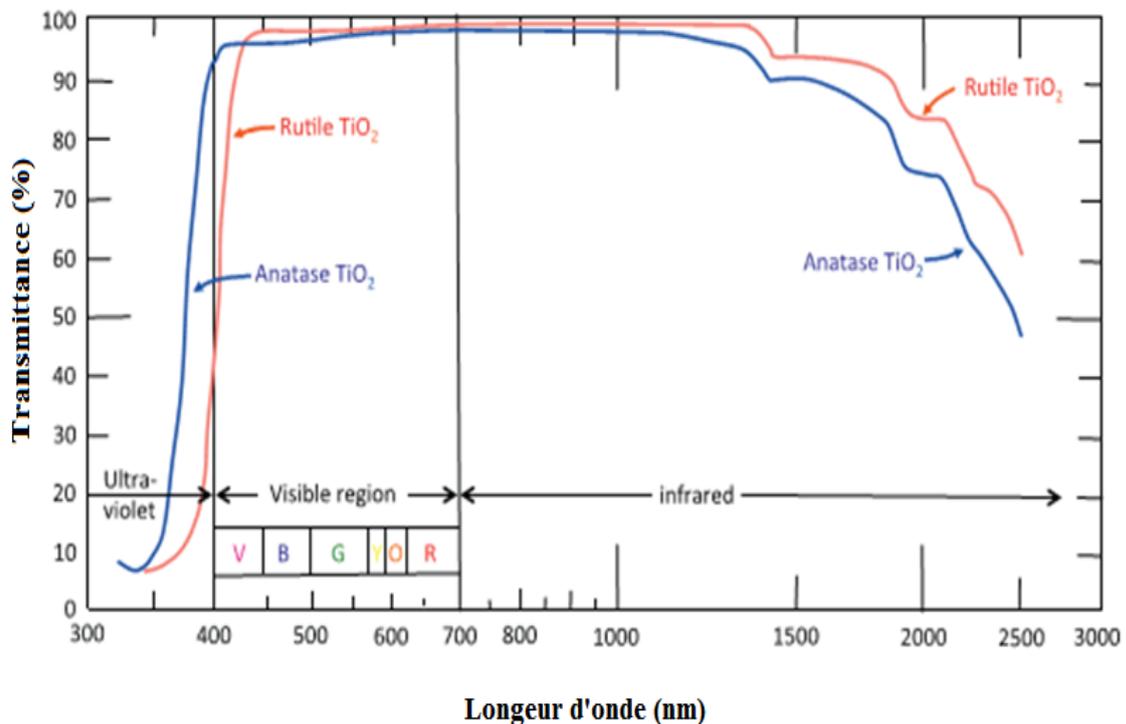


Figure I.7: Transmittance du dioxyde de titane [46].

I.3.6 Propriétés électroniques

Le dioxyde de titane sous sa forme anatase a une bande interdite (band gap) de 3,23 eV (384 nm), et sous sa forme rutile un band-gap de 3,02 eV (411 nm). Le TiO_2 est de ce fait un semi-conducteur reconnu pour son excellente activité photocatalytique [45] , mais aussi pour son utilisation dans la fabrication de cellules photovoltaïques [46-47].

I .3.7. Propriétés semi-conductrices

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. La bande interdite ou "band gap" est la différence d'énergie qui sépare le point le plus haut de la bande de valence et le point le plus bas de la bande de conduction (Fig. I.7)

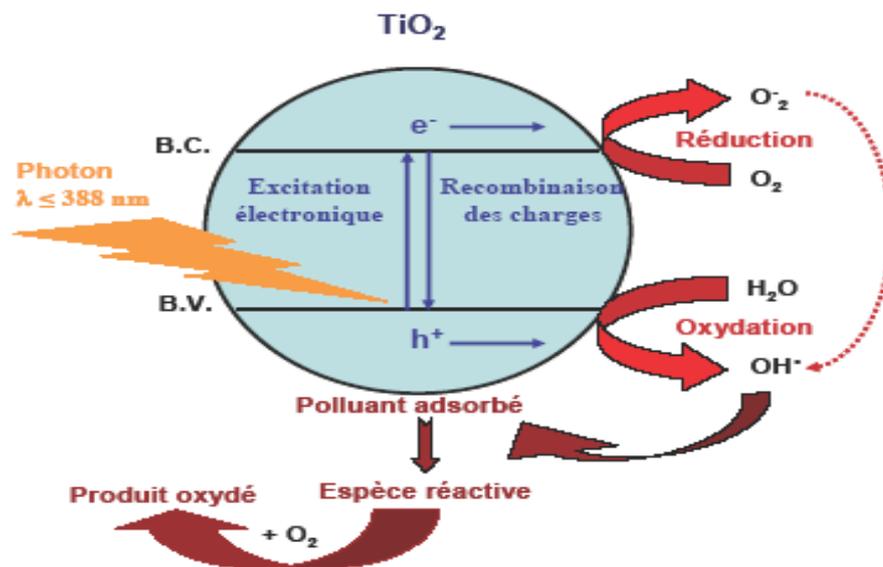


Figure I.8: Structure électronique d'un semi-conducteur : le dioxyde de titane.

Pour les semi-conducteurs, l'énergie du "band gap" (E_g) est faible par rapport à celle des isolants : pour la phase anatase de TiO_2 , $E_g = 3,2 \text{ eV}$, alors pour le diamant (isolant) $E_g = 5,45 \text{ eV}$ [48].

Un apport de chaleur ou une irradiation lumineuse suffit à faire passer des électrons de la bande de valence, due aux orbitales de l'oxygène, vers la bande de conduction, due à celles du titane. La transition est indirecte et implique donc la participation d'un phonon (vibration du réseau) pour que la quantité de mouvement soit conservée [49].

Deux types de porteurs de charges sont ainsi créés :

- Des électrons, e^- , de charge négative, dans la bande de conduction.
- Des trous, h^+ , de charge positive, dans la bande de valence.

La concentration de ces porteurs de charges, dans le cristal et sa surface, dépend de la nature de ce dernier, mais aussi de la température, de l'irradiation lumineuse ou de l'introduction d'impuretés au sein du matériau.

Ce caractère particulier du dioxyde de titane le rend particulièrement intéressant pour la fabrication de cellules photoélectriques [50].

Le mécanisme photocatalytique induit par le dioxyde de titane peut être résumé par l'enchaînement suivant Génération des paires électron-trou dans le catalyseur par irradiation lumineuse. Pour l'anatase, la différence d'énergie entre le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction de 3,2 eV correspond à une longueur d'onde λ avoisinant 380 nm.

- Migration par diffusion des porteurs de charges vers la surface du matériau.
- Piégeage des charges en surface.
- Réaction des charges piégées avec les espèces en surface du matériau.

La figure (I.8) présente l'exemple de la photo-oxydation d'un composé organique à l'aide du dioxyde de titane. En cas d'absorption de composés organiques, les réactions d'oxydation peuvent avoir lieu directement à la surface du photocatalyseur.

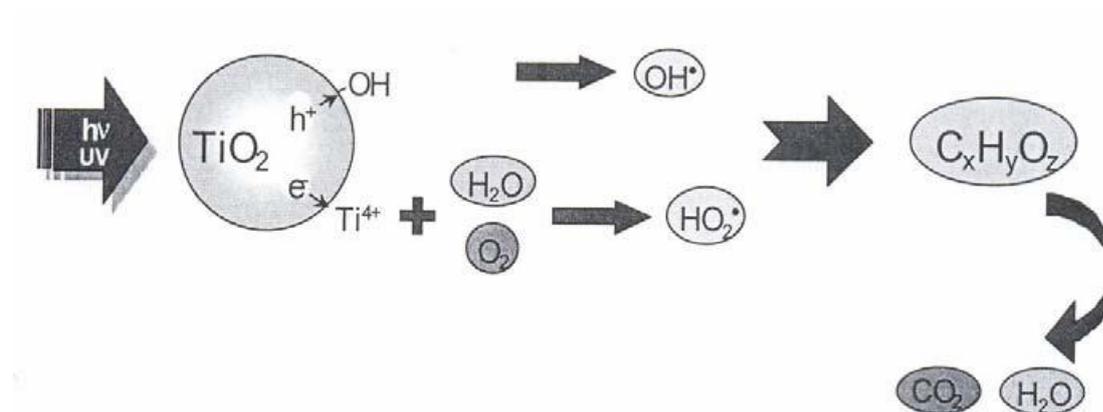


Figure I 9: Mécanismes réactionnels générés par l'irradiation du dioxyde de titane.

Exemple de la photo-oxydation d'un composé organique [50].

Plus encore que pour les propriétés pigmentaires, la taille et la distribution granulométrique des particules du dioxyde de titane influencent la dynamique des porteurs de charges et la capacité d'absorption de la lumière.

Les cellules solaires conventionnelles convertissent la lumière en électricité en exploitant l'effet photovoltaïque qui apparaît à la jonction de 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 électrons et trous se recombinent 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 absorbé chimiquement à la surface du semi-conducteur [51].

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 qui 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.

Les dispositifs électrochromiques permettent de varier de manière contrôlée et réversible le flux d'énergie solaire. Des dispositifs fonctionnant en réflexion équipent déjà les voitures haut de gamme (miroir interne et externe). Celles-ci seront bientôt également équipées de « Sun roof » et des fenêtres intelligentes permettant de contrôler la quantité de lumière et d'énergie solaire, seront également bientôt sur le marché [52].

La transmission lumineuse à travers une fenêtre intelligente à base d'électrochromes peut être contrôlée par une modulation d'absorption ou de réflexion, suivant que la couche électrochrome soit amorphe ou cristalline.

La structure de tels dispositifs est complexe, car formée par l'assemblage de trois revêtements superposés pris en sandwich entre deux plaques de verre conducteur.

Les matériaux électrochromes ont la propriété de changer de couleur, de manière réversible, lors du changement de l'état d'oxydation des cations métalliques qui les composent. la variation de la transmission optique est due généralement à la coloration de la

1.4.1 Dopage cationique

Le dopage par des cations métalliques modifie la température de transformation de l'anatase en rutile [56].

De plus, le dopage par des cations de métaux de transition, sous forme de nanoparticules, change la photoactivité de TiO_2 [57].

En dopant une couche mince de TiO_2 préparée par voie Sol-gel, par des cations Mn^{2+} , Arroyo et al [58], ont constaté qu'à faible concentration du dopant, une partie du manganèse est ségréguée à la surface de la couche mince de TiO_2 , et l'apparition de la phase rutile se fera aux basses températures.

D'après la littérature, on peut citer des dopages avec les ions métalliques V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zr, Sn, W, les lanthanides La, Ce, Nd,... [59] ou encore avec les alcalins Li, Na, K [60].

Selon le pourcentage de cations substitués, plusieurs propriétés vont être modifiées : la photoréactivité et le taux de recombinaison des charges [61], la stabilité thermique, la taille des cristaux, la cristallinité, ou encore la concentration de défauts de surface [62]. La structure électronique s'en trouve donc modifiée via la densité d'états.

D'autres auteurs ont constaté non pas un décalage du gap mais l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption dans la région du visible se présentant comme un épaulement sur la courbe d'absorption du TiO_2 dû à la formation d'un niveau énergétique dans le gap correspondant aux impuretés métalliques [63].

1.4.2 Dopage anionique

Le TiO_2 a été dopé avec plusieurs hétéroatomes : B, C, N, O, F, S, Cl, Br ; par différentes méthodes recuit à haute température de TiO_2 sous un flux d'ammoniac NH_3 [64] ou implantation d'ion sous atmosphère d'azote N_2 [65] pour obtenir un TiO_2 dopé azote, implantation d'ions F^+ pour l'obtention de TiO_2 dopé fluor ; hydrolyse du tétrachlorure de titane dans un milieu éthanol/HBr pour le co-dopage de TiO_2 avec les ions Cl^- et Br^- .

Dans le cas du dopage au carbone, à l'azote, au soufre et au fluor, des états se trouvent introduits dans le gap du TiO_2 et s'ils sont assez proches de la BV ou de la BC, ils peuvent se mélanger avec les états de la BC ou les états O 2p de la BV et produire une diminution du gap [66-68].

Le dopage au carbone ou au fluor induit un décalage vers les plus hautes longueurs d'ondes du seuil d'absorption ainsi qu'un épaulement du seuil dans la région du visible [69-70]. L'azote ou le soufre entraînent également un décalage du seuil d'absorption jusqu'à 600 nm [71-72].

I.5. Les applications de l'oxyde de titane (TiO₂)

Le TiO₂ est appliqué dans plusieurs secteurs industriels, en plus du domaine traditionnel de la peinture, on assiste à un engouement pour l'utilisation dans d'autres domaines émergents notamment la photocatalyse, avec des approches innovantes et originales.

I.5.1 Photocatalyse hétérogène

Depuis la découverte des propriétés photo-électrochimiques du TiO₂, notamment la capacité à décomposer l'eau, en produisant de l'hydrogène en 1972 [73]. La photocatalyse commence alors à avoir plus d'attention, dès lors, les recherches s'accroissent, et les applications de cette technologie émergente se diversifient.

Les propriétés électroniques du TiO₂, son faible coût économique, sa stabilité chimique, et sa non toxicité, font de lui un catalyseur de choix pour cette technologie

Le tableau (I.5), résume les domaines d'applications du TiO₂ dans la photocatalyse [27]. Le Japon est leader dans ce domaine, la commercialisation de ces produits autonettoyants a commencé au début des années 90, cette industrie a réalisé une croissance fulgurante, avec un marché de 30 billions de Yens Japonais en 2003, et plus de 2000 compagnies ont investi massivement dans cette technologie émergente en proposant une large variété de produits.

Catégories	Applications	Propriétés
Matériaux de constructions	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Ciment, tuile, vitre, tentes, enduits, feuilles de plastique, panneaux en aluminium, rideau . ✓ Panneaux signalétiques, murs de tunnel, dépôt sur lampes de tunnels. 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Autonettoyant antibactérien, ✓ Purification de l'air ✓ Purification de l'eau
Système de purification d'effluents	<ul style="list-style-type: none"> ✓ purification de l'air, climatiseurs ✓ système purification pour l'eau usagée et l'eau d'égout ✓ système purification pour des piscines. 	
Hôpitaux	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Carrelage, murs de salle d'opération, outils uniformes. 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Stérilisation (TiO₂-Cu) ✓ Autonettoyant

Tableau I.5: Quelques applications de TiO₂.

I.5.2. Cellules solaires

Dans le contexte mondial de développement des énergies renouvelables, la conversion photovoltaïque se positionne comme alternative prometteuse aux énergies fossiles en raison d'une ressource potentiellement inépuisable, par conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique, par exploitation de l'effet photovoltaïque qui apparaît à la jonction d'un semi-conducteur.

Le semi-conducteur remplit donc deux fonctions: absorption de l'énergie solaire et séparation des charges électriques par la création d'une paire électron-trou. Pour cela, le semi-conducteur doit être de grande pureté et exempt de défaut de réseau, faute de quoi la recombinaison de la paire est immédiate avant même la séparation de l'électron du trou. Le coût de la synthèse de ce type de matériau est donc assez élevé.

La découverte importante de Michael Grätzel [74-75], est à mettre au compte avec l'utilisation de TiO₂ en photovoltaïque. L'absorption de la lumière ne se fait que par la monocouche de molécules de colorant en contact avec le TiO₂. Dans le cas d'une surface plane, à peine 1 % de la lumière incidente est absorbé.

Pour augmenter l'absorption, la couche de TiO_2 est composée de nanoparticules de TiO_2 . La rugosité de la surface est beaucoup plus importante. Un nombre plus grand de molécules peuvent ainsi être adsorbées sur le TiO_2 tout en étant en contact avec l'électrolyte.

Le rendement de conversion η dépasse 7 % sous 75 mW. La stabilité a été testée sur deux mois la variation du courant délivré est inférieure à 10 % sur cette période [76]. L'inconvénient de cette cellule réside dans la présence d'un électrolyte liquide organique. L'étanchéité de la cellule est l'un des points critiques pour le développement de cette technologie.

I.5.3. Application dans l'optique : Guides d'ondes

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 [77-78]. Ou pour modifier l'indice de réfraction de la surface des verres [79-80]. Cette technologie est bien établie dans le domaine de l'optique intégrée sur verre.

Le principe du guidage optique est de contraindre un champ électromagnétique à se propager dans une direction bien précise tout en gardant ce champ confiné dans un espace restreint. Pour cela, on utilise le fait qu'il peut y avoir réflexion totale du champ électromagnétique à l'interface entre deux milieux d'indices différents. Par exemple, dans une fibre optique la lumière se propage dans le cœur de la fibre d'indice n_c .

Ce milieu de cœur est entouré d'un autre milieu que l'on appelle gaine d'indice $n_g < n_c$ de telle sorte que la lumière soit en condition de réflexion totale à l'interface entre les deux milieux (Figure I.9 a).

Ce concept a été transposé à l'optique intégrée : on obtient un confinement du champ dans une direction avec un guide plan (Figure I.9 b) et dans deux directions avec un guide confiné (Figure I.9 c).

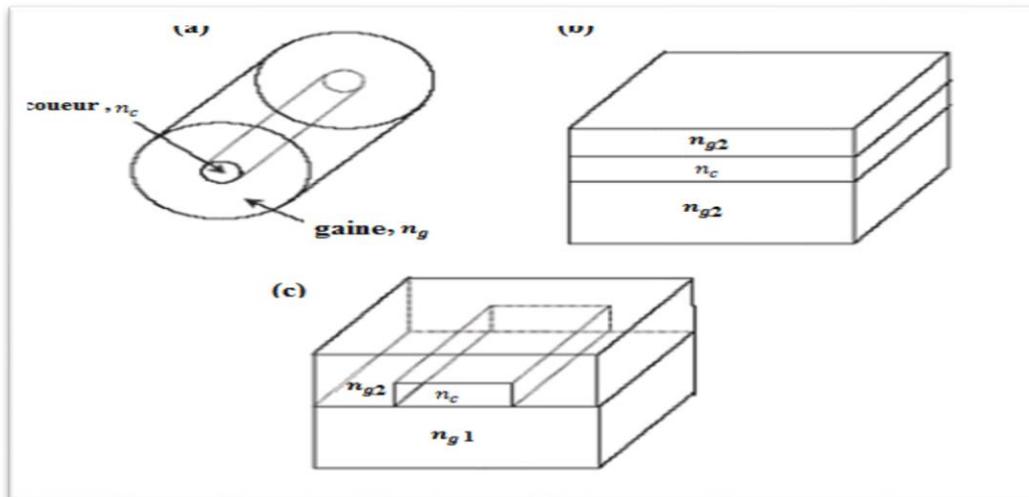


Figure 10: Schémas: d'une fibre optique (a), d'un guide plan (b) et d'un guide confiné (c).

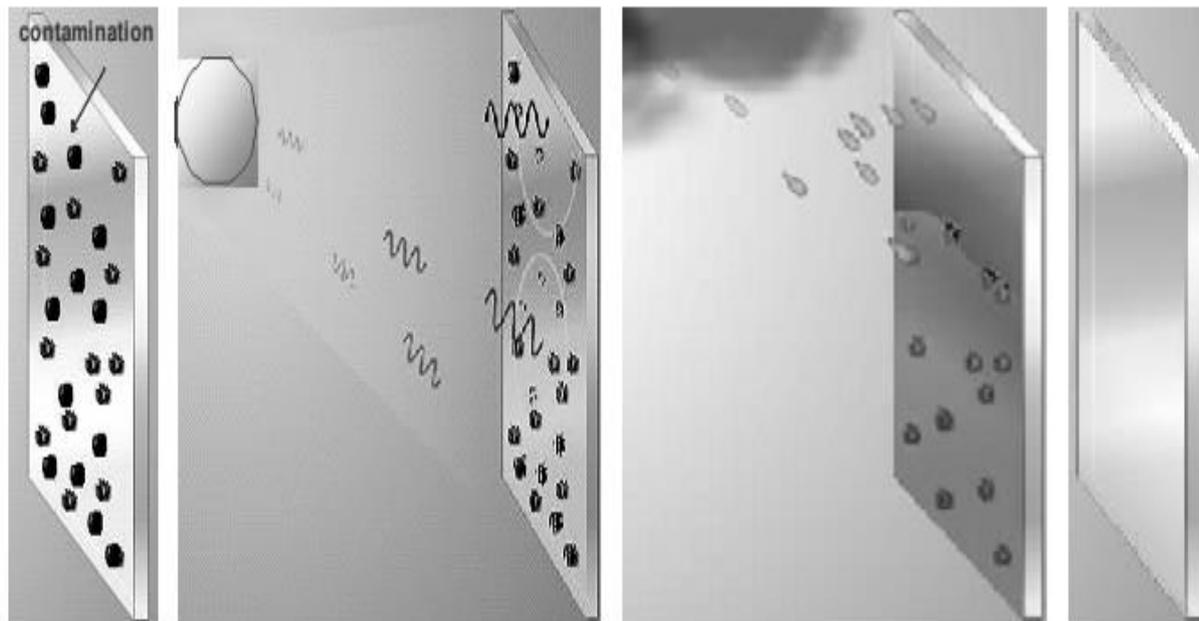
I.5.4. Les phénomènes de "super-hydrophilie"

L'intérêt pour les films TiO_2 s'est élargi de nouveau en 1997 [81], lorsque Wang et al. ont constaté que des surfaces d'oxyde de titane présentaient une super-hydrophilie photo-induite, c'est-à-dire un angle de contact de l'eau de zéro degré sous exposition UV [29]. Cette propriété a, par exemple, été largement étudiée pour des applications à des surfaces antibuée.

En effet, il est bien connu que la vapeur brouille facilement la vision à travers un miroir ou un verre en raison des nombreuses gouttelettes d'eau qui se condensent sur la surface solide. Dans le cas d'un revêtement de TiO_2 exposé aux UV, l'eau ne se fixe pas sous la forme de gouttes mais est étalée de manière plane sur la surface super-hydrophile.

L'option opposée visant à éliminer les gouttes d'eau de la surface en jouant sur des propriétés super-hydrophobes a également été proposée. Néanmoins, cette alternative ne permet pas d'éliminer totalement la buée déposée sur la surface sans que les gouttes d'eau ne soient retirées par une intervention extérieure: force du vent, vibration ou intervention manuelle.

A l'inverse, dans des conditions pratiques, la vision n'est jamais troublée par l'étalement planaire de l'eau sur une surface super-hydrophile [82].



Photocatalyse

Décomposition de la contamination

Super-hydrophilie photo-induite

Rinçage de la contamination résiduelle

Figure 1.11: Schéma de la fonctionnalité autonettoyante photo-induite du TiO_2 .

I.5.5. Autres applications

Le TiO_2 est également utilisé comme revêtements pour la protection contre la corrosion [83-84], en matériaux photochromiques. En marge de ces applications, le dioxyde de titane présente aussi la capacité à stocker des ions lithium à des potentiels compris entre 1,4 V et 2,0 V vs Li^+/Li .

Il constitue ainsi un candidat d'électrode négative à haut potentiel, en vue de la réalisation de batterie lithium-ion. Parmi les variétés de TiO_2 stables à pression ambiante, sont les plus prometteuses, avec des capacités variant respectivement, de 0,5 à 0,72 [85] et de 0,7 à 0,82 $4, 5 \text{ Li}^+$ par TiO_2 suivant la taille des cristallites [86]. Cette propriété est notamment intéressante pour la réalisation d'accumulateurs [87].

Le dioxyde de titane joue le rôle d'une interface active entre le matériau inerte (le titane) et le matériau biologique (les biomolécules, le tissu). Tout aussi important est son rôle de protection du métal contre la corrosion. L'importance des propriétés de TiO_2 sur la biocompatibilité sera mise en évidence dans ce qui suit, en soulignant les caractéristiques de surface qui peuvent influencer le développement du tissu autour de l'implant [88].

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté une étude détaillée sur l'oxyde de titane, ses caractéristiques et ses applications dans l'industrie tel que d'innombrables domaines allant du photovoltaïque, aux systèmes photocatalytiques

Son importance ne cesse de croître rivalisant ainsi avec les matériaux en course pour l'amélioration des nouvelles technologies. Il constitue donc un matériau clé pour le développement technologique.

Bibliographie du Chapitre I

- [1] N. Sakai, A. Fujishima, T. Watanabe, et K. Hashimoto, « Enhancement of the Photoinduced Hydrophilic Conversion Rate of TiO₂ Film Electrode Surfaces by Anodic Polarization », *J. Phys. Chem. B*, vol. 105, n° 15, p. 3023-3026, avr. 2001.
- [2] N. Sakai, A. Fujishima, T. Watanabe, et K. Hashimoto, « Quantitative Evaluation of the Photoinduced Hydrophilic Conversion Properties of TiO₂ Thin Film Surfaces by the Reciprocal of Contact Angle », *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, n° 4, p. 1028-1035, janv. 2003.
- [3] B. Tissot, « Quel avenir pour les combustibles fossiles ? Les avancées scientifiques et technologiques permettront-elles la poursuite d'un développement soutenable avec les énergies carbonées ? », *Comptes Rendus Académie Sci. - Ser. IIA - Earth Planet. Sci.*, vol. 333, n° 12, p. 787-796, déc. 2001.
- [4] D. Laplaze et I. Youm, « Modélisation d'une cellule photovoltaïque II: Détermination des paramètres à partir de la caractéristique courant-tension à l'obscurité », *Sol. Cells*, vol. 14, n° 2, p. 179-186, mai 1985.
- [5] 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, n° 7, p. 575-578, 1960.
- [6] Y. Shimizu, T. Hyodo, et M. Egashira, « Mesoporous semiconducting oxides for gas sensor application », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 24, n° 6, p. 1389-1398, 2004.
- [7] J. Gambogi, « Titanium statistics in the United States. », *Newsl. Dedic. Titan.*, n° 4, p. 1-4, 2003.
- [8] S.-H. Jeong, J.-K. Kim, B.-S. Kim, S.-H. Shim, et B.-T. Lee, « Characterization of SiO₂ and TiO₂ films prepared using rf magnetron sputtering and their application to anti-reflection coating », *Vacuum*, vol. 76, n° 4, p. 507-515, nov. 2004.
- [9] T. Touam, M. Atoui, I. Hadjoub, A. Chelouche, B. Boudine, A. Fischer, A. Boudrioua, et A. Doghmane, « Effects of dip-coating speed and annealing temperature on structural, morphological and optical properties of sol-gel nano-structured TiO₂ thin films », *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, vol. 67, n° 03, p. 30302, 2014.

- [10] K. M. Chen, A. W. Sparks, H.-C. Luan, D. R. Lim, K. Wada, et L. C. Kimerling, « SiO₂/TiO₂ omnidirectional reflector and microcavity resonator via the sol-gel method », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 75, p. 3805, 1999.
- [11] Z. Jiwei, Y. Tao, Z. Liangying, et Y. Xi, « The optical waveguiding properties of TiO₂-SiO₂ composite films prepared by the sol-gel process », *Ceram. Int.*, vol. 25, n° 7, p. 667-670, sept. 1999.
- [12] C. Byun, Y.-I. Kim, W.-J. Lee, et B.-W. Lee, « Effect of a TiO₂ Buffer Layer on the C-V Properties of Pt/PbTiO₃/TiO₂/Si Structure », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 36, n° 9R, p. 5588, 1997.
- [13] W. Dab, N. Fabre, A. George-Guiton, E. Gaffet, S. Desmoulin, J. Cambou, D. Benoit-Browaey, G. Hériard-Dubreuil, L. Pitoun, G. Guérive, et others, « Risques et bénéfices des nanotechnologies: le besoin de nouvelles formes de débat social », in *Annales des Mines-Responsabilité et environnement*, 2009, vol. 55, p. 55-61.
- [14] W. Dab, « Les syndromes médicalement inexplicables attribués à l'environnement : un révélateur de la relation entre l'environnement et la santé », *Sci. Soc. Santé*, vol. Vol. 28, n° 3, p. 35-40, sept. 2010.
- [15] S. Kato et F. Mashio, *Abtr. Book Annu. Meet.* Chemical Society of Japan, 1956.
- [16] H. A. Al-Ekabi et D. Ollis, « Photocatalytic purification and treatment of water and air », *Elsevier Neth.*, 1993.
- [17] D. Beydoun, R. Amal, G. Low, et S. McEvoy, « Role of Nanoparticles in Photocatalysis », *J. Nanoparticle Res.*, vol. 1, n° 4, p. 439-458, déc. 1999.
- [18] N. S. Allen, M. Edge, J. Verran, J. Stratton, J. Maltby, et C. Bygott, « Photocatalytic titania based surfaces: Environmental benefits », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 93, n° 9, p. 1632-1646, sept. 2008.
- [19] C. J. Hurren, R. T. Liu, X. Liu, et X. G. Wang, « Photo-Catalysis of Red Wine Stains Using Titanium Dioxide Sol-Gel Coatings on Wool Fabrics », *Adv. Sci. Technol.*, vol. 60, p. 111-116, 2008.
- [20] C. A. Mcauliffe, A. G. Mackie, et R. B. King, « Em Encyclopedia of Inorganic Chemistry », *Lond. Br. Libr.*, p. 4197-206, 1994.
- [21] A. Hajjaji, M. Amlouk, M. Gaidi, B. Bessais, et M. A. E. Khakani, « TiO₂ Properties and Deposition Techniques », in *Chromium Doped TiO₂ Sputtered Thin Films*, Springer International Publishing, 2015, p. 1-14.

- [22] R. J. Gonzales, R. Zallen, et H. Berger, « Infrared reflectivity and lattice fundamentals in anatase TiO_2 », *Phys Rev B*, vol. 55, n° 11, p. 7014–7, 1997.
- [23] Y. Lan, Y. Lu, et Z. Ren, « Mini review on photocatalysis of titanium dioxide nanoparticles and their solar applications », *Nano Energy*, vol. 2, n° 5, p. 1031-1045, sept. 2013.
- [24] « Size Dependence of the Kinetic Rate Constant for Phase Transformation in TiO_2 Nanoparticles - Chemistry of Materials » *Chem. Mater*, 17 (13), pp 3421–3425 ,2005.
- [25] C. Suresh, V. Biju, P. Mukundan, et K. G. K. Warriar, « Anatase to rutile transformation in sol-gel titania by modification of precursor », *Polyhedron*, vol. 17, n° 18, p. 3131-3135, août 1998.
- [26] X. Ding et X. Liu, « Grain growth enhanced by anatase-to-rutile transformation in gel-derived nanocrystalline titania powders », *J. Alloys Compd.*, vol. 248, n° 1-2, p. 143-145, févr. 1997.
- [27] U. Diebold, « The surface science of titanium dioxide », *Surf. Sci. Rep.*, vol. 48, n° 5-8, p. 53-229, janv. 2003.
- [28] H. Tang, K. Prasad, R. Sanjinès, P. E. Schmid, et F. Lévy, « Electrical and optical properties of TiO_2 anatase thin films », *J. Appl. Phys.*, vol. 75, n° 4, p. 2042-2047, févr. 1994.
- [29] H. Tang, H. Berger, P. E. Schmid, F. Lévy, et G. Burri, « Photoluminescence in TiO_2 anatase single crystals », *Solid State Commun.*, vol. 87, n° 9, p. 847-850, sept. 1993.
- [30] A. Fahmi, C. Minot, B. Silvi, et M. Causá, « Theoretical analysis of the structures of titanium dioxide crystals », *Phys. Rev. B*, vol. 47, n° 18, p. 11717-11724, mai 1993.
- [31] E. P. Meagher et G. A. Lager, « Polyhedral Thermal Expansion In The TiO_2 , Polymorphs: Refinement Of The Crystal Structures Of Rutile And Brookite At High Temperature », *Can. Mineral.*, vol. 17, p. 77–85, 1979.
- [32] N. S. S. Landolt-Borstein, *Physics of NonTetrahedrally Bonded Binary Compounds IIIr17g*. Springer-Verlag, Berlin, 1984.
- [33] H. Murata, Y. Kataoka, T. Kawamoto, I. Tanaka, et T. Taniguchi, « Photocatalytic activity of α - PbO_2 -type TiO_2 », *Phys. Status Solidi RRL – Rapid Res. Lett.*, vol. 8, n° 10, p. 822-826, oct. 2014.
- [34] M. P. Pradhan et J. B. Joshi, « Absorption of NO_x gases in aqueous NaOH solutions: Selectivity and optimization », *AIChE J.*, vol. 45, n° 1, p. 38-50, janv. 1999.

- [35] M. Latroche, L. Brohan, R. Marchand, et M. Tournoux, « New hollandite oxides: TiO₂(H) and K_{0.06}TiO₂ », *J. Solid State Chem.*, vol. 81, n° 1, p. 78-82, juill. 1989.
- [36] L. Smart, J.-P. Jolivet, E. Moore, E. Moore, et E. Moore, « *Introduction à la chimie du solide* ». Masson, 1997.
- [37] J. B. Goodenough, « Direct Cation- -Cation Interactions in Several Oxides », *Phys. Rev.*, vol. 117, n° 6, p. 1442-1451, mars 1960.
- [38] A. Fujishima, X. Zhang, et D. A. Tryk, « TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena », *Surf. Sci. Rep.*, vol. 63, n° 12, p. 515-582, déc. 2008.
- [39] L. Castañeda, J. C. Alonso, A. Ortiz, E. Andrade, J. M. Saniger, et J. G. Bañuelos, « Spray pyrolysis deposition and characterization of titanium oxide thin films », *Mater. Chem. Phys.*, vol. 77, n° 3, p. 938-944, janv. 2003.
- [40] D. R. Lide, « *CRC Handbook of Chemistry and Physics* », 85th Edition. CRC Press, 2004.
- [41] [1] A. Nakajima, K. Hashimoto, T. Watanabe, K. Takai, G. Yamauchi, et A. Fujishima, « Transparent Superhydrophobic Thin Films with Self-Cleaning Properties », *Langmuir*, vol. 16, n° 17, p. 7044-7047, août 2000.
- [42] S.-C. Zhu, S.-H. Xie, et Z.-P. Liu, « Nature of Rutile Nuclei in Anatase-to-Rutile Phase Transition », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, n° 35, p. 11532-11539, sept. 2015.
- [43] C. Lavoie, M. Meunier, R. Izquierdo, S. Boivin, et P. Desjardins, « Large area excimer laser induced deposition of titanium from titanium tetrachloride », *Appl. Phys. A*, vol. 53, n° 4, p. 339-342, oct. 1991.
- [44] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, et D. W. Bahnemann, « Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis », *Chem. Rev.*, vol. 95, n° 1, p. 69-96, janv. 1995..
- [45] H. Zhang et J. F. Banfield, « Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior during Growth of Nanocrystalline Aggregates: Insights from TiO₂ », *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, n° 15, p. 3481-3487, avr. 2000.
- [46] A. Hagfeldt, B. Didriksson, T. Palmqvist, H. Lindström, S. Södergren, H. Rensmo, et S.-E. Lindquist, « Verification of high efficiencies for the Grätzel-cell. A 7% efficient solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 31, n° 4, p. 481-488, janv. 1994.

- [47] U. Bach, D. Lupo, P. Comte, J. E. Moser, F. Weissörtel, J. Salbeck, H. Spreitzer, et M. Grätzel, « Solid-state dye-sensitized mesoporous TiO₂ solar cells with high photon-to-electron conversion efficiencies », *Nature*, vol. 395, n° 6702, p. 583-585, oct. 1998.
- [48] T. Kondo, M. Yanagisawa, L. Jiang, D. A. Tryk, et A. Fujishima, « Nanolithographic modification of diamond », *Diam. Relat. Mater.*, vol. 11, n° 10, p. 1788-1796, oct. 2002.
- [49] S. H. Tolbert, A. B. Herhold, C. S. Johnson, et A. P. Alivisatos, « Comparison of Quantum Confinement Effects on the Electronic Absorption Spectra of Direct and Indirect Gap Semiconductor Nanocrystals », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 73, n° 24, p. 3266-3269, déc. 1994.
- [50] M. Grätzel, « Mesoporous oxide junctions and nanostructured solar cells », *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 4, n° 4, p. 314-321, août 1999.
- [51] J. Huo, Y. Hu, H. Jiang, X. Hou, et C. Li, « Continuous flame synthesis of near surface nitrogen doped TiO₂ for dye-sensitized solar cells », *Chem. Eng. J.*, vol. 258, p. 163-170, déc. 2014.
- [52] M. Grätzel, « Low-cost solar cells », *World I*, p. 228-235, 1993.
- [53] A. Verma et S. A. Agnihotry, « Thermal treatment effect on nanostructured TiO₂ films deposited using diethanolamine stabilized precursor sol », *Electrochimica Acta*, vol. 52, n° 7, p. 2701-2709, févr. 2007. .
- [54] M. A. Henderson, « A surface science perspective on photocatalysis », *Surf. Sci. Rep.*, vol. 66, n° 6-7, p. 185-297, juin 2011.
- [55] T. M. R. Viseu et M. I. C. Ferreira, « Morphological characterization of TiO₂ thin films », *Vacuum*, vol. 52, n° 1-2, p. 115-120, janv. 1999.
- [56] S. Vargas, R. Arroyo, E. Haro, et R. Rodríguez, « Effects of cationic dopants on the phase transition temperature of titania prepared by the sol-gel method », *J. Mater. Res.*, vol. 14, n° 10, p. 3932-3937, 1999.
- [57] Y. Leprince-Wang et K. Yu-Zhang, « Study of the growth morphology of TiO₂ thin films by AFM and TEM », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 140, n° 2, p. 155-160, mai 2001.
- [58] R. Arroyo, G. Córdoba, J. Padilla, et V. H. Lara, « Influence of manganese ions on the anatase-rutile phase transition of TiO₂ prepared by the sol-gel process », *Mater. Lett.*, vol. 54, n° 5-6, p. 397-402, juin 2002.

- [59] Y. Wang, Y. Hao, H. Cheng, J. Ma, B. Xu, W. Li, et S. Cai, « The photoelectrochemistry of transition metal-ion-doped TiO₂ nanocrystalline electrodes and higher solar cell conversion efficiency based on Zn²⁺-doped TiO₂ electrode », *J. Mater. Sci.*, vol. 34, n° 12, p. 2773-2779, juin 1999.
- [60] Y. Bessekhoud, D. Robert, J.-V. Weber, et N. Chaoui, « Effect of alkaline-doped TiO₂ on photocatalytic efficiency », *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 167, n° 1, p. 49-57, sept. 2004.
- [61] W. Choi, A. Termin, et M. R. Hoffmann, « The Role of Metal Ion Dopants in Quantum-Sized TiO₂: Correlation between Photoreactivity and Charge Carrier Recombination Dynamics », *J. Phys. Chem.*, vol. 98, n° 51, p. 13669-13679, déc. 1994.
- [62] F. B. Li, X. Z. Li, et M. F. Hou, « Photocatalytic degradation of 2-mercaptobenzothiazole in aqueous La³⁺-TiO₂ suspension for odor control », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 48, n° 3, p. 185-194, mars 2004.
- [63] M. Anpo et M. Takeuchi, « The design and development of highly reactive titanium oxide photocatalysts operating under visible light irradiation », *J. Catal.*, vol. 216, n° 1-2, p. 505-516, mai 2003.
- [64] R. Nakamura, T. Tanaka, et Y. Nakato, « Mechanism for Visible Light Responses in Anodic Photocurrents at N-Doped TiO₂ Film Electrodes », *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, n° 30, p. 10617-10620, juill. 2004.
- [65] O. Diwald, T. L. Thompson, E. G. Goralski, S. D. Walck, et J. T. Yates, « The Effect of Nitrogen Ion Implantation on the Photoactivity of TiO₂ Rutile Single Crystals », *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, n° 1, p. 52-57, janv. 2004.
- [66] T. Umebayashi, T. Yamaki, H. Itoh, et K. Asai, « Band gap narrowing of titanium dioxide by sulfur doping », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 81, n° 3, p. 454-456, 2002.
- [67] Y. Nakano, T. Morikawa, T. Ohwaki, et Y. Taga, « Electrical characterization of band gap states in C-doped TiO₂ films », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 87, p. 052111, août 2005.
- [68] C. Di Valentin, G. Pacchioni, et A. Selloni, « Origin of the different photoactivity of N-doped anatase and rutile TiO₂ », *Phys. Rev. B*, vol. 70, n° 8, p. 085116, août 2004.
- [69] X. Chen et S. S. Mao, « Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications », *Chem. Rev.*, vol. 107, n° 7, p. 2891-2959, juill. 2007.

- [70] J. C. Yu, Yu, Ho, Jiang, et Zhang, « Effects of F- Doping on the Photocatalytic Activity and Microstructures of Nanocrystalline TiO₂ Powders », *Chem. Mater.*, vol. 14, n° 9, p. 3808-3816, sept. 2002.
- [71] T. Ohno, M. Akiyoshi, T. Umebayashi, K. Asai, T. Mitsui, et M. Matsumura, « Preparation of S-doped TiO₂ photocatalysts and their photocatalytic activities under visible light », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 265, n° 1, p. 115-121, juin 2004.
- [72] C. Burda, Y. Lou, X. Chen, A. C. S. Samia, J. Stout, et J. L. Gole, « Enhanced Nitrogen Doping in TiO₂ Nanoparticles », *Nano Lett.*, vol. 3, n° 8, p. 1049-1051, août 2003.
- [73] P. Zhang, S. Yin, et T. Sato, « Synthesis of high-activity TiO₂ photocatalyst via environmentally friendly and novel microwave assisted hydrothermal process », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 89, n° 1-2, p. 118-122, juill. 2009.
- [74] J. Luo, S. K. Karuturi, L. Liu, L. T. Su, A. I. Y. Tok, et H. J. Fan, « Homogeneous Photosensitization of Complex TiO₂ Nanostructures for Efficient Solar Energy Conversion », *Sci. Rep.*, vol. 2, juin 2012.
- [75] B. O'Regan et M. Grätzel, « A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films », *Nature*, vol. 353, n° 6346, p. 737-740, oct. 1991.
- [76] A. J. Breeze, Z. Schlesinger, S. A. Carter, et P. J. Brock, « Charge transport in TiO₂/MEH-PPV polymer photovoltaics », *Phys. Rev. B*, vol. 64, n° 12, p. 125205, sept. 2001.
- [77] M. J. Weber, « Science and technology of laser glass », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 123, n° 1-3, p. 208-222, août 1990.
- [78] M. Bahtat, C. Bovier, J. Serughetti, J. Mugnier, et L. Lou, « Study of very thin TiO₂ films by high resolution transmission electron microscopy », *Mater. Chem. Phys.*, vol. 32, n° 2, p. 203-206, août 1992.
- [79] J. Szczyrbowski, G. Bräuer, M. Ruske, J. Bartella, J. Schroeder, et A. Zmelty, « Some properties of TiO₂ layers prepared by medium frequency reactive sputtering », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 112, n° 1-3, p. 261-266, févr. 1999.
- [80] J. Szczyrbowski, G. Bräuer, M. Ruske, H. Schilling, et A. Zmelty, « New low emissivity coating based on TwinMag® sputtered TiO₂ and Si₃N₄ layers », *Thin Solid Films*, vol. 351, n° 1-2, p. 254-259, août 1999.

- [81] M. Houmard, « Revêtements sol-gel $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ naturellement super-hydrophiles visant à développer des surfaces à nettoyabilité accrue », Institut National Polytechnique de Grenoble-INPG, 2009.
- [82] O. Carp, C. L. Huisman, et A. Reller, « Photoinduced reactivity of titanium dioxide », *Prog. Solid State Chem.*, vol. 32, n° 1-2, p. 33-177, 2004.
- [83] P. Ngaotrakanwivat, T. Tatsuma, S. Saitoh, Y. Ohko, et A. Fujishima, « Charge–discharge behavior of $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ photocatalysis systems with energy storage ability », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 5, n° 15, p. 3234-3237, juill. 2003.
- [85] Y. Ohko, S. Saitoh, T. Tatsuma, et A. Fujishima, « Photoelectrochemical Anticorrosion and Self-Cleaning Effects of a TiO_2 Coating for Type 304 Stainless Steel », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 148, n° 1, p. B24-B28, janv. 2001.
- [85] L. J. Hardwick, M. Holzapfel, P. Novák, L. Dupont, et E. Baudrin, « Electrochemical lithium insertion into anatase-type TiO_2 : An in situ Raman microscopy investigation », *Electrochimica Acta*, vol. 52, n° 17, p. 5357-5367, mai 2007.
- [86] L. Brohan et R. Marchand, « Propriétés physiques des bronzes $\text{MxTiO}_2(\text{B})$ », *Solid State Ion.*, vol. 9, p. 419-424, déc. 1983.
- [87] A. R. Armstrong, G. Armstrong, J. Canales, et P. G. Bruce, « $\text{TiO}_2\text{-B}$ Nanowires », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 43, n° 17, p. 2286-2288, avril. 2004.
- [88] S. A. Jacota Popescu, « Films minces de dioxyde de titane déposés sur titane par mocvd: microstructure et biocompatibilité », 2008.

Chapitre II : Elaboration des couches minces de TiO₂ par le procédé sol-gel

Introduction

Nous citons, ci-dessous, les principales méthodes les plus connues utilisées pour élaborer des couches minces suivant deux techniques : PVD et CVD.

Les méthodes de dépôt physique sont en général en recherche, alors que les méthodes chimiques sont également utilisées industriellement, grâce à leur meilleur rendement et la qualité des films obtenus. Dans notre travail, on s'intéresse à la technique sol-gel.

La méthode sol-gel permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (monolithes, films minces, fibres, poudres).

Ce chapitre s'avère nécessaire, pour préciser les possibilités et les limites de cette technique expérimentale.

II. La synthèse sol-gel

II.1 Introduction

Le premier matériau qui a été synthétisé par la méthode sol-gel est la silice. Cette dernière a été décrite par J.J. Ebelmen. Il fallut cependant attendre près de cent ans pour que cette idée soit reprise industriellement, le premier brevet sol-gel ayant été déposé seulement en 1939 en Allemagne par Schott Glaswerke [89] , pour la réalisation de rétroviseurs, dont la commercialisation n'est intervenue seulement qu'en 1959. Le procédé sol-gel est de nos jours très largement utilisés industriellement, en particulier pour réaliser des films minces et des poudres (TiO₂, SiO₂, ZnO...) sur de très nombreux supports.

Parmi les différentes méthodes utilisées pour la synthèse de matériaux, l'Épitaxie par jets moléculaires, la mécano synthèse, l'hypertrempe de vapeur métallique et l'ablation laser, le procédé sol-gel est particulièrement bien adapté à la fabrication de matériaux homogènes, sous forme de poudres et de films, avec des performances optiques élevées, optoélectroniques, détecteurs photocatalyseurs [90]. Lors de la synthèse par voie sol-gel, les précurseurs moléculaires contenus dans la solution de départ le sol polymérisent suivant divers mécanismes et forment un réseau d'oxydes le gel. Une étape de séchage suivie de traitements thermiques permet d'éliminer les composés organiques pour former le matériau oxyde inorganique.

II.2 Les précurseurs

Les précurseurs constituants « le sol », peuvent être de deux natures. Ceux sont, soit des particules colloïdales dispersées dans un liquide, soit des précurseurs organométalliques en solution dans un solvant. Quelle que soit sa nature, le précurseur est dissout avant d'être hydrolysé, C'est la polymérisation de ces précurseurs qui conduisent à un réseau solide tridimensionnel interconnecté et stable par la formation de liaisons M-O-M, Le système est alors dans l'état gel [91].

- Les précurseurs inorganiques : (les sels de type cation métallique) : dans ce cas l'hydrolyse se réalise via la modification du pH de la solution aqueuse.

- Les précurseurs métal-organiques : les plus couramment utilisés sont les alcoxydes métalliques dispersés dans un solvant organique (généralement l'alcool parent de l'alcoxyde). L'hydrolyse consiste à remplacer les ligands alcoxydes (-OR) par des ligands hydroxyles (-OH). Les réactions de condensation des ligands hydroxyles produisent des oligomères ou des polymères composés de liaisons de M-O-M (figure II.1).

II.2.1 Réaction chimique des alcoxydes

Tous les mécanismes complexes qui régissent le procédé sol-gel ne sont pas encore parfaitement compris, malgré que celui-ci soit connu depuis plus d'un siècle. Nous allons présenter tout d'abord les réactions chimiques théoriques intervenant dans la formation d'un matériau oxyde par voie sol-gel. La formule générale des alcoxydes métalliques est $M(OR)_n$, où M désigne un atome métallique de valence n et R une chaîne alkyle $-C_nH_{2n+1}$ [92].

Les réactions des alcoxydes dans la chimie du sol-gel sont décrites comme des réactions de substitution nucléophile d'un groupe $-OR$ par un groupe $-OX$, où $X = H$.

(S'il s'agit d'une hydrolyse),

M (d'une condensation) ou L (d'une complexation par un ligand organique L).

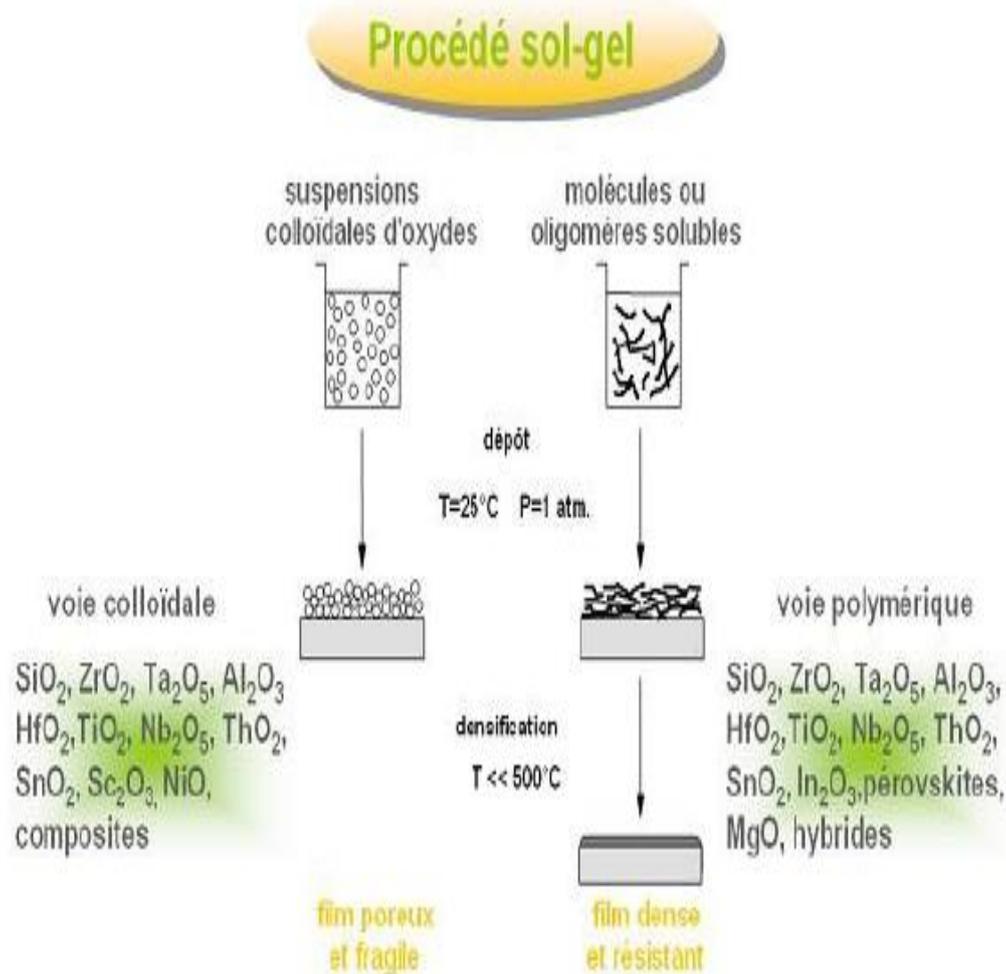
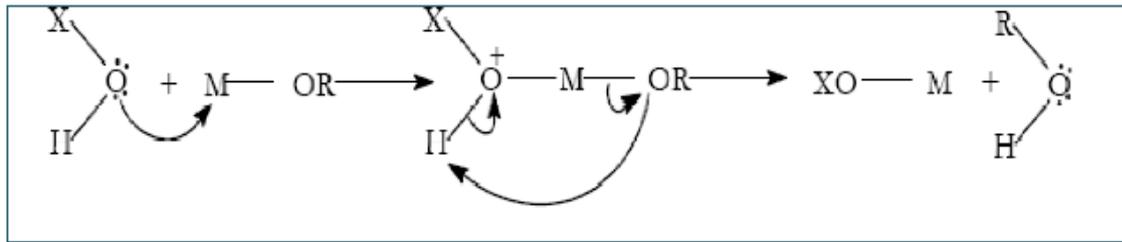


Figure II.1 : Différents types de mise en forme de matériaux obtenus par voie sol – gel [93].

II.2.2 Mécanismes générales



(II.2)

Etat d'oxydation : Z Z-1 Z

Coordinance du métal : N N+1 N

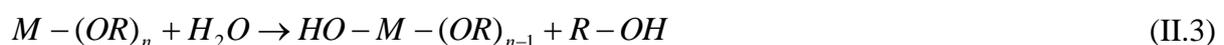
La réactivité chimique de l'alcoxyde métallique dans ces réactions de substitution nucléophile dépend principalement :

- De la force du nucléophile (X-OH).
- Du caractère électrophile de l'atome métallique.
- De la capacité du métal à augmenter sa coordinnence (le nombre de groupements pouvant s'associer à l'atome métallique) et donc à former des oligomères. Le degré d'instauration de la coordinnence du métal peut s'exprimer par la différence N-Z où N est la coordinnence maximale du métal de transition dans l'oxyde et Z est le nombre d'oxydation du métal neutre.

Les alcoxydes métalliques sont des espèces très réactives à cause de la présence des groupements alcoxydes (-OR) très électronégatifs qui stabilisent le métal dans son état d'oxydation le plus élevé et le rendent très réactif aux groupements nucléophiles. C'est pourquoi les alcoxydes sont extrêmement sensibles à l'hydrolyse et nécessitent soit une manipulation en atmosphère contrôlée [94], soit l'utilisation d'agents stabilisants [95], soit les deux.

II.2.3 Etape d'hydrolyse

Pour obtenir des oxydes à partir des alcoxydes, ils doivent se condenser à température ambiante, et pour cela l'hydrolyse des groupements -OR est une étape d'activation nécessaire pour générer des groupements hydroxydes -OH : il s'agit de l'étape d'initiation ou de l'hydrolyse partielle :



Cette étape s'accompagne d'une consommation d'eau et d'une libération d'alcool pour la formation de monomères réactifs. Au cours de cette étape on crée la fonctionnalité du précurseur.

Vis-à-vis de la polycondensation. A l'issue de l'hydrolyse, la sphère de coordination de métal est modifiée, mais sa coordinence reste inchangée.

II.2.4 Etape de condensation

Les groupements –OH générés au cours de l'hydrolyse sont des bons nucléophiles et vont, au cours de l'étape de *condensation*, entraîner la création des ponts oxygènes entre deux noyaux métalliques (ponts oxo-métal M-O-M)[96]. Tout comme l'hydrolyse, la condensation modifie la sphère de coordination du métal, mais n'augmente pas sa coordinence.



Si au cours de la condensation, les centres métalliques sont fortement rapprochés, il peut se produire des réactions d'addition nucléophile de groupements –OR et –OH terminaux sur d'autres centres métalliques voisins. Il s'agit dans ce cas de la polymérisation.

Ces réactions se produisent si la coordinence du métal est insaturée et si l'encombrement stérique le permet. Elles se traduisent par une augmentation de la coordinence du métal.



Ces trois types de réaction se produisent également lorsque différents centres métalliques sont présents simultanément en solution. Dans ce cas les cinétiques de réactions des différents précurseurs gouvernent la structure du matériau oxyde final.

II.3 Les facteurs physico-chimiques

La structure des espèces condensées dépend des cinétiques de réaction relatives de chaque précurseur en solution. Les réactivités des différents précurseurs peuvent être gouvernées par plusieurs paramètres physico-chimiques présentés ci-dessous :

- **La température** : Les vitesses d'hydrolyse et de condensation augmentent avec la température de la préparation du sol. Il en est de même pour le vieillissement du sol lors du stockage de la solution [96].

▪ **La nature des solvants** : Les solvants permettent d'obtenir une solution homogène de viscosité contrôlée. Ils affectent également la tension superficielle ainsi que la densité du gel. Les alcoxydes sont usuellement dissous dans l'alcool parent [97]. Si l'alcool de dilution n'est pas l'alcool, le solvant peut modifier la réactivité de l'alcoxyde. En effet, des réactions d'échange entre le groupe –OR' de l'alcool de dilution et les groupements –OR de l'alcoxyde se produisent des lors que la chaîne alkyle R' est moins encombrée que le groupe alkyl R de l'alcoxyde.

▪ **Le taux d'hydrolyse** : est le rapport du nombre de mole d'eau ajoutée au nombre de mole de métal M. Son influence sur les cinétiques relatives de l'hydrolyse et de la condensation apparaît assez complexe car l'eau ajoutée n'est en général pas totalement consommée, et parce que les molécules d'eau résiduelles, régénérées au moment de la condensation ou formées par estérification, sont aussi à prendre en compte. Une quantité importante de groupements –OH liés au métal peut bloquer la polymérisation et causer la précipitation [90].

▪ **L'utilisation de catalyseurs** : son influence a été particulièrement étudiée dans les cas des alcoxydes de silicium [98] et des alcoxydes de métaux de transition tel que (TiO₂, ZnO, SiO₂) [99]. La catalyse acide favorise les réactions d'hydrolyse et conduit à des particules denses alors qu'une catalyse basique favorise les réactions de condensation et la formation d'espèces constituées de longues chaînes [100].

▪ **L'utilisation d'additifs modifiants la réactivité des alcoxydes** : L'ajout d'agents chimiques fortement complexant permet de modifier la sphère de coordination du métal. Les ligands utilisés en général dans la chimie du sol-gel sont des ligands bidentates (acide organique ou β-dicétone), notés L. Ils se substituent aux groupements –OR de l'alcoxyde suivant la réaction de type nucléophile décrite précédemment. Ces complexants permettent l'obtention de nouveaux précurseurs moléculaires moins réactifs dont la fonctionnalité et la réactivité sont réduites par augmentation de la coordinence et de l'encombrement stérique du métal [101].

II.4 La transition sol-gel

Le schéma généralement adopté pour la gélification est celui de chaînes polymériques en croissance qui s'agglomèrent par polycondensation formant ainsi des amas. Au cours de l'avancement des réactions d'hydrolyse et de condensation, les amas polymères sont créés. Lorsque l'un de ces amas atteint une dimension infinie, la viscosité devient également infinie : c'est le point de transition sol-gel. Lorsque toutes les liaisons auront été utilisées, le

gel est formé l'amas solide ainsi formé est en réalité une imbrication de chaînes macromoléculaires, formant une structure solide amorphe.

Cette structure contient encore des masses liquides emprisonnées [102], leur élimination nécessitera donc un léger traitement thermique, Les morphologies des chaînes polymères, indiquent :

- Qu'un milieu acide favorise l'hydrolyse, et le gel adopte une configuration en chaînes (modèle reptal).
- Qu'un milieu basique accélère la condensation, et le gel adopte une configuration en pelotes (modèle sphérique).

Le catalyseur agit donc directement sur la microstructure du matériau élaboré. Ce facteur interviendra également de façon importante sur la porosité de l'oxyde, ce qui conditionnera partiellement les propriétés physiques et donc les aptitudes d'utilisation du matériau sous forme de couche mince. Sur un plan macroscopique, la transition peut être suivie par le comportement mécanique de la solution. Elle se traduit alors par l'augmentation de la viscosité de la solution [97][103-106].

L'évolution de la viscosité d'un sol, et celle de sa constante élastique, sont présentées schématiquement sur la figure (II.2). Où nous remarquons qu'à la formation complète du gel, la viscosité devient infinie, alors que la constante élastique tend vers une valeur finie G_{Max} . Comme toute réaction chimique, la transition sol-gel est sensible à son environnement tels que : la température et l'humidité, qui peuvent ainsi modifier la cinétique des réactions mises en jeux.

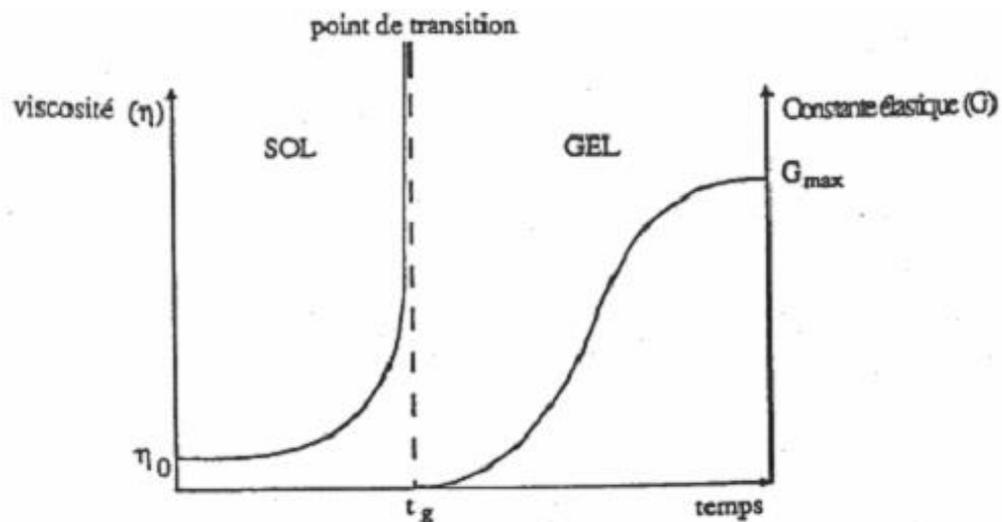


Figure II.2 : Evolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel : t_g correspond au temps au bout duquel la transition sol-gel est atteinte [90].

II.5 Préparation des xérogels à base de TiO₂

L'élaboration de TiO₂ par voie sol-gel s'est développée ces dix dernières années. C'est une méthode efficace pour la préparation des poudres et des films [107-108]. La préparation de la solution de dépôt peut être décrite en deux étapes : la première étape est consacrée à la réalisation de la solution de TiO₂ (le sol mère) et la seconde étape à la préparation de la solution du dopage.

On a déjà vu que les alcoxydes ou les sels métalliques peuvent être utilisés comme précurseurs pour l'élaboration de sols d'oxydes métalliques. Dans le cas du TiO₂, l'alcoxyde de départ utilisé est le d'Isopropoxyde de titane à 97 % produit par ALDRICH: Ti(OCH(CH₃)₂)₄ auquel est adjoint de l'Isopropanol, (CH₃CHOHCH₃) permettant de diluer le composé précédent et de l'acide acétique (CH₃COOH), qui stabilise l'Isopropoxyde de titane en le complexant. Enfin, on verse l'éthanol dans la solution pour obtenir un sol moins visqueux. Cette solution est transparente de couleur jaunâtre et légèrement visqueuse, elle reste stable plus de six mois, stockée à la température ambiante en vase clos, lorsque l'élaboration de cette solution est terminée nous passerons à la deuxième étape.

Pour réaliser la solution de dopage, il faut noter qu'il existe deux méthodes principales de dopage: le dopage indirect c'est-à-dire par réactions chimiques ou direct. Cette dernière méthode de dopage consiste à introduire les nanoparticules sous forme d'une poudre fine dans la solution de titane pure, elle est simple de mise en œuvre, car on peut contrôler : la taille, la concentration et l'homogénéité du matériau final.

Dans le cadre de ce travail, nous avons opéré en utilisant la première méthode (dopage indirect), cette méthode de dopage consiste à introduire les précurseurs et à précipiter les nanoparticules directement dans la matrice lors de la transition sol gel ; elle permet d'obtenir un système simple assez poly-disperse dans lequel les états de surface sont nombreux.

II.6 Dépôt de couches minces par voie sol-gel

L'élaboration des couches minces par la voie sol-gel, permet la fabrication de films protecteurs, des films conducteurs (Oxydes Transparents Conducteurs), des films antireflets. Plusieurs méthodes ont été développées pour le dépôt des couches sur un substrat donné ayant chacune leurs caractéristiques propres, le choix de la méthode de dépôt dépend des caractéristiques du substrat telle que sa géométrie ou sa taille. Les différentes méthodes présentées dans ce chapitre sont les plus souvent utilisées

II.7. Les avantages de la méthode sol-gel :

Cette voie de synthèse est de plus en plus utilisée dans plusieurs domaines, et ce pour les avantages qu'elle offre par rapport aux voies traditionnelles :

- Simplicité des équipements et facilité de mise en œuvre du matériau.
- Mise en œuvre simplifiée des matériaux. En effet, la viscosité élevée du gel permet d'élaborer directement les matériaux sous les formes les plus variées : couches minces, fibres, poudres fines et matériaux massifs.
- Faible coût énergétique.
- Modulation des propriétés du matériau en fonction des besoins d'utilisation, par le contrôle des réactions de condensation.
- Conduire à des matériaux très purs, homogènes et stœchiométriques Les gels secs, sous forme de poudre, peuvent être frittés à plus basse température que celle utilisée dans l'industrie des poudres.
- Facilité de dopage en grande quantité (de l'ordre de 10 %) d'une matrice d'oxyde pour en faire des émetteurs optiques. Ce dopage est applicable aussi bien aux ions [109] , aux nano cristaux [106] , qu'aux colorants organiques [110] .

II.8. Autres méthodes de dépôt des couches minces

Nous citons, ci-dessous, les principales méthodes les plus connues utilisées pour élaborer des couches minces suivant des deux techniques PVD et CVD ainsi qu'en phase liquide CBD. Les méthodes de dépôt physique sont en général en recherche, alors que les méthodes chimiques sont également utilisées industriellement, à cause de leur meilleur rendement et la qualité des films obtenus. Chaque type de procédé possède des spécificités qui diffèrent de l'autre. Dans le tableau suivant on donne les principales différences entre les deux procédés [111] .

Procédés	Avantages	Inconvénients
PVD	<ul style="list-style-type: none"> - Nombre élevé de matériaux déposés y compris les matériaux diélectriques.- densité des films élevée. - Moins de contamination. - Contrôle facile du processus. 	<ul style="list-style-type: none"> - Faible vitesse de dépôt. -Difficulté du traitement simultané des couches.
CVD	<ul style="list-style-type: none"> - Réalisation des dépôts sélectifs. - Bonne qualité des couches 	<ul style="list-style-type: none"> - Difficulté de contrôle du processus - Faible densité - Contamination.

Tableau II.1 : Principales différences entre les deux procédés.

II.9 Méthodes générales de dépôt des couches minces

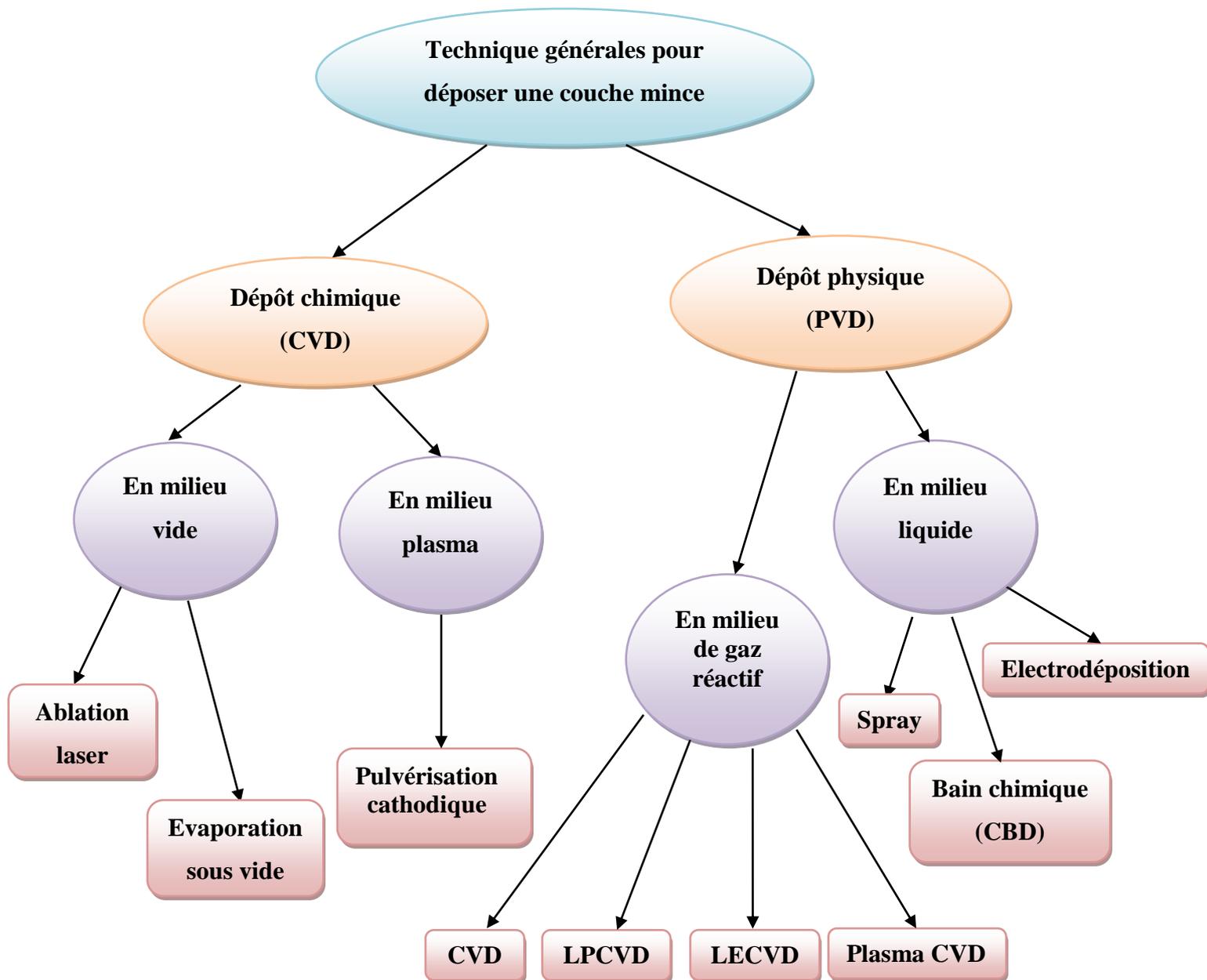


Figure II.3: Méthodes générales de dépôt des couches minces [112].

II.9.1 Centrifugation « spin-coating »

La technique « spin-coating » [113] consiste à réaliser, par centrifugation, une couche mince à partir d'une solution déposée en excès sur un substrat. La préparation d'une couche passe donc par quatre phases essentielles :

- Le dépôt de la solution sur le substrat.
- L'accélération : c'est le début de la rotation, cette étape provoque l'écoulement du liquide vers l'extérieur du substrat.
- La rotation uniforme : cette phase permet l'éjection de l'excès du sol sous forme de gouttelettes et la diminution de l'épaisseur de la couche de façon uniforme.
- L'évaporation : durant cette étape, le substrat tourne toujours à une vitesse constante et l'évaporation des solvants les plus volatils est dominante ce qui diminue l'épaisseur du couche déposé. Ces 4 étapes de dépôt d'une couche mince sont schématisées sur la figure (II.4):

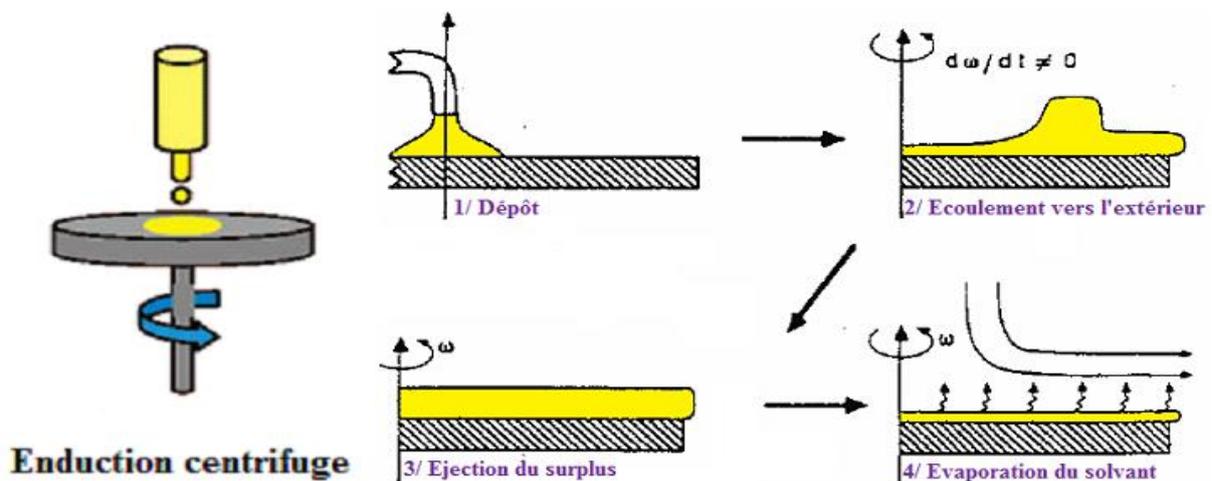


Figure II.4: Réalisation de couches minces par enduction centrifuge [114].

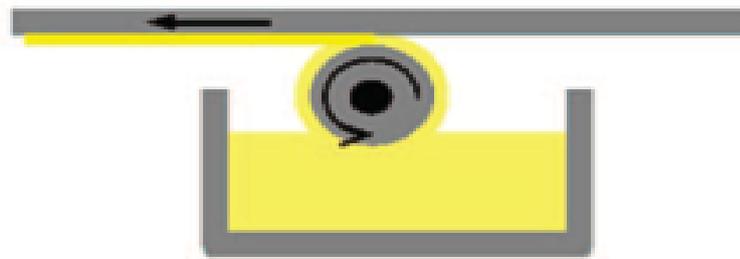
Cette technique a l'avantage d'être facilement mise en œuvre. Elle permet également la réalisation des couches d'excellente qualité sur des substrats plans de dimensions de l'ordre de quelques cm². L'épaisseur déposée dépend de différents paramètres comme le montre la relation empirique [114].

$$d = A \cdot \left(\frac{3\eta e}{2\rho\omega^2} \right)^{1/3} \quad (\text{II. 5})$$

Cette relation montre qu'il est possible, pour une viscosité donnée, d'ajuster l'épaisseur de la couche en fixant la vitesse de rotation.

II.9.2 L'enduction laminaire

On fait défiler le substrat sur un rouleau dont la moitié baigne dans la solution [115]. Ce procédé permet de traiter de grandes surfaces, ce qui conduit à son utilisation dans le domaine industriel.



Enduction laminaire

Figure II.5: Dépôt de couches minces par l'enduction laminaire [116].

II.9.3 L'aérosol gel

Ce procédé consiste à générer un brouillard de solution et de l'amener jusqu'au substrat où il se dépose Figure (II.6). Cette technique offre des possibilités particulières très intéressantes, principalement lorsque le substrat possède des surfaces complexes [115]. Cependant son utilisation est difficile pour de grandes surfaces.

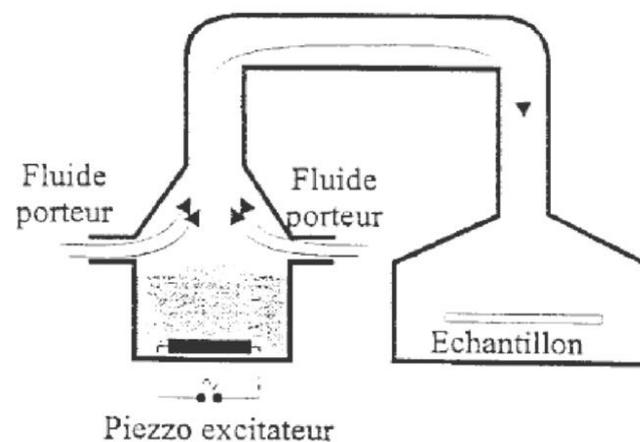


Figure II.6 : Dépôt de couches minces par l'aérosol-gel.

II.9.4 Le spray pyrolyse

On peut également obtenir des couches de TiO₂ par la technique de dépôt SPD (Spray Pyrolysis Deposition) [116]. Le spray est une technique de dépôt utilisée pour préparer les films minces et épais, les revêtements en céramique et les poudres. Aux différences d'autres techniques de dépôt de films, le spray pyrolyse représente une méthode très simple et relativement rentable (particulièrement en ce qui concerne les coûts d'équipement).

Le spray pyrolyse n'exige pas de substrats ou de produits chimiques de haute qualité. La méthode a été utilisée pour le dépôt de films denses, films poreux, et pour la production de poudres. Même des dépôts multicouches peuvent être facilement préparés par cette technique. Le spray pyrolyse a été employé pour plusieurs décennies dans l'industrie du verre [117], et dans la production des piles solaires [118]. L'équipement typique du spray pyrolyse se compose d'un atomiseur, une solution de précurseur, réchauffeur de substrat, et un régulateur de température. La figure (II.7) présente le schéma de principe de cette technique.

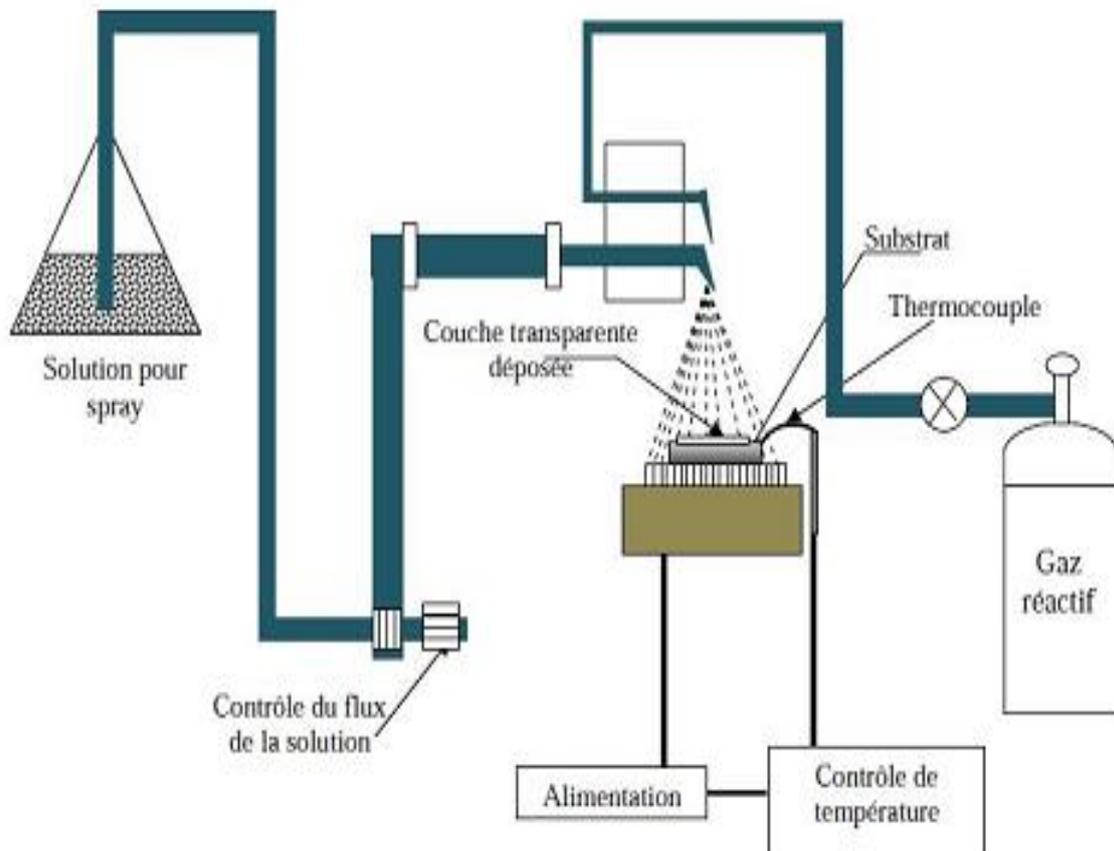


Figure II.7: Schéma du dispositif spray pyrolyse.

II.9.5. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

La technique CVD consiste à élaborer un matériau sous forme de couche mince, en transportant en phase vapeur des molécules et en les faisant réagir sur la surface de substrat [119].

Cette réaction chimique fournit comme produit solide le matériau désiré. Les autres produits de réaction doivent être gazeux afin d'être éliminés hors du réacteur. Les molécules contenant les éléments du matériau à déposer sont appelées précurseurs et la pièce sur la surface de laquelle la réaction chimique doit avoir lieu est appelée substrat.

Le précurseur est transporté jusqu'au substrat sous forme de vapeur, généralement par un gaz inerte dit gaz vecteur. La décomposition au-dessus du substrat est généralement obtenue par activation thermique. La température du substrat fournit l'énergie d'activation nécessaire pour déclencher la réaction chimique et favoriser, lorsqu'elle est suffisamment élevée, la diffusion dans ce substrat des atomes apportés à la surface. Cette diffusion à l'état solide entraîne une modification des produits de réaction et assure généralement une bonne adhérence du film formé. Cette technique permet d'obtenir des couches d'épaisseur variable de pratiquement tous les métaux, alliages ou composés métalliques sur des matériaux conducteurs ou isolants. Un modèle cinétique global caractérisé par les étapes élémentaires indiquées sur la figure (II.8).

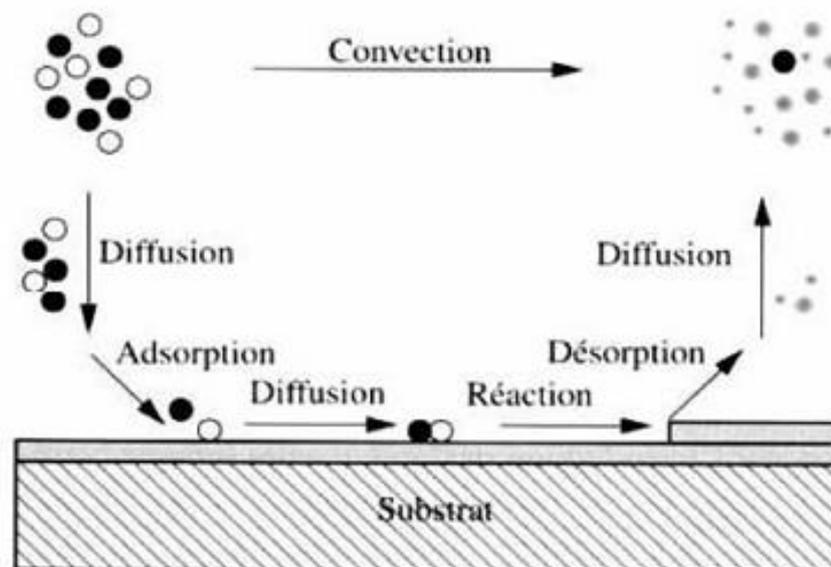


Figure II.8: Illustration des diverses étapes du procédé CVD

L'avantage de cette technique est la rapidité de mise en œuvre pour l'obtention des couches minces, et cela à des températures relativement basses.

Par contre l'inconvénient de celle-ci est la lourdeur des équipements, ce qui rend la synthèse des couches minces assez onéreuse. De plus, on ne peut traiter que de petites surfaces de l'ordre du centimètre carré.

Sous l'impulsion de nombreuses applications, différentes variantes de cette technique se sont développées :

- ✓ Low-pressure CVD (LPCVD) : entre 1 atm et 10⁻⁸ Torr - la plus utilisée pour le contrôle de la qualité des couches.
- ✓ Atomic layer CVD (ALCVD) : dépôts successifs de couches de différents matériaux qui doivent réagir pour former une monocouche avant de débiter une autre.
- ✓ Metalorganic CVD (MOCVD) : un procédé CVD basé sur le dépôt et la réaction (décomposition) en faisant appel à l'utilisation de précurseurs plus réactifs tels que les organométalliques (MOCVD) réagissant à basses températures (300-800 °C).

II.9.6. L'ablation laser pulsé (PLD)

La méthode d'ablation laser pulsé dite PLD (Pulsed Laser Déposition) consiste à focaliser un faisceau laser sur une cible placée dans une enceinte d'ablation (sous vide ou sous atmosphère gazeuse) dans le but de vaporiser ou "d'ablater" (suivant les conditions expérimentales dont sont principalement la focalisation et l'énergie de sortie du laser) une partie de cette cible puis de condenser les espèces éjectées sur un substrat chauffé ou non chauffé (Figure II.9). Ainsi, on dépose des couches minces de différents matériaux à l'aide de lasers dont les longueurs d'onde vont de l'ultra violet à l'infrarouge. Les principaux avantages de cette technique sont la simplicité de la préparation de la cible et le transfert stœchiométrique de cette cible au substrat.

Les conditions de dépôt (exemple : pression d'oxygène, température du substrat) peuvent influencer sur les propriétés de l'échantillon. Généralement, on utilise deux types d'atmosphère :

- O₂ (100 %),
- O₂+Ar (pourcentages variables).

Les lasers utilisés sont de préférence de longueur d'onde nanométrique (ArF, KrF, XeCl, Nd-YAG, ...) [120], avec de plus en plus l'apparition de lasers de pulse

pico voire femto secondes qui présentent l'avantage d'abaisser le seuil d'ablation. Leur coût reste cependant encore très élevé.

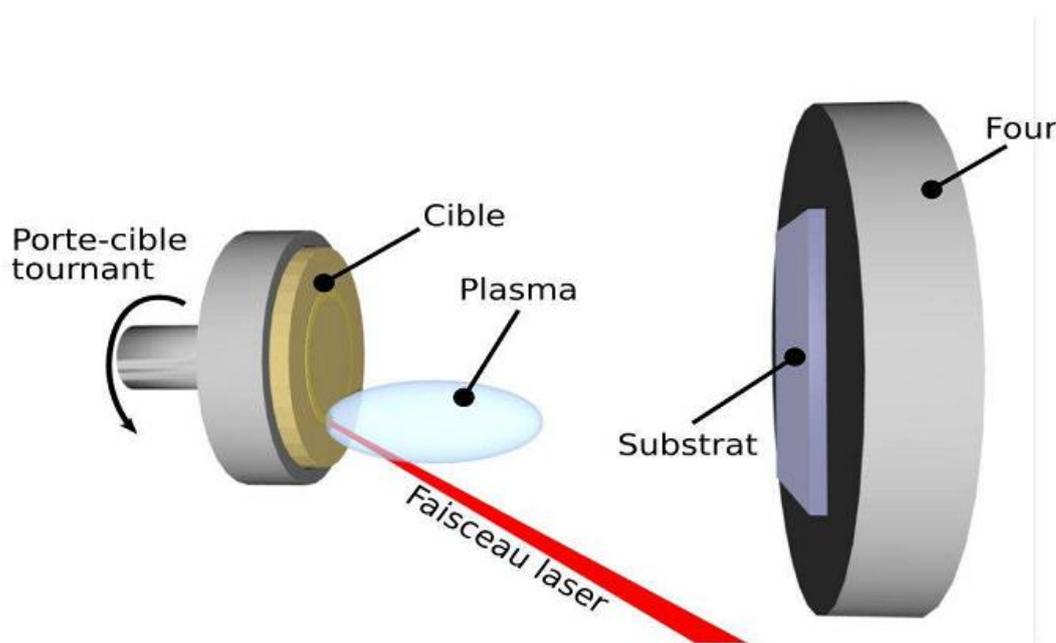


Figure II.9: Principe de l'ablation par faisceau laser pulsé.

II.9.7 Le procédé de dépôt dit « trempage-tirage » ou « dip-coating »

Dans ce qui suit, nous présenterons tout d'abord les techniques de dépôt utilisées dans ce travail. Nous verrons que les propriétés des couches minces déposées sont conditionnées par l'humidité relative présente dans l'air. Enfin, les effets liés aux deux étapes du traitement thermique : séchage et recuit seront également traités.

Cette méthode consiste à immerger le substrat dans la solution et à le retirer dans des conditions très contrôlées et stables pour obtenir un film d'épaisseur reproductible. Lors de la remontée, le liquide va s'écouler sur le substrat. A la fin de l'écoulement, le substrat est couvert d'un film uniforme. La figure (II.10) montre les différentes étapes du « dip-coating ». Cette première étape (trempage) a peu d'influence sur le processus. La deuxième étape (l'extraction), se fait à vitesse constante.

Durant cette étape la solution est drainée et le solvant s'évapore sur la partie émergée. Ces deux phénomènes perdurent lorsque l'échantillon est tiré de la solution. Nous discuterons plus en détail dans ce qui suit des phénomènes physiques entrant en jeu lors du retrait du substrat.

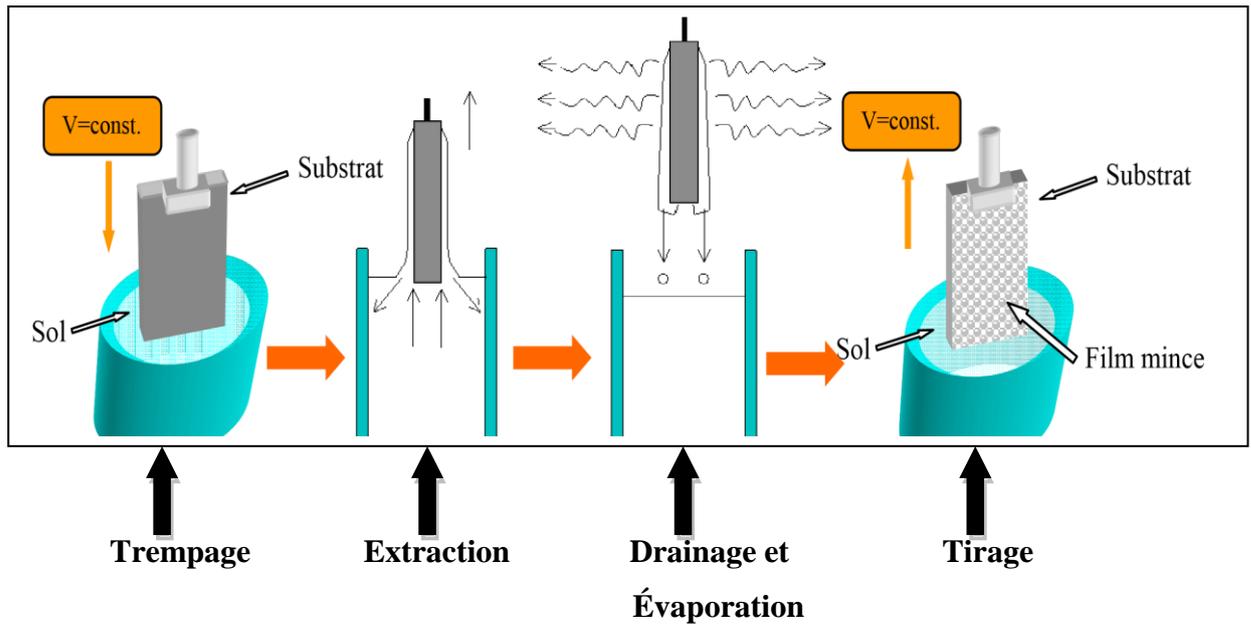


Figure II 10 : Détail des étapes du dip-coating : Trempage du substrat dans le sol, formation de la couche pendant le retrait du substrat et gélification du film par évaporation du solvant.

Lors de la remontée, le liquide va s'écouler sur le substrat. A la fin de l'écoulement, le substrat est recouvert d'un film uniforme et très poreux. La figure (II.11) montre les changements structuraux du film déposé par dip-coating. Ces changements sont produits par le drainage de la solution, l'évaporation des solvants, la condensation et les forces capillaires. Tous ces phénomènes physico-chimiques sont simultanés.

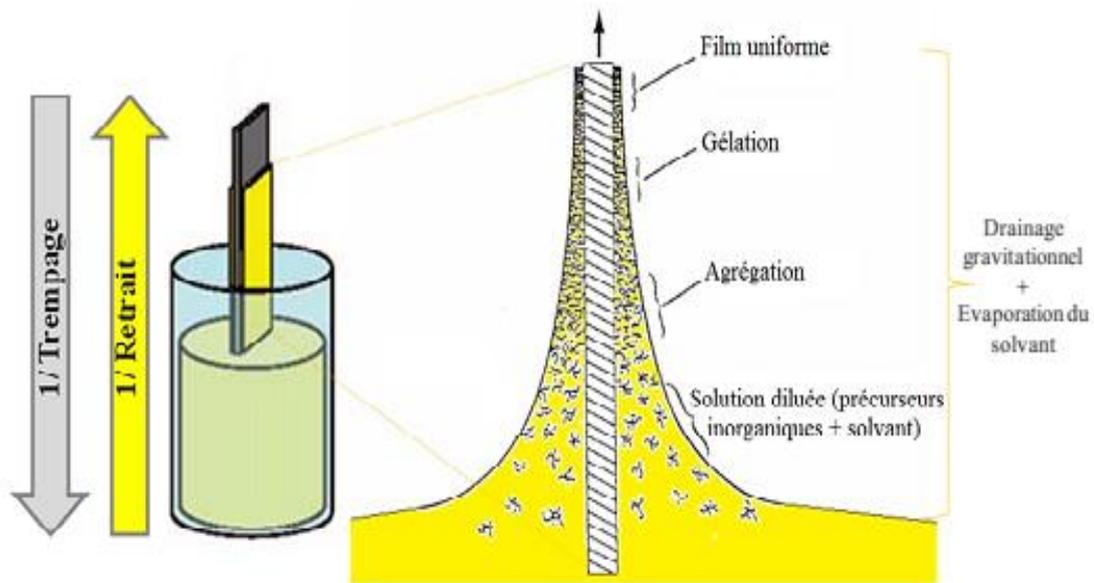


Figure II 11: Schéma de la formation de la couche par la méthode du trempage-tirage [121].

Il est possible d'ajuster certains paramètres pour obtenir l'épaisseur désirée de la couche déposée. Lorsque la viscosité du liquide, notée (η), 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 :

$$h = c \left\{ \frac{\eta v_0}{\rho g} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.6})$$

Où (v_0) est la vitesse de tirage, (ρ) la densité, (g) la constante de gravité et c est une constante qui est égale à 0.8 pour les liquides considérés comme newtoniens. Quand la vitesse de tirage du substrat et la viscosité sont faibles (ce qui est souvent le cas dans le procédé Sol-gel), la relation précédente est modifiée afin de tenir compte de la tension de surface (γ), et on obtient alors :

$$h = 0.94 \left(\frac{(\eta v_0)^{\frac{2}{3}}}{\gamma^{\frac{1}{6}} \rho g^{\frac{1}{2}}} \right) \quad (\text{II.7})$$

Dans ce cas, la deuxième relation semble donc mieux adaptée. De ces relations, on peut conclure qu'il suffit de modifier par exemple la vitesse de tirage du substrat pour faire varier l'épaisseur du film déposé. Cet ajustement de la vitesse peut être couplé à une dilution de la solution, pour diminuer la concentration, et ainsi abaisser la quantité de matière emportée par le liquide. Pour des vitesses de remontée de l'ordre du décimètre par minute, on peut élaborer des couches minces dont les épaisseurs sont de quelques dizaines de nanomètres.

II.9.6.1 Paramètres de dépôt

Les paramètres de dépôt par "dip-coating" peuvent être séparés en deux familles :

- Les paramètres liés à la solution : la rhéologie, la viscosité, la tension de surface et la densité du sol.
- Les paramètres physiques liés à l'appareil de tirage qui consistent essentiellement en la vitesse de tirage. Cette dernière doit être bien régulée pour éviter l'apparition de vaguelette en surface se répercutant sous stries sur le film. D'une manière générale, et en première approximation, l'épaisseur du dépôt liquide est liée à ces paramètres par la relation (II.7).
- Si la viscosité et la densité du sol restent constantes au cours du tirage, l'épaisseur déposée peut être considérée proportionnelle à la racine carrée de la vitesse de tirage.

II.10 Dépôt de couche mince par « dip-coating »

La solution est tout d'abord filtrée (filtre 0.20 mm) pour éliminer toute impureté et poussière éventuelle. Cette étape peut paraître dérisoire car vu la faible épaisseur des films obtenus, elle n'empêchera pas la contamination de particules sans la taille serait de l'ordre de l'épaisseur des films. Mais l'élaboration des sols n'étant pas réalisée dans une boîte à gant ou en salle blanche, cette étape permet d'éliminer les poussières et la formation éventuelle de précipité. La solution est ensuite placée dans un récipient maintenu immobile afin de stabiliser le liquide perturbé par l'immersion du substrat.

La lame est introduite dans la solution et retirée à vitesse constante (50 mm/mn) à partir d'une machine réalisée au laboratoire. Elle est ensuite maintenue immobile lors de la solution pour permettre l'évaporation des solvants les plus volatils.

Toutes ces opérations sont effectuées sous boîte à gants afin d'éviter les fluctuations de l'air ambiant pouvant interfacer avec l'opération de dépôt, et la contamination des couches par les poussières extérieures. Notons que l'utilisation de la boîte à gants est suffisante pour obtenir des couches de qualité optique.

II.11 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.

II.11.1 Les lames de verre

Ces substrats sont couramment utilisés pour les essais préliminaires vu leur faible coût. Leur indice de réfraction est de 1,513 pour une longueur d'onde de 632.8 nm. Cependant, leur utilisation est limitée par la température de ramollissement de ce type de verre qui est de 500°C.

II.11.2 Les lames de pyrex

Les lames de pyrex sont les substrats transparents les plus utilisés. Le pyrex est un verre borosilicaté, et sa température de ramollissement se situe vers 650°C. Son indice optique est plus faible que celui des lames de verre puisqu'il est de 1,472 et d'une longueur d'onde de 632.8 nm.

II.11.3 Les lames de silice pure

Elles seront utilisées pour des recuits supérieurs à 650°C puisque leur température de fusion est de 1200°C. L'indice optique de ce type de substrat est légèrement plus faible que le pyrex, il est de 1.457 et d'une longueur d'onde de 632.8 nm.

II.11.4 Les lames de silicium polycristallin

Ces substrats présentent un excellent état de surface et de plus, ils permettent d'effectuer des recuits à des températures aussi élevées que la silice pure. Ces substrats sont complètement opaques dans le domaine visible, et leur emploi complique parfois la caractérisation optique de la couche mince déposée dans ce domaine de longueur d'onde.

II.12 Traitement thermique

Cette étape du dépôt et de la formation des gels est suivie par deux autres opérations : le séchage et le recuit. 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.

C'est pourquoi une étude approfondie de ces deux traitements thermiques a été réalisée afin d'obtenir les meilleurs structures possibles. Si le séchage se réalise à une température fixe pour un solvant donnée, les recuits peuvent être réalisés sur une large gamme de température et sur des durées variables.

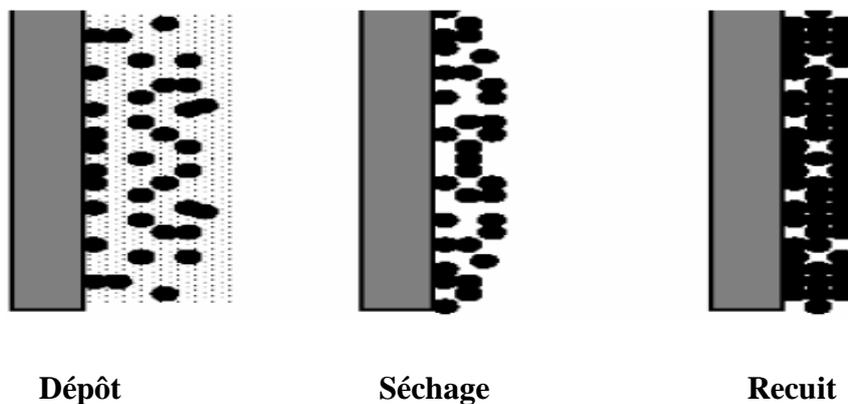


Figure II.12: Influence du traitement thermique sur la porosité des couches minces.

II.12.1 Séchage des couches

Le séchage de la couche déposée est une étape très importante dans la réalisation de matériaux de qualité ; elle correspond à l'évaporation des solvants résiduels par diffusion à travers les pores. Cette évaporation s'accompagne d'un effondrement de la structure provenant des forces capillaires P induites à l'interface liquide-vapeur à l'intérieur des pores [23], comme l'illustre la figure II.13, où les forces capillaires sont données par la relation :

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

où θ est l'angle de mouillage,

γ la tension superficielle du sol .

r le rayon des pores.

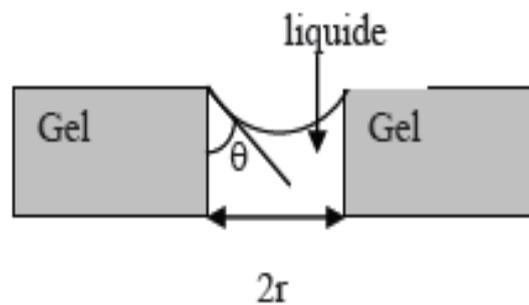


Figure II.13: Schéma de principe de l'apparition des contraintes lors du séchage

Sachant que la taille des pores est faible (généralement de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres pour les couches minces), ces forces capillaires entraînent des pressions très élevées, estimées de l'ordre de 50 MPa [122] , 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.

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 de 15 minutes à 100°C après avoir attendu quelques minutes que les produits les plus volatils se soient évaporés.

II.12.2 Recuit des couches

Le traitement thermique ou recuit, est séparé de la phase de séchage ; 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 [28]. 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. Afin d'accélérer l'élimination des espèces carbonées, pour une température donnée, de l'oxygène gazeux est souvent injecté dans le four lors du recuit.

La seconde caractéristique du recuit est la contraction du matériau. Comme le séchage, ce phénomène est responsable de l'apparition de contraintes mécaniques dans le film mince déposé. La fermeture des pores va s'accélérer lors du recuit ; cette contraction s'accompagne d'une réduction du volume. Celle-ci s'opère dans le plan de la couche mince mais également dans l'épaisseur. L'autre source de contrainte provenant des recuits est la possible différence de coefficients de dilatation thermique entre le matériau déposé sous forme de couche mince et le substrat.

Le substrat, beaucoup plus épais que la couche, va alors imposer sa déformation à la couche mince, celle-ci étant fixée au substrat, des failles ou des craquelures destructives peuvent apparaître afin de relaxer le film. De tels défauts peuvent rendre les échantillons inutilisables pour leurs études ou leurs applications.

Conclusion

Les méthodes d'élaborations des couches minces sont nombreuses et variées. Après une brève description de ces techniques, nous présentons de manière assez détaillée la dernière voie développée, à savoir la méthode sol-gel. On a consacré une analyse de cette méthode ainsi que les étapes de formation des couches minces d'oxyde de titane TiO_2 . Ce chapitre s'avère nécessaire, pour préciser les possibilités et les limites de cette technique expérimentale.

Bibliographie du chapitre II :

- [28] H. Tang, K. Prasad, R. Sanjinès, P. E. Schmid, et F. Lévy, « Electrical and optical properties of TiO₂ anatase thin films », *J. Appl. Phys.*, vol. 75, n° 4, p. 2042-2047, févr. 1994.
- [89] A Gaudon, « Matériaux composites nanostructurés par séparation de phases dans le système silice-zircone », Limoges, 2005..
- [90] J. Livage, M. Henry, et C. Sanchez, « Sol-gel chemistry of transition metal oxides », *Prog. Solid State Chem.*, vol. 18, n° 4, p. 259-341, 1988.
- [91] J. Livage, « The gel route to transition metal oxides », *J. Solid State Chem.*, vol. 64, n° 3, p. 322-330, oct. 1986.
- [92] G. Wilson et A. Patel, « Recent advances in sol-gel processing for improved materials synthesis », *Mater. Sci. Technol.*, vol. 9, n° 11, p. 937-944, nov. 1993.
- [93] C. LeLuyer, M. Villanueva-Ibañez, A. Pillonnet, et C. Dujardin, « HfO₂:X (X = Eu³⁺, Ce³⁺, Y³⁺) Sol Gel Powders for Ultradense Scintillating Materials », *J. Phys. Chem. A*, vol. 112, n° 41, p. 10152-10155, oct. 2008.
- [94] D. C. Bradley, R. C. Mehrotra, et D. P. Gaur, « Metal alkoxides », 1978.
- [95] C. Sanchez, J. Livage, M. Henry, et F. Babonneau, « Chemical modification of alkoxide precursors », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 100, n° 1, p. 65-76, 1988.
- [96] P. Roy, « Les matériaux sol-gels pour l'électronique », *Actual. Chim.*, n° 3, p. 79-82, 2002.
- [97] D. Gallagher et T. Ring, « Sol-Gel Processing of Ceramic Films », *Chimia*, vol. 43, n° 10, p. 298-304, 1989.
- [98] A. L. Diop, « Nanocomposites Poly (diméthylsiloxane)-silice ou oxyde de titane généré in situ: synthèse, structure et propriétés », Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2010.
- [99] Q. Fang, J.-Y. Zhang, Z. M. Wang, J. X. Wu, B. J. O'Sullivan, P. K. Hurley, T. L. Leedham, H. Davies, M. A. Audier, C. Jimenez, J.-P. Senateur, et I. W. Boyd, « Characterisation of HfO₂ deposited by photo-induced chemical vapour deposition », *Thin Solid Films*, vol. 427, n° 1-2, p. 391-396, mars 2003.
- [100] G. Westin, M. Moustiakimov, et M. Kritikos, « Synthesis, Characterization, and Properties of Three Europium 2-Propoxides:[Eu₄ (OPri)₁₀ (HOPri)₃]* 2HOPri, Eu₅O (OPri)₁₃, and EuAl₃ (OPri)₁₂ », *Inorg. Chem.*, vol. 41, n° 12, p. 3249-3258, 2002.

- [101] J. Aarik, A. Aidla, H. Mändar, V. Sammelselg, et T. Uustare, « Texture development in nanocrystalline hafnium dioxide thin films grown by atomic layer deposition », *J. Cryst. Growth*, vol. 220, n° 1, p. 105–113, 2000.
- [102] P. K. Biswas, A. De, L. K. Dua, et L. Chkoda, « Work function of sol–gel indium tin oxide (ITO) films on glass », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 253, n° 4, p. 1953–1959, déc. 2006.
- [103] C. J. Brinker et G. W. Scherer, « Sol→ gel→ glass: I. Gelation and gel structure », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 70, n° 3, p. 301–322, 1985.
- [104] T. Gacoin, L. Malier, et J.-P. Boilot, « Sol–gel transition in CdS colloids », *J Mater Chem*, vol. 7, n° 6, p. 859–860, 1997.
- [105] I. C. Tilgner, P. Fischer, F. M. Bohnen, H. Rehage, et W. F. Maier, « Effect of acidic, basic and fluoride-catalyzed sol-gel transitions on the preparation of sub-nanostructured silica », *Microporous Mater.*, vol. 5, n° 1-2, p. 77-90, oct. 1995.
- [106] J. C. Plenet, A. Othmani, F. Paille, J. Mugnier, E. Bernstein, et J. Dumas, « Linear optical properties of high concentration silica CdS doped thin films elaborated by sol-gel route », *Opt. Mater.*, vol. 7, n° 3, p. 129-134, mars 1997.
- [107] K. Daoudi, B. Canut, M. G. Blanchin, C. S. Sandu, V. S. Teodorescu, et J. A. Roger, « Tin-doped indium oxide thin films deposited by sol–gel dip-coating technique », *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 21, n° 1-2, p. 313-317, sept. 2002.
- [108] R. S. Sonawane, S. G. Hegde, et M. K. Dongare, « Preparation of titanium(IV) oxide thin film photocatalyst by sol–gel dip coating », *Mater. Chem. Phys.*, vol. 77, n° 3, p. 744-750, janv. 2003.
- [109] A. Bahtat, M. Bouderbala, M. Bahtat, M. Bouazaoui, J. Mugnier, et M. Druetta, « Structural characterisation of Er³⁺ doped sol–gel TiO₂ planar optical waveguides », *Thin Solid Films*, vol. 323, n° 1-2, p. 59-62, juin 1998.
- [110] J. J. Pérez-Bueno, L. L. Díaz-Flores, J. F. Pérez-Robles, F. J. Espinoza-Beltrán, R. Ramírez-Bon, Y. V. Vorobiev, et J. González-Hernández, « Organic–inorganic system of two-dimensional quantum wells prepared by the dye incorporation into sol–gel glass », *Microelectron. Eng.*, vol. 51-52, p. 667-675, mai 2000.
- [111] P. Gastaldo, *Fiabilisation d'un procédé de dépôt de couches minces par voie sol-gel pour des applications d'amplification optique*. INP Grenoble, 1999.
- [112] H. J. Mathieu, E. Bergmann, et R. Gras, *Analyse et technologie des surfaces: couches minces et tribologie*. PPUR presses polytechniques, 2003.

- [113] P. Jiang et M. J. McFarland, « Large-Scale Fabrication of Wafer-Size Colloidal Crystals, Macroporous Polymers and Nanocomposites by Spin-Coating », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, n° 42, p. 13778-13786, oct. 2004.
- [114] D. Meyerhofer, « Characteristics of resist films produced by spinning », *J. Appl. Phys.*, vol. 49, n° 7, p. 3993-3997, juill. 1978.
- [115] C. Sanchez, C. Boissière, D. Grosso, C. Laberty, et L. Nicole, « Design, Synthesis, and Properties of Inorganic and Hybrid Thin Films Having Periodically Organized Nanoporosity », *Chem. Mater.*, vol. 20, n° 3, p. 682-737, févr. 2008.].
- [116] I. S. Mulla, H. S. Soni, V. J. Rao, et A. P. B. Sinha, « Deposition of improved optically selective conductive tin oxide films by spray pyrolysis », *J. Mater. Sci.*, vol. 21, n° 4, p. 1280-1288, avr. 1986.
- [117] M. A. Aegelter, M. Menning, P. Muller, et H. Schmidi, « Revêtements fonctionnels déposés sur les verres par des techniques Sol-Gel, functional coating obtained on glass by Sol-Gel process », *Rev. Verre*, vol. 6, 2000.
- [118] M. S. Tomar et F. J. Garcia, « Spray pyrolysis in solar cells and gas sensors », *Prog. Cryst. Growth Charact.*, vol. 4, n° 3, p. 221-248, janv. 1981.
- [119] G. Sanon, R. Rup, et A. Mansing, « Optical Properties and the Effective Carrier Mass in Degenerate Tin-Oxide (SnO₂) Films Prepared by Chemical Vapour Deposition », *Phys. Status Solidi A*, vol. 135, n° 2, p. 581-587, 1993.
- [120] A. A. Voevodin, M. S. Donley, J. S. Zabinski, et J. E. Bultman, « Mechanical and tribological properties of diamond-like carbon coatings prepared by pulsed laser deposition », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 76-77, Part 2, p. 534-539, déc. 1995.
- [121] P. Fernandes, « Nouvelles études structurales de cristaux liquides par réflectivité et diffraction résonante des rayons X », Phdthesis, Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2007.
- [122] R. P. Spiers, C. V. Subbaraman, et W. L. Wilkinson, « Free coating of a Newtonian liquid onto a vertical surface », *Chem. Eng. Sci.*, vol. 29, n° 2, p. 389-396, févr. 1974.

Chapitre III : Techniques expérimentales

Introduction

L'élaboration d'une couche mince est une étape très importante et délicate, elle consiste dans notre cas en une succession d'étapes qui conduisent à la formation du TiO_2 en couches minces. Les méthodes utilisées imposent la préparation d'une solution dite précurseur, à la déposer par une technique de dépôt appropriée sur un substrat adéquat et préalablement choisi et nettoyé, enfin à appliquer des traitements thermiques pour cristalliser la couche et former le TiO_2 .

Les protocoles d'élaboration de la solution, des couches minces de TiO_2 et les différentes techniques d'investigations sont décrites dans ce chapitre. Nous avons élaboré des couches pures et dopées par deux types de dopants : le nickel et le manganèse.

III. Procédure expérimentale

Dans le présent travail, nous visons essentiellement l'élaboration et la caractérisation des couches minces d'oxyde de titane,

Nous recherchons les conditions optimales de préparation des couches minces de TiO_2 de qualité. Aussi, afin d'obtenir des couches minces de TiO_2 reproductibles et ayant une bonne adhérence, nous évaluons l'influence de certains paramètres expérimentaux telle que la température de recuit et l'épaisseur.

III.1 Réalisation des couches minces par voie sol-gel

La réalisation des couches minces de qualité optique s'effectue en trois principales étapes :

- La préparation du substrat sur lequel la couche va être déposée.
- Le dépôt de la couche "dip-coating".
- La densification du matériau par traitement thermique.

III.1.1 Choix et préparation du substrat

III.1.1.1 Choix du substrat

Les substrats sont des lames rectangulaires d'environ 70mm X 25mm [82], de 1mm d'épaisseur. Cette géométrie est bien adaptée au dépôt par trempage. Leur nature est fonction de la température de recuit, de l'utilisation ultérieure du film, et parfois de la technique de caractérisation utilisée. L'indice optique et la qualité surfacique du substrat sont également à prendre en compte pour l'obtention d'une structure guidant.

Le substrat ne doit pas contaminer le film (par migration d'ions par exemple), et doit permettre une bonne adhérence de la couche. Sa température de ramollissement doit être supérieure à la température de traitement final, et son coefficient de dilatation thermique doit être compatible avec celui du matériau déposé pour limiter les effets des contraintes lors du recuit. 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 pyrex.

III.1.1.2 Préparation des substrats

L'état de surface est primordial car elle conditionne la qualité du dépôt. Les substrats doivent être dépourvus de graisse, de rayure et d'aspérité pour assurer une mouillabilité et une épaisseur de dépôt uniforme sur la totalité de leur surface. Le nettoyage des supports est de plus nécessaire pour avoir une bonne adhérence du film.

III.1.1.3 Procédure du lavage des substrats

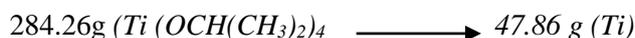
- Rinçage à l'acétone.
- Bain ultrason avec eau déminéralisée pendant 20 minutes.
- Rinçage à l'éthanol.
- Bain ultrason avec eau déminéralisée pendant 20 minutes.
- Rinçage à l'eau déminéralisée.
- Bain ultrason avec eau déminéralisée pendant 20 minutes.
- Séchage à l'abri de la poussière.

III.1.2 Préparation de la solution de trempage

La solution est préparée sous une hotte aspirante. En effet, certains sols peuvent être nocifs à cause de la nature toxique des précurseurs chimiques ou celles des autres produits rentrant dans la composition de la solution. La hotte permet d'empêcher toutes inhalations accidentelles des vapeurs résiduelles.

La solution conduisant au dépôt de couches minces de TiO_2 a été obtenue par la méthode sol-gel à partir de d'Isopropoxyde de titane comme précurseur produit par ALDRICH: $(Ti(OCH(CH_3)_2)_4$, auquel est adjoint de l'Isopropanol, $(CH_3CHOHCH_3)$ permettant de diluer le composé précédent et de l'acide acétique (CH_3COOH) , qui stabilise l'Isopropoxyde de titane en le complexant. Enfin, on verse l'éthanol dans la solution pour obtenir un sol moins visqueux. La solution obtenue est transparente de couleur jaunâtre et légèrement visqueuse. Son dopage en (pourcentage atomique) avec l'élément du Nickel et de Manganèse (0 %, 3 %, 5 %, 8%, 10%) est réalisé au moyen d'un précurseur adéquat du $(NiCl_2 \cdot 2H_2O$ à 98 %) et $(MnCl_2 \cdot 2H_2O$ à 98 %) qui est ajouté directement avant l'éthanol.

III. 1.2.1 Détermination de la quantité de Nickel et de Manganèse



$$3.84g (Ti (OCH(CH_3)_2)_4 \longrightarrow x(Ti) \Rightarrow x(Ti) = \frac{3.84 \times 47.86}{284.69}$$

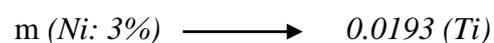
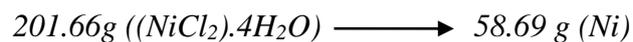
$$D'où: x (Ti) = 0.6457g$$

a. Exemple de calcul pour le dopage en Ni (3 %) :

TiO₂ : Ni (3 %)

$$x(\text{Ni} : 3\%) = (3 * x(\text{Ti}))/100 \Rightarrow x(\text{Ni} : 3\%) = (3 * 0.6457)/100$$

$$x(\text{Ni} : 3\%) = 0.0193$$



$$\Rightarrow m(\text{Ni} : 3\%) = ((201.66 * 0.0193) / 58.69)$$

$$\Rightarrow m(\text{Ni} : 3\%) = \mathbf{0.0665 \text{ g}}$$

Dopages (%)	Quantités de $(\text{Ti} (\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ (g)	Quantités de $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (g)
Non dopé	3.84	0
3	3.84	0.0665
5	3.84	0.1106
8	3.84	0.1775
10	3.84	0.2217

Tableaux III.1 : Calcul des quantités de Nickel pour différents dopages.

b. Exemple de calcul pour le dopage en Mn (8%) :

TiO₂ : Mn (8 %)

$$x(\text{Mn} : 8\%) = (8 * x(\text{Ti}))/100 \Rightarrow x(\text{Mn} : 8\%) = (8 * 0.6457)/100$$

$$x(\text{Mn} : 8\%) = 0.0516$$

$$161.87 \text{ g (MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O)} \longrightarrow 54.93 \text{ g (Mn)}$$

$$m(\text{Mn} : 8\%) \longrightarrow 0.0516 (\text{Ti})$$

$$\Rightarrow m(\text{Mn} : 8\%) = ((161.87 * 0.0516) / 54.93)$$

$$\Rightarrow m(\text{Mn} : 8\%) = \mathbf{0.1520 \text{ g}}$$

Dopages (%)	Quantités de $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ (g)	Quantités de $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (g)
Non dopé	3.84	0
3	3.84	0.0568
5	3.84	0.0942
8	3.84	0.1520
10	3.84	0.1902

Tableaux III.2 : Calcul des quantités de Manganèse pour différents dopages

III.1.2.2 Protocole 01

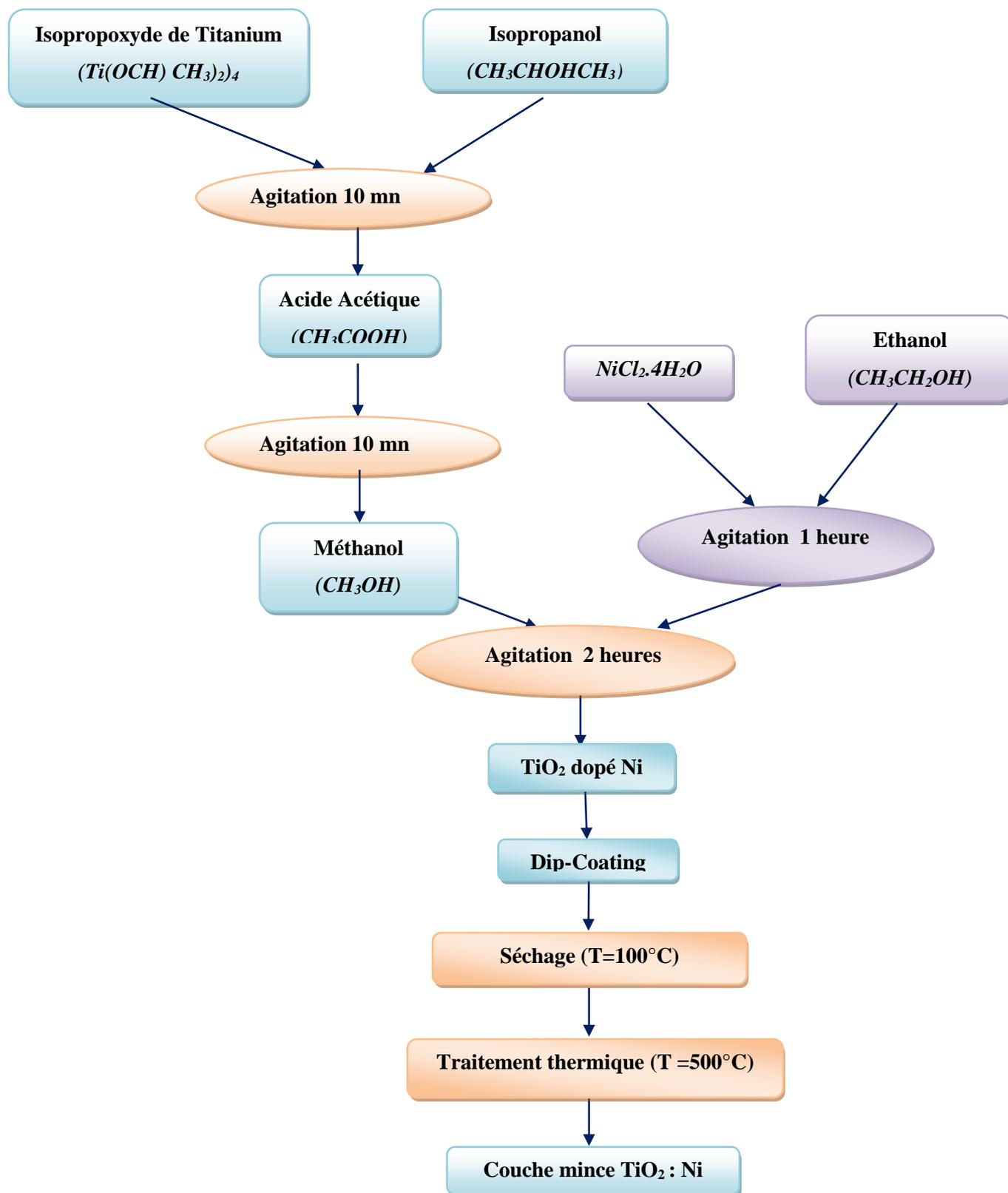


Figure III.1: Processus de la fabrication des couches minces de TiO_2 dopé en Nickel.

III.1.2.3 Protocole 02

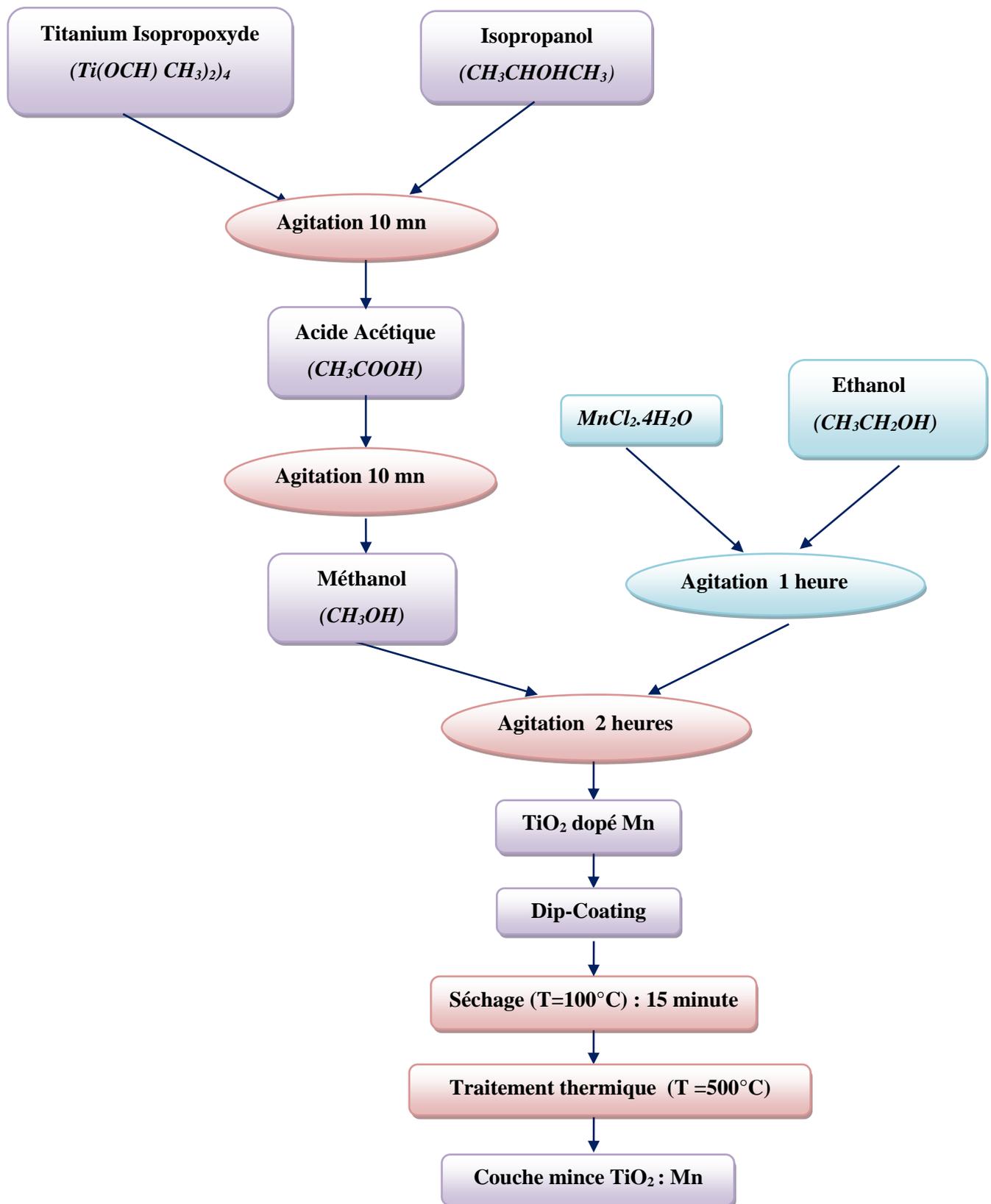


Figure III.2: Processus de la fabrication des couches minces de TiO_2 dopé en Manganèse.

Pour notre travail expérimental, le dépôt de films de la solution (1) et de la solution (2) ont été effectués à l'aide du dispositif trempage - retrait représenté sur la figure III-3.



Figure III 3: Dispositif expérimental de trempage – tirage (dip-coating).

Les substrats (plaquettes de verre en pyrex) étaient lavés, séchés et plongés dans la solution, puis retirés lentement du récipient à une vitesse de 50 mm/min.

Le processus de traction est l'un des facteurs les plus importants dictant les caractéristiques de la couche, autant d'échange se produisent entre la phase liquide et l'atmosphère. Par conséquent, la commande énergétique de l'atmosphère entourant l'échantillon semble être nécessaire ; le travail a été effectué dans une salle propre et les paramètres environnants étaient fixés, à l'exception du rapport du taux d'humidité relatif qui joue un rôle important dans la réaction d'hydrolyse.

Pour concrétiser ces conditions, on a installé une chambre hermétique en plexiglas pour contrôler l'atmosphère et pour empêcher n'importe quel effet indésirable de convection d'air autour du film pendant la phase de retrait de l'échantillon de la solution. L'échantillon suspendu par une pince est retiré de la solution à l'aide d'un moteur à courant continu. Le pourcentage d'humidité a été mesuré dans la chambre avec un hygromètre qui varié entre 0 et 100% selon le climat. L'opération « dip-coating » est effectuée sur des plaques en pyrex (de 1 mm d'épaisseur, de 3.5 cm de longueur et de 2.5 cm de largeur) avec un taux d'humidité relative de 40%.

Les plaques de pyrex sont plongées puis tirées une seule fois de la solution préparée afin d'obtenir un dépôt monocouche. Une fois le substrat est immergé, on le laisse pendant 2 minutes se stabiliser à la surface du liquide et on le remonte à une vitesse constante. La stabilité de la surface est primordiale pour éviter la formation de stries sur l'échantillon, ces dernières sont généralement dues à la présence de petites vaguelettes à la surface du liquide. On laisse le substrat recouvert à nouveau maintenu immobile pendant 3 minutes hors de la solution pour permettre l'évaporation des solvants les plus volatils. L'ensemble de ces opérations est effectué sous une boîte en verre (pyrex), ce qui évite la contamination des couches par les poussières extérieures et ce qui permet éventuellement l'injection de gaz lors du tirage, notamment de l'air sec, pour favoriser l'évaporation des solvants les plus volatils et pour contrôler l'humidité.

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 15 min.

Les différentes étapes de la formation d'une couche mince sont illustrées sur la Figure (III.4). Le substrat est situé au-dessus du récipient contenant la solution (1). Puis il est immergé dans le liquide (2). On suspend l'échantillon pendant 2 minutes pour la stabilisation après on remonte le substrat, le liquide s'écoule alors uniformément, laissant apparaître le film uniforme et poreux (4). Le film mince TiO_2 est formé après l'évaporation des solvants les plus volatils (5).

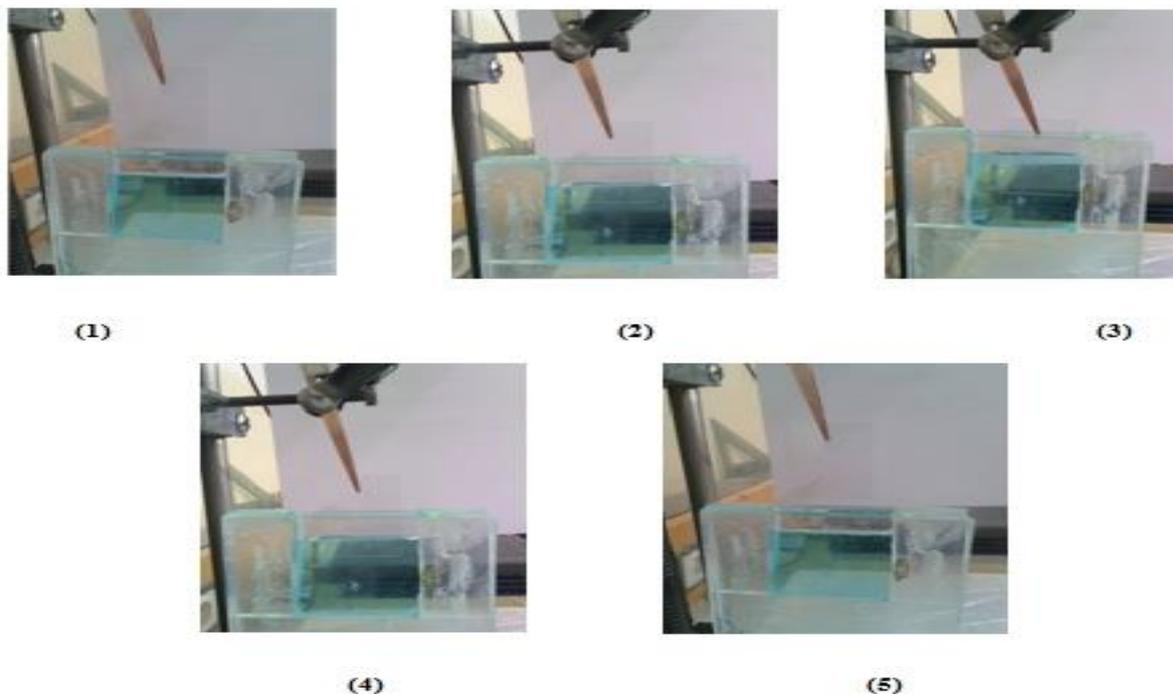


Figure III.4: Différentes étapes de la formation d'une couche mince par la méthode de trempage-tirage.

III.2 Méthodes d'analyse des couches minces élaborées

Nous présenterons les différentes techniques d'investigation que nous avons utilisées pour la caractérisation des couches minces et la poudre de l'oxyde de titane. Nous étudions en particulier les caractéristiques électriques et optiques de ces échantillons.

III.2.1 Diffraction des rayons X

L'analyse non destructive d'échantillons cristallisés par la diffraction des rayons X est une méthode puissante pour résoudre de nombreux problèmes industriels et technologiques. Elle est surtout utilisée pour déterminer, à partir d'échantillons mono ou polycristallins, les structures des cristaux. L'interaction d'un faisceau de rayons X avec la matière donne naissance à une émission dans toutes les directions d'un rayonnement de même longueur d'onde et de phase cohérente. Ce phénomène de diffusion par la matière, c'est-à-dire un ensemble d'atomes, entraîne une interférence des ondes cohérentes diffusées par chaque atome. Cette onde dite, diffractée, dépend de la structure atomique de la matière. Le principe sur lequel repose la diffraction des rayons X est la loi de Bragg [123] :

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (\text{III. 1})$$

Où :

d_{hkl} : est la distance inter-réticulaire séparant deux plans de même famille (hkl).

λ : la longueur d'onde du rayonnement diffracté.

n : nombre entier.

Les directions des faisceaux diffractés dépendent des dimensions du réseau cristallin. Les intensités des raies diffractées apparaissent sur les diagrammes de diffraction. Chaque phase cristallisée présente un diffractogramme unique, car les positions des raies dépendent de l'arrangement des atomes dans le cristal. Par conséquent, chaque substance ou phase peut être identifiée par son "empreinte" caractéristique, sauf exception très rare, deux phases distinctes ont des diffractogrammes différents. L'identification des phases est relativement simple dans le cas d'une seule phase à déterminer. Celle-ci se complique en présence de plusieurs phases et, de sur croît, si des superpositions de raies apparaissent [124].

Puisque les échantillons ont un volume suffisant, il est préférable pour l'obtention d'un diagramme significatif d'utiliser la méthode à focalisation de Bragg Brentano. Cette méthode en faisant intervenir un monochromateur avant l'échantillon et une plus grande surface de grains, produit plus facilement des raies de diffraction fines et continues. La surface plane

d'un échantillon pulvérulent étant généralement obtenue par pressage, il existe toujours un risque d'orientation privilégiée des grains.

On peut améliorer la continuité des raies en faisant tourner les échantillons, de façon à présenter successivement en position de réflexion les divers cristaux composant la poudre [125].

Le diffractomètre utilisé est de type Philips PW1830 X-ray du laboratoire de Chimie des Polymères à l'Université de Senia - Oran. Les conditions d'utilisation sont les suivantes :

- ✓ La source de rayons X est produite par une anticathode de cuivre et alimentée par un générateur fonctionnant sous 40 KV et 20 mA. Le faisceau à la sortie du tube diverge sous un angle de 6° .
- ✓ La radiation $\text{CuK}\alpha$ est séparée au moyen d'un monochromateur de germanium ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$).

Les spectres de diffractions des échantillons sont enregistrés sur un domaine angulaire de 15° à 65° avec un pas de 0.008 à 0.02° pendant un temps de comptage de 0.03 à 1 seconde.

L'identification des phases existantes (dépouillement des spectres) est effectuée en comparant les pics du spectre de diffraction à ceux de la banque de donnée ICDD (International Center for Diffraction Data).



Figure III.5: Diffractomètre Philips PW1830 X-ray

III.2.2 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Tout matériau soumis à un programme thermique subit des transformations qui absorbent de l'énergie. Autrement dit, à toute transformation est liée une variation d'enthalpie que l'on mesure par calorimétrie. Initialement, seule une différence de température T entre l'échantillon et la référence inerte était mesurée.

L'évolution technologique a permis actuellement de transformer cette température en une différence de flux thermique. Pour cela, nous avons utilisé un analyseur DSC 204F1 PHOENIX au sein du laboratoire de Chimie des Polymères à l'Université de Es-Seina - Oran, afin de suivre l'évolution structurale des poudres, le cycle thermique appliqué qui consiste en un chauffage de l'ambiante jusqu'à la température 520°C , avec un maintien de 5 minutes à cette température et une vitesse de chauffage de $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, suivi d'un refroidissement jusqu'à l'ambiante avec la même vitesse.

Nous avons utilisé un analyseur Calorimétrie différentielle à balayage pour suivre l'évolution structurale de notre xérogel, le cycle thermique appliqué à notre échantillon consiste en un chauffage de l'ambiante jusqu'à la température 500°C , avec un maintien de 5 minutes à cette température et une vitesse de chauffage de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$.



Figure III.6: Calorimètre différentiel a-balayage-DSC-204-F1

III.2.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet de réaliser des observations morphologiques, de distinguer des détails de l'ordre du centième de nanomètre, grâce à la profondeur de champ. Les images qui résultent ont une qualité de définition tridimensionnelle.

Sous l'impact du faisceau d'électrons, il y a rétrodiffusion d'électrons du faisceau incident, émission d'électrons secondaires de faible énergie, provenant de l'ionisation des atomes de l'échantillon, et émission d'électrons Auger et de rayons X caractéristiques des éléments présents dans l'échantillon.

Le détecteur du MEB récupère un mélange en proportion variable d'électrons secondaires et d'électrons rétrodiffusés, proportion dépendant de l'énergie primaire, de la distance échantillon-objectif, de l'angle d'incidence du faisceau primaire et du matériau observé. Les électrons secondaires permettent de distinguer les détails de la topographie de surface de l'échantillon. Les électrons rétrodiffusés permettent d'en observer le contraste chimique. Dans notre étude nous avons utilisé microscopie électronique à balayage (MEB) de type JED-2300/2300F Analysis-Station, au sein du Laboratoire de Microscopie électronique à l'Université Mohamed Boudiaf - Oran.

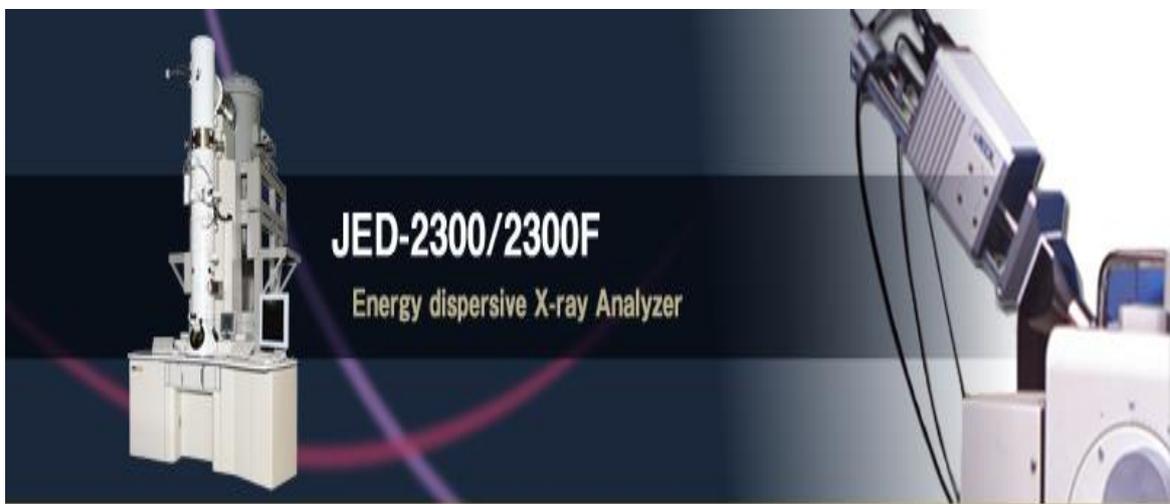


Figure III.7 : Microscopie électronique à balayage (MEB) de type JOE-2300/2300F analysis-station

III.2.4. Microanalyse par rayons X (EDX)

L'analyse dispersive en énergie (EDX) repose sur l'ionisation des atomes par un faisceau focalisé d'électrons. Deux effets entrent alors en compétition pour que l'énergie de l'atome ionisé retrouve un niveau stable. Le premier effet est l'émission d'un électron Auger, principe de la technique AES qui permet d'obtenir la composition chimique d'une surface d'un matériau sur une profondeur de 1 à 2 nm.

Les analyses EDX permettent de connaître les rapports atomiques dans les couches. Celui qui nous intéresse est le rapport entre les atomes de nickel, de manganèse et ceux d'oxyde de titane.

III.2.5. Microscope à force atomique (AFM)

Le microscope à force atomique (AFM) permet de caractériser l'état de surface d'un échantillon à l'échelle atomique. Son principe repose sur la mesure des interactions entre le matériau et une pointe microscopique; un balayage de cette pointe permet alors de cartographier la surface du matériau étudié.

Plusieurs modes opératoires sont possibles : soit, la pointe est en contact avec la surface, soit la pointe est à une distance fixe du matériau. Le premier mode est caractérisé par une grande résolution, mais il est inadapté à l'étude de surfaces fragiles.

Concernant le second mode, les interactions entre la pointe et la surface, dépendent principalement de la nature du matériau et de la distance entre la surface de l'échantillon et l'extrémité de la pointe.

On mesure alors les changements d'amplitudes de ces interactions. Ces mesures sont réalisées grâce à la déviation d'un faisceau laser, lors de sa réflexion sur la pointe fixée à un bras, plus communément appelé « cantilever ». Une photodiode permet alors la mesure de la déviation. La morphologie de surface des échantillons élaborés a été analysée à l'aide d'un microscope à force atomique (JEOL JSPM-5200) au sein du Laboratoire de Microscopie Electronique à l'Université Mohamed Boudiaf - Oran. Le principe de la mesure est schématisé sur la figure (III.8).

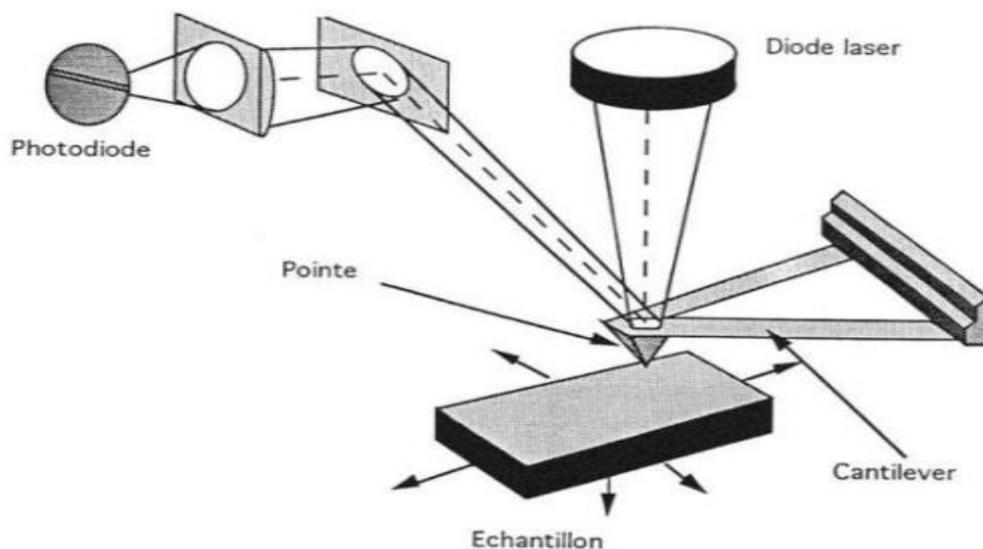


Figure III 8: Schéma de principe du microscope à force atomique [117]

III.2.6. Spectroscopie UV–Visible

La qualité optique des couches minces de TiO_2 dopées et non dopées, déposées sur des substrats transparents, ainsi que l'épaisseur de ces couches, ont été étudiées par spectrométrie UV-Visible en transmission. La spectrométrie UV-Visible permet la quantification des interactions entre un rayonnement électromagnétique de la matière dans une gamme d'excitation lumineuse s'étendant du proche UV (longueur d'onde supérieure à 200 nm) au proche infrarouge (longueur d'onde inférieure à 1100 nm). Dans cette gamme spectrale, l'absorption du rayonnement par la matière entraîne la transition d'électrons depuis une orbitale moléculaire vers une autre d'énergie supérieure.

Ces transitions électroniques se traduisent par des modifications de la lumière transmise et réfléchi par le matériau, lesquelles sont notamment responsables de la couleur des objets. Dans le cas de matériaux déposés en couches minces sur substrats transparents, la lumière transmise et réfléchi sera aussi modulée en intensité par des phénomènes interférentiels liés aux réflexions multiples aux interfaces couche/support et couche/air.

La position et l'amplitude des franges d'interférences résultantes étant caractéristiques de l'épaisseur et de l'indice de réfraction des couches minces analysées, elles permettent la détermination de ces grandeurs en exploitant ces courbes. Il est possible d'estimer l'épaisseur du film, et de déterminer ses caractéristiques optiques; le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, la largeur de la bande interdite, l'indice de réfraction et la porosité.

Tout au long de cette étude, les spectres d'UV-Visible de nos échantillons sont obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre à double faisceau de type SHIMADZU (UV 1650 PC) au sein du Laboratoire de Génie Physique présenté sur le schéma de la figure (III.9), dont le principe de fonctionnement est représenté sur le schéma de la figure (III.10).



Figure III 9 : Schéma de photomètre à double faisceau de type SHIMADZU (UV 1650 PC).

Le type de spectre obtenu est en fait l'évolution de la transmittance en fonction de la longueur d'onde. La transmittance $T(\%)$, est définie comme étant le rapport de l'intensité lumineuse transmise à l'intensité lumineuse incidente [126].

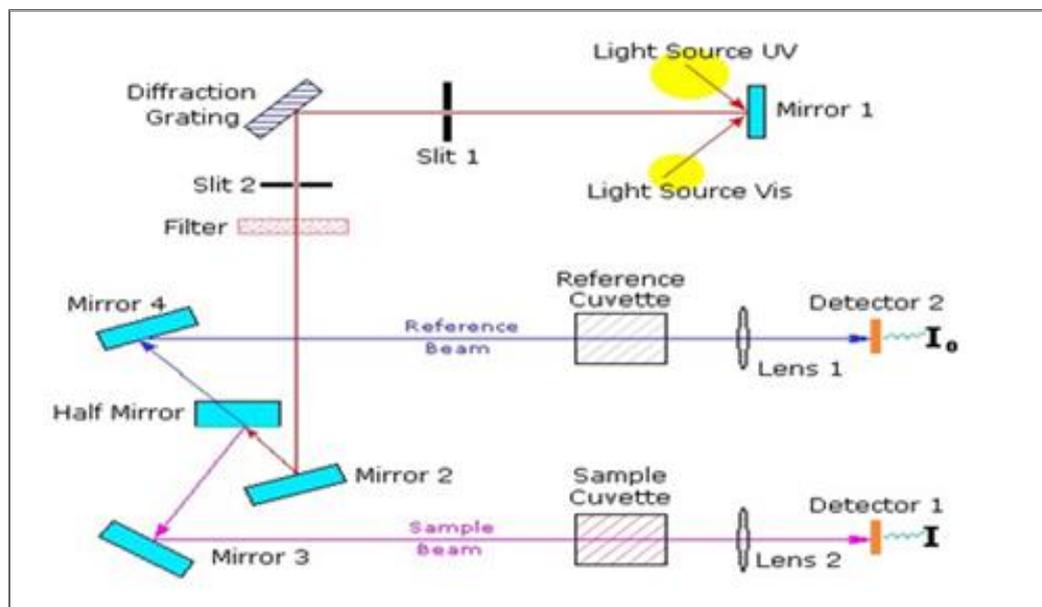


Figure III 10 : Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceaux.

III.2.7. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge est l'un des outils spectroscopiques les plus utilisés pour la caractérisation des liaisons moléculaires. En effet, la position des bandes d'absorption est directement liée à la force de liaison entre les noyaux atomiques.

Et comme la plupart des fréquences de vibration moléculaires correspondent au domaine infrarouge du rayonnement électromagnétique, il y aura absorption de l'onde incidente à chaque fois que la fréquence de l'onde incidente sera égale à l'une des fréquences de la molécule. L'analyse des bandes d'absorption permettra alors de remonter à la structure des molécules.

En plus de sa rapidité d'exécution, cette méthode de caractérisation est relativement sensible et non destructrice. Elle est surtout utilisée pour la détermination des groupements fonctionnels dans une solution ou un matériau solide donné. En outre, elle permet d'obtenir des informations précises sur l'organisation structurale du matériau.

Dans notre cas, nous avons utilisé un spectromètre infrarouge FTIR Alpha Bruker du laboratoire de Chimie des Polymères à l'Université de Es-Senia - Oran, dont la gamme spectrale est dans l'intervalle $[4000 \text{ cm}^{-1} - 400 \text{ cm}^{-1}]$.

Dans les couches minces de TiO_2 , nous pouvons trouver trois modes de vibration dans la liaison Ti-O-Ti : rotation ou rocking, déformation ou bending et étirement ou stretching.

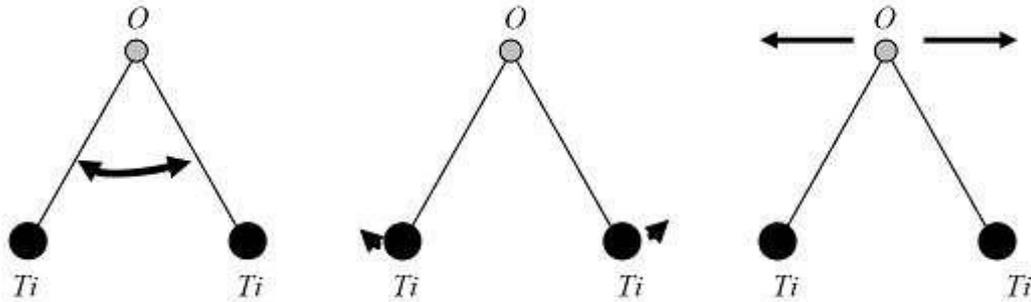


Figure III.111: Les différents modes de vibrations, dans l'infrarouge, de TiO_2 [126].

III.2.8. Spectroscopie d'impédance complexe (SI)

III.2.8.1. Principe de la spectroscopie d'impédance complexe (SI)

La Spectroscopie d'Impédance (SI) est une technique puissante pour étudier les propriétés électriques des systèmes électrochimiques [127]. Elle permet d'avoir des informations sur les étapes élémentaires qui constituent le processus électrochimique global (résistance de transfert de charge, capacité de double couche...etc.).

Les spectres du spectroscopie d'impédance de nos échantillons sont obtenus de type Agilent 4285A LCRMETER .

La spectroscopie d'impédance repose sur la mesure d'une fonction de transfert suite à la perturbation volontaire du système électrochimique étudié [128].

Ce système peut être considéré comme étant une « boîte noire » qui réagit en émettant un signal $y(t)$ quand il est soumis à une perturbation $x(t)$ (Figure III.12). Les deux signaux $x(t)$ et $y(t)$ sont alors reliés par une fonction de transfert $H(\omega)$ telle que $Y(\omega) = H(\omega) * X(\omega)$, $X(\omega)$ et $Y(\omega)$ étant respectivement les transformées de Fourier de $x(t)$ et $y(t)$.

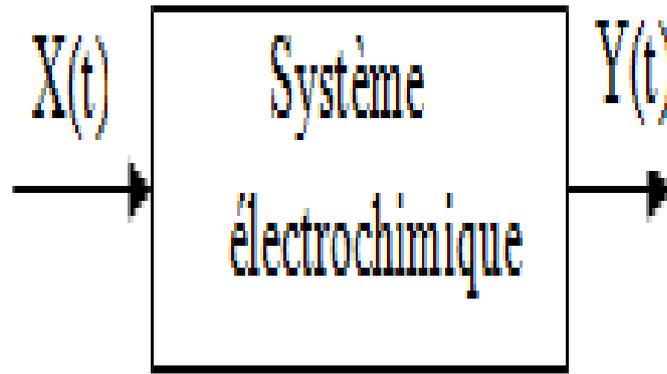


Figure III 122: Schéma d'une fonction de transfert.

Classiquement, la perturbation imposée est sinusoïdale. Le signal appliqué est donc de la forme $x(t) = A \sin(\omega t)$ et la réponse du système est $y(t) = B \sin(\omega t + \theta)$ avec une fréquence f , une pulsation $\omega = 2\pi f$ et un déphasage (θ) . L'impédance électrochimique se définit comme étant le nombre complexe $Z(\omega)$ résultant du rapport :

$$\mathbf{Z}(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} \quad (\text{III. 2})$$

$\Delta E(\omega)$ est la perturbation imposée à un potentiel choisi E_0 , et $\Delta I(\omega)$ la réponse en courant du système étudié avec une composante continue I_0 .

L'impédance $\mathbf{Z}(\omega)$ est un nombre complexe qui peut être écrit sous deux formes équivalentes :

$$\mathbf{Z}(\omega) = |\mathbf{Z}(\omega)| e^{-i\theta\omega} \quad (\text{III. 3})$$

$$\mathbf{Z}(\omega) = \mathbf{Z}_r(\omega) + j \mathbf{Z}_j(\omega) = |\mathbf{Z}| \cos \theta + j |\mathbf{Z}| \sin \theta \quad (\text{III. 4})$$

Avec $j = \sqrt{-1}$, $|\mathbf{z}|$ étant le module de l'impédance,

θ le déphasage,

\mathbf{Z}_r la partie réelle,

\mathbf{Z}_j la partie imaginaire.

Le module de l'impédance, peut être exprimé comme suit :

$$|Z| = \sqrt{(Z_r^2 + Z_j^2)} \quad (\text{III. 5})$$

La phase de l'impédance $\varphi(\omega)$ est définie par :

$$\varphi = \tan^{-1} \frac{Z_j}{Z_r} \quad (\text{III. 6})$$

L'admittance Y est définie comme l'inverse de l'impédance ($Y = \frac{1}{Z}$).

III.2.8.2 Représentation graphique de l'impédance

Il existe deux représentations des données d'impédance électrochimique [129-131].

1. La représentation de Nyquist consiste à porter sur un repère orthonormé la partie imaginaire de l'impédance $-Z''(\omega)$ en fonction de la partie réelle de l'impédance $Z'(\omega)$ pour les différentes fréquences. Elle permet d'obtenir:

- La résistance de l'électrolyte R_e ou chute ohmique (domaine haute fréquence).
- La résistance de transfert de charge R_t (domaines bas fréquence).
- La capacité $C = 1/2\pi f_{\max} R_t$. (III.7)

2. La représentation de Bode comprend deux graphiques où le module de l'impédance $|Z|$ et la phase (θ) sont tracés en fonction du logarithme de la fréquence. Ces deux modes de représentation de l'impédance donnent des visualisations des résultats différentes mais restent complémentaires [131]. 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.

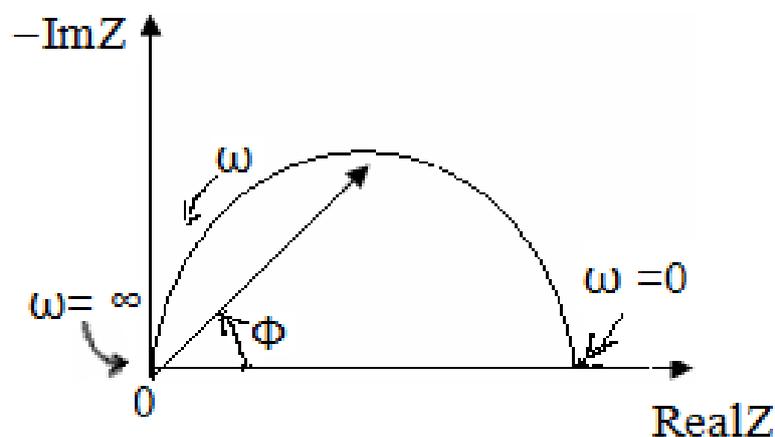


Figure III 13: Représentation de Nyquist.

Conclusion

L'élaboration de nos échantillons de TiO_2 pur et dopés en Nickel et en Manganèse a été faite par la méthode sol-gel (dip-coating) sur des substrats en verre (pyrex), et silicium. Nous avons présenté les différentes techniques expérimentales utilisées pour caractériser nos échantillons.

Bibliographie du Chapitre III

- [82] O. Carp, C. L. Huisman, et A. Reller, « Photoinduced reactivity of titanium dioxide », *Prog. Solid State Chem.*, vol. 32, n° 1-2, p. 33-177, 2004.
- [123] G. W. Scherer, « Theory of Drying », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 73, n° 1, p. 3-14, janv. 1990.
- [124] N. Broll, *Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X*. Ed. Techniques Ingénieur, 1996.
- [125] P. Gravereau, « Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres », lecture, Sciences Chimiques, 2011.
- [126] P. Zoltowski, « On the electrical capacitance of interfaces exhibiting constant phase element behaviour », *J. Electroanal. Chem.*, vol. 443, n° 1, p. 149-154, févr. 1998.
- [127] D. Zalouk, « Elaboration et caractérisation électronique et électrochimique des oxydes formés thermiquement sur quelques matériaux passivables (Titane, Aluminium, Acier inoxydable et Cuivre) », 2010.
- [128] I. Sadli, « Modélisation par impédance d'une pile à combustible PEM pour utilisation en électronique de puissance », *Natl. Polytech. Inst. Lorraine INPL*, 2006.
- [129] J. R. Meyer-Arendt, *Introduction to classical and modern optics*. 1989
- [130] G. J. Brug, A. L. G. van den Eeden, M. Sluyters-Rehbach, et J. H. Sluyters, « The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element », *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, vol. 176, n° 1-2, p. 275-295, sept. 1984.
- [131] N. BROLL, « Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X », *Tech. Ing. Anal. Caractér.*, vol. 2, n° P1080, p. p1080-1, 1996

Chapitre IV : Résultats et Discussions

Introduction

Dans ce chapitre, nous allons étudier les propriétés optiques structurales et électriques des couches minces de TiO_2 dopées au Nickel et en Manganèse, élaborées par le procédé dip-coating sur des substrats en pyrex et silicium, tout on interprétons les résultats obtenus.

IV.1 TiO₂ : Ni

IV.1.1 Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

Les analyses de diffraction des rayons (X) ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre de marque Philips PW1830 au sein du Laboratoire de Chimie des polymères à l'université de Es-Senia - Oran.

Le balayage a été fait pas à pas, entre 20° et 70°. Les diffractogrammes ont été enregistrés avec une anticathode de cuivre (I = 30 mA et V = 40KV) en utilisant la radiation K α de longueur $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$.

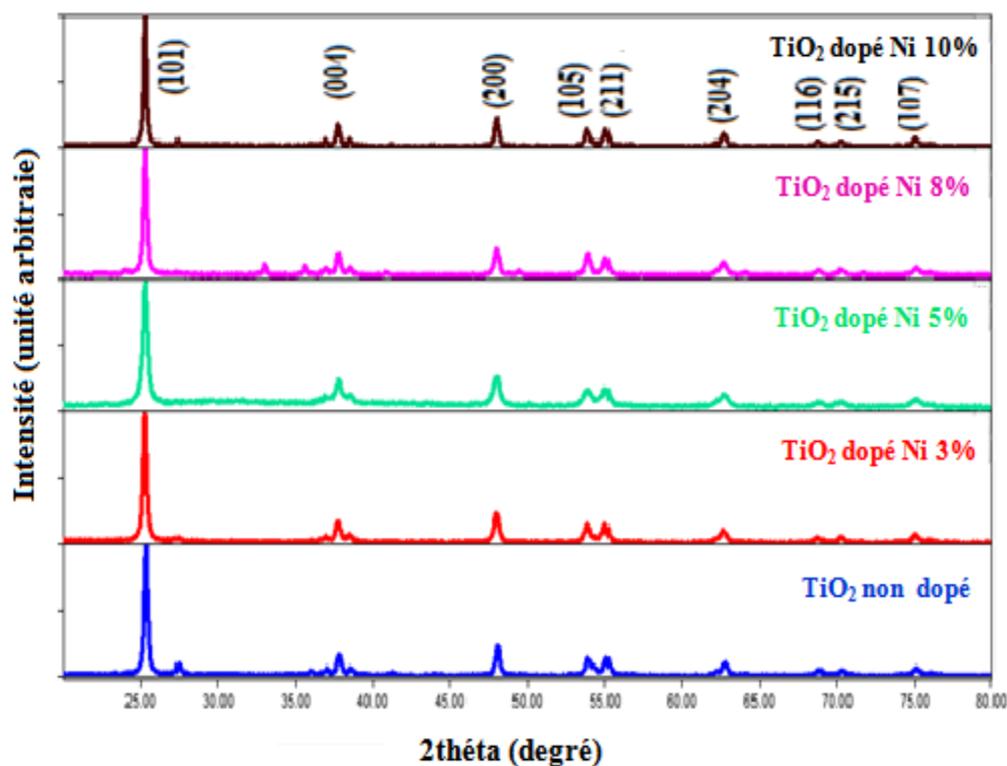


Figure IV. 1: Diffractogrammes de poudre de TiO₂ non dopé et dopés en Nickel recuites à 600°C pendant 1 heure.

La figure (IV.1) montre les diffractogrammes des poudres de TiO₂ non dopé et dopés 3% ; 5%, 8% et 10% en Ni recuites à 600°C pendant 1heure. Ils confirment toutes les caractéristiques structurales de TiO₂.

La phase anatase représentée sur les diffractogrammes montre les angles de diffraction caractéristiques à 25.37°, 37.83°, 48.16°, 53.97°, 55.15°, 62.66°, 68.72°, 70.73° et 75.16°, qui

correspondent aux plans (101), (004), (200), (105), (211), (204), (116), (215) et (107) de la phase anatase de l'oxyde de titane. Ces résultats sont en accord avec les travaux [132-135].

Les diffractogrammes obtenus montrent la présence d'un pic intense de diffraction situé à $2\theta = 25.37^\circ$ qui correspond au plan (101), qui est attribué à la présence de phase anatase de l'oxyde de titane [136-137].

IV.1.1.1 Calcul de La taille des grains

La taille des grains se calcule en utilisant la relation de Scherrer [117] :

$$D = 0.9\lambda / B \cos(\theta) \quad (IV. 1)$$

Où :

λ : La longueur d'onde du rayonnement incident ($\lambda \text{ CuK}\alpha = 1.5406 \text{ \AA}$),

B : La largeur à mi-hauteur du pic de diffraction,

θ : L'angle de diffraction.

▪ Calcul de la taille des grains pour TiO_2 : Ni à 10%

$$2\theta = 25.685^\circ \Rightarrow \theta = 12.55^\circ$$

$$\begin{cases} 9.35 \text{ cm} \rightarrow 40^\circ \\ 0.1 \text{ cm} \rightarrow x \end{cases} \Rightarrow x = \frac{0.1 \times 40^\circ}{9.35} = 0.42, \text{ alors : } \theta = 0.21^\circ \Rightarrow B = 0.00366 \text{ rd}$$

La taille des grains est donnée par la relation suivante (IV-1) :

Application numérique :

$$D = \frac{0.9 \times 1.5418}{0.00366 \cos(12.685^\circ)} \quad \text{On trouve : } D = 332.22 \text{ \AA}$$

$$D = 332.22 \text{ \AA}$$

Le tableau IV.1 ci-dessus récapitule les diamètres moyens, les paramètres de maille et les tailles des grains moyens pour différents dopages en Ni.

Taux de dopage	(hkl)	2 θ (°)	d -spacing(Å)	paramètres de mailles (Å)		Taille de grains D (nm)
				a	c	
TiO ₂ non dope	(101)	25.19	3.5214	3.7892	9.5370	25.20
TiO ₂ :Ni 3%	(101)	25.38	3.5172	3.7892	9.5074	24.50
TiO ₂ : Ni 5%	(101)	25.29	3.5214	3.7958	9.5370	23.68
TiO ₂ : Ni 8%	(101)	25.31	3.5169	3.7850	9.5140	31.20
TiO ₂ : Ni 10%	(101)	25.37	3.5163	3.7842	9.5146	33.22

Tableau IV.2 Propriétés structurales de TiO₂ pur et dopés Ni.

IV. 2. Propriétés morphologiques

IV.2.1. Caractérisation micrographique par Microanalyse par EDX

Les figures (IV.3, IV.4 et IV.5) montrent les résultats de l'analyse par EDX des éléments contenus dans les films minces du dioxyde de titane pur et dopé par Ni à 5 et 10%. Ainsi, dans le TiO₂ pur, on a observé la présence du Ti, Si, Ca, Mg et O (figure IV. 2).

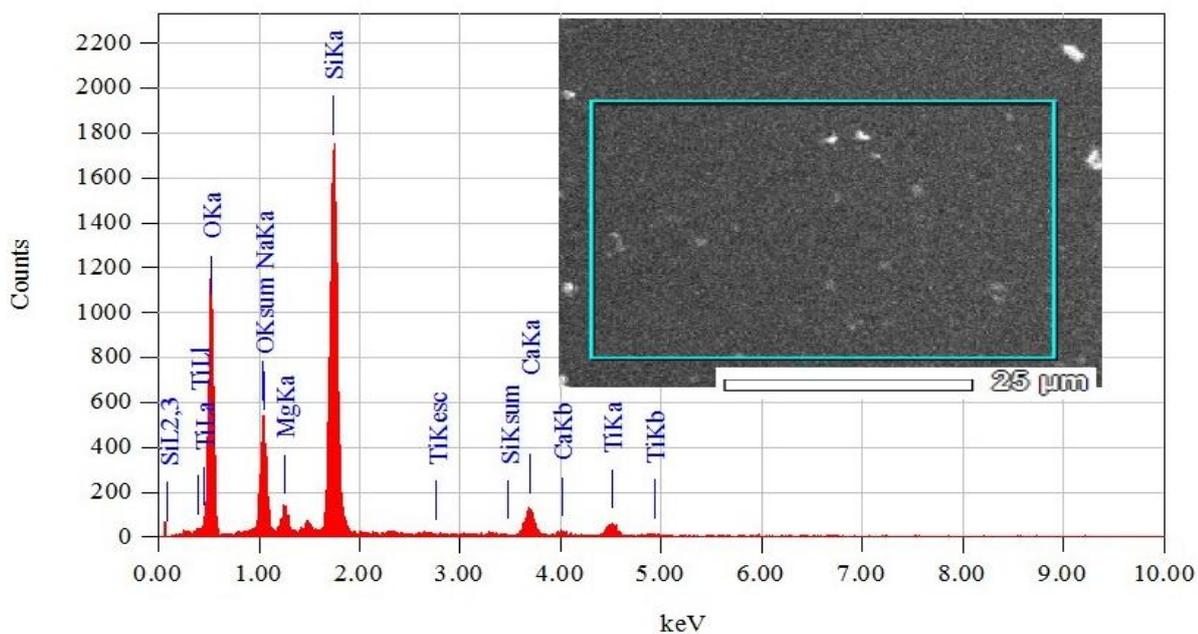


Figure IV 2: Spectre EDX d'une couche mince TiO₂ non dopé.

Ces figures montrent l'analyse quantitative par EDX des couches minces de TiO_2 dopées au Ni à 5 et 10%. Elles illustrent l'existence des différents éléments : Nous constatons des quantités de titane, d'oxygène et une faible quantité de Nickel. Alors que les autres éléments (Si, Mg, Ca, ...) sont les constituants du substrat [139].

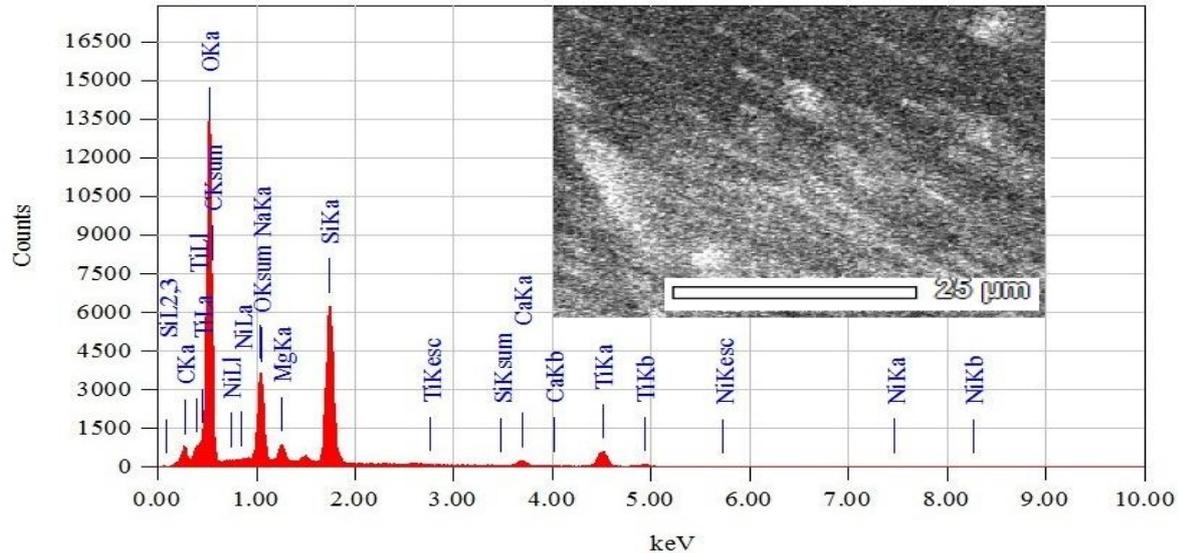


Figure IV 3: Spectre EDX d'une couche mince TiO_2 dopé Ni 5%.

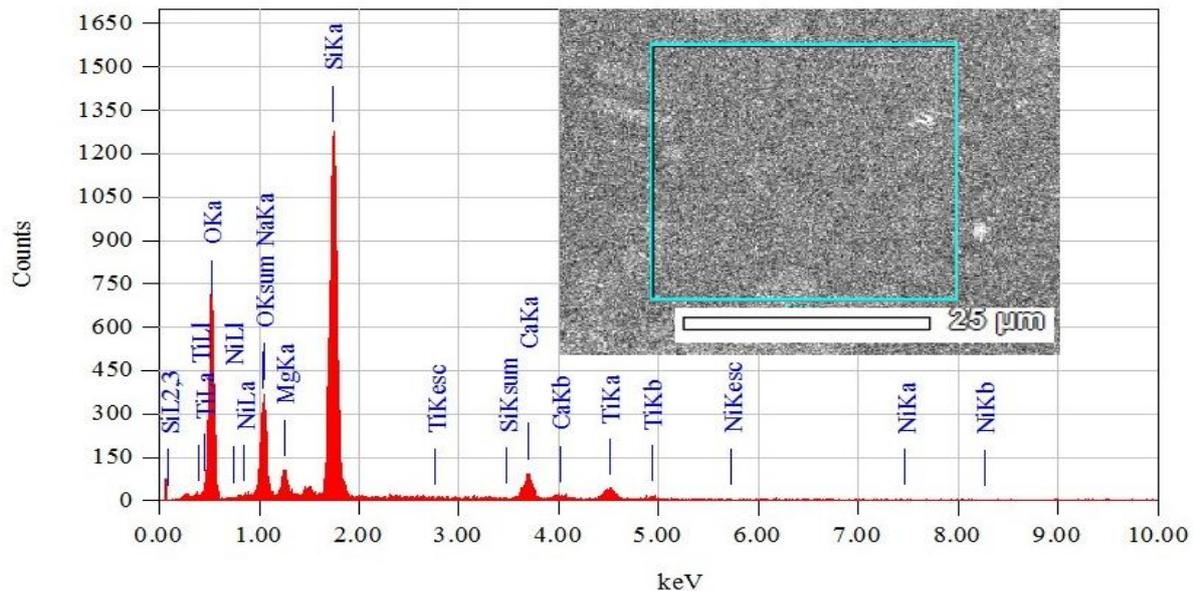


Figure IV 4 : Spectre EDX d'une couche mince TiO_2 dopé Ni 10 %.

IV.2.2. Caractérisation micrographique par Microanalyse par MEB

Les images par microscope électronique à balayage (MEB) prises pour quelques films minces (figures IV.2, IV.3 et IV.4) révèlent un aspect morphologique identique pour l'ensemble des échantillons. La surface des couches minces de TiO_2 dopées nickel déposées par voie sol-gel se compose de grains de tailles et formes hétérogènes, recouvrant ainsi toute la surface effective exposée à l'électrolyte.

IV.2.3. Caractérisation micrographique par AFM

Les images AFM des films TiO_2 non dopé et TiO_2 dopé en Nickel 5% recuits à 500°C sont montrées dans les Figures (IV.5 et IV.6). On observe que la surface du film est relativement homogène.

Le paramètre de la rugosité révèle une diminution avec l'épaisseur. L'effet du dopage sur la rugosité des couches a été également mis en évidence. Nous avons suivi l'évolution de la rugosité de la surface des films en fonction du taux de Nickel. Ceci est dû à la coalescence des grains résultant à la température de recuit et à l'effet de Nickel sur la matrice du TiO_2 . Tandis que nous observons une valeur de la rugosité RMS (Ra) dans le cas de l'état de TiO_2 non dopé et dopé à 5 % en Ni et traité à 500°C , respectivement qui sont de l'ordre de 33 nm et 16,5 nm.

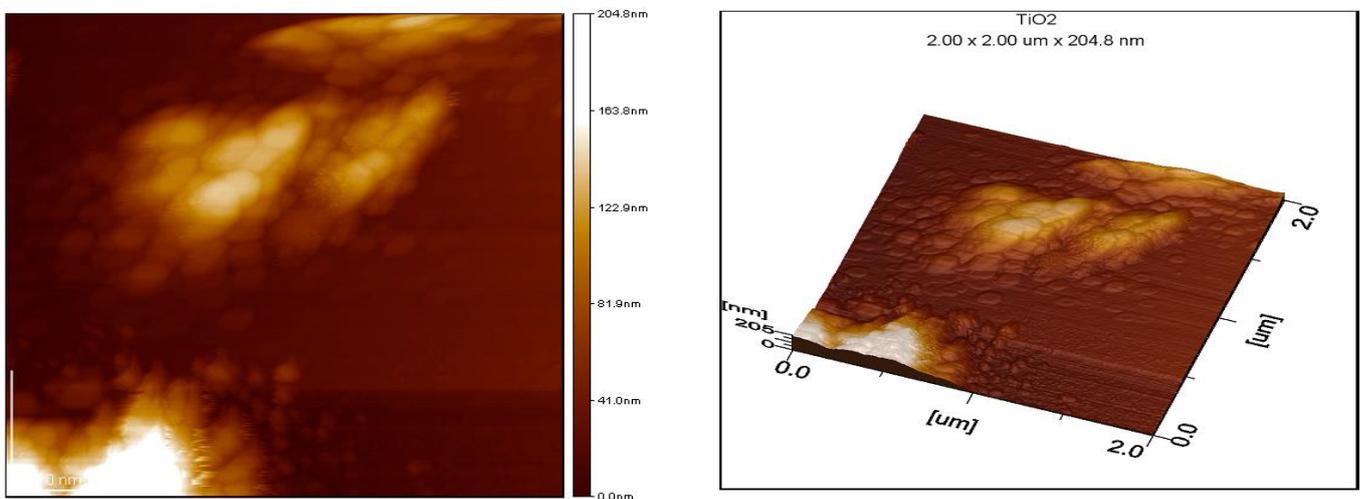


Figure IV 5: Film TiO_2 non dopé observé en Microscopie à Force Atomique (AFM).

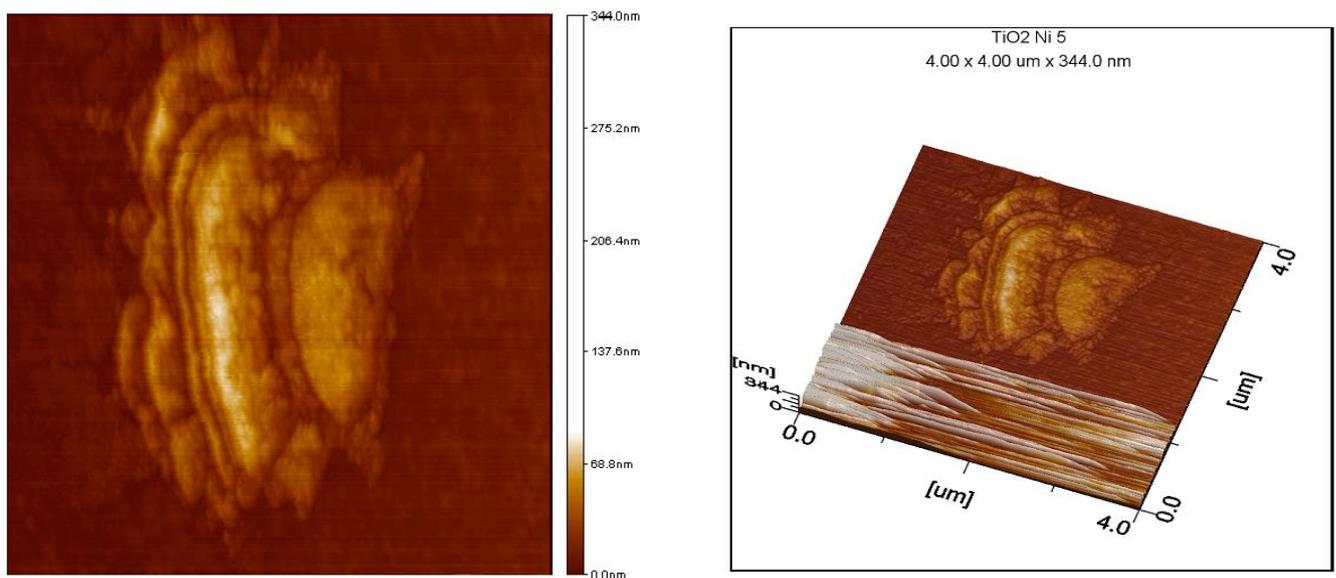


Figure IV 6 : Film TiO_2 dopé à 5% Ni observé en Microscopie à Force Atomique (AFM).

IV. 3. Propriétés thermiques

La figure (IV.7) montre les courbes d'analyse thermique différentielle des poudres de TiO_2 non dopé et dopé Ni à 3%, 5%, 8% et 10%. Ces courbes comptent deux singularités.

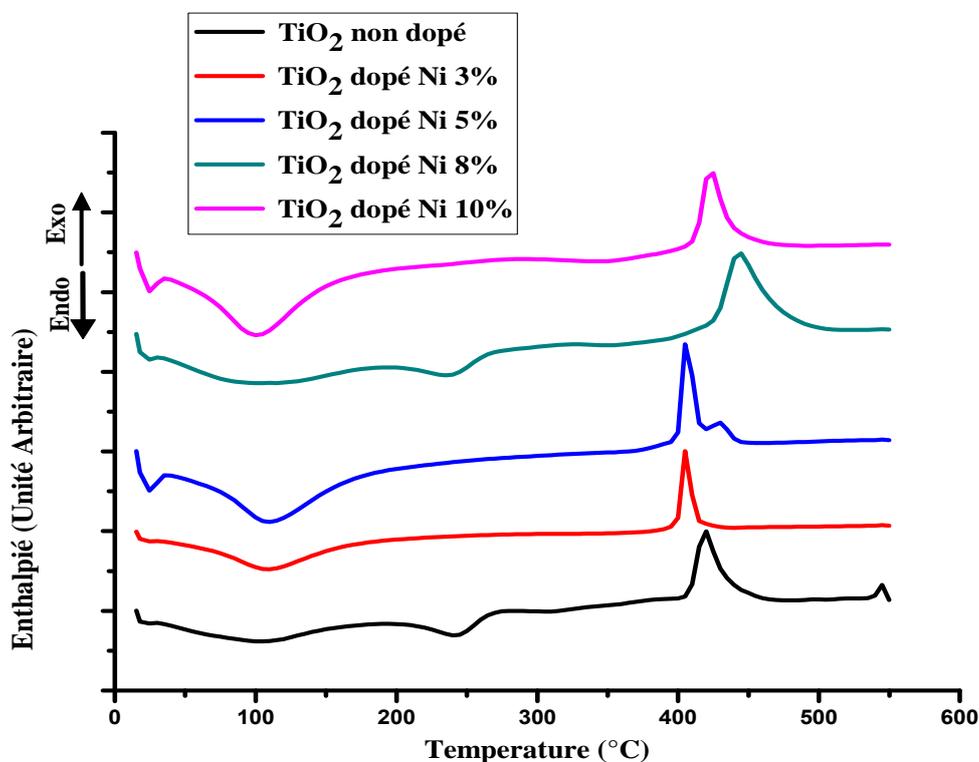


Figure IV 7 : Thermogrammes DSC des poudres pour différents dopages en Ni.

Un pic endothermique qui s'étale de 30°C à 200°C pour le cas dopé 3% , 5% et 10%, de 80°C à 180°C pour l'échantillon non dopé et de 50°C à 190°C pour l'échantillon dopé 8% correspondant à l'évaporation de l'eau et à la décomposition thermique d'Isopropanol ainsi que la carbonisation ou la combustion de l'acide acétique de certains éléments constituant l'alcoxyde (ou des composées organiques).

Un pic endothermique peu intense compris entre 200°C et 280°C, il est précédé par une perte de masse qui peut correspondre à la désorption du nickel de la surface de nanoparticules de TiO_2 . Un pic exothermique qui s'étale de 370°C à 450°C pour le cas dopé 3%, de 375°C à 470°C pour l'échantillon dopé 5%, de 400°C à 520°C pour le cas dopé 8% et de 350°C à 500°C pour l'échantillon dopé 10%, ce pic correspond à la cristallisation de l'oxyde de titane.

Un pic exothermique apparaît aux environ de 540°C pour l'échantillon non dopé, ce pic diminue tout en augmentant le taux de dopage en Ni. Ce pic correspond à une transition de

phase, indiquant que la structure cristalline change de l'anatase vers le rutile. Ces résultats sont en bon accord avec les valeurs trouvées dans la littérature [138].

IV.4. Propriétés optiques

Les mesures optiques consistent à tracer les spectres de transmission en fonction de la longueur d'onde des couches minces d'oxyde de titane obtenues. Rappelons seulement que la transmittance T étant définie comme le rapport de l'intensité transmise à l'intensité incidente. Les courbes $T(\lambda)$ ainsi obtenues sont appelées spectres de transmittance. Bien que l'allure générale des spectres soit identique, ceux-ci sont composés de deux régions :

Une région de forte transmittance située entre 400 et 800 nm, dans le domaine de la lumière visible avec une transmission moyenne qui peut atteindre 95%, on observe aussi la présence des ondulations qui sont des franges d'interférences dues aux réflexions multiples du rayonnement sur les 2 interfaces (faces) du film. Ces franges, caractérisées par les ondulations des courbes, sont dues à la réflexion multiple du rayonnement sur les deux faces du film. Ce résultat indique que les films préparés avec ces conditions sont homogènes et de surfaces lisses.

Une région de faible transmission (fortes absorptions) située entre 300 et 400 nm (Ultra-violet) qui est due à la transition électronique inter bande. La variation de la transmission dans cette région est exploitée pour la détermination du gap optique.

Le décalage dans le seuil d'absorption est aussi égal à la variation du gap ΔE_g , exprimée par la relation suivante [140]:

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

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 pourcentages du dopage Nickel renferment une concentration élevée d'électrons libres.

IV.4.1 Analyse par spectroscopie de transmission UV-Visible

Les mesures de transmission en fonction de la longueur d'onde (λ) ont été effectuées au sein de Laboratoire de recherche de Génie Physique, Université Ibn Khaldoun - Tiaret. L'appareil qu'on a utilisé dans ce travail est un spectromètre UV-Visible de marque

(SHIMADZU 1650 PC) à doubles faisceaux. Les échantillons ont été soumis à un rayonnement de longueur d'onde comprise entre 300 et 900 nm.

IV.4.1.1 Effet du dopage

Les spectres de transmission dans UV-Visible en fonction de la longueur d'onde de cinq échantillons à différent taux de dopage (0%, 3%, 5%, 8%, et 10%).

Selon la littérature [141-143]. Les résultats d'UV-Visible montrent un décalage des spectres vers le domaine visible. Ce décalage est la conséquence de l'introduction du Ni comme dopant. La particule de Nickel absorbe la lumière UV et interdit la pénétration dans le TiO₂ ou le niveau d'énergie du Ni²⁺ / Ni⁺ est au-dessous du bord de la bande de conduction du TiO₂.

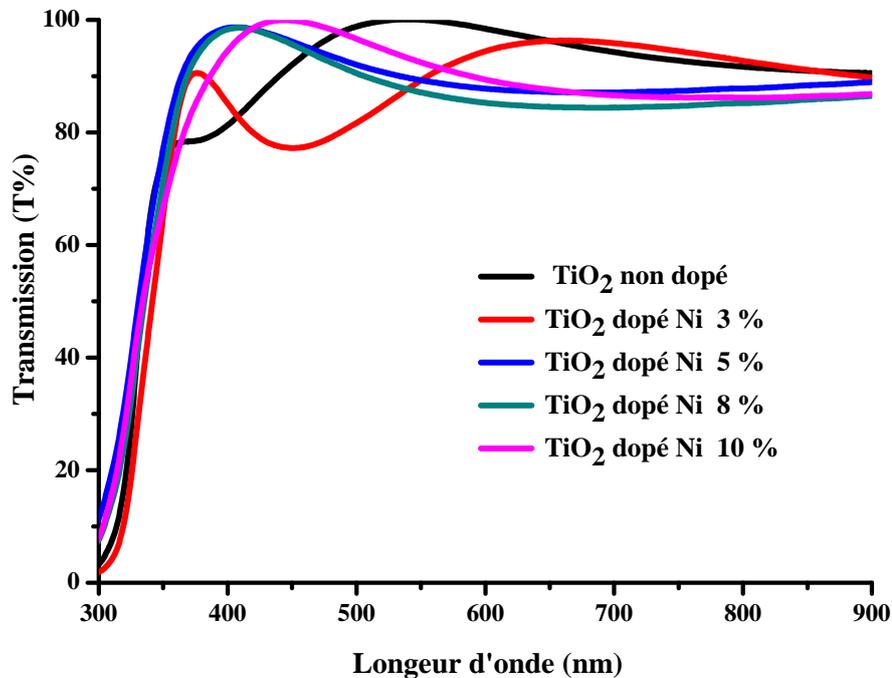


Figure IV 2: Spectres de transmission des films de TiO₂ pour différents taux de dopage en Ni.

Le taux de transmission dans le visible varie de 72% pour un taux de dopage 3% à 88% pour un film de TiO₂ dopé à 10%. Tous les spectres indiquent une bonne transmittance (transparence) dans le domaine du visible.

IV.4.1.2 Détermination du gap optique des films de TiO₂

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.

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 (α) en fonction de l'énergie du photon ($h\nu$), dans le cas d'une transition directe, s'exprime de la manière suivante [140] :

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

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

L'intensité optique $(OD)^2$ est définie comme étant le $\log(100/T)$ ou T est le taux de transmission et elle est proportionnelle au coefficient d'absorption.

Si on porte alors sur un graphe $(OD)^2$ en fonction de $(h\nu)$ on obtient une droite dont l'intersection avec l'axe des abscisses permet de déterminer la largeur de la bande interdite ou le gap optique du semi-conducteur.

Les valeurs du gap optique sont déterminées pour chaque échantillon en traçant $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ (figure IV.9) et en extrapolant jusqu'à $(\alpha h\nu)^2 = 0$ [143 -144].

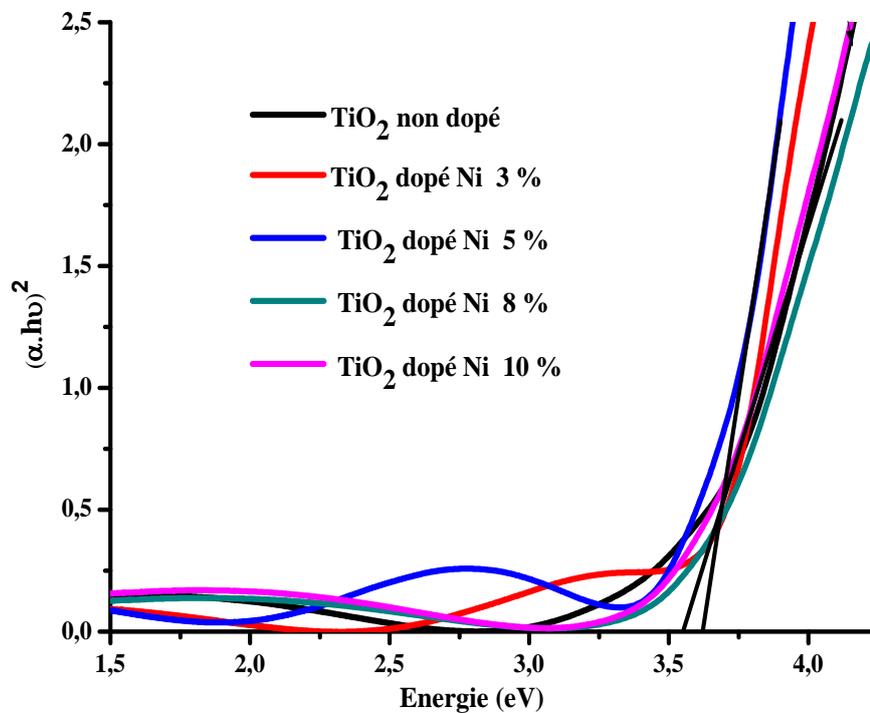


Figure IV 3 : Evolution de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ des films de TiO_2 pour différents dopages en Ni.

La figure IV.10 représente la variation du gap optique E_g en fonction du taux de dopage en nickel. 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 de 3.66 eV pour le non dopé jusqu'à 3.59 eV pour l'échantillons 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.

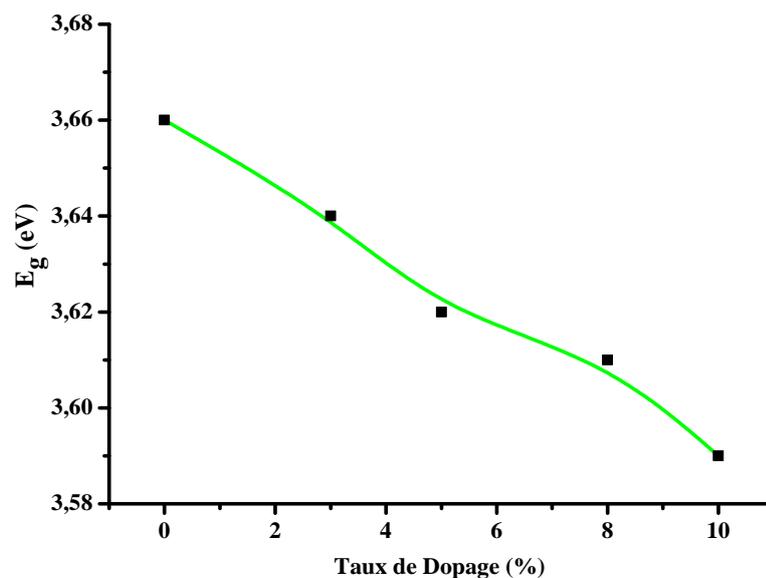


Figure IV.4 : Variation de l'énergie de gap en fonction du taux de dopage.

Le tableau IV.2 représente les valeurs du gap optique du TiO_2 pour différents dopages en Nickel.

Echantillons	Gap (eV)
TiO_2 non dopé	3,66
TiO_2 : Ni 3%	3,64
TiO_2 : Ni 5%	3 ,62
TiO_2 : Ni 8%	3,61
TiO_2 : Ni 10%	3,59

Tableau IV.3: Valeurs du gap optique du TiO_2 pour différents dopages en Ni.

La figure IV.10 et le tableau IV.2 représentent la variation du gap optique de films minces TiO₂ en fonction du taux de dopage en nickel.

Le gap optique des films diminue avec l'augmentation de dopage de 3.66 e.V pour le TiO₂ pur jusqu'à 3.59 e.V pour TiO₂ dopé à 10%.

La diminution des valeurs des gaps optiques des couches minces TiO₂ dopées nickel est une conséquence de l'effet du nickel 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 TiO₂ [145 - 146].

IV.4.1.3 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 [143 - 147].

$$n_f \sqrt{N + \sqrt{N^2 - n_s^2}} \quad (IV.4)$$

avec :

$$N = 2n_s \frac{T_M - T_m}{T_M T_m} + \frac{n_s^2 + 1}{2} \quad (IV.5)$$

n_s : est l'indice de réfraction du substrat.

T_M : est la transmission maximale, T_m : est le minimum adjacent.

▪ 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 [148]:

$$P = \left(1 - \frac{n^2 - 1}{n_d^2 - 1}\right) \times 100(\%) \quad (IV.6)$$

Où : n_d : est l'indice de réfraction sans pores ($n_d = 2.52$) [149].

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

Le tableau IV.3 représente les valeurs du l'indice de réfraction et de la porosité.

Taux de dopage	Indice de réfraction	Porosité
	n_c	P(%)
TiO₂ non dopé	2.238	25 ,07
TiO₂ : 3% Ni	2.243	24.65
TiO₂ : 5% Ni	2.247	24,32
TiO₂ : 8% Ni	2.249	24,15
TiO₂ : 10% Ni	2.254	23,73

Tableau IV. 4 : Valeurs de l'indice de réfraction et de la porosité en fonction du taux de dopage en Nickel.

La figure IV.11 montre 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 Cobalt 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 liés à la cristallisation du matériau, l'élimination des pores et à la densification du film associé ainsi qu'à l'élimination des composé organique.

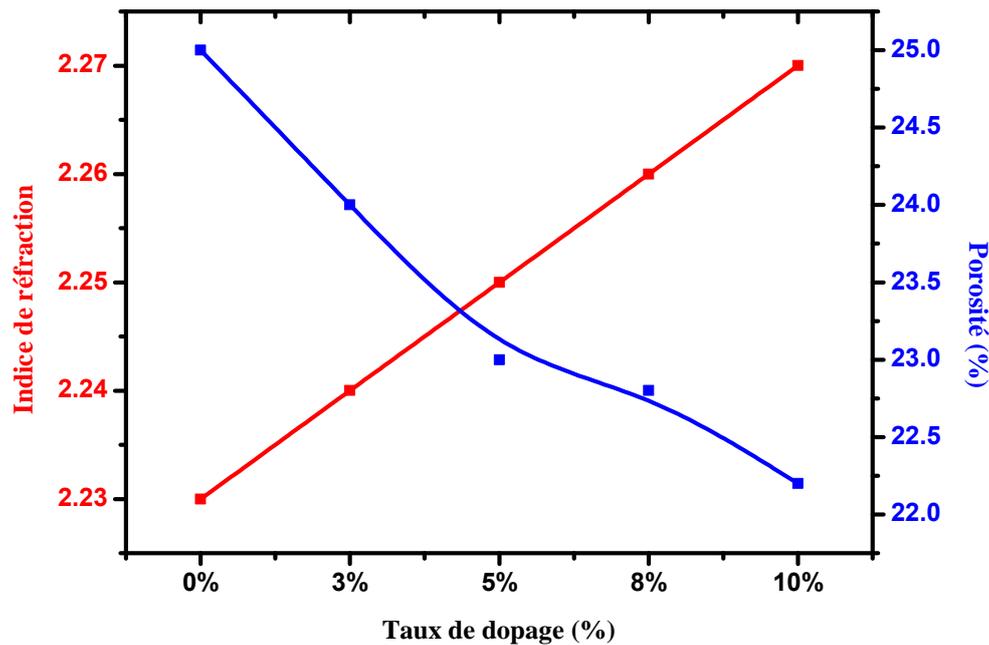


Figure IV 5: Variation de l'indice de réfraction et de la porosité des films de TiO₂ en fonction du taux de dopage en Ni

IV.4.2 Analyse par spectroscopie infrarouge FTIR

La plupart des fréquences de vibration des liaisons chimiques se trouvent dans le domaine Infra Rouge (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 σ variant de 400 cm^{-1} à 4000 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 (IV.12) représente les spectres de transmission infrarouge des échantillons d'oxyde de titane non dopé et dopé 3%, 5%, 8% et 10% en Nickel déposés par la technique trempage-tirage (dip-coating) sur des substrats en silicium et recuit à 500°C

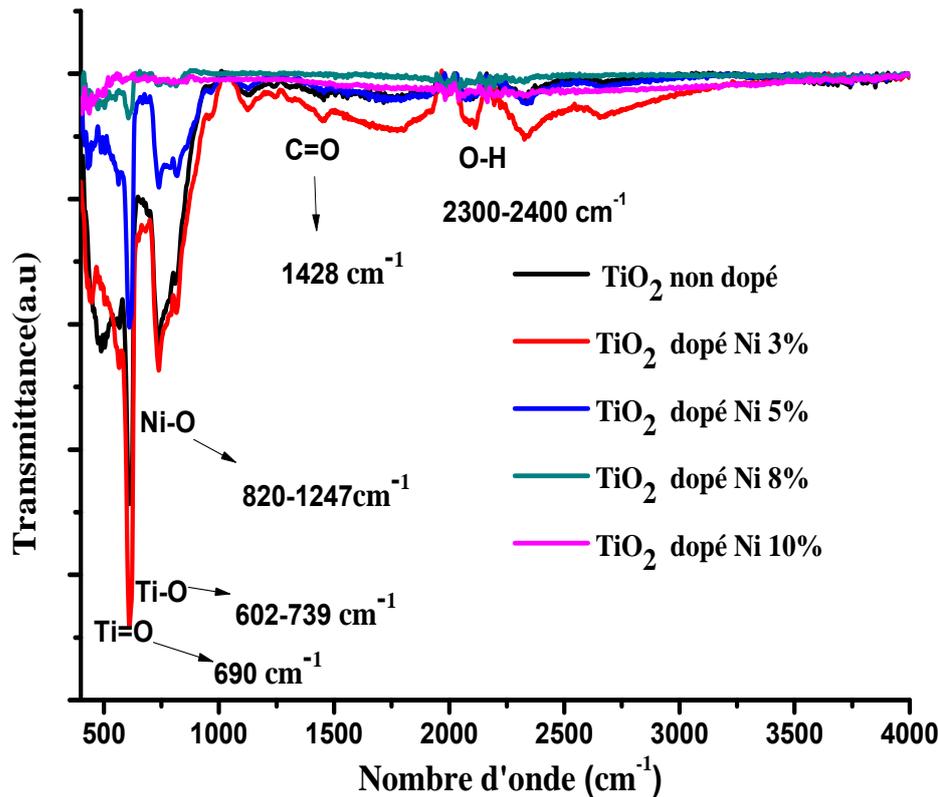


Figure IV 6: Spectres de transmission infrarouge de TiO_2 non dopé et dopé 3%, 5%, 8% et 10% au Nickel.

- Les pics à 602 cm^{-1} et 739 cm^{-1} sont attribués au mode de vibration stretching des liaisons Ti-O [150].
- Le pic d'absorption à 690 cm^{-1} est attribué au mode de vibration stretching des liaisons Ti-O ou Ti=O [151].
- La bande de déformation de la liaison C=O peut être observée à 1428 cm^{-1} .
- Les bandes 820 cm^{-1} et 1247 cm^{-1} correspondent sans doute aux pics d'absorption des groupes métal-hydroxyle Ti-O ou Ni-O.
- La contribution des liaisons O-H est autour de 2300 cm^{-1} et de 2400 cm^{-1} , cela suggère que l'origine de ces liaisons est due au solvant impliqué dans le protocole d'élaboration.
- La bande autour de 2670 cm^{-1} est attribuée à des liaisons O-H.
- La bande spectrale située entre 400 et 800 cm^{-1} est attribuée aux vibrations d'élongation $\nu_{(\text{Ti-O})}$, qui caractérise la formation du pont $-\text{Ti-O-Ti}-$ [131].
- Larbot et al. [152] et Chhor et al. [153] ont observé les mêmes bandes signer à $\nu_{\text{Ti-O}} = 653-550 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu_{\text{Ti-O-Ti}} = 495-436 \text{ cm}^{-1}$, ces bandes sont observées aussi dans notre travail : nous constatons que l'intensité des pics augmente, ceci implique que le

nombre des liaisons Ti-O-Ti augmente aussi. Donc nous pouvons conclure que la cristallisation de l'oxyde de titane se fait progressivement de 300°C jusqu'à 500°C.

IV.5 Propriétés électriques

IV.5.1 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 (IV.13) est la représentation de Nyquist des couches minces d'oxyde de Titanium non dopé et dopé en Nickel dont la fréquence varie de 75 KHz à 30 MHz sous une température ambiante de 20°C.

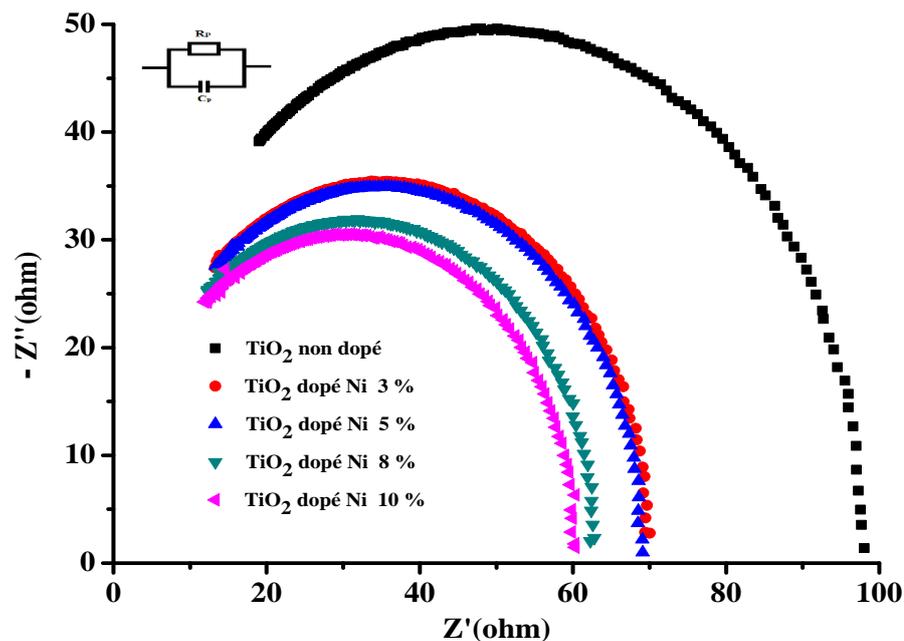


Figure IV 7: Spectres d'impédance complexe des couches minces d'oxyde de titane dopée 0%, 3%, 5%, 8% et 10% en Ni.

L'interprétation de ces résultats se fait aux mécanismes de conduction dans les films d'oxyde de titane non dopé et dopé 3%, 5%, 8%, et 10% en Nickel.

Deux mécanismes de conduction sont présent en même temps, la conduction à travers les grains et la conduction à travers les joints de grains [154].

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

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

Où: f_c : fréquence de coupure (Hz), R_p : résistance parallèle (Ω).

Taux de dopage	f_c (KHz)	R_p (Ω)	C_p (nF)
TiO₂ non dopé	490	98	3.31
TiO₂ : 3% Ni	495	70	4.59
TiO₂ : 5% Ni	500	69	4.61
TiO₂ : 8% Ni	505	63	5.21
TiO₂ : 10% Ni	500	60	5.30

Tableau IV.5: Variation de la résistance et la capacité des couches minces TiO₂ en fonction de taux de dopage en Nickel

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

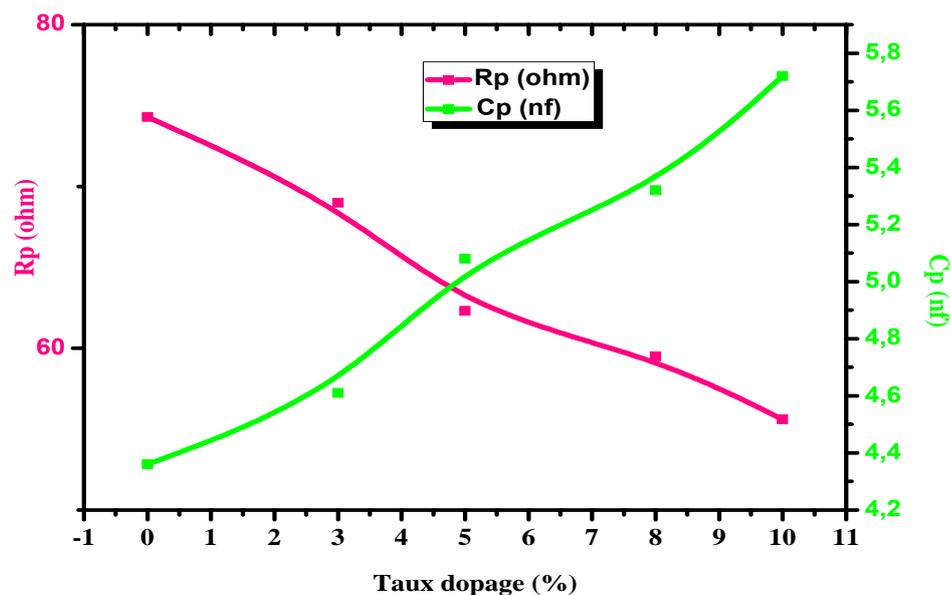


Figure IV 8: Variation de la résistance et la capacité des couches minces d'oxyde de titane en fonction du taux de dopage.

A partir du tableau (IV.4) et de la figure (IV.14), on remarque que la résistance R_p diminue tout en augmentant le taux de dopage en Ni et atteint une valeur de 60Ω pour un taux de dopage de 10% par contre la capacité augmente de 3.31 nF à 5.30 nF pour le même dopage 10% en Ni. 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 Ni^{3+} ou Ni^+ à la surface des grains.

IV.6 TiO₂ : Mn

La figure (IV.15) montre les diffractogrammes des poudres de TiO₂ non dopé et dopé 3% ; 5%, 8% et 10% en Mn recuit à 600°C pendant 1 heure, Ils confirment toutes les caractéristiques structurales de TiO₂.

L'apparition d'une raie caractéristique des couches minces d'oxyde de titane non dopé et dopés en manganèse à $2\theta = 25.34^\circ$. C'est le pic intense qui correspond au plan (101) qui est attribué à la présence de la phase anatase de l'oxyde de titane [132][135].

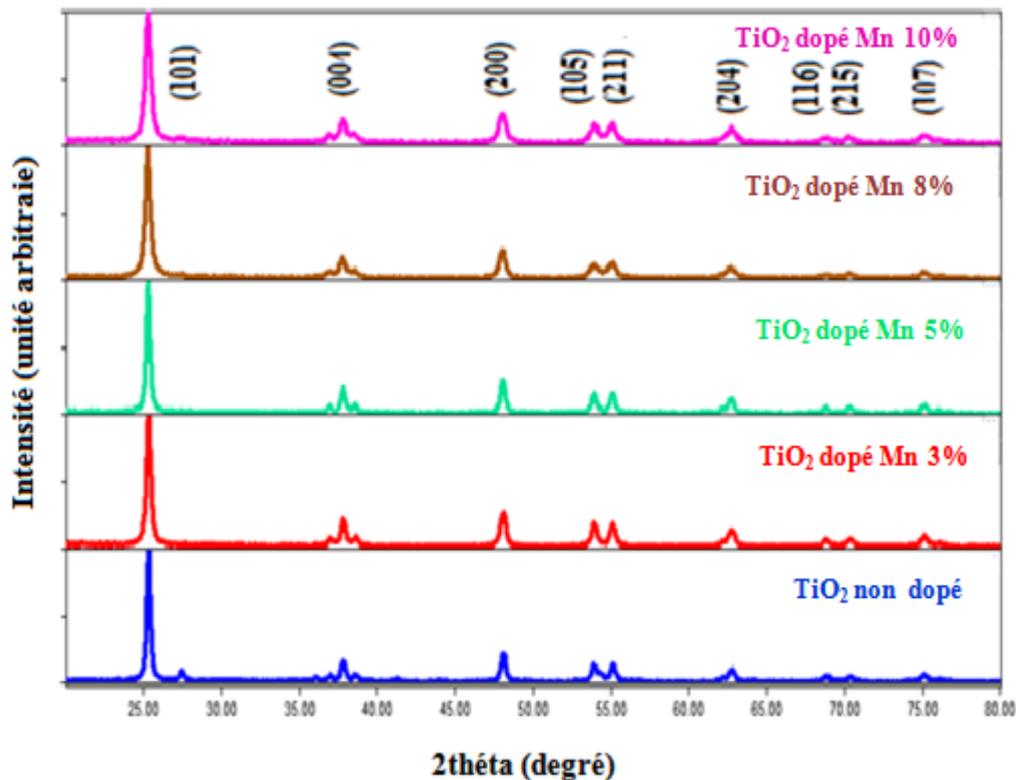


Figure IV.9: Spectres de diffractogrammes des poudres de TiO₂ non dopée et dopées en Manganèse.

La phase anatase représentée sur la diffractogrammes montre les angles de diffraction caractéristiques à 37.8°, 48°, 53.9°, 55.1°, 62.66°, 68.87°, 70.34° et 75.12° correspondants aux plans (004), (200), (105), (211), (204), (116), (215) et (107) de la phase anatase de l'oxyde de titane [155].

Ces pics observés confirment l'obtention de la phase anatase de structure quadratique. Le recuit à 600°C montre un début de transformation de la phase anatase vers la phase rutile à travers les diffractogrammes de DRX.

Les raies intenses et larges témoignent respectivement de la bonne qualité cristalline et de la taille nanométrique des cristallites.

On remarque l'augmentation des paramètres de maille c monotone avec l'augmentation du taux de dopage en manganèse, le paramètre c s'étend de 9.5370 \AA pour le TiO_2 non dopé à 9.6140 \AA pour TiO_2 dopé 10% Mn. Ceci peut être dû au fait que les rayons ioniques d'ions du manganèse Mn^{+2} (0.80 \AA) est plus grand que celui du Ti^{+4} ions (0.68 \AA), ce qui suggèrent que les ions de manganèse soient incorporés au treillis de l'anatase TiO_2 [155].

Le tableau IV.5 récapitule les diamètres moyens, les paramètres de maille et les tailles des grains moyens pour différents dopages en Manganèse.

Echantillons	(hkl)	2θ	d (Å)	Paramètres de maille (Å)		Taille des grains D(nm)
				a	c	
TiO₂ non dopé	(101)	25.19	3.5214	3.7892	9.5370	25.20
TiO₂:Mn 3%	(101)	25.34	3.5172	3.7850	9.5196	27.76
TiO₂: Mn 5%	(101)	25.18	3.5299	3.7971	9.5790	31.67
TiO₂: Mn8%	(101)	25.37	3.5214	3.7892	9.5370	23.79
TiO₂: Mn 10%	(101)	25.10	3.5372	3.8040	9.6140	22.35

Tableau IV.6: Propriétés structurales de TiO_2 dopées Mn.

IV.7 Caractérisation micrographique

IV.7.1 Caractérisation micrographique par Microanalyse par EDX

La présence du silicium, du calcium et du magnésium est attribuée au substrat tandis que le signal d'oxygène provient à la fois de TiO_2 et SiO_2 en tant que substrat de silicium [156-157]. Sur les figures (IV.16) et (IV.17), les pics des éléments Ti, Si, Mn, O, Mg et Ca sont identifiés. Le pic du manganèse est d'intensité très faible à cause du faible taux de dopage alors que le pic du titane est fortement réduit dans le cas de l'échantillon dopé à 10%.

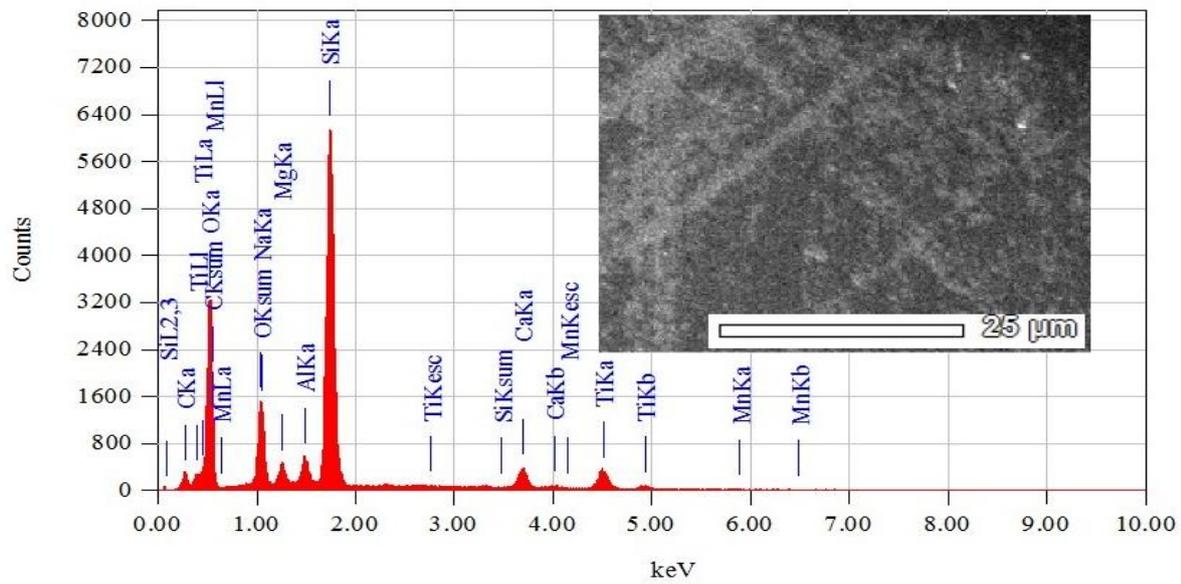


Figure IV.106: Spectre EDX d'une couche mince TiO_2 dopé Mn 5%.

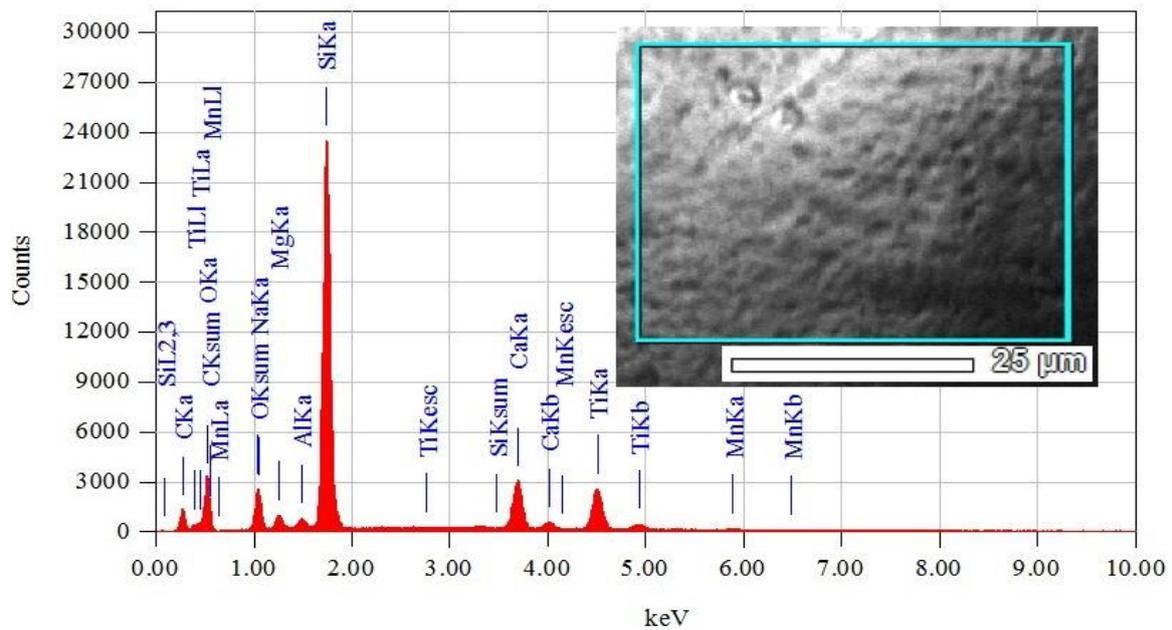


Figure IV.117: Spectre EDX d'une couche mince TiO_2 dopé Mn 10%.

IV.7.2 Caractérisation micrographique par Microanalyse par MEB

Les images MEB prises pour quelques films minces (IV.16, IV.17) révèlent un aspect morphologique identique pour l'ensemble des échantillons. La surface des couches minces de TiO_2 déposées dopées manganèse par la technique dip-coating se compose de grains de tailles et formes hétérogènes, recouvrant ainsi toute la surface effective exposée à l'électrolyte.

IV.8 Propriétés thermiques

Afin de suivre l'évolution structurale en fonction de la température de recuit des couches minces de TiO_2 non dopée et dopées au Manganèse. Nous avons procédé à une analyse calorimétrique des nos échantillons (non dopé, dopés à 3%, 5%, 8% et 10% en manganèse). Ils sont chauffés avec une vitesse de chauffage de $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, dans un domaine de température compris entre l'ambiante et 500°C .

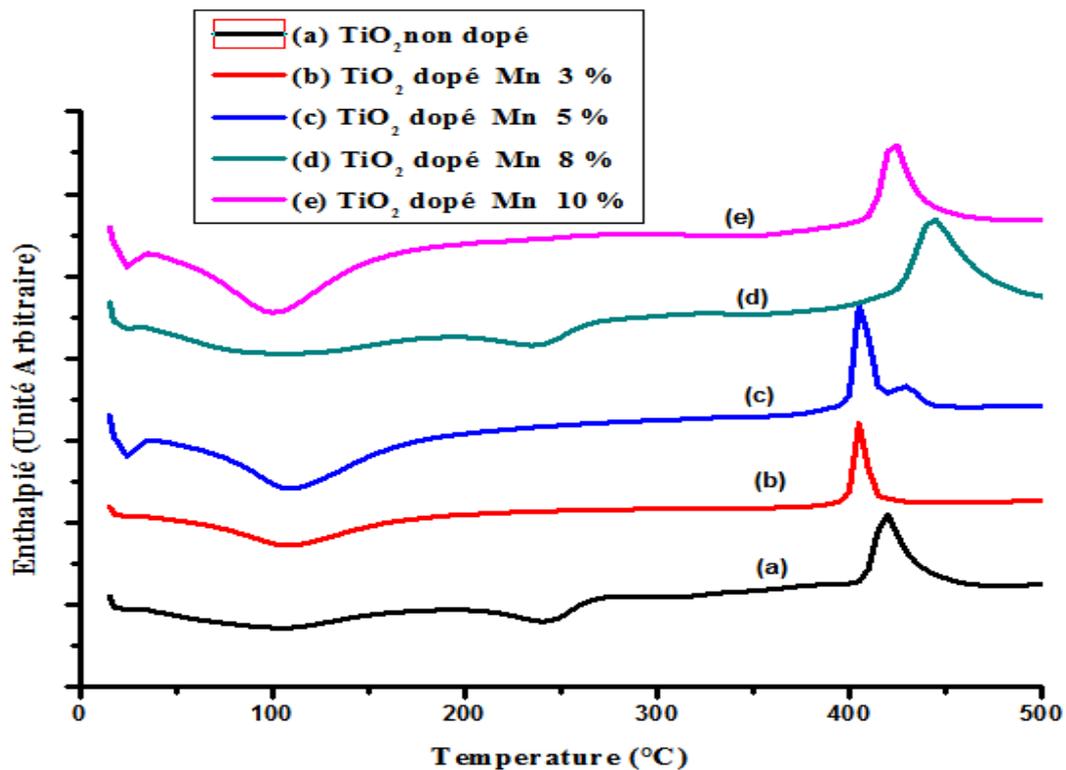


Figure IV 18: Thermogrammes DSC des poudres pour différents dopages en Mn.

Les courbes de la figure IV.18 montrent deux singularités:

Un pic endothermique qui varie de 94°C à 110°C du film non dopé et dopé en manganèse, qui correspond à l'évaporation de l'eau et des composés organiques.

Les pics exothermiques s'étalent entre 406°C et 443°C , ils sont attribués à la cristallisation de l'oxyde de titane.

Nous constatons qu'un recuit à une température supérieure ou égale à 350°C fait disparaître tous les composés organiques résiduels et permet de cristalliser complètement la poudre.

IV.9 Propriétés optiques

IV.9 .1 . Spectroscopie UV-Visible

La Figure IV.3, montre les spectres de transmission typiques enregistrés pour des films minces de TiO_2 à différents taux de dopage (non dopé, dopé 3%, 5%, 8% et 10% en Mn). On peut dire que toutes les courbes indiquent une excellente transmittance (transparence) dans le domaine du visible.

Dans le domaine de la lumière visible, la gamme entre 350 et 800 nm présente une forte transmittance avec une moyenne qui peut atteindre 95%, on observe aussi la présence des ondulations qui sont des franges d'interférences dues aux réflexions multiples du rayonnement sur les 2 interfaces (faces) du film. Ces franges, caractérisées par les ondulations des courbes, sont dues à la réflexion multiple du rayonnement sur les deux faces du film. Ce résultat indique que les films préparés avec ces conditions sont homogènes et de surfaces lisses. Sur cette figure, nous pouvons aussi remarquer que les films minces déposés sont totalement transparents dans le visible et commencent à absorber dans la gamme située entre 300 et 350 nm, c'est-à-dire dans le proche ultraviolet.

Avec l'augmentation du dopage de manganèse, il y a un déplacement du seuil d'absorption vers le côté des grandes longueurs indiquant la diminution du gap des films TiO_2 comme on peut le constater sur la figure (IV.19).

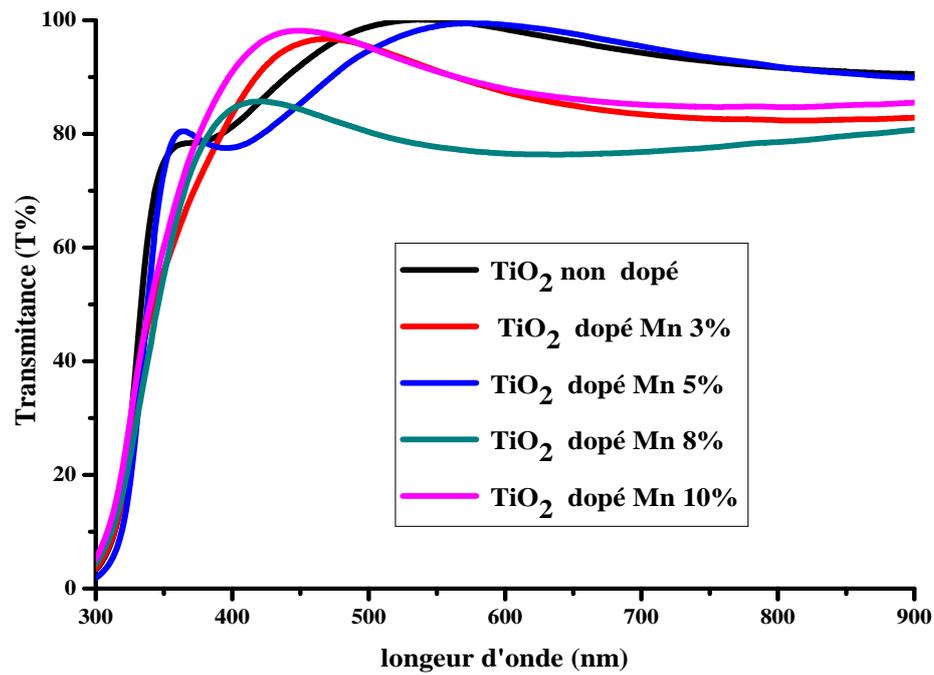


Figure IV. 12 : Spectres de transmissions des couches minces TiO_2 pour différents dopages en Mn.

A partir de ces spectres de transmission et en se basant sur la relation de tauc, les valeurs du gap sont déterminées pour chaque dépôt en traçant $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ (figure IV.20) et en extrapolant jusqu'à $(\alpha h\nu)^2 = 0$ [140][145].

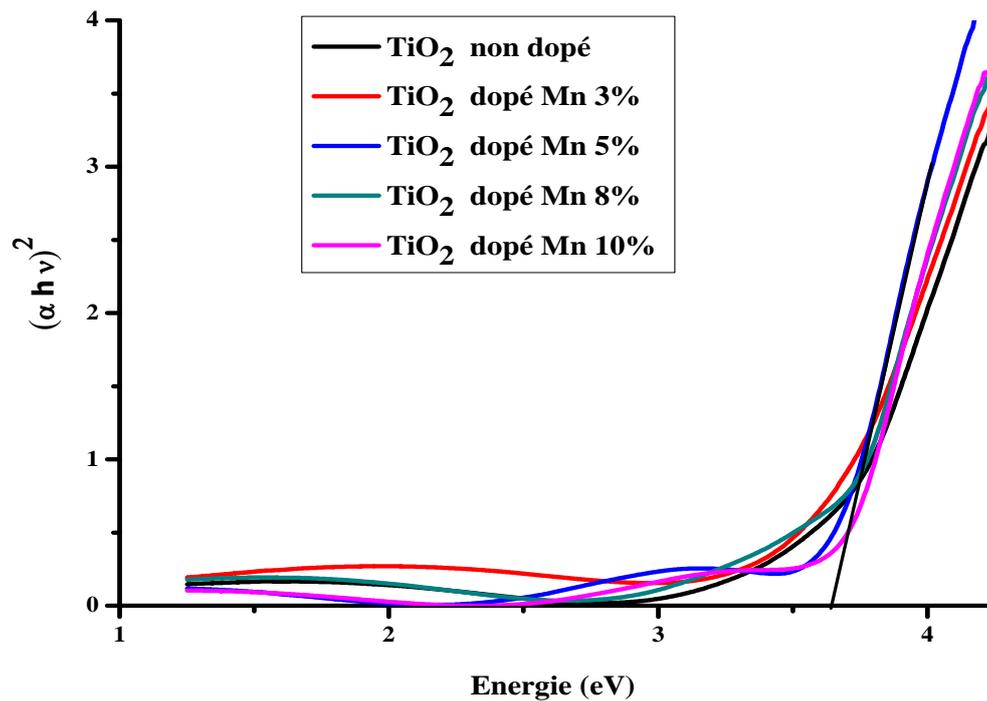


Figure IV.13 : Evolution de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ des couches de TiO_2 non dopés et dopés en Mn.

Echantillons	Gap (eV)
TiO_2 non dopé	3.66
TiO_2 : Mn 3%	3.58
TiO_2 : Mn 5%	3.57
TiO_2 : Mn 8%	3.54
TiO_2 : Mn 10%	3.52

Tableau IV.6 : Les valeurs du gap optique des films minces TiO_2 en fonction du taux de dopage.

La figure IV.21 et le tableau IV.6 représentent la variation du gap optique de films minces TiO_2 en fonction du taux de dopage. Le gap optique des films diminue avec l'augmentation de dopage de 3.66 e.V pour le TiO_2 pur jusqu'à 3.52 e.V pour TiO_2 dopé à 10%. La diminution des valeurs des gaps optiques des couches minces TiO_2 dopées au Mn est une conséquence de l'effet du manganèse 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 TiO₂[145-146].

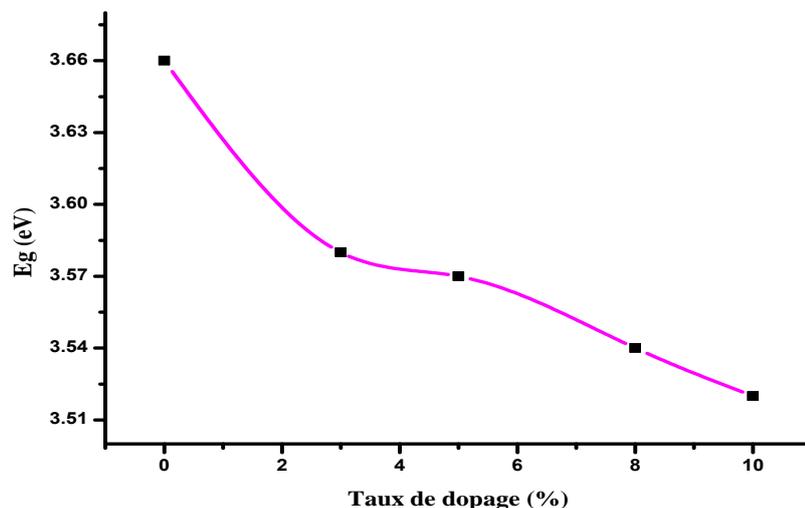


Figure IV 14: Variation du gap optique des films minces TiO₂ en fonction du taux de dopages.

Le tableau (IV.7) ci-dessus représente les valeurs de l'indice de réfraction et de la Porosité du TiO₂ pour différents dopages en Mn

Taux de dopage	Indice de réfraction n_c	Porosité P(%)
TiO ₂ non dopé	2.238	25.07
TiO ₂ : 3% Mn	2.256	23.4
TiO ₂ : 5% Mn	2.26	23.3
TiO ₂ : 8% Mn	2.265	22.8
TiO ₂ : 10% Mn	2.27	22.4

Tableau IV.7: Variation l'indice de réfraction (n) et la porosité (P) des films minces TiO₂.

La figure (IV.22) montre les résultats obtenus pour l'indice de réfraction (n) et la porosité (P). On constate que l'indice de réfraction des couches minces d'oxyde de titane augmente en fonction de l'augmentation du taux de dopage en manganèse 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.

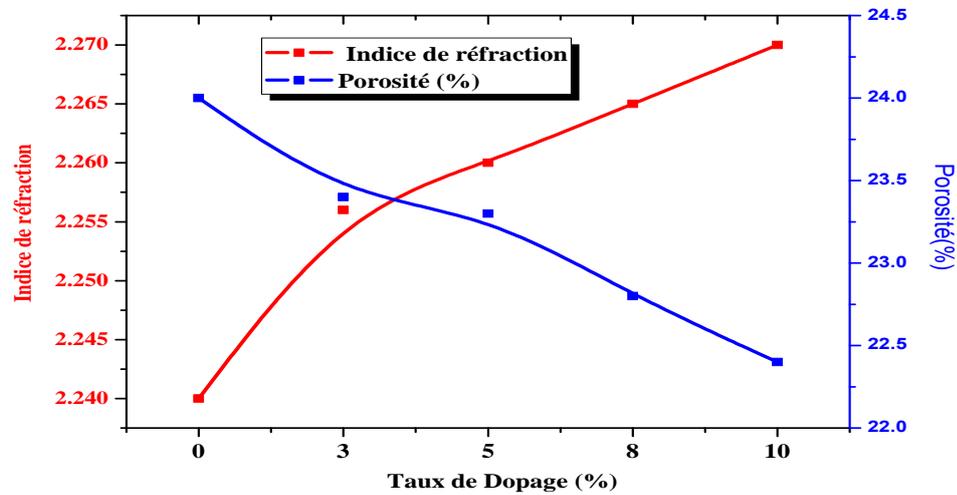


Figure IV 15: Variation de l'indice de réfraction et de la porosité en fonction de taux de dopages en Manganèse.

IV.9.2. Spectroscopie Infrarouge

La figure IV.23 représente les spectres de transmission infrarouge des échantillons d'oxyde de titane non dopé et dopé 3%, 5%, 8% et 10% en manganèse déposés par la technique trempage - tirage (ip-coating) sur des substrats en silicium et recuites à 500°C.

Pour Mn -TiO₂ les bandes de vibration à 663 et 668 cm⁻¹ sont affectées à des modes d'étirement Ti -O -Ti . les pics situés dans la région 593 et 568 cm⁻¹ indiquant la Ti -O - O obligatoire et le large bande à 528 cm⁻¹ illustre le métal-oxygène Bande (Ti -O) en TiO₂ .

La bande de déformation de la liaison C = O peut être observée à 1150 cm⁻¹.

Les bandes 850 cm⁻¹ et 1150 cm⁻¹ correspondent sans doute aux pics d'absorption des groupes métal - hydroxyl Ti - O ou Mn - O. La bande à 1400 cm⁻¹ peut être attribuée à l'eau (H₂O) absorbée après dépôt.

On constate la contribution des liaisons O - H autour de 2100 cm⁻¹ et de 2400 cm⁻¹, cela suggère que l'origine de ces liaisons est du au solvant impliqué dans le protocole d'élaboration. La bande autour de 2700 cm⁻¹ est attribuée à des liaisons O-H.

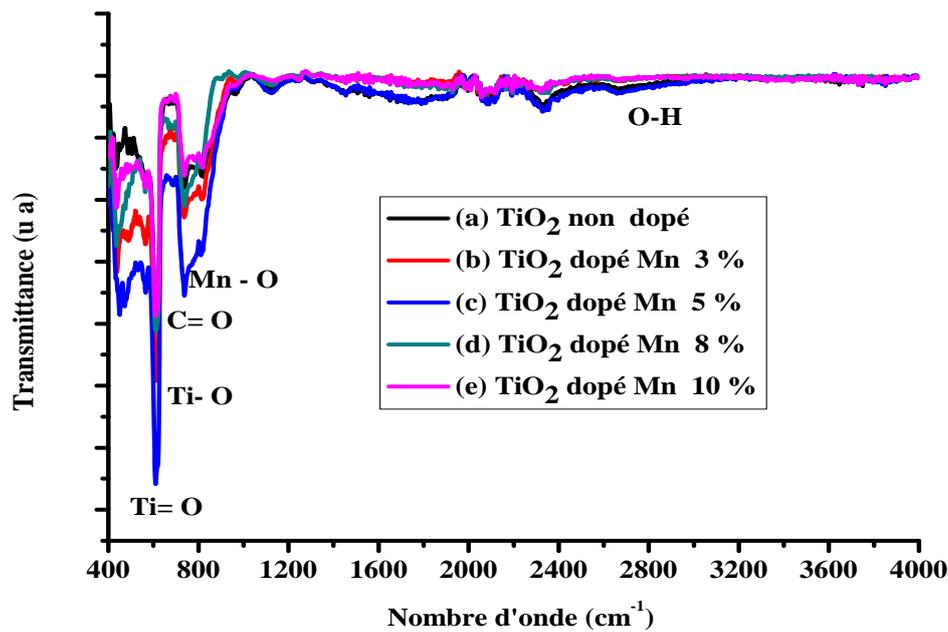


Figure IV 16: Spectres infrarouges des échantillons non dopés, dopés 3%, 5%, 8% et 10% en Mn déposés sur des substrats en silicium.

IV.10. Propriétés électriques

IV.10.1 Spectroscopie d'impédance complexe

La figure IV.24 est la représentation de Nyquist des couches minces d'oxyde de titane TiO_2 non dopé et dopés en manganèse dont la fréquence varie de 75 kHz à 30 MHz sous une température ambiante de 20°C.

Les différents processus se déroulant à l'interface électrode/électrolyte peuvent être modélisés par la construction d'un circuit électrique équivalent. La logique physique du système indique que les processus simultanés sont branchés en parallèle.

L'interprétation de ces résultats se réfère au mécanisme de conduction dans les films d'oxyde de titane non dopé et dopé au manganèse.

Deux mécanismes de conduction sont présent simultanément, la conduction à travers les grains et la conduction à travers les joints de grains [158].

L'effet des joints de grains dans les échantillons devient plus dominant face à la contribution des grains [159].

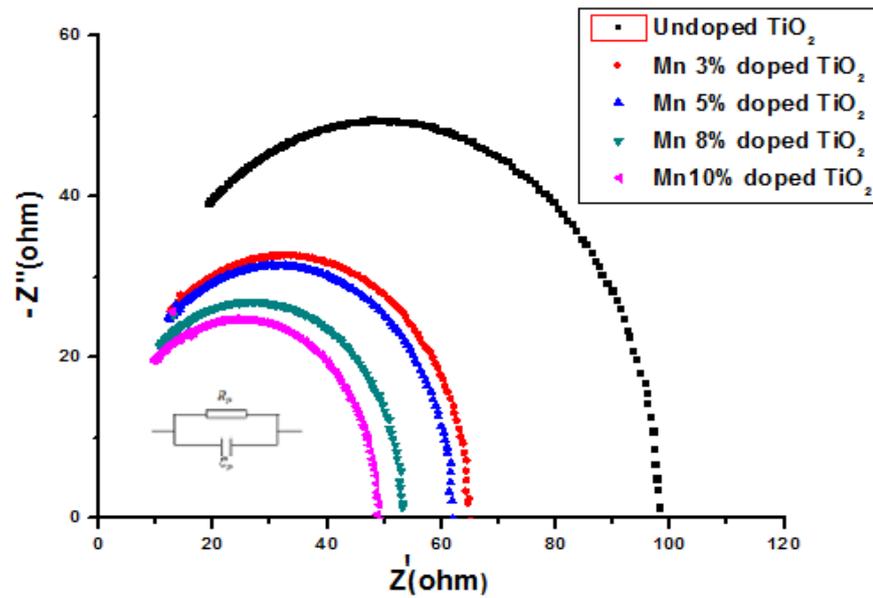


Figure IV 17: Spectres d'impédance complexe des couches minces TiO_2 en fonction de taux de dopages en Mn .

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

Le tableau IV.8 représente les valeurs de f_c , R_p et C_p en fonction du taux de dopage en manganèse.

Taux de dopage	f_c (KHz)	R_p (Ω)	C_p (nF)
TiO₂ non dopé	490	98	3.31
TiO₂ : 3% Mn	495	61	5.02
TiO₂ : 5% Mn	515	59.6	5.32
TiO₂ : 8% Mn	490	53.8	5.83
TiO₂ : 10% Mn	485	49.2	6.39

Tableau IV.8: Valeurs de f_c , R_p et C_p en fonction du taux de dopage en Manganèse.

D'après ce tableau, on remarque que la résistance R_p diminue avec l'augmentation de la teneur du dopant et atteint une valeur de 49.2Ω pour un taux de dopage de 10% en Mn, alors que la capacité augmente jusqu'à une valeur de 6.39 nF pour le même dopage en manganèse.

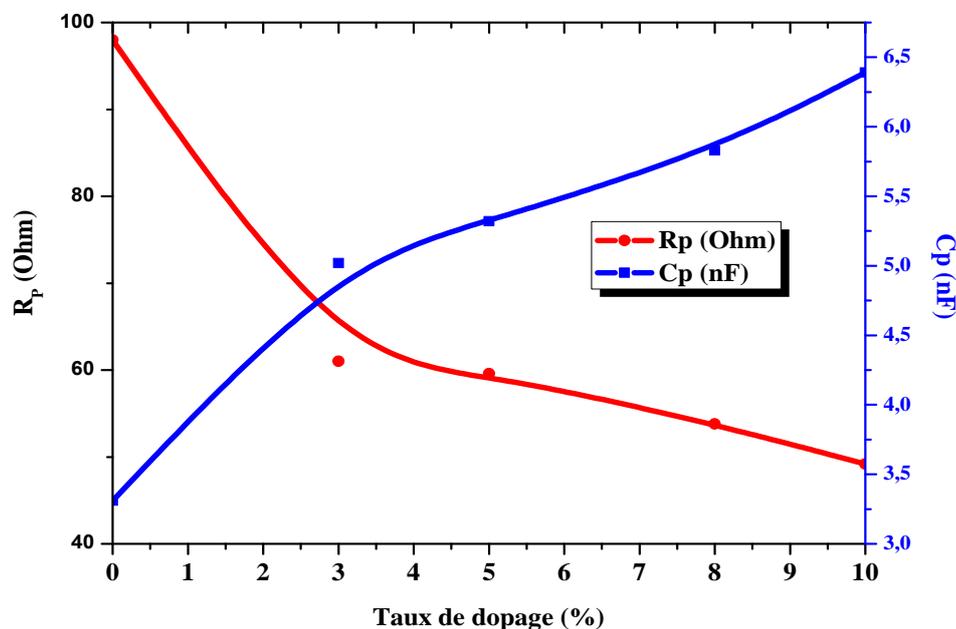


Figure IV 18: Variation de la résistance et de la capacité des couches minces d'oxyde de titane en fonction du taux de dopage en Mn.

La figure IV.25 représente la variation de la résistance et de la capacité en fonction du taux de dopage en manganèse. La variation de la capacité est reliée avec la formation des lacunes d'oxygène due à la substitution de Ti^{4+} par les ions Mn^{2+} ou Mn^{3+} à la surface des grains. Une concentration élevée des lacunes sur la surface des grains constitue un chemin continu pour les porteurs de charge à travers la couche d'oxyde de Titanium dopé Mn [160].

Conclusion

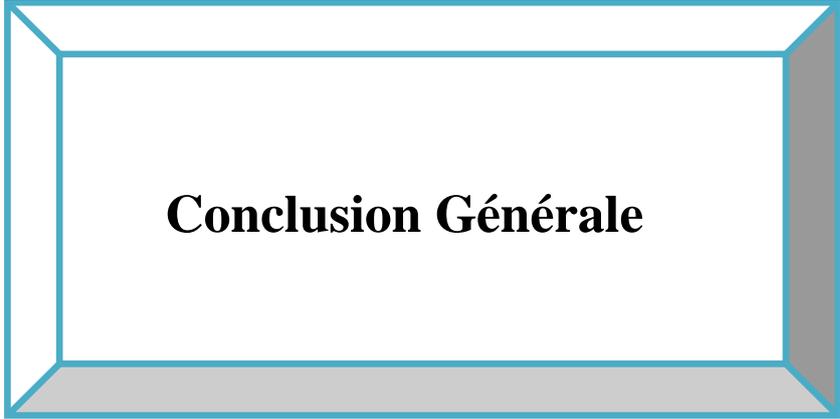
Dans ce chapitre on a discuté et interpréter les résultats trouvés expérimentalement sur le TiO_2 non dopé et dopés Manganèse et Nickel, tout en utilisant les différents types de caractérisations tels que : Optiques, structurales, thermiques et électriques sur nos couches.

Bibliographie du chapitre IV

- [132] N. Todorova, T. Giannakopoulou, K. Pomoni, J. Yu, T. Vaimakis, et C. Trapalis, « Photocatalytic NO_x oxidation over modified ZnO/TiO₂ thin films », *Catal. Today*, vol. 252, p. 41-46, sept. 2015.
- [133] K. Karthik, S. K. Pandian, K. S. Kumar, et N. V. Jaya, « Influence of dopant level on structural, optical and magnetic properties of Co-doped anatase TiO₂ nanoparticles », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 256, n° 14, p. 4757-4760, mai 2010.
- [134] B. D. Cullity, *Elements of x-ray diffraction*. Addison-Wesley Pub. Co., 1978.
- [135] S. E. Park, H. Joo, et J. W. Kang, « Effect of impurities in TiO₂ thin films on trichloroethylene conversion », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 83, n° 1, p. 39-53, juin 2004.
- [136] S.-F. Wang, Y.-F. Hsu, R.-L. Lee, et Y.-S. Lee, « Microstructural evolution and phase development of Nb and Y doped TiO₂ films prepared by RF magnetron sputtering », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 229, n° 1-4, p. 140-147, mai 2004.
- [137] K. S. Yao, T. C. Cheng, S. J. Li, L. Y. Yang, K. C. Tzeng, C. Y. Chang, et Y. Ko, « Comparison of photocatalytic activities of various dye-modified TiO₂ thin films under visible light », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 203, n° 5-7, p. 922-924, déc. 2008.
- [138] J. Criado et C. Real, « Mechanism of the inhibiting effect of phosphate on the anatase → rutile transformation induced by thermal and mechanical treatment of TiO₂ », *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases*, vol. 79, n° 12, p. 2765-2771, janv. 1983.
- [139] S. D. Marathe et V. S. Shrivastava, « Photocatalytic removal of hazardous Ponceau S dye using Nano structured Ni-doped TiO₂ thin film prepared by chemical method », *Appl. Nanosci.*, vol. 5, n° 2, p. 229-234, mai 2014.
- [140] 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, n° 1, p. 9-15, sept. 2003.
- [141] R. Mechiakh, F. Meriche, R. Kremer, R. Bensaha, B. Boudine, et A. Boudrioua, « TiO₂ thin films prepared by sol-gel method for waveguiding applications: Correlation between the structural and optical properties », *Opt. Mater.*, vol. 30, n° 4, p. 645-651, déc. 2007.

- [142] S. D. Sharma, D. Singh, K. K. Saini, C. Kant, V. Sharma, S. C. Jain, et C. P. Sharma, « Sol-gel-derived super-hydrophilic nickel doped TiO₂ film as active photo-catalyst », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 314, n° 1, p. 40-46, oct. 2006.
- [143] A. A. El-Amin, A. M. Badr, et F. Abdel-Wahaab, « Optical Properties and Determination of Thermal Transformation Parameters for Se_{0.65}Te_{0.35} High Reflectance Thin Films », *Turk. J. Phys.*, vol. 31, n° 6, p. 331-340, 2007.
- [144] 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 TiO₂ powders prepared by the sol-gel method », *Ceram. Int.*, vol. 40, n° 6, p. 8659-8666, juill. 2014.
- [145] J. Tian, H. Gao, H. Deng, L. Sun, H. Kong, P. Yang, et J. Chu, « Structural, magnetic and optical properties of Ni-doped TiO₂ thin films deposited on silicon(1 0 0) substrates by sol-gel process », *J. Alloys Compd.*, vol. 581, p. 318-323, déc. 2013.
- [146] 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, n° 1, p. 1-14, juill. 1985.
- [147] W. D. Kingery, H. K. Bowen, D. R. Uhlmann, et R. Frieser, « Introduction to ceramics », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 124, n° 3, p. 152C-152C, 1977.
- [148] F. Boccuzzi, A. Chiorino, M. Manzoli, P. Lu, T. Akita, S. Ichikawa, et M. Haruta, « Au/TiO₂ Nanosized Samples: A Catalytic, TEM, and FTIR Study of the Effect of Calcination Temperature on the CO Oxidation », *J. Catal.*, vol. 202, n° 2, p. 256-267, sept. 2001.
- [149] N. T. McDevitt et W. L. Baun, « Infrared absorption study of metal oxides in the low frequency region (700-240 cm⁻¹) », *Spectrochim. Acta*, vol. 20, n° 5, p. 799-808, mai 1964.
- [150] T. López, E. Ortiz, R. Gómez, et M. Picquart, « Amorphous sol-gel titania modified with heteropolyacids », *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 37, n° 3, p. 189-193, févr. 2006.
- [151] K. Chhor, J. F. Bocquet, et C. Pommier, « Syntheses of submicron TiO₂ powders in vapor, liquid and supercritical phases, a comparative study », *Mater. Chem. Phys.*, vol. 32, n° 3, p. 249-254, oct. 1992.
- [152] B. Benrabah, A. Bouaza, A. Kadari, et M. A. Maaref, « Impedance studies of Sb doped SnO₂ thin film prepared by sol gel process », *Superlattices Microstruct.*, vol. 50, n° 6, p. 591-600, déc. 2011.

- [153] S. K. S. Patel, N. S. Gajbhiye, et S. K. Date, « Ferromagnetism of Mn-doped TiO₂ nanorods synthesized by hydrothermal method », *J. Alloys Compd.*, vol. 509, Supplement 1, p. S427-S430, juin 2011.
- [154] 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 TiO₂ thin films », *Mater. Res. Bull.*, vol. 60, p. 222-231, déc. 2014.
- [155] B. Yu, K. M. Leung, Q. Guo, W. M. Lau, et J. Yang, « Synthesis of Ag-TiO₂ composite nano thin film for antimicrobial application », *Nanotechnology*, vol. 22, n° 11, p. 115603, 2011
- [156] L. Mai, C. Huang, D. Wang, Z. Zhang, et Y. Wang, « Effect of C doping on the structural and optical properties of sol-gel TiO₂ thin films », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 255, n° 22, p. 9285-9289, août 2009.
- [157] S. Mahanty, S. Roy, et S. Sen, « Effect of Sn doping on the structural and optical properties of sol-gel TiO₂ thin films », *J. Cryst. Growth*, vol. 261, n° 1, p. 77-81, janv. 2004.
- [158] A. M. Bakhshayesh et M. R. Mohammadi, « Development of nanostructured porous TiO₂ thick film with uniform spherical particles by a new polymeric gel process for dye-sensitized solar cell applications », *Electrochimica Acta*, vol. 89, p. 90-97, févr. 2013.
- [159] Y. Duan, N. Fu, Q. Zhang, Y. Fang, X. Zhou, et Y. Lin, « Influence of Sn source on the performance of dye-sensitized solar cells based on Sn-doped TiO₂ photoanodes: A strategy for choosing an appropriate doping source », *Electrochimica Acta*, vol. 107, p. 473-480, sept. 2013.
- [160] R. Muccillo, E. N. S. Muccillo, Y. V. França, C. Fredericci, M. O. Prado, et E. D. Zanotto, « Impedance spectroscopy of a soda-lime glass during sintering », *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 352, n° 1-2, p. 232-239, juill. 2003.



Conclusion Générale

Des couches minces de TiO_2 non dopé et dopés au nickel et au manganèse 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, morphologiques et électriques des échantillons monocouches non dopés et dopés 3%, 5%, 8% et 10% en nickel et en manganèse ont été analysés par Diffraction des rayons X (DRX), par Calorimétrie différentielle à balayage (DSC), par Spectroscopie (UV-Visible), par Spectroscopie infrarouge (FTIR), par Microscope électronique à balayage (MEB), par Microscope à force atomique (AFM) et par la Spectroscopie d'impédance complexe.

La structure des films est celle d'une phase anatase avec une orientation préférentielle suivant l'axe (101). L'analyse thermique différentielle (DSC) pour TiO_2 dopé Nickel montre des réactions endothermiques entre 70°C et 130°C et un pic plus intense entre 200°C et 280°C , un pic exothermique qui s'étale de 370°C à 470°C pour les échantillons dopés et à 520°C pour l'échantillon non dopé. Et pour TiO_2 dopé Manganèse montre des pics endothermique qui varient de 94°C à 110°C du film non dopé et dopé en manganèse, Les pics exothermiques s'étalent entre 406°C et 443°C , ils sont attribués à la cristallisation de l'oxyde de titane.

Pour le microscope électronique à balayage, on a utilisé l'EDX pour l'identification des phases présentes dans une microstructure et la présence des dopants, ainsi que l'observation de la structure et la morphologie des couches.

Pour la spectroscopie UV-Visible, les films minces déposés sont totalement transparents dans le visible et commencent à absorber dans la gamme située entre 300 et 350 nm, c'est-à-dire dans le proche ultraviolet. La transmittance est de l'ordre de 78% dans le visible pour les films minces de TiO_2 dopé manganèse, et pour TiO_2 dopé nickel comprise entre 72% et 88%. Concernant le gap optique (E_g) pour les couches minces de dioxyde de titane dopé Nickel, il varie de 3.66 à 3.59 e.V, et pour les couches minces dopées en Manganèse, il varie de 3.66 e.V à 3.52 eV.

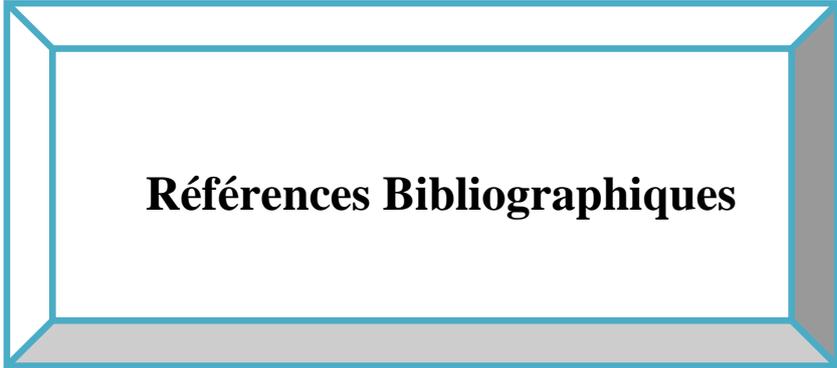
Les spectres de transmission infrarouge présentes les bandes $500 - 750 \text{ cm}^{-1}$ (liaisons Ti-O), le pic de 625 cm^{-1} qui correspond aux liaisons Ti - O ou Ti = O et la bande autour de 2700 cm^{-1} est attribuée à des liaisons O- H. La bande de déformation de la liaison C = O peut être observée à 1150 cm^{-1} Les bandes 820 cm^{-1} et 1247 cm^{-1} correspondent sans doute aux pics d'absorption des groupes métal-hydroxyle Ti-O ou Ni-O.

Les bandes 850 cm^{-1} et 1150 cm^{-1} correspondent sans doute aux pics d'absorption des groupes métal - hydroxyl Ti - O ou Mn-O.

La micrographie (AFM), illustre la morphologie du film de TiO_2 dopé à 5% , 10% Ni. Le paramètre de la rugosité révèle une diminution avec l'épaisseur. L'effet du dopage sur la rugosité des couches a été également mis en évidence ; Les grains ont des orientations aléatoires et la surface est très homogène.

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 TiO_2 pour chaque dopage est un circuit RC en parallèles.

Le modeste travail présenté dans cette thèse a été réalisé au Laboratoire de Génie Physique à l'Université Ibn Khaldoun -Tiaret. Ces travaux sont loin d'être terminés, des caractérisations de SEM, de XPS, de $I = f(V)$, de la Spectroscopie Raman et de la technique Moss Bauer sont envisagées dans un prochain travail dans le cadre de la recherche au sein du laboratoire.



Références Bibliographiques

- [1] N. Sakai, A. Fujishima, T. Watanabe, et K. Hashimoto, « Enhancement of the Photoinduced Hydrophilic Conversion Rate of TiO₂ Film Electrode Surfaces by Anodic Polarization », *J. Phys. Chem. B*, vol. 105, n° 15, p. 3023-3026, avr. 2001.
- [2] N. Sakai, A. Fujishima, T. Watanabe, et K. Hashimoto, « Quantitative Evaluation of the Photoinduced Hydrophilic Conversion Properties of TiO₂ Thin Film Surfaces by the Reciprocal of Contact Angle », *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, n° 4, p. 1028-1035, janv. 2003.
- [3] B. Tissot, « Quel avenir pour les combustibles fossiles ? Les avancées scientifiques et technologiques permettront-elles la poursuite d'un développement soutenable avec les énergies carbonées ? », *Comptes Rendus Académie Sci. - Ser. IIA - Earth Planet. Sci.*, vol. 333, n° 12, p. 787-796, déc. 2001.
- [4] D. Laplace et I. Youm, « Modélisation d'une cellule photovoltaïque II: Détermination des paramètres à partir de la caractéristique courant-tension à l'obscurité », *Sol. Cells*, vol. 14, n° 2, p. 179-186, mai 1985.
- [5] 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, n° 7, p. 575-578, 1960.
- [6] Y. Shimizu, T. Hyodo, et M. Egashira, « Mesoporous semiconducting oxides for gas sensor application », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 24, n° 6, p. 1389-1398, 2004.
- [7] J. Gambogi, « Titanium statistics in the United States. », *Newsl. Dedic. Titan.*, n° 4, p. 1-4, 2003.
- [8] S.-H. Jeong, J.-K. Kim, B.-S. Kim, S.-H. Shim, et B.-T. Lee, « Characterization of SiO₂ and TiO₂ films prepared using rf magnetron sputtering and their application to anti-reflection coating », *Vacuum*, vol. 76, n° 4, p. 507-515, nov. 2004.
- [9] T. Touam, M. Atoui, I. Hadjoub, A. Chelouche, B. Boudine, A. Fischer, A. Boudrioua, et A. Doghmane, « Effects of dip-coating speed and annealing temperature on structural, morphological and optical properties of sol-gel nano-structured TiO₂ thin films », *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, vol. 67, n° 03, p. 30302, 2014.
- [10] K. M. Chen, A. W. Sparks, H.-C. Luan, D. R. Lim, K. Wada, et L. C. Kimerling, « SiO₂/TiO₂ omnidirectional reflector and microcavity resonator via the sol-gel method », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 75, p. 3805, 1999.

- [11] Z. Jiwei, Y. Tao, Z. Liangying, et Y. Xi, « The optical waveguiding properties of TiO₂-SiO₂ composite films prepared by the sol-gel process », *Ceram. Int.*, vol. 25, n° 7, p. 667-670, sept. 1999.
- [12] C. Byun, Y.-I. Kim, W.-J. Lee, et B.-W. Lee, « Effect of a TiO₂ Buffer Layer on the C-V Properties of Pt/PbTiO₃/TiO₂/Si Structure », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 36, n° 9R, p. 5588, 1997.
- [13] W. Dab, N. Fabre, A. George-Guiton, E. Gaffet, S. Desmoulin, J. Cambou, D. Benoit-Browaeyts, G. Hériard-Dubreuil, L. Pitoun, G. Guérive, et others, « Risques et bénéfices des nanotechnologies: le besoin de nouvelles formes de débat social », in *Annales des Mines-Responsabilité et environnement*, 2009, vol. 55, p. 55-61.
- [14] W. Dab, « Les syndromes médicalement inexplicables attribués à l'environnement : un révélateur de la relation entre l'environnement et la santé », *Sci. Soc. Santé*, vol. Vol. 28, n° 3, p. 35-40, sept. 2010.
- [15] S. Kato et F. Mashio, *Abtr. Book Annu. Meet.* Chemical Society of Japan, 1956.
- [16] H. A. Al-Ekabi et D. Ollis, « Photocatalytic purification and treatment of water and air », *Elsevier Neth.*, 1993.
- [17] D. Beydoun, R. Amal, G. Low, et S. McEvoy, « Role of Nanoparticles in Photocatalysis », *J. Nanoparticle Res.*, vol. 1, n° 4, p. 439-458, déc. 1999.
- [18] N. S. Allen, M. Edge, J. Verran, J. Stratton, J. Maltby, et C. Bygott, « Photocatalytic titania based surfaces: Environmental benefits », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 93, n° 9, p. 1632-1646, sept. 2008.
- [19] C. J. Hurren, R. T. Liu, X. Liu, et X. G. Wang, « Photo-Catalysis of Red Wine Stains Using Titanium Dioxide Sol-Gel Coatings on Wool Fabrics », *Adv. Sci. Technol.*, vol. 60, p. 111-116, 2008.
- [20] C. A. Mcauliffe, A. G. Mackie, et R. B. King, « Em Encyclopedia of Inorganic Chemistry », *Lond. Br. Libr.*, p. 4197-206, 1994.
- [21] A. Hajjaji, M. Amlouk, M. Gaidi, B. Bessais, et M. A. E. Khakani, « TiO₂ Properties and Deposition Techniques », in *Chromium Doped TiO₂ Sputtered Thin Films*, Springer International Publishing, 2015, p. 1-14.
- [22] R. J. Gonzales, R. Zallen, et H. Berger, « Infrared reflectivity and lattice fundamentals in anatase TiO₂s », *Phys Rev B*, vol. 55, n° 11, p. 7014-7, 1997.
- [23] Y. Lan, Y. Lu, et Z. Ren, « Mini review on photocatalysis of titanium dioxide nanoparticles and their solar applications », *Nano Energy*, vol. 2, n° 5, p. 1031-1045, sept. 2013.

- [24] « Size Dependence of the Kinetic Rate Constant for Phase Transformation in TiO₂ Nanoparticles - Chemistry of Materials » *Chem. Mater.*, 17 (13), pp 3421–3425, 2005.
- [25] C. Suresh, V. Biju, P. Mukundan, et K. G. K. Warriar, « Anatase to rutile transformation in sol-gel titania by modification of precursor », *Polyhedron*, vol. 17, n° 18, p. 3131-3135, août 1998.
- [26] X. Ding et X. Liu, « Grain growth enhanced by anatase-to-rutile transformation in gel-derived nanocrystalline titania powders », *J. Alloys Compd.*, vol. 248, n° 1-2, p. 143-145, févr. 1997.
- [27] U. Diebold, « The surface science of titanium dioxide », *Surf. Sci. Rep.*, vol. 48, n° 5-8, p. 53-229, janv. 2003.
- [28] H. Tang, K. Prasad, R. Sanjinès, P. E. Schmid, et F. Lévy, « Electrical and optical properties of TiO₂ anatase thin films », *J. Appl. Phys.*, vol. 75, n° 4, p. 2042-2047, févr. 1994.
- [29] H. Tang, H. Berger, P. E. Schmid, F. Lévy, et G. Burri, « Photoluminescence in TiO₂ anatase single crystals », *Solid State Commun.*, vol. 87, n° 9, p. 847-850, sept. 1993.
- [30] A. Fahmi, C. Minot, B. Silvi, et M. Causá, « Theoretical analysis of the structures of titanium dioxide crystals », *Phys. Rev. B*, vol. 47, n° 18, p. 11717-11724, mai 1993.
- [31] E. P. Meagher et G. A. Lager, « Polyhedral Thermal Expansion In The TiO₂, Polymorphs: Refinement Of The Crystal Structures Of Rutile And Brookite At High Temperature », *Can. Mineral.*, vol. 17, p. 77–85, 1979.
- [32] N. S. S. Landolt-Borstein, *Physics of NonTetrahedrally Bonded Binary Compounds IIIr17g*. Springer-Verlag, Berlin, 1984.
- [33] H. Murata, Y. Kataoka, T. Kawamoto, I. Tanaka, et T. Taniguchi, « Photocatalytic activity of α -PbO₂-type TiO₂ », *Phys. Status Solidi RRL – Rapid Res. Lett.*, vol. 8, n° 10, p. 822-826, oct. 2014.
- [34] M. P. Pradhan et J. B. Joshi, « Absorption of NO_x gases in aqueous NaOH solutions: Selectivity and optimization », *AIChE J.*, vol. 45, n° 1, p. 38-50, janv. 1999.
- [35] M. Latroche, L. Brohan, R. Marchand, et M. Tournoux, « New hollandite oxides: TiO₂(H) and K_{0.06}TiO₂ », *J. Solid State Chem.*, vol. 81, n° 1, p. 78-82, juill. 1989.
- [36] L. Smart, J.-P. Jolivet, E. Moore, E. Moore, et E. Moore, « *Introduction à la chimie du solide* ». Masson, 1997.
- [37] J. B. Goodenough, « Direct Cation- Cation Interactions in Several Oxides », *Phys. Rev.*, vol. 117, n° 6, p. 1442-1451, mars 1960.

- [38] A. Fujishima, X. Zhang, et D. A. Tryk, « TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena », *Surf. Sci. Rep.*, vol. 63, n° 12, p. 515-582, déc. 2008.
- [39] L. Castañeda, J. C. Alonso, A. Ortiz, E. Andrade, J. M. Saniger, et J. G. Bañuelos, « Spray pyrolysis deposition and characterization of titanium oxide thin films », *Mater. Chem. Phys.*, vol. 77, n° 3, p. 938-944, janv. 2003.
- [40] D. R. Lide, « *CRC Handbook of Chemistry and Physics* », 85th Edition. CRC Press, 2004.
- [41] A. Nakajima, K. Hashimoto, T. Watanabe, K. Takai, G. Yamauchi, et A. Fujishima, « Transparent Superhydrophobic Thin Films with Self-Cleaning Properties », *Langmuir*, vol. 16, n° 17, p. 7044-7047, août 2000.
- [42] S.-C. Zhu, S.-H. Xie, et Z.-P. Liu, « Nature of Rutile Nuclei in Anatase-to-Rutile Phase Transition », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, n° 35, p. 11532-11539, sept. 2015.
- [43] C. Lavoie, M. Meunier, R. Izquierdo, S. Boivin, et P. Desjardins, « Large area excimer laser induced deposition of titanium from titanium tetrachloride », *Appl. Phys. A*, vol. 53, n° 4, p. 339-342, oct. 1991.
- [44] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, et D. W. Bahnemann, « Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis », *Chem. Rev.*, vol. 95, n° 1, p. 69-96, janv. 1995..
- [45] H. Zhang et J. F. Banfield, « Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior during Growth of Nanocrystalline Aggregates: Insights from TiO₂ », *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, n° 15, p. 3481-3487, avr. 2000.
- [46] A. Hagfeldt, B. Didriksson, T. Palmqvist, H. Lindström, S. Södergren, H. Rensmo, et S.-E. Lindquist, « Verification of high efficiencies for the Grätzel-cell. A 7% efficient solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 31, n° 4, p. 481-488, janv. 1994.
- [47] U. Bach, D. Lupo, P. Comte, J. E. Moser, F. Weissörtel, J. Salbeck, H. Spreitzer, et M. Grätzel, « Solid-state dye-sensitized mesoporous TiO₂ solar cells with high photon-to-electron conversion efficiencies », *Nature*, vol. 395, n° 6702, p. 583-585, oct. 1998.
- [48] T. Kondo, M. Yanagisawa, L. Jiang, D. A. Tryk, et A. Fujishima, « Nanolithographic modification of diamond », *Diam. Relat. Mater.*, vol. 11, n° 10, p. 1788-1796, oct. 2002.

- [49] S. H. Tolbert, A. B. Herhold, C. S. Johnson, et A. P. Alivisatos, « Comparison of Quantum Confinement Effects on the Electronic Absorption Spectra of Direct and Indirect Gap Semiconductor Nanocrystals », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 73, n° 24, p. 3266-3269, déc. 1994.
- [50] M. Grätzel, « Mesoporous oxide junctions and nanostructured solar cells », *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 4, n° 4, p. 314-321, août 1999.
- [51] J. Huo, Y. Hu, H. Jiang, X. Hou, et C. Li, « Continuous flame synthesis of near surface nitrogen doped TiO₂ for dye-sensitized solar cells », *Chem. Eng. J.*, vol. 258, p. 163-170, déc. 2014.
- [52] M. Grätzel, « Low-cost solar cells », *World I*, p. 228-235, 1993.
- [53] A. Verma et S. A. Agnihotry, « Thermal treatment effect on nanostructured TiO₂ films deposited using diethanolamine stabilized precursor sol », *Electrochimica Acta*, vol. 52, n° 7, p. 2701-2709, févr. 2007. .
- [54] M. A. Henderson, « A surface science perspective on photocatalysis », *Surf. Sci. Rep.*, vol. 66, n° 6-7, p. 185-297, juin 2011.
- [55] T. M. R. Viseu et M. I. C. Ferreira, « Morphological characterization of TiO₂ thin films », *Vacuum*, vol. 52, n° 1-2, p. 115-120, janv. 1999.
- [56] S. Vargas, R. Arroyo, E. Haro, et R. Rodríguez, « Effects of cationic dopants on the phase transition temperature of titania prepared by the sol-gel method », *J. Mater. Res.*, vol. 14, n° 10, p. 3932-3937, 1999.
- [57] Y. Leprince-Wang et K. Yu-Zhang, « Study of the growth morphology of TiO₂ thin films by AFM and TEM », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 140, n° 2, p. 155-160, mai 2001.
- [58] R. Arroyo, G. Córdoba, J. Padilla, et V. H. Lara, « Influence of manganese ions on the anatase-rutile phase transition of TiO₂ prepared by the sol-gel process », *Mater. Lett.*, vol. 54, n° 5-6, p. 397-402, juin 2002.
- [59] Y. Wang, Y. Hao, H. Cheng, J. Ma, B. Xu, W. Li, et S. Cai, « The photoelectrochemistry of transition metal-ion-doped TiO₂ nanocrystalline electrodes and higher solar cell conversion efficiency based on Zn²⁺-doped TiO₂ electrode », *J. Mater. Sci.*, vol. 34, n° 12, p. 2773-2779, juin 1999.
- [60] Y. Bessekhoud, D. Robert, J.-V. Weber, et N. Chaoui, « Effect of alkaline-doped TiO₂ on photocatalytic efficiency », *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 167, n° 1, p. 49-57, sept. 2004.

- [61] W. Choi, A. Termin, et M. R. Hoffmann, « The Role of Metal Ion Dopants in Quantum-Sized TiO₂: Correlation between Photoreactivity and Charge Carrier Recombination Dynamics », *J. Phys. Chem.*, vol. 98, n° 51, p. 13669-13679, déc. 1994.
- [62] F. B. Li, X. Z. Li, et M. F. Hou, « Photocatalytic degradation of 2-mercaptobenzothiazole in aqueous La³⁺-TiO₂ suspension for odor control », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 48, n° 3, p. 185-194, mars 2004.
- [63] M. Anpo et M. Takeuchi, « The design and development of highly reactive titanium oxide photocatalysts operating under visible light irradiation », *J. Catal.*, vol. 216, n° 1-2, p. 505-516, mai 2003.
- [64] R. Nakamura, T. Tanaka, et Y. Nakato, « Mechanism for Visible Light Responses in Anodic Photocurrents at N-Doped TiO₂ Film Electrodes », *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, n° 30, p. 10617-10620, juill. 2004.
- [65] O. Diwald, T. L. Thompson, E. G. Goralski, S. D. Walck, et J. T. Yates, « The Effect of Nitrogen Ion Implantation on the Photoactivity of TiO₂ Rutile Single Crystals », *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, n° 1, p. 52-57, janv. 2004.
- [66] T. Umebayashi, T. Yamaki, H. Itoh, et K. Asai, « Band gap narrowing of titanium dioxide by sulfur doping », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 81, n° 3, p. 454-456, 2002.
- [67] Y. Nakano, T. Morikawa, T. Ohwaki, et Y. Taga, « Electrical characterization of band gap states in C-doped TiO₂ films », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 87, p. 052111, août 2005.
- [68] C. Di Valentin, G. Pacchioni, et A. Selloni, « Origin of the different photoactivity of N-doped anatase and rutile TiO₂ », *Phys. Rev. B*, vol. 70, n° 8, p. 085116, août 2004.
- [69] X. Chen et S. S. Mao, « Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications », *Chem. Rev.*, vol. 107, n° 7, p. 2891-2959, juill. 2007.
- [70] J. C. Yu, Yu, Ho, Jiang, et Zhang, « Effects of F- Doping on the Photocatalytic Activity and Microstructures of Nanocrystalline TiO₂ Powders », *Chem. Mater.*, vol. 14, n° 9, p. 3808-3816, sept. 2002.
- [71] T. Ohno, M. Akiyoshi, T. Umebayashi, K. Asai, T. Mitsui, et M. Matsumura, « Preparation of S-doped TiO₂ photocatalysts and their photocatalytic activities under visible light », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 265, n° 1, p. 115-121, juin 2004.

- [72] C. Burda, Y. Lou, X. Chen, A. C. S. Samia, J. Stout, et J. L. Gole, « Enhanced Nitrogen Doping in TiO₂ Nanoparticles », *Nano Lett.*, vol. 3, n° 8, p. 1049-1051, août 2003.
- [73] P. Zhang, S. Yin, et T. Sato, « Synthesis of high-activity TiO₂ photocatalyst via environmentally friendly and novel microwave assisted hydrothermal process », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 89, n° 1-2, p. 118-122, juill. 2009.
- [74] J. Luo, S. K. Karuturi, L. Liu, L. T. Su, A. I. Y. Tok, et H. J. Fan, « Homogeneous Photosensitization of Complex TiO₂ Nanostructures for Efficient Solar Energy Conversion », *Sci. Rep.*, vol. 2, juin 2012.
- [75] B. O'Regan et M. Grätzel, « A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films », *Nature*, vol. 353, n° 6346, p. 737-740, oct. 1991.
- [76] A. J. Breeze, Z. Schlesinger, S. A. Carter, et P. J. Brock, « Charge transport in TiO₂/MEH-PPV polymer photovoltaics », *Phys. Rev. B*, vol. 64, n° 12, p. 125205, sept. 2001.
- [77] M. J. Weber, « Science and technology of laser glass », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 123, n° 1-3, p. 208-222, août 1990.
- [78] M. Bahtat, C. Bovier, J. Serughetti, J. Mugnier, et L. Lou, « Study of very thin TiO₂ films by high resolution transmission electron microscopy », *Mater. Chem. Phys.*, vol. 32, n° 2, p. 203-206, août 1992.
- [79] J. Szczyrbowski, G. Bräuer, M. Ruske, J. Bartella, J. Schroeder, et A. Zmelty, « Some properties of TiO₂ layers prepared by medium frequency reactive sputtering », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 112, n° 1-3, p. 261-266, févr. 1999.
- [80] J. Szczyrbowski, G. Bräuer, M. Ruske, H. Schilling, et A. Zmelty, « New low emissivity coating based on TwinMag® sputtered TiO₂ and Si₃N₄ layers », *Thin Solid Films*, vol. 351, n° 1-2, p. 254-259, août 1999.
- [81] M. Houmard, « Revêtements sol-gel TiO₂-SiO₂ naturellement super-hydrophiles visant à développer des surfaces à nettoyabilité accrue », Institut National Polytechnique de Grenoble-INPG, 2009.
- [82] O. Carp, C. L. Huisman, et A. Reller, « Photoinduced reactivity of titanium dioxide », *Prog. Solid State Chem.*, vol. 32, n° 1-2, p. 33-177, 2004.

- [83] P. Ngaotrakanwivat, T. Tatsuma, S. Saitoh, Y. Ohko, et A. Fujishima, « Charge–discharge behavior of $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ photocatalysis systems with energy storage ability », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 5, n° 15, p. 3234-3237, juill. 2003.
- [84] Y. Ohko, S. Saitoh, T. Tatsuma, et A. Fujishima, « Photoelectrochemical Anticorrosion and Self-Cleaning Effects of a TiO_2 Coating for Type 304 Stainless Steel », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 148, n° 1, p. B24-B28, janv. 2001.
- [85] L. J. Hardwick, M. Holzapfel, P. Novák, L. Dupont, et E. Baudrin, « Electrochemical lithium insertion into anatase-type TiO_2 : An in situ Raman microscopy investigation », *Electrochimica Acta*, vol. 52, n° 17, p. 5357-5367, mai 2007.
- [86] L. Brohan et R. Marchand, « Properties physiques des bronzes MxTiO_2 (B) », *Solid State Ion.*, vol. 9, p. 419-424, déc. 1983.
- [87] A. R. Armstrong, G. Armstrong, J. Canales, et P. G. Bruce, « TiO_2 -B Nanowires », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 43, n° 17, p. 2286-2288, avr. 2004.
- [88] S. A. Jacota Popescu, « Films minces de dioxyde de titane déposés sur titane par mocvd: microstructure et biocomptabilité », 2008.
- [89] A Gaudon, « Matériaux composites nanostructurés par séparation de phases dans le système silice-zircone », Limoges, 2005..
- [90] J. Livage, M. Henry, et C. Sanchez, « Sol-gel chemistry of transition metal oxides », *Prog. Solid State Chem.*, vol. 18, n° 4, p. 259-341, 1988.
- [91] J. Livage, « The gel route to transition metal oxides », *J. Solid State Chem.*, vol. 64, n° 3, p. 322-330, oct. 1986.
- [92] G. Wilson et A. Patel, « Recent advances in sol–gel processing for improved materials synthesis », *Mater. Sci. Technol.*, vol. 9, n° 11, p. 937-944, nov. 1993.
- [93] C. LeLuyer, M. Villanueva-Ibañez, A. Pillonnet, et C. Dujardin, « $\text{HfO}_2\text{:X}$ ($\text{X} = \text{Eu}^{3+}, \text{Ce}^{3+}, \text{Y}^{3+}$) Sol Gel Powders for Ultradense Scintillating Materials », *J. Phys. Chem. A*, vol. 112, n° 41, p. 10152-10155, oct. 2008.
- [94] D. C. Bradley, R. C. Mehrotra, et D. P. Gaur, « Metal alkoxides », 1978.
- [95] C. Sanchez, J. Livage, M. Henry, et F. Babonneau, « Chemical modification of alkoxide precursors », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 100, n° 1, p. 65–76, 1988.

- [96] P. Roy, « Les matériaux sol-gels pour l'électronique », *Actual. Chim.*, n° 3, p. 79-82, 2002.
- [97] D. Gallagher et T. Ring, « Sol-Gel Processing of Ceramic Films », *Chimia*, vol. 43, n° 10, p. 298-304, 1989.
- [98] A. L. Diop, « Nanocomposites Poly (diméthylsiloxane)-silice ou oxyde de titane généré in situ: synthèse, structure et propriétés », Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2010.
- [99] Q. Fang, J.-Y. Zhang, Z. M. Wang, J. X. Wu, B. J. O'Sullivan, P. K. Hurley, T. L. Leedham, H. Davies, M. A. Audier, C. Jimenez, J.-P. Senateur, et I. W. Boyd, « Characterisation of HfO₂ deposited by photo-induced chemical vapour deposition », *Thin Solid Films*, vol. 427, n° 1-2, p. 391-396, mars 2003.
- [100] G. Westin, M. Moustiakimov, et M. Kritikos, « Synthesis, Characterization, and Properties of Three Europium 2-Propoxides:[Eu₄ (OPri)₁₀ (HOPri)₃]* 2HOPri, Eu₅O (OPri)₁₃, and EuAl₃ (OPri)₁₂ », *Inorg. Chem.*, vol. 41, n° 12, p. 3249-3258, 2002.
- [101] J. Aarik, A. Aidla, H. Mändar, V. Sammelselg, et T. Uustare, « Texture development in nanocrystalline hafnium dioxide thin films grown by atomic layer deposition », *J. Cryst. Growth*, vol. 220, n° 1, p. 105-113, 2000.
- [102] P. K. Biswas, A. De, L. K. Dua, et L. Chkoda, « Work function of sol-gel indium tin oxide (ITO) films on glass », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 253, n° 4, p. 1953-1959, déc. 2006.
- [103] C. J. Brinker et G. W. Scherer, « Sol → gel → glass: I. Gelation and gel structure », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 70, n° 3, p. 301-322, 1985.
- [104] T. Gacoin, L. Malier, et J.-P. Boilot, « Sol-gel transition in CdS colloids », *J Mater Chem*, vol. 7, n° 6, p. 859-860, 1997.
- [105] I. C. Tilgner, P. Fischer, F. M. Bohnen, H. Rehage, et W. F. Maier, « Effect of acidic, basic and fluoride-catalyzed sol-gel transitions on the preparation of sub-nanostructured silica », *Microporous Mater.*, vol. 5, n° 1-2, p. 77-90, oct. 1995.
- [106] J. C. Plenet, A. Othmani, F. Paille, J. Mugnier, E. Bernstein, et J. Dumas, « Linear optical properties of high concentration silica CdS doped thin films elaborated by sol-gel route », *Opt. Mater.*, vol. 7, n° 3, p. 129-134, mars 1997.
- [107] K. Daoudi, B. Canut, M. G. Blanchin, C. S. Sandu, V. S. Teodorescu, et J. A. Roger, « Tin-doped indium oxide thin films deposited by sol-gel dip-coating technique », *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 21, n° 1-2, p. 313-317, sept. 2002.

- [108] R. S. Sonawane, S. G. Hegde, et M. K. Dongare, « Preparation of titanium(IV) oxide thin film photocatalyst by sol-gel dip coating », *Mater. Chem. Phys.*, vol. 77, n° 3, p. 744-750, janv. 2003.
- [109] A. Bahtat, M. Bouderbala, M. Bahtat, M. Bouazaoui, J. Mugnier, et M. Druetta, « Structural characterisation of Er³⁺ doped sol-gel TiO₂ planar optical waveguides », *Thin Solid Films*, vol. 323, n° 1-2, p. 59-62, juin 1998.
- [110] J. J. Pérez-Bueno, L. L. Díaz-Flores, J. F. Pérez-Robles, F. J. Espinoza-Beltrán, R. Ramírez-Bon, Y. V. Vorobiev, et J. González-Hernández, « Organic-inorganic system of two-dimensional quantum wells prepared by the dye incorporation into sol-gel glass », *Microelectron. Eng.*, vol. 51-52, p. 667-675, mai 2000.
- [111] P. Gastaldo, *Fiabilisation d'un procédé de dépôt de couches minces par voie sol-gel pour des applications d'amplification optique*. INP Grenoble, 1999.
- [112] H. J. Mathieu, E. Bergmann, et R. Gras, *Analyse et technologie des surfaces: couches minces et tribologie*. PPUR presses polytechniques, 2003.
- [113] P. Jiang et M. J. McFarland, « Large-Scale Fabrication of Wafer-Size Colloidal Crystals, Macroporous Polymers and Nanocomposites by Spin-Coating », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, n° 42, p. 13778-13786, oct. 2004.
- [114] D. Meyerhofer, « Characteristics of resist films produced by spinning », *J. Appl. Phys.*, vol. 49, n° 7, p. 3993-3997, juill. 1978.
- [115] C. Sanchez, C. Boissière, D. Grosso, C. Laberty, et L. Nicole, « Design, Synthesis, and Properties of Inorganic and Hybrid Thin Films Having Periodically Organized Nanoporosity », *Chem. Mater.*, vol. 20, n° 3, p. 682-737, févr. 2008.].
- [116] I. S. Mulla, H. S. Soni, V. J. Rao, et A. P. B. Sinha, « Deposition of improved optically selective conductive tin oxide films by spray pyrolysis », *J. Mater. Sci.*, vol. 21, n° 4, p. 1280-1288, avr. 1986.
- [117] M. A. Aegelter, M. Menning, P. Muller, et H. Schmidl, « Revêtements fonctionnels déposés sur les verres par des techniques Sol-Gel, functional coating obtained on glass by Sol-Gel process », *Rev. Verre*, vol. 6, 2000.
- [118] M. S. Tomar et F. J. Garcia, « Spray pyrolysis in solar cells and gas sensors », *Prog. Cryst. Growth Charact.*, vol. 4, n° 3, p. 221-248, janv. 1981.

- [119] G. Sanon, R. Rup, et A. Mansing, « Optical Properties and the Effective Carrier Mass in Degenerate Tin-Oxide (SnO₂) Films Prepared by Chemical Vapour Deposition », *Phys. Status Solidi A*, vol. 135, n° 2, p. 581–587, 1993.
- [120] A. A. Voevodin, M. S. Donley, J. S. Zabinski, et J. E. Bultman, « Mechanical and tribological properties of diamond-like carbon coatings prepared by pulsed laser deposition », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 76-77, Part 2, p. 534-539, déc. 1995.
- [121] P. Fernandes, « Nouvelles études structurales de cristaux liquides par réflectivité et diffraction résonante des rayons X », Phdthesis, Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2007.
- [122] R. P. Spiers, C. V. Subbaraman, et W. L. Wilkinson, « Free coating of a Newtonian liquid onto a vertical surface », *Chem. Eng. Sci.*, vol. 29, n° 2, p. 389-396, févr. 1974.
- [123] G. W. Scherer, « Theory of Drying », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 73, n° 1, p. 3-14, janv. 1990.
- [124] N. Broll, *Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X*. Ed. Techniques Ingénieur, 1996.
- [125] P. Gravereau, « Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres », lecture, Sciences Chimiques, 2011.
- [126] P. Zoltowski, « On the electrical capacitance of interfaces exhibiting constant phase element behaviour », *J. Electroanal. Chem.*, vol. 443, n° 1, p. 149-154, févr. 1998.
- [127] D. Zalouk, « Elaboration et caractérisation électronique et électrochimique des oxydes formés thermiquement sur quelques matériaux passivables (Titane, Aluminium, Acier inoxydable et Cuivre) », 2010.
- [128] I. Sadli, « Modélisation par impédance d'une pile à combustible PEM pour utilisation en électronique de puissance », *Natl. Polytech. Inst. Lorraine INPL*, 2006.
- [129] J. R. Meyer-Arendt, *Introduction to classical and modern optics*. 1989
- [130] G. J. Brug, A. L. G. van den Eeden, M. Sluyters-Rehbach, et J. H. Sluyters, « The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element », *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, vol. 176, n° 1-2, p. 275-295, sept. 1984.
- [131] N. BROLL, « Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X », *Tech. Ing. Anal. Caractér.*, vol. 2, n° P1080, p. p1080–1, 1996.

- [132] N. Todorova, T. Giannakopoulou, K. Pomoni, J. Yu, T. Vaimakis, et C. Trapalis, « Photocatalytic NO_x oxidation over modified ZnO/TiO₂ thin films », *Catal. Today*, vol. 252, p. 41-46, sept. 2015.
- [133] K. Karthik, S. K. Pandian, K. S. Kumar, et N. V. Jaya, « Influence of dopant level on structural, optical and magnetic properties of Co-doped anatase TiO₂ nanoparticles », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 256, n° 14, p. 4757-4760, mai 2010.
- [134] B. D. Cullity, *Elements of x-ray diffraction*. Addison-Wesley Pub. Co., 1978.
- [135] S. E. Park, H. Joo, et J. W. Kang, « Effect of impurities in TiO₂ thin films on trichloroethylene conversion », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 83, n° 1, p. 39-53, juin 2004.
- [136] S.-F. Wang, Y.-F. Hsu, R.-L. Lee, et Y.-S. Lee, « Microstructural evolution and phase development of Nb and Y doped TiO₂ films prepared by RF magnetron sputtering », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 229, n° 1-4, p. 140-147, mai 2004.
- [137] K. S. Yao, T. C. Cheng, S. J. Li, L. Y. Yang, K. C. Tzeng, C. Y. Chang, et Y. Ko, « Comparison of photocatalytic activities of various dye-modified TiO₂ thin films under visible light », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 203, n° 5-7, p. 922-924, déc. 2008.
- [138] J. Criado et C. Real, « Mechanism of the inhibiting effect of phosphate on the anatase → rutile transformation induced by thermal and mechanical treatment of TiO₂ », *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases*, vol. 79, n° 12, p. 2765-2771, janv. 1983.
- [139] S. D. Marathe et V. S. Shrivastava, « Photocatalytic removal of hazardous Ponceau S dye using Nano structured Ni-doped TiO₂ thin film prepared by chemical method », *Appl. Nanosci.*, vol. 5, n° 2, p. 229-234, mai 2014.
- [140] 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, n° 1, p. 9-15, sept. 2003.
- [141] R. Mechiakh, F. Meriche, R. Kremer, R. Bensaha, B. Boudine, et A. Boudrioua, « TiO₂ thin films prepared by sol-gel method for waveguiding applications: Correlation between the structural and optical properties », *Opt. Mater.*, vol. 30, n° 4, p. 645-651, déc. 2007.
- [142] S. D. Sharma, D. Singh, K. K. Saini, C. Kant, V. Sharma, S. C. Jain, et C. P. Sharma, « Sol-gel-derived super-hydrophilic nickel doped TiO₂ film as active photo-catalyst », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 314, n° 1, p. 40-46, oct. 2006.

- [143] A. A. El-Amin, A. M. Badr, et F. Abdel-Wahaab, « Optical Properties and Determination of Thermal Transformation Parameters for Se_{0.65}Te_{0.35} High Reflectance Thin Films », *Turk. J. Phys.*, vol. 31, n° 6, p. 331–340, 2007.
- [144] 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 TiO₂ powders prepared by the sol–gel method », *Ceram. Int.*, vol. 40, n° 6, p. 8659–8666, juill. 2014.
- [145] J. Tian, H. Gao, H. Deng, L. Sun, H. Kong, P. Yang, et J. Chu, « Structural, magnetic and optical properties of Ni-doped TiO₂ thin films deposited on silicon(1 0 0) substrates by sol–gel process », *J. Alloys Compd.*, vol. 581, p. 318–323, déc. 2013.
- [146] 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, n° 1, p. 1–14, juill. 1985.
- [147] W. D. Kingery, H. K. Bowen, D. R. Uhlmann, et R. Frieser, « Introduction to ceramics », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 124, n° 3, p. 152C–152C, 1977.
- [148] F. Boccuzzi, A. Chiorino, M. Manzoli, P. Lu, T. Akita, S. Ichikawa, et M. Haruta, « Au/TiO₂ Nanosized Samples: A Catalytic, TEM, and FTIR Study of the Effect of Calcination Temperature on the CO Oxidation », *J. Catal.*, vol. 202, n° 2, p. 256–267, sept. 2001.
- [149] N. T. McDevitt et W. L. Baun, « Infrared absorption study of metal oxides in the low frequency region (700–240 cm⁻¹) », *Spectrochim. Acta*, vol. 20, n° 5, p. 799–808, mai 1964.
- [150] T. López, E. Ortiz, R. Gómez, et M. Picquart, « Amorphous sol-gel titania modified with heteropolyacids », *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 37, n° 3, p. 189–193, févr. 2006.
- [151] K. Chhor, J. F. Bocquet, et C. Pommier, « Syntheses of submicron TiO₂ powders in vapor, liquid and supercritical phases, a comparative study », *Mater. Chem. Phys.*, vol. 32, n° 3, p. 249–254, oct. 1992.
- [152] B. Benrabah, A. Bouaza, A. Kadari, et M. A. Maaref, « Impedance studies of Sb doped SnO₂ thin film prepared by sol gel process », *Superlattices Microstruct.*, vol. 50, n° 6, p. 591–600, déc. 2011.
- [153] S. K. S. Patel, N. S. Gajbhiye, et S. K. Date, « Ferromagnetism of Mn-doped TiO₂ nanorods synthesized by hydrothermal method », *J. Alloys Compd.*, vol. 509, Supplement 1, p. S427–S430, juin 2011.

- [154] E. Uyanga, A. Gibaud, P. Daniel, D. Sangaa, G. Sevjdasuren, P. Altantsog, T. Beuvier, C. H. Lee, et A. M. Balagurov, « Structural and vibrational investigations of Nb-doped TiO₂ thin films », *Mater. Res. Bull.*, vol. 60, p. 222-231, déc. 2014.
- [155] B. Yu, K. M. Leung, Q. Guo, W. M. Lau, et J. Yang, « Synthesis of Ag-TiO₂ composite nano thin film for antimicrobial application », *Nanotechnology*, vol. 22, n° 11, p. 115603, 2011
- [156] L. Mai, C. Huang, D. Wang, Z. Zhang, et Y. Wang, « Effect of C doping on the structural and optical properties of sol-gel TiO₂ thin films », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 255, n° 22, p. 9285-9289, août 2009.
- [157] S. Mahanty, S. Roy, et S. Sen, « Effect of Sn doping on the structural and optical properties of sol-gel TiO₂ thin films », *J. Cryst. Growth*, vol. 261, n° 1, p. 77-81, janv. 2004.
- [158] A. M. Bakhshayesh et M. R. Mohammadi, « Development of nanostructured porous TiO₂ thick film with uniform spherical particles by a new polymeric gel process for dye-sensitized solar cell applications », *Electrochimica Acta*, vol. 89, p. 90-97, févr. 2013.
- [159] Y. Duan, N. Fu, Q. Zhang, Y. Fang, X. Zhou, et Y. Lin, « Influence of Sn source on the performance of dye-sensitized solar cells based on Sn-doped TiO₂ photoanodes: A strategy for choosing an appropriate doping source », *Electrochimica Acta*, vol. 107, p. 473-480, sept. 2013.
- [160] R. Muccillo, E. N. S. Muccillo, Y. V. França, C. Fredericci, M. O. Prado, et E. D. Zanotto, « Impedance spectroscopy of a soda-lime glass during sintering », *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 352, n° 1-2, p. 232-239, juill. 2003.

الملخص

خصص هذا العمل لإعداد وتحضير شرائح رقيقة من أكسيد التيتانيوم (TiO_2) مطعمة بكل من النيكل Ni و المنغنيز Mn فوق مساند كل من الزجاج ، السيليسيوم ومسحوق. تمت الدراسة الخصائص البنيوية، والبصرية ، والحرارية والكهربائية لهذا استعملنا عدة تقنيات منها مطياف الأشعة السينية (DRX) التحليل الطيفي الضوئي الأشعة فوق البنفسجية المرئية (UV Visible) و الأشعة تحت الحمراء (FTIR)، التحليل الطيفي للمقاومة (SI)، تحليل مسح المسعري (DSC) التحليل الكمي (EDX) .

من خلال تحليل حيود الأشعة السينية للشرائح ، على أنها مبلورة في الطور البلوري anatase و أظهر التوجه المفضل على طول (1 0 1) ، تحليل مسح المسعري (DSC) يظهر تحول تبلور من مسحوق TiO_2 المطعم بالنيكل ما بين 370 – 470 درجة مئوية فيما يخص أكسيد التيتانيوم غير المطعم بلغت ذروته في $540^\circ C$ للعينة يتوافق مع مرحلة انتقالية تشير التركيب البلوري من التيتانيوم انتاز TiO_2 (anatase) إلى الروتيل (TiO_2 (rutile) . من خلال أطيايف الأشعة فوق البنفسجية (UV-visible) نلاحظ انتقال عالية ~ 80% في المنطقة المرئية و أيضا يظهر الفجوة (Gap) البصرية تقلل من 3.66eV إلى 3.59 eV بالنسبة أكسيد التيتانيوم مطعمة بالنيكل ، و 3.66 e.V إلى 3.52 e.V بالنسبة أكسيد التيتانيوم مطعمة بالمنغنيز قد تكون ذات صلة مع مرحلة تكوين والشوائب. وأيضاً فيما يخص الممانعة المركبة أثبتت لنا التحاليل للشرائح الرقيقة توافق نظام RC بالتوازي .

الكلمات المفتاحية: أكسيد التيتانيوم (TiO_2)، anatase، الشرائح الرقيقة المطعمة النيكل، المنغنيز ، Gap .

Résumé

Des couches minces de TiO_2 non dopées et dopées au Nickel et au Manganèse 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, thermiques, optiques et électriques des échantillons en poudres et en couches minces non dopées et dopées 3%, 5%, 8% et 10% en Nickel et en Manganèse ont été analysés par diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie UV-Visible, spectroscopie infrarouge, calorimétrie différentielle à balayage (DSC), Microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie d'impédance complexe. La structure des films est celle d'une phase anatase avec une orientation préférentielle suivant l'axe (101). La transmittance du TiO_2 dopé Nickel et Manganèse est de l'ordre de 80% dans le visible, alors que le gap optique (E_g) varie de 3.66 à 3.59 eV et de 3.66 à 3.52 eV pour le TiO_2 dopé respectivement Ni et Mn. Les spectres de transmission infrarouge présentent les bandes $500 - 750 \text{ cm}^{-1}$ (liaisons Ti-O), le pic de 625 cm^{-1} correspond aux liaisons Ti-O ou Ti=O et la bande autour de 2700 cm^{-1} est attribuée aux groupements O-H, les bandes 850 cm^{-1} et 1150 cm^{-1} correspondent probablement à des pics d'absorption groupes métal-hydroxyle. L'analyse thermique différentielle (DSC) montre des réactions endothermiques entre $80^\circ C$ et $250^\circ C$, un pic exothermique qui s'étale de $400^\circ C$ à $450^\circ C$ pour l'ensemble des échantillons. L'analyse thermique différentielle (DSC) montre des réactions endothermiques entre $80^\circ C$ et $250^\circ C$, un pic exothermique qui s'étale de $400^\circ C$ à $450^\circ C$ pour l'ensemble des échantillons. Pour le microscope électronique à balayage, on a utilisé l'EDX pour l'identification des phases présentes dans la microstructure et la présence des dopants, ainsi que l'observation de la structure et la morphologie des couches. La spectroscopie d'impédance complexe indique que l'effet des joints de grains est dominant dans le mécanisme de conduction, on a constaté aussi, que le schéma équivalent des films de TiO_2 pour chaque dopage est un circuit RC en parallèle.

Mots clés : TiO_2 , Anatase, Sol-gel, Gap optique, Dopage en Nickel, Manganèse.

Abstract

In this work, the effect of Ni and Mn doping TiO_2 on the structural, optical, thermal and electrical TiO_2 thin films was studied. For this purpose, we used several experimental methods of investigation as X-ray diffraction (XRD), optical transmission spectroscopy (UV-visible and IR), differential scanning calorimetry and complex impedance spectroscopy. Our study shows that the deposited layers of undoped and Ni-doped TiO_2 Mn-doped TiO_2 showed a preferred orientation along the (101) direction, the as synthesis films, exhibit a high transmission ~ 80-90% in the visible region and shows that the optical band gap decreases from 3.66 to 3.59 eV Ni-doped TiO_2 , and 3.63 to 3.52 eV for Mn doped TiO_2 , which may be related with the phase composition and impurities.

Infrared spectra obtained for different Ni and Mn doping levels present bands between 500 and 750 cm^{-1} assigned to the stretching vibration mode of the Ti-O bond. The deformation band of the C=O bond is observed at 1150 cm^{-1} and the band at $850 - 1200 \text{ cm}^{-1}$ corresponds to the absorption of the metal groups-hydroxyl Ti-O or Ni-O, the bands 850 cm^{-1} and 1150 cm^{-1} correspond probably to absorption peaks metal bands- hydroxyl Ti - O or Mn - O. DSC spectra show endothermic reactions between 30 and $200^\circ C$ and between 200 and $280^\circ C$. Exothermic reactions which range from 370 to $470^\circ C$ for different Nickel doping levels with a peak at $540^\circ C$ for the undoped sample corresponds to a phase transition indicating that the crystal structure exchange of anatase to rutile.

The complex impedance spectroscopy indicates that the effect of the grain boundaries is dominant in the conduction mechanism; the equivalent circuit diagram of TiO_2 films for each doping is an RC parallel circuit.

Keywords : TiO_2 , Anatase, Sol-gel, gap , Doping Nickel, Manganese.

