

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Ibn Khaldoun – Tiaret



Faculté des Sciences de la Matière
Département de Physique

Mémoire

Présenté par :

Mr. MAAMERI Mohamed

Pour obtenir le diplôme de

Master

Filière : Physique

Spécialité : Technologie et physique des couches minces nano structurées

Sujet :

**Etude des Propriétés Physico-chimiques des
couches de TiO_2 dopé Cobalt (Co) préparées
par la technique Dip-coating**

Soutenu le : 03 juin 2015

Devant le jury :

•	M. BELARBI El Habib	Pr	Président
•	M. KADARI Ahmed	MCA	Examineur
•	M. BOUZA Amar	Pr	Encadreur
•	M. BENRABAH Bedhiaf	MCA	Co-Encadreur

Dédicace

**GRÂCE À DIEU LE TOUT PUISSANT, QUI M'À DONNÉ LA VOLONTÉ, ET QUI M'À
ÉCLAIRÉ VERS LE BON CHEMIN, QUE NUL NE PEUT SE FAIRE SANS SON
DÉSIR. JE DÉDIE CE TRAVAIL :**

À MES CHERS PARENTS

À MON PETIT FRÈRE DJAMEL EL DINE

À MES SCEURS

À TOUTE MA FAMILLE

À TOUS MES AMIS

VOUS RESTEREZ TOUJOURS DANS MON CŒUR

À TOUS CEUX ET CELLES QUI M'ONT AIDÉ ET ENCOURAGÉ

POUR TOUS LES BONS MOMENTS PASSÉS ENSEMBLE QUI ONT

RENDU CE MÉMOIRE TELLEMENT PLUS AGRÉABLE.

*“On ne connaît pas complètement une science tant qu'on n'en
sait
pas l'histoire”*

Auguste Comte

*“Dans les sciences, le chemin est plus important que le but. Les
sciences
n'ont pas de fin”*

Erwin Chargaff

*“La science sans religion est boiteuse, la religion sans science
est
aveugle”*

Albert Einstein

REMERCIEMENTS

Remerciements

Je remercie Dieu 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 encadreur Monsieur **Bouaza Amar**. Je tiens à lui témoigner toute ma reconnaissance pour sa disponibilité et ses conseils toujours avisés, ainsi que pour sa haute compétence.*

*Je suis très reconnaissant également mon Co-encadreur Monsieur **Benrabah Bedhiaf** pour l'intérêt qu'il a bien voulu porter à ce travail et pour ses interventions précieuses et ses conseils.*

*Je voudrais remercier également Monsieur **BELARBI Elhbib** de me faire l'honneur de présider mon jury de mémoire. Je présente mes plus sincères remerciements à Monsieur **KADARI Ahmed** qui a accepté de participer à ce jury en tant qu'examinateur et qui a pris la peine de lire ce travail avec attention.*

*Mes remerciements s'adressent à **Mr. Amari A, Mr. Kharoubi A, Mr. Khiali A, Mr. Djakhidane K, et Bouzid Amine**, qui ont contribué de près ou de loin, directement ou indirectement à l'aboutissement de ce travail, je les remercie tous, particulièrement ma famille et tous mes amis.*

Enfin, je ne pourrais terminer ces remerciements sans une pensée à l'ensemble de mes enseignants du département de Physique.

Mohamed

RESUME

تم تحضير الشرائح الرقيقة لثاني أكسيد التيتان TiO_2 المطعم بالكوبالت فوق مساند من الزجاج باستعمال طريقة سائل-جامد (الغمر). تمت دراسة الخصائص البنيوية، الضوئية والكهربائية من خلال التغيير في عامل الحرارة، وعامل عدد الطبقات وذلك باستعمال محرف الأشعة السينية، (المجهر الإلكتروني الماسح البنفسجية والمرئية) و (المطياف الاهليجي). الشرائح الرقيقة لثاني أكسيد التيتان تكون شفافة في المجال المرئي ومعتمة في المجال فوق البنفسجي ومن جهة أخرى فان شدة الانبعاث وطاقة النطاق الممنوع يتناقصان مع الرفع في المعالجة الحرارية. قيم قرينة الانكسار وكثافة الحشو تتزايد مع الرفع في درجة الحرارة بالتوازي مع ذلك فان نسبة الفجوات تتناقص.

الكلمات المفتاحية: التطعيم بالكوبالت، طاقة النطاق الممنوع، طريقة الغمر، المطياف الاهليجي.

Résumé

Des couches minces de TiO_2 non dopé et dopés au Cobalt 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 optiques des échantillons monocouches en couches minces non dopés et dopés 3%, 5%, 8% et 10% en Cobalt ont été analysées par la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie UV-visible, la spectroscopie infrarouge et la spectroscopie d'impédance complexe. La poudre de TiO_2 dopé 10% au Cobalt après cristallisation a montré une orientation préférentielle selon la direction (013), la transmittance varie de 57 % à 83 % et le gap optique (E_g) varie de 3.51 à 3.68 eV. Les spectres de transmission infrarouge présentes les bandes 602 - 739 cm^{-1} (liaisons Ti - O), le pic de 690 cm^{-1} qui correspond aux liaisons Ti - O ou Ti = O et la bande autour de 2670 cm^{-1} est attribuée à des liaisons O - H. En utilisant la spectroscopie d'impédance complexe, on obtient un circuit $R_p C_p$ parallèle, où C_p est la capacité de la couche et R_p sa résistance pour chaque dopage en Co à partir du cercle de Niquist, on constate aussi que la résistance R_p diminue en augmentant le taux de dopage en cobalt, par contre la capacité C_p augmente tout en augmentant le taux de dopage.

Les résultats obtenus sont intéressants et ont permis de vérifier que les films minces obtenue sont relativement homogène et de bonnes qualité.

Mots clés : Dopage en cobalt, Gap optique, Dip - coating, Impédance complexe.

LISTE DES FIGURES

LISTE DES FIGURES

Figure I .1. La structure cristalline de l’anatase	6
Figure I .2 : La structure cristalline de rutile	7
Figure .I .3: La structure cristalline de la brookite.....	8
Figure. I.4 Evolution de la température de transition anatase-rutile.....	11
Figure I.5 : Evolution de l'indice de réfraction et de la porosité d'une couche mince avec la température.....	12
Figure .I .6 : Evolution de la porosité et de la taille de grain avec la température de recuit.....	12
Figure .I .7 : Spectre de la lumière avec la zone d’action du TiO ₂	15
Figure .I .8 : Principe de la photocatalyse hétérogène avec le semi-conducteur TiO ₂	15
Figure .I .9 : Schéma de propagation d’un rayon lumineux dans un guide d’onde.....	18
Figure II.1 : Les différents types de mise en forme de matériaux obtenus par voie sol –gel.....	23
Figure II.2 : Evolution de la viscosité de la solution.....	27
Figure II.3 : Les 4 étapes de dépôt par la technique spin-coating.....	29
Figure II.4 : Dépôt de couches l'enduction laminaire.minces par.....	30
Figure II.5 : Dépôt de couches minces par l'Aérosol-gel.....	30
Figure.II.6 : Détail des étapes du dip-coating.....	31
Figure II.7 : Schéma de la formation de la couche par la méthode du trempage-tirage.....	32
Figure II.8 : Influence du traitement thermique sur la porosité des couches minces.....	36
Figure II.9 : Schéma de principe de l’apparition des contraintes lors du séchage.....	37
Figure II.10 : Le processus de la fabrication des couches minces de TiO ₂ dopé en Cobalt.....	42
Figure.II.11 Dispositif expérimental de trempage – tirage (Dip-coating).....	43
Figure II.12 : Les différentes étapes de la formation d’une couche mince.....	44
Figure III.1 : Schéma de photomètre à double faisceau de type SHIMADZU (UV 1650 PC)....	47
Figure III.2 : Schéma de principe d’un spectrophotomètre à double faisceau.....	47

Figure III.3 : Diffractomètre Brunkers Axs Advenced.....	49
Figure III.4 : Schéma du principe de fonctionnement d'un diffractomètre.....	49
Figure III.5 : Spectroscopie infrarouge FTIR Alpha bruker.....	50
Figure III. 6 : Les différents modes de vibrations, dans l'infrarouge, de TiO ₂	51
Figure III.7 : Schéma d'une fonction de transfert.....	51
Figure III.8 : Représentation de Nyquist.....	53
Figure IV.1 : Spectre de diffractogramme de poudre de TiO ₂ dopé 10%.....	55
Figure IV.2. Spectres de transmission des films de TiO ₂ pour différents taux de dopage en Co.....	58
Figure IV.3. : Spectres de transmission de couches minces d'oxyde de titane non dopés, pour 1, 2 et 3 couches.....	59
Figure IV.4 : Spectres de transmission des couches minces d'oxyde de titane dopé 3%, pour 1, 2 et 3 couches.....	59
Figure IV.5. Spectres de transmission des films TiO ₂ dopées 10% en Co, pour différents températures (1 couche).....	61
Figure IV.6. Spectres de transmission des films TiO ₂ dopées 10% en Co, pour différents températures (2 couches).....	61
Figure IV.7. Spectres de transmission des films TiO ₂ dopées 10% en Co, pour différents températures (3 couches).....	62
Figure IV.8 Evolution de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ des films de TiO ₂ pour différents dopages en Co.....	63
Figure IV.9 Variation de l'énergie de gap en fonction du taux de dopage.....	64
Figure IV.10 : Variation de l'indice de réfraction et de la porosité en fonction de taux de dopage des couches minces de TiO ₂ non dopé et dopé 3%, 5%, 8% et 10%.....	66
Figure IV.11 : Les spectres de transmission infrarouge d'oxyde de titane non dopé et dopé 3%, 5%, 8% et 10% en Cobalt.....	68
Figure IV.12 : les spectres de transmission infrarouge d'oxyde de titane dopé 3% représente les nombres d'onde de chaque pic.....	68

Figure IV.13 : Spectres d'impédance des couches minces d'oxyde de titanium non dopé et dopé 3%, 5%, 8% et 10% en Cobalt.....69

FigureIV.14 : Variation de la résistance et la capacité des couches minces d'oxyde de Titanium en fonction de taux de dopage.....71

Figure IV.15 : Spectres d'impédance complexe pour TiO₂ dopé 10% en Cobalt en fonction du nombre de couches recuites à 400°C.....72

Figure IV.16 : Spectres d'impédance complexe pour TiO₂ dopé 10% en Cobalt en fonction du nombre des couches recuites à 450°C.....72

Figure IV.17 : Spectres d'impédance complexe pour TiO₂ dopé 10% en Cobalt en fonction de nombre des couches recuites à 500°C.....73

Figure IV.18 : Spectres d'impédance complexe pour le TiO₂ dopé 10% en Cobalt en fonction de la température pour une couche.....74

Figure IV.19 : Spectres d'impédance complexe pour le TiO₂ dopé 10% en Cobalt en fonction de température pour deux couches traitée à 400°C, 450°C et 500°C.....75

Figure IV.20 : Spectres d'impédance complexe pour TiO₂ dopé 10% en Cobalt en fonction de température pour trois couches à 400°C, 450°C et 500°C.....75

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 : Caractéristiques des phases anatase - rutile (conditions standard 1 bar, 0°C).....	8
Tableau I.2 : Caractéristiques des différentes structures de TiO ₂	9
Tableau II.1 : Calcul des quantités de Cobalt pour différent dopage.....	40
Tableau IV.1 : Variation de l'énergie de gap en fonction du taux de dopage.....	63
Tableau IV.2 : Variation de l'énergie de gap en fonction de la température des couches minces de TiO ₂ dopé 10% en Cobalt pour 1, 2 et 3 couches.....	64
Tableau IV.3 : Valeurs de l'indice de réfraction et de la porosité en fonction de taux de dopage en Cobalt.....	65
Tableau IV.4 : Valeurs des épaisseurs des couches minces de TiO ₂ pour différent taux de dopage.....	67
Tableau IV.5 : Variation de la résistance et la capacité des couches minces d'oxyde de titanium en fonction de taux de dopage.....	70
Tableau IV.6 : Variation de la capacité des couches minces de TiO ₂ dopé 10% traitées à 400°C pour 1 couche, 2 couches et 3 couches.....	72
Tableau IV.7 : Variation de la capacité des couches minces de TiO ₂ dopé 10% traitées à 450°C pour 1 couche, 2 couches et 3 couches.....	73
Tableau IV.8 : Variation de la capacité des couches minces de TiO ₂ dopé 10% traitées à 500°C pour 1 couche, 2 couches et 3 couches.....	73
Tableau IV.9 : Variation de la capacité des couches minces de TiO ₂ dopé 10%, pour une couche traitée à 400°C, 450°C et 500°C.....	74
Tableau IV.10 : Variation de la capacité des couches minces de TiO ₂ dopé 10%, pour deux couches traitées à 400°C, 450°C et 500°C.....	75
Tableau IV.11 : Variation de la capacité des couches minces de TiO ₂ dopé 10%, en Cobalt pour trois couches à 400°C, 450°C et 500°C.....	76

LISTE DES SYMBOLES

LISTE DES SYMBOLES

σ : conductivité électrique.

q : Charge de l'électron.

ε : Constante diélectrique du matériau.

n : Concentration des électrons dans.

K_B : Constante de Boltzmann.

T : Température.

T_c : Température critique.

P_c : Pression critique.

M : Atome métallique.

n : Nombre de coordination.

R : Radical alcyle.

C_p : forces capillaires.

θ_m : Angle de mouillage.

γ : Tension superficielle.

r : Rayon des pores.

E_g : Largeur de la bande interdite.

h : Constante de Planck ($h=6.63 \times 10^{-34} J \cdot s$).

c : vitesse de la lumière ($c=3 \times 10^8 m/s$).

a, b, c : Paramètres du réseau cristallin.

n_s : Indice de réfraction du substrat.

n_c : Indice de réfraction de la couche.

T_{max} : Transmission maximale.

T_{min} : Transmission minimale.

e : Épaisseur de la couche.

$a_{h\nu}$: Coefficient d'absorption.

ν : Fréquence d'absorption.

T : Transmission.

R : Coefficient de réflexion.

V : Tension électrique.

I : Courant électrique.

ρ : Résistivité.

h : Epaisseur.

η : Viscosité de la solution.

V_0 : Vitesse de tirage du substrat.

ρ : Densité de la solution.

G : Constante de gravité.

ρ_m : Résistivité moyenne.

d : Distance.

n_{sp} : indice de réfraction de l'air =1.

n_g : indice de réfraction de la structure guidante de TiO₂.

t_g : temps au bout duquel la transition sol-gel est atteinte

ω : la vitesse de rotation du substrat.

e : le taux d'évaporation.

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

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

θ : L'angle de diffraction.

f_c : fréquence de coupure.

C_p : la capacité de la couche

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Les couches minces représentent une classe de matériaux qui suscite un intérêt tant du point de vue fondamental que technologique de plus en plus grandissant depuis le début des années 80. Elles peuvent être élaborées à partir de matériaux conducteurs, isolants, semi-conducteurs et polymères. L'épaisseur des films déposés sur des substrats peut varier d'un plan atomique (quelques Angströms) à plusieurs micromètres. Leurs propriétés physiques sont étroitement liées aux paramètres de dépôt. Actuellement, un des oxydes qui est très étudié en couches minces est l'oxyde de titane TiO_2 à cause de ses propriétés physiques très intéressantes.

Le dioxyde de titane est un matériau bon marché non toxique et a une grande stabilité chimique et mécanique. De plus, 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 la photocatalyse, les capteurs de gaz, les revêtements antireflets, les guides d'ondes optiques.

Plusieurs études ont été consacrées au dopage des couches minces de TiO_2 obtenues par le procédé sol-gel. Elles montrent que le dopage en phase liquide favorise une bonne homogénéité à l'échelle moléculaire entre la matrice hôte et le dopant [1 - 2] et ceci même pour des dopages élevés. La présence des impuretés dans une matrice peut stabiliser, améliorer ou modifier les différentes propriétés d'un matériau. Généralement, les couches minces de TiO_2 dopé laissent espérer d'importants gains de performances, ainsi que de nouvelles applications, car l'effet de taille des dopants (nanocristaux, nanoparticules) modifient fortement les différentes propriétés physico-chimiques du TiO_2 [3].

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) qui a permis d'élaborer les films minces TiO_2 objet de cette étude.

Le procédé Sol-gel est une méthode relativement récente permettant de produire des matériaux oxydes (verres, céramiques, ...). Les avantages inhérents à la chimie Sol-Gel en ont fait une méthode très populaire. L'utilisation de réactifs chimiques très purs garantit à son tour la pureté des matériaux synthétisés. La stœchiométrie des différents éléments chimiques peut être facilement contrôlée en mélangeant les différents précurseurs dans la solution initiale.

Dans notre travail expérimental on va utiliser une méthode appelée dip-coating, qui permet de déposer un film mince du sol sur substrat de pyrex, avant que la gélification n'ait lieu. Après un ou plusieurs traitements thermiques, le film densifié constitue un guide d'onde optique. On peut, en adoptant le traitement thermique, déposer de nombreuses couches et d'obtenir des guides d'épaisseurs importantes. Ce mémoire comporte cinq chapitres :

- Dans le premier chapitre nous développons une étude détaillée sur l'oxyde de titane, ses caractéristiques et ses applications dans la vie quotidienne.
- Dans le deuxième chapitre une analyse détaillée de la méthode Sol-gel et les étapes de formation de la couche mince.
- Nous décrirons dans le troisième chapitre les différentes techniques utilisées pour la caractérisation de ces couches minces.
- Enfin, le quatrième chapitre sera consacré aux résultats expérimentaux obtenus et à leurs interprétations.

Chapitre I

Propriétés physico-chimique du dioxyde de titane TiO₂

Chapitre I

Propriétés physico-chimiques du dioxyde de titane TiO_2

Table des matières

I. Introduction.....	4
I.1 Formes cristallines de TiO_2	5
I.1.1. La structure anatase.....	5
I.1.2. La structure rutile	7
I.1.3. La structure brookite.....	8
I.2. Paramètres physiques des différentes structures de TiO_2	9
I.3. Stabilité thermodynamique des phases cristallines	9
I.4. Synthèse du dioxyde de titane.....	10
I.5 Facteurs influents sur les propriétés des couches minces de TiO_2	13
I.5.1 Influence du dopage sur les propriétés des couches minces de TiO_2	13
I.6 Applications du dioxyde de titane	14
I.6.1 Application photocatalytique du TiO_2	14
I.6.2 Applications dans les cellules solaires.....	17
I.6.3. Application dans l'optique.....	17
I.6.4. Application dans les systèmes électrochromes	18

I. Introduction

Le dioxyde de titane (TiO₂) existe pur dans la nature sous différentes formes minérales comme le rutile, l'anatase et la brookite ou mélangé à de l'oxyde de fer sous forme d'ilménite (FeTiO₃). Cependant ces cristaux présentent de nombreuses couleurs dues aux impuretés ce qui restreint leur usage au domaine des pierres semi-précieuses.

L'utilisation du dioxyde de titane pour des applications optiques commence après la mise au point vers 1920 d'un procédé de fabrication du TiO₂, à partir d'ilménite et d'un traitement à l'acide sulfurique. Après calcination à 1000°C, on obtient du TiO₂ pur composé essentiellement d'anatase sous forme de grains de 0,2 µm de diamètre.

Dans les années 1960, la mise au point d'un procédé au chlore moins polluant a permis d'utiliser directement le rutile comme minerai, et la dernière étape du traitement se déroule à 1400°C afin d'obtenir du TiO₂ composé essentiellement de rutile. Les grains ainsi formés sont recouverts d'une couche de silice ou d'alumine pour leur utilisation comme pigments.

Le TiO₂ est actuellement le principal pigment blanc des peintures, plastiques et papiers mais il est aussi utilisé dans des domaines industriels aussi divers que les produits pharmaceutiques, les matériaux de construction ou les cosmétiques. La production annuelle de TiO₂ dépasse les 4 millions de tonnes par an. Les propriétés optiques du dioxyde de titane sont dues d'une part à son indice optique extrêmement élevé ($n = 2,70$ à $\lambda = 590$ nm) pour le (rutile) et d'autre part à la mise en forme sous forme de grains dont la taille (0,2 µm) permet de maximiser la diffusion dans le visible et d'obtenir par exemple, pour des peintures blanches contenant 20% en volume de TiO₂, des grandes luminosités.

Sa transparence dans le visible, associée à un bord d'absorption vers 0,42 µm conduisant à une forte absorption dans l'ultraviolet, lui confère d'excellentes propriétés de protection contre les UV A et UV B ce qui en fait le principal composant actif des crèmes solaires. Sous forme de couches minces le TiO₂ est, en raison de son indice optique très élevé et de sa transparence dans le visible et proche IR, présent dans la plupart des traitements optiques que ce soit des antireflets pour verres ophtalmiques ou des filtres interférentiels pour les applications de télécommunication optique.

Enfin, la surface du TiO₂ présente aussi des propriétés de photocatalyse en présence d'ultraviolets. Des études sont en cours de réalisations pour des applications industrielles : piles solaires, miroirs anti-buée, autonettoyants. Purification de l'air ou pour des propriétés antibactériennes [4].

I.1 Formes cristallines de TiO₂

Le TiO₂ existe sous différentes formes cristallines : le rutile, l'anatase, la brookite, plus rarement la variété bronze (TiO₂-B) et des phases obtenues sous haute-pression. Seuls les phases rutile et anatase jouent un rôle dans les applications de TiO₂. Leurs structures sont présentées sur les figures (I. 1, 2, 3).

Dans le rutile, les ions O²⁻ forment un empilement hexagonal compact déformé, alors que dans l'anatase ils forment un empilement cubique compact déformé. Dans les deux structures, les cations Ti⁴⁺ occupent la moitié des sites octaédriques. Les octaèdres TiO₆ s'enchaînent en partageant des arêtes et des sommets. La longueur moyenne des liaisons Ti-O est de 1,969 Å dans le rutile [5] et 1,93Å dans l'anatase [6]. La brookite [7] a un réseau orthorhombique, avec une structure plus complexe que les précédentes, figure (I.3). La comparaison des volumes d'espace occupés par une unité formulaire TiO₂ dans les trois structures Tableau (I.2) montre que la compacité diminue suivant la séquence rutile > brookite > anatase. L'anatase est la moins compacte des trois [8].

- L'anatase est de groupe de symétrie C_{4h} [9-10], il comprend huit molécules par maille. Chaque atome de titane est entouré par six atomes d'oxygène particulièrement équidistant et chaque atome d'oxygène est entouré par trois atomes de titane.

- La brookite a un groupe de symétrie D_{2h} [10-11], il comprend huit molécules par maille. Les octaèdres TiO₆ sont disposés en chaînes parallèles à la direction (001), et celles-ci en couches parallèles (100).

- Le rutile à un groupe de symétrie D_{4h} [10-12], il comprend deux molécules par maille.

I.1.1. La structure anatase

Le rutile et la brookite aussi bien que l'anatase ont la même chimie, mais ils ont des structures différentes. A températures élevées, aux environs de 800°C, l'anatase se transformera en rutile [13]. L'anatase partage plusieurs propriétés avec le rutile telles que la dureté et la densité [14].

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

La phase anatase est surtout utilisée pour sa tonalité bleutée, et sa compatibilité avec les azurants optiques. Elle est également moins abrasive que le rutile. La phase anatase a été peu étudiée, bien qu'elle intéresse beaucoup de chercheurs, à cause de son utilisation en photocatalyse et dans la technologie des cellules solaires. Récemment, des monocristaux d'anatase ont été synthétisés, et leurs études ont montrées des propriétés électriques complètement différentes de celles du rutile [15-16].

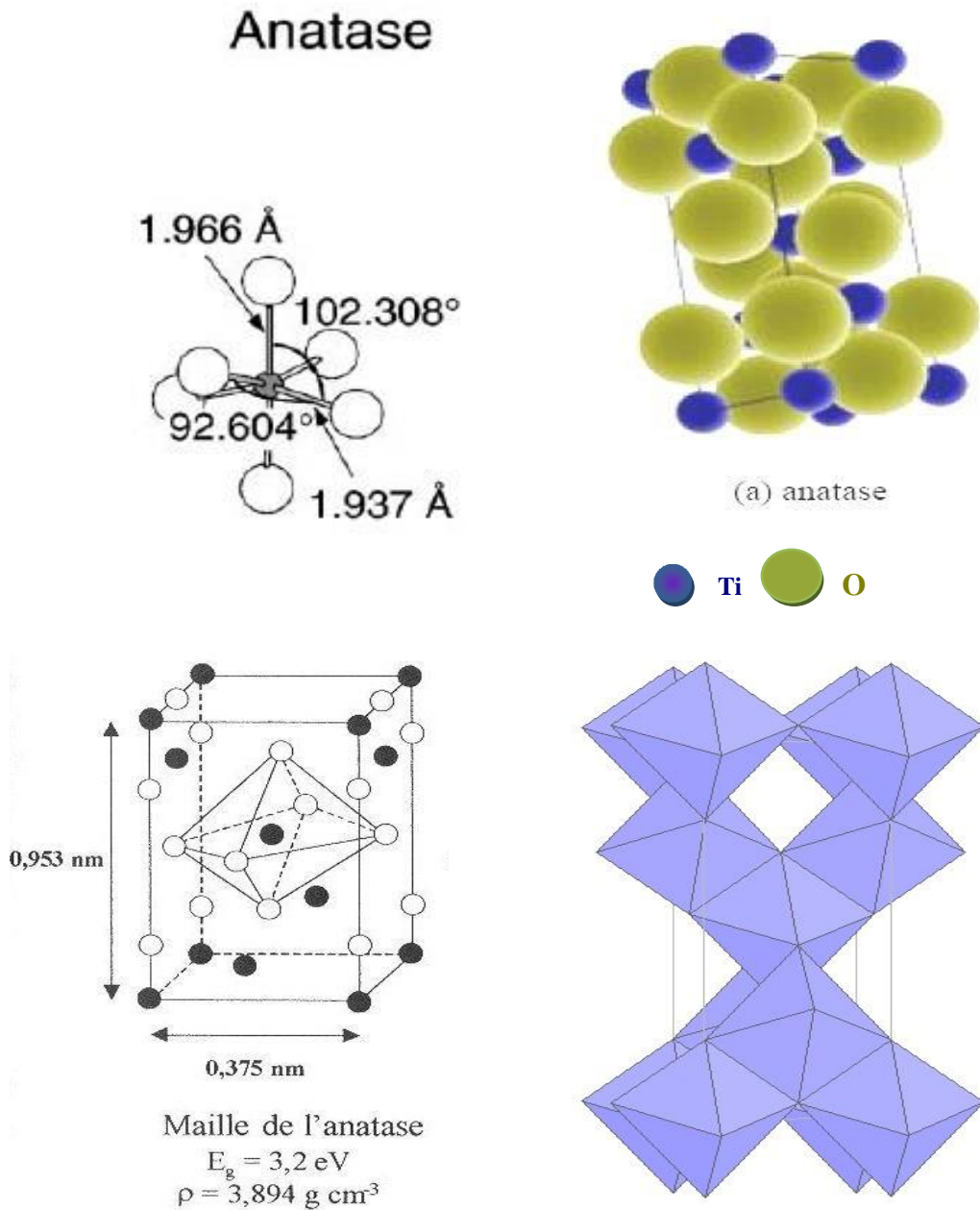


Figure I.1 : La structure cristalline de l'anatase [8-17].

I.1.2. La structure rutile

Le rutile est la forme la plus stable du dioxyde de titane, et il est produit à haute température. Il est synthétisé et commercialisé depuis 1941. Il a un réseau tétraédrique de cations, des octaèdres d'oxygène entourent les cations. L'octaèdre TiO₆ partage une arête commune le long de l'axe (001) et un sommet commun avec un autre octaèdre adjacent. Bien que le rutile soit un isolant, par l'ajout de petites quantités de Ti³⁺, la conductivité électrique peut être induite via des interactions cation-cation ou Ti³⁺ - anion - Ti⁴⁺.

La distance inter-ionique moyenne dans le rutile est de 1,959 Å pour la liaison Ti-O, ainsi que 2,96 Å et 3,57 Å pour les liaisons Ti-Ti. Cette phase présente des activités photovoltaïques et photocatalytiques intéressantes [14-18].

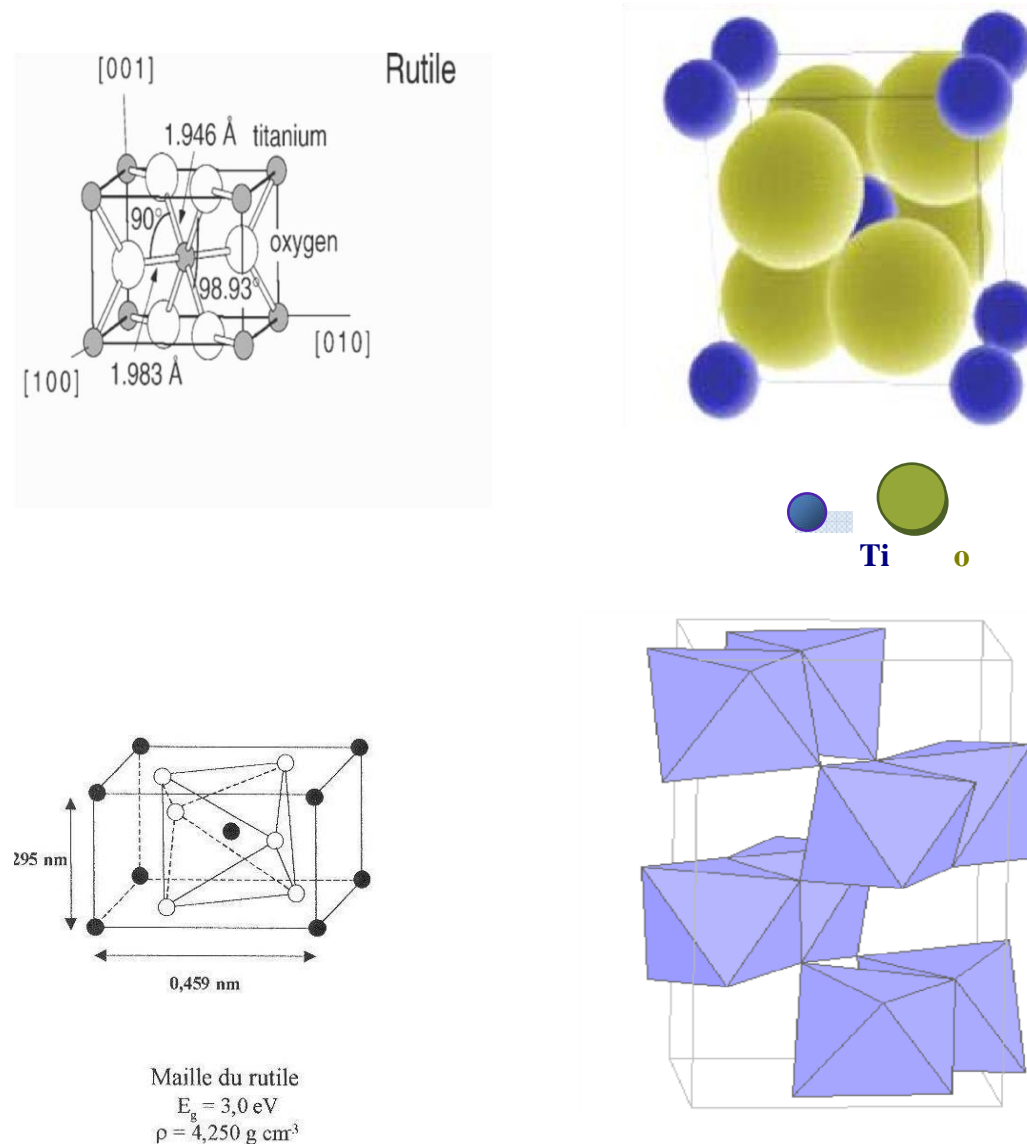


Figure I.2 : La structure cristalline de rutile [8-17].

Anatase	Métastable thermodynamiquement*	Rutile	Stable thermodynamiquement*
	Faible énergie de surface (si nanocristallin)		Énergie de surface 15% supérieure à celle de l'anatase
	Élaboré à basse température		Élaboré à haute température
	Grande vitesse de nucléation		Transformation de l'anatase facile à T > 600°C et si anatase nanostructuré
	Nano-structuré		Grains de taille moyenne supérieure à ceux de l'anatase
	Grande surface spécifique		Surface spécifique plus faible
	Porteurs de charge plus mobiles		Porteurs de charge moins mobiles (davantage de recombinaisons)
	Largeur de la bande interdite, E _g = 3,2 eV		E _g = 3,0 eV
	Photoconductivité élevée		Photoconductivité faible
	Plus actif en photocatalyse		Moins actif en photocatalyse

Tableau I.1 : Caractéristiques des phases anatase - rutile

(conditions standard 1 bar, 0°C) [8].

- La transformation anatase / rutile a lieu entre 875 K et 1000 K. Selon les conditions de préparations, le dioxyde de titane cristallise dans l'une ou l'autre des phases.

I.1.3. La structure brookite

La brookite est orthorhombique avec une structure plus complexe, bien que les distances Ti–O soient similaires à celles des autres structures. Elle se forme à des températures plus basses que celles du rutile. A températures élevées, environ 800°C, la brookite se transforme en rutile. La brookite partage presque les mêmes propriétés que le rutile : la couleur, la dureté et la densité [19]. Cette phase a été peu étudiée. De plus, à l'heure actuelle cette phase présente peu d'intérêt aux yeux de la communauté scientifique.

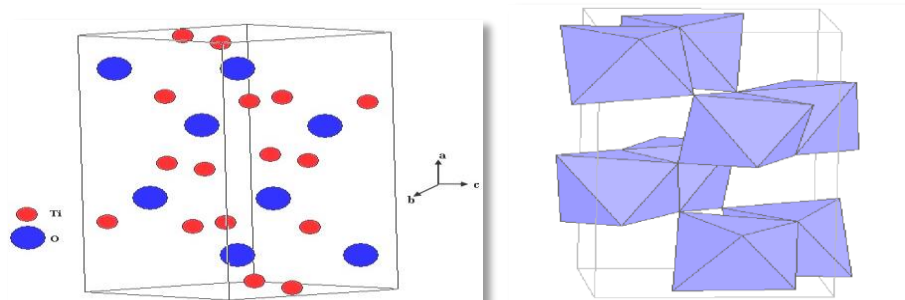


Figure I.3 : La structure cristalline de la brookite.

I.2. Paramètres physiques des différentes structures de TiO₂

Propriétés	Anatase	Rutile	Brookite
Taille moyenne du cristal (µm)	0,14 à 0,17	0,17 à 0,24	/
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	/
Structure	Quadratique	Quadratique	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
Indice de réfraction	2,57	2,75	2,586
Volume d'espace par unité TiO ₂ (Å ³)	34,1	31,0	32,2

Tableau I.2 : Caractéristiques des différentes structures de TiO₂ [8-20-21].

I.3. Stabilité thermodynamique des phases cristallines

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

Zhang *et al.* [22] ont montré que l'anatase est plus stable que le rutile quand la taille des grains est inférieure à 14 nm. Les analyses expérimentales, des calculs thermodynamiques et des calculs basés sur la structure confirment, que quand la taille des cristallites diminue suffisamment, l'énergie libre de formation du rutile devient plus grande que celle de l'anatase. Ainsi, la stabilité relative des phases s'inverse et l'anatase devient la phase la plus stable. Cette différence s'explique par la différence d'énergie de surface entre les deux variétés allotropiques. D'après Cribb *et al* [23], l'anatase présente une énergie de surface

inférieure de 15% à celle du rutile et devient donc la forme stable de TiO₂. Lorsque les cristaux sont de taille nanométrique une inversion du même type a été observée entre γ -Al₂O₃ et α -Al₂O₃ [24].

I.4. Synthèse du dioxyde de titane

Les couches minces de dioxyde de titane peuvent être préparées par différentes méthodes de synthèse : Sol-gel, déposition chimique en phase vapeur [25], pulvérisation cathodique [26], et faisceau d'électron d'évaporation (électron beam évaporation) [27].

Néanmoins, la synthèse par la voie Sol-gel est celle qui est de plus en plus utilisée et ce pour les différents avantages qu'elle offre. De plus, la souplesse des processus Sol-gel, permet de confectionner des films minces ayant les propriétés souhaitées.

Les propriétés des couches minces de TiO₂ dépendent fortement des microstructures obtenues. Celles-ci sont modulées par la technique et les conditions de préparation, ainsi que par les traitements thermiques ultérieurs [28]. Lorsque des dopants sont utilisés la modulation des propriétés ne dépend pas seulement du type de dopant, mais aussi de sa concentration ainsi que de sa distribution dans le réseau de TiO₂ [29].

Plusieurs études ont été consacrées au dopage des couches minces de TiO₂ obtenues par la méthode Sol-gel. Le dopage par des cations métalliques modifie la température de transformation de l'anatase en rutile [30].

Seung Hun Oh et al. [31], ont étudié les propriétés optiques ainsi que l'activité photocatalytique des couches minces de TiO₂ préparées par deux méthodes différentes : La méthode Sol-gel et par faisceau d'électron d'évaporation. Ils ont constaté que les films obtenus par cette méthode possèdent de bonnes propriétés optiques, en revanche les couches minces obtenues par la méthode Sol-gel possèdent d'excellentes propriétés photocatalytiques.

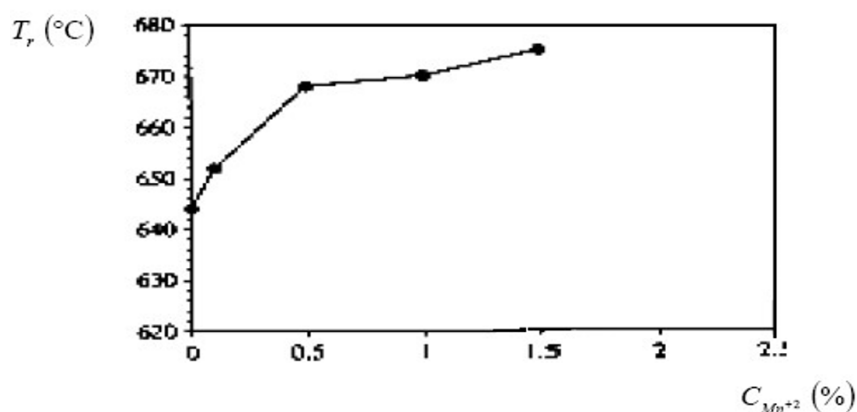


Figure I.4 : Evolution de la température de transition anatase-rutile [32].

Nishide et al. [33] ont utilisé l'acide nitrique HNO₃ comme catalyseur pour préparer des films de TiO₂ par la voie Sol-gel. Ils ont constaté la transformation de la phase anatase en rutile avec la température de recuit, de même qu'une augmentation linéaire de l'indice de réfraction. Cette étude indique que les propriétés des couches minces de TiO₂ dépendent des conditions de recuit.

Nishide et Mizukami [34], ont étudié l'effet des ligands sur la phase cristalline et l'indice de réfraction des films de TiO₂ préparés par la méthode Sol-gel, par utilisation d'un agent complexant. Ils ont rapporté qu'un ligand organique peut être employé pour contrôler la structure cristalline et les propriétés optiques des films.

D.J. Kim et al. [35], ont étudié l'influence de la température de recuit sur les propriétés optiques et structurales. Pour cela, ils ont suivi l'évolution de l'indice de réfraction ainsi que la porosité de ces couches en fonction de la température de recuit, figure (I.5). Les recuits ont été effectués à différentes températures pendant une heure, et leurs mesures ont été faites dans le domaine visible et pour une longueur d'onde de 550 nm.

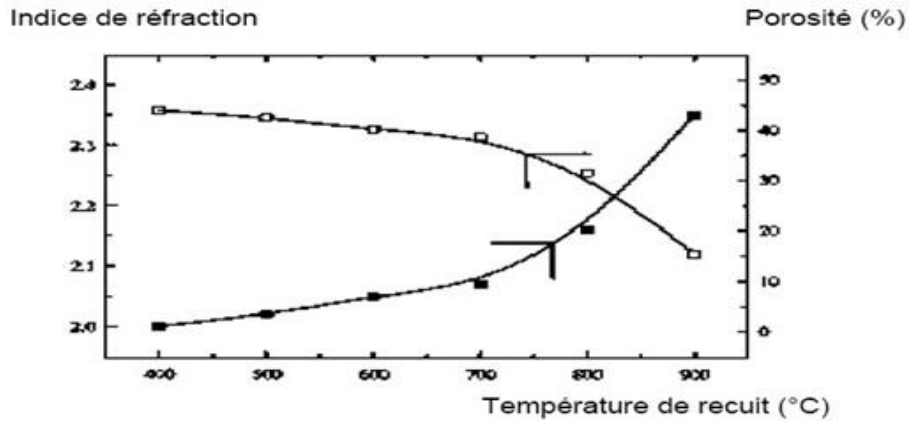


Figure I.5 : Evolution de l'indice de réfraction et de la porosité d'une couche mince avec la température [34].

La diminution de la porosité avec la température de recuit, a été confirmée par les travaux de Negishi et Takeuchi [36]. En utilisant le polyéthylène glycol comme catalyseur, ils ont préparés des couches minces de TiO₂ par voie sol-gel. Le suivi de la cristallinité ainsi que la morphologie des phases ont été déterminé par microscopie électronique en balayage [37], figure (I.6).

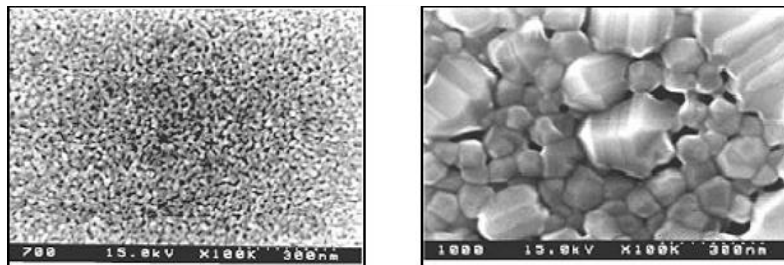


Figure I.6 : Evolution de la porosité et de la taille de grain avec la température de recuit [36].

La température du traitement thermique contrôle également la taille des pores ainsi que la taille des cristaux de TiO₂. WU et *al.* [38] ont montré que la taille des pores de TiO₂ diminue avec l'augmentation de la température de recuit. Ils attribuent ce phénomène à la transition de phase de l'anatase vers le rutile.

Kumar et Zaspalis [39] ont étudié la transition de phase du TiO₂. Ils observent la transition anatase → rutile pour un traitement thermique de 8 heures à une température

comprise entre 550 et 600 °C, alors que Lin *et al.* [40] ont observé cette transition pour une gamme de températures comprises entre 450 et 700 °C pendant 30 heures.

I.5 Facteurs influents sur les propriétés des couches minces de TiO₂

I.5.1 Influence du dopage sur les propriétés des couches minces de TiO₂

Dioxyde de titane TiO₂ peut être utilisé pure ou dopé avec des métaux ou des oxydes métalliques. Il a été montré dans certains cas que le dopage donne lieu à une augmentation de sa photoactivité et améliore ses propriétés électriques et magnétiques. Les paramètres déterminants pouvant influencer les propriétés des matériaux dopés sont : la méthode de synthèse, la concentration, la nature du dopant et le traitement thermique.

Les impuretés dans la couche de TiO₂ peuvent jouer un rôle bénéfique sur l'activité photocatalytique, quand leur concentration est maîtrisée. L'effet de l'insertion d'impuretés dans la couche de TiO₂ a été étudié par Park *et al.* [41]. Les auteurs ont testé l'activité photocatalytique de couches minces de TiO₂ élaborées par la technique sol-gel et dopées par des cations de valence faible, Fe⁺³, Co⁺², Ni⁺² et élevée, Mo⁺⁵, Nb⁺⁵, W⁺⁶, pour améliorer l'activité photocatalytique du TiO₂.

Dans leurs études Anisimov *et al.* [42], ont étudié le rôle des impuretés magnétiques et des sites vacants d'oxygène dans la formation du ferromagnétisme avec la température de curie T_c élevée dans TiO₂ dopé au Co. Ils ont constaté que l'interaction d'échange des ions magnétiques de Co est ferromagnétique, mais très faible en raison de la grande distance moyenne d'impureté impureté. Cependant, sa force devient trois fois plus forte quand il y a une présence des sites vacants magnétique. Les moments magnétiques obtenus sont 3 μB et 1 μB pour le Co et pour les sites vacants, respectivement.

Ils ont également constaté que l'interaction entre le Co et les moments des sites vacants est étonnamment très forte même pour la plus longue distance de 4.1 Å. Ces résultats nous mènent à penser que le signal magnétique observé ne peut pas être attribué aux ions de Co seulement : les moments des sites vacants devraient être pris en compte aussi. Il semble que l'interaction forte entre le Co et les moments de ces sites vacants est un moment principal pour l'explication du T_c élevé dans TiO₂ dopé au Co.

Les propriétés magnétiques des couches minces de TiO₂ dopé au Ni ont été étudiés par D.L. Hou *et al* [43] et ils ont montré que la magnétisation de saturation M_s change rigoureusement pour une concentration de dopage différente et les processus de recuit.

Le TiO₂ nanocristallin dopé par des alcalins (Li, Na, K) a été préparé pour différentes concentrations en utilisant la méthode sol-gel et la technique d'imprégnation. Une augmentation sensible des performances photocatalytique de TiO₂ dopé par Li, Na et K par rapport à TiO₂-P25 est observée pour des concentrations faibles en alcalin (1% atomique) [44].

De plus, le dopage de TiO₂ avec les terres rares pour améliorer les propriétés optiques des couches dans les applications des guides d'ondes et l'amplification des signaux [45-46].

I.6 Applications du dioxyde de titane

I.6.1 Application photocatalytique du TiO₂

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

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

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

Les réactions photocatalytique avec le TiO₂, sont limitées à des longueurs d'ondes inférieures à 400 nm, c'est-à-dire dans l'ultraviolet UV figure (I .7).

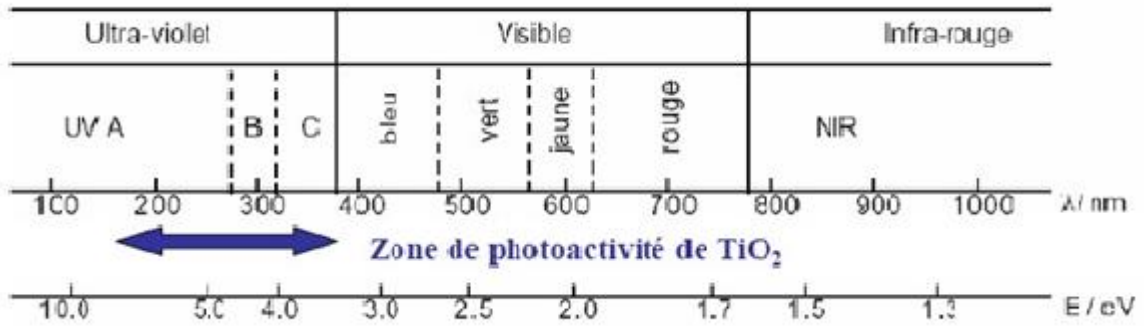


Figure I.7 : Spectre de la lumière avec la zone d'action du TiO₂.

Des matériaux pouvant travailler dans le visible sont plus souhaitables en termes d'utilisation de la lumière naturelle. En effet, seulement 5% de la lumière solaire est utilisée dans le cas de l'anatase. Pour cette raison, le dopage de TiO₂ anatase a été étudié pour déplacer son gap dans le visible.

Il a été montré que le dopage par différents métaux de transition comme V, Cr, Mn, Fe et Ni, permet un décalage vers le visible de la bande d'absorption du TiO₂. Ce décalage dépend de la quantité de dopant introduite. L'efficacité dans le décalage est la suivante : V, Cr, Mn, Fe, Ni. Ceci permet d'utiliser la lumière solaire plus efficacement et ce jusqu'à 20% à 30% de mieux [53 - 54].

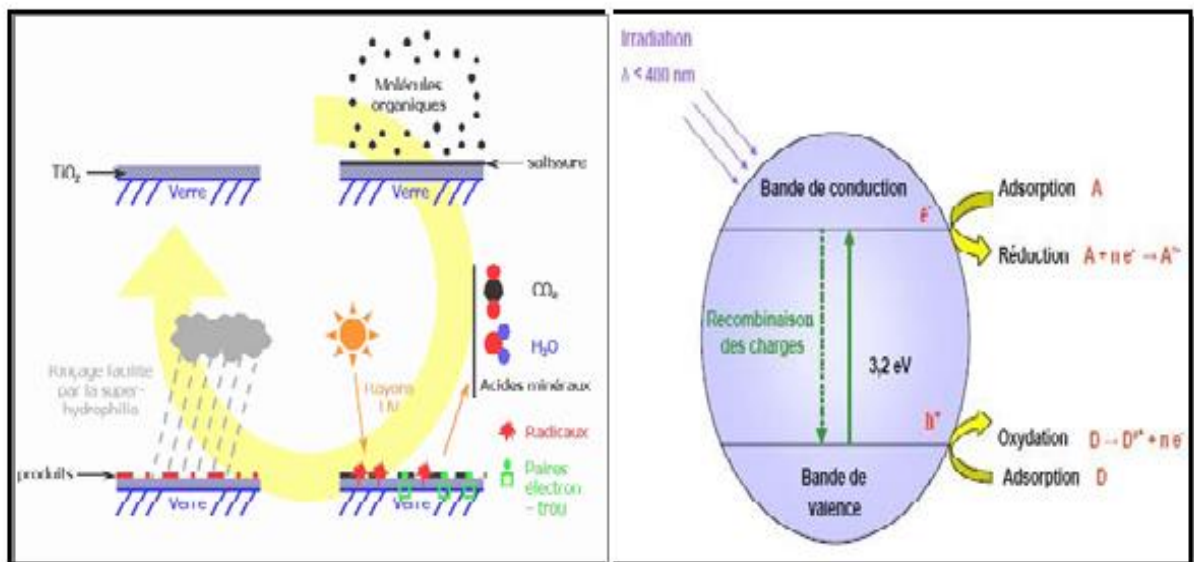


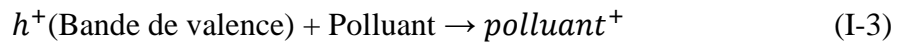
Figure I.8 : Principe de la photocatalyse hétérogène avec le semi-conducteur TiO₂ [55].

a. Mode d'action photocatalytique de TiO₂

Le processus photocatalytique repose sur l'excitation de TiO₂ par un rayonnement lumineux de longueur d'onde inférieure à 387 nm, ce qui correspond à une énergie supérieure ou égale à la largeur de la bande interdite (3,2 eV) [56] :



Un électron de la bande de valence est promu à la bande de conduction avec formation d'un trou positif (h^+). Les trous réagissent avec l'eau et les polluants organiques adsorbés sur la surface de TiO₂, suivant les réactions (I-2) et (I-3) :



Les radicaux hydroxyles formés dans la réaction (I-2) participent également à la dégradation des polluants :



Il faut également considérer la réaction de recombinaison électron-trou dans le volume de la particule ou sur la surface :



La vitesse de formation des paires électron-trou sous l'impact des photons réaction (I-1) dépend de l'intensité de la lumière d'incidence et des propriétés optiques et physiques du photocatalyseur. La vitesse de diffusion des paires et leur taux de recombinaison dépendent de plusieurs facteurs, essentiellement structuraux : La composition allotropique [57], la cristallinité [58], la taille des cristallites [59], et le taux de dopage ionique [60]. Ces facteurs ont une influence sur l'activité photocatalytique également. D'autre part, l'activité photocatalytique dépend de la nature chimique du polluant et de la complexité chimique de sa molécule.

I.6.2 Applications dans les cellules solaires

Dans le contexte mondial de développement des énergies renouvelables, la conversion photovoltaïque se positionne comme alternative prometteuse aux énergies fossiles en raison d'une ressource potentiellement inépuisable, par conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique, par exploitation de l'effet photovoltaïque qui apparaît à la jonction d'un semi-conducteur. Le semi-conducteur remplit donc deux fonctions : d'absorption de l'énergie solaire et de 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 [61], 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 TiO₂ est composée de nanoparticules de TiO₂. La rugosité de la surface est beaucoup plus importante.

Un nombre plus grand de molécules peuvent ainsi être adsorbées sur le TiO₂ 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. 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.6.3. Application dans l'optique

Les revêtements de dioxyde de titane présentent des propriétés favorables pour le guidage optique, notamment pour amplifier des signaux dans des films dopés avec des ions de terre rare [45-46]. Ou pour modifier l'indice de réfraction de la surface des verres [62-63]. Cette technologie est bien établie dans le domaine de l'optique intégrée sur verre.

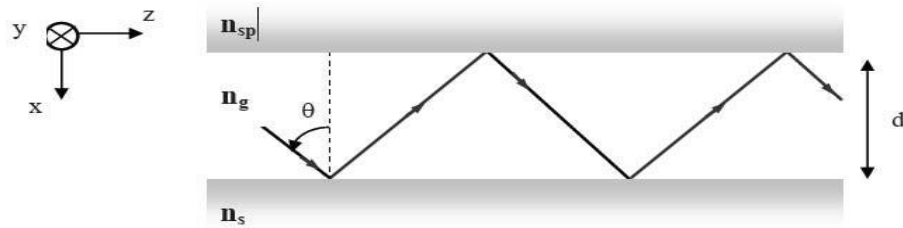


Figure I.9 : Schéma de propagation d'un rayon lumineux dans un guide d'onde.

Où :

$n_s > n_g > n_{sp}$

n_s : indice de réfraction de substrat.

n_g : indice de réfraction de la structure guidante de TiO₂.

n_{sp} : indice de réfraction de l'air =1.

d : épaisseur de la structure guidante.

I.6.4. Application dans les systèmes électrochromes

Soumis à un champ électrique, les matériaux électrochromes ont la propriété de changer de couleur, et ce de manière réversible. Ces systèmes permettent donc de moduler la transmission du flux lumineux. En effet, des dispositifs fonctionnant en réflexion équipent déjà les rétroviseurs des voitures haut de gamme. Bientôt des fenêtres intelligentes, permettant de contrôler la luminosité, seront sur le marché [64]. Dans le cas qui nous intéresse, les semi-conducteurs à base d'oxyde de métaux de transition et notamment le dioxyde de titane TiO₂, Cette propriété résulte du changement d'état d'oxydation des cations métalliques qui composent l'oxyde. Selon que la structure de la couche mince de TiO₂ est amorphe ou cristalline, la transmission lumineuse sera modulée soit par absorption soit par réflexion. En fait, la structure des dispositifs électrochromes est complexe. Ils sont formés par la superposition de trois revêtements pris en sandwich entre deux plaques de verre conductrices. La variation de la transmission optique est généralement due à la coloration de la couche électrochrome lors de l'insertion de cations H^+ ou Li^+ [65], ce qui correspond à un oxyde de valence mixte, selon la réaction :



Incolore bleu

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

Chapitre II

**Elaboration des films minces de TiO₂ en
utilisant la technique Dip-Coating**

Chapitre II

Elaboration des films minces de TiO_2 en utilisant la technique Dip-Coating

Table des matières

II.1 Introduction	22
II.1 Les précurseurs	22
II.2 Réaction chimique des alcoxydes.....	23
II.2.1 Mécanismes générales.....	24
II.2.2 Etape d'hydrolyse	24
II.2.3 Etape de condensation.....	25
II.3-Les facteurs physico-chimiques	25
II.4 Transition sol-gel.....	26
II.5 Préparation des xérogels à base de TiO_2	27
II.6 Dépôt de couches minces par voie Sol-gel	28
II.6.1 Centrifugation « Spin-coating »	28
II.6.2 L'enduction laminaire	30
II.6.3 L'aérosol-gel.....	30
II.6.4 Le procédé de dépôt dit « trempage-tirage » ou « dip-coating»	31
II.6.4.1 Paramètres de dépôt	33
II.7 Applications de la méthode sol-gel.....	33
II.8 Avantages de la méthode sol-gel.....	33
II.9 Dépôt de couche mince par «dip-coating»	33
II.10 Choix des substrats.....	34
II.10.1 Les lames de verre	34
II.10.2 Les lames de pyrex	34
II.10.3 Les lames de silice pure	35

II.10.4 Le silicium polycristallin	35
II.11 Traitement thermique.....	35
II.11.1 Le séchage des couches minces	36
II.11.2 Le recuit des couches minces	37
II.12 Procédure expérimentale	38
II.13 Réalisation des couches minces par voie sol-gel	38
II.13.1 Choix et préparation du substrat	38
II.13.1.1 Choix du substrat.....	38
II.13.1.2 Préparation des substrats	39
II.13.1.3 Procédure du lavage des substrats	39
II.14 Préparation de la solution de trempage	39
II.14.1 Détermination de la quantité de Cobalt (Co)	39
II.14.2 Protocole	42
II.14.3. Dépôt des couches minces.....	43

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 [66]. 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 [66] 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... [67]. 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.1 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 [68].

- **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 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} [69].

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).

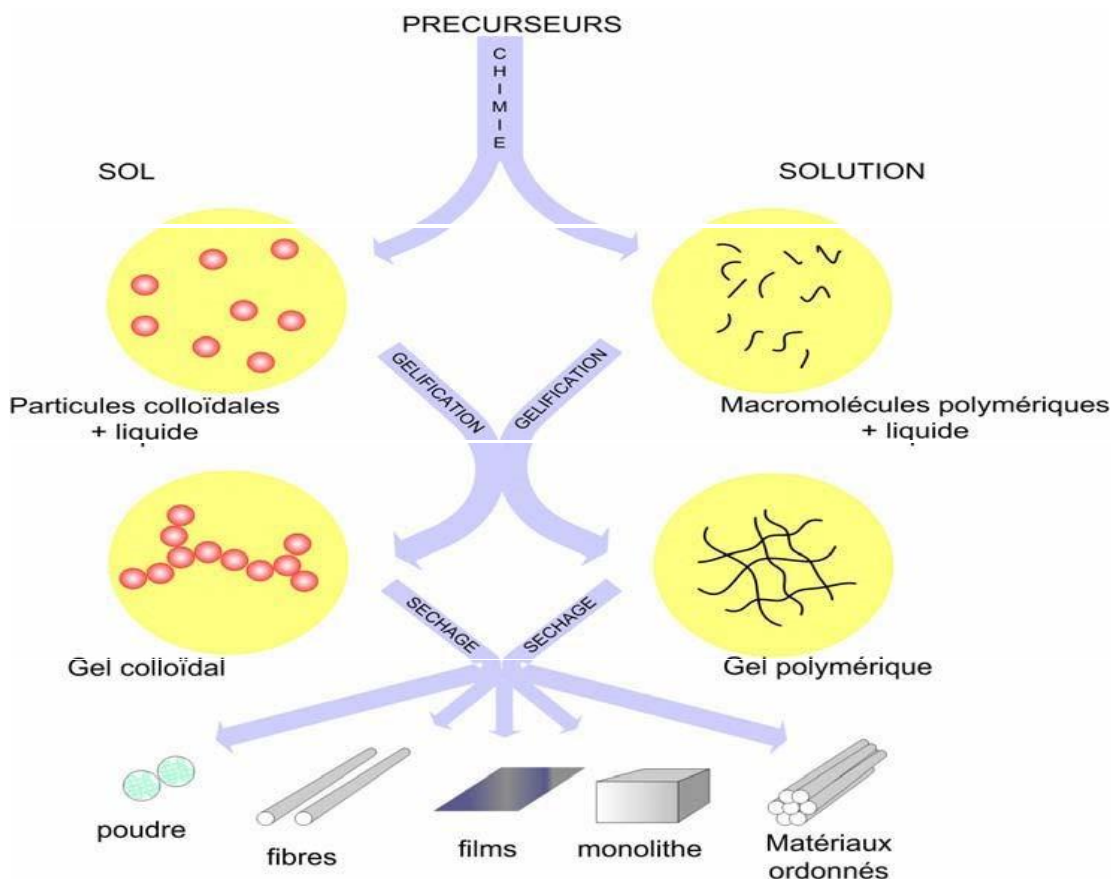
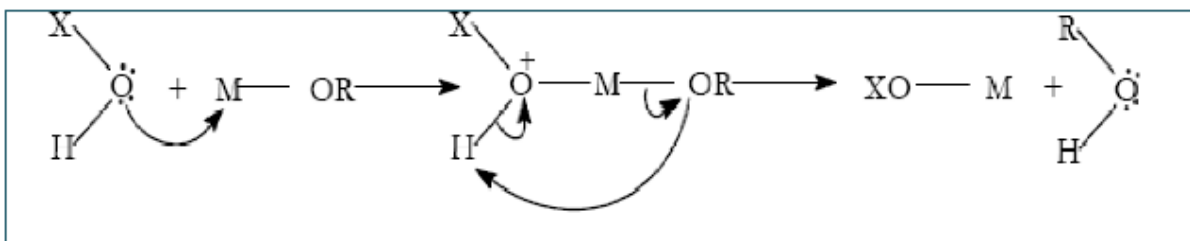


Figure II.1 : Les différents types de mise en forme de matériaux obtenus par voie sol – gel [70].

II.2.1 Mécanismes générales



Etat d'oxydation :	Z	Z-1	Z
Coordinance du métal :	N	N+1	N

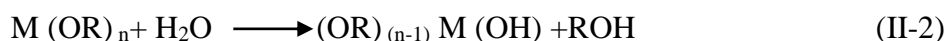
La réactivité chimique de l'alcoxyde métallique dans ces réactions de substitution nucléophile dépend principalement :

- De la force du nucléophile (X - OH).
- Du caractère électrophile de l'atome métallique.
- De la capacité du métal à augmenter sa coordinance (le nombre de groupement pouvant s'associer à l'atome métallique) et donc à former des oligomères. Le degré d'insaturation de la coordinance du métal peut s'exprimer par la différence $N - Z$ où N est la coordinance 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 [71], soit l'utilisation d'agents stabilisants [72], soit les deux.

II.2.2 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 hydroxyles -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.

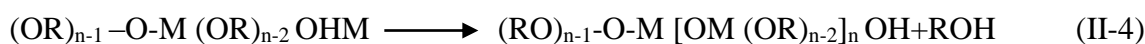
II.2.3 Etape de condensation

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) [73]. 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 [70-73].

- **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 alkoxydes sont usuellement dissous dans l'alcool parent [74]. Si l'alcool de dilution n'est pas l'alcool, le solvant peut modifier la réactivité de l'alkoxyde. En effet, des réactions d'échange entre le groupe –OR' de l'alcool de dilution et les groupements –OR de l'alkoxyde se produisent dès lors que la chaîne alkyle R' est moins encombrée que le groupe alkyl R de l'alkoxyde.

- **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 [75].

- **L'utilisation de catalyseurs** : son influence a été particulièrement étudiée dans les cas des alkoxydes de silicium [76] et des alkoxydes de métaux de transition tel que (TiO₂, ZnO, SiO₂) [77]. 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 [78].

- **L'utilisation d'additifs modifiant la réactivité des alkoxydes** : 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'alkoxyde 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 [79].

II.4 Transition sol-gel

Le schéma généralement adopté pour la gélification est celui de chaînes polymériques en croissance qui se rassemblent par condensation et forment des amas. Au cours de l'avancement des réactions d'hydrolyse et de condensation, des amas polymériques dont la taille croît avec le temps sont créés. Lorsque l'un de ces amas atteint une dimension infinie (c'est à dire de façon pratique la taille du récipient), la viscosité devient également infinie : c'est le point de transition sol-gel.

A partir de cet instant, l'amas infini appelé fraction gel continue à grossir en incorporant

Les groupements polymériques plus petits. Lorsque toutes les liaisons ont été utilisées, le gel est formé. D'un point de vue macroscopique, la transition peut être suivie par le comportement mécanique de la solution, Elle se traduit alors par la divergence de la viscosité de la solution et d'une croissance de la constante élastique en phase gel G (ou module de coulomb) [80].

L'évolution de la viscosité d'un sol et celle de son module de Coulomb, sont ainsi présentées schématiquement sur la (figure II.2) en fonction du temps : à la formation complète du gel, la viscosité devient infinie, alors que la constante élastique tend vers sa valeur maximale. L'amas solide formé à partir de la solution de base peut alors être vu comme une imbrication des chaînes polymériques formant une structure solide désordonnée, Cette structure contient encore des masses liquides emprisonnées [81]. Leurs éliminations se fait par l'évaporation.

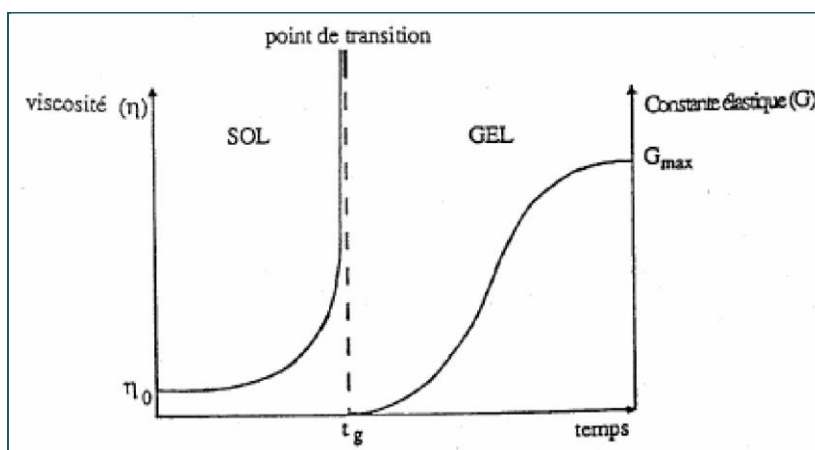


Figure II.2 : Evolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel : t_g correspond au temps au bout duquel la transition sol-gel est atteinte [81].

II.5 Préparation des xérogels à base de TiO₂

L'élaboration de TiO₂ par voie sol-gel s'est développée ses dix dernières années. C'est une méthode efficace pour la préparation des poudres et des films [83- 82]. 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 de Butoxide de titane à 97% (IV) : (C₁₆H₃₆O₄Ti).

La procédure de préparation inclut la dissolution de l'éthanol : (CH₃CH₂OH) comme dissolvant et d'acide comme catalyseur, puis d'alcoxyde.

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.6.1 Centrifugation « Spin-coating »

La technique « Spin-coating » [83] 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.3 :

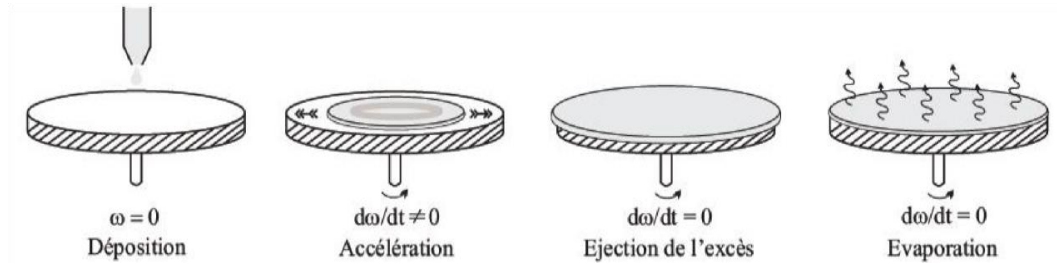


Figure II.3 : Les 4 étapes de dépôt par la technique spin-coating. Zest la vitesse de la rotation du substrat [83].

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 [84].

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

Avec :

- A : une constante sans unité,
- η : la viscosité de la solution en $\text{Kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$,
- ω : la vitesse de rotation du substrat en $\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$,
- ρ : la densité du sol en $\text{Kg}\cdot\text{m}^{-3}$,
- e : le taux d'évaporation. Dans la plupart des applications, e est proportionnel à la racine carrée de la vitesse de rotation,

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.6.2 L'enduction laminaire

On fait défiler le substrat sur un rouleau dont la moitié baigne dans la solution [85]. Ce procédé permet de traiter de grandes surfaces, ce qui conduit à son utilisation dans le domaine industriel.

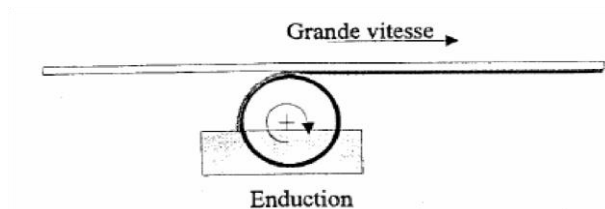


Figure II.4 : Dépôt de couches minces par l'enduction laminaire.

II.6.3 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.5). Cette technique offre des possibilités particulières très intéressantes, principalement lorsque le substrat possède des surfaces complexes [86]. Cependant son utilisation est difficile pour des grandes surfaces.

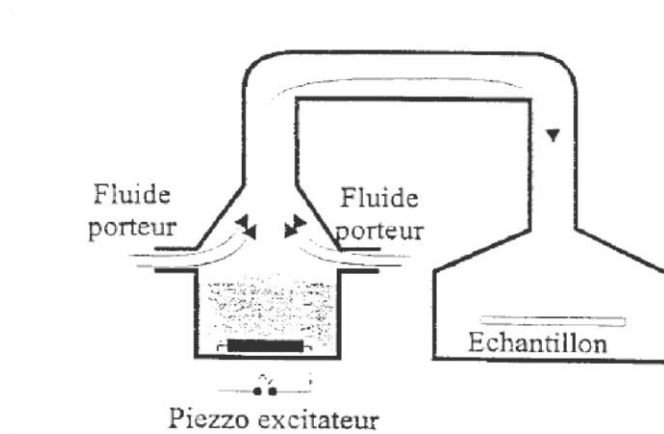


Figure II.5 : Dépôt de couches minces par l'Aérosol-gel.

II.6.4 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.6) 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.

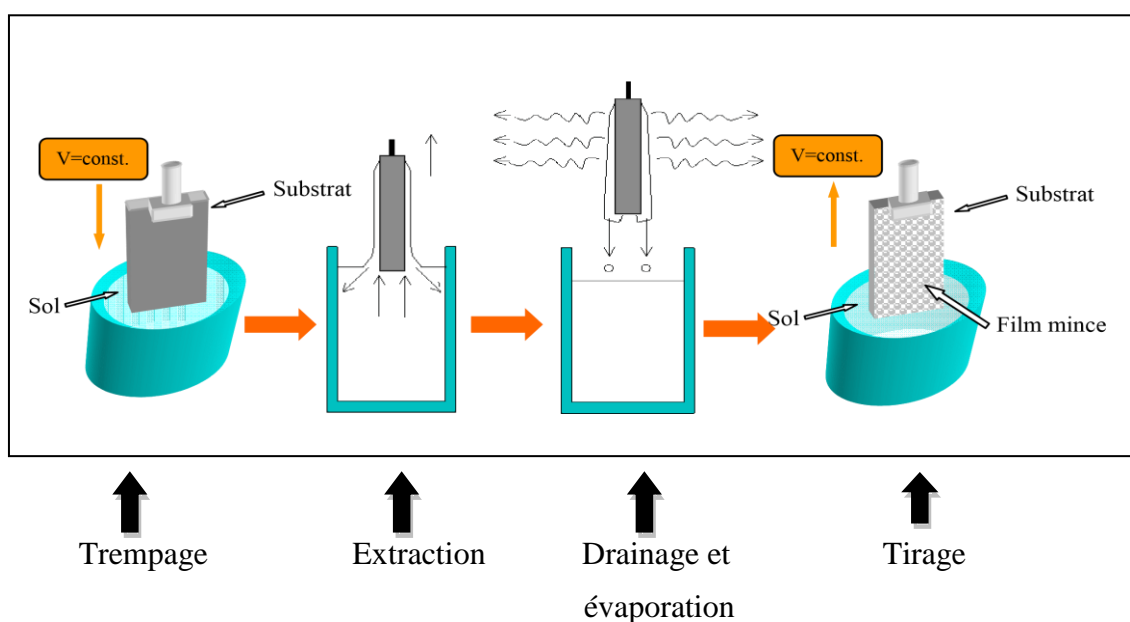


Figure.II.6 : Détail des étapes du dip-coating : Trempage du substrat dans le sol, formation de la couche pendant le retrait du substrat et gélification du film par évaporation du solvant.

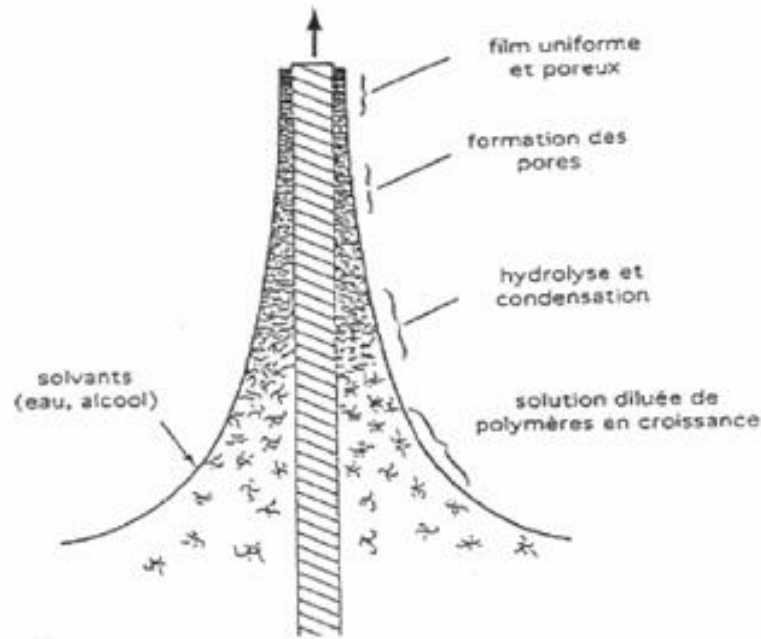


Figure II.7 : Schéma de la formation de la couche par la méthode du trempage-tirage.

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 [87]. 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 [88] :

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

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.6.4.1 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.7 Applications de la méthode sol-gel

Le procédé sol-gel est appliqué pour la fabrication des photo-détecteurs, des cellules photovoltaïques (solaires), des détecteurs de pression et des électrodes (batteries ...etc.).

II.8 Avantages de la méthode sol-gel

Les avantages de la méthode sol-gel se résument en :

- Pureté et homogénéité de la solution initiale réalisée à base de précurseur de grande pureté.
- Dopage relativement facile par son principe.
- Simplicité technologique de l'élaboration de la phase sol et du dépôt du film.
- Contrôle de l'épaisseur des couches obtenues.
- Température de déposition peu élevée.
- Obtention des couches de formes complexes.
- Coût faible de fabrication.

II.9 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 retiré à vitesse constante (80 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. Le taux d'humidité à l'intérieur de la chambre est de 40%.

II.10 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.10.1 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.10.2 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 à une longueur d'onde de 632.8 nm.

II.10.3 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 toujours à une longueur d'onde de 632.8 nm.

II.10.4 Le 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.11 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 quasitotalité 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.

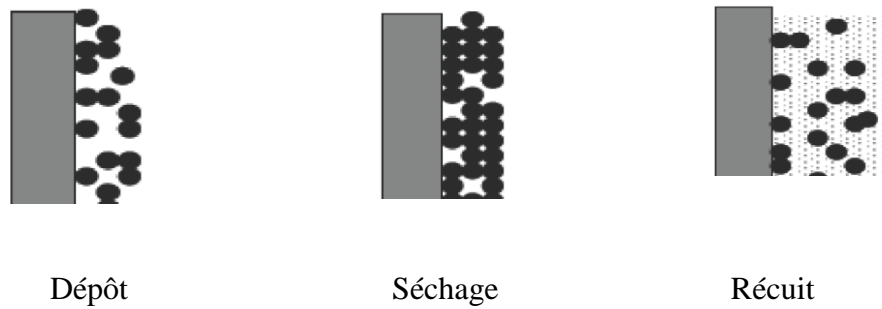


Figure II.8 : Influence du traitement thermique sur la porosité des couches minces.

II.11.1 Le séchage des couches minces

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, comme l'illustre la Figure (II.9). Les forces capillaires sont données par la relation suivante :

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

Où (θ) est l'angle de mouillage, (γ) la tension superficielle du sol et (r) le rayon des pores. 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 [89], 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 (Figure. II.9)

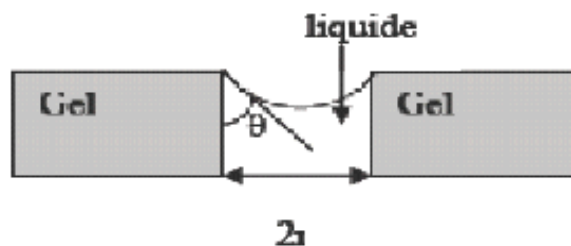


Figure II.9 : Schéma de principe de l'apparition des contraintes lors du séchage.

II.11.2 Le recuit des couches minces

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. 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, 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.

II.12 Procédure expérimentale

Dans le présent travail, nous visons essentiellement l'élaboration et la caractérisation des couches minces d'oxyde de titane, obtenues par la méthode Sol-gel à partir de Butoxide de titane comme précurseur et l'éthanol comme solvant. Nous étudions en particulier les caractéristiques, structurales, optiques, et électriques des couches de TiO₂ dopées au Cobalt.

Nous recherchons les conditions optimales de préparation des couches minces de TiO₂ de qualité. Aussi, afin d'obtenir des couches minces de TiO₂ reproductibles et ayant une bonne adhérence, nous évaluons l'influence de certains paramètres expérimentaux telle que la température de recuit et l'épaisseur.

II.13 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.

II.13.1 Choix et préparation du substrat

II.13.1.1 Choix du substrat

Les substrats sont des lames rectangulaires d'environ 70mm X 25mm [77 - 78], d'un mm 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.

II.13.1.2 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.

II.13.1.3 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.

II.14 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 TiO₂ a été préparée à partir d'alcool éthylique : (HCl) pour stabiliser le Butoxide de titane en le complexant, de l'éthanol : (CH₃CH₂OH) afin de diluer le composé précédent, de précurseur de Butoxide de titane à 97% (IV) : (C₁₆H₃₆O₄Ti), eau oxygéné : (H₂O₂). Et enfin, on obtient une solution de TiO₂ non dopé.

Cette solution est transparente de couleur jaunâtre et légèrement visqueuse. Pour doper la solution avec l'élément Cobalt (0%, 3%, 5%, 8% et 10%), on a utilisé un précurseur de Cobalt nitrate : Cobalt (IV) avec une concentration de 99%, sous forme solide, ce dernier pouvant être ajouté après le dilué par l'éthanol absolue pour obtenir une solution de TiO₂ dopé en Cobalt.

II.14.1 Détermination de la quantité de Cobalt (Co)

Pour calculer la quantité de Co en prend la concentration de Co égale à (0.1 mol/l) et à partir de la relation suivante en va calculer les volumes de chaque taux de dopages :

$$D = \frac{C' \times V'}{C \times V} \quad \Rightarrow \quad V' = \frac{D \times C \times V}{C'} \quad (\text{II-9})$$

Ou :

D : le taux de dopage.

C : concentration de la solution.

V : Volume de la solution.

C' : Concentration de la solution de dopage.

V' : Volume de la solution de dopage.

▪ **Exemple de calcul pour le dopage en Cobalt (3%) :**

TiO₂: Co (3%):

C'= 0.1 mol/l.

V = 28.5 ml

On à

$$n = \frac{m}{M} = C \times V \Rightarrow C = \frac{m}{M \times V} = \frac{3.5}{340.32 \times 28.5 \times 10^{-3}} = 0.36 \text{ mol/l}$$

C=0.36 mol/l

Calcul de la masse de Cobalt.

1- Calcul le volume de dopage.

A partir de la relation (II-9) on à

$$V' = \frac{D \times C \times V}{C'} = \frac{0.03 \times 0.36 \times 28.5}{0.1} = 3.07 \text{ ml}$$

$V' = 3.07 \text{ ml}$

2- Calcul de la masse

$$n' = \frac{m'}{M'} = C' \times V'_{Tot} \Rightarrow m' = C' \times V'_{Tot} \times M' \quad (\text{II-10})$$

Avec (V_{Tot}) le volume total de tous les taux de dopages :

Taux de dopage (%)	Volume de Co (ml)
non dopé	0
3	3.07
5	5.13
8	8.20
10	10.26

Tableaux II.1 : Calcul des quantités de Cobalt pour différent dopage.

$$V' = 26.66 \text{ ml.}$$

$$m' = 0.1 \times 26.66 \times 10^{-3} \times 291.02 = 0.77 \text{ g}$$

$m' = 0.77 \text{ g}$

Lorsqu'une lame de pyrex (substrat) soigneusement lavée et séchée est trempée dans cette solution claire et ensuite retirée de celle-ci à une vitesse de 12 cm / mn, elle se recouvre d'une couche mince de couleur blanchâtre.

Une procédure monocouche et multicouche a été adoptée afin d'obtenir un dépôt final (1 couche, 3 couches).

Après le dépôt de chaque monocouche, l'échantillon a été séché à 100°C pendant 15 min. Le dépôt multicouche final préparé sur des lames de pyrex a été traité pendant 1h à une température comprise entre 100°C et 500°C, tandis que le dépôt monocouche préparé sur lames de pyrex ont été traités pendant 1 heure à 500°C aux différents taux de dopage en cobalt : 0%, 3%, 5%, 8% et 10 %.

II.14.2 Protocole

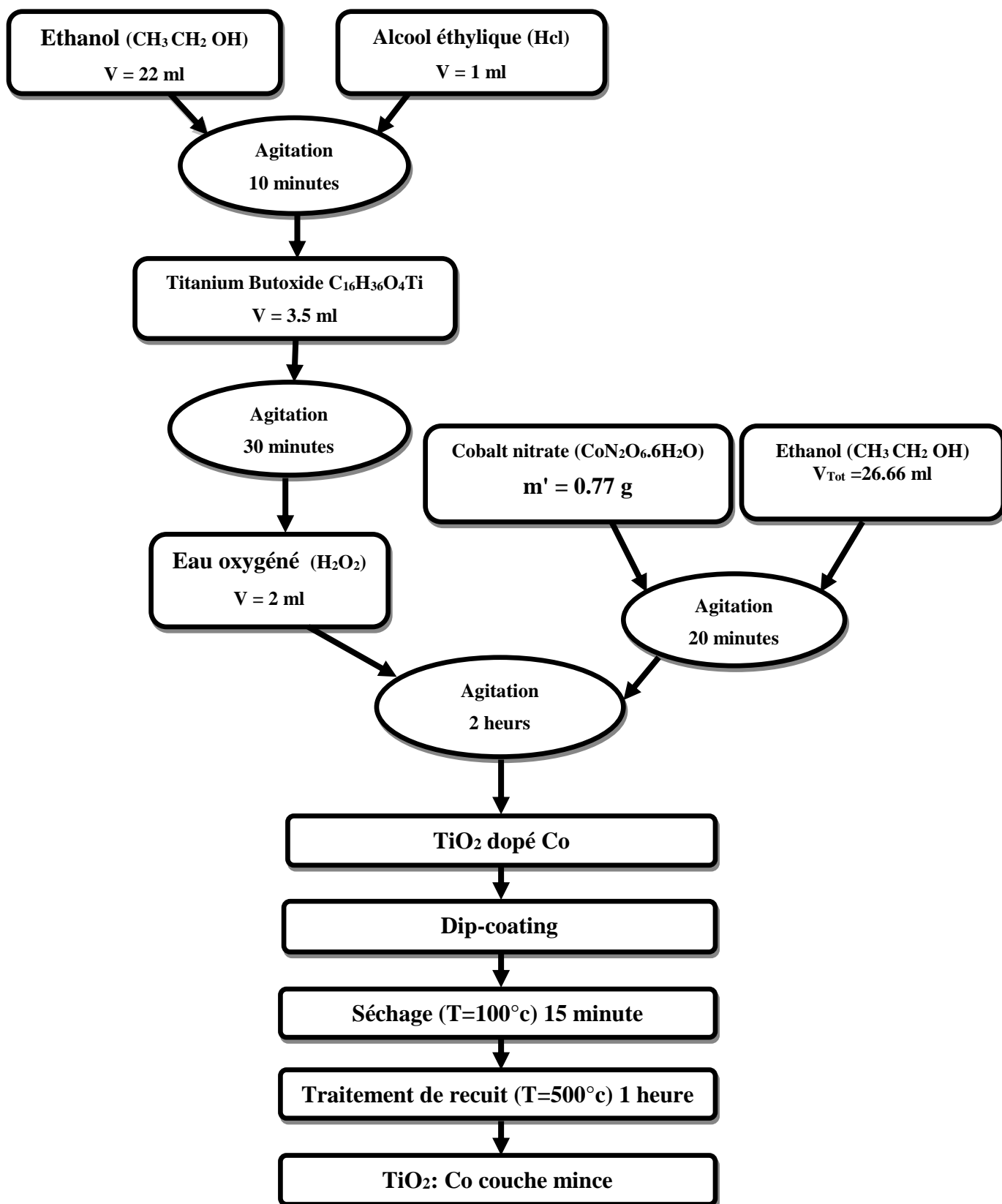


Figure II.10 : Le processus de la fabrication des couches minces de TiO₂ dopé en Cobalt.

II.14.3. Dépôt des couches minces

Le dépôt des couches minces de TiO₂ par la voie Sol-gel a été réalisé grâce à un dispositif de trempage-tirage présenté sur la figure (II.11)



Figure.II.11 Dispositif expérimental de trempage – tirage (Dip-coating).

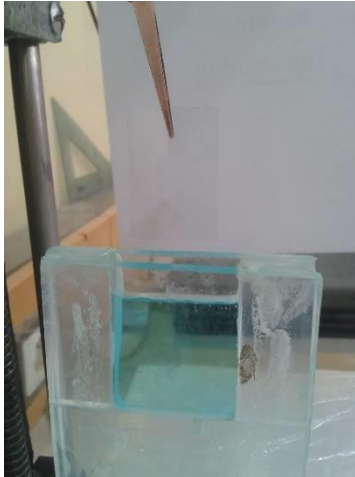
L'échantillon est soigneusement disposé au-dessus de la solution contenue dans un récipient. On trempe de 50 mm/mn alors dans la solution l'échantillon, fixé à une tige à l'aide d'une pince, à une vitesse constante choisie grâce à un réglage approprié. Une fois le substrat immergé, on laisse 2 minutes 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 5 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, 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.

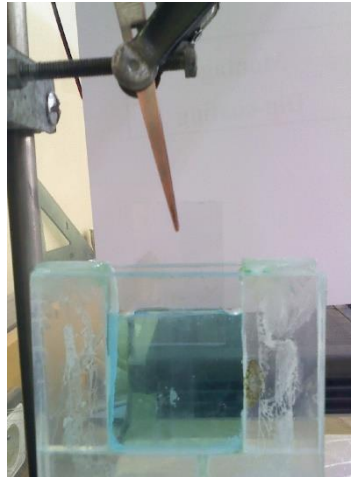
Pour l'élaboration de nos couches, nous avons procédé à des séchages de 15 minutes à 100 °C après avoir attendu 5 minutes que les produits les plus volatils s'évaporent.

Les différentes étapes de la formation d'une couche mince sont illustrées sur la Figure (II.12). 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

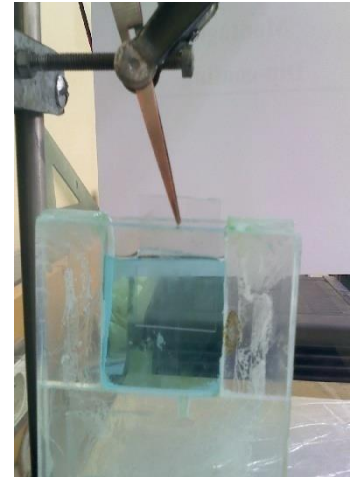
après on remonte le substrat, le liquide s'écoule alors uniformément, laissant apparaître le film uniforme et poreux (4). Le film mince TiO_2 est formé après l'évaporation des solvants les plus volatils (5).



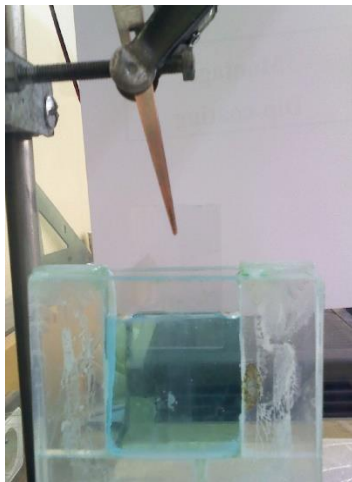
(1)



(2)



(3)



(4)



(5)

Figure II.12 : Les différentes étapes de la formation d'une couche mince par la méthode de trempage-tirage.

II.10.3 Les lames de silice pure	35
II.10.4 Le silicium polycristallin	35
II.11 Traitement thermique.....	35
II.11.1 Le séchage des couches minces	36
II.11.2 Le recuit des couches minces	37
II.12 Procédure expérimentale	38
II.13 Réalisation des couches minces par voie sol-gel	38
II.13.1 Choix et préparation du substrat	38
II.13.1.1 Choix du substrat.....	38
II.13.1.2 Préparation des substrats	39
II.13.1.3 Procédure du lavage des substrats	39
II.14 Préparation de la solution de trempage	39
II.14.1 Détermination de la quantité de Cobalt (Co)	39
II.14.2 Protocole	42
II.14.3. Dépôt des couches minces.....	43

Chapitre III

**Les différents types de caractérisations et
techniques expérimentales**

Chapitre III

Les différents types de caractérisations et techniques expérimentales

Table des matières

III.1 Méthodes d'analyse des couches minces élaborées	46
III.2 Spectroscopie UV–Visible.....	46
III.3 Etudes Structurales	47
III.3.1 La diffraction des rayons X.....	47
III.4 Spectroscopie infrarouge par la transformée de Fourier (FTIR)	50
III.5 La spectroscopie d'impédance (SI)	51
III.5.1 Représentation graphique de l'impédance :	52

III.1 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 titan. Nous étudions en particulier les caractéristiques électriques et optiques de ces échantillons.

III.2 Spectroscopie UV-Visible

La qualité optique des couches minces de TiO₂ 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) présenté sur le schéma de la figure (III.1), dont le principe de fonctionnement est représenté sur le schéma de la figure (III.2).



Figure III.1 : Schéma de spectrophotomètre à double faisceau de type SHIMADZU (UV 1650 PC).

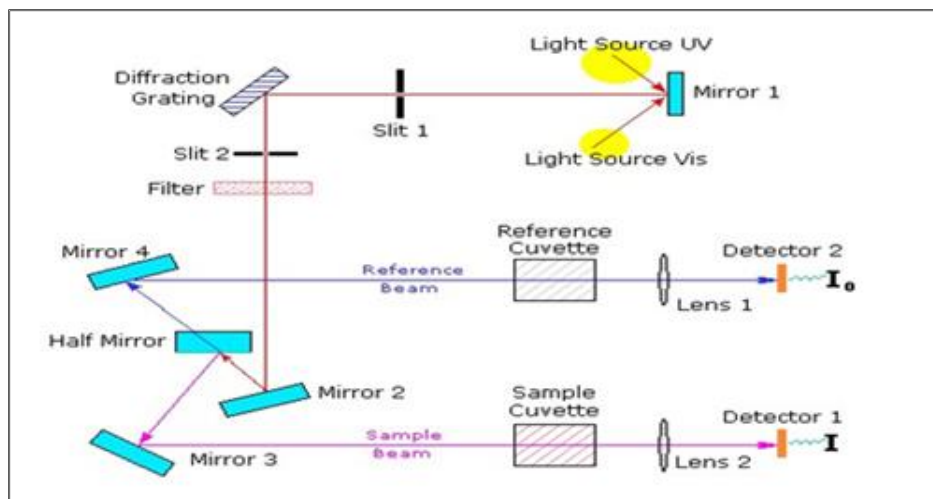


Figure III.2 : Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau.

III.3 Etudes Structurales

III.3.1 La 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 :

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (\text{III-1})$$

Où (d) est la distance inter-réticulaire séparant deux plans de même famille (h, k, l) et (λ) : la longueur d'onde du rayonnement diffracté et (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 [90].

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 [91].

Le diffractomètre utilisé est de type D8-Advance de la société Siemens opérant en géométrie de Bragg Brentano. 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) [92].

Titane cause beaucoup de changement de phases par rapport à l'état non dopé. C'est-à-dire, il provoque la formation de nouvelles phases, ce qui est en accord avec les résultats de la DSC.

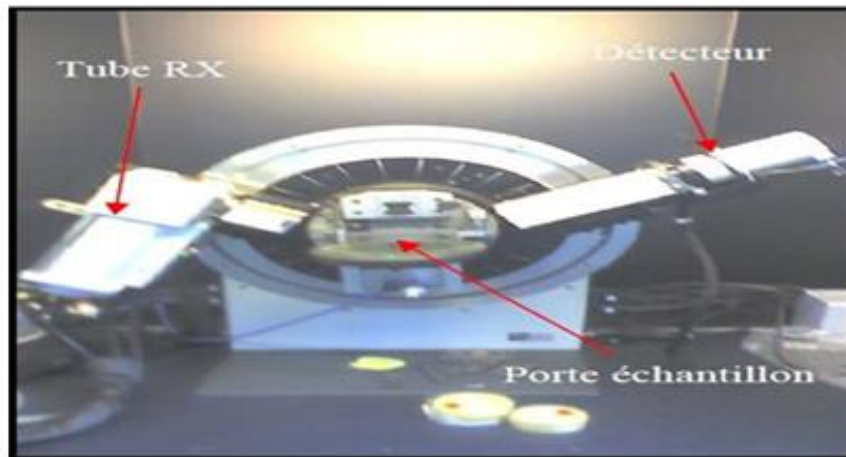


Figure III.3 : Diffractomètre Brunkers Axs Advenced.

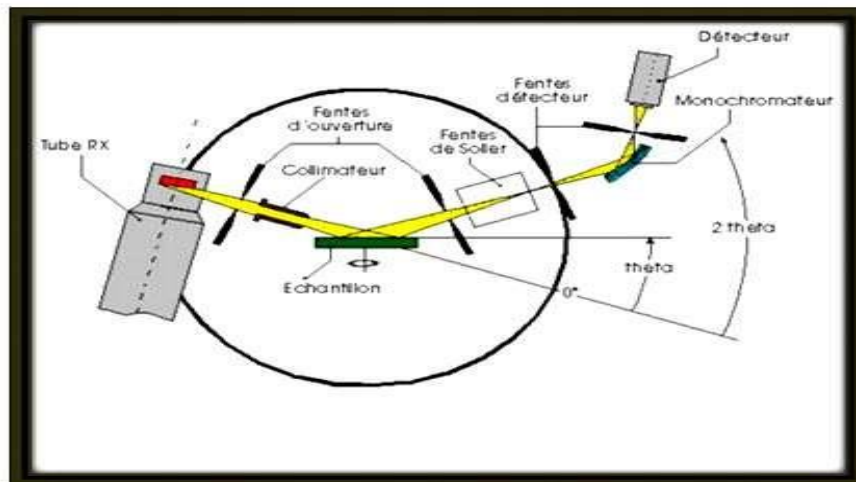


Figure III.4 : Schéma du principe de fonctionnement d'un diffractomètre.

III.4 Spectroscopie infrarouge par la 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, dont la gamme spectrale est dans l'intervalle $[4000 \text{ cm}^{-1} - 400 \text{ cm}^{-1}]$.

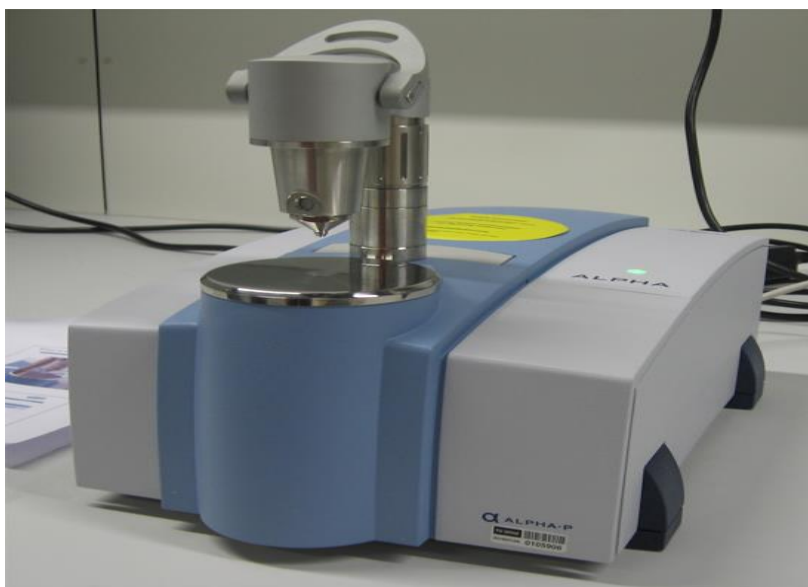


Figure III.5 : Spectroscopie infrarouge FTIR Alpha bruker.

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.

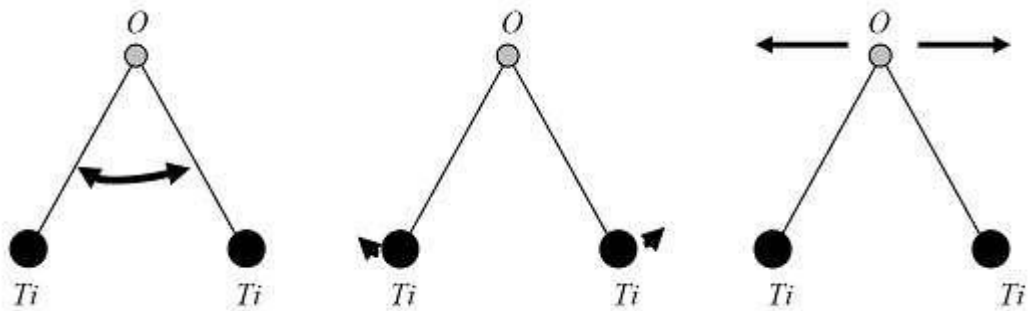


Figure III. 6 : Les différents modes de vibrations, dans l'infrarouge, de TiO₂ [93].

III.5 La spectroscopie d'impédance (SI)

La Spectroscopie d'Impédance (SI) est une technique puissante pour étudier les propriétés électriques des systèmes électrochimiques [94]. 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.).

La spectroscopie d'impédance repose sur la mesure d'une fonction de transfert suite à la perturbation volontaire du système électrochimique étudié [95]. 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.10). Les deux signaux x(t) et y(t) sont alors reliés par une fonction de transfert H(ω) telle que $Y(\omega) = H(\omega) * X(\omega)$, X(ω) et Y(ω) étant respectivement les transformées de Fourier de x(t) et y(t) [96].

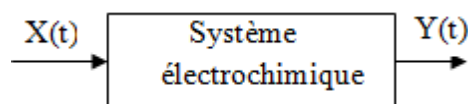


Figure III.7 : Schéma d'une fonction de transfert.

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) [96]. L'impédance électrochimique se définit comme étant le nombre complexe Z(ω) résultant du rapport :

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

$\Delta E(\omega)$ 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 $Z(\omega)$ est un nombre complexe qui peut être écrit sous deux formes équivalentes :

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

$$Z(\omega) = Z_r(\omega) + j Z_j(\omega) = |Z| \cos \phi + j |Z| \sin \phi \quad (\text{III.4})$$

Avec $j = \sqrt{-1}$, $|Z|$ étant le module de l'impédance, θ le déphasage, Z_r la partie réelle, Z_j la partie imaginaire.

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

$$|Z| = \sqrt{(Z_r^2 + Z_j^2)} \quad (\text{III.7})$$

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

$$\phi = \tan^{-1} \frac{Z_j}{Z_r} \quad (\text{III.8})$$

L'admittance Y est définie comme l'inverse de l'impédance ($Y=1/Z$).

III.5.1 Représentation graphique de l'impédance

Il existe deux représentations des données d'impédance électrochimique [97-98] :

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 basse fréquence).
- La capacité $C = 1/2\pi f_{\max} R_t$.

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 [94]. 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.

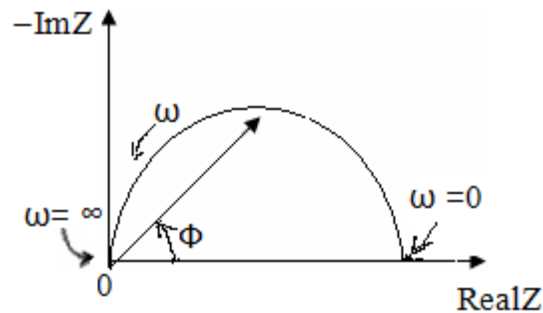


Figure III.8 : Représentation de Nyquist.

Chapitre IV

Résultats et discussions

Chapitre IV

Résultats et discussions

Table des matières

IV.1 Etudes Structurales.....	55
IV.1.1 Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	55
IV.1.1.1 Calcul de La taille des grains.....	56
IV.2 Etude optiques.....	56
IV.2.1 Analyse par Spectroscopie de transmission UV-Visible.....	57
IV.2.1.1 Effet du dopage.....	57
IV.2.1.2 Effet du nombre de couche.....	58
IV.2.1.3 Effet de la température.....	60
IV.3 Détermination du gap optique des films de TiO ₂	62
IV.3.1 Effet du dopage.....	63
IV.3.2 Effet de la température.....	64
IV.4 Détermination de l'indice de réfraction et la porosité.....	65
IV.5 Détermination du l'épaisseur.....	66
IV.6 Analyse par spectroscopie infrarouge.....	67
IV.7 Etudes électrique.....	69
IV.7.1 Spectroscopie d'impédance complexe.....	69
IV.7.1.1 Effet du dopage.....	69
IV 7.1.2 Influence du nombre de couche.....	71
IV 7.1.3 Influence de la température.....	74

Dans ce chapitre, nous allons étudier les propriétés optique, structural et électrique des couches minces de TiO₂ dopées au Cobalt, élaborées par le procédé dip-coating sur des substrats en pyrex et silicium.

IV.1 Etudes Structurales

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 XRD – D8 Advance AXS Bruker de l'université de Senia - Oran.

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

La figure (IV.1) montre le diffractogramme de poudre de TiO₂ dopé 10% en recuit à 600°C pendant 1 heure, ce spectre confirme toute la caractéristique structurale de TiO₂.

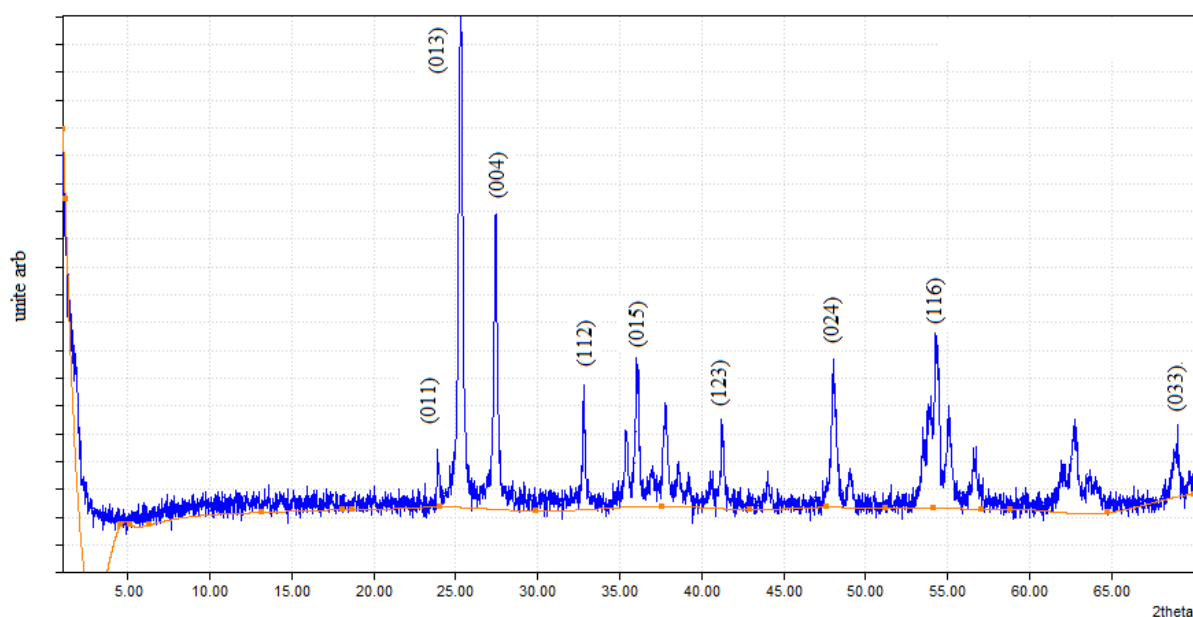


Figure IV.1 : Spectre de diffractogramme de poudre de TiO₂ dopé 10% recuite à 600°C pendant 1 heure.

La phase anatase représentée sur les diffractogrammes montre les angles de diffraction caractéristique à 24.08°, 25.34°, 27.60°, 32.86°, 35.46°, 36.13°, 36.96°, 37.72°, 38.55°, 41.4°, 44.07°, 48.09°, 49.09°, 54.36°, 55.1°, 56.7°, qui correspondent aux (011), (013), (004), (112), (020), (015), (121), (123(024)), (116), (220), (017), (125), (031), (008), (033).

IV.1.1.1 Calcul de La taille des grains

La taille des grains se calcule en utilisant la relation de scherrer [99] :

$$\tau = 0.9\lambda / B \cos(\theta) \quad (\text{IV-1})$$

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 de la taille des grains pour TiO₂ : Co à 10%**

$$2\theta = 25.1^\circ \Rightarrow \theta = 12.55$$

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

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

Application numérique :

$$\tau = \frac{0.9 \times 1.5418}{0.00366 \cos(12.55)} \quad \text{On trouve : } \tau = 378.88 \text{ \AA}$$

$\tau = 378.88 \text{ \AA}$

IV.2 Etude 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(λ) 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 transparence pour l'ensemble des films pour une large gamme de longueur d'onde allant de 350 et 900 nm, la valeur de la transmission est de l'ordre de 50

à 90% suivant le type d'échantillon. Cette transparence élevée est l'une des propriétés qui explique l'intérêt porté aux couches minces de TiO₂.

- Une région de forte absorption correspond à l'absorption fondamentale ($\lambda < 350$ nm) dans les films. Cette absorption est due à la transition électronique inter-bande. La variation de la transmission dans cette région est exploitée pour la détermination du gap. D'autre part, on observe, avec l'augmentation du pourcentage du dopage en Co un décalage du seuil d'absorption vers les grandes énergies. Ce décalage est dû à l'accroissement de la concentration des porteurs libres dans le matériau. Le décalage dans le seuil d'absorption est aussi égal à la variation du gap ΔE_g , exprimée par la relation suivante :

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

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 cobalt renferment une concentration élevée d'électrons libres.

IV.2.1 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 faisceau. Les échantillons ont été soumis à un rayonnement de longueur d'onde comprise entre 300 et 900 nm.

IV.2.1.1 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%).

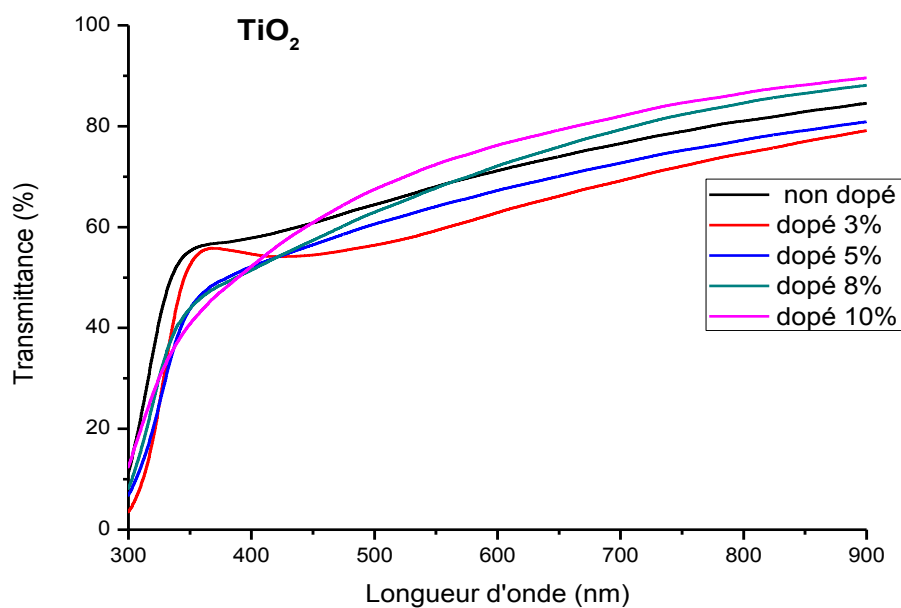


Figure IV.2. Spectres de transmission des films de TiO_2 pour différents taux de dopage en Co.

Le taux de transmission dans le visible varie de 72% pour un taux de dopage 3% à 88% pour un film de TiO_2 dopé à 10%. Tous les spectres indiquent une bonne transmittance (transparence) dans le domaine du visible.

IV.2.1.2 Effet du nombre de couche

L'élaboration de multi couches en utilisant la technique Dip-coating se fait par la procédure suivante : trempage-tirage, séchage à 100°C en 3 fois, après on le soumit à un recuit de 500°C .

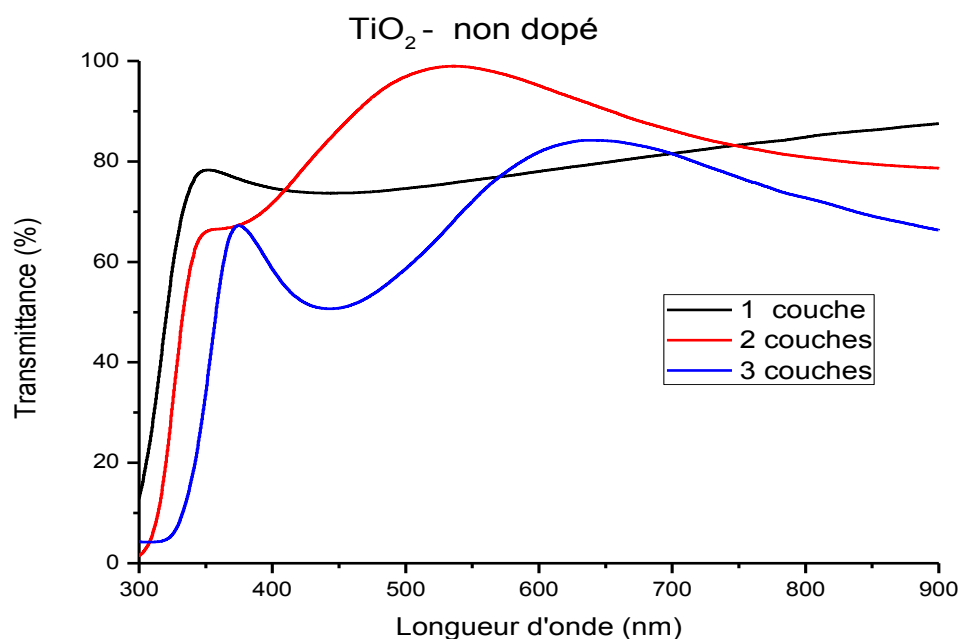


Figure IV.3 : Spectres de transmission de couches minces d'oxyde de titane non dopés, pour 1, 2 et 3 couches.

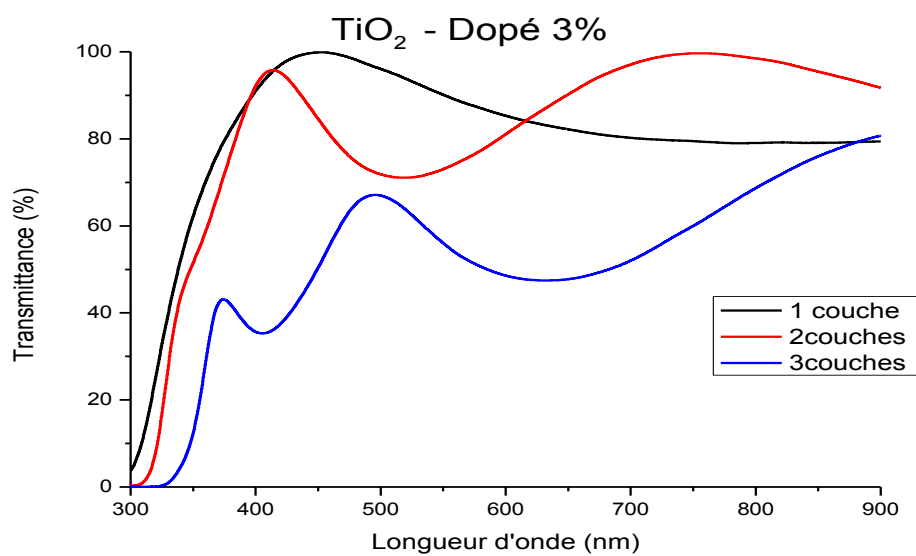


Figure IV.4 : Spectres de transmission des couches minces d'oxyde de titane dopé 3%, pour 1, 2 et 3 couches.

Les Figures (IV.3 et IV.4), montre les spectres de transmission des couches minces de TiO₂ en fonction de la longueur d'onde dans la gamme de 300 à 900 nm. Les spectres représentent les films élaborés pour différentes épaisseurs (1, 2 et 3 couches) à une

température de recuits de 500 °C. Les spectres de transmittance sont liés par l'épaisseur qui influe sur les propriétés optiques des couches minces d'oxyde de titane.

Dans le domaine visible, la transmission diminue quand le nombre de couches augmente les ondulations sont observées dans le domaine de l'ultra-violet et elles sont de plus en plus intenses selon le nombre de couches.

Les spectres montrent que les films minces d'oxyde de titane sont transparents dans le visible et opaque dans l'ultra-violet. Nous remarquons que l'augmentation de l'épaisseur, c'est-à-dire le nombre de trempage (nombre de couches), conduit à l'apparition d'un effet d'interférence. Oh et al [100] montre que ces franges sont dues à l'interférence des longueurs d'onde lumineuses et à l'augmentation des propriétés optogéométriques des couches minces.

Lorsqu'on trempe le substrat plusieurs fois dans la solution, nous observons que l'amplitude des spectres et le nombre des franges d'interférences augmentent avec le nombre des couches déposés, qui apparaît dans l'intervalle de longueur d'onde 300 à 900 nm. Ces derniers dus à l'augmentation de l'épaisseur des couches minces de TiO₂. Les amplitudes sont d'autant plus intenses dans le cas des couches minces de 3 trempages (épaisseurs).

IV.2.1.3 Effet de la température

Les figures (IV.5, IV.6 et IV.7), ci-dessous représentées, correspondent aux spectres de transmittance UV-Visible des couches minces dopées 10% au Cobalt déposées sur des plaques de pyrex et traitées pendant 1 heure, respectivement à (400°C, 450°C et 500°C) pour (1, 2 et 3 couches).

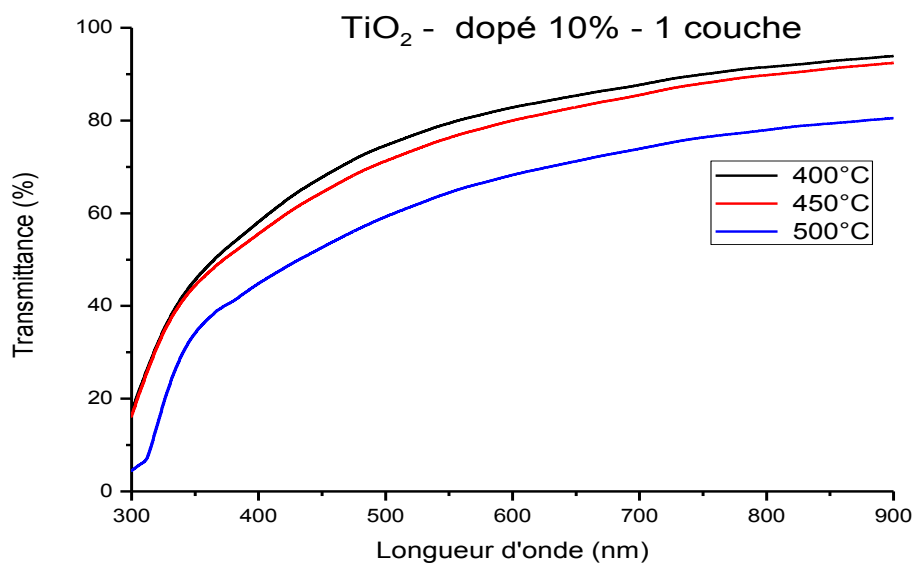


Figure IV.5 : Spectres de transmission des films TiO₂ dopées 10% en Co, pour différents températures (1 couche).

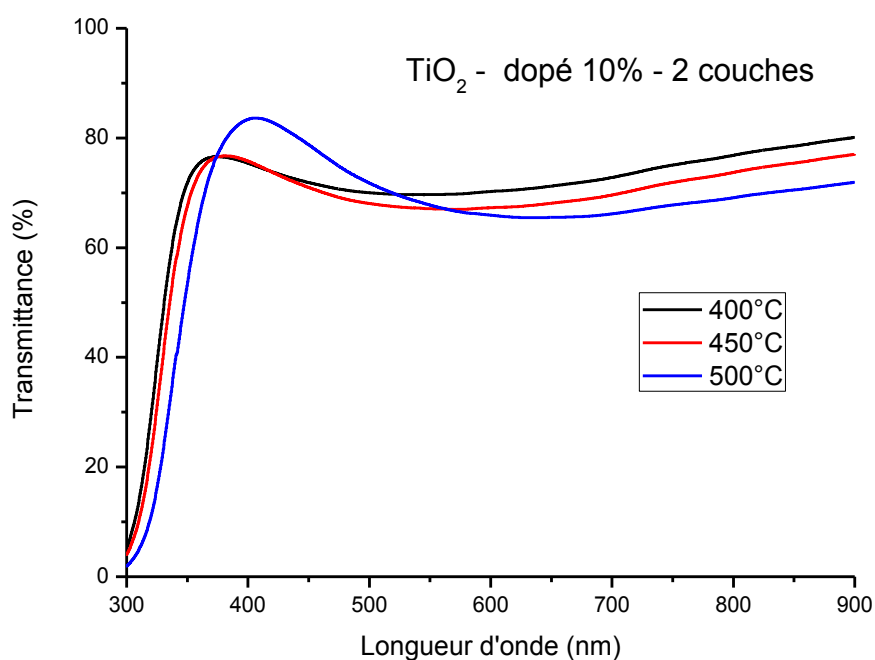


Figure IV.6 : Spectres de transmission des films TiO₂ dopées 10% en Co, pour différents températures (2 couches).

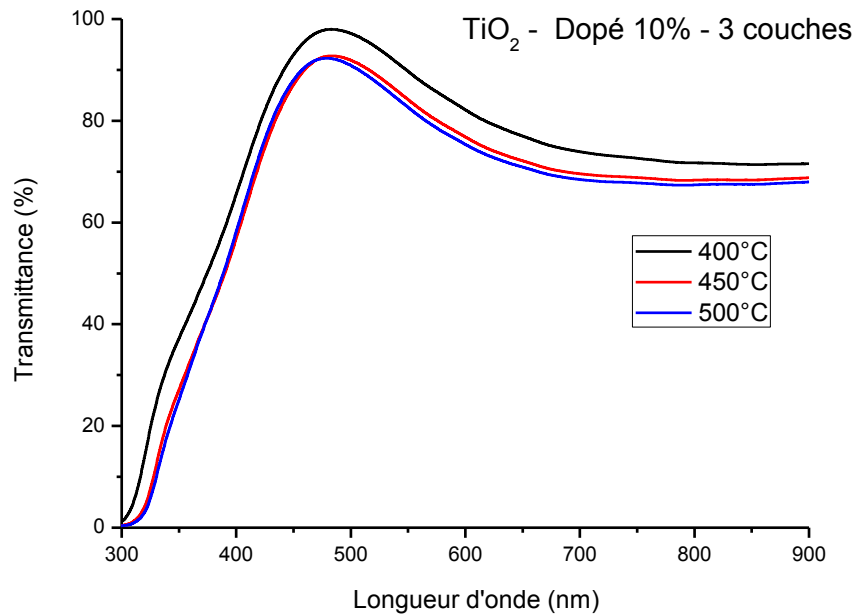


Figure IV.7 : Spectres de transmission des films TiO₂ dopés 10% en Co, pour différentes températures (3 couches).

Sur ces spectres, et pour les 3 figures, il apparaît clairement une diminution de l'amplitude de la transmittance avec l'augmentation du nombre de couches dans le visible (500 nm à 900 nm).

IV.3 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 :

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

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.8.) et en extrapolant jusqu'à $(\alpha h\nu)^2 = 0$ [101 - 102].

IV.3.1 Effet du dopage

Les valeurs du gap optique varient de 3.51 eV pour le film dopé 10% en cobalt à 3.68 eV pour l'échantillon non dopé. Les figures (IV.8 et IV.9) représentent respectivement la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie et la variation du gap optique en fonction de taux de dopage.

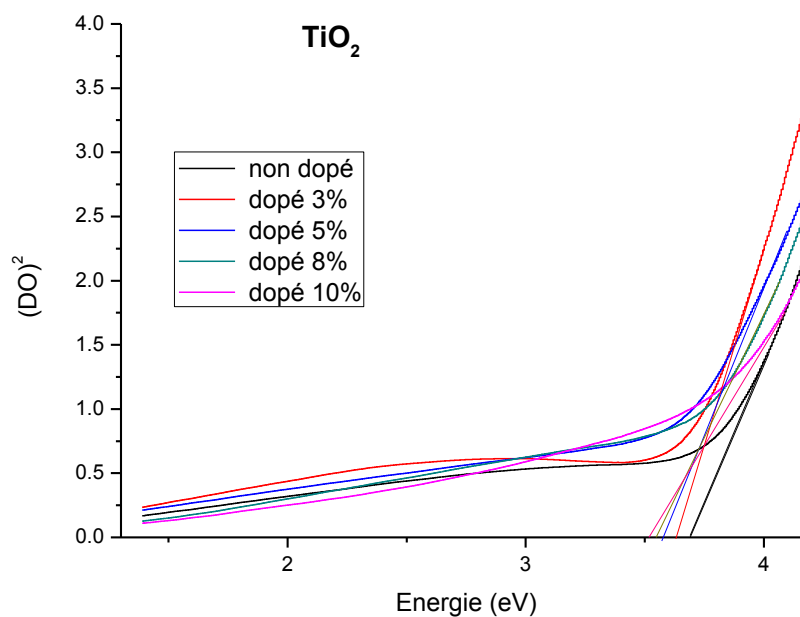


Figure IV.8 : Evolution de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ des films de TiO_2 pour différents dopages en Co.

Taux de dopage	Non dopé	3%	5%	8%	10%
Energie de gap (eV)	3.68	3.62	3.57	3.54	3.51

Tableau IV.1 : Variation de l'énergie de gap en fonction du taux de dopage.

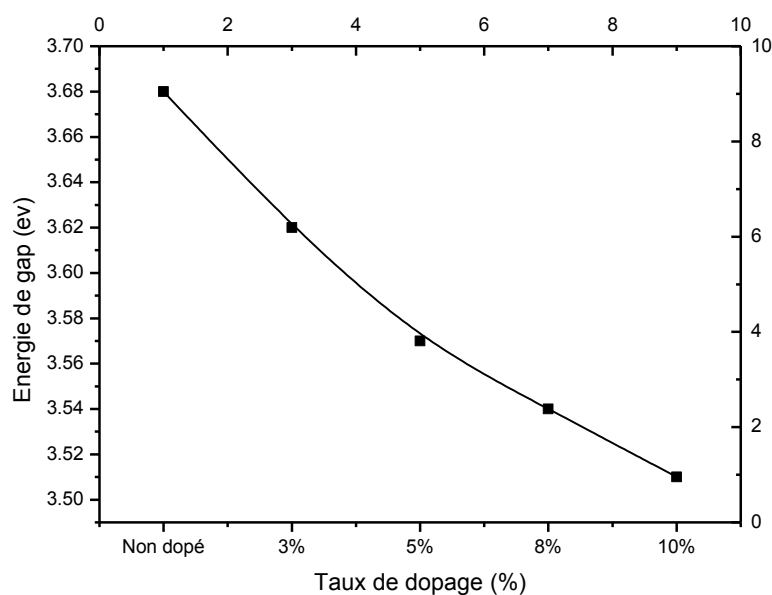


Figure IV.9 : Variation de l'énergie de gap en fonction du taux de dopage.

Les figures (IV.8, IV.9) représentent la variation du gap optique E_g en fonction du taux de dopage en Cobalt. 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 3.68 eV pour le non dopé jusqu'à 3.51 eV pour l'échantillon dopé à 10%, cela est dû essentiellement aux distorsions provoquées dans le réseau suite à l'introduction d'impureté et à l'augmentation de la concentration des électrons libres.

IV.3.2 Effet de la température

Le Tableau (IV.2) représente la variation du gap optique en fonction de la température et le nombre des couches.

Température du recuit	400°C	450°C	500°C
Energie de gap (eV) 1 couche	3.59	3.58	3.57
Energie de gap (eV) 2 couches	3.73	3.64	3.55
Energie de gap (eV) 3 couches	3.69	3.57	3.55

Tableau IV.2 Variation de l'énergie de gap en fonction de la température des couches minces de TiO_2 dopé 10% en Cobalt pour 1, 2 et 3 couches.

D'après le tableau (IV.2), on constate que la valeur du gap optique diminue avec l'augmentation de la température de traitement. Nous pouvons dire que la température de recuit contribue à la réorganisation de la structure et que les impuretés parviennent à occuper leurs sites plus facilement lorsque celle-ci s'élève et la taille des grains qui augmente avec la température.

IV.4 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 :

$$n = \sqrt{3 \times \sqrt{\frac{E_g}{20}} - 2} \quad (\text{IV-4})$$

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

$$P = \left(1 - \frac{n^2 - 1}{n_d^2 - 1}\right) \times 100(\%) \quad (\text{IV-5})$$

Où :

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

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

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

Taux de dopage	n_c	P(%)
Non dopé	2.23	25
3%	2.24	24
5%	2.25	23
8%	2.26	22.8
10%	2.27	22.2

Tableau IV.3 : Valeurs de l'indice de réfraction et de la porosité en fonction de taux de dopage en Cobalt.

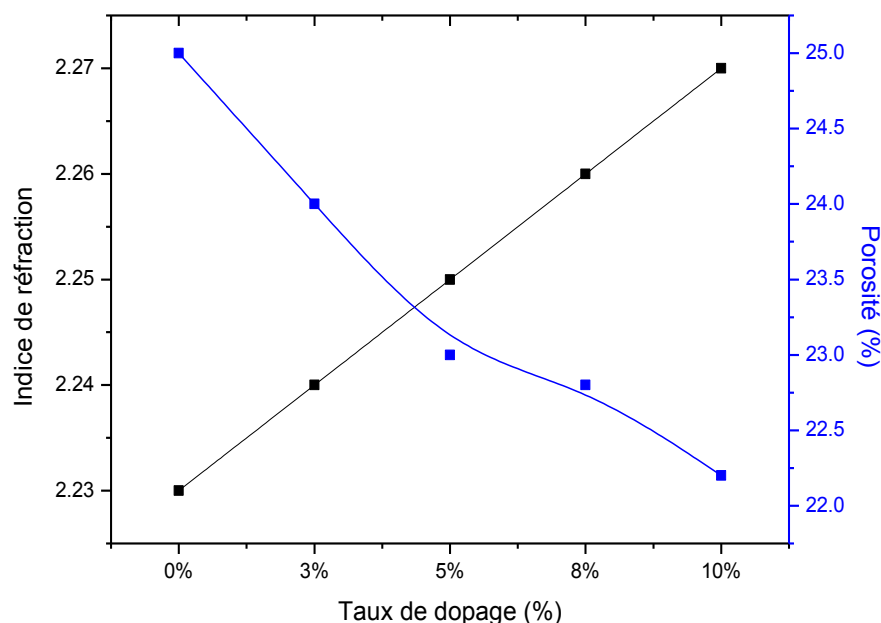


Figure IV.10 : Variation de l'indice de réfraction et de la porosité en fonction de taux de dopage des couches minces de TiO₂ non dopé et dopé 3%, 5%, 8% et 10%.

La figure (IV.10), 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 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 lié à la cristallisation du matériau, l'élimination des pores et à la densification du film associé ainsi qu'à l'élimination des composés organiques.

IV.5 Détermination de l'épaisseur

A partir des franges d'interférence dans les spectres de transmittance de TiO₂ non dopé et dopé 3%, 5%, 8% et 10% (figure IV.3, IV.4), on peut calculer les épaisseurs des couches par la relation suivante :

$$e = \frac{\lambda_1 \times \lambda_2}{2n(\lambda_1 - \lambda_2)} \quad (\text{IV-6})$$

Où :

e : L'épaisseur de la couche, λ_1, λ_2 : les longueurs d'ondes de deux maxima consécutifs,

n : Indice de réfraction.

Le tableau (IV.4) représente les épaisseurs des couches minces de TiO₂ non dopé et dopé 3%, 5%, 8 et 10%.

Echantillon	2 couches	3 couches
non dopé	259.7 nm	525 nm
dopé 3% Co	369 nm	494 nm
dopé 5% Co	239.15 nm	488.7 nm
dopé 8% Co	232 nm	590.4 nm
dopé 10% Co	246 nm	300.7 nm

Tableaux IV.4 : Valeurs des épaisseurs des couches minces de TiO₂ pour différent taux de dopage.

IV.6 Analyse par spectroscopie infrarouge

La plus part 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.11) représente les spectre de transmission infrarouge des échantillons d'oxyde de titane non dopé et dopé 3%, 5%, 8% et 10% en cobalt déposés par la technique trempage-tirage (Dip-coating) sur des substrat en silicium et recuit à 500°C.

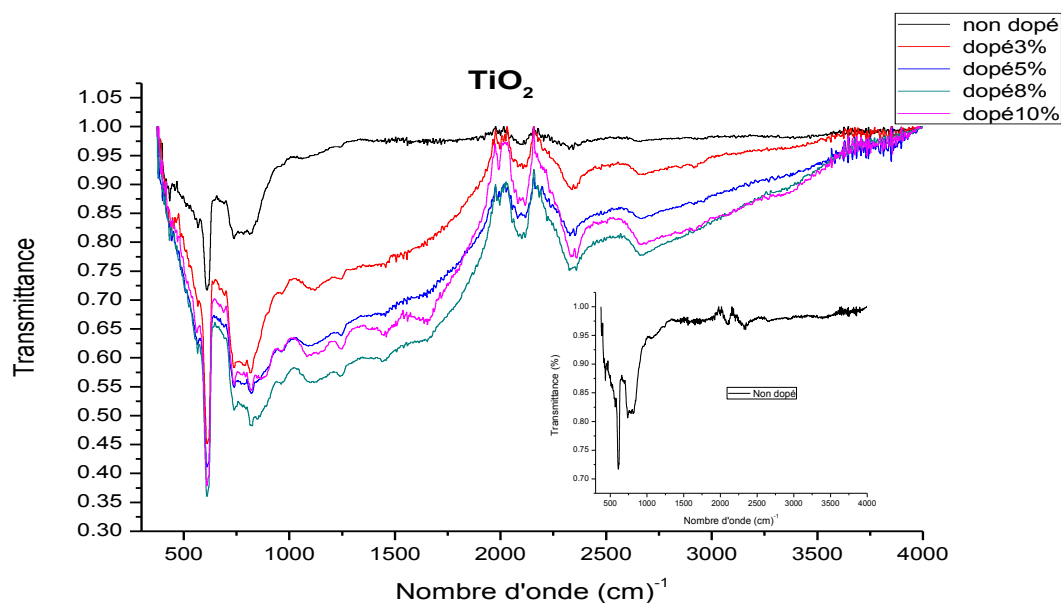


Figure IV.11 : Les spectres de transmission infrarouge d'oxyde de titane non dopé et dopé 3%, 5%, 8% et 10% en Cobalt.

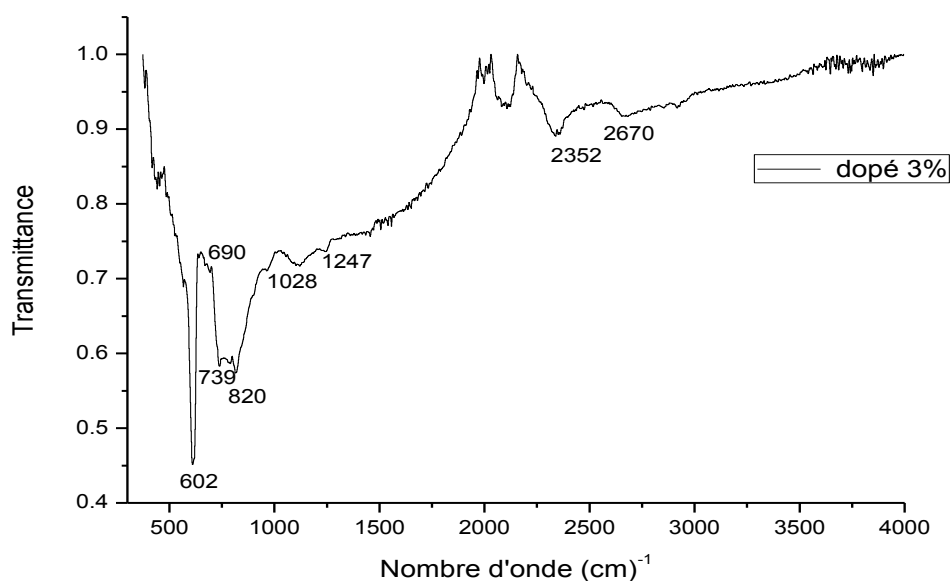


Figure IV.12 : les spectres de transmission infrarouge d'oxyde de titane dopé 3% représente les nombres d'onde de chaque pic.

- Les bandes 602 cm^{-1} et 739 cm^{-1} sont attribués au mode de vibration stretching des liaisons Ti-O [103].
- Le pic d'absorption à 690 cm^{-1} est attribué au mode de vibration stretching des liaisons Ti-O ou Ti=O [104].

- La bande de déformation de la liaison C=O peut être observée à 1028 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 Co-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.

IV.7 Etudes électrique

IV.7.1 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 branchés en parallèle.

IV.7.1.1 Effet du dopage

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

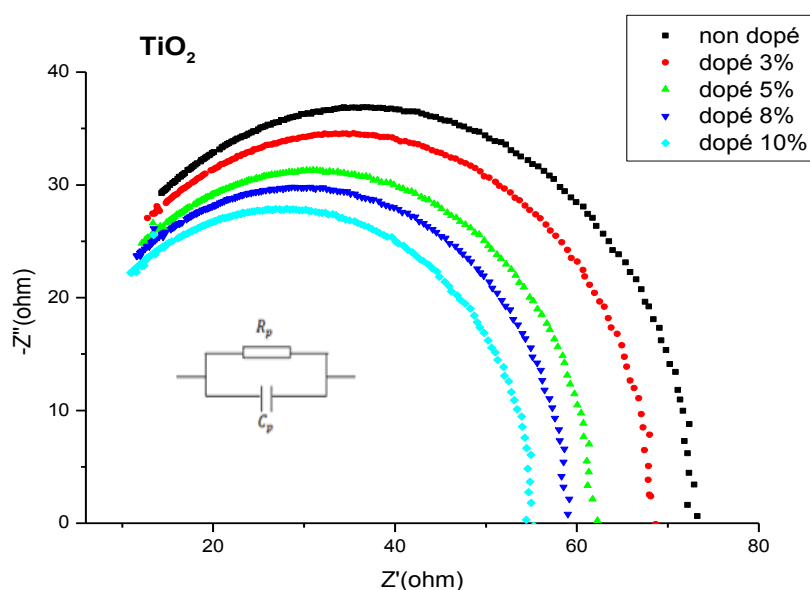


Figure IV.13 : Spectres d'impédance des couches minces d'oxyde de titane non dopé et dopé 3%, 5%, 8% et 10% en Cobalt.

L'interprétation de ces résultats se refaire aux mécanismes de conduction dans les films d'oxyde de titanium non dopé et dopé 3%, 5%, 8%, et 10% en Cobalt. Deux mécanismes de conduction sont présent en même temps, la conduction à travers les grains et la conduction à travers les joints de grains.

L'équation çï-dessous nous permet de déduire la valeur de la capacité de la couche d'oxyde de titanium pour différent dopages en Cobalt.

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

Où : $f_c \rightarrow$ fréquence de coupure.

Taux de dopage	f (KHz)	R (Ω)	C_p (nF)
non dopé	500	74.71	4.36
dopé 3%	505	68.97	4.61
dopé 5%	505	62.55	5.08
dopé 8%	515	59.53	5.32
dopé 10%	535	56.06	5.72

Tableau IV.5 : Variation de la résistance et la capacité des couches minces d'oxyde de titanium en fonction de taux de dopage.

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

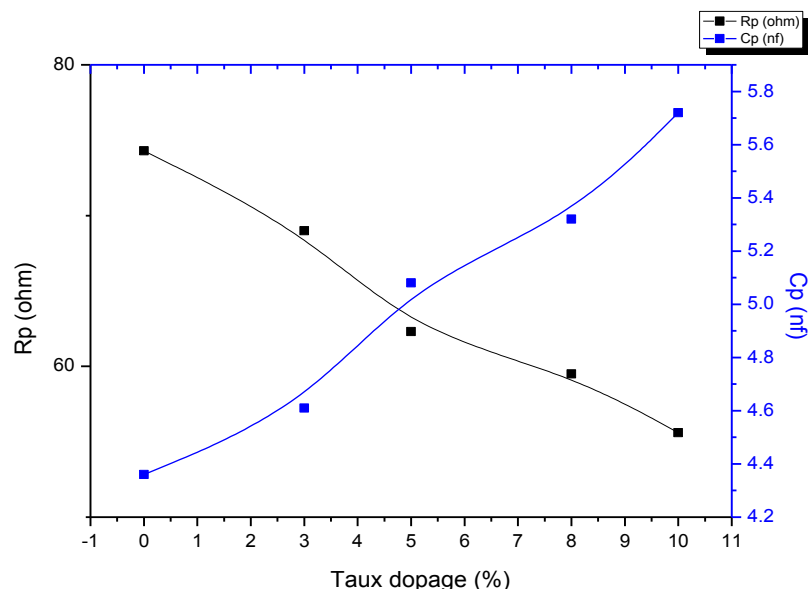


Figure IV.14 : Variation de la résistance et la capacité des couches minces d'oxyde de Titanium en fonction de taux de dopage.

A partir du tableau (IV.5) et de la figure (IV.14), on remarque que la résistance (R_p) diminue tout en augmentant le taux de dopage en Co et atteint une valeur de 56.06Ω pour un taux de dopage de 10% par contre la capacité augmente de 4.36 nF à 5.72 nF pour le même dopage 10% en Co. La variation de cette capacité est liée avec la formation des lacunes d'oxygène, cela est dû à la substitution de (Ti^{2+}) par les ions (Co^{3+}) ou (Co^+) à la surface des grains.

IV 7.1.2 Influence du nombre de couche

Les figures (IV.15, IV.16 et IV.17), sont caractéristique d'un circuit ($R_p C_p$) parallèle, où (C_p) est la capacité de la couche et (R_p) sa résistance. L'équation (IV-7) nous permet de déterminer la capacité de la couche d'oxyde de titanium dopé 10% en cobalt à une température de 400°C , 450°C et 500°C en fonction du nombre de couches.

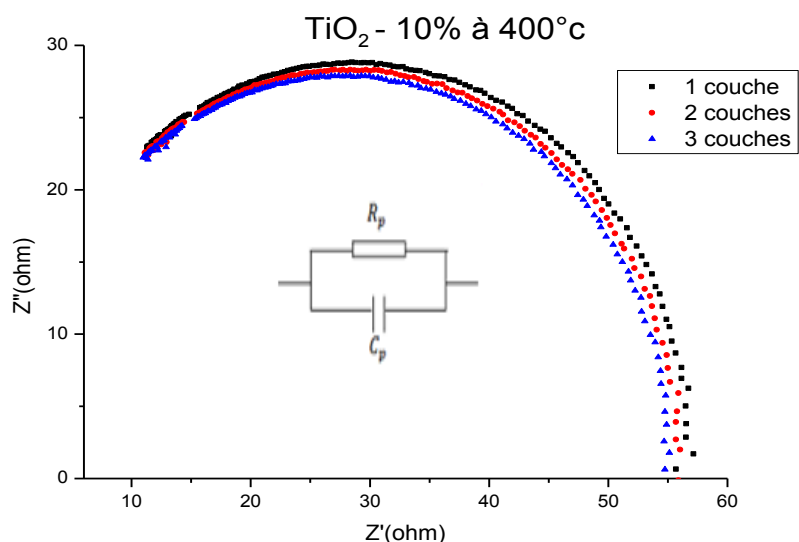


Figure IV.15 : Spectres d'impédance complexe pour TiO₂ dopé 10% en Cobalt en fonction du nombre de couches recuites à 400°C.

Nombre de couches	1 couche	2 couches	3 couches
C _p (nF)	5.46	5.60	5.65

Tableau IV.6 : Variation de la capacité des couches minces de TiO₂ dopé 10% traitées à 400°C pour 1 couche, 2 couches et 3 couches.

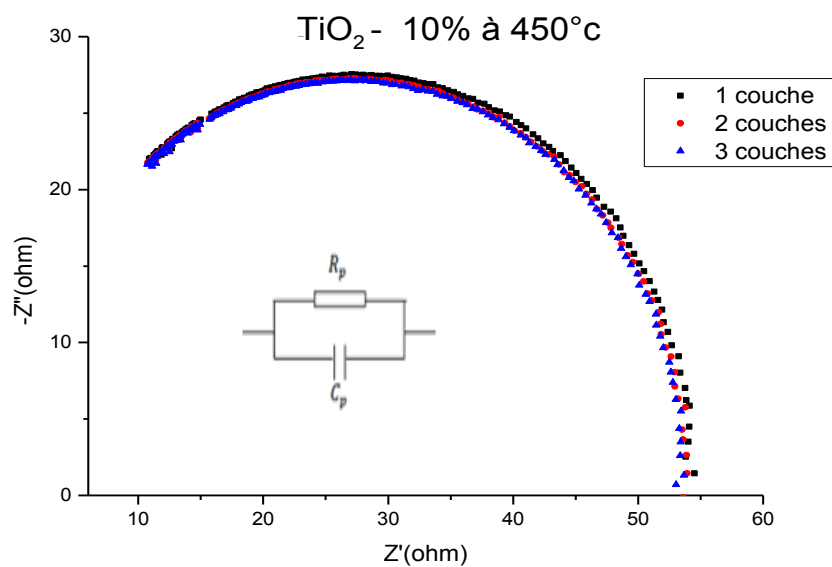


Figure IV.16 : Spectres d'impédance complexe pour TiO₂ dopé 10% en Cobalt en fonction du nombre des couches recuites à 450°C.

Nombre de couches	1 couche	2 couches	3 couches
C_p (nF)	5.67	5.83	5.96

Tableau IV.7 : Variation de la capacité des couches minces de TiO_2 dopé 10% traitées à $450^\circ C$ pour 1 couche, 2 couches et 3 couches.

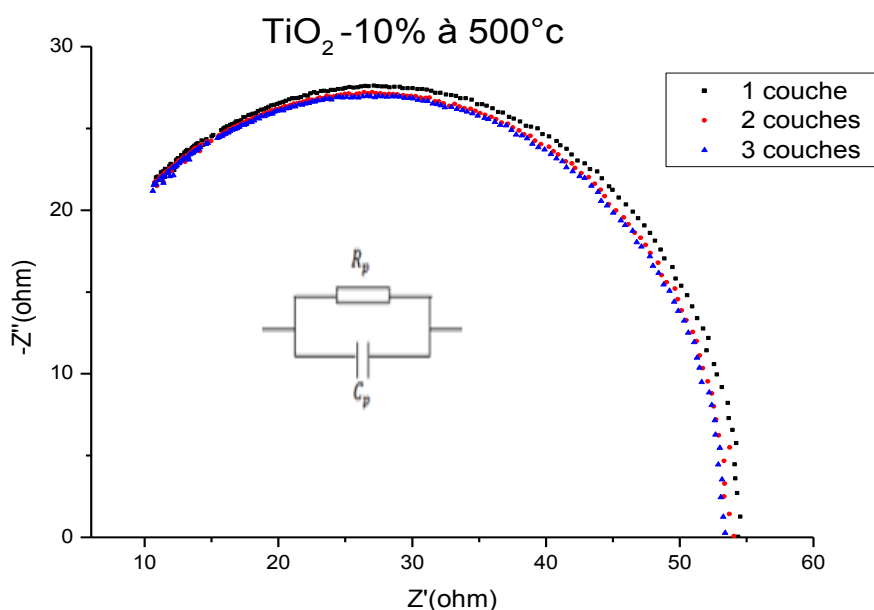


Figure IV.17 : Spectres d'impédance complexe pour TiO_2 dopé 10% en Cobalt en fonction de nombre des couches recuites à $500^\circ C$.

Nombre de couches	1 couche	2 couches	3 couches
C_p (nF)	5.65	5.72	5.81

Tableau IV.8 : Variation de la capacité des couches minces de TiO_2 dopé 10% traitées à $500^\circ C$ pour 1 couche, 2 couches et 3 couches.

Pour déduire l'effet du nombre de couches sur l'impédance du film, nous avons tracé le cercle de Niquist, pour les films de TiO_2 dopé 10% en Cobalt d'une couches de 2 couches et de 3 couches à différents températures ($400^\circ C$, $450^\circ C$ et $500^\circ C$), sur les figure (IV.15, IV.16 et IV.17).

D'après ces figures, on remarque que le circuit équivalent pour les échantillons est un circuit R_c en parallèle. Pour cela, on peut dire que le type de circuit n'est pas influencé par le nombre de couches.

D'après ces derniers, on constate aussi que lorsqu'on augmente le nombre de couches, la résistance R_p diminue (partie réelle), cela est dû à l'augmentation de l'épaisseur de la couche (superposition des couches) toute en augmentant le nombre de couches.

IV 7.1.3 Influence de la température

Les figures (IV.18, IV.19 et IV.20) représentent les cercles de Nyquist de l'oxyde de titanium dopé 10% d'une couche, de deux couches et de 3 couches en fonction de la température (400°C, 450°C et 500°C).

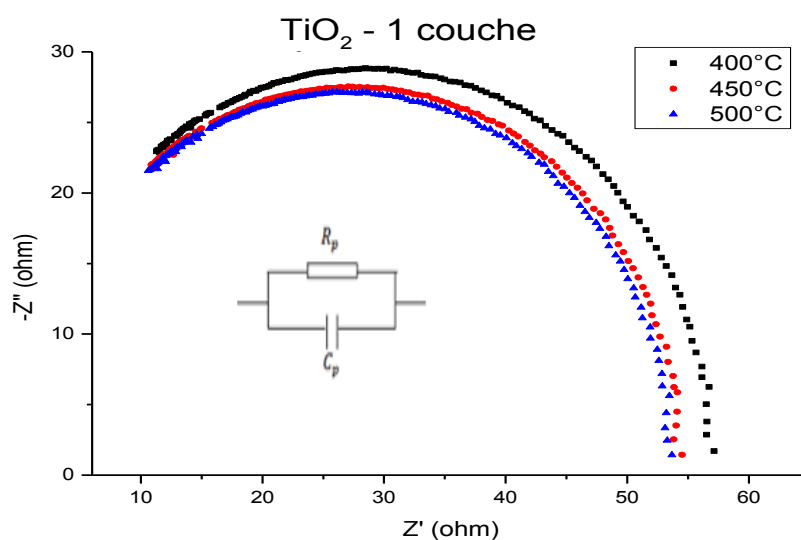


Figure IV.18 : Spectres d'impédance complexe pour le TiO_2 dopé 10% en Cobalt en fonction de la température pour une couche.

Température du recuit	400°C	450°C	500°C
C_p (nF)	5.41	5.75	5.77

Tableau IV.9 : Variation de la capacité des couches minces de TiO_2 dopé 10%, pour une couche traitée à 400°C, 450°C et 500°C.

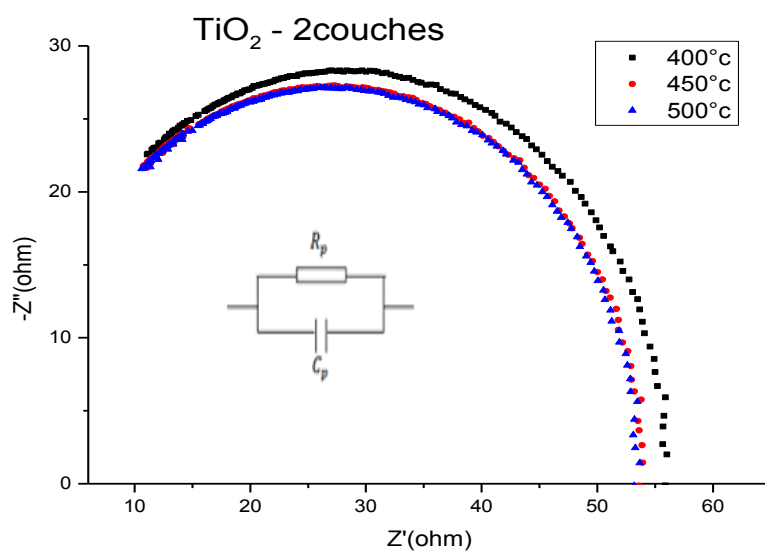


Figure IV.19 : Spectres d'impédance complexe pour le TiO₂ dopé 10% en Cobalt en fonction de température pour deux couches traitée à 400°C, 450°C et 500°C.

Température du recuit	400°C	450°C	500°C
C _p (nF)	5.48	5.80	5.82

Tableau IV.10 : Variation de la capacité des couches minces de TiO₂ dopé 10%, pour deux couches traitées à 400°C, 450°C et 500°C.

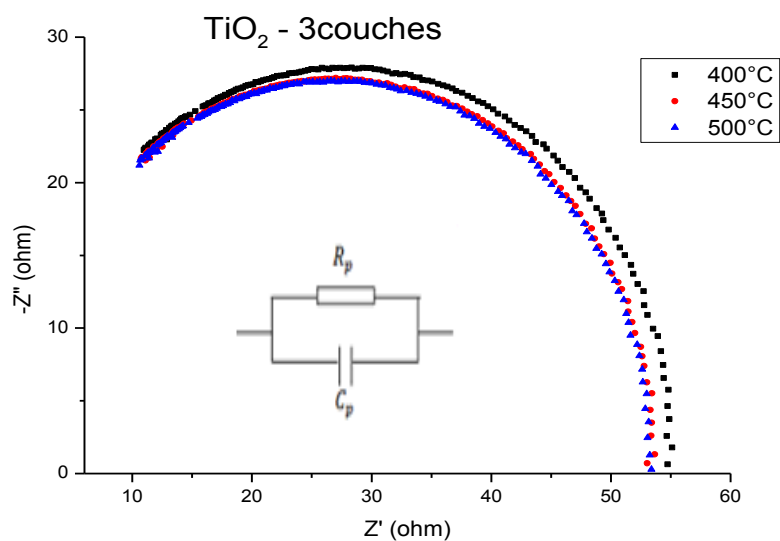


Figure IV.20 : Spectres d'impédance complexe pour TiO₂ dopé 10% en Cobalt en fonction de température pour trois couches à 400°C, 450°C et 500°C.

Température du recuit	400°C	450°C	500°C
C _p (nF)	5.58	5.81	5.98

Tableau IV.11 : Variation de la capacité des couches minces de TiO₂ dopé 10%, en Cobalt pour trois couches à 400°C, 450°C et 500°C.

D'après ces résultats, on constate que lorsqu'on augmente la température, la résistance R_p diminue, ceci peut être expliqué par la réduction (diminution) de la taille des grains avec la température. En effet les nanomatériaux constitués de grains de tailles nanométriques qui introduisent plus de joints de grains dans les échantillons.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Les couches minces de TiO_2 sont essentielles dans la conception des cellules photovoltaïques. La maîtrise de l'élaboration de ces couches est donc un pas important pour la conception, puis la réalisation de ces cellules solaires.

Il existe des méthodes variées pour réaliser des dépôts d'oxyde de titanium dopé au Cobalt, parmi les méthodes qu'on a utilisé dans ce travail, la technique Sol-gel de "Dip-coating".

Cette technique a été développée durant la dernière décennie pour déposer plusieurs composés. Cette méthode présente par rapport aux autres méthodes, les avantages suivants : possibilité d'utiliser des précurseurs de très haute pureté, bonne homogénéité des surfaces et du dopage obtenue, facilité de dépôt sur des substrats de différentes formes, contrôle de l'épaisseur des couches et un faible cout de fabrication.

Afin d'obtenir un maximum d'informations sur nos échantillons, plusieurs caractérisations ont été effectuées. Structuralement, les couches ont été analysées par DRX alors que les caractérisations optiques et électriques ont été faites par UV-Visible, Infra-rouge et spectroscopie d'impédance complexe.

Notre étude fait ressortir les résultats suivants : la poudre de TiO_2 dopé 10% au Cobalt après cristallisation a montré une orientation préférentielle selon la direction (013), les couches obtenues montrent une forte transmission de l'ordre de 72% à 88% dans le visible, les spectres infrarouge obtenues pour différents dopage en Cobalt présentent les bandes entre 602 cm^{-1} et 739 cm^{-1} qui sont attribués au mode de vibration stretching des liaisons Ti-O, la bande de déformation de la liaison C=O qui est observée à 1028 cm^{-1} et les bandes 820 cm^{-1} et 1247 cm^{-1} qui correspondent aux pics d'absorption des groupes métal-hydroxyle Ti-O ou Co-O, La spectroscopie d'impédance complexe indique que l'effet des joints de grains est dominant dans le mécanisme de conduction, on constate aussi, que le schéma équivalent des films de TiO_2 pour chaque dopage est un circuit R_c en parallèles.

Ce travail est loin d'être terminé, des caractérisations de MEB, AFM, d'Ellipsométrie et de DSC sont envisagées dans un prochain travail dans le cadre de la recherche au sein du Laboratoire de Génie Physique.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]- L.Hu, T.Yoko, H Kozuka, S. Sakka, Thin Solid films; 219, 18(1992).
- [2]- L. C. Klein, "Sol - Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics and Speciality Shapes", Noyes Publications (1988).
- [3]-K.K. Saini, Sunil Dutta Sharma, Chanderkant, Meenakshi Kar, Davinder Singh, C.P. Sharma, journal of Non-Crystalline Solids ; 353, 2469-2473(2007).
- [4]- J.M.Frigerio, oxydes et composées métalliques, Laboratoire d'Optique des Solides - UMR CNRS 7601 Université Pierre et Marie Curie, Ecole de printemps 2004.
- [5]- G. Li Puma, P. L. Yue, Ind. Eng. Chem. Res. 41 (2002) 5594.
- [6]- F. Thevenet, O. Guaitella, E. Puzenat, J.-M. Herrmann, A. Rousseau, C. Guillard, Catalysis Today, 122 (2007) 186.
- [7]- H. Lachheb, E. Puzenat, A. Houas, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard, J.-M. Herrmann, Applied Catalysis B : Environnementale 39, (2002), 75.
- [8]- C. Sarantopoulos, thèse de doctorat, Polytechnique De Toulouse (2007).
- [9]- J.A. Dumesic, N.Y. Topso, Y. Chen, T.Slabiak, Kinetics of selective catalytic reduction of nitric oxide by ammonia over vanadia/titania, Journal of catalysis, vol. 163 (1996) no.2, p. 409-417.
- [10]- Z. Pintier, these de doctorat, Lyon(2002).
- [11]- M.P. Dradham, J.B. Joshi, absorption of NO_x Gases in Aqueous NaOH solutions : selectivity and optimization, AIChE Journal, vol.45, (1999), no1, p. 38-50.
- [12]- Lozovskii-VA, Novoselvo-SS, Svetlichny-VA, Ryzhkov-VA, Simachev-VYU, The role of ozone in oxidizing reactifs when it interacts with the gases from thermal power stations: thermal-engineering, vol. 35, (1988), no. 8, p.442-444.
- [13]- Y.U. Ahn and al. Mater. Lett, 4578 (2003) 143.
- [14]- A. Fujishima, K. Honda, Nature, 238 (1972) 37.
- [15]- H. Berger, H. Tang, F. Levy. J. Crystal. Growth, 103 (1993) 108.

- [16]- H. Tang, K. Prasad, R. Sanjines, P.E. Schmid, F. Levy. *J. App. Phys*, 75 (1994) 2042.
- [17]- F. Bosc, thèse de doctrat, Université Montpellier II (2004).
- [18]- Mills, S. Lehunte. *Journal of photochemistry and photobiology*, 108 (1997) 1.
- [19]- L. Castaneda, J.C. Alonso, A. Ortiz, E. Andrade, J.M. Saniger, J. G. Bañuelos, *Mater. Chem. Physics*, 77 (2002) 938.
- [20]- R.C. Weast, *Handbook of chemistry and Physics*, CRC Press 63 (1982).
- [21]- U. Diebold, *Surface Science Reports*, 48 (2003) 53.
- [22]- H. Zhang, J. F. Banfield, *J. Mat. Chem.* 8 (1998) 2073.
- [23]- J. F. B. Amy A. Gribb, *Am. Mineral*, 82 (1997) 717.
- [24]- M. McHale, A. Auroux, A. J. Perrotta, A. Navrotsky, *Science* 277 (1997) 788.
- [25]- kajihara and T. Yao, *J. sol-gel Sci. Technol*, 16 (2000) 257.
- [26]- *Membr. Sci*, 81 (1996) 111
- [27]- S. Takeda, S. Suzuki, H. Odaka, H. Hosono, *Thin Solid Films*, 392 (2001) 338.
- [28]- N.I. Al-Salim, S.A. Bagshaw, A. Bittar, T. Kemmit, A.J. Mc Quillan, A.M. Mills and M.J. Ryan, *J. Mater. Chem*, 10 (2000) 2358.
- [29]- S. Vargas, R. Arroyo, E. Haro and R. Rodriguez, *J. Mater. Res*, 14(10) (1999) 3932.
- [30]- R. Rodriguez, S. Vargas, R. Arroyo, R. Montiel and E. Haro, *J. Mater. Res*, 12 (2) (1997) 439.
- [31]- S. Oh, D. J. Kim, S. H. Hahn and E. J. Kim, *Materials Letters*, 4491 (2003) 1-5.
- [32]- R. Arroyo, G. Cordoba, J. Padilla and V.H. Lara, *Materials Letters*, 54 (2002) 397-402.
- [33]- T. Nishide, M. Sato and H. Hara, *J. Mater. Sci*, 35 (2000) 465.
- [34]- T. Nishide, F. Mizukami, *J. Ceram. Soc. Jpn*, 100 (1992) 1122.
- [35]- D. J. Kim, S. H. Hahn, S. H. Oh and E. J. Kim, *Materials Letters*, 57 (2002) 355-360 ; *materials Letters*, 57 (2002) 355-360.

- [36]- N. Negshi and K. Takeuchi, *Mater. Lett*, 38 (1999) 150.
- [37]- A. Meriem, these de mageester, Université Constantine (2007).
- [38]- L. Q. Wu, P. Huang, N. Xu, J. Shi, *J. of Membranes Science*, 173 (2000) 263.
- [39]- K.P. Kumar, V.T. Zaspalis, *J. Non-Cryst. Solids*, (1992) 147
- [40]- H. Lin, H. Kozua, T. Yoko, *Thin Solid Films*, 315 (1998) 111.
- [41]- S. E. Park, H. Joo, J.W. Kang, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 83 (2004) 39-53.
- [42]- V.I. Anisimov, M.A. Korotin, I.A. Nekrasov, A.S. Mylnikova, A.V. Lukoyanov, J.-L. Wang, Z. Zeng, *Journal Phys. : Condens Matter* 18, N 5 (2006) 1695-1704.
- [43]- D.L. Hou, H.J. Meng, L.Y. Jia, X.J. Ye, H.J. Zhou, X.L. Li, *Physics Letters A* 364 (2007) 318–322.
- [44]- Y. Bessekhoud, thèse de Doctorat, Université de Metz(2003).
- [45]- M. Bahtat, J. Mugnier and C. Bovier, *Mater. Chem. Phys*, 32 (1992) 203.
- [46]- P. P. Hermann and D. Wildmann, *IEEE J. Quant. Electron*, 19 (1983) 1735.
- [47]- Z. Ding, X. Hu, P. L. Yue, G. Q. Lu, P. F. Greenfield, *Catalysis Today*, 68 (2001) 173.
- [48]- Y. Ma, J. b. Qiu, Y. a. Cao, Z. s. Guan, J. n. Yao, *Chemosphere*, 44 (2001) 1087.
- [49]- A. Fernandez, G. Lassaletta, V. M. Jimenez, A. Justo, A. R. Gonzalez-Elipe, J.-M. Herrmann, H. Tahiri, Y. Ait-Ichou, *Applied Catalysis B : Environmental*, 7 (1995) 49.
- [50]- L. Cecchetto, C. Million, D. Riassetto, M. Langlet, *Applied Surface Science* 254 (2008) 1604–1607.
- [51]- W. Ho, J. C. Yu, S. Lee, *Applied Catalysis B : Environmental* 73, (2007) 135–143.
- [52]- A. Peng, E. Xie, C. Jia, R. Jiang, H. Lin, *Materials Letters*, 59 (2005) 3866– 3869.
- [53]- M.Anpo, P. Tundo, P.Anastas, Eds ; In *Green Chemistry* ; Oxford University Press, 2000.
- [54]- Zang, W. Macyk, C. Lange, W. F. Maier, C.Antonius, D. Meissner, H.kisch, *Chem. Eur. J.* 6 (2000) 379.

- [55]- A. Danion , thèse de Doctorat, L'ecole centrale de Lyon (2004).
- [56]- H. Tang, K. Prasad, R. Sanjines, P. E. Schmid, F. Levy, J. Appl. Phys. 75 (1994) 2042.
- [57]- K. M. Schindler, M. Kunst, J. Phys. Chem. 94 (1990) 8222.
- [58]- M. Maeda, T. Watanabe, Surface and Coatings Technology. 201 (2007) 9309.
- [59]- C. B. Almquist, P. Biswas, Journal of Catalysis. 212 (2002) 145.
- [60]- W. Choi, A. Termin, M. R. Hoffmann, J. Phys. Chem. 98 (1994) 13669.
- [61]- O'Regan, B. Gratzel, M. Nature. 353 (1991) 737.
- [62]- J. Szczyrbowski, G. Bräuer, M. Ruske, J. Bartella, J. Schroeder and A. Zmelty, Some properties of TiO₂ layers prepared by medium frequency reactive sputtering, Surface and coatings technology, 112 (1999) 261-266.
- [63]- J. Szczyrbowski, G. Bräuer, M. Ruske, H. Schilling and A. Zmelty, New low emmissivity coating on TwinMag sputtered TiO₂ and Si₃N₄ layers, Thin solid films, 351 (1999) 254-259.
- [64]- M.A. Aegelter, M. Menning, P. Muller, H. Schmidi, Revêtements fonctionnels déposés sur les verres.
- [65]- J. LIVAGE, L'actualité chimique, 10 (1997) 4.
- [66]- Alexandre GAUDON « Matériaux composites nanostructurés par séparation de phases dans le système silice – zircone ». Thèse de doctorat, layon .2005.
- [67]- Livage J., Henry M., Sanchez C., Progress in Solid State Chemistry, 18 (1988) 259-341
- [68]- Livage J., Journal of Solid State Chemistry, 64 (1986) 322.
- [69]- Wilson G. and Patel A., Materials Science and Technology, 9 (1993) 937.
- [70]- M. villanueva-ibanez thèse, Ph.D Université Claude Bernard Lyon1, 2005.
- [71]- Bradley D. C., Mehrotra R. C. et Gaur D.P., Metal Alcoxydes, Academic Press, London, 1978, pp.149.
- [72]- Sanchez C., Livage J., Henry M. and Babonneau F., Journal of Non-Crystalline Solids, 100 (1988) 65.

- [73]- Roy P., L'actualité chimique, 3 (2002) 79-82.
- [74]- Pope E.J.A. and Mackenzie J.D., Journal of Non-Crystalline Solids, 87 (1986) 185.
- [75]- Livage J., Henry M. and Sanchez C., Progress in Solid State Chemistry, 18(1988) 259.
- [76]- Duguet E., Introduction to Hybrid Organic-Inorganic Materials, Université de Bordeaux 1.
- [77]- Wang Z.M., Wu J.X., O'Sullivan B.J., Hurley P.K., Leedham T.L., Davies H., Audier M.A., Jimenez C., Senateur J.-P., Boyd I.W., Thin Solid Films, 427 (2003) 391-396.
- [78]- Westin G., Chemical Communications, (Stockholm University) 4 (1994).
- [79]- Ibégazène H., Alperine S., Diot C., Journal of Materials Science, 30 (1994) 938.
- [80]- M. Bathat, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1 (1992)
- [81]- T. Gacoin, L. Malier, J.P. Boilot, J. Mater. Chem. 7 (1997) 859.
- [82]- A.M. Gadalla, S.J. Yun, Characterization of gels prepared from silicon ethoxide in presence of HCl and HF. Journal of Non-Crystalline Solids, 143 (1992) 121.
- [83]- J. Zarzycki, Les verres et l'état vitreux. 1982 : Masson
- [84]- S. Sakka, Gel method for making glass. Treatise on materials science and technology, ed. M. Tomazawa et R.H. Doremus. 1982.
- [85]- P. Gastaldo, thèse de doctorat, Grenoble (1999).
- [86]- S. Rabaste, Thèse doctorat, Claude Bernard Lyon1 (2003).
- [87]- G.W. Sherer, J. Am. Ceram. Soc. 73 (1990) p.3
- [88]- R.P. Spiers, C.V. Subbaraman, W. L. Wilkinson, Ch. Eng. Sciences 29, (1974) p.389.
- [89]- A. Othmani, thèse de doctorat, Lyon (1994).
- [90]- N.Broll, « Caractérisation des solides cristallisés par diffraction X », Vol.P2, p.16 Techniques de l'ingénieur, Ed CNRS, France (1996).
- [91]- D. David et R. Caplain, « Méthodes usuelles de caractérisation des surfaces », pp.199-200, Ed Eyrolles, France (1988).
- [92]- ICDD-JCPD International Center for Diffraction Data © (1997).

- [93]- Boutelala Abderahmane ELABORATION ET CARACTERISATION DE COUCHES MINCES DE TiO₂ DOPE 58 ,59(2012)
- [94]- Dj. Zalouk, mémoire de Magister, « Elaboration et caractérisation électronique et électrochimique des oxydes formés thermiquement sur quelques matériaux passifs (Titane, Aluminium, Acier inoxydable et Cuivre)» Université M'Hamed Bougara, 2010.
- [95]- S. Idris, thèse de Doctorat, «modélisation par impédance d'une pile à combustible PEM pour utilisation en électronique de puissance », INPL, 2006.
- [96]- <http://fr.wikipedia.org/wiki/Semi-conducteur>.
- [97]- J. Jean-Baptiste, thèse de Doctorat, « Spectroscopie d'impédance électrochimique locale : caractérisation de la delamination des peintures et de la corrosion des alliages Al-Cu » Institut national polytechnique de Toulouse, 2007.
- [98]- S. Joly-marcelin, thèse de Doctorat, « étude de la corrosion caverneuse d'un acier inoxydable martensitique : utilisation d'une cellule a couche mince », université de Toulouse, 2012.
- [99]- B. D. CULLITY, Elements of X-ray Diffraction, Addison-Wesley Publishing Company, Inc., London, 1978, p. 99.
- [100]- D.J. Kim, S.H. Hahn, S.H. Oh, E.J. Kim, J. Mater. Lett. 57 (2002) 355.
- [101]- Lixiang MAI, Chunming HUANG, Dawei WANG, Zhiguang ZHANG, Yinyue WANG, "Effect of C doping on the structural and optical properties of sol-gel TiO₂ thin films ", Applied Surface Science 255 (2009) 9285–9289.
- [102]- S. MAHANTY, S. ROY, Suchitra SEN, "Effect of Sn doping on the structural and optical properties of sol-gel TiO₂ thin films", Journal of Crystal Growth 261 (2004) 77–81.
- [103]- T. Masui, T. Ozaki, K. Machida, G. Adachi, J. Alloys Compd. 303–304 (2000) 49–55.
- [104]- W.J. Stark, S.E. Pratsinis, Powder Technol. 126 (2002) 103–108