

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Larbi Tebessi – Tébessa



Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie

Département: Sciences de la Matière

*Laboratoire de Physique Appliquée et Théorique*

MEMOIRE DE MASTER

Domaine: Sciences de la Matière

Filière: Physique

Option: Physique des matériaux et ses applications



## Thème

*Synthèse et caractérisation des couches minces de  
TiO<sub>2</sub> dopé Fe obtenues par voie Sol-gel*

Présenté par:

*BRAHMI Roumaissa*

*BELAIDE Nadia*

Devant le jury :

<b>Président:</b>	<b>HAFDALLAH Abdelkader</b>	<b>M.C.B.</b>	<b>Université Larbi Tebessi-Tebessa</b>
<b>Encadreur:</b>	<b>HANINI Faouzi</b>	<b>M.C.B.</b>	<b>Université Larbi Tebessi-Tebessa</b>
<b>Examineur:</b>	<b>SAOUANE Izzeddine</b>	<b>M.A.A.</b>	<b>Université Larbi Tebessi-Tebessa</b>

Date de soutenance: 25/05/2017

Note :.....

*18,00*

Mention :.....

*Excellent*

## Déclaration sur l'honneur de non-plagiat

(à joindre obligatoirement au mémoire, remplie et signée)



Je soussigné(e),

Nom, Prénom : *Belaid Nadia / BRAHMI Roumaïma*

Régulièrement inscrit(e) en **Master** au département : *Sciences de la matière*

N° de carte d'étudiant : *40 14491 / 40 14040*

Année universitaire : *de 16 / de 17*

Domaine : *Sciences de la matière*

Filière : *physique*

Spécialité : *physique des matériaux et ses applications*

Intitulé du mémoire : *Synthèse et caractérisation des couches de  $TiO_2$  dopé Fe obtenues par voie Sol-gel*

Atteste que mon mémoire est un travail original et que toutes les sources utilisées ont été indiquées dans leur totalité. Je certifie également que je n'ai ni recopié ni utilisé des idées ou des formulations tirées d'un ouvrage, article ou mémoire, en version imprimée ou électronique, sans mentionner précisément leur origine et que les citations intégrales sont signalées entre guillemets.

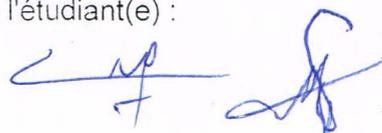
### Sanctions en cas de plagiat prouvé :

L'étudiant sera convoqué devant le conseil de discipline, les sanctions prévues selon la gravité du plagiat sont :

- L'annulation du mémoire avec possibilité de le refaire sur un sujet différent ;
- L'exclusion d'une année du master ;
- L'exclusion définitive.

Fait à Tébessa, le : *30/15/2017*

Signature de l'étudiant(e) :





« يَرْفَعِ اللَّهُ الَّذِينَ آمَنُوا مِنْكُمْ  
وَالَّذِينَ أُوتُوا الْعِلْمَ دَرَجَاتٍ

«

---

# دراسة وتحديد خصائص الأغشية الرقيقة $TiO_2$ المطعمة بالحديد و الممضرة بطريقة سائل - هلام

## ملخص

تم تحضير الشرائح الرقيقة من  $Fe:TiO_2$  فوق مساند من الزجاج باستعمال طريقة سائل-هلام. تمت دراسة الخصائص البنيوية و الضوئية للشرائح الرقيقة المشكلة من 5 طبقات رقيقة لـ  $TiO_2$  الغير المطعمة والمطعمة ب:3، 5، 7%. وزني من الحديد.

تمت دراسة خصائص مختلف العينات باستعمال مطياف رامان (Raman)، مطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV - vis) و الخطوط السوداء (M - lines).

الدراسة باستخدام مطيافية رامان تظهر أن الأغشية الرقيقة، المطعمة و الغير مطعمة التي تم الحصول عليها تتكون فقط من التيتانيوم اناطاس.

الشرائح الرقيقة  $Fe:TiO_2$  تكون شفافة في المجال المرئي ومعتمة في المجال فوق البنفسجي ومن جهة أخرى فان شدة الانبعاث وطاقة النطاق الممنوع يتناقصان مع الرفع في نسبة التطعيم. قيم قرينة الانكسار تتناقص مع الرفع في نسبة التطعيم (0-7 % wt.) بالتوازي مع ذلك فان نسبة الفجوات والعشوائية تتزايد.

مطيافية الخطوط السوداء تشير إلى أن الشرائح تتصرف كدالة موجة وحيدة النمط (في الاستقطابين  $TE$  و  $TM$ )

## الكلمات المفتاحية :

الشرائح الرقيقة  $Fe:TiO_2$ ، سائل - هلام، اناطاس ، رامان ،  $m$ -lines ،

UV-vis

---

# *Synthesis and characterization of Fe-doped TiO<sub>2</sub> thin films obtained by Sol-gel*

## **Abstract**

Fe:TiO<sub>2</sub> thin films were prepared by Sol-Gel method and deposited by dip-coating process on glass substrates. Structural and optical properties of samples consisting of 5 layers of non-doped and doped 3, 5 and 7% wt. iron.

The obtained samples are analysed by means of Raman spectroscopy (Raman), UV-visible spectroscopy (UV-vis) and of the optical prism coupler spectroscopies (m-lines).

The study using Raman spectroscopy shows that the non-doped or doped TiO<sub>2</sub> thin films obtained consist solely of anatase.

Fe:TiO<sub>2</sub> thin films are transparent in the visible and opaque in UV, as well as the transmission and the calculated optical band gap decrease with increasing iron doping. The values of refractive index decrease with increasing iron doping, in parallel the porosity and disorder increases.

The optical coupling analysis realized by m-lines show that the Fe:TiO<sub>2</sub> films are monomode (for both TE and TM polarizations)

**Keywords:** *Sol-gel, Thin films Fe:TiO<sub>2</sub>, Anatase, Raman, UV-vis, m-lines.*

---

---

## Résumé

---

---

Des couches minces de TiO<sub>2</sub>:Fe ont été préparées par la méthode *Sol-Gel* et déposés selon le procédé dip-coating sur des substrats en verre. Les propriétés structurales et optiques électriques des échantillons formés de 5 couches de TiO<sub>2</sub> non-dopés et dopés 3, 5 et 7% wt. fer

Les différents échantillons sont caractérisés par la spectroscopie *Raman*, spectroscopie *UV-Visible (UV-vis)* et du couplage optique par prisme (*m-lines*)

L'étude à l'aide de la spectroscopie *Raman* montre que les films minces de TiO<sub>2</sub> dopés ou non dopés obtenus sont constitués uniquement d'anatase.

Les films minces de TiO<sub>2</sub>:Fe sont transparents dans le visible et opaques dans l'UV. La transmittance et le gap optique calculé diminuent aussi avec augmentent avec le dopage en fer (0 à 7 % wt.). Les valeurs de l'indice de réfraction diminuent avec le dopage en fer, et en même temps la porosité volumique et le désordre augmentent.

Les mesures de couplage optique par prisme (*m-lines*) montrent que les couches TiO<sub>2</sub>:Fe sont monomodes (pour les polarisations en *TE* et en *TM*)

**Mots clés :** *Sol-gel, Couches minces Fe : TiO<sub>2</sub>, Anatase, Raman, UV-vis, m-lines*

# Dédicace



## *Je Dédie Ce Mémoire A :*

*\* Mes Parents :*

*Ma Mère, Qui A Œuvré Pour Ma Réussite, De Par Son Amour, Son Soutien, Tous Les Sacrifices Consentis Et Ses Précieux Conseils, Pour Toute Son Assistance Et Sa Présence Dans Ma Vie, Reçois A Travers Ce Travail Aussi Modeste Soit-Il, L'expression De Mes Sentiments Et De Mon Eternelle Gratitude.*

*Mon Père, Qui Peut Etre Fier Et Trouver Ici Le Résultat De Longues Années De Sacrifices Et De Privations Pour M'aider A Avancer Dans La Vie. Puisse Dieu Faire En Sorte Que Ce Travail Porte Son Fruit ; Merci Pour Les Valeurs Nobles, L'éducation Et Le Soutient Permanent Venu De Toi.*

*A Ma Sœur Et A Mes Frères.*

*A Mes Proches*

*A Tous Mes Amis Et Collègues*

*A Tous Mes Professeurs :*

*Leur Générosité Et Leur Soutien M'oblige De Leurs Témoigner Mon Profond Respect Et Ma Loyale Considération.*

***Brahmi Roumaissa***

*Je Dédie Ce Mémoire :*

*Mes parents :*

*Par courtoisie et par respect il est de mon devoir de  
dédier ce Mémoire*

*A ma très chère mère pour sa patience, son amour et ses  
conseils. qu'elle trouve ici l'expression de ma gratitude*

*A mon cher père qui m'a enfournée de mon amour et  
affection*

*A mes sœurs avec mon amour et mes vœux de bonheur*

*A tout mes amies*

*A Tous Mes Professeurs :*

*Leur Générosité Et Leur Soutien M'oblige De leur  
Témoigner Mon Profonde Respecte Et Ma Loyale  
Considération.*

*BELAIDE Nadia*

---

---

# Remerciements

---

---

Nous remercions tout d'abord **Dieu** le grand puissant qui nous avons éclairé le chemin pour réaliser ce modeste travail.

Le présent mémoire a été réalisé au niveau du Laboratoire de **Physique Appliquée et Théorique**, de l'**Université Larbi Tébessi-Tébessa**. Nous voudrions remercier particulièrement messieurs:

**FAOUZI HANINI**, Maître de Conférence B au, **Département des Sciences de la Matière de la Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie de l'Université Larbi Tébessi-Tébessa**, car il a été un excellent encadreur, Il a été toujours disponible et très ouvert à toutes les discussions. Nous lui devons beaucoup pour la confiance et la considération qu'il nous a toujours octroyé.

Nous voudrions profondément remercier le Professeur **A. BOUABELLOU**, Directeur du Laboratoire **Couches Minces et Interfaces** de l'**Université des Frères Mentouri Constantine** pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et m'avoir permis de travailler dans les meilleures conditions. Mes remerciements s'adressent également à toutes les équipes du Laboratoire **Couches Minces et Interfaces**, **enseignants, chercheurs et étudiants**.

Nous remercions en particulier **Y. BOUACHIBA** et **A. TAABOUCHE** pour avoir contribué à l'aboutissement de ce travail.

J'adresse nos sincères remerciements à Monsieur **A. HAFDALLAH**, Maître de Conférence B au, **Département des Sciences de la Matière de la Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie de l'Université Larbi Tébessi-Tébessa**, pour m'avoir l'honneur de présider le jury.

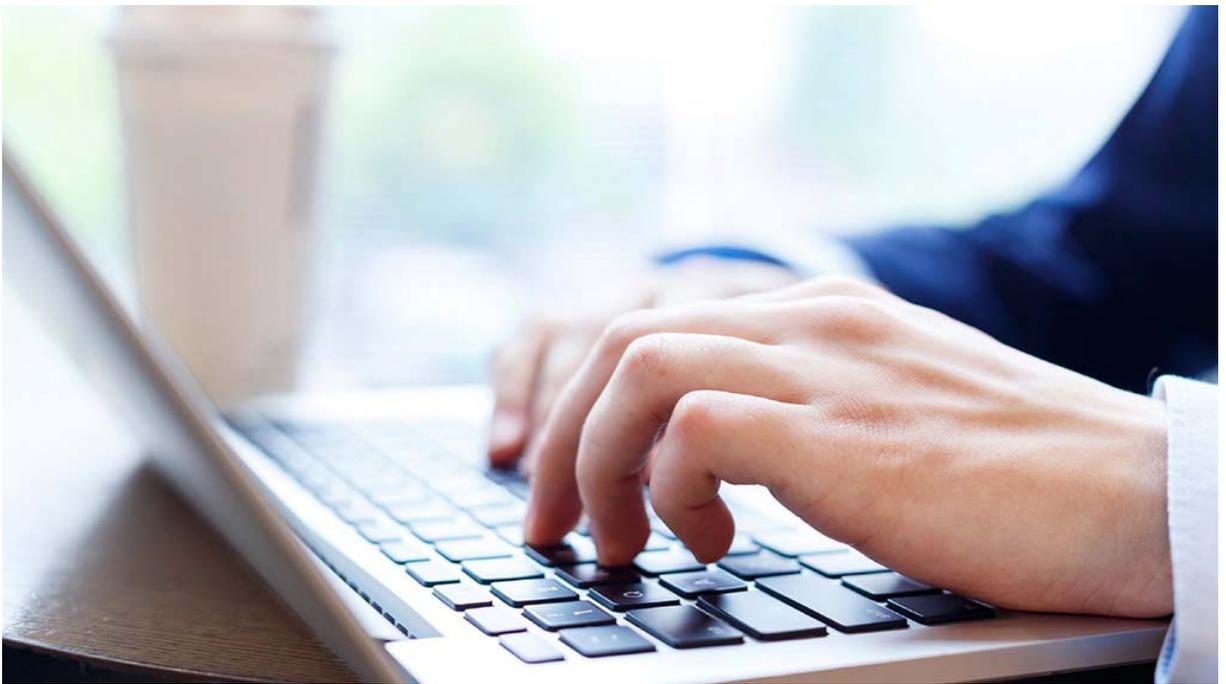
Nous remercions **E. SOUAN**, Maître Assistant A au, **Département des Sciences de la Matière de la Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie de l'Université Larbi Tébessi-Tébessa** pour nous avoir fait l'honneur d'accepter d'être examinateur de ce travail.

---

*Mes remerciements chaleureux s'adressent à toute personne ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail au niveau du **D**épartement des **S**ciences de la **M**atière de la **F**aculté des **S**ciences **E**xactes et des **S**ciences de la **N**ature et de la **V**ie de l'**U**niversité **L**arbi **T**ébessi-**T**ébessa.*

*Enfin, nous ne saurons oublier de remercier également mes amis et collègues notamment: **B.HANAN, M. HAJER, T. MARWA, S. AHLAM, Ch. ROUMAISSA, Z. ASMA,** pour leur soutien et leurs conseils.*

# *Table Des Matières*



# Table Des Matières

ملخص	I
Abstract	II
Résumé	III
Dédicace	IV
Remerciement	VI
Table des matières	VIII
Liste des tableaux	XII
Liste des figures	XIII
Liste des symboles	XVII
Introduction	1
<b>Chapitre I : Le dioxyde de titane et le procédé Sol-Gel</b>	
<b>I. 1 Généralités sur les couches minces</b>	<b>3</b>
I.1.1. Définition d'une couche mince	3
I.1.2. Mécanismes de croissance des couches minces	3
I.1.3. Classification des modes de croissance	4
a. La croissance en îlots (mode Volmer-Weber)	4
b. La croissance en mixte (mode Stranski-Krastanov)	5
c. La croissance en couches (mode Franck-Van der Merwe)	5
<b>I. 2 Dioxyde de titane</b>	<b>5</b>
<b>I. 3 Formes cristallines de TiO<sub>2</sub></b>	<b>7</b>
<b>I. 4 Stabilité des phases cristallines</b>	<b>10</b>
<b>I. 5 Propriétés du dioxyde de titane</b>	<b>11</b>
I.5.1. Propriétés pigmentaire	11
I.5.2. Propriétés électriques	13
I.5.3. Propriétés Optiques	13
I.5.4. Propriétés optoélectroniques	14
I.5.5. Propriétés magnétiques	15

---

<b>I. 6</b>	<b>Domaines d'applications de TiO<sub>2</sub></b>	<b>16</b>
	I.6.1. Domaines d'applications du TiO <sub>2</sub> sous forme des poudres	16
	I.6.2. Domaines d'applications des nanotubes de TiO <sub>2</sub>	16
	a) Photovoltaïque	16
	b) Photocatalyse	17
	c) Capteurs de gaz	19
	d) Guide d'onde planaire	19
<b>I.7</b>	<b>Influence du dopage sur les propriétés des couches minces de TiO<sub>2</sub></b>	<b>19</b>
<b>I.8</b>	<b>le fer</b>	<b>22</b>
	I.8.1. Propriétés et Structure cristalline	22
	I.8.2. TiO <sub>2</sub> dopé par Fe	23
<b>I.9</b>	<b>Synthèse du TiO<sub>2</sub> en couche mince</b>	<b>23</b>
<b>I.10</b>	<b>La méthode sol-gel</b>	<b>26</b>
	I.10.1. La chimie du procédé sol-gel	26
	a) Le sol	27
	b) Le gel	27
	c) Influence de séchage	27
	I.10.2. Mécanismes réactionnels	28
	a. L'hydrolyse	28
	b. La condensation	29
	c. La polymérisation	29
	I.10.3. Paramètres influençant la cinétique des réactions	29
	I.10.4. La gélification	30
	I.10.5. Différentes méthodes de dépositions de couches minces par voie sol gel	31
	A. La méthode de trempage_tirage ou dip_coating	31
	B. Centrifugation « Spin-coating »	32
	C. Flow coating	33

---

I.10.6. Avantages de la technique sol-gel	34
I.10.7. Les inconvénients de la technique sol-gel	34
<b>I.11. Choix des substrats</b>	<b>35</b>
<b>I.12. Traitement thermique</b>	<b>35</b>
I.12.1. Le séchage des couches minces	35
I.12.2. Le recuit des couches minces	36

## *Chapitre II : Procédures expérimentales*

<b>II.1. Procédures expérimentales</b>	<b>37</b>
II.1.1. Nettoyage des substrats	37
II.1.2. Dispositif de dépôt (trempage tirage ou dip coating)	37
II.1.3. La préparation de la solution de dépôt	38
<b>II.2. Techniques de caractérisation</b>	<b>40</b>
II.2.1. Techniques de caractérisation structurale	40
II.2.1.1. Spectrométrie Raman	40
II.2.2. Techniques de caractérisation optique	42
II.2.2.1. La spectroscopie UV-Visible	42
a) Épaisseur et indices de réfraction	44
b) Détermination du coefficient d'absorption $\alpha$	45
c) Détermination de la largeur de la bande interdite et de l'énergie d'Urbach	46
II.2.2.2. La spectroscopie m-lines	47

## *Chapitre III : Résultats expérimentaux et discussion*

<b>III.1. Etudes structurales</b>	<b>50</b>
-----------------------------------	-----------

---

III. 1. 1. spectroscopie Raman	50
<b>III. 2 Etudes optiques</b>	<b>55</b>
III. 2.1.Spectroscopie de Transmittance UV-Visible	55
A. Exploitation des spectres <i>UV-visible</i>	57
a. Coefficient d'extinction	57
b. Calcul de l'indice de réfraction (n) et la porosité (P)	58
c. Gap optique et désordre	60
1. Gap optique	60
2. Energie d'Urbach	63
III.2.2.Caractérisation par Spectroscopie des lignes noires (m-lines)	66
<i>Conclusion Générale</i>	<b>71</b>
<i>Références</i>	<b>73</b>

---

---

# *Liste Des Tableaux*

---

---

<i>Tableau N°</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
<b>Tableau.I.1</b>	Comparaison des propriétés physiques des différentes phases du dioxyde de titane	<b>09</b>
<b>Tableau.I.2</b>	Indices de réfraction des Polymorphes de TiO <sub>2</sub> , diamant et ZnO	<b>12</b>
<b>Tableau I.3</b>	Caractéristiques générales du fer	<b>22</b>
<b>Tableau.I.4</b>	Les méthodes de dépôt de couche	<b>24</b>
<b>Tableau. I.5</b>	Quelques propriétés physiques des substrats	<b>35</b>
<b>Tableau. III.1</b>	Fréquence des bandes Raman de TiO <sub>2</sub> cristallin	<b>51</b>
<b>Tableau. III.2</b>	Modes de vibration <i>Raman</i> TiO <sub>2</sub> : Fe, position et largeur à mi-hauteur de la bande E <sub>g</sub> (ref)	<b>54</b>
<b>Tableau. III.3</b>	Valeurs de $n_f$ , $P$ des échantillons TiO <sub>2</sub> :Fe/verre recuit 2h sous air à 450°C	<b>59</b>
<b>Tableau. III.4</b>	le gap optique (eV) en fonction de dopage en fer	<b>63</b>
<b>Tableau .III.5</b>	Valeurs de l'épaisseur et de l'indice de réfraction des films dioxyde de titane non dopé et dopé en fer 3,5 et 7 wt.% Fe déposés sur du verre, déterminées par application de la spectroscopie des lignes noires ( <i>M-lines</i> )	<b>69</b>

---

---

# Liste Des Figures

---

---

<i>Figure N°</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
<b>Figure.I.1</b>	La croissance d'une couche mince.	<b>03</b>
<b>Figure.I.2</b>	Evolution d'une couche mince lors du dépôt.	<b>04</b>
<b>Figure.I.3</b>	Les 3 modes de croissance observés pour des couches croissant en phase vapeur Couche par couche (a.) <i>Volmer-Weber</i> et mise en îlots après quelques premières couches mouillantes (b.) <i>Stranski-Krastanov</i> (c.) <i>Frank-van der Merwe</i> dé mouillage complet.	<b>05</b>
<b>Figure.I.4</b>	Poudre de dioxyde de titane.	<b>06</b>
<b>Figure.I.5</b>	Nombre de publications concernant le TiO <sub>2</sub> et ses applications photocatalytiques ( <i>source Science Directe</i> ).	<b>06</b>
<b>Figure.I.6</b>	<i>Structure de la phase</i> de TiO <sub>2</sub> : (a) Anatase, (b) Rutile, (c) Brookite.	<b>07</b>
<b>Figure.I.7</b>	La couleur et la transparence des trois phases cristallographiques.	<b>08</b>
<b>Figure.I.8</b>	Evolution de l'enthalpie de l'anatase (trait noir gras), du rutile (trait rouge fin) et de la Brookite (pointillés) en fonction de la taille des nanocristaux.	<b>10</b>
<b>Figure.I.9</b>	La stabilité des trois variétés anatase, rutile et Brookite, en fonction de la taille des cristallites.	<b>11</b>
<b>Figure.I.10</b>	Réflectance du dioxyde de titane.	<b>12</b>
<b>Figure.I.11</b>	Position relative des bandes de valence et de conduction de quelques semi-conducteurs.	<b>14</b>

---

<b>Figure.I.12</b>	Représentation schématique de la structure électronique de TiO <sub>2</sub> .	<b>15</b>
<b>Figure.I.13</b>	les différentes applications photocatalytiques du TiO <sub>2</sub> .	<b>17</b>
<b>Figure I.14</b>	Mécanisme du processus photocatalyse	<b>18</b>
<b>Figure.I.15</b>	Quelques exemples du dopage (TiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> ), (TiO <sub>2</sub> -Ni), (TiO <sub>2</sub> -In).	<b>21</b>
<b>Figure.I.16</b>	Développement de matériau de propriétés distinctes par différentes méthodes.	<b>27</b>
<b>Figure.I.17</b>	Mécanisme d'hydrolyse des alkoxydes métalliques.	<b>28</b>
<b>Figure.I.18</b>	Paramètres influençant la cinétique des réactions.	<b>30</b>
<b>Figure.I.19</b>	Evolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel.	<b>31</b>
<b>Figure.I.20</b>	Dépôt de couches minces par trempage-tirage : le substrat est immergé dans solution puis remonté à une vitesse constante.	<b>32</b>
<b>Figure.I.21</b>	Les changements structuraux du film déposé par la voie dip-coating.	<b>32</b>
<b>Figure.I.22</b>	Les 4 étapes de dépôt par la technique spin-coating. $\omega$ est la vitesse de la rotation du substrat.	<b>33</b>
<b>Figure.I.23</b>	Dépôt de couches minces par flow coating.	<b>34</b>
<b>Figure.I.24</b>	Influence du traitement thermique sur la porosité des couches minces	<b>36</b>
<b>Figure II.1</b>	Dispositif expérimental de tirage des couches utilisé au Laboratoire Couches <i>Minces et Interfaces</i> de l'Université de Constantine 1.	<b>37</b>
<b>Figure.II.2</b>	Diagramme d'élaboration des couches minces de TiO <sub>2</sub> dopé et non dopé.	<b>39</b>

---

---

<b>Figure II.3</b>	Solution préparée par la voie <i>sol-gel</i> pour obtenir des couches minces de TiO <sub>2</sub> dopé 0, 3, 5 et 7 % wt. Fer.	<b>40</b>
<b>Figure.II.4</b>	Spectre de diffusion Raman	<b>41</b>
<b>Figure II. 5</b>	Diagramme des niveaux d'énergie pour différentes transitions en spectroscopie Vibrationnelle	<b>41</b>
<b>Figure II.6</b>	Dispositif expérimental de la rétrodiffusion ( $\mu$ -Raman).	<b>42</b>
<b>Figure.II.7</b>	Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau.	<b>43</b>
<b>Figure II. 8</b>	Système d'une couche mince absorbante sur un substrat transparent épais.	<b>44</b>
<b>Figure II. 9</b>	Franges d'interférence optiques	<b>45</b>
<b>Figure II.10</b>	Photographie de la spectroscopie des lignes noires et dispositifs de mesures d'atténuation	<b>48</b>
<b>Figure III.1</b>	Les spectres Raman des couches minces de TiO <sub>2</sub> dopé Fe: (a) 0% wt. Fe; (b) 3% wt. Fe	<b>52</b>
<b>Figure III.2</b>	Les spectres Raman des couches minces de TiO <sub>2</sub> dopé Fe : (a) 5% wt; (b) 7% wt.	<b>53</b>
<b>Figure III.3</b>	Spectres de transmissions des couches minces TiO <sub>2</sub> pour des concentrations de 0, 3, 5 et 7%wt. Fe.	<b>56</b>
<b>Figure III.4</b>	Spectres d'absorption des couches minces TiO <sub>2</sub> pour des concentrations de 0, 3, 5 et 7% wt. Fe	<b>57</b>
<b>Figure III.5</b>	Coefficient d'extinction $k$ de TiO <sub>2</sub> :Fe en fonction de la longueur d'onde	<b>58</b>
<b>Figure III.6</b>	L'indice de réfraction et la Porosité en fonction de Pourcentage du dopage	<b>59</b>

---

---

<b>Figure III.7</b>	Détermination du gap optique par extrapolation à partir de la variation de $(\alpha hv)^{1/2}$ en fonction de $hv$ , dans les couches minces de $TiO_2$ dopé Fe: a) 0%wt. Fe ; b) 3%wt. Fe ; c) 0%wt. Fe; d) 7%wt. Fe.	<b>61</b>
<b>Figure III.8</b>	Diagrammes de bandes d'énergie pour le $TiO_2$ (a) non dopé et (b) dopé	<b>62</b>
<b>Figure III.9</b>	Structure de bandes d'énergie pour le $TiO_2$ dopé en Fe	<b>62</b>
<b>Figure III.10</b>	Détermination de désordre par extrapolation à partir de la variation de $\ln(\alpha)$ en fonction de $hv$ , dans les couches minces de $TiO_2$ dopé Fe : a) 0%wt. Fe ; b) 3%wt. Fe ; c) 0%wt. Fe; d) 7%wt. Fe	<b>64</b>
<b>Figure III.11</b>	Variation de désordre et le gap optique en fonction du pourcentage de dopage, dans les couches minces $TiO_2:Fe$ (0, 3, 5, 7%wt.)	<b>65</b>
<b>Figure III.12</b>	Modes optiques guidés TE et TM dans les couches minces $TiO_2:Fe$ (0, 3, 5, 7% wt.).	<b>67</b>
<b>Figure III.13</b>	Variation de l'indice de réfraction de films en fonction du pourcentage de dopage.	<b>68</b>

---

---

# Liste des symboles

---

---

## Nomenclature

$\gamma_{sv}$ :	l'énergie superficielle entre le substrat et le vide
$\gamma_{sd}$ :	l'énergie superficielle entre le substrat et le dépôt
$\gamma_{vd}$ :	l'énergie superficielle entre le vide et le dépôt
$n$ :	indice de réfraction
$\lambda$ :	longueur d'onde
$\rho$ :	densité massique
SC :	semi conducteur
BV :	bande de valence
BC :	bande de conduction
$n_s$ :	indice de réfraction du substrat
$n_c$ :	indice de réfraction du superstrat
PLD :	Pulsed Laser Deposition
SPD :	Spray Pyrolysis Deposition
Pc :	pression critique
Tc :	température critique
$t_g$ :	temps de gélification
$\omega$ :	vitesse de la rotation
Tram :	Température de ramollissement
Tf :	Température de fusion
$v_{diff}$ :	Fréquence de diffusion
$h\nu$ :	L'énergie de photon
$\alpha$ :	coefficient d'absorption
T :	la transmission
$d$ :	l'épaisseur du film
$E_g$ :	Gap optique
$E_u$ :	l'énergie d'Urbach
$\theta_m$ :	angle de synchronisme
$\theta$ :	angles d'incidence
$N_{eff}$ :	l'indice effectif
<i>FWHM</i>	largeur à mi-hauteur
$K$ :	Coefficient d'extinction
P :	la porosité
$N$ :	nombre de porteurs
TE :	Mode polarisation électrique
TM :	Mode polarisation magnétiques

# *Introduction générale*



## Introduction générale

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'influence de la concentration du fer sur les propriétés structurales et optiques des couches minces de  $\text{TiO}_2$ .

Parmi les différents procédés d'élaboration de couches minces notre choix s'est porté sur le procédé *Sol-Gel* précisément le procédé *dip-coating ou trempage-tirage* qui est relativement récente permettant de produire des matériaux oxydes. Les avantages inhérents à la chimie *Sol-Gel* en ont fait une méthode plus simple et la plus performante en termes de qualité de couches et de coût du prix de revient. A cet effet, nous avons élaboré une série d'échantillons dopés à 3, 5 et 7 wt.% *Fe* déposés sur des substrats en verre dans les conditions de température et d'humidité de la salle de préparation, Comme précurseur nous avons choisis un précurseur organométallique, l'*Isopropoxyde de titane IV* à 97 % produit par ALDRICH:  $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$  et le dopage (en pourcentage massique) avec l'élément du fer (3 %, 5 %, 7 %) est réalisé au moyen d'un précurseur adéquat (du  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  à 99,95 %).

Les matériaux ainsi obtenus sont amorphes et nécessitent donc des traitements de recuit à des températures relativement élevées. Nous avons procédé un traitement de recuit thermique à  $450^\circ\text{C}$  pendant 2 h. Cette limitation en température est dictée par le souci d'éviter le ramollissement du substrat.

Les techniques expérimentales d'analyse mises en œuvre sont la spectroscopie *Raman* pour les caractérisations structurale, et pour l'étude des propriétés optiques, nous avons utilisé deux méthodes expérimentales: la spectroscopie *UV-visible* et la spectroscopie *M-lines*.

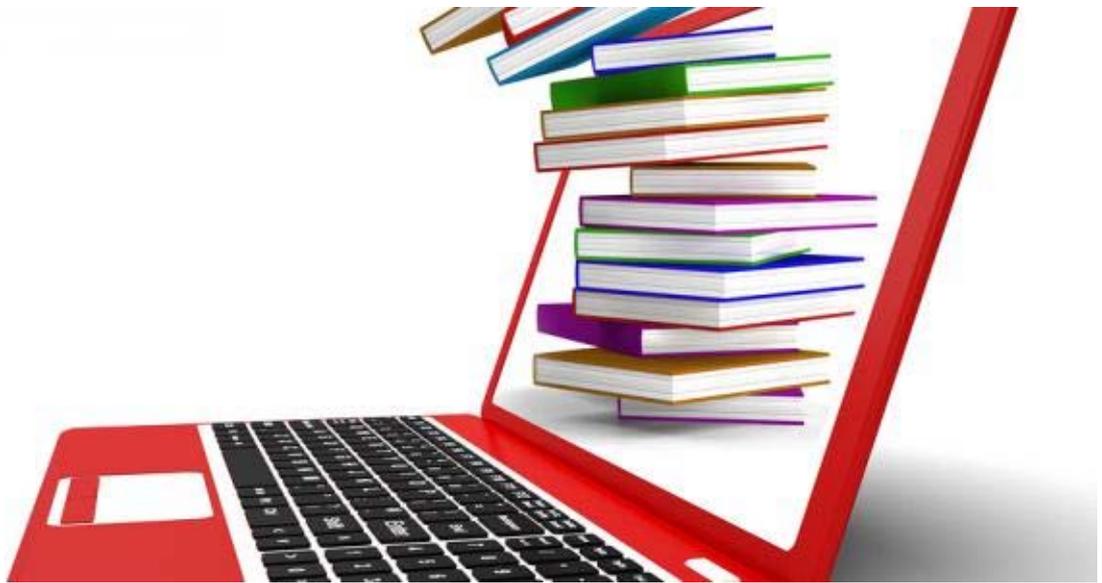
En plus de l'introduction, de la conclusion et d'une liste des ouvrages et revues de référence, ce travail est structuré autour de trois chapitres:

❖ *Le chapitre I* est consacré à une présentation générale du dioxyde de titane, ses caractéristiques et ses applications dans l'industrie. Nous exposerons les différentes techniques de dépôts de couches minces en l'occurrence la technique de *Sol-Gel* qui est utilisée dans ce travail pour la réalisation de nos couches minces,

❖ Dans le *douzième chapitre*, montre les différentes étapes d'élaborations des couches minces de  $\text{Fe}:\text{TiO}_2$  par la technique de *Sol-Gel*, ainsi les différentes techniques expérimentales pour caractériser nos couches,

- ❖ Enfin, dans *Le dernier chapitre* regroupe les résultats de caractérisation, que nous avons obtenu dans nos couches et des discussions portant sur les résultats observés lors de cette étude.

*Chapitre I*  
*Le Dioxyde De Titane*  
*Et Le Procédé Sol-Gel*



## I.1.Généralités sur les couches minces

### I. 1.1. Définition d'une couche mince

Par principe, une couche mince d'un matériau donné est la matière déposée sur un support que l'on appelle substrat, l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur, a été fortement réduite. Cette très faible distance entre les deux surfaces limites (ce quasi bidimensionnalité) entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et à l'état de couche mince est en effet liée au fait que, dans l'état massif, on néglige, généralement avec raison, le rôle des limites dans les propriétés, tandis que, dans une couche mince, ce sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui peuvent être prépondérants. Le but de la couche mince est de donner des propriétés particulières à la surface de la pièce [1,2].

### I.1.2. Mécanismes de croissance des couches minces

La croissance d'une couche mince s'effectue en plusieurs étapes (Figs I.1 et 2) [3] :

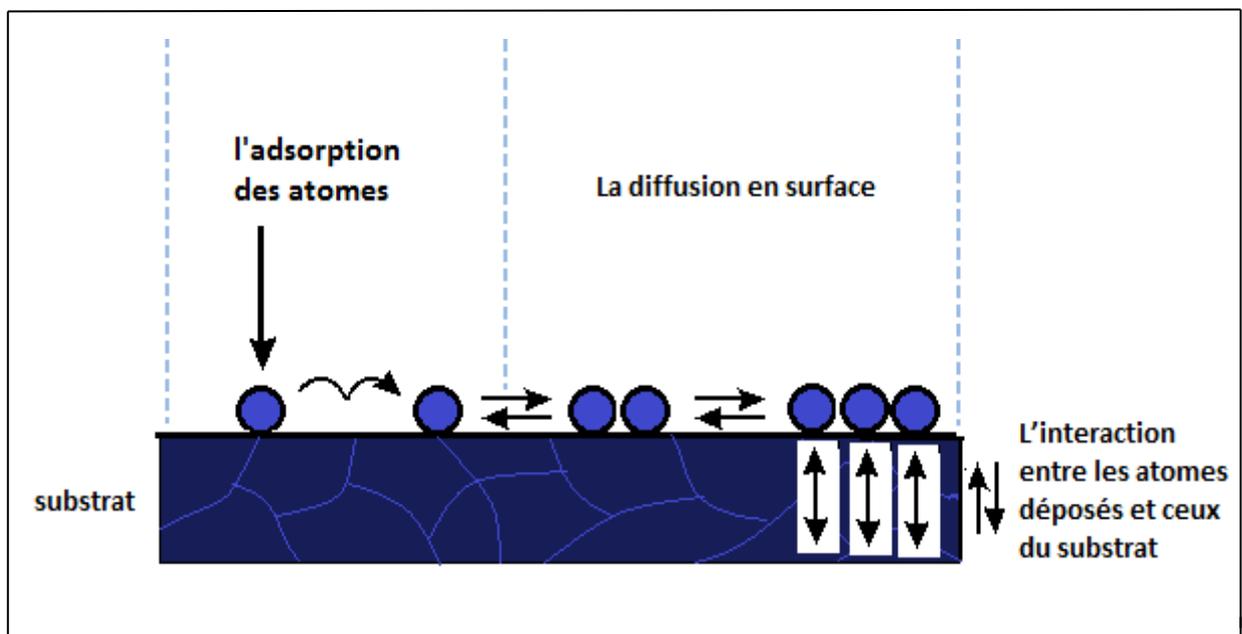


Figure I.1. La croissance d'une couche mince.

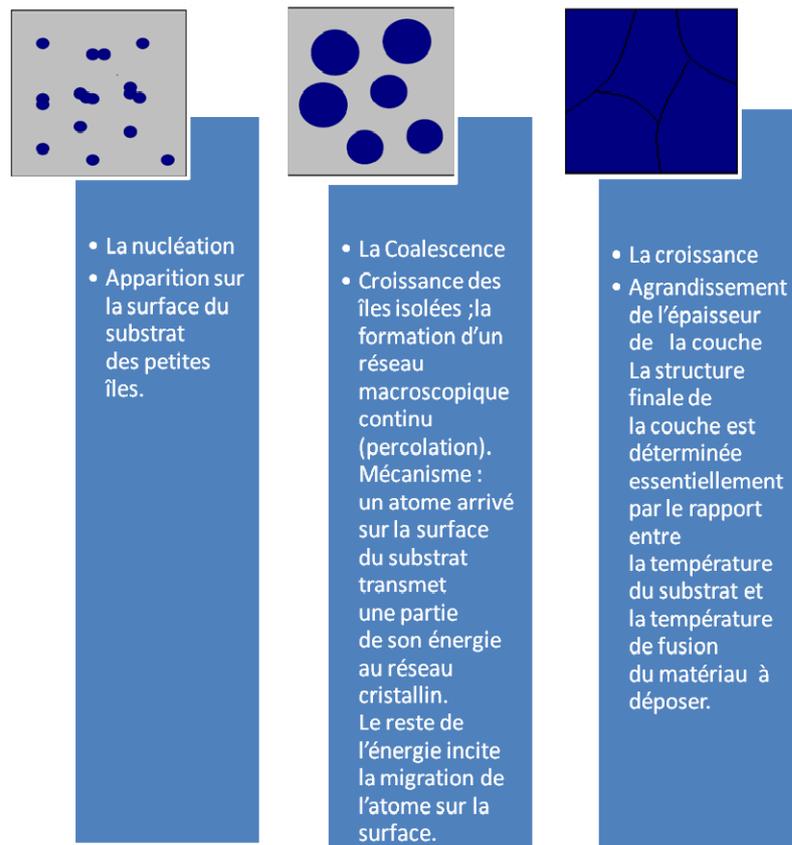


Figure I.2. Evolution d'une couche mince lors du dépôt [3.4].

### I.1.3. Classification des modes de croissance

Dans une approche simple, on classe la croissance de films minces sur un substrat en trois catégories :

#### a. La croissance en îlots (*mode Volmer-Weber*)

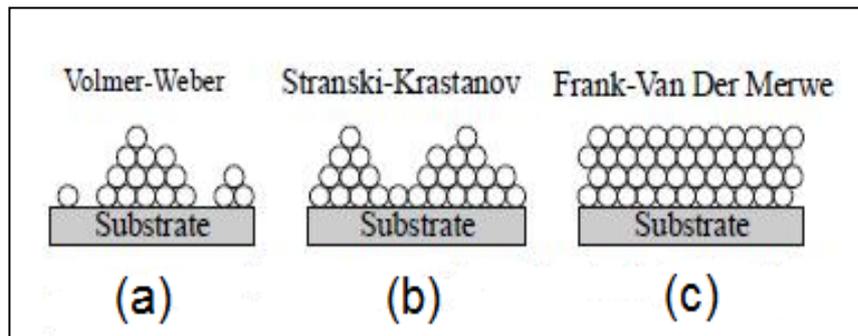
Dans ce mode de croissance (**Fig I.3a**), de petits amas nucléent directement sur la surface du substrat et croissent en îlots sur celle-ci. Cette croissance aura lieu lorsque les atomes ou molécules qui arrivent sur la surface du substrat ont plus tendance à se lier entre eux qu'avec le substrat. C'est donc une croissance tridimensionnelle; un cas typique de cette croissance est celle des films métalliques sur des substrats isolants [3].

### b. La croissance mixte (mode Stranski-Krastanov)

Ce mode de croissance (**Fig I.3b**) est un cas intermédiaire, la croissance est d'abord bidimensionnelle pour former le ou les premières couches cependant, comme l'énergie d'interaction adatome-substrat diminue progressivement, la croissance tend à devenir tridimensionnelle avec la formation d'îlots [3].

### c. La croissance en couches (mode Franck-Van der Merwe)

Ce mode de croissance (**Fig I.3c**) a lieu lorsque l'interaction adatome-substrat est très forte. Les premiers atomes qui arrivent sur la surface du substrat se condensent et forment une monocouche recouvrant toute la surface on a alors une croissance bidimensionnelle de noyaux pour former une couche, puis une croissance couche par couche [3], on s'attend à avoir ce type de croissance si:  $\gamma_{sv} > \gamma_{sd} + \gamma_{vd}$ , où  $s$ ,  $v$  et  $d$  désignent respectivement le substrat, le vide et le dépôt,  $\gamma$  : l'énergie superficielle [5].



**Figure I.3.** Les 3 modes de croissance observés pour des couches croissant en phase vapeur Couche par couche (a.) *Volmer-Weber* et mise en îlots après quelques premières couches mouillantes (b.) *Stranski-Krastanov* (c.) *Frank-van der Merwe* de mouillage complet [6].

## I.2.Dioxyde de titane

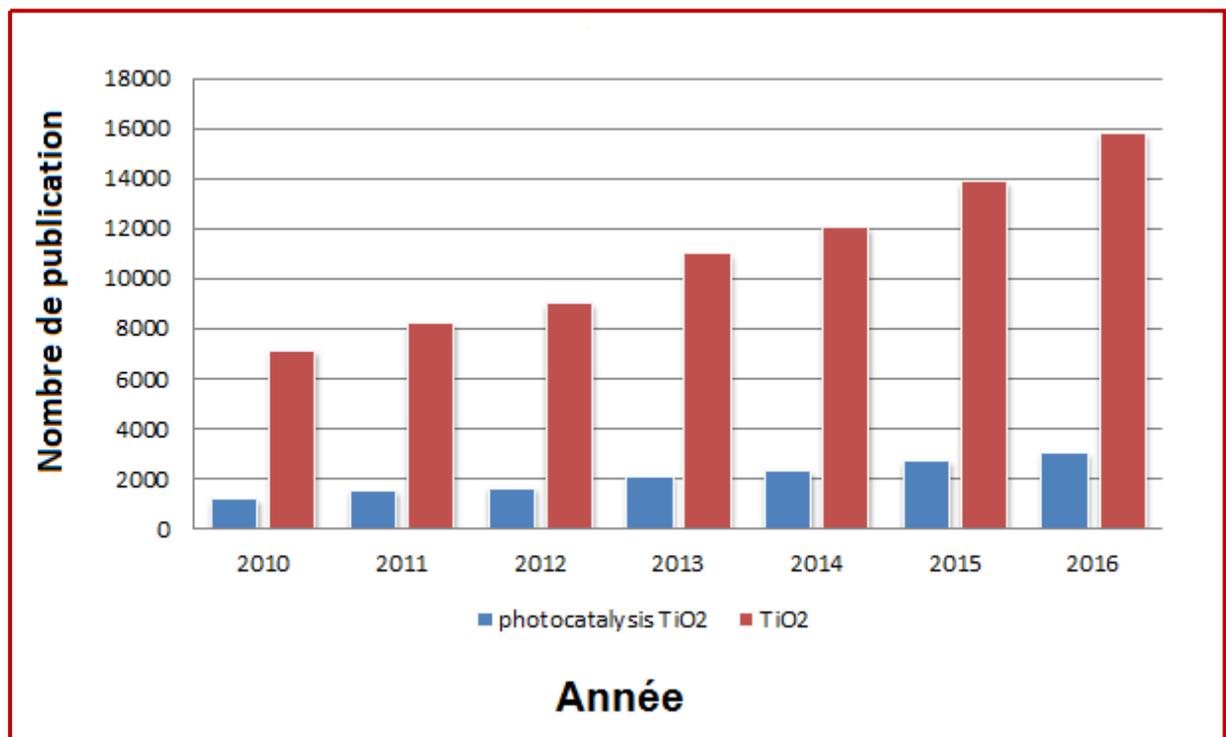
Produit à partir du titane, il est classé le 5ème élément le plus abondant sur la planète et au 4ème rang dans la liste des métaux de transition après le fer, le dioxyde de titane (**Fig I.4**) représente une production de 7 200 000 tonnes/an et ses propriétés lui permettent en effet d'être appliqué dans des domaines très variés [7-9].

Dans ces dernières années l'étude de TiO<sub>2</sub> comme photocatalyseur est devenue l'un des sujets les plus étudiés, cela est traduit par le nombre grandissant des publications concernant ce domaine (**Fig I.5**).



**Figure I.4.** Poudre de dioxyde de titane [10].

Il est recherché pour ses propriétés d'indice de réfraction, non-toxique et biocompatible ainsi que sa stabilité biologique et chimique. Il est traditionnellement utilisé comme pigment dans les revêtements de surface (peintures, vernis et laques), plastiques, papiers et, de façon moins importante, dans les fibres, caoutchoucs, cuirs, céramiques, encres d'imprimerie, cosmétiques, savons, médicaments et certains produits alimentaires [7,8].

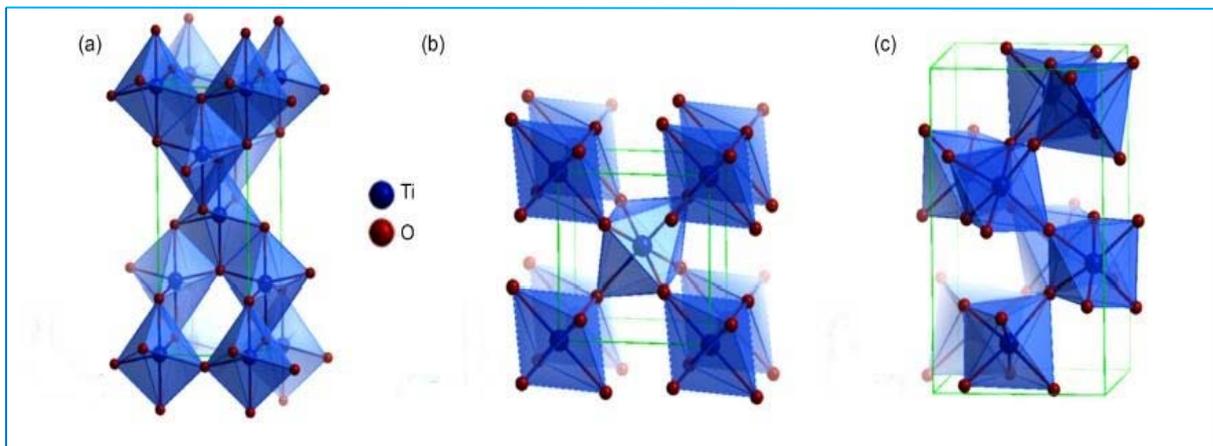


**Figure I.5.** Nombre de publications concernant le  $\text{TiO}_2$  et ses applications photocatalytiques (source Science Direct).

### I.3. Formes cristallines de TiO<sub>2</sub>

Le dioxyde de titane existe principalement sous trois phases cristallographiques : l'anatase, le rutile et la Brookite (**Fig I.6**).

L'anatase est la phase plus stable à l'échelle nanométrique. Le rutile et l'anatase jouent un rôle dans les applications de TiO<sub>2</sub>. Dans le rutile, les ions O<sup>2-</sup> forment un empilement hexagonal compact déformé alors que dans l'anatase ils forment un empilement cubique compact déformé. Dans les deux structures, les cations Ti<sup>4+</sup> occupent la moitié des sites octaédriques. Les octaèdres TiO<sub>6</sub> s'enchaînent en partageant des arêtes et des sommets (**Fig I.6**). La longueur moyenne des liaisons Ti-O est de 1.959 Å dans le rutile et 1,93Å dans l'anatase [11].



**Figure I.6.** Structure de la phase de TiO<sub>2</sub>: (a) Anatase, (b) Rutile, (c) Brookite [12].

La Brookite à un réseau orthorhombique (**Fig I.6**).avec une structure plus complexe que les précédentes La longueur moyenne des liaisons Ti-O est de 1.9 Å dans le Brookite [11,13].

Ces trois structures de TiO<sub>2</sub> possèdent les caractéristiques suivantes (voir **Fig I.7 et Tab I.1**):

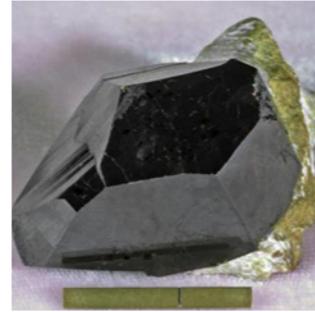


### l' anatase [14,15]

- **La couleur** : est brune au noir, également jaune et bleu ;
- **Transparence** : les cristaux sont sombres;

### le rutile [14,16]

- **La couleur** : est noire ou brun rougeâtre dans de grands cristaux épais ou jaune d'or ou jaune rouillé comme inclusions dans les cristaux minces ;
- **Transparence** : transparents dans les cristaux plutôt minces.;



### la brookite [14,17]

- **La couleur** : est brun foncé au noir verdâtre ;
- **Transparence** : les cristaux sont sombres;

**Figure I.7.** La couleur et la transparence des trois phases cristallographiques.

Il existe d'autres phases qui ont des oxydes composés, ils sont de deux types [18]:

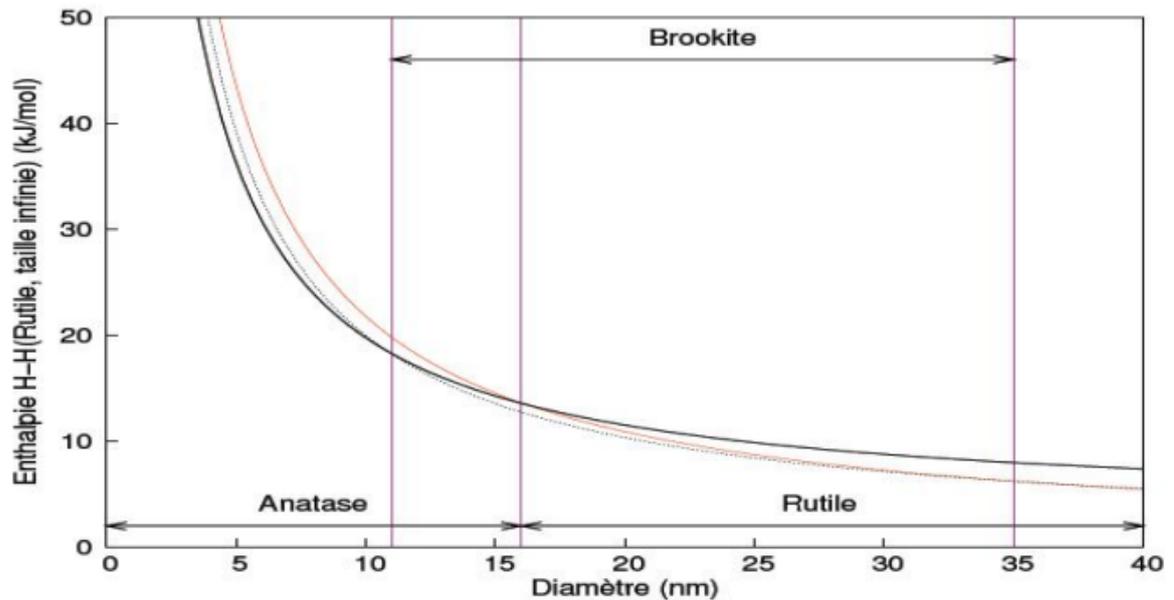
- Les orthotitanates ( $O/Ti = 4$ )  $M_2TiO_4$  de structure spinelle avec  $M=Mg, Mn, Fe, Co, Zn$  ;
- Les metatitanates ( $O/Ti = 3$ )  $MTiO_3$  de structure ilménite avec  $M=Mg, Mn, Fe, Co, Ni$  et de structure pérovskite avec les gros cations alcalino-terreux,  $Ca, Sr$  et  $Ba$ .

**Tableau I.1.** Comparaison des propriétés physiques des différentes phases du dioxyde de titane [13,19].

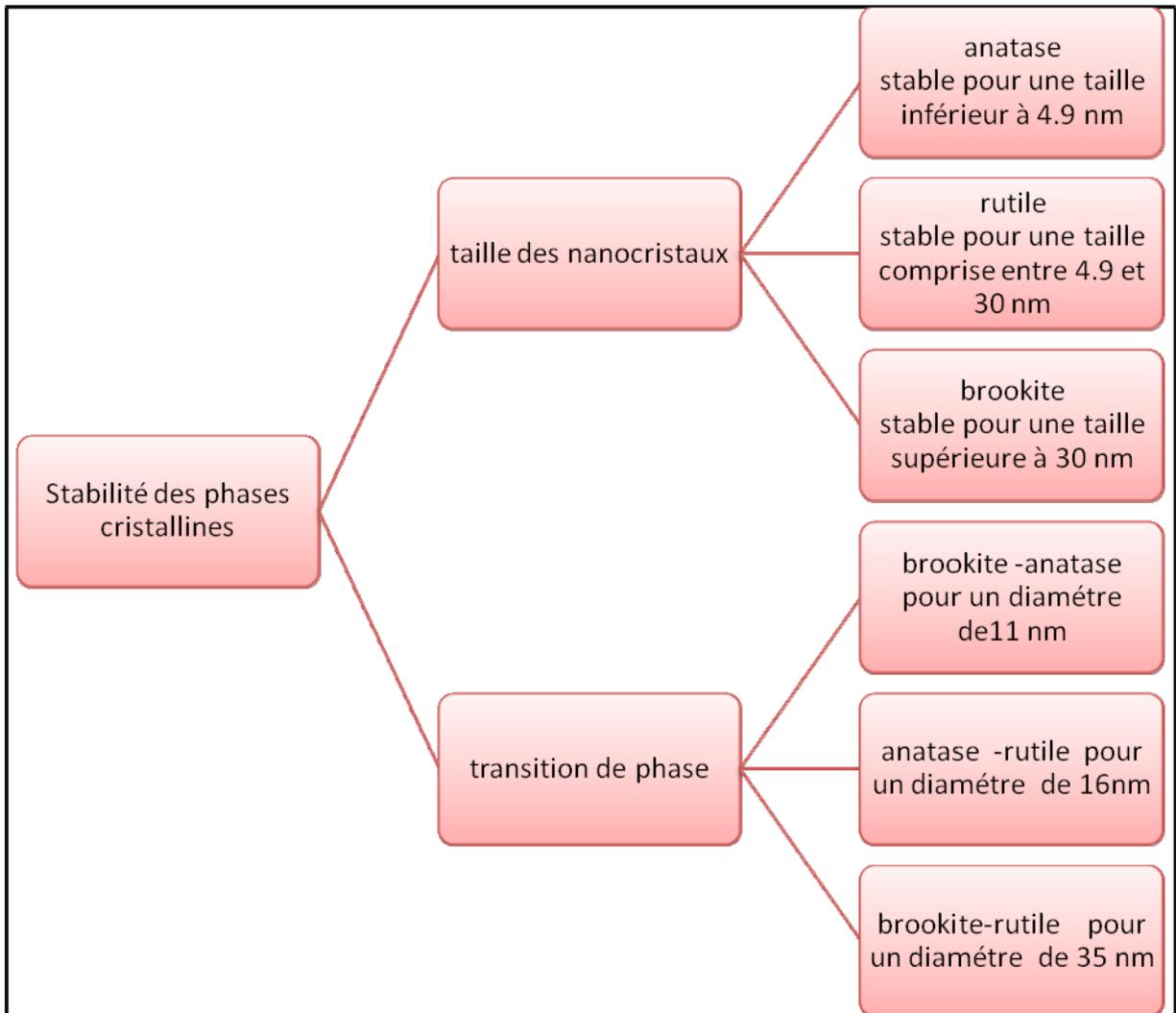
Nom		Dioxyde de Titane, Titania		
Formule Chimique	TiO <sub>2</sub>			
Masse molaire g.mol <sup>-1</sup>	79.890			
Phase cristalline	Rutile	Anatase	Brookite	
Système cristallin	Quadratique P	Quadratique I	Orthorhombique	
Symétrie	D <sub>4h</sub> <sup>14</sup>	D <sub>4h</sub> <sup>19</sup>	D <sub>2h</sub> <sup>15</sup>	
Paramètres de maille (Å)	a=b=4.594 c=2.958	a=b=3.785 c=9.514	a=9.184 b=5.447 c=5.145	
La liaison Ti-O (Å)	1.959	1.93	1.9	
Volume d'espace (Å <sup>3</sup> )	31.0	34.1	32.2	
Constante diélectrique	89	31	78	
Densité	4.27	3.89	4.12	
La masse volumique (g.cm <sup>-3</sup> )	4.26	3.84	4.17	
Compacité	0.705	0.645	0.655	
Dureté (échelle de Mohs)	6.0 à 6.5	5.5 à 6.0	5.5 à 6.0	
Gap optique (eV)	3.02	3.23	3.14	
Indice de réfraction	2.75	2.57	2.586	

### I.4. Stabilité des phases cristallines

Du point de vue thermodynamique, le rutile est la forme la plus stable de dioxyde de titane. La stabilité respective des deux phases rutile et anatase peut s'inverser quand les cristaux sont de taille nanométrique (**Fig I.8 et 9**) [9].



**Figure I.8.** Evolution de l'enthalpie de l'anatase (trait noir gras), du rutile (trait rouge fin) et de la Brookite (pointillés) en fonction de la taille des nanocristaux [19].



**Figure I.9.** La stabilité des trois variétés anatase, rutile et Brookite, en fonction de la taille des cristallites.

## I.5. Propriétés du dioxyde de titane

### I.5.1. Propriétés pigmentaire

Parmi les trois phases cristallines du TiO<sub>2</sub>, le rutile a l'indice de réfraction le plus élevé (**Tab I. 2**), en plus de son grand pouvoir couvrant, ce qui fait de lui un pigment de choix massivement utilisé dans l'industrie des peintures [20].

Tableau I. 2. Indices de réfraction des polymorphes de TiO<sub>2</sub>, diamant et ZnO [13].

<i>Indice de Réfraction</i>	Rutile	Brookite	Anatase	Diamant	ZnO
	2,61-2,89	2,58-2,70	2,48-2,56	2,45	2,2

La principale utilisation du dioxyde de titane est due à ses propriétés pigmentaires les poudres du dioxyde de titane réfléchissent plus de 96% de la lumière visible (**Fig I.10**), ce qui donne à l'œil humain l'impression de la couleur blanche. Ainsi, il est principalement utilisé dans l'industrie des peintures, des encres, des matières plastiques, des revêtements de sols, des caoutchoucs, du bâtiment et de la papeterie en tant que pigment (75 % de la production) sous le nom blanc de titane. Son inertie chimique et sa grande pureté font qu'il est également employé dans l'industrie de l'emballage alimentaire, la pharmacie et les cosmétiques [20].

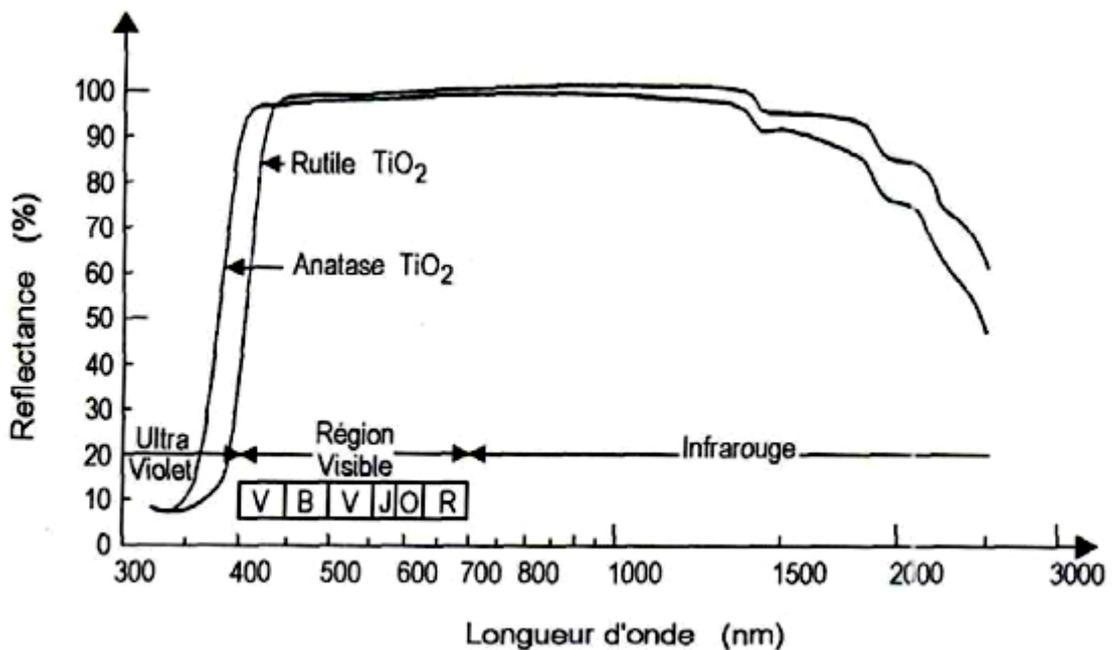


Figure I.10. Réflectance du dioxyde de titane [20].

### I.5.2. Propriétés électriques

La conductivité des films A-TiO<sub>2</sub> et R-TiO<sub>2</sub> est modifiée pour les films minces qui présentent des propriétés électriques sous-stœchiométries déficitaires en oxygène TiO<sub>x</sub> (1.75 < x < 2). La conductivité augmente nettement avec la sous-stœchiométrie, passant de 10<sup>-7</sup> et 10<sup>-3</sup> S.cm<sup>-1</sup>, à une conductivité de 1 et 10<sup>2</sup> S.cm<sup>-1</sup> pour la phase A-TiO<sub>2</sub> et R-TiO<sub>2</sub>. L'augmentation de la conductivité est expliquée par la création des défauts ponctuels se présentant soit sous la forme d'ions du titane interstitiels Ti<sup>+3</sup> (défauts majoritaires en cas de faible sous stœchiométries), soit sous la forme de lacunes d'oxygène qui sont alors créés, ce qui rend l'oxyde semi-conducteur de type n. La nature de la conduction dans un matériau peut être caractérisée par l'évolution de la conductivité (ou résistivité) en fonction de la température. En effet, la conductivité d'un métal diminue lorsque la température augmente tandis que le phénomène inverse se produit généralement dans les semi-conducteurs classiques [21].

### I.5.3. Propriétés Optiques

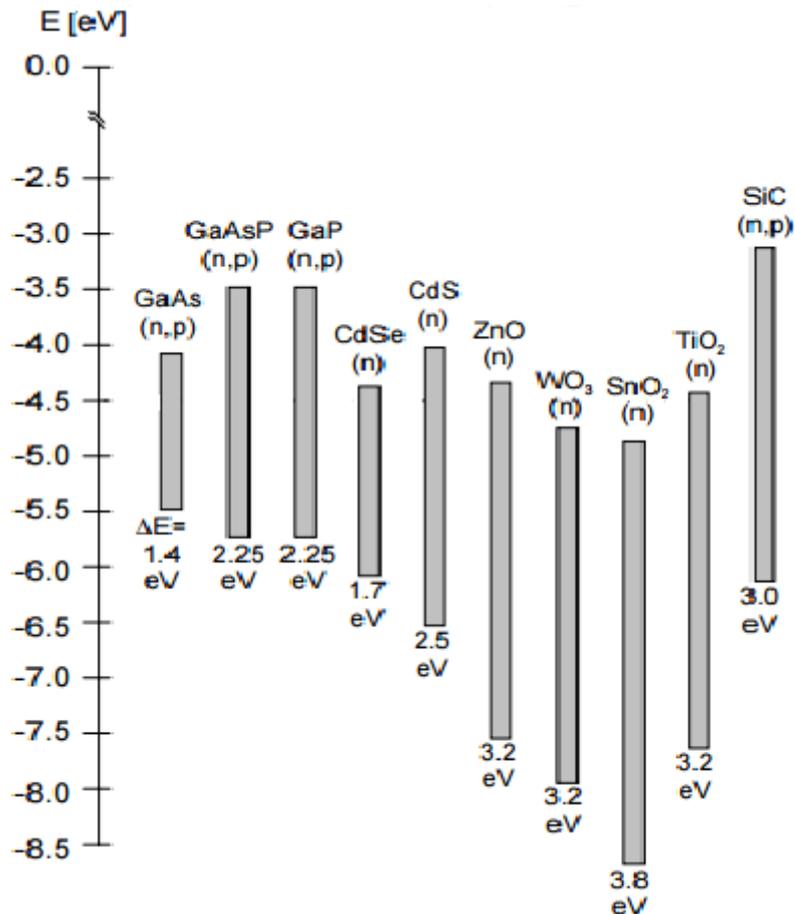
La plupart des techniques d'élaboration des couches minces ont été utilisées pour préparer des films de TiO<sub>2</sub> de qualité supérieure pour des applications optiques, les films élaborés pour les applications optiques peuvent être obtenus à basses températures, ils sont transparents dans un large domaine de longueur d'ondes et ne présentent pas de pertes optiques. Les différentes variétés de dioxyde de titane ont un indice de réfraction 'n' élevé dans le visible (n = 2,70 à λ = 590 nm pour le rutile [22]). La relation empirique de *Gladstone-Dale* relie 'n' à la densité massique 'ρ' du TiO<sub>2</sub> selon l'équation suivante :

$$n = 1 + 0,4\rho \dots \dots \dots (I.1)$$

Cette dépendance vis-à-vis de la densité massique est liée à la densité de sites d'absorption qui est plus importante dans les variétés denses [9].

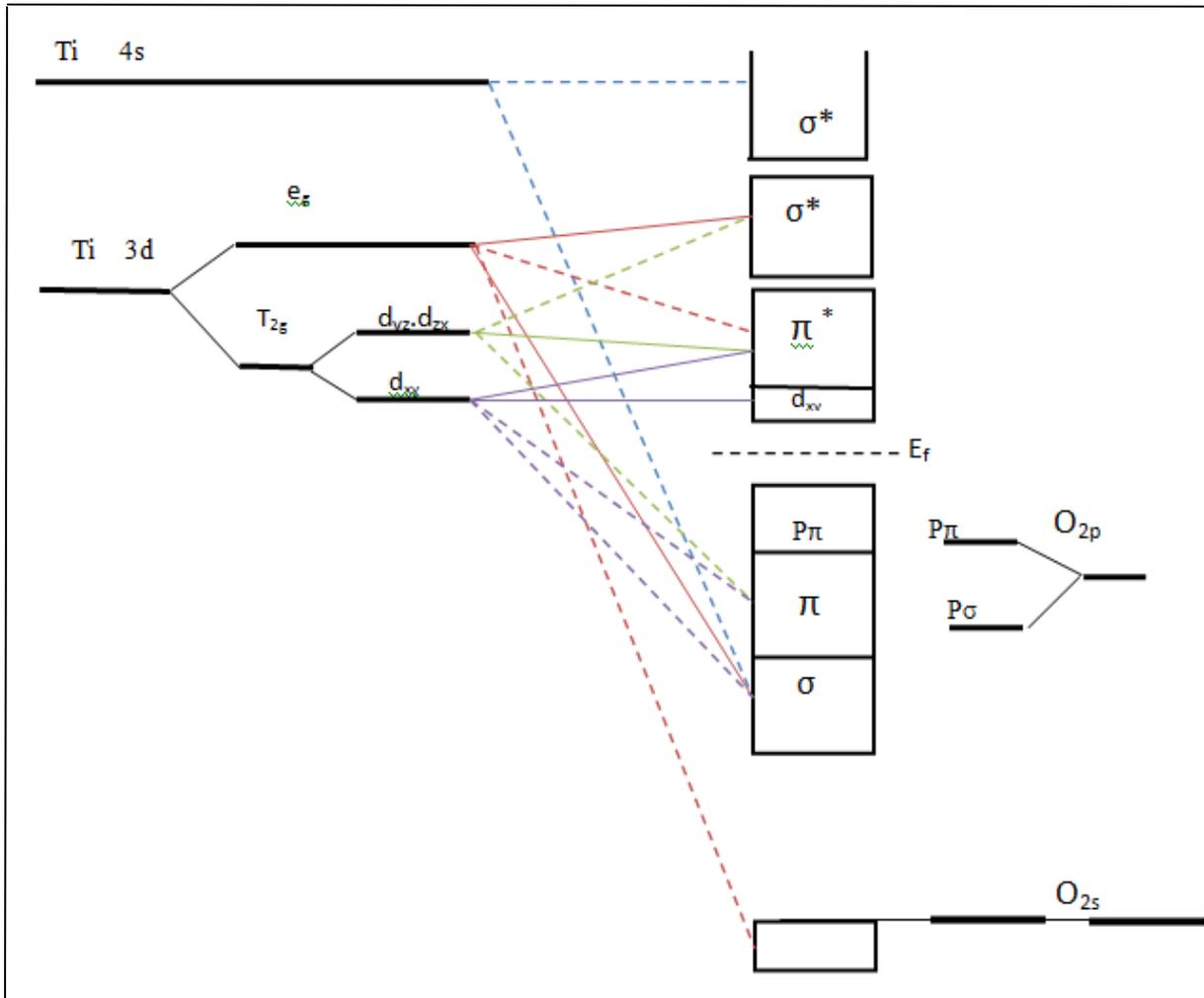
### I.5.4. Propriétés optoélectroniques

Le dioxyde de titane est un semi-conducteur à large gap au même titre que ZnO (3.2eV) et Cds (2.5eV) (**Fig I.11**). Il possède une bande interdite légèrement supérieure à 3 eV.



**Figure I.11.** Position relative des bandes de valence et de conduction de quelques semi-conducteurs [23].

Pour les trois formes cristallines de TiO<sub>2</sub> précédemment citées, la bande de valence est formée par le recouvrement des orbitales  $e_g$  du titane et  $2p$  de l'oxygène (**Fig I.12**). La bande de conduction est quant à elle formée par les orbitales ' $e_g$ ' et ' $t_{2g}$ ' du titane. La largeur de la bande interdite, à l'origine de l'absorption, varie selon la phase considérée [20].



**Figure I.12.** Représentation schématique de la structure électronique de  $\text{TiO}_2$  [20].

Constructions des orbitales moléculaires à partir des orbitales atomiques de Ti et de O. Les lignes pointillées et continues représentent respectivement les contributions faibles et fortes des orbitales atomiques aux orbitales moléculaires [20].

### I.5.5. Propriétés magnétiques

Les couches minces de  $\text{TiO}_2$  dopées par des métaux de transitions comme le fer et le cobalt (Fe, Co), sont actuellement très étudiées dans le cadre des recherches sur les propriétés magnétiques des matériaux appelés « semi-conducteur dilués » [22].

Les semi-conducteurs magnétiques dilués basés sur le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) dopée par des métaux de transition avaient attiré une attention particulière due à l'apparition du ferromagnétisme à la température ambiante. En outre, le dopage du dioxyde de titane avec un choix approprié de fer et d'azote peut améliorer significativement l'activité photocatalytique du dioxyde de titane sous la lumière visible. Bien que le  $\text{TiO}_2$  pur à l'état

massif soit diamagnétique, parallèlement de nombreuses études ont montré le ferromagnétisme du  $\text{TiO}_2$  à l'échelle nanométrique en raison de la présence de sites vacants d'oxygène sur les surfaces et les interfaces des échantillons étudiés. L'incorporation d'éléments de métal de transition ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ) dans la matrice de  $\text{TiO}_2$  aux sites  $\text{Ti}^{4+}$  devrait générer un nombre considérable de vacances d'oxygène [24].

## I.6. Domaines d'applications de $\text{TiO}_2$

Le dioxyde de titane est un matériau qui a un large domaine d'application :

### I.6.1. Domaines d'applications du $\text{TiO}_2$ sous forme des poudres

- La poudre de  $\text{TiO}_2$  est utilisée essentiellement comme pigments pour la peinture : plus de 4 millions de tonnes par année de ces pigments sont produits au niveau mondial ;
- La fabrication du papier: le  $\text{TiO}_2$  utilisé comme agent opacifiant;
- Utilisée aussi dans la fabrication des abrasifs;
- L'industrie pharmaceutique l'oxyde de titane utilisé pour la fabrication des pâtes dentaires, les revêtements de comprimés et dans la fabrication des crèmes écrans soleil grâce à la forte absorption que présente ce matériau dans l'ultraviolet: des grains de l'ordre de 15 à 20 nm sont incorporés [25].

### I.6.2. Domaines d'applications des nanotubes de $\text{TiO}_2$

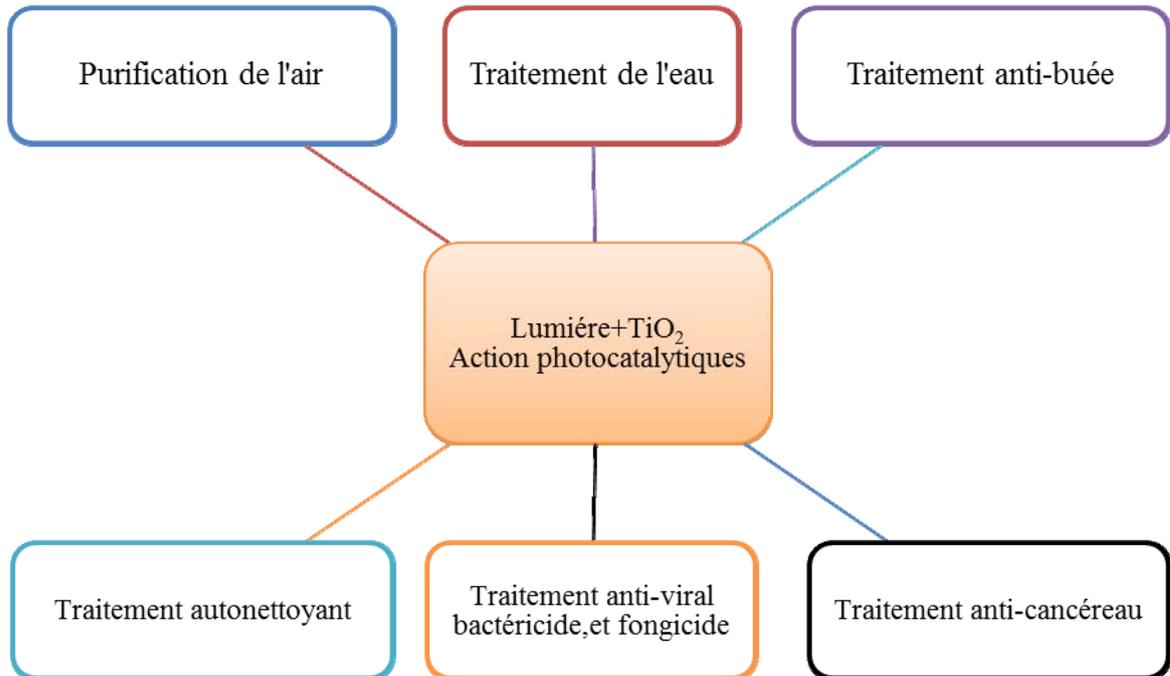
#### a) Photovoltaïque

Les cellules solaires classiques, convertissent l'énergie lumineuse en énergie électrique, par exploitation de l'effet photovoltaïque qui apparaît à la jonction d'un semi conducteur. Le semi conducteur remplit donc deux fonctions : d'absorption de l'énergie solaire et séparation des charges électriques par la création d'une paire électron-trou.

L'absorption de l'énergie lumineuse est assurée par une monocouche de colorant (généralement un complexe de métal de transition), adsorbée chimiquement à la surface du semi-conducteur. Le photon lumineux incident excite le colorant, qui transfère un électron au semi conducteur : c'est la phase d'injection. Le champ électrique du semi conducteur permet l'extraction de cet électron. La charge positive est transférée du colorant au médiateur redox présent dans la solution dont est remplie la cellule : c'est la phase d'interception. Par l'intermédiaire de la solution cette charge positive est acheminée vers la contre électrode. Par

ce dernier transfert qui voit le médiateur retourner à son état réduit, le circuit est bouclé. La tension théorique maximale que peut délivrer le dispositif correspond à la différence de potentiel d'oxydoréduction du médiateur et le niveau de fermi du semi conducteur. Dans le cas du dioxyde de titane, l'énergie nécessaire à cette excitation impose des longueurs d'onde inférieure à 400 nm [26].

### b) Photocatalyse



**Figure I.13.** Les différentes applications photocatalytiques du TiO<sub>2</sub> [25].

La Photocatalyse (**Fig I.13**) repose sur un processus électronique qui se produit à la surface du catalyseur TiO<sub>2</sub> (**Fig I.14**) ; L'irradiation avec une énergie égale ou supérieure à la bande interdite du SC (TiO<sub>2</sub>) a pour effet le passage d'un électron de la BV à la BC et cet état excité se traduit par la création de deux espèces très réactives, un électron sur la BC et un trou sur la BV. Cette étape initiale est représentée par cette réaction [27] :



(Un électron dans la bande conduction et un trou positif (h<sup>+</sup>) dans la bande de valence)

- 1) Les trous réagissent avec l'eau et les polluants organiques adsorbés sur la surface de TiO<sub>2</sub>, suivant les réactions (I.3) et (I.4) :



2) Les radicaux hydroxyles formés dans la réaction (Eq I.3) participent également à la dégradation des polluants :

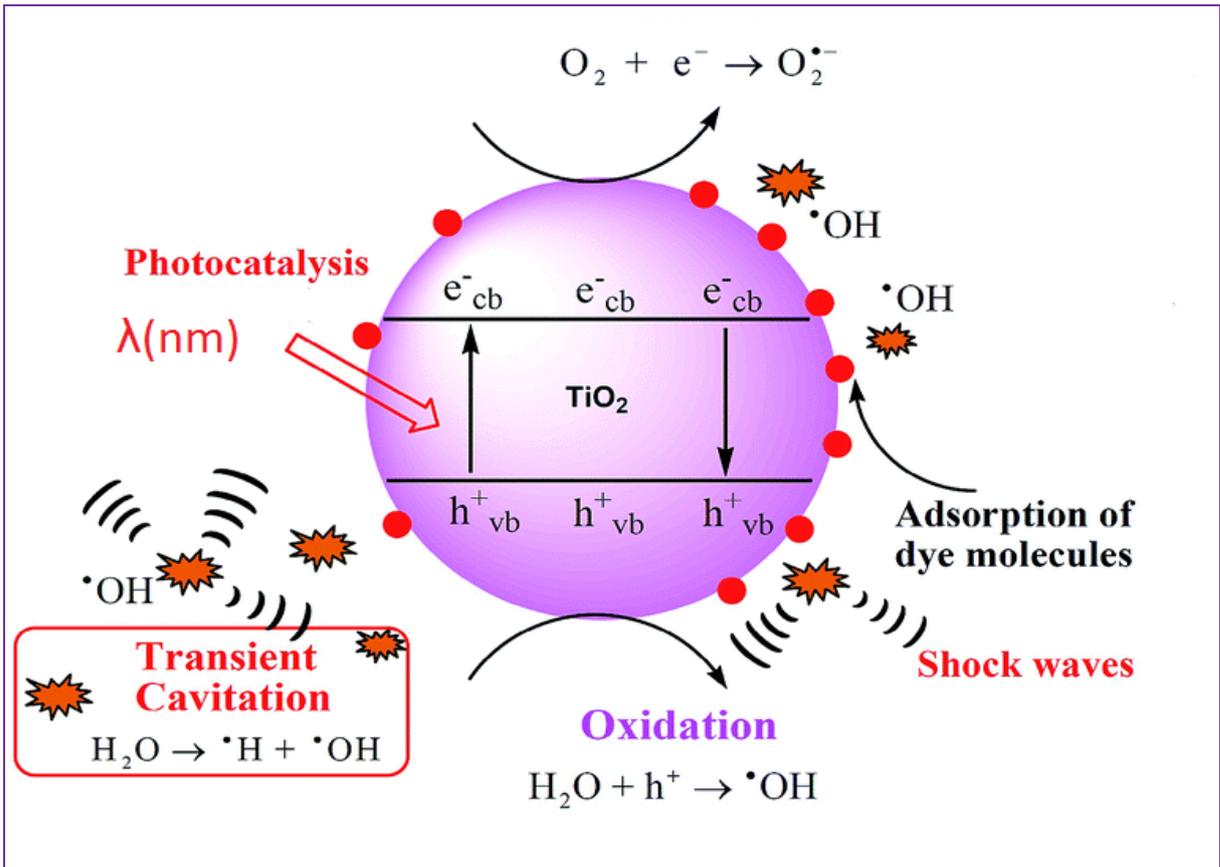


Figure I.14. Mécanisme du processus photocatalyse [28].

3) 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.2) dépend de l'intensité de la lumière d'incidence et des propriétés optiques et physiques du photocatalyseur [29].

### c) Capteurs de gaz

Un capteur de gaz est défini comme un composant dont au moins une de ses propriétés physique change quand il est soumis à un changement d'environnement gazeux. D'une manière générale un capteur est composé de deux éléments principaux: l'élément sensible sur lequel passe la réaction avec l'espace gazeuse, et le transducteur : est un dispositif qui permet la conversion du résultat de la réaction entre le gaz et l'élément sensible en un signal qu'on peut mesurer facilement. Le principe de la détection repose sur la variation de la conductivité électrique d'un oxyde métallique quand celui-ci est mis en contact avec un nouvel environnement gazeux [27].

### d) Guide d'onde planaire

Un guide d'onde planaire est constitué d'un film diélectrique transparent délimité par un substrat et un superstrat. La propagation de la lumière dans ce type de structure implique que son indice de réfraction ( $n$ ) soit plus élevé que celui du substrat ( $n_s$ ) ainsi que celui du superstrat ( $n_c$ ). Le superstrat d'un guide non recouvert correspond à l'air ( $n_c= 1$ ) [13].

## I.7. Influence du dopage sur les propriétés des couches minces de TiO<sub>2</sub>

Plusieurs études ont été consacrées au dopage et à son influence sur les propriétés structurales des couches minces des oxydes métalliques obtenues par différentes méthodes [19].

L'idée du dopage de TiO<sub>2</sub> (**Fig I. 15**) est venue après la découverte du phénomène de la catalyse. En effet, il se trouve que parmi les polymorphes du TiO<sub>2</sub>, l'anatase est la phase la plus active photocatalytiquement [20]. Il existe deux types de dopage :

- ✓ Le dopage du dioxyde de TiO<sub>2</sub> avec des métaux de transition est l'une des plus importantes approches et plusieurs travaux ont été réalisés avec différents métaux : fer, zirconium, cérium, manganèse, chrome et cobalt, tungstène, argent. Plusieurs auteurs rapportent que ce type de dopage cationique diminue le seuil énergétique du TiO<sub>2</sub> en réduisant la largeur de sa bande interdite Cependant, la majorité des travaux adhèrent au fait que ce dopage augmente la recombinaison des charges [30].

- ✓ C'est à la fin des années 80 que le premier rapport sur le dopage anionique a été réalisé par *Sato et al* (rapportés par *Y.Bouachiba [19]*). En utilisant l'azote. Il a fallu attendre les travaux d'*Asahi et al* (rapportés par *Y.Bouchiba [19]*) en 2001 qui ont rapporté l'activité photocatalytique suite au dopage à l'azote [19]. Cette étude a stimulé la recherche afin de produire une seconde génération de TiO<sub>2</sub>, qui soit à la fois active dans l'UV, et encore plus dans la région du visible. L'engouement des scientifiques pour ce challenge se traduit par nombre de publications croissant sur ce type de dopage [30]. Les chercheurs en photocatalyse hétérogène établissent que le dopage anionique est un prélude à une nouvelle génération de nanomatériaux photocatalytiques actifs sous le rayonnement visible. L'activité photocatalytique dans le visible a été rapportée dans plusieurs études portant sur le dopage anionique de TiO<sub>2</sub> par l'azote, le carbone, le soufre, le fluor, et le chlore [20].

ZrO <sub>2</sub> [31]	Ni [29]	In [32]
<ul style="list-style-type: none"><li>• un dopage de TiO<sub>2</sub> au ZrO<sub>2</sub> mène à une accélération de la cristallisation de l'oxyde de titane et qu'elles cristallisent à partir de 286°C au lieu de 338°C pour le TiO<sub>2</sub> non dopée;</li><li>• La formation des phases anatase et brookite nécessite moins d'énergie d'activation dans le cas du dopage au ZrO<sub>2</sub>;</li><li>• la taille des grains augmente et les défauts comme la densité de dislocation et les contraintes diminuent au fur et à mesure que la température de recuit des films augmente.</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Dans leurs études sur les propriétés photocatalytiques des couches minces de TiO<sub>2</sub> dopées au nickel ont montré la haute photoactivité de ces couches minces obtenues par la méthode sol-gel;</li><li>• D'autres auteurs ont montré que la conductivité du TiO<sub>2</sub> dopé au Ni se comporte comme un semi-conducteur avec la température. Les mesures de conductivité suggèrent qu'à de plus basses températures.</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• La caractérisation optique des films minces TiO<sub>2</sub> dopés indium montre que le matériau synthétisé est transparent dans la fenêtre visible, avec une transmittance variant de 50 à 90%, et opaque dans l'Ultra Violet;</li><li>• l'augmentation de la concentration d'indium, il y a un déplacement du seuil d'absorption vers le côté des grandes longueurs avec en prime une diminution du gap des films étudiés, indiquant ainsi, la possibilité d'opérer pratiquement dans le domaine visible;</li><li>• les mesures de conductivité électrique montrent que le dopage du matériau par l'indium favorise l'accroissement de la conductivité et que les valeurs obtenues sont tout à fait comparables à celles obtenues pour d'autres semi-conducteurs.</li></ul>

Figure I. 15. Quelques exemples du dopage (TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>), (TiO<sub>2</sub>-Ni), (TiO<sub>2</sub>-In).

## I.8. le fer 'Fe'

Le fer (ce dopage 'Fe' est celui, qui a été choisi dans notre étude) est un élément essentiel au développement de presque tous les organismes vivants dont les plantes. En effet, les tissus végétaux contiennent autour de 100 mg de Fe par kg de poids sec. Le fer est le microélément dont les plantes ont le besoin le plus important [33].

### I.8.1. Propriétés et Structure cristalline

Tableau I.3. Caractéristiques générales du fer [33,34].

<i>Nom</i>	<i>Fer, (Fe)</i>
<b>numéro atomique</b>	26
<b>Série chimique</b>	Métaux de transition
<b>Propriétés magnétiques</b>	-A l'état massif : le fer est un matériau ferromagnétique ; -A l'échelle nanométrique : le fer est un matériau super paramagnétique.
<b>La conductivité</b>	excellent conducteur thermique et électrique
<b>Les oxydes de fer</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• l'oxyde de fer(II) FeO « oxyde ferreux » ;</li> <li>• l'oxyde de fer(III) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> « oxyde ferrique » ;</li> <li>• l'oxyde de fer (II, III) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> « oxyde magnétique ».</li> </ul>

### I.8.2. TiO<sub>2</sub> dopé par Fe

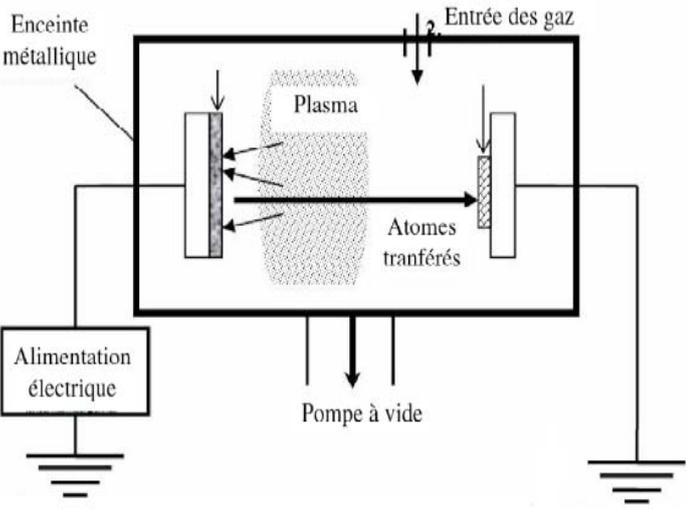
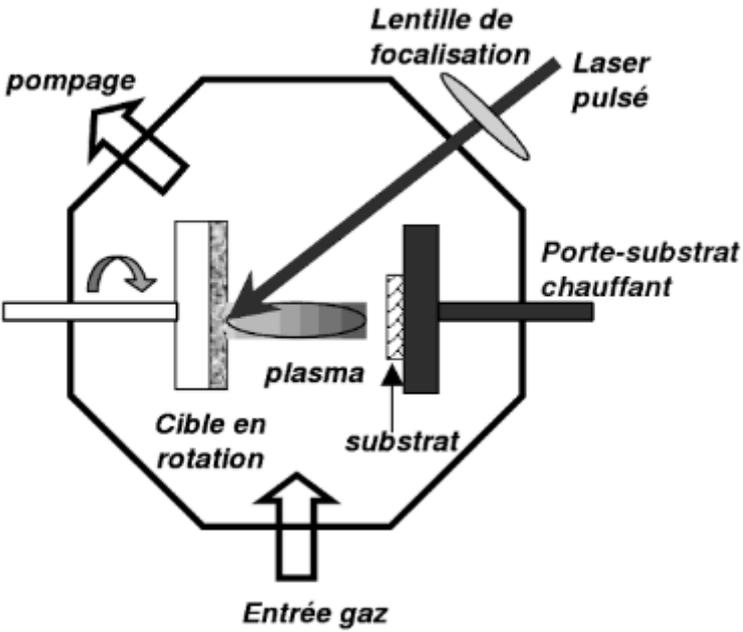
L'effet de l'insertion d'impuretés dans la couche de TiO<sub>2</sub> a été étudié par *Park et al* (rapportés par *H. Dehdouh* [29]). Les auteurs ont testé l'activité photocatalytique de couches minces de TiO<sub>2</sub> élaborées par la technique *sol-gel* et dopées par des cations de valence faible, Fe<sup>+3</sup>, Co<sup>+2</sup>, Ni<sup>+2</sup>, pour améliorer l'activité photocatalytique du TiO<sub>2</sub> [29].

Les impuretés du fer dans la couche de TiO<sub>2</sub> peuvent changer plusieurs propriétés comme la diminution du gap optique, la surface devient plus rugueuse, une morphologie relativement poreuse, et aussi l'oxydation thermique des films minces métalliques TiFe conduit à la formation d'un composite TiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [25].

### I.9. Synthèse du TiO<sub>2</sub> en couche mince

Plusieurs méthodes ont été utilisées pour la croissance des couches minces de dioxyde de titane. Ces méthodes sont en général classées en deux grandes familles (**Tab I. 4**): les méthodes **physiques** et les méthodes **chimiques**. Dans le cadre de ce mémoire, nous présenterons d'abord quelques techniques ont été largement utilisées, tout en réservant un développement plus approfondi à la voie *Sol-Gel*, technique qui a été choisie pour ce travail.

Tableau I.4. Les méthodes de dépôt de couche [4, 35, 36].

<i>Méthode physique</i>	
<i>Pulvérisation cathodique</i>	
<i>Schéma</i>	<i>Informations</i>
 <p>Le schéma illustre le processus de pulvérisation cathodique dans une enceinte métallique. À l'entrée des gaz, un plasma est créé entre une cathode (à gauche) et une anode (à droite). Une alimentation électrique est connectée à la cathode. Des atomes transférés sont dirigés vers le substrat. Une pompe à vide est située en bas de l'enceinte.</p>	<p><b>Principe</b> : la pulvérisation cathodique est un procédé de dépôt par lequel le matériau à déposer est éjecté de la surface d'un solide (cible) bombardé par des particules énergétiques, un gaz neutre est introduit dans l'enceinte préalablement dégazée sous vide secondaire (<math>10^{-6}</math>mbar) ;</p> <p><b>Avantages</b> : grande pureté ;</p> <p><b>Inconvénients</b> : manque de Stœchiométrie.</p>
<i>L'ablation laser pulsé (PLD)</i>	
<i>Schéma</i>	<i>Informations</i>
 <p>Le schéma illustre le processus d'ablation laser pulsé (PLD) dans une enceinte d'ablation. Un laser pulsé est focalisé sur une cible en rotation par une lentille de focalisation. Le plasma est créé à la surface de la cible. Les espèces éjectées sont dirigées vers un substrat chauffé par un porte-substrat chauffant. Une pompe à vide est située en haut de l'enceinte, et une entrée gaz est en bas.</p>	<p><b>Principe</b> : La méthode d'ablation laser pulsé dite PLD (Pulsed Laser Deposition) consiste à focaliser un faisceau laser sur une cible placée dans une enceinte d'ablation dans le but de vaporiser ou "d'ablater" une partie de cette cible puis de condenser les espèces éjectées sur un substrat chauffé ou non chauffé ;</p> <p><b>Avantages</b> : Stœchiométrie ;</p> <p><b>Inconvénients</b> : agrégats.</p>

<b>L'épitanie par jet moléculaire (EJM)</b>	
<i>Schéma</i>	<i>Informations</i>
	<p><b>Principe</b> : consistant à envoyer un ou plusieurs jets moléculaires vers un substrat préalablement choisi pour réaliser une croissance épitanie ;</p> <p><b>Avantages</b> : contrôler la croissance ;</p> <p><b>Inconvénients</b> : une faible vitesse.</p>
<b>Méthodes chimiques</b>	
<b>Les dépôts en phase vapeur</b>	
<i>Schéma</i>	<i>Informations</i>
	<p><b>Principe</b> : consiste à mettre le substrat en présence de précurseurs volatils contenant les éléments à déposer qui, à la suite d'une ou plusieurs réactions chimiques, vont créer la phase solide recherchée sur le substrat</p> <p><b>Avantages</b> : couches de bonne qualité ;</p> <p><b>Inconvénients</b> : laisser des impuretés indésirables dans le dépôt.</p>

<b>Le spray pyrolyse</b>	
<i>Schéma</i>	<i>Informations</i>
	<p><b>Principe :</b>            Dans la technique SPD (Spray Pyrolysis Deposition) la solution qui contient des composés réactifs est atomisée à l'aide d'un atomiseur et puis projetée sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique. Ainsi, l'expérience peut être réalisée à l'air ;</p> <p><b>Avantages :</b> Rapide            conformité ;</p> <p><b>Inconvénients :</b>            Equipement spécial.</p>

### **I.10. La méthode sol-gel**

Le procédé *sol-gel* est connu depuis 1845 pour la synthèse de verre de silice. Ce n'est pourtant que près d'un siècle plus tard que l'idée de polymérisation *sol-gel* a été adoptée par l'industrie verrière. Le premier brevet «*sol-gel*» a ainsi été déposé en 1939 par la firme allemande *Schott* pour la réalisation de rétroviseurs. L'utilisation de *sol-gel* pour la réalisation de couches minces piézoélectriques est beaucoup plus récente [35]. Le dépôt par voie *sol-gel* de  $\text{PbTiO}_3$  (Pt) a été rapporté pour la première fois en 1984 par *Gurkovich et al* (rapportés par *Defaj Emmanuel et al* [35]) .L'année suivante, *Budd et al.* (Rapportés par *Defaj Emmanuel et al* [35]) ont décrit la synthèse de films minces *pérovskites* à base de plomb.

#### **I.10.1. La chimie du procédé sol-gel**

Le principe du procédé *sol-gel*, construit sur la base de « solution de précurseur » [36]. La solution de départ est constituée en général par un précurseur, un solvant (en général un alcool), parfois un catalyseur (acide ou basique) et de l'eau. Chaque composé est dosé de façon très précise, car les propriétés du gel en dépendent. La nature du matériau souhaité impose le précurseur. Le choix du solvant et du catalyseur est alors dicté par les propriétés chimiques du précurseur. Ce dernier étant le composé central de la solution [19,30].

**a) Le sol**

Comme étant constitué de particules (métaux) solides en suspension dans un solvant. Les particules sont donc dispersées par le solvant [37].

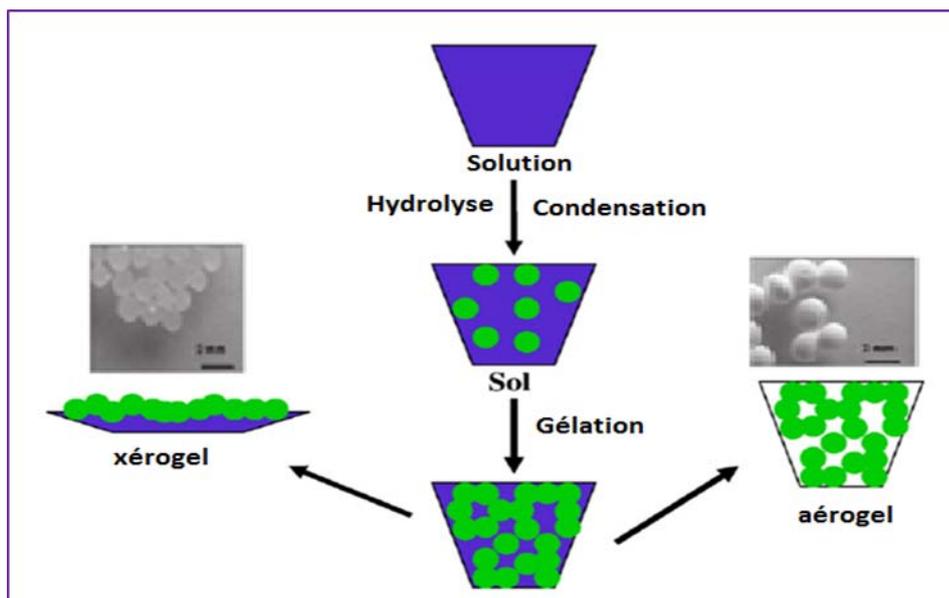
**b) Le gel**

Est défini comme un système biphasé dans lequel les molécules de solvant (eau, alcool) sont emprisonnées dans le réseau solide. Lorsque le liquide est l'eau on parle d'un aquagel ou hydrogel. Si c'est de l'alcool on parle d'alcogel [37].

**c) Influence de séchage**

Il existe deux types de séchage permettant d'obtenir des types de matériaux différents [31]:

- **L'aérogel**: résultent d'un séchage supercritique. La phase de séchage est exécutée dans une autoclave qui permet de surpasser le point critique ( $P_c$ ,  $T_c$ ) du solvant présent dans les pores (il n'y a alors plus de distinction entre les phases liquide et vapeur). L'aérogel occupe à peu près le même volume que le gel humide et a une structure extrêmement poreuse constituée de branches de silice connectées aléatoirement.
- **Le xérogel**: les xérogels sont au contraire, des gels séché à température proche de l'ambiante et sous une pression atmosphérique. Le volume du matériau sec en général bien inférieur au volume du gel humide.



**Figure I.16.** Développement de matériau de propriétés distinctes par différentes méthodes [38,39].

### I.10.2.Mécanismes réactionnels

Le mécanisme chimique de transformation se décompose en trois étapes [40]:

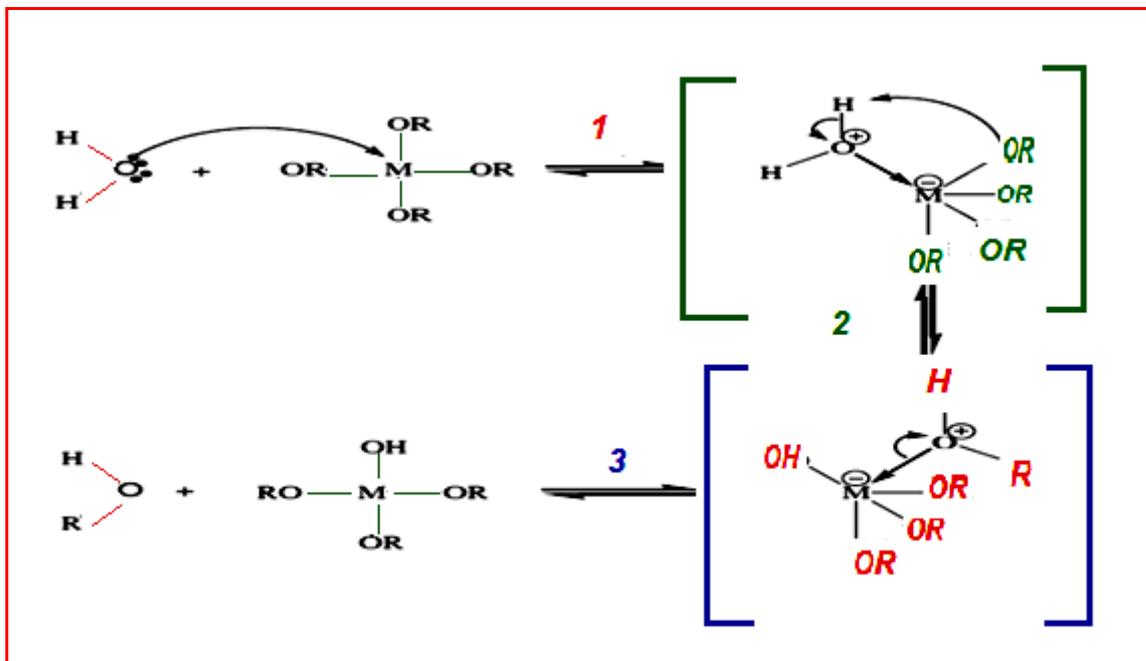
- L'hydrolyse qui correspond à la réaction d'activation.
  - La condensation
  - La polymérisation
- } Sont les étapes de croissance des chaînes.

#### a. L'hydrolyse

Pour que les alkoxydes puissent condenser à température ambiante, l'hydrolyse des groupements –OR doit débiter le processus réactionnel. Cette étape est nécessaire pour donner naissance aux groupements hydroxyles–OH [20] :



La **figure I.17** montre les étapes d'hydrolyse pour un alkoxyde métallique; une substitution nucléophile (étape 1) sur l'atome métallique avec transfert de proton (étape 2) et départ du groupe partant (étape 3) [19].

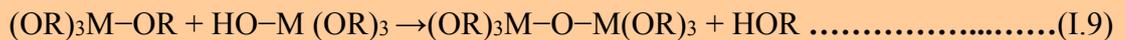
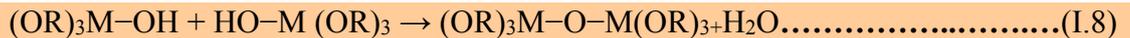


**Figure I.17.**Mécanisme d'hydrolyse des alkoxydes métalliques [19].

L'hydrolyse est une substitution nucléophile d'un ligand –OH à un ligand –OR. Cette étape s'accompagne d'une consommation d'eau et d'une libération d'alcool. Au cours de cette étape, on crée la fonctionnalité du précurseur vis à vis de la poly condensation [20].

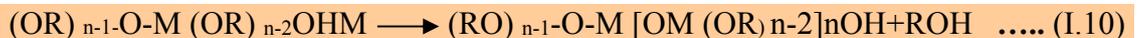
### b. La condensation

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) .Tout comme l’hydrolyse, la condensation modifie la sphère de coordination du métal, mais n’augmente pas sa coordinence [31,41].



### c. La polymérisation

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 [37, 31].



### I.10.3. Paramètres influençant la cinétique des réactions

Pour réaliser des solides sous forme de couches minces, il faut privilégier une porosité fine et donc la prépondérance de l’hydrolyse sur la condensation. Plusieurs paramètres permettent d’influer sur ces cinétiques de réaction et donc sur les structures des couches minces que nous avons réalisées à partir de ces solutions (**Fig I.18**) [42].

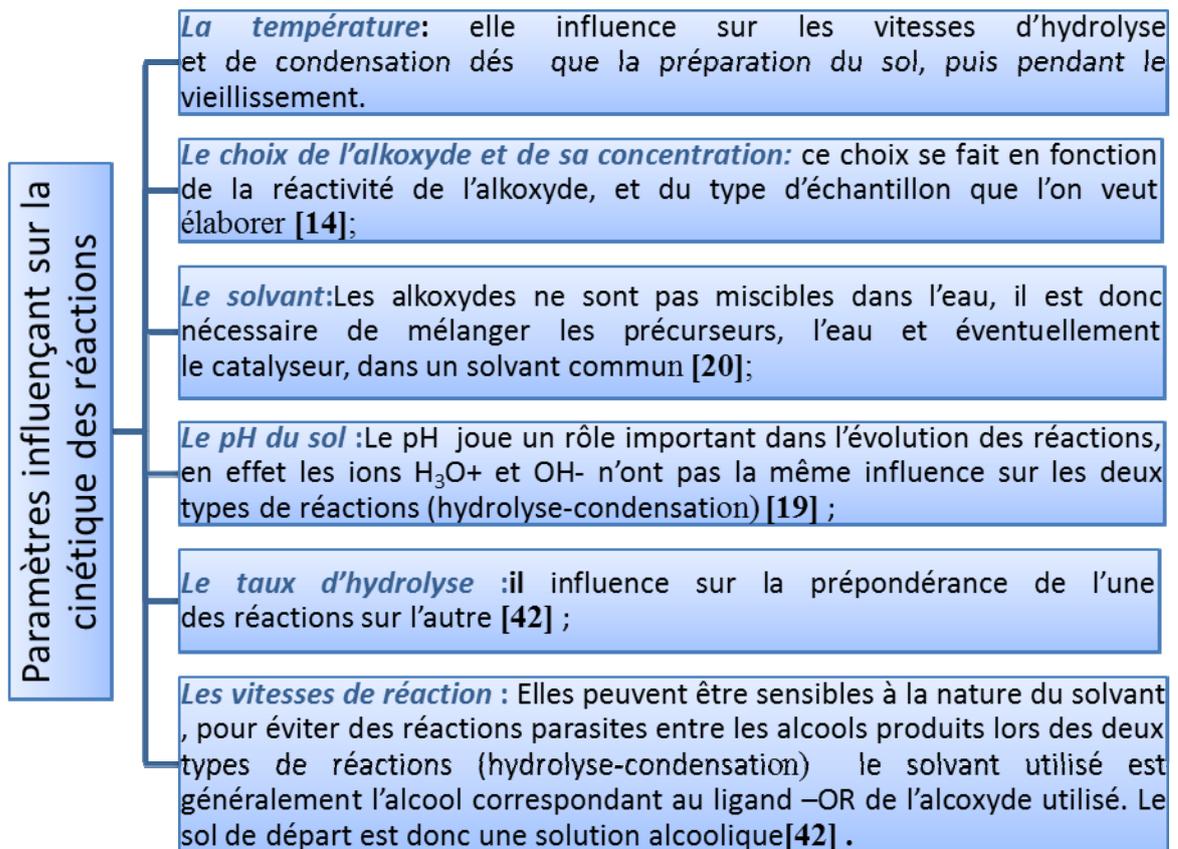
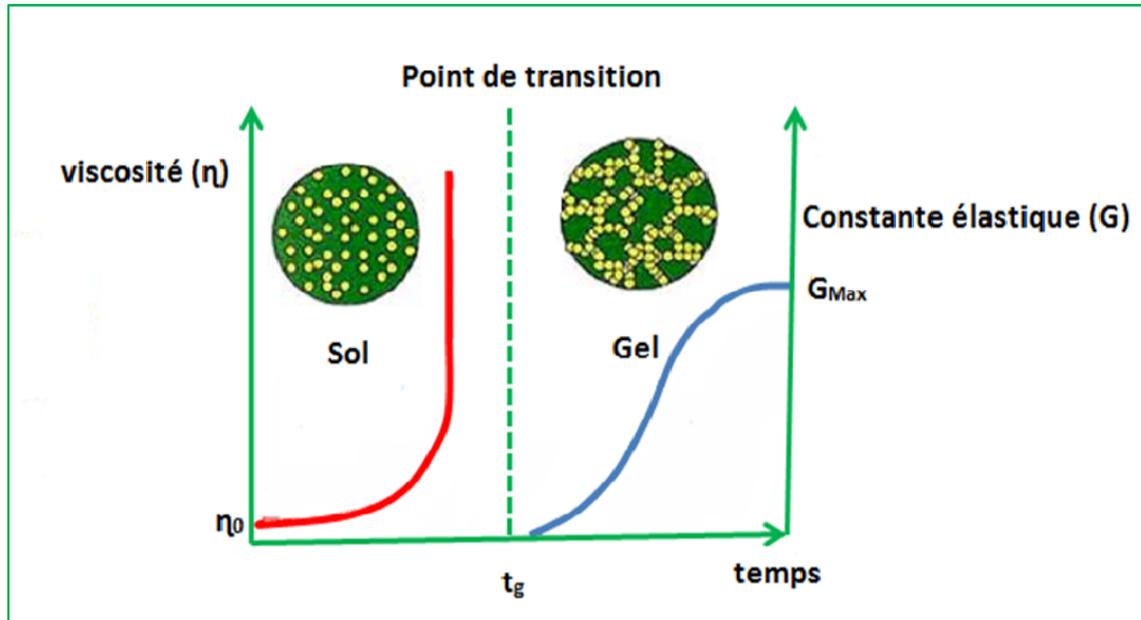


Figure I.18. Paramètres influençant la cinétique des réactions.

#### I.10.4. La gélification

La théorie thermodynamique de la gélification développée par *Flory et Stockmayer* montre que les réactions de condensation des monomères produisent des chaînes de polymères de longueur infinie. Ces chaînes sont limitées uniquement par la taille du réacteur où est effectuée la réaction [42]. C'est-à-dire la taille croît avec le temps, 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. L'évolution de la viscosité d'un sol et celle de son module de Coulomb, sont ainsi présentées schématiquement sur la **figure I.19**, en fonction du temps : pendant 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. Leurs éliminations se font par l'évaporation [14].



**Figure I.19.** 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 [35,39].

### I.10.5. Différentes méthodes de dépositions de couches minces par voie sol-gel

Le dépôt proprement dit peut être réalisé de trois manières différentes :

#### A. La méthode de trempage-tirage ou dip-coating

La méthode de trempage-tirage consiste à immerger le substrat dans la solution et à le retirer dans des conditions parfaitement contrôlées et très stables pour obtenir un film d'épaisseur régulière. En effet, lors du retrait le liquide va s'écouler sur le substrat. A la fin de l'écoulement, le substrat sera recouvert d'une couche uniforme (**Fig I.20**) [19].

Lors de la remontée, le liquide va s'écouler sur le substrat. A la fin de l'écoulement, le substrat est recouvert d'un film uniforme et très poreux. La **figure I.21** montre les changements structuraux du film déposé par dip-coating. Ces changements sont produits par le drainage de la solution, l'évaporation des solvants, la condensation et les forces capillaires. Tous ces phénomènes physico-chimiques sont simultanés [19].

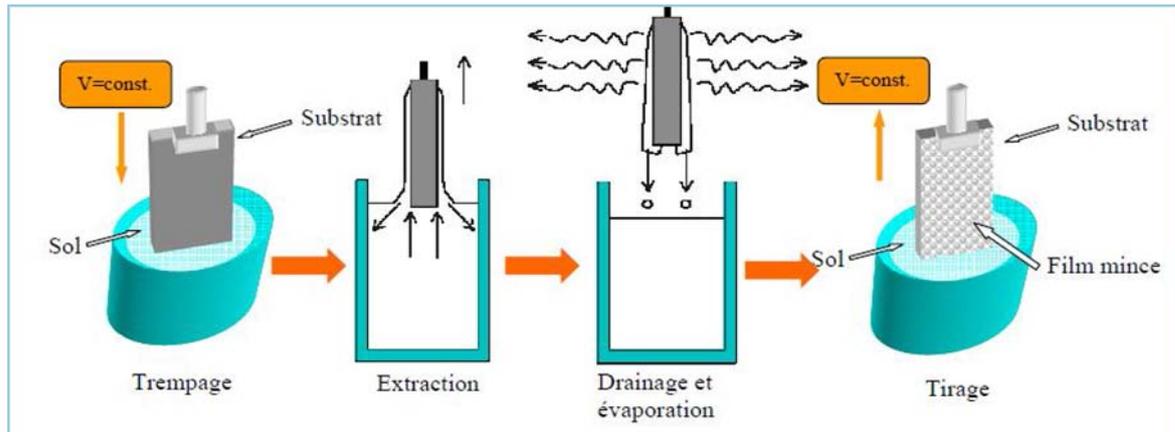


Figure I.20. Dépôt de couches minces par trempage–tirage : le substrat est immergé dans la solution puis remonté à une vitesse constante [19].

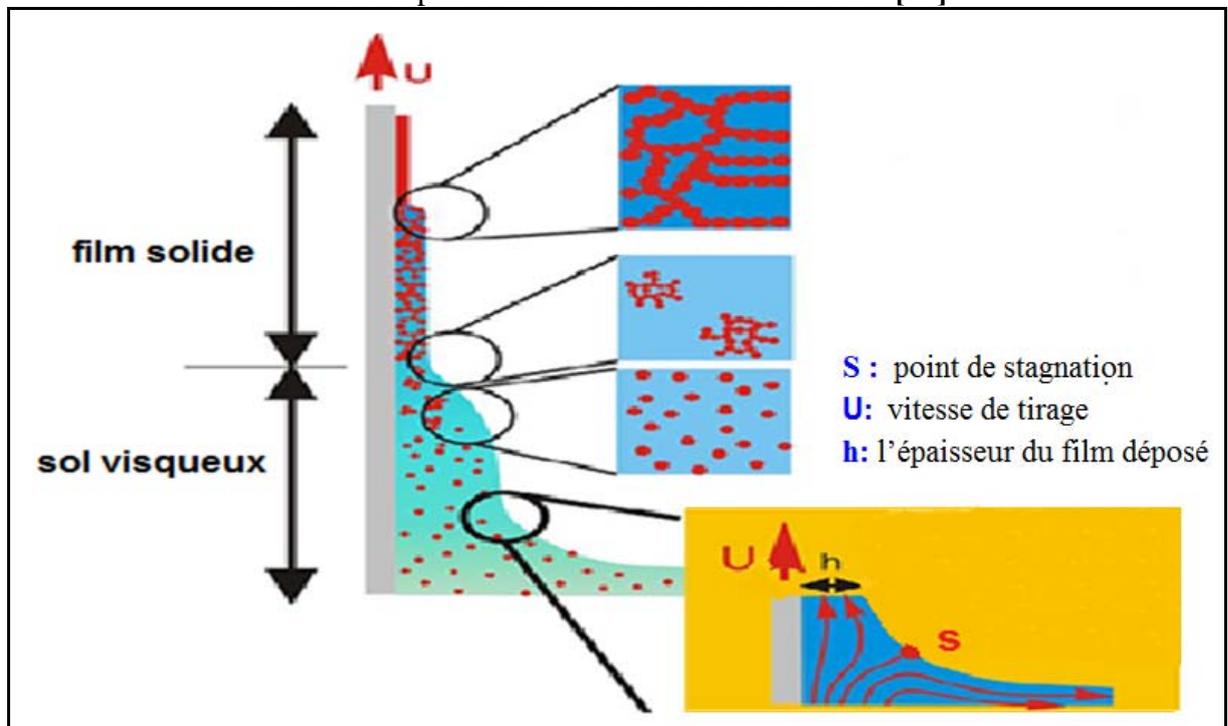


Figure I.21. Les changements structuraux du film déposé par la voie dip-coating [39].

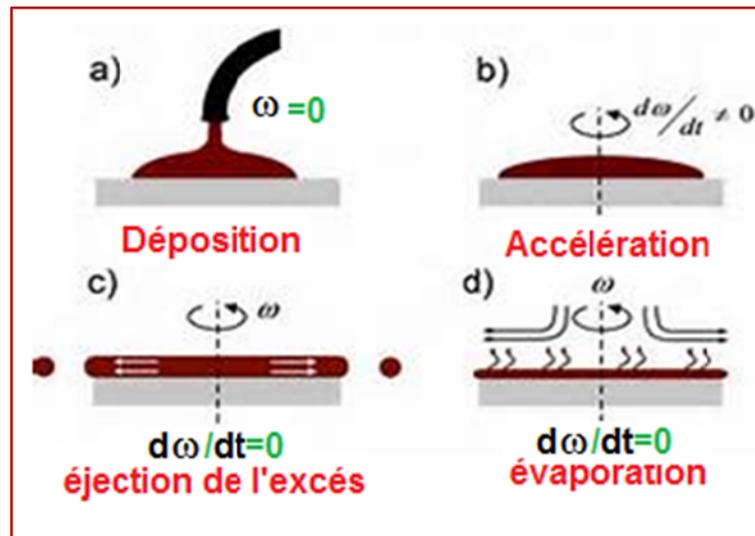
### B. Centrifugation « Spin-coating » :

La technique « spin-coating » 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 [42] :

- ❖ 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.

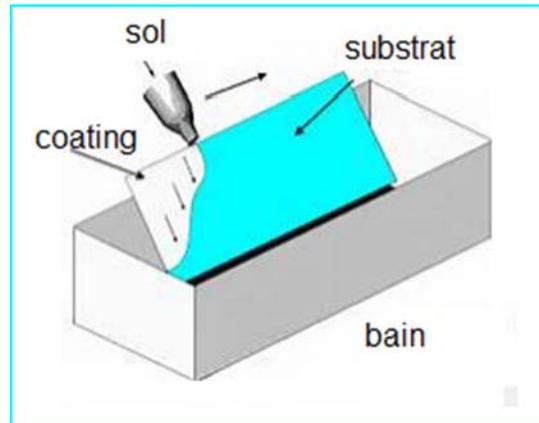
Ces 4 étapes de dépôt d'une couche mince sont schématisées sur (Fig I.22) :



**Figure I.22.** Les 4 étapes de dépôt par la technique spin-coating.  $\omega$  est la vitesse de la rotation du substrat [43].

### C. Flow coating

Dans cette technique (Fig I.23), l'application est faite en passant les substrats sous une cascade de solution calibrée qui s'écoule sur les substrats. L'épaisseur du film dépend de l'inclinaison du substrat, de la viscosité de la solution, de la quantité de solvant et de son évaporation. Le surplus de solution est récupéré dans une cuve collectrice et introduit de nouveau dans le circuit de solution. Soit le système est muni d'une buse mobile, soit d'une rampe de buse fixe. Dans le cas de buse fixe, il est possible de faire le recouvrement en continu de bande de substrat sous un rideau de solution. L'épaisseur sera contrôlée entre autre par le débit de la solution et la vitesse de passage sous le rideau liquide [44].



**Figure I.23.**Dépôt de couches minces par flow coating [45].

### **I.10.6. Avantages de la technique *sol-gel***

Le procédé *sol-gel* possède certains avantages suivants [13,26] :

- Simplicité des équipements et facilité de mise en œuvre du matériau ;
- Faible coût énergétique ;
- Conduire à des matériaux très purs, homogènes et stœchiométriques ;
- Facilité de dopage en grande quantité (de l'ordre de 10 %) d'une matrice d'oxyde pour en faire des émetteurs optiques. Ce dopage est applicable aussi bien aux ions, aux nanocristaux, qu'aux colorants organiques ;
- La pureté du matériau obtenu, grâce à la pureté des précurseurs et à l'élimination des résidus organiques ;
- Les nombreuses textures réalisables (poudres, fibres, monolithes et couches minces).

### **I.10.7. Les inconvénients de la technique *sol-gel***

- Le mode opératoire est difficilement reproductible tant le nombre de paramètres à contrôler est important ;
- Le procédé peut être relativement long si l'on prend en compte le vieillissement du sol et certains modes de séchage thermiques (cas des matériaux massifs ou des couches épaisses) ;
- La durée de vie de certaines solutions élaborées par voie sol-gel est parfois très courte [31,35].

### I.11. Choix des substrats

Le choix des substrats (**Tab I.5**) 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 [9].

**Tableau I.5.** Quelques propriétés physiques des substrats [9, 13].

Type de substrat	Indice de réfraction à 632.8 nm	Température de ramollissement 'Tram'	Transmittance du substrat dans le domaine visible
<b>Lames de verre</b>	1.513	$T_{ram} = 500^{\circ}C$	Transparent
<b>Lames de pyrex</b>	1.472	$T_{ram} = 650^{\circ}C$ .	Transparent
<b>Lames de silice Pure</b>	1.457	$T_f = 1200^{\circ}C$	Transparent
<b>Silicium poly Cristallin</b>	--	$T_f > 1200^{\circ}C$	Opaque

### I.12. Traitement thermique

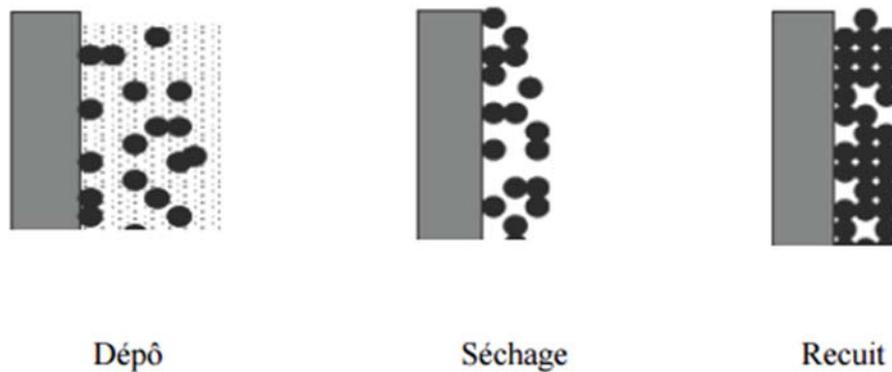
Cette étape du dépôt et de la formation des gels est suivie par deux autres opérations : le séchage et le recuit. Ces deux opérations nécessaires à l'obtention de couches minces de bonne qualité, changent les propriétés structurales des matériaux utilisés.

#### I.12.1. Le séchage des couches minces

Le séchage s'effectue à  $100^{\circ}C$  il a pour but d'éliminer la quasi-totalité du solvant. Il correspond à l'évaporation des solvants résiduels par diffusion à travers les pores [40,41].

### I.12.2. Le recuit des couches minces

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 (**Fig I.24**). Les recuits sont généralement réalisés à des températures comprises entre 300 °C et 700 °C [41].



**Figure I.24.** Influence du traitement thermique sur la porosité des couches minces [9].

## *Chapitre II*

# *Procédures Expérimentales*



## II.1. Procédures expérimentales

### II.1.1. Nettoyage des substrats

Les substrats utilisés dans le cadre de ce travail sont des lames de verre de silice, d'indice de réfraction  $n = 1,513$  pour une longueur d'onde Incidente  $\lambda = 632,8nm$ , et de température de *transition vitreuse*  $T_g = 500^\circ C$ . Avant de les tremper dans la solution, ces lames sont préparées selon le protocole suivant :

1. Rinçage à l'eau distillé ;
2. Nettoyage avec le méthanol pendant 10 min ;
3. Nettoyage dans un bain d'acétone pendant 10 min à la température ambiante ;
4. Séchage avec un papier optique.

### II.1.2. Dispositif de dépôt (trempage tirage ou dip coating)

Le dispositif (Model N°:HO-TH-02B) de dépôt de nos couches minces sur un substrat plat, en solution par trempage tirage, a été utilisé au sein du Laboratoire Couche Minces et Interfaces, de l'Université de Constantine 1. Une photographie du dispositif de tirage est donnée par la **figure II.1**.

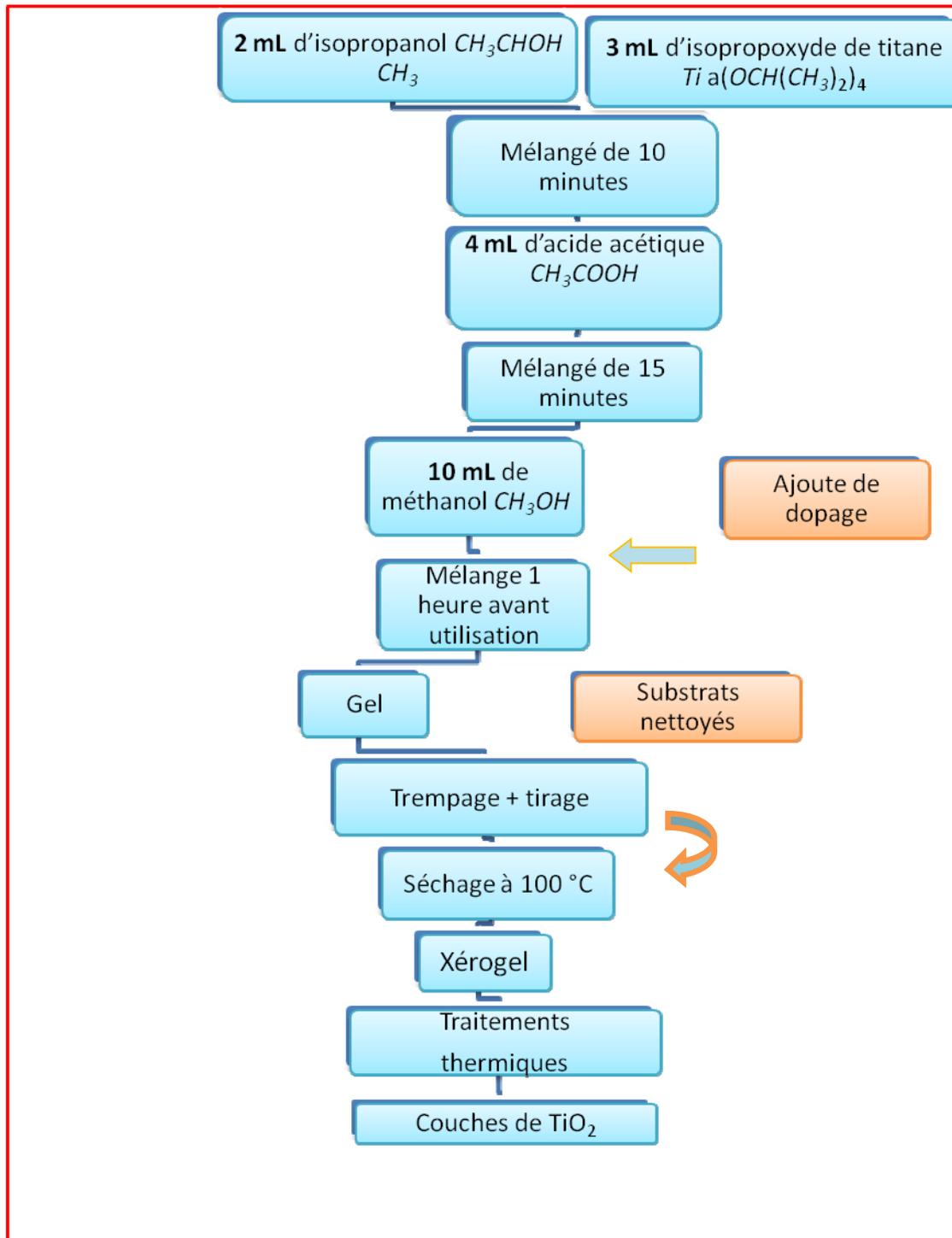


**Figure II.1.** Dispositif expérimental de tirage des couches utilisé au Laboratoire Couches Minces et Interfaces de l'Université de Constantine 1.

### II.1.3. La préparation de la solution de dépôt

Les couches minces de TiO<sub>2</sub> dopé au fer (**Fig II.3**) ont été préparées à partir du précurseur l'*Isopropoxyde de titane IV* à 97 % produit par ALDRICH:  $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$  auquel est adjoint de l'isopropanol,  $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$  permettant de diluer le composé précédent et de l'acide acétique  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , qui stabilise l'isopropoxyde de titane en le complexant. Enfin, on verse du méthanol dans la solution pour obtenir un sol moins visqueux. La solution obtenue est transparente de couleur jaunâtre et légèrement visqueuse.

La solution apte à subir une transformation *sol-gel* à TiO<sub>2</sub>:Fe a été préparée selon le protocole décrit en selon la **figure II. 2** (voir la page suivante), à température ambiante et agitée à l'aide d'un agitateur magnétique.



**Figure II.2.** Diagramme d'élaboration des couches minces de TiO<sub>2</sub> dopé et non dopé.

Le dopage (en pourcentage massique) avec l'élément du fer (0, 3, 5, 7 %wt.) est réalisé au moyen d'un précurseur adéquat (du  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) à 99,95 % de pureté) qui est ajouté directement avant le méthanol (**Fig II.2**). Les substrats de verre ont été immergés dans la solution préparée par la voie *sol-gel*, avec une vitesse de  $1200 \mu\text{m}/\text{sec}$ . Après avoir attendu

quelques seconds nécessaires à la stabilisation de la surface de la solution, il est procédé à la remontée du substrat avec une même vitesse de trempage ( $1200\mu\text{m/s}$ ). Le liquide s'écoule alors uniformément, laissant apparaître le film uniforme et poreux.



**Figure II.3.** Solution préparée par la voie *sol-gel* pour obtenir des couches minces de  $\text{TiO}_2$  dopé 0, 3, 5 et 7 % wt. Fe.

Une procédure multicouche (plusieurs trempages-tirages) est adoptée afin d'obtenir un dépôt final (5 couches). Après le dépôt de chaque (mono)couche, l'échantillon est séché à  $100^\circ\text{C}$  pendant 10 min. Le dépôt final préparé est traité thermiquement sous air pendant 2 h à  $450^\circ\text{C}$ .

## II.2. Techniques de caractérisation

### II.2.1. Techniques de caractérisation structurale

#### II.2.1.1. Spectrométrie Raman

La spectroscopie Raman est basée sur l'effet Raman, phénomène de diffusion inélastique de la lumière : lorsqu'une molécule est irradiée par une onde électromagnétique de fréquence ' $\nu_0$ ' une partie de la lumière est absorbée et l'autre partie est diffusée soit avec la même fréquence, c'est la diffusion élastique ou Rayleigh, ou avec une fréquence différente c'est la diffusion Raman [31].

- ➡ Si  $\nu_{\text{diff}} < \nu_0$  on a la diffusion Raman Stokes ;
- ➡ Si  $\nu_{\text{diff}} > \nu_0$  on a la diffusion Raman anti-Stokes d'intensité beaucoup plus faible.

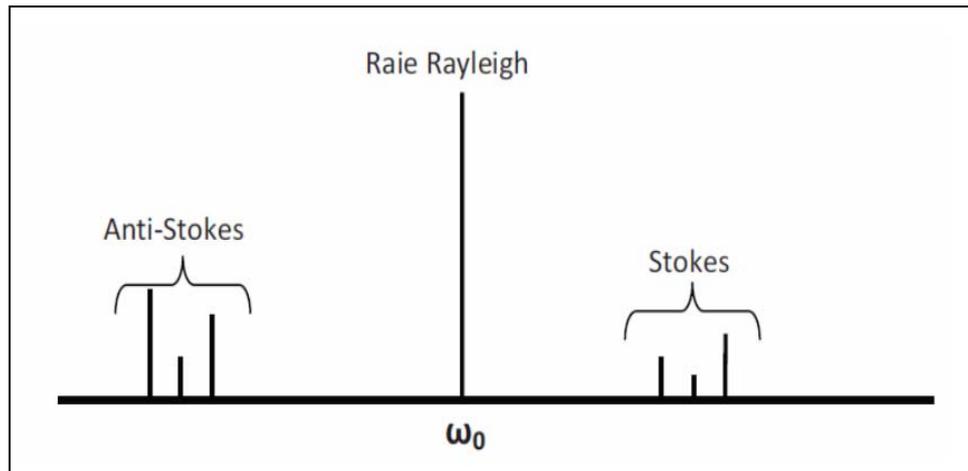


Figure II.4. Spectre de diffusion Raman [41].

La figure II.5 illustre de manière schématique les transitions d'énergie à la base des spectroscopies infrarouges et Raman. Un relevé de l'intensité de la lumière dispersée par rapport à la différence d'énergie (ou décalage) fournit un spectre Raman. Chaque pic correspond à un décalage Raman de l'énergie de lumière incidente ' $h\nu$ ' [40].

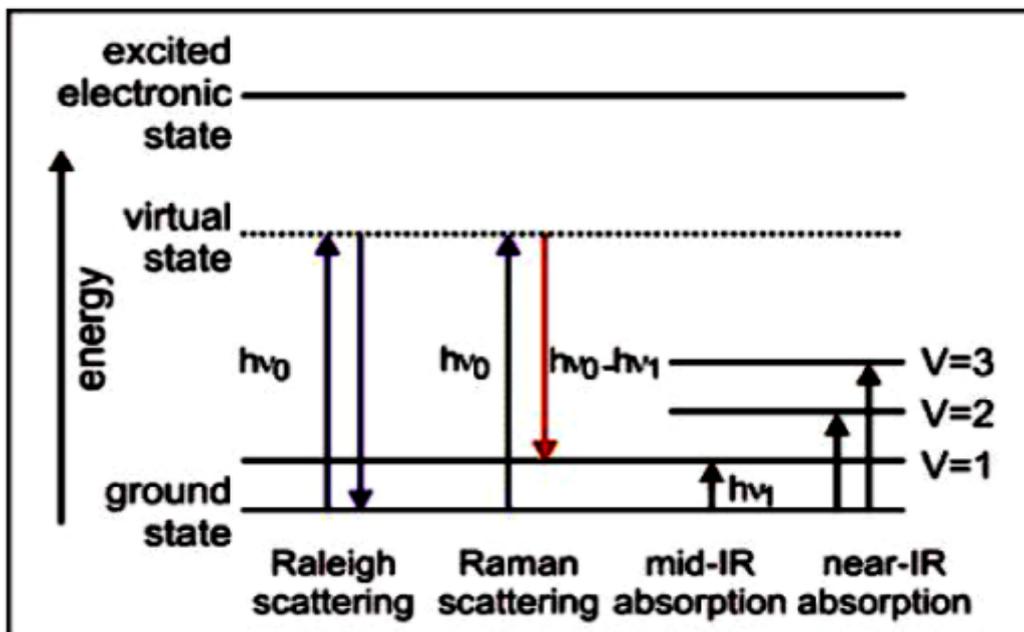


Figure II.5. Diagramme des niveaux d'énergie pour différentes transitions en spectroscopie Vibratoire [40].

Comme la spectroscopie IR, la spectroscopie Raman met en jeu les états d'énergie vibrationnels et rotationnels d'une molécule et donne des renseignements sur la structure des composés: nature et environnement des atomes, distances inter-atomiques, symétrie, constantes de force, structures cristallines.... Un spectre Raman est donc une empreinte

vibrationnelle et rotationnelle du composé analysé au niveau moléculaire et/ou cristallin. Il se présente comme un ensemble de raies d'intensité variable dont les positions correspondent aux fréquences de vibrations existantes dans la molécule (ou le solide) et dont l'observation est permise par les règles de sélection de la symétrie moléculaire (différentes de celles de la spectroscopie IR) [42].

Dans notre étude, les spectres Raman sont enregistrés à la température ambiante à l'aide d'un microscope *Renishaw inVia* (Fig II.6).



**Figure II.6.** Dispositif expérimental de la rétrodiffusion ( $\mu$ -Raman).

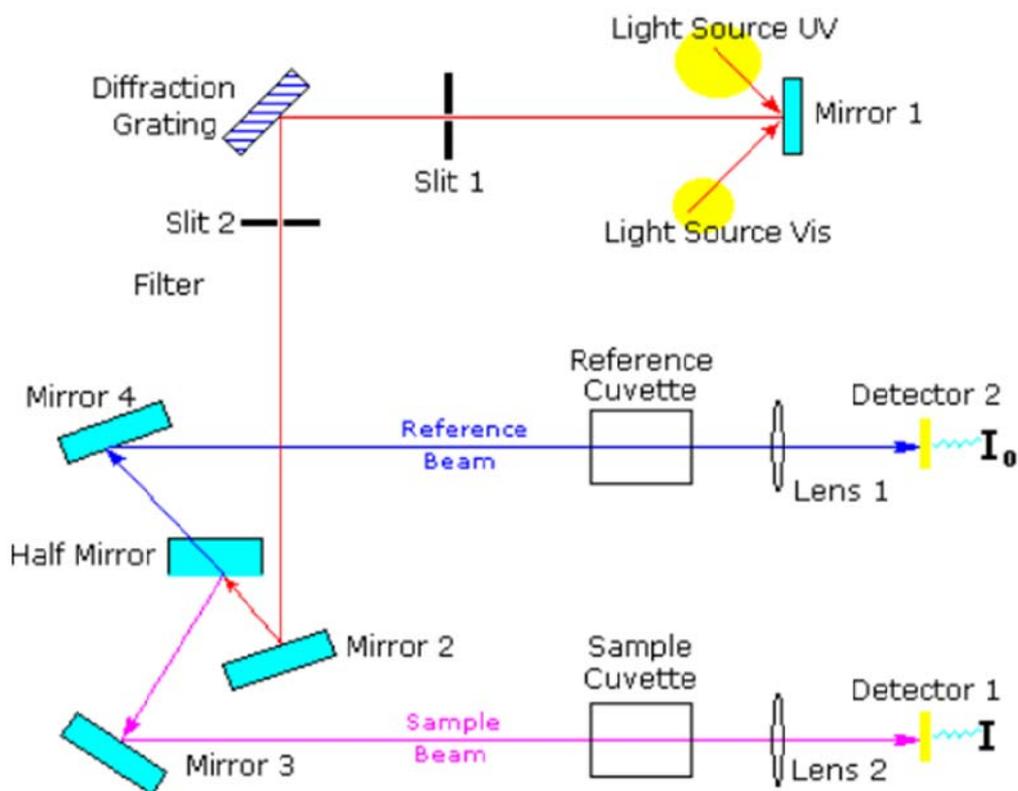
## II.2.2. Techniques de caractérisation optique

### II.2.2.1. La spectroscopie UV-Visible

L'absorption dans les régions ultraviolette (et éventuellement proche infrarouge) est utilisée pour obtenir des informations sur la structure électronique d'un grand nombre de catalyseurs homogène ou hétérogènes ou de supports de catalyseurs [46]. Les domaines de longueurs d'onde considérés ici sont pour la radiation ultraviolette, compris entre 200 et 400 nm pour les spectromètres utilisés dans l'aire et entre 400 et 800 nm pour la radiation du domaine visible [47]. La spectroscopie électronique concerne les sauts des électrons de valence des ions entre orbitales moléculaires [46]. Le spectre d'absorption est obtenu après de la lumière transmise ou réfléchis par le milieu absorbant placé entre la source de lumière et détecteur.

Les spectrophotomètres *UV-Visible* comprennent une ou deux sources polychromatiques, un milieu dispersif qui sépare les différentes fréquences (monochromateur à prisme, ou à réseau ou les deux à la fois), une cellule contenant l'échantillon, un système de détection (photomètre). Le photomètre mesure et compare l'intensité lumineuse avant et après interaction avec la substance. L'intensité émise par la source ainsi que la réponse du détecteur variant avec la fréquence, l'intensité transmise ou réfléchi  $I$  doit être comparée à l'intensité incidente  $I_0$  pour toutes les fréquences (double faisceau) [46].

Les courbes de transmission des couches minces étudiées sont obtenues à l'aide d'un Spectrophotomètre enregistreur à double faisceau, *UV-Vis* de type *UV-3101 PCSHIMADZU*, dont le principe de fonctionnement est représenté par le schéma de la (Fig II.7). Piloté par ordinateur, il peut effectuer un balayage entre 200 nm et 800 nm. Le traitement des spectres s'effectue à l'aide du logiciel UVPC.

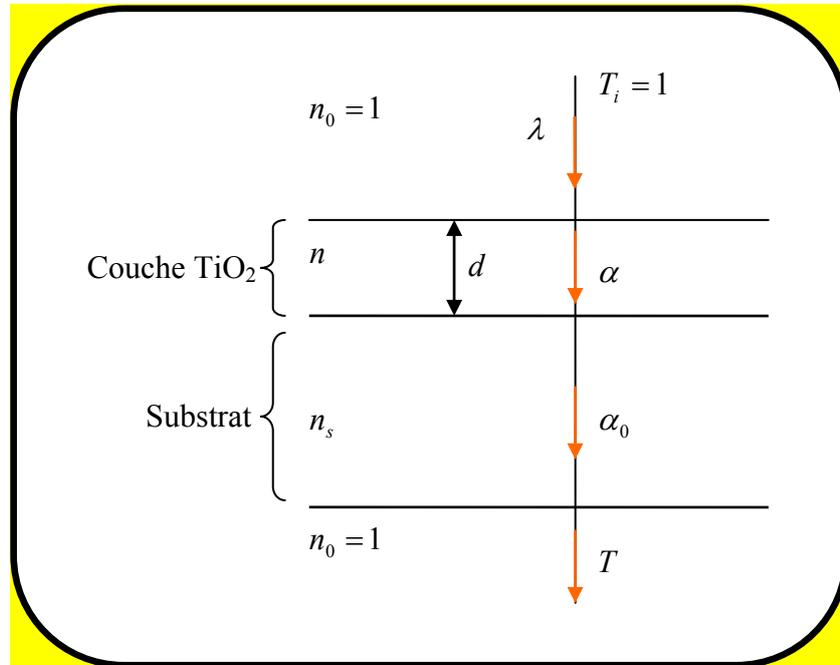


**Figure II.7.** Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau [9].

### a) Épaisseur et indices de réfraction

Les constantes optiques (mesure de l'épaisseur et indices de réfraction) sont calculées à partir des mesures du taux de transmission en utilisant la méthode suggérée par *Swanepoel* [48]

Les constantes physiques utilisées dans les calculs sont données dans la **figure II. 8**.



**Figure II.8.** Système d'une couche mince absorbante sur un substrat transparent épais [21].

Les figures d'interférence qui apparaissent sur la courbe de transmission optique  $T$  permettent de mesurer les épaisseurs des films (**Fig II.9**).  $T$  est le coefficient de transmission,  $\alpha$  est le coefficient d'absorption du film,  $\lambda$  est la longueur de la lumière incidente,  $n$  et  $n_s$  sont les indices de réfraction du film et du substrat respectivement,  $d$  représente l'épaisseur du film.

Dans le cas d'une couche épaisse et lisse, des réflexions multiples de la lumière ont lieu entre la surface inférieure en contact avec le substrat et la surface libre de la couche. Il en résulte dans le spectre de transmission des franges d'interférences avec des minima et des maxima pour des longueurs d'onde données. Soient  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  les longueurs d'ondes de deux maxima consécutifs,  $T_{M1}$  et  $T_{M2}$  les transmissions respectives,  $T_m$  la transmission du minima qui se trouve entre les deux maxima (**Fig II.9**). L'épaisseur de la couche est déterminée à partir de la relation suivante [21] :

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(n_1 \lambda_2 - n_2 \lambda_1)} \dots \dots \dots (II.1)$$

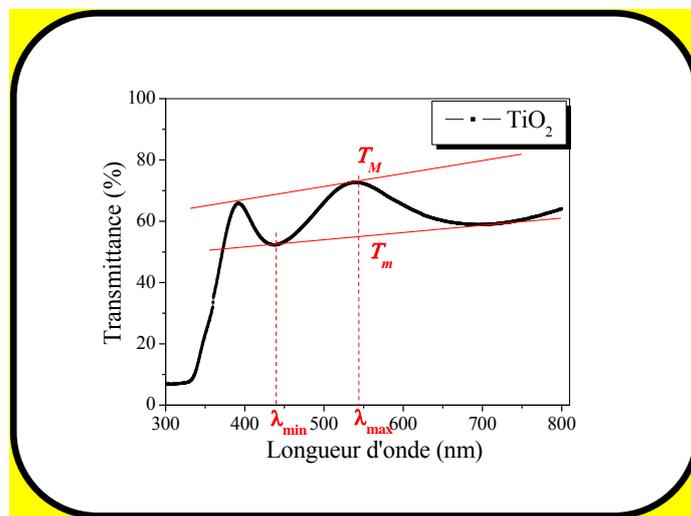
Les indices de réfraction  $n_1$  et  $n_2$  de la couche pour les longueurs d'onde  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  sont tirés de la relation :

$$n_{1,2} = \sqrt{N + \sqrt{N^2 - n_s^2}} \dots \dots \dots (II.2)$$

$n_s$  : indice de réfraction du substrat.

$N_{1,2}$  peut être calculé par la relation :

$$N_{1,2} = 2n_s \frac{T_M - T_m}{T_M \cdot T_m} + \frac{n_s^2 + 1}{2} \dots \dots \dots (II.3)$$



**Figure II.9.** Franges d'interférence optiques [21].

La chute abrupte de la transmission pour les longueurs d'ondes inférieures à 380 nm, correspond au seuil de l'énergie d'absorption du film due à la transition entre la bande de valence et la bande de conduction.

### b) Détermination du coefficient d'absorption $\alpha$

A partir du spectre de transmission de la couche, on peut calculer les coefficients d'absorption  $\alpha$  du matériau qui la constitue en utilisant la relation de Bouguer-Lambert-Beer, ou souvent appelée tout simplement la loi de *Beer* [49] :

$$T = e^{-\alpha d} \dots \dots \dots (II.4)$$

Une fois l'épaisseur  $d$  connue, le coefficient d'absorption  $\alpha$  peut être calculé par la formule [49]:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{100}{T(\%)} \quad \text{..... (II.5)}$$

où  $d$  est l'épaisseur du film et  $T$  étant la Transmittance.

Ce coefficient est aussi donné par la formule :

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad \text{.....(II.6)}$$

Il faut noter que ce calcul sous-entend que  $(100-T)$  est l'absorption de la couche, alors qu'en fait une partie de la lumière incidente n'est ni absorbée, ni transmise mais elle est réfléchiée. Cette approximation est d'autant moins valable que l'épaisseur de la couche est plus faible. Il faut donc être très prudent si on veut comparer  $\alpha$  pour des épaisseurs de couche très différentes.

La variation du coefficient d'absorption peut être scindée en trois régions [21]:

- Une région de forte absorption ( $\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ). Cette région correspond aux transitions optiques entre la bande de valence et la bande de conduction. Ces transitions sont responsables du front d'absorption vers  $\lambda = 375 \text{ nm}$  ;
- une région dans laquelle la variation de l'absorption est due aux états dans la queue de bande, pour  $1 \text{ cm}^{-1} < \alpha < 10^4 \text{ cm}^{-1}$  ;
- une région de faible absorption ( $\alpha < 1 \text{ cm}^{-1}$ ) dans laquelle l'absorption est due aux défauts et impuretés présents dans le film.

### c) Détermination de la largeur de la bande interdite et de l'énergie d'Urbach

Dans la région de forte absorption, les variations de  $\alpha$  sont reliées au gap du matériau par la relation [21]:

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^m \quad \text{..... (II.7)}$$

Dans cette formule, B est une constante, et m est un coefficient qui dépend du type de transition entre la bande de valence et la bande de conduction. Les valeurs de m permises sont 1/2 pour une transition directe autorisée, 2 pour une transition indirecte autorisée, 1/3 pour une transition directe-indirecte et 2/3 pour une transition indirecte-indirecte. D'après les calculs de structure électronique, les structures rutile et anatase possèdent un gap indirect autorisé de 3.0 eV et 3.2 eV respectivement [21], ce qui correspond à m=1/2. En traçant  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  en fonction de  $h\nu$ , la courbe doit donc présenter une partie linéaire, et l'extrapolation de cette section de droite pour  $\alpha = 0$  donne la valeur du gap optique du matériau.

Un autre paramètre important qui caractérise le désordre du matériau est l'énergie d'*Urbach*. D'après la loi d'*Urbach* [49], l'expression du coefficient d'absorption est de la forme:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_u}\right) \dots\dots\dots (II.8)$$

En traçant  $\ln \alpha$  en fonction de  $h\nu$ , on peut accéder à la valeur de  $E_u$ :

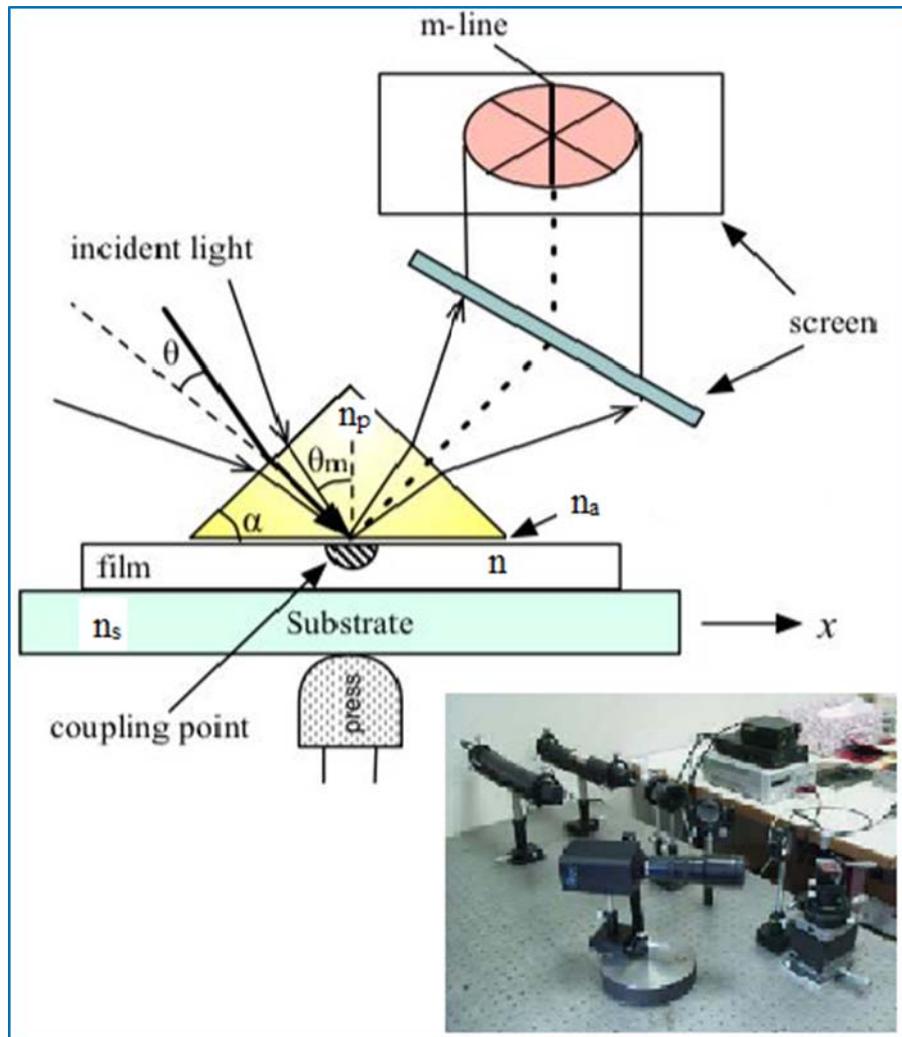
$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \frac{h\nu}{E_u} \dots\dots\dots (II.9)$$

### II.2.2.2. La spectroscopie m-lines

La spectroscopie *m-lines* permet de caractériser les propriétés opto-géométriques de guides d'ondes. Elle utilise principalement le couplage par prisme pour exciter les modes guidés (Fig II.10) [50].

Les mesures de l'indice de réfraction et de l'épaisseur d'un film mince par cette technique sont basées sur la propagation guidée du rayonnement dans le plan du film. Le principe de cette technique consiste à injecter un faisceau laser dans la couche à étudier par l'intermédiaire d'un prisme isocèle. Le faisceau converge vers la base du prisme, si bien qu'il existe un ou plusieurs rayons lumineux qui correspondent à un angle de synchronisme ' $\theta_m$ '. La méthode consiste à mesurer les angles d'incidence ' $\theta$ ' sur la face d'entrée du prisme, pour lesquels il y a synchronisme. La réflexion sur la face du prisme en contact avec le guide est incomplète puisqu'il manque la partie du rayonnement qui s'est propagée dans le film. On

observe alors une ou plusieurs lignes noires sur l'écran de projection ou des variations d'intensité sur un détecteur placé en sortie du prisme [51].



**Figure II.10.** Photographie de la spectroscopie des lignes noires et dispositifs de mesures d'atténuation [52,53].

En utilisant la relation de *Descartes* aux différentes interfaces, on obtient l'équation qui relie l'indice effectif  $N_{\text{eff}}$  à l'angle d'incidence ' $\theta$ ' [21,48]:

$$N_{\text{eff}} = n_p \sin \theta_m = n_p \sin \left[ \alpha + \arcsin \left( \frac{\sin \theta}{n_p} \right) \right] \dots \dots \dots (\text{II.10})$$

$n_p$  : indice du prisme

$\alpha$  : angle du prisme exprimé en degré

$\theta_m$  : angle synchrone du mode guidé d'ordre m

A partir de cette relation on peut déterminer les indices effectifs des modes guidés par simple connaissance des angles d'incidence ' $\theta$ ' qui sont facilement mesurables.

Ces indices effectifs seront ensuite utilisés dans les équations de dispersion (Eq II.11 et II.12) pour extraire les valeurs des indices et de l'épaisseur.

- Pour les modes TE [21,48]:

$$2kd\sqrt{(n^2 - N_m^2)} = 2\arctan\left(\frac{\sqrt{N_m^2 - n_a^2}}{\sqrt{n^2 - N_m^2}}\right) + 2\arctan\left(\frac{\sqrt{N_m^2 - n_s^2}}{\sqrt{n^2 - N_m^2}}\right) + 2\dots\dots(II.11)$$

-Pour les modes TM [21,48]:

$$2kd\sqrt{(n^2 - N_m^2)} = 2\arctan\left(\frac{n^2}{n_s^2}\sqrt{\frac{N_m^2 - n_s^2}{n^2 - N_m^2}}\right) + 2\arctan\left(\frac{n^2}{n_a^2}\sqrt{\frac{N_m^2 - n_a^2}{n^2 - N_m^2}}\right) + 2\dots\dots(II.12)$$

m : ordre du mode ;

d : épaisseur du guide ;

$n_s$  : indice du substrat ;

$n_a$  : indice d'air.

Le dispositif expérimentale de la spectroscopie des lignes noires '*m-lines*' utilisé dans ce travail est un coupleur à prisme de marque *Meticon-Modèle 2010/M*. Il comprend essentiellement une source laser He-Ne de longueur d'onde 632.8 nm, un polariseur du faisceau laser permettant d'opérer dans les deux modes optiques TE et TM, et un prisme de couplage ( $n_p=2.8639$  (TE) et 2.5822 (TM) à 632.8 nm, et  $\alpha =44.60^\circ$ ).Un goniomètre supporte la photodiode et le prisme à la base duquel est plaqué l'échantillon à l'aide d'un piston pneumatique.

## *Chapitre III*

# *Résultats Expérimentaux Et Discussion*



A travers ce chapitre, nous essayons de présenter et commenter les résultats obtenus, grâce à l'utilisation des diverses techniques de caractérisation des propriétés structurales et optiques dont le principe général et la description ont été rapportés d'une manière détaillée dans le chapitre précédent.

### III.1. Etudes structurales

#### III. 1. 1. spectroscopie Raman

La maille anatase est tétragonale et appartient au groupe d'espace  $D_{4h}^{19}$ . La maille primitive de l'anatase possède deux groupements  $TiO_2$  par maille ce qui conduit à 15 modes optiques possibles. La théorie des groupes donne la représentation suivante [13]:

$$1A_{1g} + A_{2u} + 2B_{1g} + 1B_{2u} + 3E_g + 2E_u \dots \dots \dots (III.1)$$

Les modes  $A_{1g}$ ,  $B_{1g}$  et  $E_g$  sont actifs en spectroscopie Raman et les modes  $A_{2u}$  et  $E_u$  sont actifs en spectroscopie infrarouge. Le mode  $B_{2u}$  est inactif en spectroscopie *Raman* et en spectroscopie infrarouge. Il y a donc 6 modes de vibrations permis en spectroscopie Raman [40].

Comme l'anatase, le rutile (R- $TiO_2$ ) est tétragonale et appartient au groupe d'espace  $D_{14}^{19}$ . Les 15 modes optiques ont la représentation irréductible suivante [40]:

$$1A_{1g} + 1A_{2g} + 1A_{2u} + 1B_{1g} + 1B_{2g} + 1B_{1u} + 1E_g + 3E_u \dots \dots \dots (III.2)$$

Les modes actifs en spectroscopie Raman sont les quatre modes  $A_{1g}$ ,  $B_{1g}$ ,  $B_{2g}$  et  $E_g$ , les autres sont actifs en spectroscopie infrarouge et le mode  $A_{2g}$  est silencieux [40].

Le **tableau III.1** sur la page suivante résume la position des bandes caractéristiques de ses deux structures, obtenue par l'analyse de la théorie des groupes.

**Tableau III.1** Fréquence des bandes Raman de TiO<sub>2</sub> cristallin.

<i>A-TiO<sub>2</sub></i> [54,55]		<i>R-TiO<sub>2</sub></i> [54,55]	
Mode	Fréquence (cm <sup>-1</sup> )	Mode	Fréquence (cm <sup>-1</sup> )
E <sub>g</sub>	144	B <sub>1g</sub>	143
E <sub>g</sub>	197	E <sub>g</sub>	447
B <sub>1g</sub>	399	A <sub>1g</sub>	612
A <sub>1g</sub>	513	B <sub>2g</sub>	826
B <sub>1g</sub>	519	---	---
E <sub>g</sub>	639	---	---

La caractérisation par spectroscopie *Raman* a été effectuée sur les substrats en verre. Les spectres expérimentaux de diffusion Raman des quatre échantillons en différent pourcentage du dopage (**Fig III. 1 et 2**) montrent la même allure.

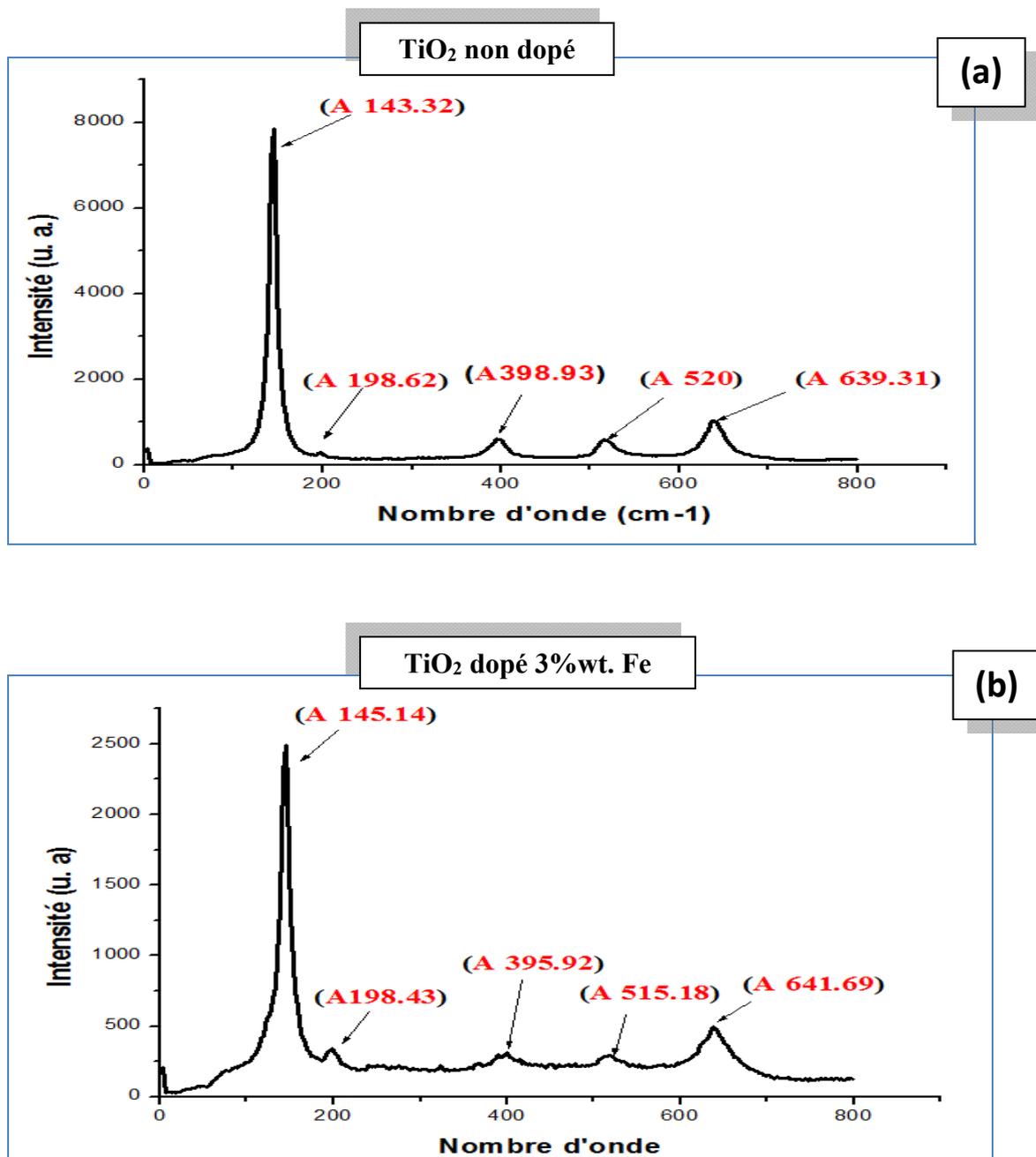
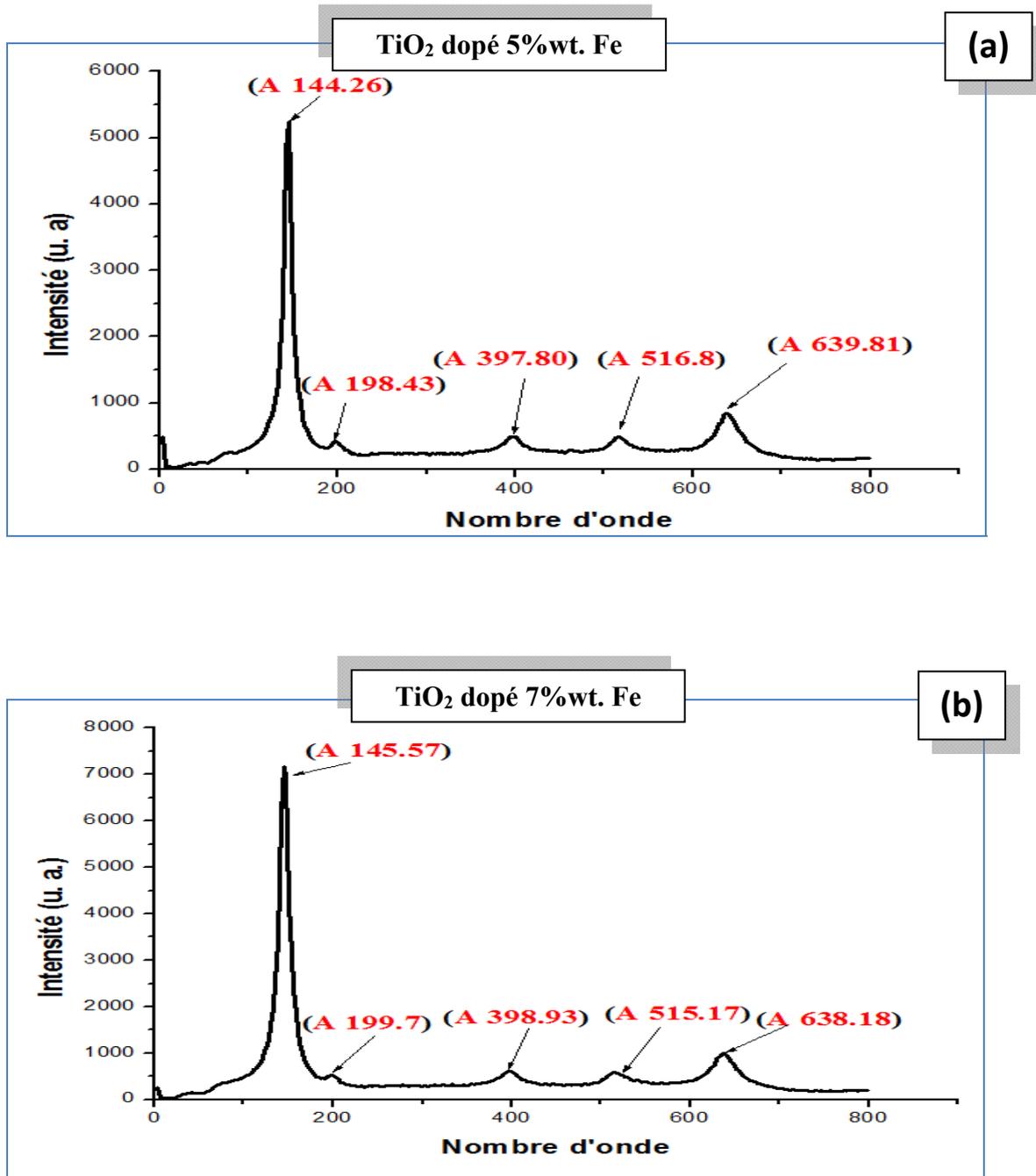


Figure III.1. Les spectres Raman des couches minces de TiO<sub>2</sub> dopé Fe: (a) 0% wt. Fe; (b) 3% wt. Fe



**Figure III.2.** Les spectres Raman des couches minces de TiO<sub>2</sub> dopé Fe : (a) 5% wt; (b) 7% wt.

Le **tableau III.2** résume la position des bandes caractéristiques et largeur à mi-hauteur de la bande E<sub>g</sub> (ref) pour des couches minces de TiO<sub>2</sub>:Fe, obtenues par spectroscopie *Raman*.

Le spectre *Raman* d'un monocristal de TiO<sub>2</sub> anatase a été étudié par *Ohsaka et al* (rapportés par *Jesús I Peña-Flores et al* [55]) montrent six modes caractéristiques autorisés à 144, 197, 399, 513, 519 et 639 cm<sup>-1</sup> caractérisant l'absorption de l'anatase TiO<sub>2</sub> [54].

Les spectres Raman des couches minces de TiO<sub>2</sub>:Fe (**Figs III.1 et 2**) montrent les mêmes pics attribués à la phase TiO<sub>2</sub> anatase. On peut donc en conclure que nos films préparés avec différents pourcentages de dopage (0, 3, 5 et 7%wt. Fe) ont une structure monophasée (*anatase*).

L'intensité de la bande principale diminue et se déplace vers les grands nombres d'onde. Le faible déplacement peut être expliqué par la présence de contraintes mécaniques dans le film et aussi, il est très probable que la présence d'ions Fe<sup>3+</sup> dans le réseau a entraîné le déplacement de pics d'absorption caractéristiques de TiO<sub>2</sub> dans la région de fréquences plus élevées [55, 56, 57]. Ceci est expliqué par la diminution de la taille des particules des échantillons de TiO<sub>2</sub> dopé Fe [57].

La présence éventuelle des pics d'absorption caractéristiques d'un oxyde de fer (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ou FeO) n'est pas mise en évidence par spectroscopie *Raman*.

**Tableau III.2.** Modes de vibration *Raman* de TiO<sub>2</sub>: Fe, position et largeur à mi-hauteur de la bande E<sub>g</sub> (ref)

<i>Taux Du dopage</i> %wt.	<i>E<sub>g</sub></i> , <i>cm<sup>-1</sup></i>	<i>FWHM</i> , <i>cm<sup>-1</sup></i>	<i>E<sub>g</sub></i> , <i>cm<sup>-1</sup></i>	<i>B<sub>1g</sub></i> , <i>cm<sup>-1</sup></i>	<i>A<sub>1g</sub>+B<sub>1g</sub></i> , <i>cm<sup>-1</sup></i>	<i>E<sub>g</sub></i> , <i>cm<sup>-1</sup></i>
<i>Monocristal</i> <i>anatase</i>	144	---	197	399	513+519	639
<b>0</b>	143.32	16.93	198,62	398,93	520	639,31
<b>3</b>	145.14	16.92	198,43	395,92	518,18	641,69
<b>5</b>	144.26	18.9	198,43	397,80	518.8	641,69
<b>7</b>	154.57	18.62	199,7	398,93	515.17	638.18

## III. 2. Etudes optiques

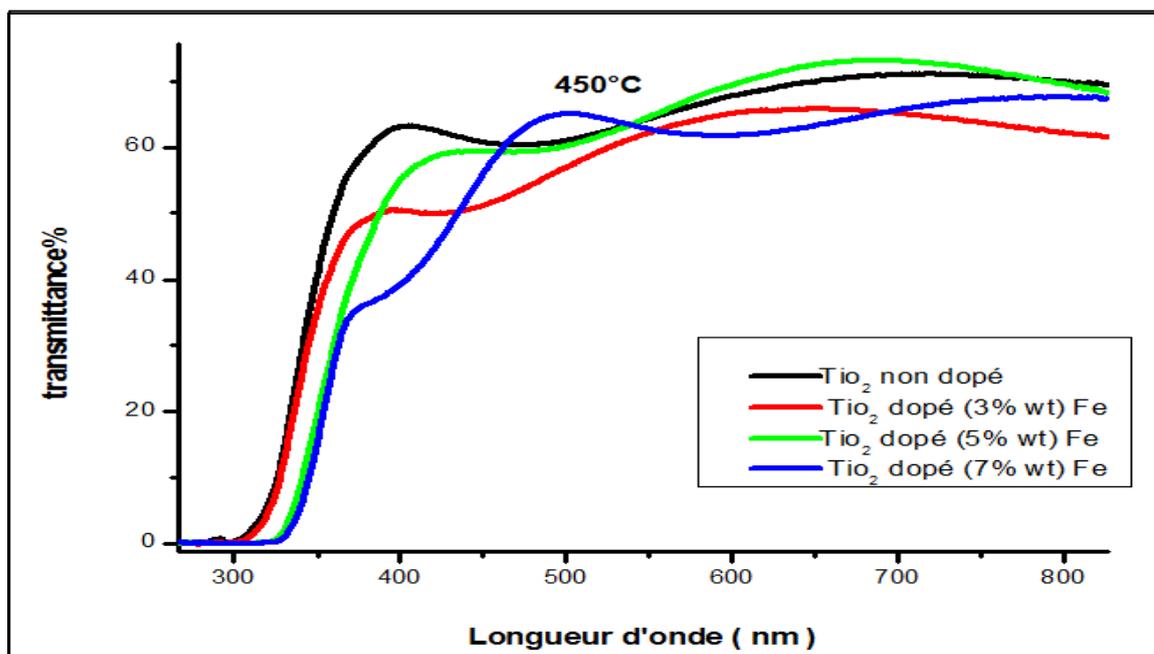
L'étude des propriétés optiques d'un matériau constitue une partie charnière dans la compréhension et l'utilisation de ce matériau dans le domaine pratique. Comme nous n'avons pas manqué de le signaler au cours du premier chapitre indiqué, le dioxyde de titane présente des propriétés optiques intéressantes en raison de ses nombreuses applications technologiques. On rappelle à cet effet que les principales grandeurs optiques sont le coefficient d'absorption, le gap optique et l'indice de réfraction.

La spectrométrie *UV-Visible* et la méthode du couplage optique par prisme *m-lines* sont des méthodes de caractérisation optique particulièrement bien adaptées à l'étude de matériaux déposés en couches minces. Nous avons choisi d'utiliser ces méthodes pour caractériser les propriétés optiques de nos dépôts.

### III. 2.1. Spectroscopie de transmittance UV-Visible

Les mesures optiques consistent à tracer les spectres de transmission en fonction de la longueur d'onde des couches minces de TiO<sub>2</sub> dopé Fe, obtenues par voie Sol-Gel. Rappelons seulement que la transmittance '*T%*' étant définie comme le rapport de l'intensité transmise à l'intensité incidente.

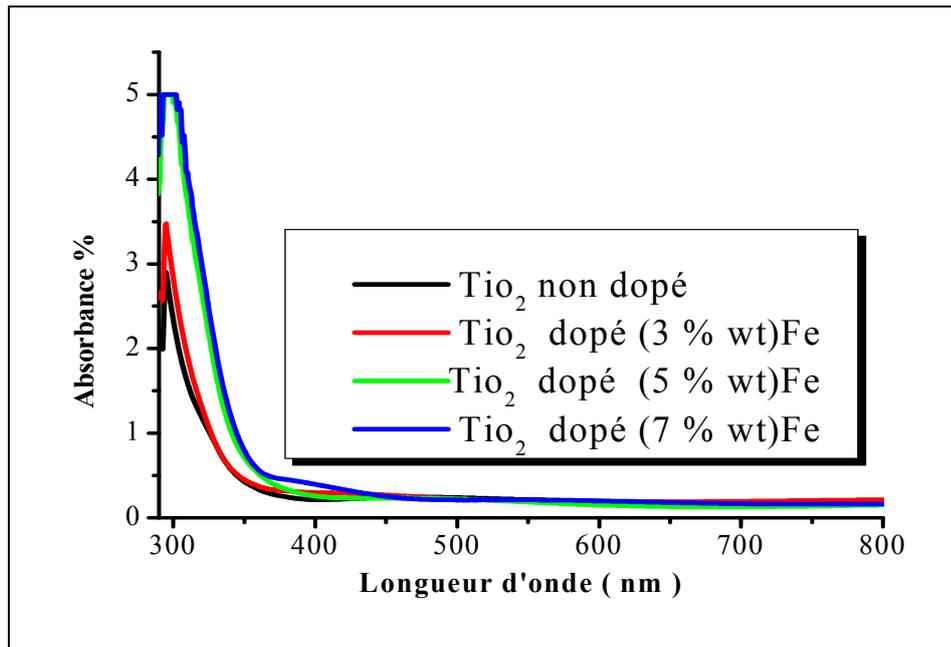
La **figure III.3**, montre les spectres de transmission typiques enregistrés pour des films minces de TiO<sub>2</sub> à différentes concentrations de fer, relevés dans l'intervalle de longueur d'onde 200-800 nm. Nous pouvons distinguer que le maximum de la Transmittance est situé dans la gamme du visible qui varie entre 50% jusqu'à 70%, et commencent à absorber dans la gamme située entre 300 et 350 nm, c'est-à-dire dans le proche ultraviolet, ces valeurs ont été rapportées par plusieurs auteurs [57,58 ,59].



**Figure III.3.** Spectres de transmissions des couches minces TiO<sub>2</sub> pour des concentrations de 0, 3, 5 et 7%wt. Fe.

Avec l'augmentation de la concentration de fer, il y a un déplacement du seuil d'absorption «*red-shift*» vers les grandes longueurs (**Fig III.3**) indiquant la diminution du gap des films TiO<sub>2</sub> (comme on peut le constater ultérieurement au **tableau III.4**) [60]. Ceci est dû à l'interaction (excitation des électrons) des orbitales 3d du fer (Fe<sup>3+</sup>) avec la bande de conduction de TiO<sub>2</sub> [61].

On constate aussi la présence d'un accroissement de l'absorption dans le visible avec l'augmentation de la concentration de fer (**Fig III.4**).

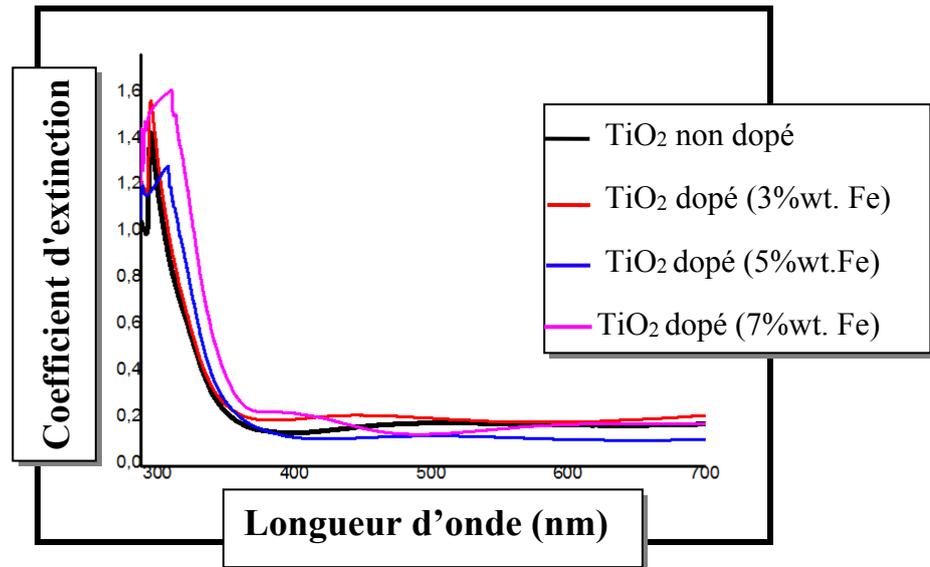


**Figure III.4.** Spectres d'absorption des couches minces  $\text{TiO}_2$  pour des concentrations de 0, 3, 5 et 7%wt. Fe

### A. Exploitation des spectres *UV-visible*

#### a. Coefficient d'extinction

L'évolution des indices optiques ' $k$ ' sont caractérisées par une forte variation dans la gamme des longueurs d'onde les plus courtes où l'absorption fondamentale domine. Les valeurs de ' $k$ ' est change avec augmentation en  $\lambda$ . Ces observations vérifient Réduction de la perte de lumière due à la diffusion et Absorbance avec augmentation de la longueur d'onde [62]. Les courbes de dispersion  $k(\lambda)$  de films  $\text{TiO}_2:\text{Fe}$  sur du verre recuits à  $450^\circ\text{C}$  à l'air sont reportées dans la **figure III.5**.



**Figure III.5.** Coefficient d'extinction  $k$  de  $\text{TiO}_2\text{:Fe}$  en fonction de la longueur d'onde

Comme on peut le voir, un déplacement vers le rouge « *red-shift* » du coefficient d'extinction avec le taux de dopage en Fe, qui s'avère être en bon accord qualitatif avec les résultats de transmittance.

#### b. Calcul de l'indice de réfraction ( $n$ ) et la porosité ( $P$ )

Les indices de réfraction de nos films minces de  $\text{TiO}_2\text{:Fe}$  avec différentes concentrations de fer ont été calculés à partir du spectre de transmittance enregistré correspondant à la **figure III.3**. La méthode d'évaluation utilisée est basée sur l'analyse du spectre de la transmittance d'une couche mince faiblement absorbante déposée sur un substrat non-absorbant [63]. L'indice de réfraction  $n$  sur l'intervalle spectral est calculé en utilisant les expressions **II.2** et **3** (voir chapitre 2).

La porosité des couches minces est calculée à partir de l'équation suivante [64]:

$$P = \left( 1 - \frac{n^2 - 1}{n_d^2 - 1} \right) \times 100\% \dots\dots\dots \text{(III.3)}$$

Où  $n_d$  est l'indice de réfraction de l'anatase sans pores ( $n_d = 2,52$ ) [64], et  $n$  l'indice de réfraction des couches minces poreuses. Les valeurs calculées de l'indice de réfraction ( $n$ ) et de la porosité ( $P$ ) des couches minces de  $\text{TiO}_2$  obtenues à concentration de fer, sont illustrées sur la **figure III.6**.

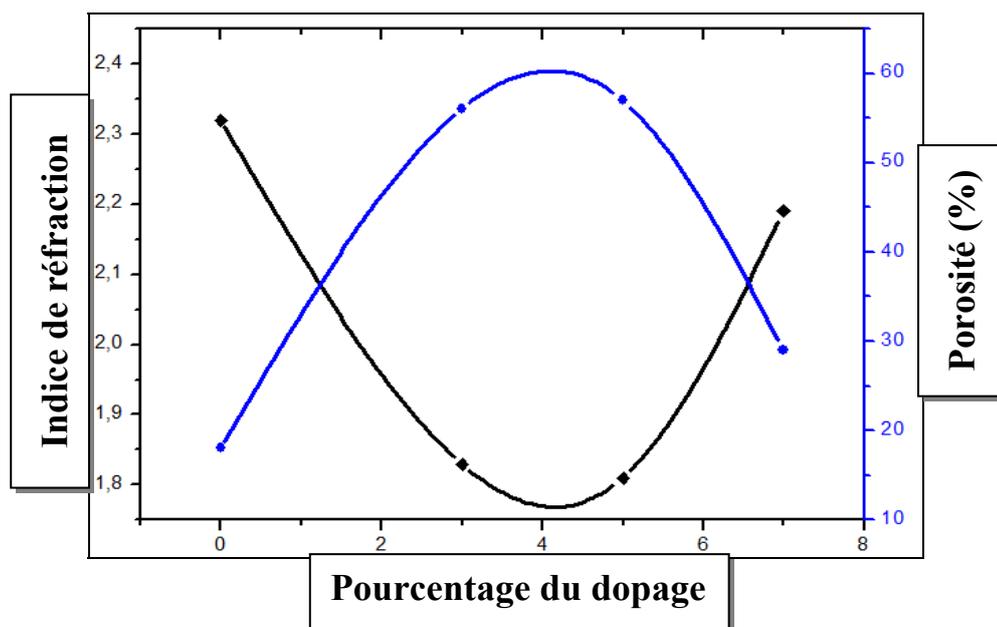


Figure III.6. L'indice de réfraction et la Porosité en fonction de Pourcentage du dopage.

La figure III.6 ci-dessus montre les résultats obtenus pour l'indice de réfraction ( $n$ ) et la porosité ( $p$ ). On constate que l'indice de réfraction de nos couches  $\text{TiO}_2:\text{Fe}$  minces diminue en fonction de l'augmentation de la concentration de fer d'une part, et que d'autre part la porosité augmente avec l'augmentation de la concentration de fer.

Tableau III.3. Valeurs de l'indice de réfraction ' $n$ ' et la porosité ' $P$ ' des échantillons  $\text{TiO}_2:\text{Fe}$ /verre recuit 2h sous air à  $450^\circ\text{C}$

Taux de dopage %wt.	Température du recuit $^\circ\text{C}$	Indice de réfraction $n$	Porosité (P) %
0	450	2.32	18
3		1.83	56
5		1.81	57
7		2.19	29

A partir du tableau III. 3 ci-dessus, on constate quand la concentration du dopant augmente de 0 à 5% wt. Fe, l'indice de réfraction diminue de 2,32 à 1,81 respectivement. Parallèlement, une légère augmentation de l'indice de réfraction (2.19) quand la concentration de dopant est encore augmentée jusqu'à 7% wt. Fe (des résultats similaires sont rapportés par *Aseya Akbar et al* [59]). Ces changements inattendus des indices de réfraction peuvent être

liés au mécanisme de polarité complexe présente dans les échantillons [65], et probablement à la formation du  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  quand le dopage augmente à 7 wt.% Fe.

Nous allons confronter ces résultats de mesure de l'indice de réfraction avec ceux obtenus par couplage optique pour les mêmes échantillons.

### c. Gap optique et désordre

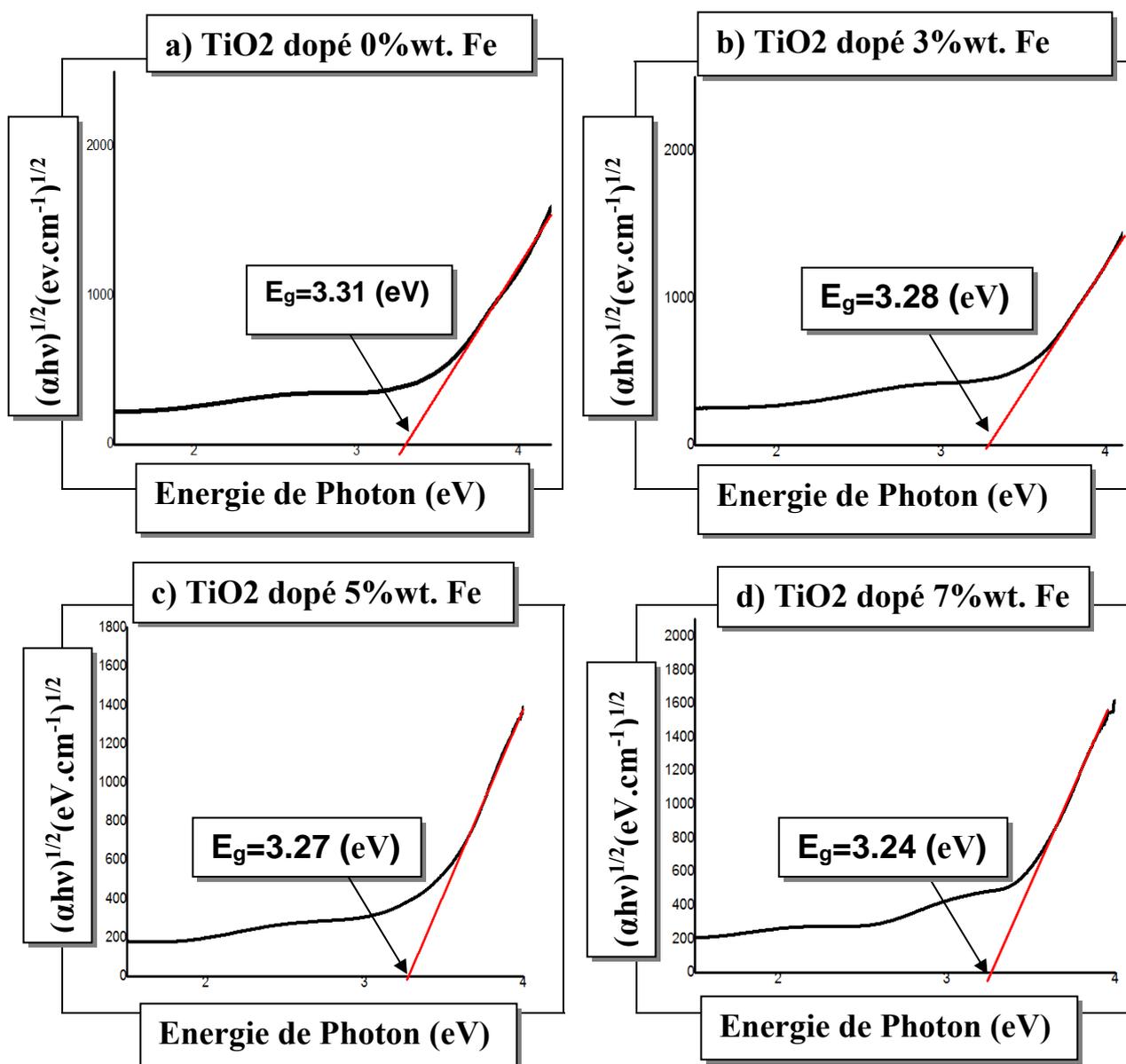
A partir des spectres de transmittance nous avons déduit les gaps optiques  $E_g$  et le désordre  $E_{00}$  dans les films  $\text{TiO}_2\text{:Fe}$  en fonction de la concentration de fer traitées à  $450^\circ\text{C}$ .

#### 1. Gap optique

Le coefficient d'absorption  $\alpha$  est déterminé à partir de spectre de transmittance en utilisant l'équation II.5 (voir chapitre II). L'énergie de gap ( $E_g$ ) est déduite à partir de la formule de *Tauc* (Voir Eq II.7 chapitre II).

La figure III.7 représente la variation de la grandeur  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  en fonction de l'énergie ( $h\nu$ ) pour les films minces de  $\text{TiO}_2$  dopé Fe: a) 0%wt. Fe ; b) 3%wt. Fe ; c) 0%wt. Fe; d) 7%wt. Fe.

Ainsi, il apparaît clairement que le domaine d'absorption des échantillons se déplace vers les grandes longueurs d'onde au fur et mesure que la concentration de fer augmente.

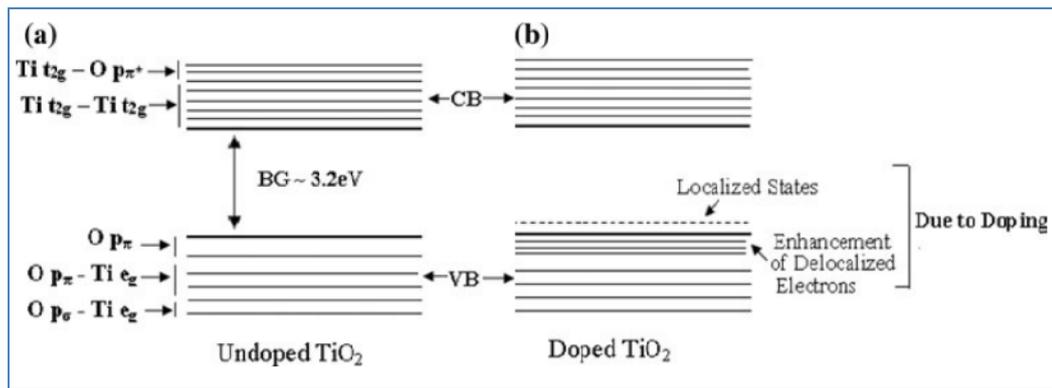


**Figure III.7.** Détermination du gap optique par extrapolation à partir de la variation de  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  en fonction de  $h\nu$ , dans les couches minces de TiO<sub>2</sub> dopé Fe: a) 0%wt. Fe ; b) 3%wt. Fe ; c) 5%wt. Fe ; d) 7%wt. Fe.

De même, le **tableau III.4** relatif à la variation de la valeur de la bande interdite en fonction de la concentration de fer indique un shift vers la gauche de l'axe traduisant ainsi une diminution de la valeur du gap de 3,31 eV pour TiO<sub>2</sub> pur jusqu'à 3,24 eV pour TiO<sub>2</sub> dopé 7%wt. Fe. Ces valeurs du gap optique sont comparables à celles trouvées par *Davinder Singhet al* [58], qui varient entre 3,3 et 2,73 eV.

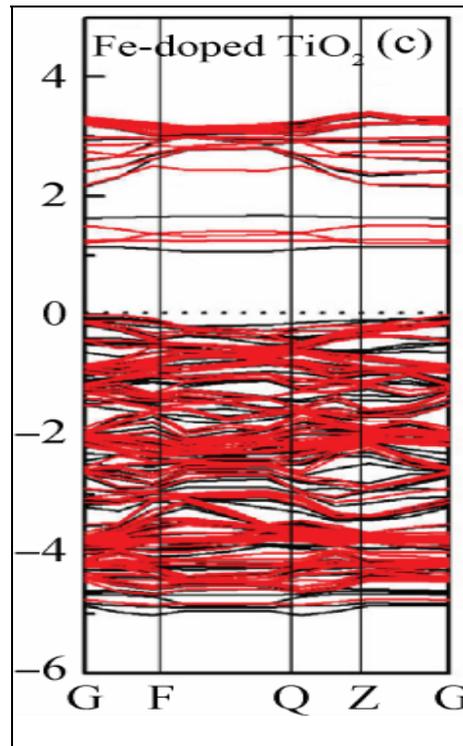
La diminution du gap avec le taux de dopage est essentiellement due aux distorsions provoquées dans le réseau suite à l'introduction de l'impureté (fer) et à l'augmentation de la concentration des électrons libres. Elle est causée principalement par:

- les transitions inters bandes (Fig III.8)[58, 61]: excitation des électrons des orbitales transitions **d-d**: **3d Ti t<sub>2g</sub>, O 2p, 3d Fe e<sub>g</sub>** ( ${}^2\text{Ti } t_{2g} \rightarrow {}^2\text{A}_{2g}, {}^2\text{Ti } e_g$  du  $\text{Fe}^{3+}$ );
- ou le transfert de charge [61]: transition entre les ions de fer par l'interaction ( $\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{4+} + \text{Fe}^{2+}$ ).



**Figure III.8.** Diagrammes de bandes d'énergie pour le  $\text{TiO}_2$  (a) non dopé et (b) dopé [58].

En effet, l'ajoute du fer crée des niveaux d'énergie qui incluent des bandes *spin-up* et *spin-down* (Fig III.9) apparaissant entre la bande de valence (BV) et la bande de conduction (BC) [66]. Des observations similaires de diminution de gap optique ont également été rapportées par *Davinder Singh*, dans les échantillons de  $\text{TiO}_2$  dopé Nd [58].



**Figure III.9.** Structure de bandes d'énergie pour le TiO<sub>2</sub> dopé en Fe [66].

Le décalage dans le seuil d'absorption est égal à la variation du gap  $\Delta E_g$  qui est exprimé par la relation suivante [9]:

$$\Delta E_g = \frac{h^2}{8m^*} \left( \frac{3N}{\pi} \right)^{\frac{2}{3}} \dots \dots \dots (III.4)$$

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

**Tableau III.4** le gap optique (eV) en fonction de dopage en fer.

Pourcentage de dopant (Fe % wt.)	0	3	5	7
Gap Optique (eV)	3.31	3.28	3.27	3.24

## 2. Energie d'Urbach

Pour déterminer le désordre (énergie d'*Urbach* '  $E_{00}$ ) de films minces TiO<sub>2</sub>:Fe. Nous traçons le logarithme de  $\alpha$  en fonction de  $h\nu$  (Voir Eqs. II.8 et 9), afin d'accéder à la valeur de  $E_{00}$ .

La **figure III.10** présente la détermination du désordre par extrapolation à partir de la variation de  $\ln \alpha$  en fonction de  $h\nu$ , pour les couches minces de TiO<sub>2</sub>:Fe en fonction de

la concentration de fer traitées à 450°C: a) 0%wt. Fe ; b) 3%wt. Fe ; c) 0%wt. Fe; d) 7%wt. Fe.

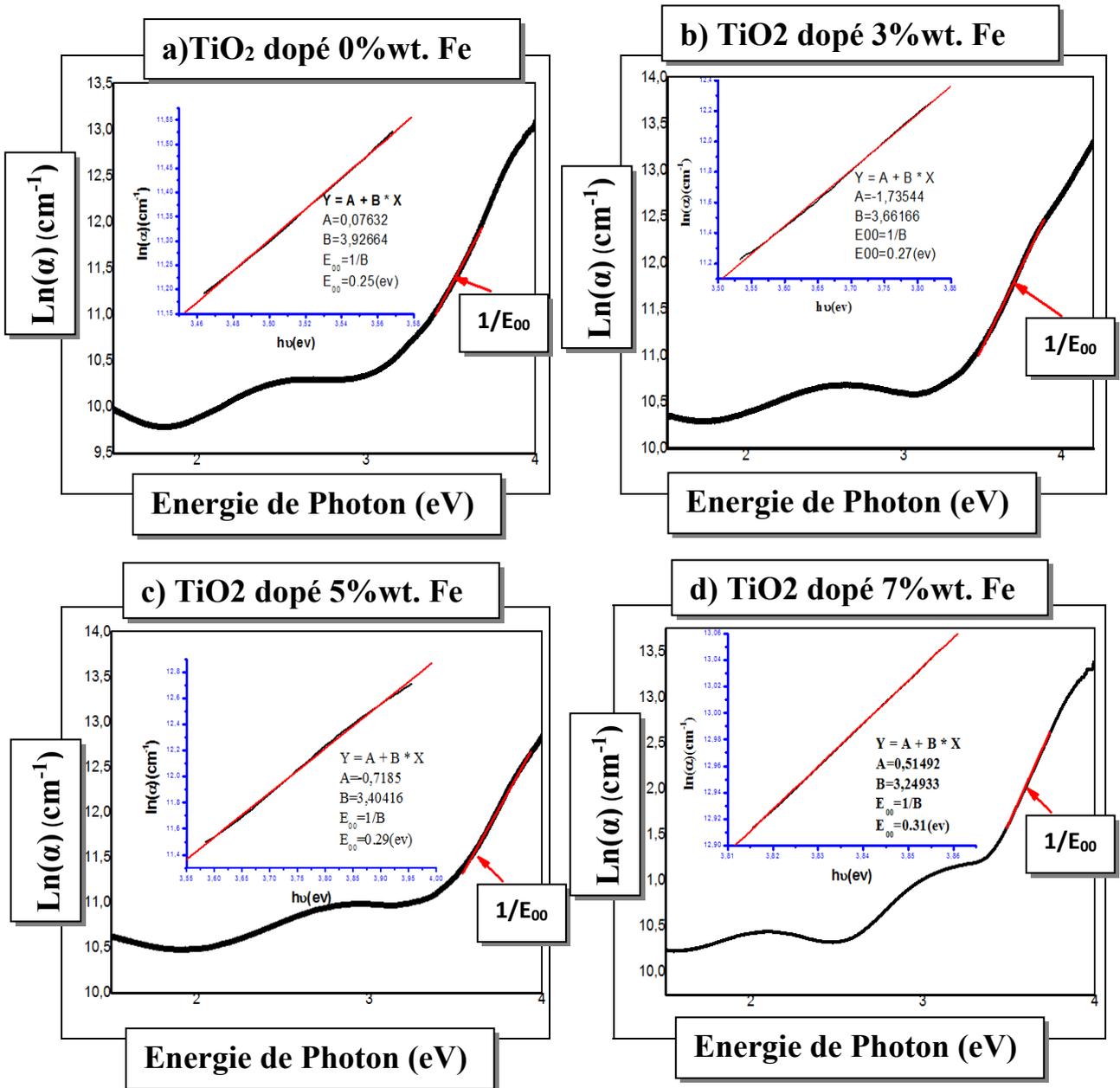
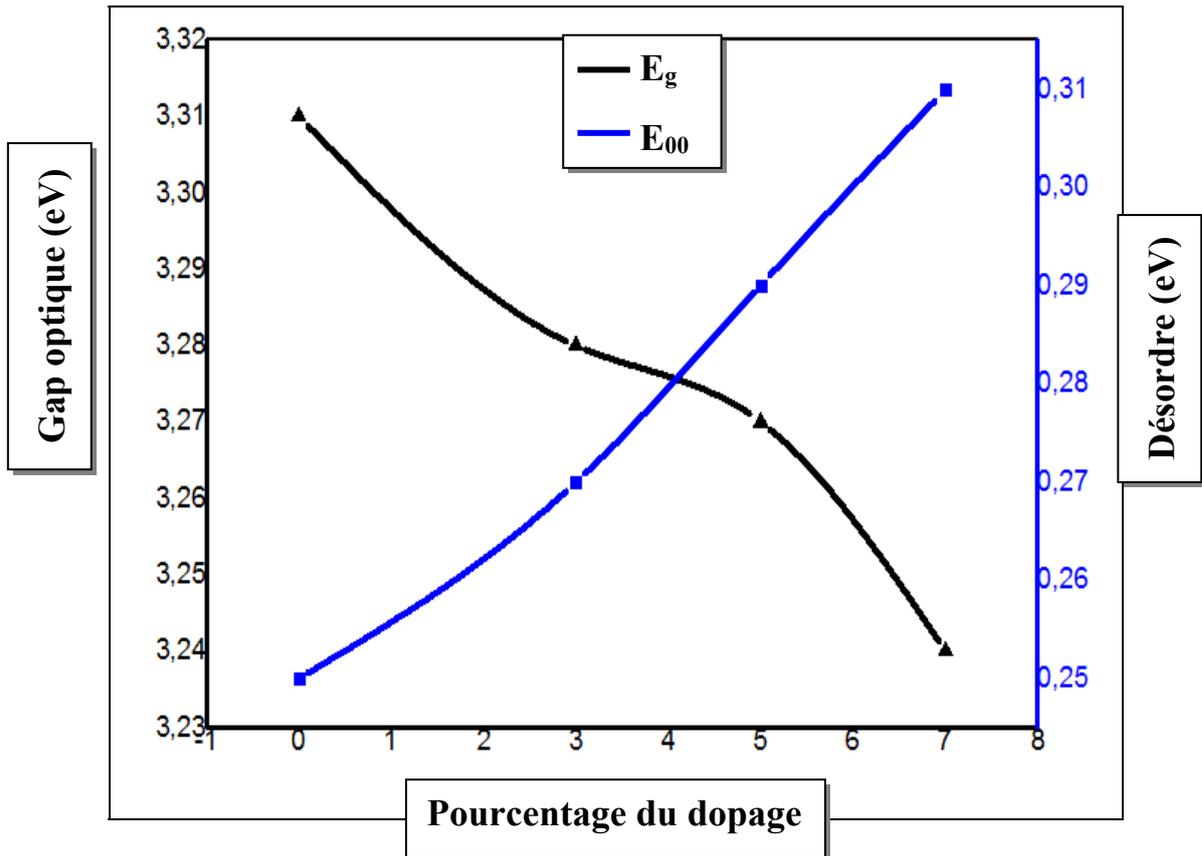


Figure III.10. Détermination de désordre par extrapolation à partir de la variation de  $\ln(\alpha)$  en fonction de  $h\nu$ , dans les couches minces de TiO<sub>2</sub> dopé Fe : a) 0%wt. Fe ; b) 3%wt. Fe ; c) 0%wt. Fe; d) 7%wt. Fe



**Figure III.11.** Variation de désordre et le gap optique en fonction du pourcentage de dopage, dans les couches minces  $\text{TiO}_2:\text{Fe}$  (0, 3, 5, 7%wt.)

La **figure III.11** montre la variation du gap optique et celle du désordre pour les films de  $\text{TiO}_2:\text{Fe}$  préparés à différentes concentrations du fer, le gap optique et le désordre varient de manière inverse. De ceci on constate que le gap optique dans nos films est gouverné par le désordre. Comme il est montré sur l'insert de la **figure III.11**, une augmentation dans la largeur des queues de bandes cause une réduction dans le gap optique. La notion du désordre associée à l'absorption de la queue de bande et sa corrélation avec le gap optique a été présentée en premier temps, dans les films minces du silicium amorphe [67]. Cette notion a été étendue récemment aux semi-conducteurs comme  $\text{ZnO}$  [68],  $\text{CdS}$  [69]. Il y'a une tendance tout à fait semblable dans la corrélation entre le gap optique et la variation du désordre.

### III.2.2. Caractérisation par Spectroscopie des lignes noires (*m-lines*)

Les couches minces TiO<sub>2</sub>:Fe ont été analysées par la spectroscopie des lignes noires (*m-lines*) afin de tester leurs performances dans le guidage de la lumière d'un côté et de déterminer leurs caractéristiques opto-géométriques de l'autre. Cette méthode de caractérisation optique est basée sur le couplage par prisme de la lumière dans la couche guidant. A partir de l'enregistrement des mesures expérimentales, elle permet de remonter aux paramètres associés au film considéré comme guide d'onde.

Généralement, les propriétés de guidage optique d'un film dépendent de la structure du matériau constituant le film: la rugosité de la surface, la porosité, la taille des grains et les joints de grains. Ces propriétés sont à leur tour reliées aux conditions de fabrication des couches telles que la nature et la température du substrat, la pression d'oxygène dans l'enceinte à durant le dépôt, la nature des cibles.

Les paramètres caractéristiques des guides d'ondes sont: les indices de réfraction, l'épaisseur et les indices effectifs des ondes guidés.

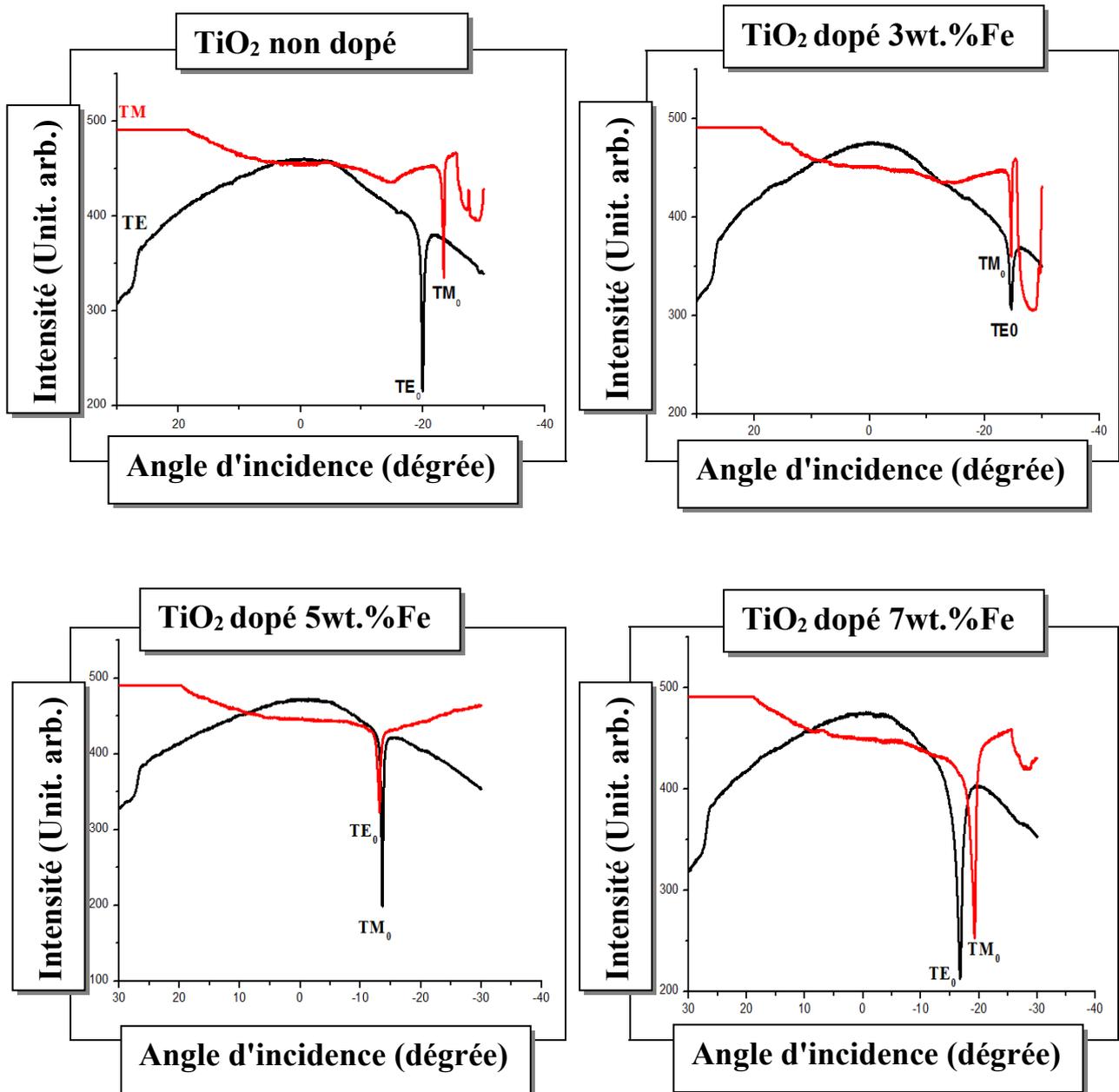
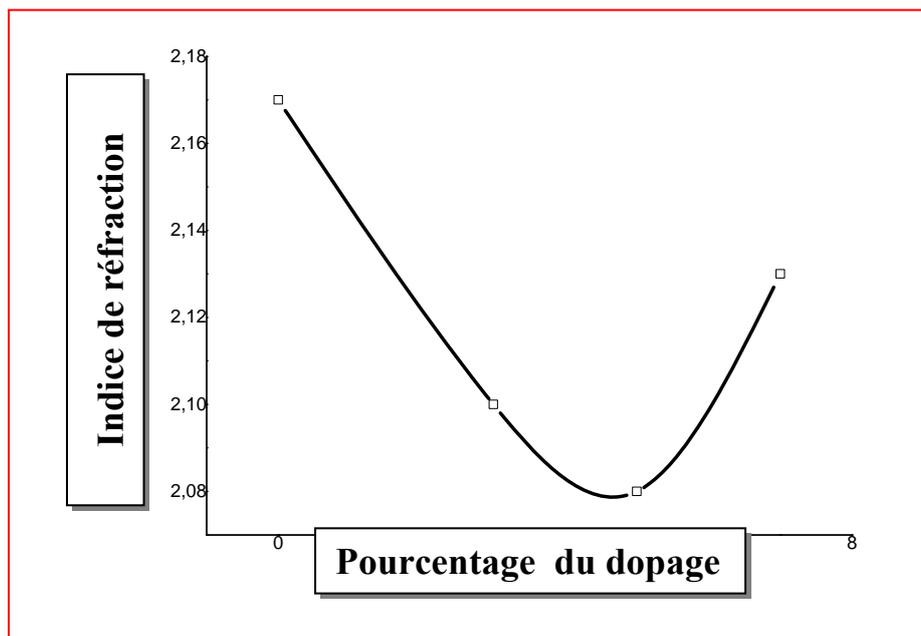


Figure III.12. Modes optiques guidés TE et TM dans les couches minces  $\text{TiO}_2:\text{Fe}$  (0, 3, 5, 7%wt.).

A partir de **figures III.12** on remarque qu'il ya un seul mode guidé en TE et TM avec un creux de réflectivité bien fin pour les films  $\text{TiO}_2$  non dopé et dopé 3, 5 et 7%wt. Fe, ce qui indique un bon confinement de la lumière dans le guide et, par conséquent, on peut s'attendre à avoir des pertes optiques faibles. A partir de la position angulaire de ces modes guidés, on détermine les indices effectifs  $N_{\text{eff}}$  de la structure guidant en utilisant l'équation donnée dans le second chapitre. Ces indices effectifs seront ensuite utilisés dans les équations de dispersion pour extraire les valeurs des indices et de l'épaisseur.

Cette approche demeure valable tant que le film n'est pas biréfringent. Autrement dit, l'indice du film est isotrope. La valeur de  $n_f$  obtenue par la spectroscopie *m-lines* est en bon accord avec les valeurs rapportées par plusieurs auteurs [58,64]. Dans le procédé *sol-gel*, les valeurs de  $n_f$  sont toujours inférieures à celles du matériau massif plus dense.

Dans notre cas, nous utilisons les monomodes  $TE_0$  et  $TM_0$ . Mode  $TE_0$  et le mode  $TM_0$  enregistrés pour la couche épaisse  $TiO_2$  pour déterminer les deux paramètres opto-géométriques en admettant que les valeurs des indices correspondant aux deux polarisations sont identiques. Ceci permet de déterminer une valeur moyenne de l'indice (à 632.8 nm) et de l'épaisseur du film. En utilisant de cette valeur de l'indice, supposé le même, et du spectre monomode  $TE_0$  du film moins épais, on arrive à obtenir l'épaisseur dans ce cas. Toutes les valeurs déduites de la spectroscopie du couplage optique par prisme sont regroupées dans le **tableau III.5**



**Figure III.13.** Variation de l'indice de réfraction de films  $TiO_2:Fe$  en fonction du pourcentage de dopage.

**Tableau III.5.** Valeurs de l'épaisseur et de l'indice de réfraction des films dioxyde de titane non dopé et dopé en fer 3,5 et 7 wt.% Fe déposés sur du verre, déterminées par application de la spectroscopie des lignes noires (*M-lines*).

Taux de dopage	0(wt. %)		3(wt. %)		5(wt. %)		7(wt. %)	
	TE	TM	TE	TM	TE	TM	TE	TM
Indice de réfraction $N_{eff}$ ( $\pm 4 \times 10^{-4}$ %)	1,7561	1,5423	1,6955	1,5268	1,8389	1,6787	1,7983	1,5982
Épaisseur [nm], d	115.9		118.1		176.8		141.6	
Indice de réfraction, $n_f$	2.1704		2.1032		2.0850		2.1369	

Nous remarquons que l'indice de réfraction ' $n$ ' (**Fig III.13**) des films TiO<sub>2</sub>:Fe diminue quand la concentration du dopant augmente. Au demeurant, les valeurs sont en bon accord avec les résultats obtenus précédemment par exploitation des spectres *UV-Visible*.

# *Conclusion générale*



# Conclusion Générale

Au cours de cette étude, nous avons montré qu'il est possible d'élaborer des échantillons sous forme de couches minces de  $TiO_2$  dopés au fer et déposées sur des substrats en verre par le procédé *Sol-Gel*. Cette technique a été mise au point suite à une large étude bibliographique qui a permis de dresser l'état de l'art de la technique *Sol-Gel* d'une part et des propriétés des films  $TiO_2$  et leurs applications d'autre part.

Au terme de cette étude relative à l'influence de la concentration du dopant (Fe) sur les propriétés structurales et optiques de films minces de  $TiO_2$ , il ressort en premier lieu que ces derniers sont seulement cristallisés par l'apparition de la phase anatase.

La caractérisation optique des films minces  $TiO_2$  dopés en fer montre que le matériau synthétisé est transparent dans la fenêtre visible, avec une transmittance variant de 60 à 70%, et opaque dans l'Ultra Violet. Dans la région de forte transparence, nous avons observé la présence de franges d'interférences.

L'indice de réfraction de la phase anatase de 2.32 à 2.19 pour des échantillons dont la concentration de fer passe de 0 à 7 % wt. Fe

Par ailleurs, il a été noté, qu'avec l'augmentation de la concentration de fer, il y a un déplacement du seuil d'absorption vers le côté des grandes longueurs avec en prime une diminution du gap des films étudiés, indiquant ainsi, la possibilité d'opérer pratiquement dans le domaine visible.

On a montré que dans les films de  $TiO_2:Fe$  la relation entre la largeur de la queue de bande (désordre) et le gap optique est aussi valide, ce qui est comparable au cas du silicium amorphe. Ce résultat montre que la valeur du gap optique est commandée par le désordre dans le matériau.

Enfin, Les films  $TiO_2$  non dopé et dopé sont des guides d'onde monomodes dans les deux polarisations *TE* et *TM*

En conclusion, nous pensons que le travail accompli dans ce mémoire a montré que les films  $TiO_2:Fe$  élaborés par le procédé *Sol-Gel* ont permis de mettre en évidence la possibilité de modifier les propriétés des films de dioxyde de titane en y insérant un dopant.

*Références  
bibliographiques*

## *Références bibliographiques*

- [1] A. Mahroug «Etude Des Couches Minces D'oxyde De Zinc Dopé Aluminium Et Cobalt Elaborées Par La Technique Sol Gel-Spin Coating. Application A La Photodétection Et Au Photocourant», Thèse De Doctorat, Université Des Frères Mentouri-Constantine 1 (2015).
- [2] S. Abed «Elaboration et Caractérisation de Couches minces d'Oxyde de Zinc Obtenues par Spray Pyrolyse», Mémoire de Magister, Université des Frères Mentouri-Constantine.
- [3] H. Benamra «L'effet De La Température Du Substrat Et De La Molarité Sur Les Propriétés Des Couches Minces De Sulfure De Zinc Déposées Par Spray Ultrasonique», Mémoire De Magister, Université Mohamed Kheider-Biskra (2013).
- [4] A. Tabet «Optimisation Des Conditions D'élaboration (Température De Substrat Et Distance Bec-Substrat) Des Films Minces De ZnO Par Spray», Mémoire de Magister, Université Mohamed Kheider-Biskra (2013).
- [5] A. Marty and S. Andrieu, Journal de Physique IV Colloque, 7(1996)6-7
- [6] A. J. Arvia, R.C. Salvarezza, J. Braz. Chem. Soc, 8(1997)91-100.
- [7] A. M. J. Romero «Nanoparticules à base d'oxyde de titane pour la photocatalyse», Thèse de Doctorat, Université Paris-Sud (2013).
- [8] G. Yoan «Étude de la croissance de couches minces de TiO<sub>2</sub> et TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> par torche plasma micro-ondes à la pression atmosphérique», Thèse de Doctorat, Université De Limoges (2015).
- [9] A. Boutelala «Elaboration Et Caracterisation De Couches Minces De TiO<sub>2</sub> Dopé», Mémoire de Magister, Université des Frères Mentouri-Constantine (2012).
- [10] O. Berkani «Elaboration Et Caractérisation De Couches Minces D'oxyde De Titane Par La Méthode Sol-Gel», Thèse de Doctorat, Université des Frères Mentouri-Constantine 1 (2013).

- [11] S. Benkara «Etude Des Propriétés Electroniques Et Photoniques Des Couches Minces A Base D'oxydes Nanostructurés», Thèse de Doctorat, Université du 20 Août 1955 Skikda (2014).
- [12] G. Qing, Z. Chuan-Yao, M. Zhi-Bo, R. Ze-Feng, F. Hong-Jun And Y. Xue-Ming, Acta Phys-Chim.Sin, 32 (2016)28–47.
- [13] M. Aounallah «Etude Des Propriétés Physique De Couche Minces Minces De TiO<sub>2</sub> Elaborée Par Voie Sol Gel», Mémoire De Master, Université Larbi Tbessi-Tebessa (2016).
- [14] D. Adnan « Caractéristiques Optiques Et Structurales Des Couches Minces D'oxyde De Titane Obtenues Par Voie Sol-Gel », Mémoire De Magister, Université Des Frères Mentouri-Constantine (2005).
- [15] <https://www.pinterest.com/msmith219/anatase/>
- [16] <https://www.mindat.org/min-3486.html>
- [17] <http://www.dakotamatrix.com/products/6483/brookite>
- [18] J. Kerdoud «Préparation Par Electrochimie Et Cvd Ultrasonore De Couches De TiO<sub>2</sub> En Vue De La Dépollution De L'eau Etude Cristallographique Et Electrochimique», Mémoire de Magister, Université Mentouri-Constantine (2005).
- [19] Y.Bouchiba «Contribution A L'élaboration De L'oxyde De Titane Par Le Procédé Sol-Gel: Effet Du Dopage Et Des Conditions Expérimentales», Thèse De Doctorat, Université Des Frères Mentouri-Constantine 1 (2014).
- [20] Z. Daas «Contribution A L'étude Des Propriétés De Films Tio<sub>2</sub>», Mémoire De Magister, Université Mentouri-Constantine (2010).
- [21] F. Hanini «Etude Des Propriétés Physiques De Couches Minces Tio<sub>2</sub> Elaborées Par Différentes Techniques», Thèse De Doctorat, Université Des Frères Mentouri-Constantine (2014).
- [22] B. Toubal «Etude De L'influence De La Concentration Du Cobalt Sur Les Propriétés Physico-Chimiques Des Couches Minces De Tio<sub>2</sub>, Obtenues Par Voie Sol-Gel», Mémoire De Magister, Université Des Frères Mentouri-Constantine (2009).
- [23] H. Gnaser, B.Huber and C.Ziegler, Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, 6(2004)505-535.
- [24] N. Guskos, S. Glenis, G. Zolnierkiewicz, A. Guskos, J. Typek, P. Berczynski, D. Dolat, S. Mozia, And A. W. Morawski , Licensee De Gruyter Open, 13(2015)78-82.

- [25] D. Guitoume «Elaboration Et Etude Des Couches Minces Photo-Catalytiques A Base De  $TiO_2-Fe_2O_3$ », Mémoire De Magister, Université Des Frères Mentouri-Constantine (2008).
- [26] M. Ayadi «Elaborations Et Caractérisations De Couches Minces D'oxyde De Titane ( $TiO_2$ ) Obtenues Par La Méthode Sol-Gel», Mémoire De Magister, Université Des Frères Mentouri-Constantine.
- [27] H. Fraoucene «Effet De La Température (Traitement Thermique) Sur Les Propriétés Optoélectroniques Et Structurales De  $TiO_2$  Nanotube», Mémoire De Magister, Université Mouloud Mammeri De Tizi-Ouzou.
- [28] S. Chakma and V. S. Moholkar, *Rsc Advances*, 66, (2015) 53529-53542.
- [29] H. Dehdouh «Propriétés Physico-Chimiques Des Couches Minces De L'oxyde De Titane. Effet De La Concentration», Mémoire de Magister, Université des Frères Mentouri-Constantine (2009).
- [30] F. Medjaldi «Préparation Et Caractérisation De Couches Minces D'oxyde De Titane( $TiO_2$ ) Et Du Couple D'oxydes ( $TiO_2/SnO_2$ )», Mémoire de Magister, Université des Frères Mentouri-Constantine (2012).
- [31] H. Bensouyad «Elaboration Et Caractérisation Des Couches Minces Nanostructurées D'oxyde De Titane  $TiO_2$  Dopées Avec Le  $ZrO_2$  Et Le  $ZnO$ , Obtenues Par Voie Sol-Gel», Thèse de Doctorat, Université des Frères Mentouri-Constantine (2011).
- [32] S. Bouhadoun «Synthèse De Nanoparticules De Dioxyde De Titane Par Pyrolyse Laser Et Leur Application En Photocatalyse», Thèse de Doctorat, L'université Paris-Saclay (2015).
- [33] M. Viviane «Caractérisation De Mutants d'Arabidopsis Thaliana Affectés Dans Le Stockage Du Fer Dans Leurs Graines», Thèse de Doctorat, Université Paris-Sud (2015).
- [34] J. G. Mattei «Structure Et Ordere Chimique Dans Les Nanoparticules Bimétallique Cas Dusystème Immiscible Fe-Bi», Thèse de Doctorat, Université de Toulouse (2012).
- [35] Defaÿ Emmanuel, *Diélectriques Ferroélectriques Intégrés Sur Silicium*, Hermes Science Publications, Paris, 2011, P91-98.
- [36] Chridtian Janot. Bernhard Ilschner, *Matériaux Mergents,PPur* ,Lausanne, 2001, P127
- [37] F. Abbas «Etude De L'influence Des Effets Des Elements Lourds Sur Les Propriétés Physique Des Couches Minces De  $TiO_2$ », Thèse de Doctorat, Université des Frères Mentouri-Constantine (2015).

- [38] Eric Guibal, Pierre-Marie Badot ,Grégorio Crini, Chitine Et Chitosane - Du Biopolymère A L'application, Presses Universitaires De Franche-Comté, Franche Comté, 2009, P129
- [39] I. Goksu , I. Hoopes , A. Nellis, C. Xing , R. Faller , C. W. Frank , S. H. Risbud , J .H . Satcher, M . L. Longo , E. I . Goksu , M .I. Hoopes , B. A. Nellis, C. Xing , R. Faller , C. W. Frank , S. H. Risbud , J. H. Satcher and M. L. Longo , Biochimica et Biophysica Acta 1798 (2010) 719–729.
- [40] K. Menasria «Synthèse Et Caractérisation Des Propriétés Physiques De TiO<sub>2</sub> En Couches Minces», Mémoire Master, Université Larbi Tebessi- Tébéssa (2015).
- [41] T. Brouri «Élaboration Et Etude Des Propriétés Electriques De Couches Minces Et De Nanofils De ZnO», Thèse De Doctorat, Université Paris-Est (2011).
- [42] M. Benachour «Elaboration Et Caractérisation Des Couches Minces De TiO<sub>2</sub> Dopées A L'erbium, A Différentes Températures Et Epaisseurs», Mémoire De Magister, Université Des Frères Mentouri-Constantine(2011).
- [43] S. L. Hellstrom, Submitted as coursework for Physics 210, Stanford University , 2007
- [44] Franco-Wallon, Préserver La Pierre, Interreg IV 2007-2013 France – Wallonie – Vlaanderen, P 15
- [45] H. Schmidt and M. Mennig, the sol-gel gateway, 40(2000).
- [46] Boris Imelik, Les Technique Physique D'étude Des Catalyseurs, Jacques C. Védrine, Paris ,1988 ,P 115-117
- [47] Emile Biémont, Spectroscopie Moléculaire-Structures Moléculaires Et Analyse Spectrale, De Boeck, Paris, 2008, P299
- [48] A. Taabouche «Etude Structurale Et Optique De Films Minces ZnO Elaborés Par Voie Physique Et/Ou Chimique», Thèse De Doctorat, Université Frères Mentouri Constantine 1 (2015).
- [49] A. Hafdallah «Dépôt Et Caractérisation Des Electrodes En Couches Minces Transparentes Et Conductrices», Thèse De Doctorat, Université Des Frères Mentouri-Constantine 1 (2016).

- [50] R. Quentin «Réalisation D'un Banc De Caractérisations Optiques De Couches Minces Et De Structures Photoniques», Rapport De Stage Master 2, Université Denis Diderot Paris 7 (2008).
- [51] V. Tran Thi Thanh «Vitrocéramiques Nano-Structurées SiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> Sous Forme De Monolithes Et De Guides D'ondes Planaires Elaborés Par Voie Sol-Gel : Caractérisation Structurale Et Activation Par Des Ions De Terres Rares», Thèse De Doctorat, Université Lille 1 Sciences Et Technologies (2011).
- [52] A. Pereira, C. Seassal «Développement De Nouvelles Méta-Structures A Base De Couches De Conversion Et De Cristaux Photoniques Pour Le Solaire Photovoltaïque», Thèse Stage Dans Le Cadre De L'arc 4, Université Lyon 1(2014).
- [53] A. Vrain «Etude De Guides D'ondes Formés Par Un Nanocomposite Inorganique Pour L'optique Non-Linéaire», Stage De Maîtrise Iup Génie Des Matériaux, Université De La Rochelle (2004).
- [54] M. Pal, U. Pal, J. Miguel , G. Y Jiménez and F. Pérez-Rodríguez, *Nanoscale Research Letters* , 7(2012)2-12.
- [55] J. Peña-Flores, A. Palomec-Garfias, C.Márquez-Beltrán, E. Sánchez-Mora, E.Gómez-Barojas And F.Pérez-Rodríguez, *Nanoscale Research Letters* , 9(2014)2-7.
- [56] I. Medina-Ramirez, J. Louise Liu, A. Hernandez-Ramírez , C. Romo-Bernal , G. Pedroza-Herrera , J. Jaúregui-Rinco and A. Gracia-Pinilla , *Journal of Materials Science* ,52,(2014)
- [57] C. Luu , q. Nguyen and S. Thoang Ho , *Advances In Natural Sciences: Nanoscience And Nanotechnology*, 16(2010)1-5
- [58] D. Singh , N. Singh ,S. Dutta Sharma ,C. Kant , C. P. Sharma , R. R. Pandey , *Sol-Gel Sci Technol* , 58(2011) 269–276.
- [59] A. Akbar , S. Riaz And S. Naseem, *Advances In Nano Biomechanics Robotics And Energy Research*, 5(2013)849-856
- [60] H. Lin A , C. P. Huang ,W. Li B , C. Ni B , S. I. Shah and Y.H.Tseng , *Applied Catalysis B: Environmental*, 68 (2006) 1–11
- [61] M. Asiltürk, F. Sayilkana, E. Arpac, *Journal Of Photochemistry And Photobiology A: Chemistry*, 203 (2009) 64–71.
- [62] A. Gültekin, *Materials Science (Medziagotyra)*, 20(2014)10-14
-

- [63] B. Zengir , M. Bayhan, and S. Kavasoglu, journal of Arts and Sciences Say, 5( 2006)103-116
- [64] N. R. Mathews ,E. R. Morales ,M. A. C-Jacome and J. A. Antonio , Solar Energy , 83 (2009) 1499–1508
- [65] H. Gao, J. Tian, H. Zheng , F. Tan , W. Zhang, J Sol-Gel Sci Technol 74(2015) 521–527.
- [66] Zhu Zhuomao , Bian Baoan And Sh.Haifeng , Journal Of Semiconductors, 36(2015)
- [67] G. D. Cody, T. Tiedje, B. Abeles, B. Brooks And Goldstein,Phys, Rev, Lett, 47(1981).
- [68] G. K. Paul, S. Bandyopadhyay, S. K. Sen and S.Sen, Chem. Phys, 79 (2003) 71.
- [69] H. Moualkia «Elaboration Et Caractérisation De Couches Minces De Sulfure De Cadmium (Cds)», Thèse De Doctorat, Université Des Frères Mentouri-Constantine(2010).