



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



MEMOIRE DE MASTER

Domaine: Sciences de la Matière

Filière: Physique

Option: Physique des Matériaux

Thème

*Elaboration et caractérisation des couches minces
de TiO_2 dopé Zn obtenus par voie Sol-Gel*

Présenté par:

REDJEB Chourouk

BOUDIAR Meriem

Devant le jury :

Président: HAFDALLAH Abdelkader M.C.A. Université Larbi Tebessi-Tébessa
Encadreur: HANINI Faouzi M.C.A. Université Larbi Tebessi-Tébessa
Examineur: ZOUAI Souhaila M.C.A. Université Larbi Tebessi-Tébessa

Date de soutenance : 15 / 06 / 2020

Note : Mention :



Déclaration sur l'honneur de non-Plagiat
(À joindre obligatoirement au mémoire; Remplie et signée)

Nous soussignons

Nom, prénom: *Boudjar meriem & Dedyb chrouk*

N° de carte d'étudiant: (1) *340 257 44* (2) *340 310 27*

Régulièrement inscrits (es) en **Master** au **Département Sciences de la Matière**

Année universitaire: **2019/2020**

Domaine: **Sciences de la matière**

Filière: **Physique**

Spécialité: *Physique des matériaux*

Intitulé du mémoire: *élaboration et caractérisation des couches minces de TiO_2 dopé Zn obtenues par voie sol-gel.*

Attestons que notre mémoire est un travail original et que toutes les sources utilisées ont été indiquées dans leur totalité. Nous certifions également que nous n'avons 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:

Les étudiants seront convoqués 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'exclusions définitive.

Fait à Tébessa, le:

Signature des étudiants (es):

(1):

[Signature 1]

(2):

[Signature 2]



دراسة وتحديد خصائص الأغشية الرقيقة TiO_2 المطعمة بالزنك والمحضرة بطريقة سائل هلام.

ملخص

تم تحضير شرائح رقيقة من TiO_2 المطعمة ب(0, 3, 5, 7% وزني من الزنك) فوق مساند من الزجاج باستعمال طريقة سائل هلام، وباعتماد تقنية الطرد المركزي ومن ثم تم معالجتها حراريا عند 500 درجة مئوية لمدة 90 دقيقة.

الهدف من هذا العمل هو دراسة تأثير تركيز المطعم (Zn) على الخصائص البنيوية البلورية الضوئية للأغشية الرقيقة TiO_2 ، ولا سيما تلك النتائج المتعلقة بـ UV-Visible للطبقات الرقيقة التي تم الحصول عليها ($TiO_2: Zn$). تتبلور أغشية TiO_2 غير المطعمة في طور الأناز مع نمو تفضيلي في الاتجاه (101). تتراوح نفاذية أفلام $Zn:TiO_2$ من 79% إلى 89% في المنطقة المرئية وتتراوح طاقة النطاق البصري الممنوع من 3.52 إلى 3.62 إلكترون فولت. تزداد قيم قرينة الانكسار و العشوائية مع الزيادة في نسبة التطعيم بالزنك من 0 إلى 7% وزني وفي نفس الوقت المسامية تتناقص.

الكلمات المفتاحية :

الشرائح الرقيقة TiO_2 ، سائل - هلام ، أناتاز، النفاذية، العصابة الممنوعة.

Elaboration and characterization of the thin films of TiO₂ doped Zn obtained by Sol-Gel method

Abstract

Zn-doped TiO₂ (3, 5 and 7% wt.) thin films were obtained by Sol-Gel method, deposited by sip-coating process on glass substrates, then heat treated at 500 ° C for 90 minutes. The objective of this work is the study of the effect of the dopant (Zn) concentration on the structural and optical properties of TiO₂ thin films, especially those relating to the UV-Visible spectra of the thin layers obtained (Zn:TiO₂). The structure of the undoped TiO₂ films is that of an anatase phase with (101) plan as preferential orientation. The optical transmittance of samples is in the range of 79% to 89% in the visible region. The optical band gap undergoes a blue shift from 3.52 to 3.62 eV for undoped and 7wt. % Zn doped TiO₂ respectively. The values of refractive index and disorder increases with increasing zinc doping which is in the range 0 to 7% wt, in parallel the porosity decrease.

Keywords: TiO₂ thin films, *Sol-Gel*, Anatase, Transmittance, Optical gap.

Résumé

Des couches minces de TiO_2 dopé au zinc (3, 5 et 7 % wt.) ont été préparées par la méthode Sol-Gel, déposées selon le procédé spin-coating sur des substrats en verre, puis traitées thermiquement à 500 ° C pendant 90 minutes. L'objectif de ce travail est l'étude de l'effet à l'influence de la concentration du dopant (Zn) sur les propriétés structurale et optique de films minces de TiO_2 , notamment ceux résultats relatifs aux spectres UV-Visible des couches minces obtenues ($\text{TiO}_2\text{:Zn}$). La structure des films TiO_2 non dopé est celle d'une phase anatase avec une orientation préférentielle suivant l'axe (101). La transmittance des films TiO_2 est de l'ordre de 79% à 89% dans la région visible et l'énergie de la bande optique interdite varie de 3,52 à 3,62 eV. Les valeurs de l'indice de réfraction et le désordre augmentent avec le dopage en zinc qui se situe dans l'intervalle 0 à 7 % mass, et en même temps la porosité volumique diminue.

Mots clés : *Couches minces TiO_2 , Sol-Gel, Anatase, Transmittance, bande optique interdite.*

Dédicace

Pour m'avoir donné le courage, la volonté et la patience pour compléter ce travail, et surtout pour sa bienveillance car sans lui je n'aurais rien pu faire et grâce à lui je suis devenue celle qui je suis aujourd'hui et j'ai en tous ce que j'ai alors je dois avant tout dire

« الحمد لله حمدا كثيرا »,

A ma mère, qui a oeuvré 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 à travers ce travail aussi modeste soit-il, l'expression de mes sentiments et de mon éternelle gratitude

A mon cher père et mon ami proche « lazher », a celui qui m'a fait regarder le monde avec un regard de générosité et qui ne m'a jamais fait en avoir besoin pour ceux qui m'ont sauvé des trésors du monde et m'a fait une princesse...que Dieu te garde.

A mes très chères soeurs En témoignage de l'attachement, de l'amour et de l'affection que je porte pour vous. (Khanssa, chaïma, zaineb, Khadija, baraa), et mes frères khalil et Amin.

A ma grande famille «BOUDIAR» et « BECHICHI», mes oncles (nabil, Ridha, Faouzi, Hakim, Ali) mes tantes : zohra, somaia, Anissa, ainsi que mes cousins: Afra, Rihab,

A ma chère binome « chorouk » d'avoir été à mes côtés à chaque moment, d'avoir eu le courage d'achever ce travail malgré tout ce qu'elle a enduré.

A tous mes amies avec lesquels j'ai passé cinq années inoubliables et en particulier : Maroua, abir, iman, rayan, Maroua, Soulef, chaïma.

Prions dieu que cette soutenance fera signe de persévérance et que nous serions enchantés Par notre travail

Meriem Boudiar

Dédicace :

Je dédie ce travail :

*A ma très chère mère et à mon père pour leurs affections
et leur amour Que dieu les garde et les protège*

A mes frères : Zakaria et Ayoub.

A mes sœurs : Meriem et Khawla.

A mon collègue Intime : Meriem Boudiar.

A ma grande famille «Redjeb» et « Boutarfa»,

*A mes cousine : Chaima Boutarfa, Houda Touares,
Chaima Redjeb, Rabiha Redjeb.*

*A tous mes amies avec les quels j'ai passé cinq années
inoubliables et en particulier : Maroua «Haded» et «
Khelili»,meriem, rayan, Soulef,wahiba.*

*Prions dieu que cette soutenance fera signe de
persévérance et que nous serions enchantés Par notre
travail .*

Chourouk Redjeb

Remerciements

*Avant tout, nous remercions **DIEU** « **ALLAH** » le tout puissant de nous avoir donné la volonté, le courage, la force, et la patience pour terminer ce travail.*

Le présent mémoire a été réalisé au niveau du Laboratoire de Physique Appliquée et Théorique, de l'Université Larbi Tébessi-Tébessa.

Nos remerciements et notre profonds gratitudes s'adressent à:

*Monsieur **F. HANINI**, Maître de Conférence '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 avoir encadré ce travail, pour son aide, ses conseils et sa patience.*

*Nous adressons nos sincères remerciements à Messieurs **A. HAFDALLAH** et à madame **S. Zouai**, maîtres de Conférence 'A' à l'Université Larbi Tébessi-Tébessa, de m'avoir fait l'honneur de faire partie du jury.*

*Nos Sincères remerciements vont également à Messieurs **A. RAÏS** technicien au Département de Génie mécanique, l'Université Larbi Tébessi-Tébessa, pour les traitements thermiques de nos échantillons.*

*Nous ne saurions oublier de remercier Melle **K. DERRAR** étudiante au doctorat de l'Université d'Oum El Bouaghi pour les analyses d'UV-Vis.*

Ces remerciements ne seraient pas complets sans les enseignants du Département des Sciences de la Matière, pour leur encouragement, la confiance et le soutien moral dont ils ont fait preuve tout au long de ces dernières années.

*Avant de finir, nous remercions également nos amis et collègues: **A. Farés**, **A.Talbi**, **J.Soufi**, **Z. Saadoud** pour leur soutien et leurs conseils.*

Table des matières

Table des matières

ملخص	I
<i>Abstract</i>	II
<i>Résumé</i>	III
<i>Dédicace</i>	IV
<i>Remerciement</i>	VI
<i>Table des matières</i>	VII
<i>Liste des tableaux</i>	X
<i>Liste des figures</i>	XI
<i>Liste des symboles</i>	XIV
<i>Introduction</i>	1
<i>Chapitre I : Le dioxyde de titane et le procédé Sol-Gel</i>	
I. 1 Généralités sur les couches minces	3
I.1.1 Définition d'une couche mince	3
I.1.2 Mécanisme de formation des couches minces	3
a) La nucléation	4
b) La Coalescence	4
c) La croissance	4
I.2.3. Classification des modes de croissance	5
I.1.4 Bref historique de l'application des couches minces	6
I.1.5 Les techniques de dépôt des couches minces	7
I.1.6. Sol-gel	7
a) Les précurseurs	8
b) Mécanismes réactionnels	8
• L'hydrolyse	8
• La condensation	9
c) Paramètres influençant la cinétique des réactions	10
d) La transition sol-gel	10
e) Différentes méthodes de dépôt de couches	11
1. Spin-coating ou centrifugation	11
2. Dip-coating ou méthode de trempage-retrait	12
f) Séchage et traitement thermique (recuit)	14
g) Avantages et Inconvénients du procédé Sol-Gel	15

I.2	Le dioxyde de titane	15
	Généralité sur le dioxyde de titane	15
I.3	Les structures cristallographiques de TiO₂	16
	I.3.1. La phase rutile	16
	I.3.2. La phase anatase	16
	I.3.3. La phase brookite	17
I.4	Stabilité des phases cristallines	18
I.5	Le rôle du brookite	18
I. 6	Propriétés du dioxyde de titane	19
	I.6.1. Propriétés optiques	19
	I.6.2. Propriétés pigmentaires	20
	I.6.3 Propriétés photo-induites	21
I.7	Les applications du TiO₂	21
	1.7.1. La Photocatalyse	21
	1.7.2. Électroniques	22
	1.7.3. photovoltaïque	23
I. 8	Le dopage du dioxyde de titane	23
	I.8.1. Dopage cationique avec métaux de transition	24
	I.8.2. Dopage anionique avec les non métaux	24
<i>Chapitre II : Procédures expérimentales</i>		
II.1	Dépôt de couches minces de TiO₂ par voie sol-gel	25
	II.1.1. Nettoyage des substrats	25
	II.1.2. Technique de dépôt par voie "Sol-Gel"	25
	II. 1.3. Préparation de la solution TiO ₂	26
II.2	Techniques de caractérisation	29
	II.2. 1. Diffraction de Rayons X	29
	a) Détermination de la taille de grains : formule de Scherrer	30
	II.2.2. La spectroscopie UV-Visible	30
	a) Mesure de l'épaisseur	33
	b) Détermination du coefficient d'absorption α	34
	c) Détermination de la largeur de la bande interdite	35
	d) Détermination de l'énergie d'Urbach	35
<i>Chapitre III : Résultats expérimentaux et discussion</i>		
III. 1	Etudes Structurales	37
	III. 1. 1. spectroscopie diffraction de rayons x	37

III.2	Etudes optiques	39
	III.2.1.Spectroscopie de transmittance UV-Visible	39
	III.2.2.Exploitation des spectres UV-visible	40
	a) Calcul l'épaisseur	40
	b) Calcul de l'indice de réfraction (n) et la porosité (P)	42
	c) Gap optique et désordre	44
	• Gap optique	44
	• Energier d'Urbach	45
	<i>Conclusion Générale</i>	48
	<i>Références</i>	49

Liste des tableaux

Tableau N°	Titre	Page
Tableau.I.1	Évolution d'une couche mince lors du dépôt.	04
Tableau.I.2	Les différents avantages et inconvénients de la méthode Sol-Gel.	15
Tableau II.1	Différents réactifs utilisés pour l'élaboration des couches minces TiO ₂ par sol-gel.	26
Tableau III.1	Propriétés structurales de couches minces de 5-TiO ₂ .	38
Tableau III.2	Épaisseur des films TiO ₂ :Zn déterminées par méthode <i>Swanepoel</i>	41
Tableau III.3	Les valeurs de l'indice de réfraction ' n ' et la porosité ' P ' des échantillons 5-TiO ₂ :Zn/verre déterminées par la transmission UV-Visible.	42
Tableau III.4	Gap optique E_g et énergie d'Urbach des films TiO ₂ :Zn déterminé par la transmission UV-Visible.	46

Liste des figures

Figure N°	Titre	Page
Figure.I.1	Etapes de la formation d'un dépôt pour former une couche mince.	03
Figure.I.2	Schéma de la nucléation des couches minces.	04
Figure.I.3	Un schéma qui représente la coalescence	04
Figure.I.4	la croissance des couches minces	04
Figure.I.5	La croissance en îlots (mode Volmer-Weber)	05
Figure.I.6	La croissance en couches (mode Franck-Van der Merwe)	05
Figure.I.7	La croissance mixte (mode Stranski-Krastanov)	06
Figure.I.8	Le développement temporel des couches minces.	06
Figure.I.9	Diagramme <i>simplifié</i> des différentes <i>techniques</i> de dépôt de couches minces.	07
Figure.I.10	Illustration de la réaction de <i>l'hydrolyse</i>	09
Figure.I.11	Illustrations de la réaction de <i>condensation</i>	09
Figure.I.12	Paramètres influençant la cinétique des réactions	10
Figure.I.13	Évolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel correspond au temps au bout duquel la transition sol-gel est atteinte	11
Figure. I.14	Les 4 étapes de dépôt par la technique spin-coating ω est la vitesse de la rotation du substrat	12

Figure. I.15	Les différentes étapes de la technique dip-coating	13
Figure. I.16	La formation d'un film par la méthode « dip-coating »	13
Figure. I.17	influence du séchage et traitement thermique sur la porosité des couches minces	14
Figure. I.18	Espèces minérales formée d'oxyde de titane: (a) anatase; (b) rutile; (c) brookite	15
Figure. I.19	Structure de la phase rutile de TiO ₂ . (Ti en vert, O en rouge)	16
Figure. I.20	Structure de la phase anatase de TiO ₂ . (Ti en vert, O en rouge)	17
Figure. I.21	Structure de la phase brookite de TiO ₂ . (Ti en vert, O en rouge)	17
Figure. I.22	Evolution de l'enthalpie : Anatase (A), Rutile (R) et de la Brookite (B) en fonction de la taille des nanocristaux	18
Figure. I.23	Réflectance du dioxyde de titane	20
Figure. I.24	Schéma synoptique du processus de photocatalyse sur une particule de TiO ₂	22
Figure. I.25	Représentation schématique de la structure électronique de TiO ₂	23
Figure .II.1	Lame de verre utilisé.	25
Figure .II.2	Dispositif expérimental de <i>spin-coating</i> fabriqué au Laboratoire de Physique Appliquée et Théorique de l'Université Larbi Tébessa – Tébessa.	26
Figure .II.3	Diagramme d'élaboration des couches minces de TiO ₂ dopé et non dopé.	27
Figure .II.4	Solution préparée par la voie <i>sol-gel</i> pour obtenir des couches minces de TiO ₂ dopé 0, 3, 5 et 7 % wt. Zn	28
Figure .II.5	Une photographie du four utilisé de traitement thermique	28
Figure .II.6	Diffraction de faisceaux de rayons X incidents sur les plans cristallographiques	29

Figure .II.7	Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau	31
Figure .II.8	Présentation du spectrophotomètre UV-Visible (Université Larbi Ben M'hidi OEB)	32
Figure .II.9	Spectre typique de transmittance optique d'une couche mince de TiO ₂ déposée sur du verre par Sol-Gel	32
Figure .II.10	Système d'une couche mince absorbante sur un substrat transparent épais	33
Figure .II.11	Spectre typique de transmittance optique d'une couche mince de TiO ₂ déposée sur du verre recuit à 500°C pendant 90 min par Sol-Gel	34
Figure .II.12	Détermination du gap d'énergie par l'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de 'hv' pour une couche mince de TiO ₂ .	35
Figure .II.13	Détermination du désordre par extrapolation à partir de la variation de $\ln \alpha$ en fonction de hv	36
figure .III.1	Spectres <i>DRX</i> d'échantillon 5-TiO ₂ /verre non dopé et recuits à 500°C pendant 90 min	37
figure .III.2	Spectres de transmission optique des couches minces TiO ₂ dopé 0, 3, 5 et 7% wt. Zn. en fonction de la teneur en zinc	39
figure .III.3	Variation de l'épaisseur des couches minces TiO ₂ dopé 0, 3, 5 et 7% wt. Zn, en fonction de la teneur en zinc.	41
figure .III.4	Variation de l'indice de réfraction (n) et la Porosité (p) en fonction de la Pourcentage du dopage (%).	43
figure .III.5	Courbes $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de hv, pour les différents films élaborés dans les couches minces de TiO ₂ dopé Zn: a) 0% wt.Zn; b) :3% wt. Zn; c) 0% wt.Zn; d) 7% wt. Zn.	44
figure .III.6	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 Zn.	45
figure .III.7	Variation de désordre et le gap optique en fonction du pourcentage de dopage, dans les couches minces TiO ₂ dopé (0, 3, 5, 7% wt.Zn).	46

Liste des symboles

Nomenclature

d:	L'épaisseur.
Uv :	Ultra-violet.
E_g :	Gap optique.
E₀₀:	Désordre.
α:	Coefficient d'absorption.
T:	Transmittance.
n:	Indice de réfraction du couche .
n_s:	Indice de réfraction du substrat.
λ:	Longueur d'onde.
hν:	L'energie d'un photon.
FWHM:	Largueur à mi-hauteur.
TTIP :	Isopropoxyde de titane.
AcOH :	Acide acétique.
MeOH :	Méthanol.
IPA :	Isopropanol

Introduction générale



Introduction générale

Les couches minces font partie de cette nouvelle génération de matériaux, auxquels de nouvelles propriétés sont associées. Les applications des couches minces dans le domaine technologique sont diverses et variées telles que dans les photocatalyses, les revêtements de composants électroniques et dans les cellules photovoltaïques

Le dioxyde de titane TiO_2 est un semi-conducteur ayant des propriétés physicochimiques intéressantes, et est un matériau bon marché non toxique, et a une grande stabilité chimique et mécanique. Il est employé traditionnellement dans les revêtements, cosmétiques. Il a la capacité de dissoudre les pigments sous la lumière en créant des types réactifs à la surface des nanoparticules [1,2,3]

Il existe plusieurs méthodes pour produire des films minces (spray pyrolyse ou ultrasonique, ablation laser, pulvérisation cathodique, *Sol-Gel*...), parmi lesquelles nous en choisissons la technique *Sol-Gel* précisément le procédé *spin-coating ou centrifugation*, les avantages donnent des matériaux homogènes et stœchiométriques, simplicité des équipements et facilité de mise en œuvre du matériau, qualité de couches et de coût du prix de revient. A cet effet, nous avons élaboré une série d'échantillons de TiO_2 non dopé et dopés à 3, 5 et 7 wt.% *Zn* déposés sur des substrats en verre dans les conditions de température et d'humidité de la salle de préparation, et Nous avons procédé un traitement de recuit thermique à 500°C pendant 90 min. Cette limitation en température est dictée par le souci d'éviter le ramollissement du substrat.

Les techniques expérimentales d'analyse mises en travail sont la spectroscopie *Diffraction de RX* pour les caractérisations structurale, et pour l'étude des propriétés optiques la spectroscopie *UV-visible*.

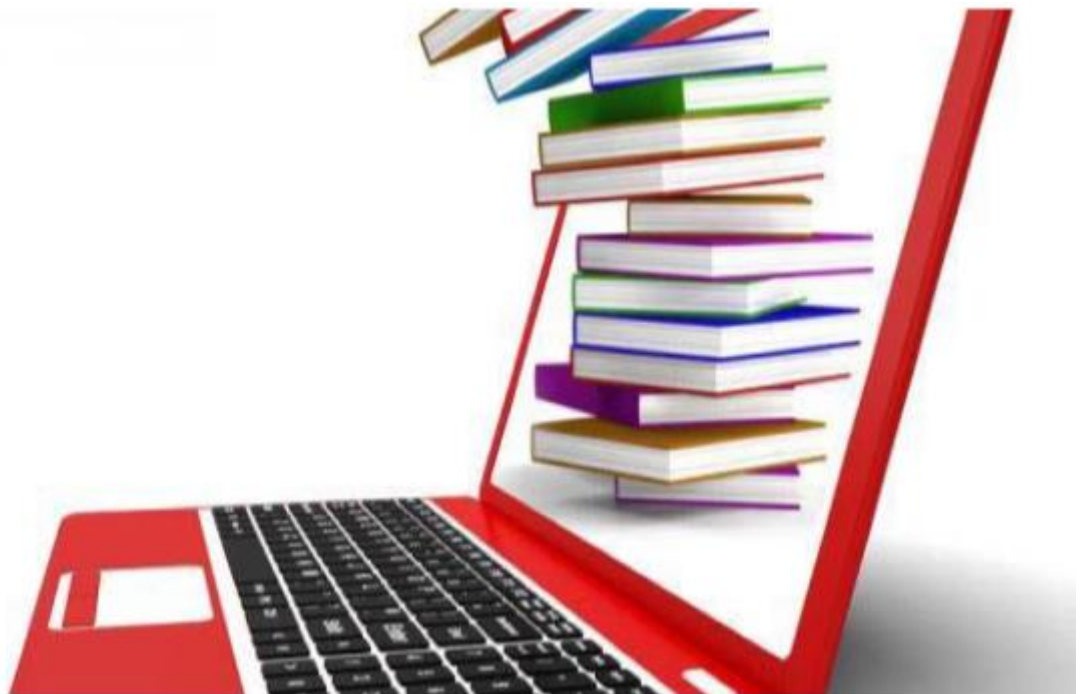
En plus de l'introduction générale, de la conclusion générale et d'une liste des ouvrages et revues de référence, ce travail est structuré autour de trois chapitres.

- Le premier chapitre est consacré à *un aperçu* de la *présentation* générale du dioxyde de titane, ses caractéristiques et ses applications dans l'industrie. Nous exposerons les différentes techniques d'élaboration des couches minces, et en particulier à la synthèse par la méthode Sol-Gel,

- Dans *le chapitre deuxième*, nous avons présenté les protocoles d'élaboration de la solution, des couches minces de $\text{TiO}_2 : \text{Zn}$ par la technique de *Sol-Gel*, et les différentes techniques utilisées pour la caractérisation structurale et optique,
- Enfin, dans *le troisième chapitre* sont présentés les résultats expérimentaux relatifs aux échantillons élaborés par la méthode de *Sol-Gel*, et leurs interprétations.

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

Une couche mince est la matière déposée sur un substrat [4], dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur a été fortement réduite de telle sorte que cette faible distance entre les deux surfaces limites reste de l'ordre de quelques nanomètre (nm) à quelques micromètres (μm), ce qui confère à la couche la quasi-bidimensionnalité, ce qui entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques [5].

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 le rôle des limites dans les propriétés. Tandis que, dans une couche mince, ce sont au contraire les effets liés aux surfaces qui peuvent être prépondérants. Cependant lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil, l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif [6].

I.1.2 Mécanisme de formation des couches minces

D'une manière générale, la formation d'un dépôt en couche mince se compose en trois étapes, illustrée sur le diagramme en-dessous (figure (I.1)), et en parallèle, le tableau (I.1) de la page suivant, montre l'évolution d'une couche mince lors du dépôt [7].

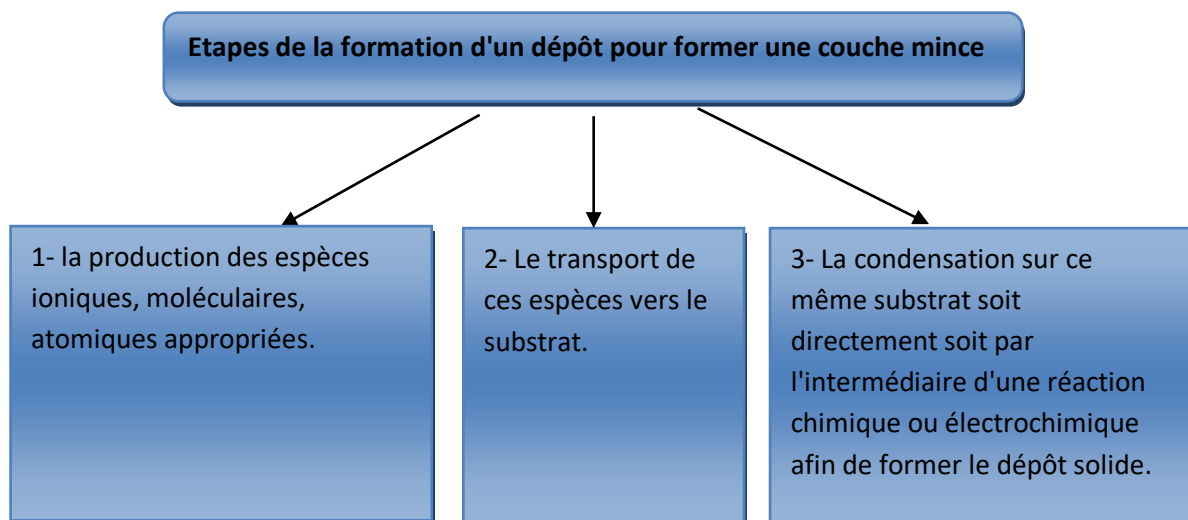
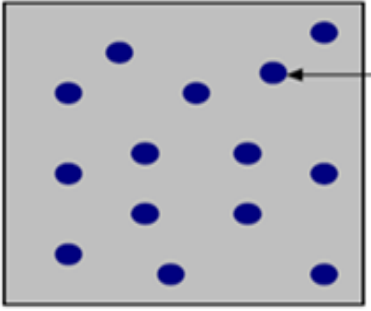
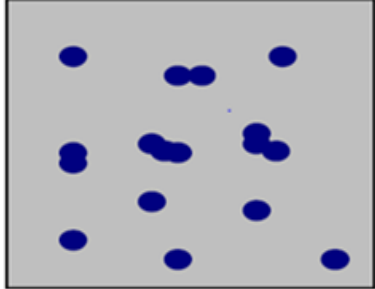



Figure (I.1): Etapes de la formation d'un dépôt pour former une couche mince.

Tableau (I.1): Évolution d'une couche mince lors du dépôt.

Étape	Processus	Structure
<p>a)La nucléation</p>	<p>Les atomes se condensent en surface du substrat en perdant de l'énergie comme des petites îles (figure (I.2)) [6].</p>	 <p>Figure (I.2) : Schéma de la nucléation des couches minces [8].</p>
<p>b)La Coalescence</p>	<p>Le nuclei (cluster) croit en collectant les atomes qui arrivent sur lui directement ou migrent sur la surface vers lui, ensuite, ces clusters croissent en taille et en nombre jusqu'à atteindre une densité maximale de germination. Les îlots formés continuent à croître pour former des agglomérats qui croissent entre eux pour donner ensuite une couche mince continue (figure (I.3)) [6].</p>	 <p>Figure (I.3) : Un schéma qui représente la coalescence [8].</p>
<p>c)La croissance</p>	<p>Une fois la coalescence des îlots terminée, l'apport de matière permet aux couches de se développer en épaisseur après un lent remplissage des canaux vides. La croissance peut être bidimensionnelle ou tridimensionnelle suivant les valeurs relatives des énergies d'interaction atome-atome du film et atome du film-atome du substrat (figure (I.4)) [5].</p>	 <p>Figure (I.4): la croissance des couches minces [8].</p>

I.1.3 Classification des modes de croissance

On classe la croissance de couche mince sur un substrat en trois catégories, schématiquement illustrées sur les figures (I.5). (I.6). (I.7);

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

Dans ce mode de croissance, de petits amas nucléés directement sur la surface du substrat et croissent en îlots (figure (I.5)). 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 [5].

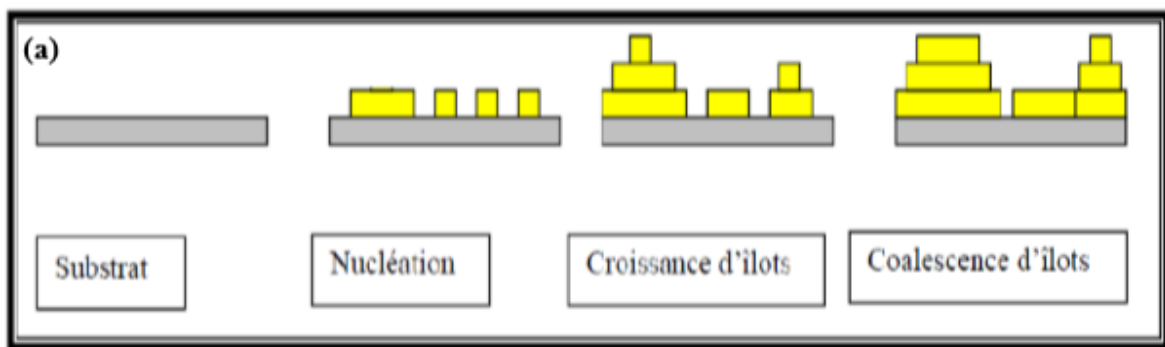


Figure (I.5): La croissance en îlots (mode Volmer-Weber) [9].

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

Dans ce mode de croissance les premiers atomes qui arrivent sur la surface du substrat se condensent et forment une monocouche recouvrant toute la surface (figure (I.6)). On a alors une croissance bidimensionnelle de noyaux pour former une couche, puis une croissance couche par couche [5].

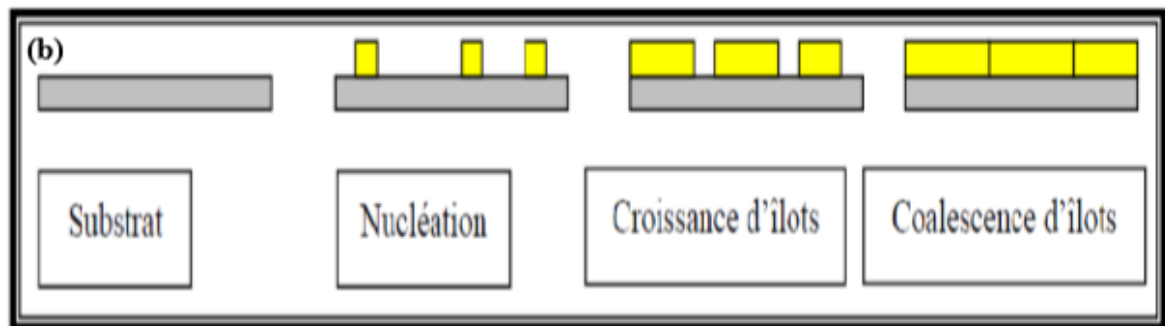


Figure (I.6): La croissance en couches (mode Franck-Van der Merwe) [9].

c. La croissance mixte (mode Stranski-Krastanov)

Ce mode de croissance est d'abord bidimensionnelle pour former la 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 figure (I.7) [5].

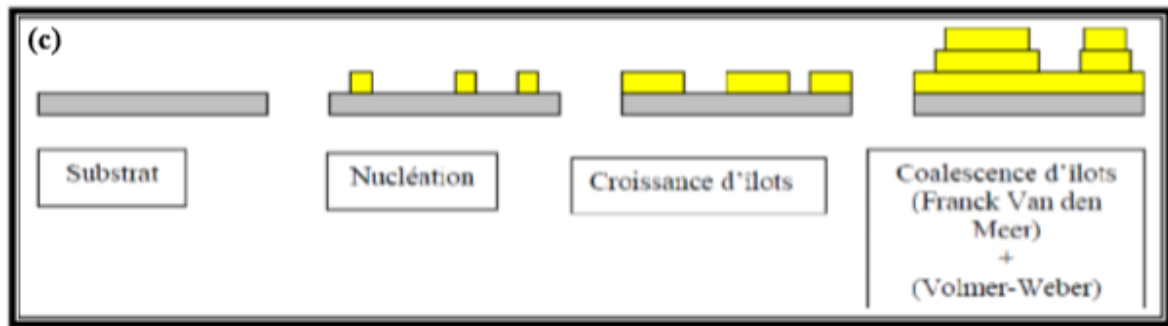


Figure (I.7): La croissance mixte (mode Stranski-Krastanov) [9].

I.1.4 Bref historique de l'application des couches minces

Les films minces sont utilisés depuis des centaines d'années, sont utilisés dans des domaines d'applications aussi variés que l'optique avec les couches réfléchissantes (miroirs), le domaine électrique avec les couches conductrices métalliques, la mécanique avec les films abrasifs et la chimie avec les couches protectrices [10]. Les films minces ont connu un essor industriel important au milieu du 20^{ème} siècle, majoritairement dans les applications optiques, puis électroniques [11].

Le développement temporel des couches minces est illustré comme indique ci-dessous (figure (I.8)) [7,11];

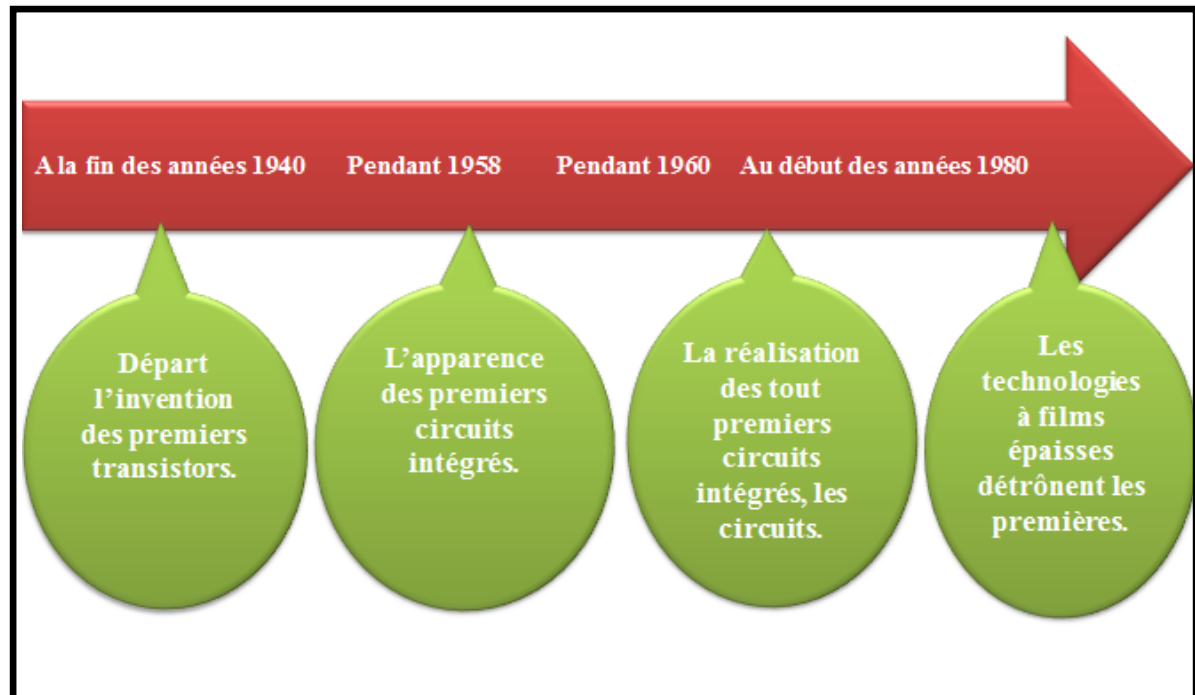


Figure (I.8) : Le développement temporel des couches minces.

Aujourd'hui, les couches minces sont utilisées dans une logique de miniaturisation des composants dans des nombreux domaines tels que l'électronique, l'optique, la photonique, le magnétisme dans ses applications pour les capteurs, les actionneurs micro ou l'enregistrement sur bande (stockage de grande densité) [11].

I.1.5 Les techniques de dépôt des couches minces

Le développement des procédés de dépôt des couches minces est un challenge continu [6].

Actuellement, l'élaboration de ces films est maîtrisée par plusieurs techniques. Ces techniques sont divisées en deux grandes méthodes (figure (I.9)) [6]: (i) les méthodes physiques et (ii) les méthodes chimiques.

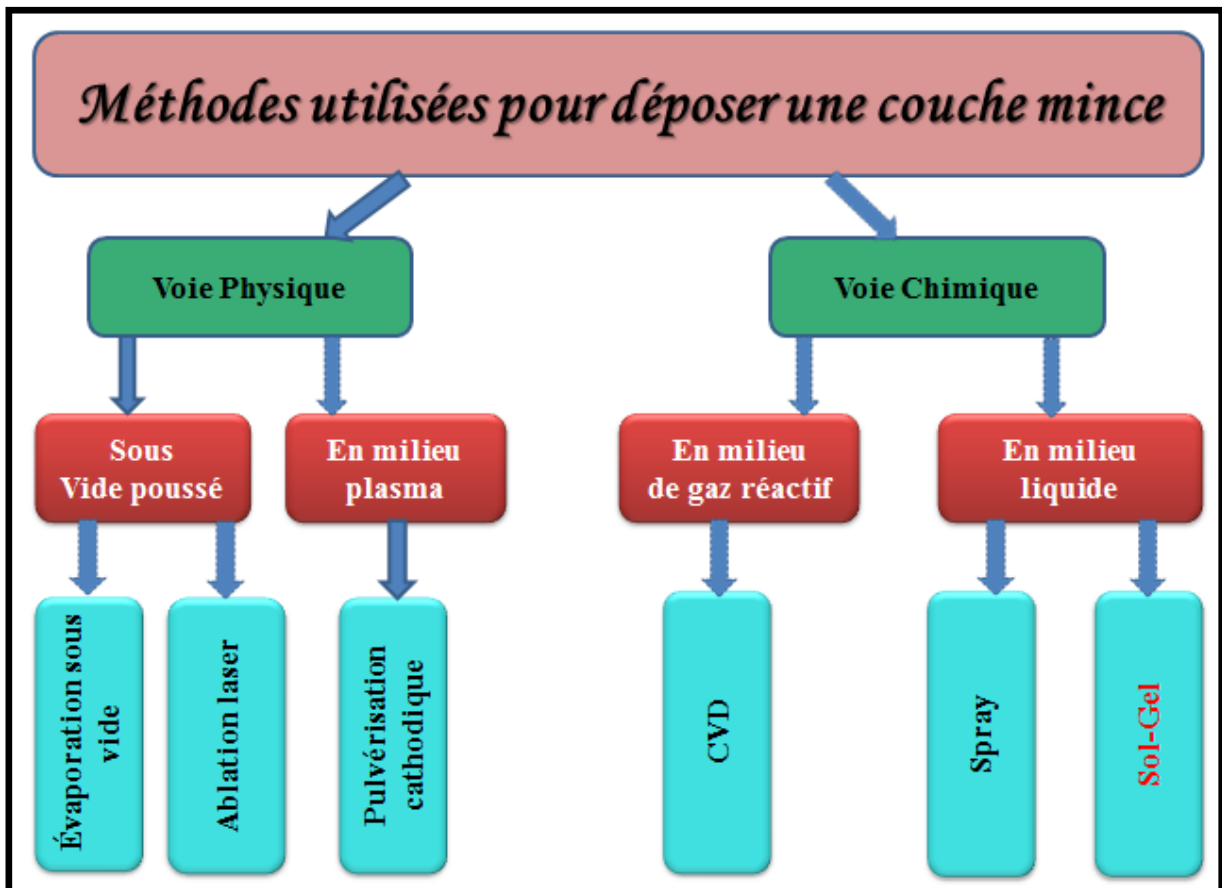


Figure (I.9): Diagramme simplifié des différentes techniques de dépôt de couches minces.

Dans le cadre de ce travail de mémoire, la méthode de dépôt choisie pour la croissance de nos films TiO_2 : Zn est le procédé sol-gel (*spin-coating*).

I.1.6. Sol-gel

La méthode **sol-gel** à l'abréviation de *solution-gélification* peut être utilisée dans différents domaines tels que l'encapsulation et l'élaboration de matériaux Hyper-poreux [12].

Le procédé sol-gel est l'une des voies chimiques de préparation des matériaux de type oxyde métallique tels que les céramiques et les verres. Il consiste tout d'abord en la mise au point d'une suspension stable (SOL) à partir de précurseurs chimiques en solution. Ces " sols " vont évoluer au cours de l'étape de gélification par suite d'interactions entre les espèces en

suspension et le solvant, pour donner naissance à un réseau solide tridimensionnel expansé au travers du milieu liquide. Le système est alors dans l'état "GEL". Ces gels dits " humides " sont ensuite transformés en matière sèche amorphe par évacuation des solvants (on obtient alors un aérogel) ou par simple évaporation sous pression atmosphérique (xérogel) [13].

a) Les précurseurs

Il y a deux natures de précurseurs utilisés pour constituer la solution :

1. Les **précurseurs inorganiques**: souvent des sels inorganiques tels que les nitrates, les Sulfates, les chlorures, ou encore les acétates (comme qu'on a déjà utilisé " l'acétate de zinc). Ils requièrent une élimination Supplémentaire des anions inorganiques après réaction sol-gel [12] ;
2. Les **précurseurs organométalliques**: ce sont les précurseurs les plus couramment utilisés pour la fabrication d'oxydes en général des alkoxydes métalliques (comme qu'on a déjà utilisé "isopropoxide de titanium" pour déposer le **TiO₂**) par voie Sol-Gel, ils peuvent être d'une très grande pureté et Présente une solubilité élevée dans une grande variété de solvants organiques [4].

Les précurseurs les plus souvent utilisés dans le procédé sol-gel sont les alkoxydes métalliques de formules générale $M(OR)_n$ où M désigne un métal de valence n et R une chaîne Alkyle de type (C_nH_{2n+1}) , Dans ce qui suit, on décrit dans leurs grandes lignes les mécanismes Impliqués dans les réactions **sol-gel** basées sur ces précurseurs [12].

b) Mécanismes réactionnels

Les alkoxydes métalliques sont premièrement dilués dans un solvant organique (généralement de l'alcool). Leur transformation **sol-gel** (solidification) intervient à travers un mécanisme de polymérisation inorganique basé sur deux réactions: **l'hydrolyse** et **la condensation** des alkoxydes [14].

- **L'hydrolyse**

Pour obtenir des oxydes à partir des alkoxydes, ils doivent se condenser à température ambiante, et pour cela l'hydrolyse des groupements –OR est une étape d'activation nécessaire pour générer des groupements hydroxyles –OH : il s'agit de l'étape d'initiation ou de l'hydrolyse partielle et peut s'écrire comme suit:



Cette étape s’accompagne d’une consommation d’eau et d’une libération d’alcool pour la formation de monomères réactifs. Au cours de cette étape on crée la fonctionnalité du précurseur vis-à-vis de la Polycondensation. [14].

La solution ainsi obtenue est appelée sol. La première réaction peut aussi être schématisée comme montré dans la **figure (I.10)** :

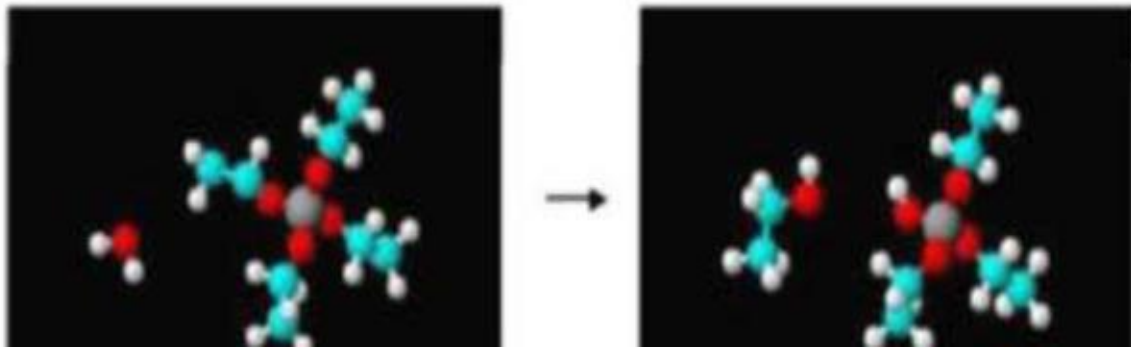


Figure (I.10): Illustration de la réaction de *l’hydrolyse* [3].

• **La condensation**

Les groupements –OH générés au cours de l’hydrolyse sont des bons nucléophiles et vont, au cours de l’étape de condensation, La réaction de *condensation* entraîner la création des ponts oxygènes entre deux noyaux métalliques (ponts oxo-métal M-O-M) peut avoir lieu entre les différents groupements. La *condensation* des groupes M-OH entre eux a pour conséquence l’expulsion d’eau H-OH, tandis que la condensation de groupes M-OH avec des groupes non-hydrolysés restants M-OR libère des groupements alcools R-OH. Les réactions (**figure(I.11)**) peuvent s’écrire de la façon suivante [3,14] :

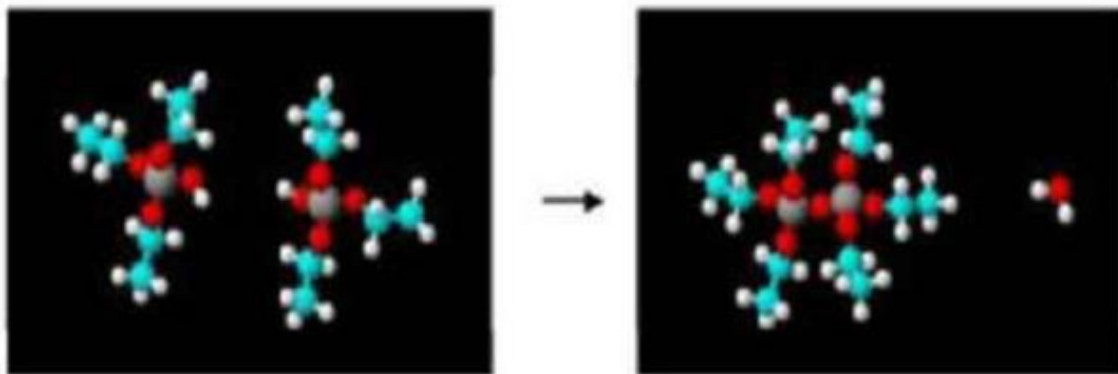
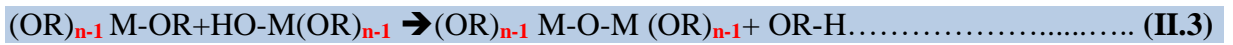


Figure (I.11): Illustrations de la réaction de *condensation* [3]

c) Paramètres influençant la cinétique des réactions:

Les différents paramètres qui influent sur la cinétique des réactions sont représentés dans le digramme ci-dessous (figure (I.12)).

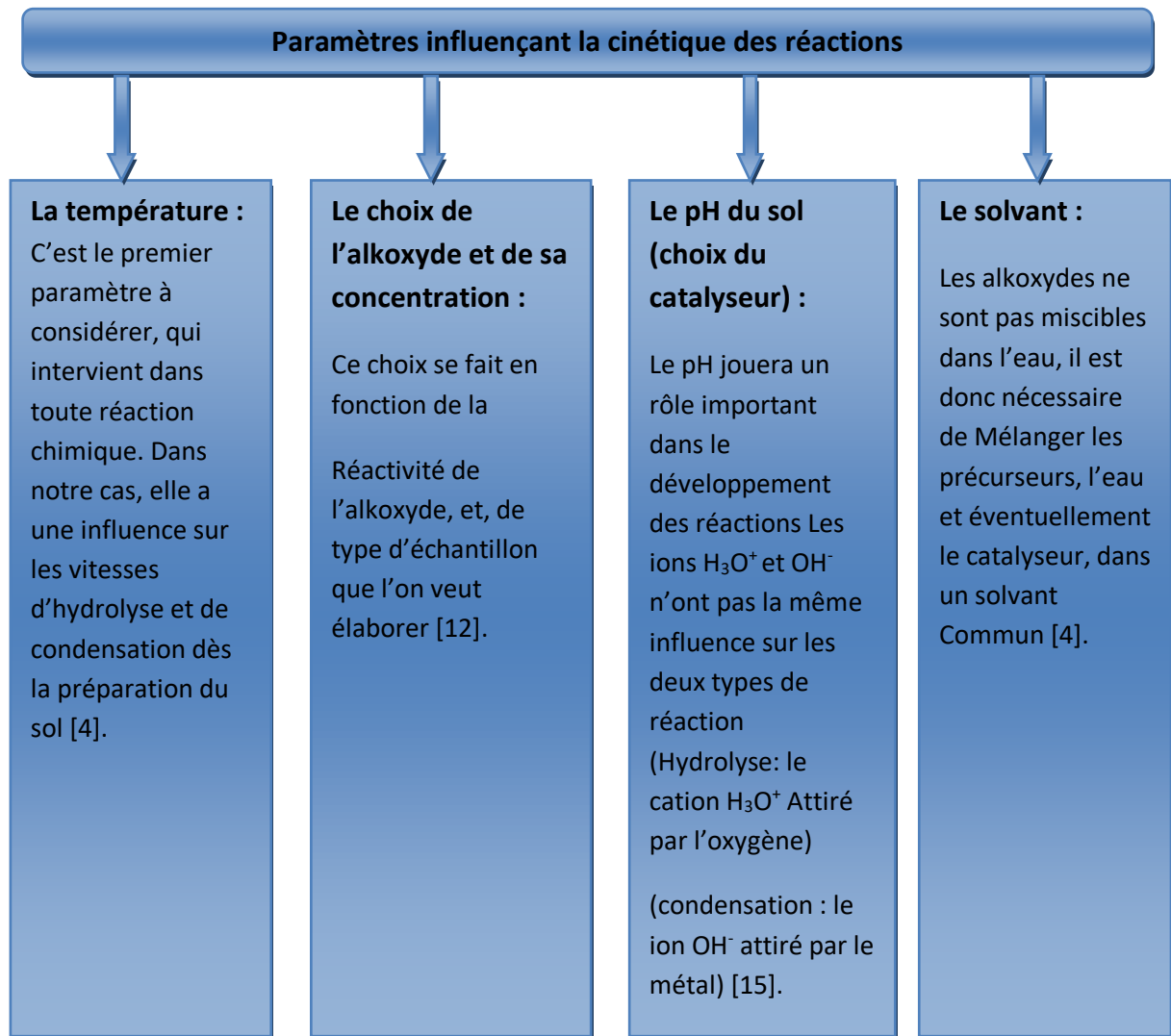


Figure (I.12) : Paramètres influençant la cinétique des réactions.

d) La transition sol-gel

Le schéma généralement adopté pour la gélification est celui de chaînes polymériques en croissance qui s'agglomèrent par condensation et forment des amas. Au cours de l'avancement des réactions d'hydrolyse et de condensation, des amas polymériques, dont la taille croît avec le temps, sont créés. Lorsque l'un de ces amas atteint une dimension infinie la viscosité devient également infinie : c'est le point de transition sol-gel [15].

La figure (I.13) de la page suivante traduit le comportement mécanique de la solution car elle présente l'évolution de la viscosité du sol et celle de son module de coulomb ' G ' (constante élastique) en fonction du temps. Une fois que le gel est complètement formé, la viscosité devient infinie et la constante ' G ' tend vers sa valeur minimale

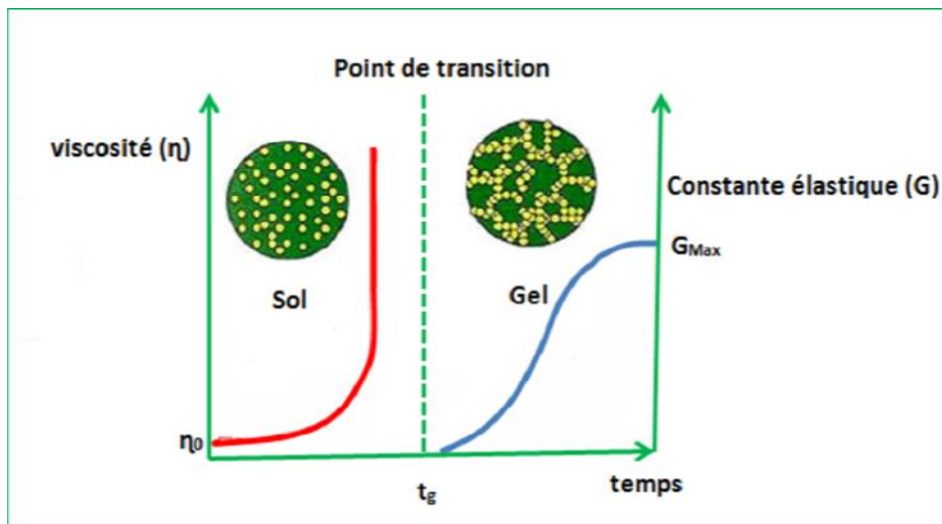


Figure (I.13): Évolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel correspond au temps au bout duquel la transition sol-gel est atteinte [16].

e) Différentes méthodes de dépôt de couches

Le procédé *sol-gel* est une méthode bien adaptée à la préparation de films minces. Les techniques les plus couramment utilisées Le dépôt peut être réalisé de deux manières différentes:

1. Le "*dip-coating*" ou "*trempe-retrait*" : procédé moins utilisé, il consiste à tremper le substrat dans la solution à déposer et à le retirer ensuite avec une vitesse constante [13] ;
2. Le "*spin-coating*" ou "*centrifugation*" : consiste à verser le sol ou le gel sur un substrat mis en rotation par une tournette. Le liquide en excès est éjecté sous l'action de la force centrifuge [13].

e) 1-Spin-coating ou centrifugation

Cette méthode consiste à déposer par centrifugation une solution déposée en excès sur un substrat. Elle a l'avantage d'être facilement mise en œuvre, pour des investissements modérés. Elle donne d'excellents résultats sur les substrats plans (voir [figure \(I.14\)](#) de la page suivante) [15] :

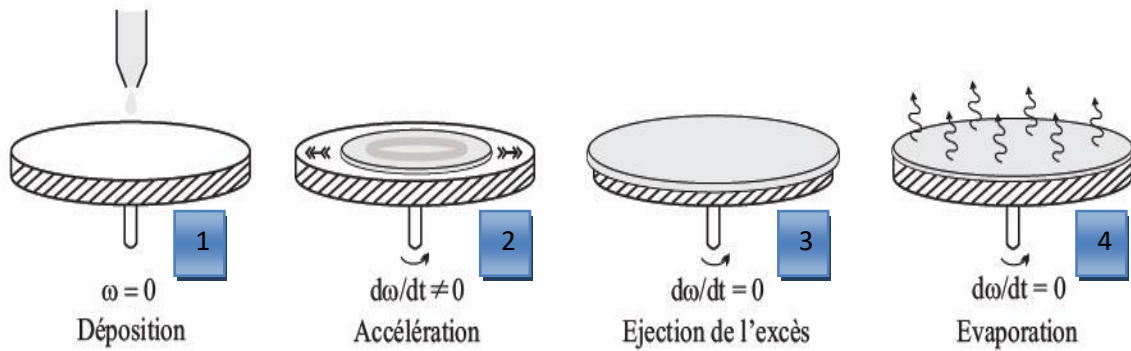


Figure (I.14) : Les 4 étapes de dépôt par la technique spin-coating ω est la vitesse de la rotation du substrat [1].

1. Le dépôt de la solution sur le substrat ;
2. L'accélération : c'est le début de la rotation, cette étape provoque l'écoulement du liquide vers l'extérieur du substrat ;
3. La rotation à vitesse constante permet l'éjection de l'excès de liquide sous forme de gouttelettes et la diminution de l'épaisseur du film de façon uniforme ;
4. L'évaporation des solvants les plus volatils qui accentue la diminution de l'épaisseur du film déposé. En contrôlant les paramètres de rotation.

Cette technique a l'avantage d'être facilement mise en œuvre. Elle permet également la réalisation des couches d'excellente qualité [1]. L'épaisseur de la couche mince obtenue par ce procédé peut être contrôlée. En effet, le modèle développé par *Meyerhofer*, permet le calcul de l'épaisseur du film déposé [15]. Celle-ci est donnée par la relation empirique suivante :

$$h = c \cdot \left(\frac{3\eta e}{2\rho\omega^2} \right)^{1/3} \dots\dots\dots(I.4)$$

C: Une constante ; e: La vitesse d'évaporation, dans la plupart des applications, e est proportionnel à la racine carrée de la vitesse de rotation ; η : La viscosité de la solution en $\text{Kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; ω : La vitesse de rotation du substrat en $\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$; ρ : La densité de la solution en $\text{Kg} \cdot \text{m}^3$.

Nous voyons donc, qu'il est possible de contrôler l'épaisseur de la couche mince déposée. En fait, il faut maîtriser les paramètres d'élaboration : la viscosité de la solution et la vitesse de rotation. Pour une solution dont la viscosité est fixée ; donc la concentration est fixée ; pour maîtriser l'épaisseur du film il suffit de jouer sur la vitesse de rotation [17].

e)2-Dip-coating ou méthode de trempage-retrait

Le principe de cette technique est d'immerger le substrat dans le sol st de l'enlever dans des condition très stables et étanches, pour obtenir une couche d'épaisseur uniforme .En

fait ,lors du retrait ,le liquide s’écoulera vers le substrat .A la fin du flux ,le substrat sera recouvert d’une couche uniforme. Ces 4 étapes de dépôt d'une couche mince sont schématisées sur la figure (I.15) [1].

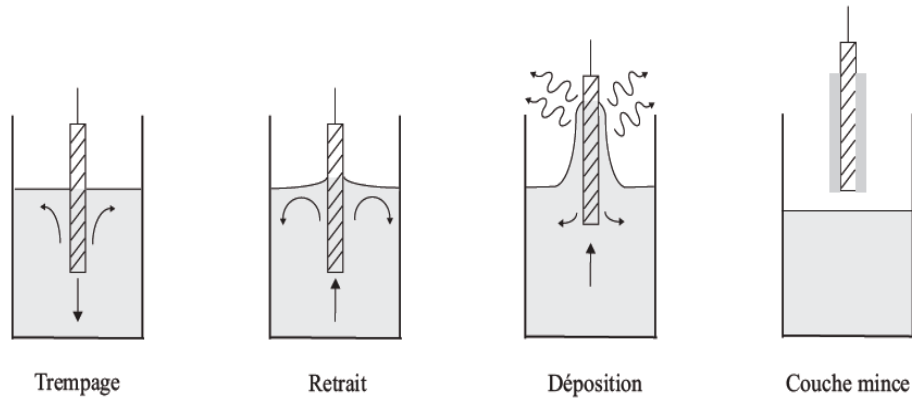


Figure (I.15) : Les différentes étapes de la technique dip-coating [1].

Les précurseurs et les espèces hydrolysées sont tout d’abord concentrés a la surface du support par drainage et évaporation des solvants, ce qui a pour conséquence de les rapprocher les uns des autres et d’augmenter les cinétiques de polymérisation. Il y a ainsi formation d’un réseau tridimensionnel de chaines polymériques remplis de solvant (figure (I.16)) [14].

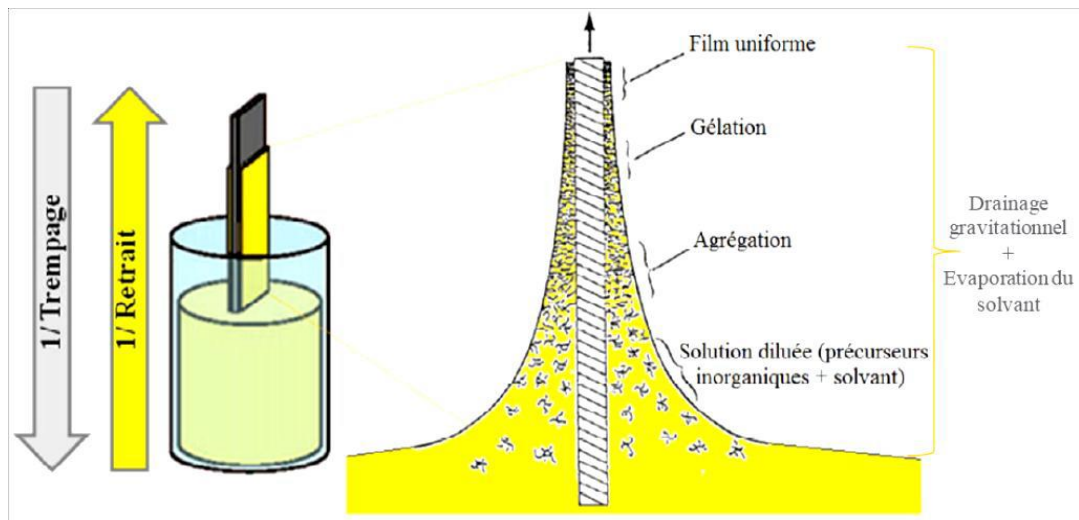


Figure (I.16) : La formation d'un film par la méthode « dip-coating » [14].

L'épaisseur 'e' peut donner par les deux relations suivantes

- ❶ Si la viscosité de la solution et la vitesse de tirage sont grandes :

$$e = C \times \sqrt{\frac{\eta V_t}{\rho g}} \dots \dots \dots (I.5)$$

2 Si la viscosité de la solution et la vitesse de tirage sont faibles

$$e = 0.94 \times \frac{(\eta V_t)^{\frac{2}{3}}}{\gamma^{\frac{1}{6}} \sqrt{\rho g}} \dots\dots\dots (I.6)$$

Avec C: une constante égale à 0.8 pour les liquides newtoniens ; η : la viscosité de la solution de dépôt ; V_t : est la vitesse de tirage ; ρ : La masse volumique de la solution; g : la constante de gravitation universelle ; γ :la tension de surface.

f) Séchage et traitement thermique (recuit)

Cette étape du dépôt et de la formation des gels est suivie par deux autres opérations : Le séchage et le recuit sur la figure (I.17) de page suivante. Ces deux opérations, nécessaires à l'obtention de couches minces de bonne qualité, agissent sur les propriétés structurales des films.

Le séchage s'effectue à la température 100 °C pendant 10 min et il a pour but d'éliminer la quasi-totalité du solvant, le séchage se fait à une température fixe pour un solvant donné le gel subit un traitement thermique de recuit destiné à le transformer en un film céramique dense, les recuits sont réalisés sur une large gamme de température et de durée de maintien variables ont été traités à des températures 400°C, 450°C et 500°C pendant plusieurs temps de recuit variant entre 30 et 120 min [4,18].

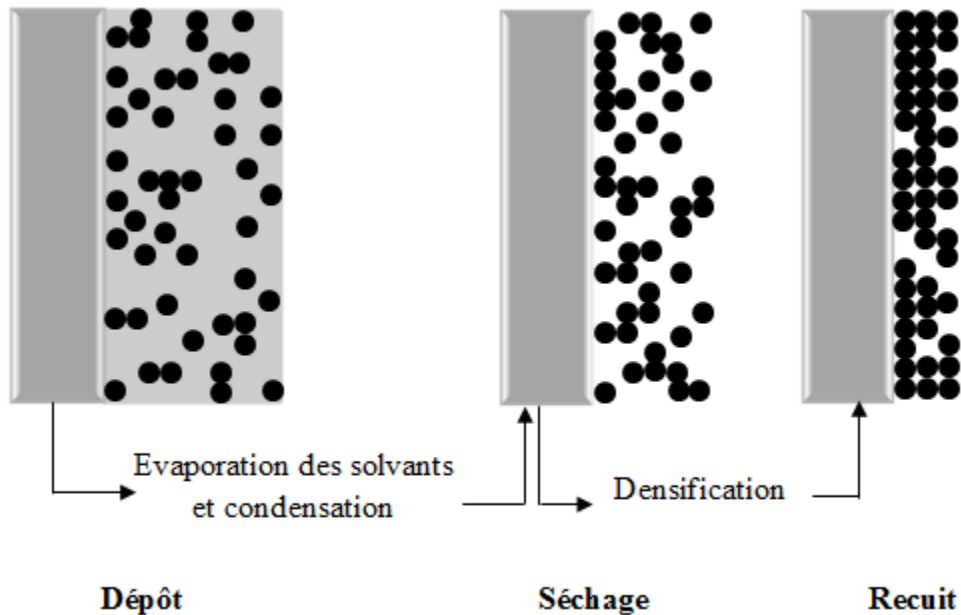


Figure (I.17) : influence du séchage et traitement thermique sur la porosité des couches minces [4].

g) Avantages et Inconvénients du procédé Sol-Gel

Les différents avantages et inconvénients de la méthode Sol-Gel sont résumés dans le **tableau (I.2)**.

Tableau (I.2) : Les différents avantages et inconvénients de la méthode Sol-Gel.

Avantages [4,17]	Inconvénients [4,16]
Simplicité des équipements et facilité de mise en œuvre du matériau.	Maîtrise délicate du procédé et temps de processus longs.
La synthèse se fait à basse température par rapport aux techniques utilisées actuellement pour la réalisation de verres. ceci implique notamment un coût des matériels relativement faible.	Le procédé peut être relativement long si l'on prend en compte le vieillissement du sol et certains modes de séchage thermiques.
Dépôt de couches minces sur les deux faces du substrat en une seule opération.	Coût des précurseurs alkoxydes élevé.
Conduire à des matériaux très purs, homogènes et stœchiométriques.	La durée de vie de certaines solutions élaborées par voie sol-gel est parfois très courte.

I.2. Le dioxyde de Titane

Généralité sur le dioxyde de titane

Le dioxyde de titane a été découvert en 1791 par un prêtre britannique nommé **William Gregor** dans du sable noir désigné ultérieurement par l'appellation 'minéral ilménite'. après élimination du fer par l'acide chlorhydrique, l'oxyde qui subsiste n'est soluble que dans de l'acide sulfurique concentré (**figure (I. 18)**) [17].

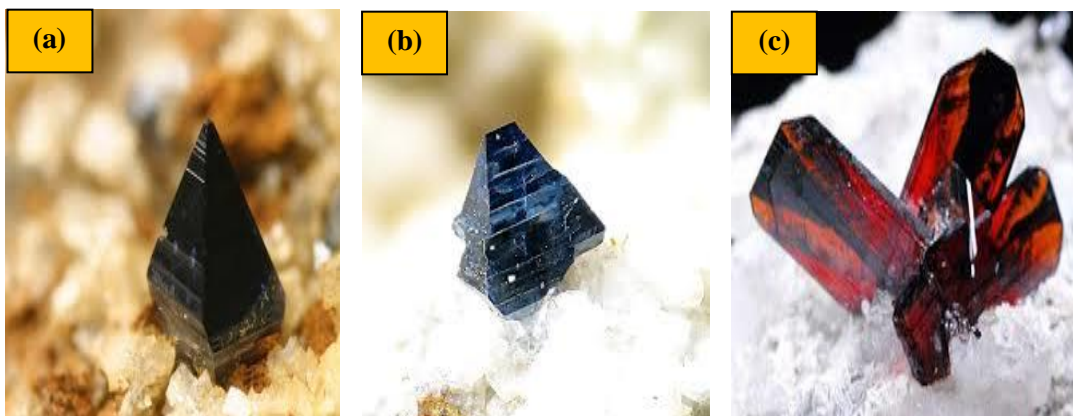


Figure (I.18): Espèces minérales formée dioxyde de titane: (a) anatase; (b) rutile; (c) brookite (Source: [Wikipédia](#))

I.3. Les structures cristallographiques de TiO_2

Le dioxyde de titane existe sous plusieurs formes cristallines dont les trois principales sont: le rutile, l'anatase et la brookite.

a) La Structure rutile

Le rutile est une forme d'une phase et de symétrie tétragonale (figure (I.19)) [17], où chaque atome de titane est au centre d'un octaèdre légèrement distordu d'atomes d'oxygène avec quatre liaisons équatoriales Ti-O courtes (1,945 Å) et deux liaisons apicales plus longues (1,979 Å) [3]. Ses paramètres cristallins sont $a = 4,5937$ Å et $c = 2,9581$ Å [1].

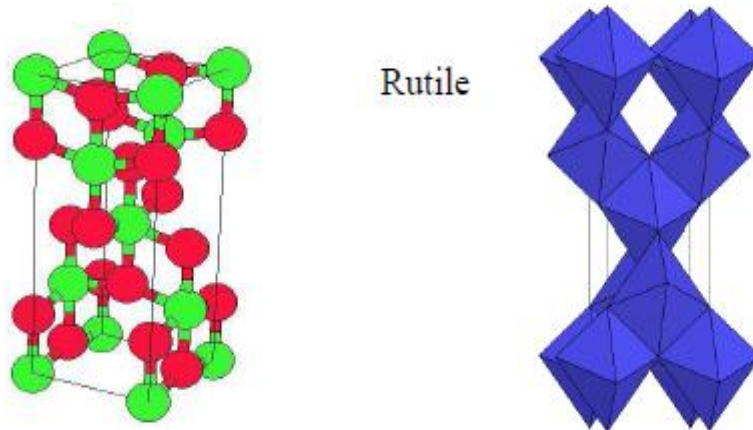


Figure (I.19): Structure de la phase rutile de TiO_2 . (Ti en vert, O en rouge) [19].

La phase rutile est la structure la plus stable de TiO_2 à haute température et hautes pressions, lorsqu'il est stœchiométrique, le TiO_2 rutile est isolant avec une bande interdite d'environ 3 eV, elle a une masse volumique ($\rho_m = 4.25$ g/cm³) [1].

b) La Structure Anatase

L'anatase est une forme d'une phase et de symétrie tétragonale (figure I.20), ses paramètres de maille sont: $a = b = 3.748$ Å; $c = 9,514$ Å [1]. Les distances dans le cristal sont très légèrement raccourcies par rapport à la phase rutile: quatre liaisons quasi-équatoriales courtes (1,933 Å) en plus deux liaisons apicales longues (1,978 Å) pour chaque atome de titane, les atomes d'oxygène sont trivalents (deux liaisons courtes et une liaison longue, à haute température), il s'opère une transformation de phase dont les mécanismes sont encore mal connus mais il semble qu'elle soit de type displacive, elle a une masse volumique ($\rho_m = 3.89$ g/cm³), l'anatase est également un isolant avec une bande interdite d'environ (3,2 eV), cette structure est généralement formée à des températures plus basses que celles de la formation du rutile et encore du brookite, en tant que matériau massif [1].

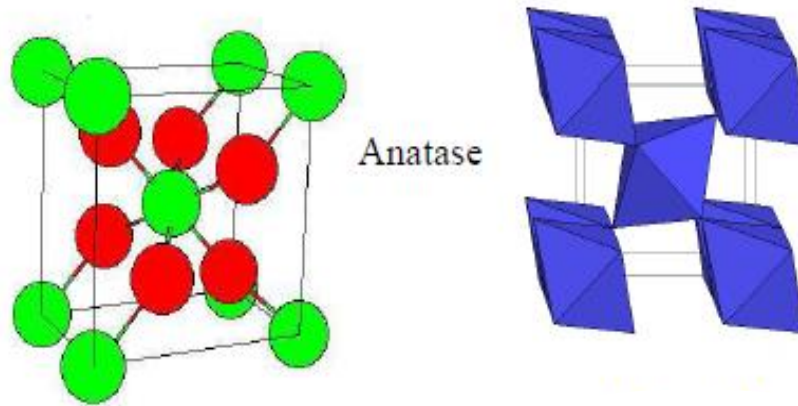


Figure (I.20): Structure de la phase anatase de TiO_2 . (Ti en vert, O en rouge) [19].

c) La Structure Brookite

La troisième forme cristalline métastable du TiO_2 est la brookite de structure orthorhombique (figure (I.21)) avec une structure assez complexe, ses paramètres de maille sont: $a = 5,46 \text{ \AA}$; $b = 9,18 \text{ \AA}$; $c = 9,514 \text{ \AA}$. La synthèse de la brookite pure est très difficile à réaliser. La plupart des études portant sur la synthèse du TiO_2 brookite montrent la présence simultanée des phases de brookite et du rutile et brookite et du de l'anatase. À hautes températures, à partir de $750 \text{ }^\circ\text{C}$, la brookite se transforme en rutile. Elle a une masse volumique ($\rho_m = 4.12 \text{ g/cm}^3$) [1].

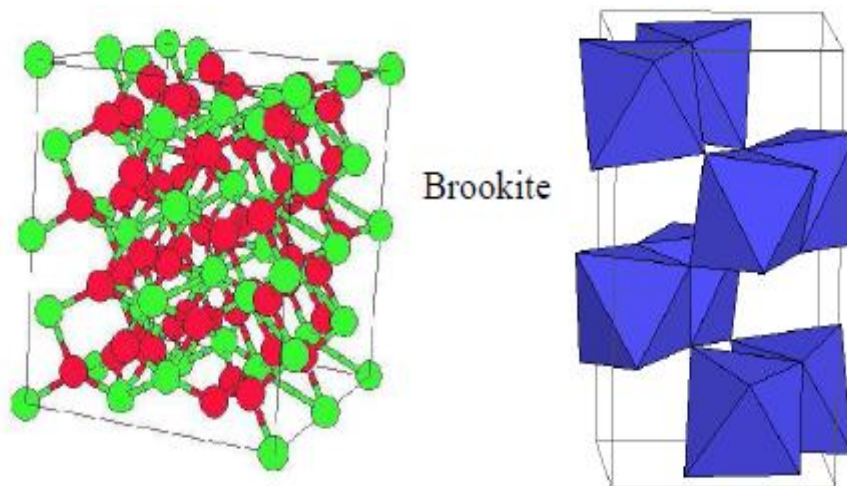


Figure (I.21): Structure de la phase brookite de TiO_2 . (Ti en vert, O en rouge) [19].

I.4. Stabilité des phases cristallines

La forme la plus stable à haute température est le rutile [1], la stabilité respective des deux phases rutile et anatase peut s'inverser quand les cristaux sont de taille nanométrique (figure (I.22)) [20].

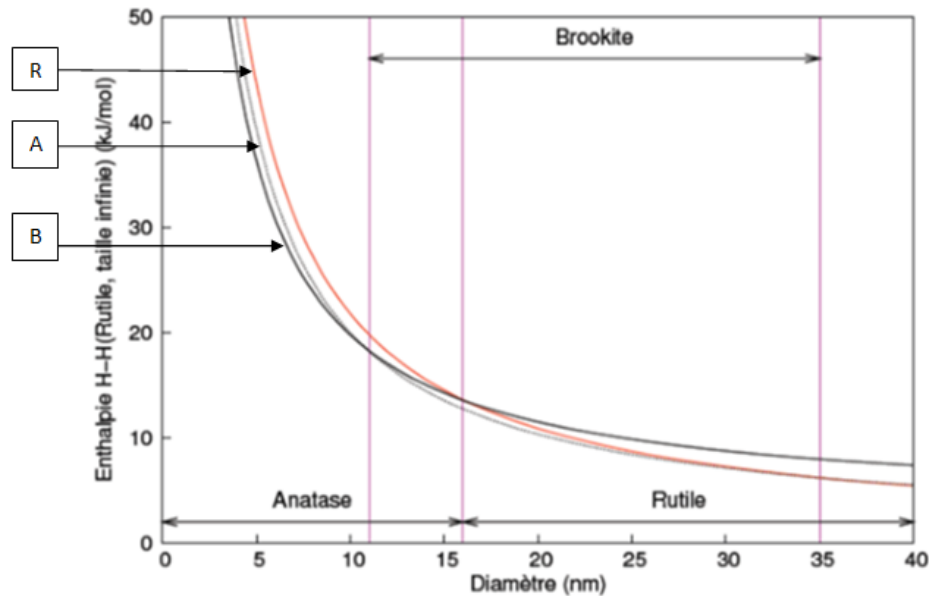


Figure (I.22): Evolution de l'enthalpie : Anatase (A), Rutile (R) et de la Brookite (B) en fonction de la taille des nanocristaux [20].

Zhu et al [20], ont identifié les domaines de stabilité des trois variétés anatase, rutile et brookite élaborées par *sol-gel*, en fonction de la taille des cristallites 'D': (i) l'anatase est stable pour $D < 4.9$ nm, (ii) pour $D = 4.9$ à 30 nm la phase la plus stable est la brookite, (iii) et pour $D > 30$ nm le rutile est la stable thermodynamiquement

I.5. Le rôle du brookite

Les travaux effectués par *Saranto polos* [19] qui a utilisé la technique de dépôt *LPMOCVD* ont montré que:

Lors des dépôts d'anatase, des germes de brookite peuvent se former aux joints des grains orientés ; la Brookite se transforme en rutile plus rapidement que l'anatase, Du rutile apparaît aux environs de 550°C et se forme en quantité de plus en plus grande quand la température augmente. Dès la formation du rutile sa taille de grain est de l'ordre de 30 nm, supérieure à celle de l'anatase ou de la brookite. Au-delà de 625°C, l'anatase et la brookite sont totalement transformés en rutile. La formation de Brookite et la taille de ses grains jouent un rôle essentiel dans la transition anatase rutile les auteurs ont mis en évidence pour la brookite une taille de grain critique D_c déterminée par Analyse thermodynamique en

supposant que l'énergie libre de l'anatase est égale à celle de la brookite. Cette taille critique est donnée par l'équation [19]:

$$D_C = \frac{192.55D_a}{5.67D_a - 165.01} \dots\dots\dots(I.7)$$

D_a : désigne la taille des grains d'anatase.

1. Quand la taille de grain de la brookite est égale à D_c , l'anatase et la brookite se transforment directement en rutile.
2. Si la taille de grain de la brookite est supérieure à D_c , l'anatase se transforme en brookite qui en suite se transforme en rutile, ou bien l'anatase se transforme directement en rutile.
3. Si la taille de grain de la brookite est inférieure à D_c , la brookite se transforme en anatase qui ensuite se transforme en rutile, ou bien la brookite se transforme directement En rutile.

I.6. Propriétés du dioxyde de titane

I.6.1. Propriétés optiques

La principale utilisation du dioxyde de titane est due à ses bonnes propriétés optiques, les dernier sont d'une part à son indice de réfraction, et d'autre part de sa transparence dans le visible [20], les déférentes les plus importantes entre les structures du TiO_2 ont des indices de réfraction élevés, qui ont pour valeurs : rutile (2,605-2,903), anatase (2,561-2,488) et brookite (2,583-2,700) [21]. Les gaps du rutile, l'anatase et de la brookite sont indirects et ont pour valeur 3,02 eV, 3,23 eV et 3,10 eV respectivement [21], le TiO_2 est un matériau privilégié dans le domaine des cristaux photoniques pour sa large bande interdite et son indice de réfraction élevé, C'est un excellent photo-catalyseur pour la conversion de l'énergie solaire dans le domaine de l'UV [21]. Le TiO_2 en couches minces est présent dans la plupart des traitements optiques, que ce soit des antireflets pour les verres ophtalmiques ou des filtres interférentiels pour les applications en télécommunication optique. La diminution de la porosité avec la température de recuit, à été confirmée par les travaux de *Negishi* et *Takeuchi* [28].

WU et al. Ont montré que la taille des pores de TiO_2 diminue avec l'augmentation de la température de recuit. Ils attribuent ce phénomène à la transition de phase de l'anatase vers le rutile. Comme la surface du TiO_2 présente des propriétés de photocatalyse en présence

d'ultraviolets. Cette dernière est très intéressante pour des applications industrielles: piles solaires, miroirs antibuée, autonettoyants, purification de l'eau [28].

I.6.2. Propriétés pigmentaires

La principale utilisation du dioxyde de titane est due à ses bonnes propriétés pigmentaires les poudres du dioxyde de titane réfléchissent plus de 96% de la lumière visible ce qui donne à l'œil humain l'impression de la couleur blanche (figure (I.23)) [15].

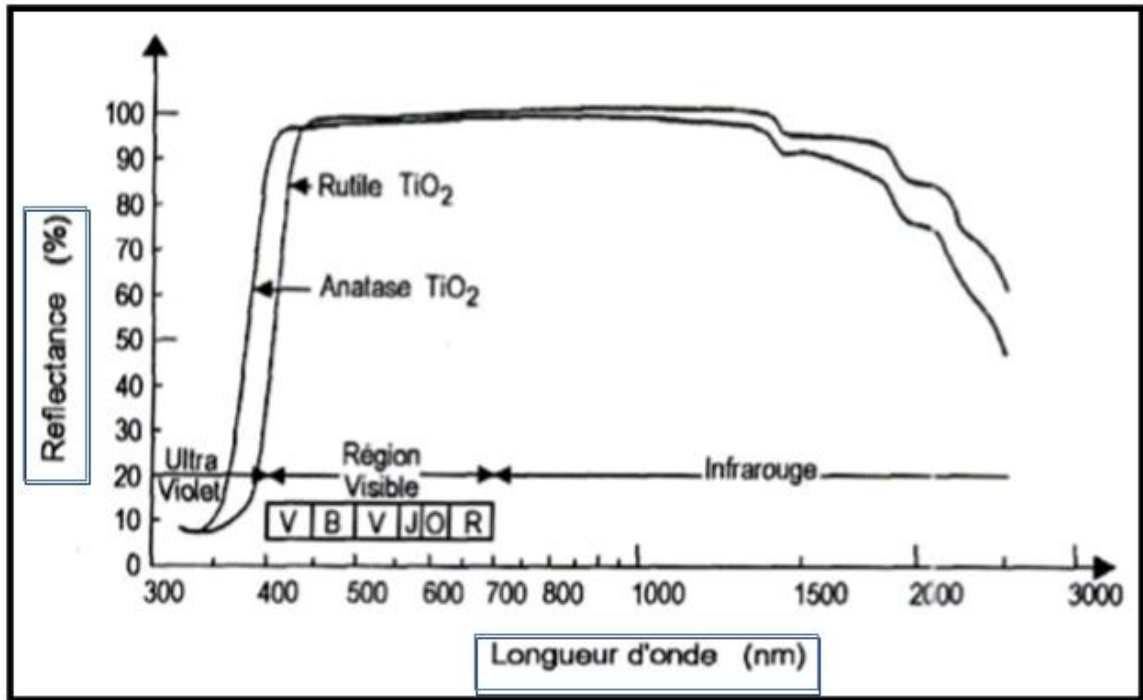


Figure (I.23): Réflectance du dioxyde de titane [1].

Les différentes variétés de dioxyde de titane ont un indice de réfraction "n" élevé dans le visible. Il résulte, par relation de causalité donnée par la relation de *Kramer-Konig*, d'une forte absorption dans l'UV. La relation empirique de *Gladstone-Dale* relie "n" à la densité massique q du TiO2 selon l'équation :

$$n = 1 + 0,4q \dots \dots \dots (I.8)$$

La variété rutile possède ainsi un indice de réfraction "n" proche de 2,66 plus élevé que celui de la variété anatase (n ~ 2,54). 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. de par son indice de diffusion élevé dans le visible, le dioxyde de titane est le pigment blanc le plus utilisé. avec une production annuelle de 4,5 à 5 millions de tonnes, le marché se divise en trois secteurs d'activité : pigments de peinture (59%), charges de papiers (13%), résines et fibres de

plastique (20%), grâce à son absorption importante dans l'UV, en plus, le dioxyde de titane est aussi abondamment utilisé dans les crèmes solaires comme absorbeur UV [15].

I.6.3. Propriétés photo-induites

Le dioxyde de titane a été intensivement étudié en tant que 'semi-conducteur de type-n depuis que *Fujishima* et *Honda* ont établi en 1972 qu'une électrode de TiO₂ sous exposition UV pouvait décomposer l'eau en hydrogène et oxygène. alors que les propriétés photo-induites du TiO₂, préférentiellement sous la forme, ont été ainsi étudiées pour de multiples applications. Les photoélectrons peuvent soit être utilisés directement pour créer de l'électricité dans des cellules photovoltaïques solaires, ou déclencher une réaction chimique photocatalytique via des mécanismes d'oxydoréduction multi étapes. Le TiO₂ exposé à la lumière UV est aussi site en tant que micro biocide, efficace pour la photo-élimination de bactéries et de tumeurs [14].

I.7. Les applications du dioxyde de titane

Comme tous les oxydes de métaux de transitions, le dioxyde de titane présente de nombreuses applications, tant dans le domaine de la catalyse qu'en électronique ou en optique. Étant facilement réductible, le dioxyde de titane occupe une place privilégiée parmi ces oxydes [15].

I.7.1. La Photocatalyse

La photocatalyse est un phénomène naturel dans lequel une substance, repose sur un processus électronique qui se produit à la surface du catalyseur (TiO₂), il est schématisé d'une façon succincte dans la **figure (1.24)**. L'irradiation avec une énergie égale ou supérieure à la bande interdite (band-gap) $E \geq E_g$ du semi-conducteur (TiO₂) a pour effet le passage d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction et cet état excité se traduit par la création de deux espèces très réactives, Un électron sur la bande de conduction et un trou sur la bande de valence [1]. Cette étape initiale est représentée par cette réaction : cette réaction :

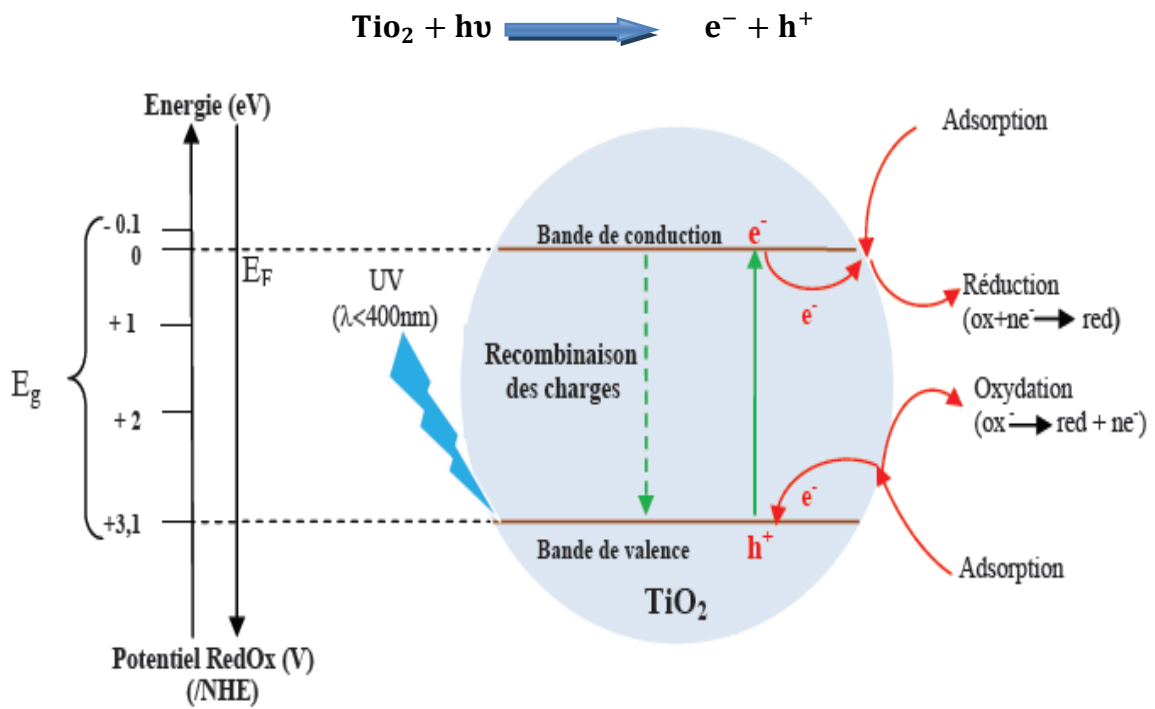


Figure (I.24) : Schéma synoptique du processus de photocatalyse sur une particule de TiO_2 [1].

Le TiO_2 est le semi-conducteur le plus utilisé en photocatalyse hétérogène en raison de sa stabilité, son faible coût et sa grande efficacité à minéraliser les polluants organiques. Plusieurs auteurs ont trouvé une efficacité photocatalytique plus importante en présence du TiO_2 [3].

I.7.2.Électroniques

Pour les trois formes cristallines de TiO_2 précédemment citées, la bande de valence est formée par le recouvrement des orbitales e_g du titane et $2p$ de l'oxygène (figure I.25)). 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. La construction des orbitales moléculaires se fait 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.

En outre TiO_2 est un solide à caractère ionique prédominant constitué d'ions Ti^{+4} et O^{-2} (voir les équations I.9 et 10) [3].



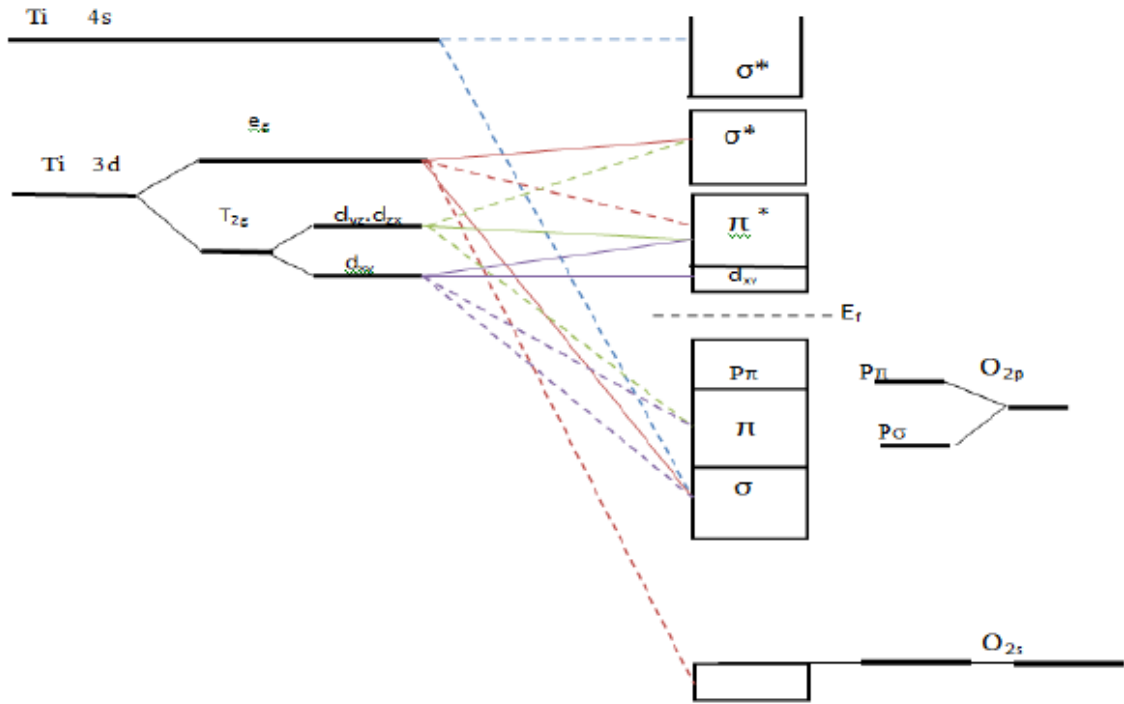


Figure I.25: Représentation schématique de la structure électronique de TiO₂ [3].

I.7.3. photovoltaïque

La conversion photovoltaïque se positionne comme une alternative prometteuse aux énergies, par conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique, par l'exploitation de l'effet photovoltaïque qui apparaît à la jonction d'un semi-conducteur. Ce dernier remplit deux fonctions: l'absorption de l'énergie solaire et la séparation des charges électriques par la création d'une paire électron-trou. Pour cela, le semi-conducteur doit être de grande pureté et exempt de défaut de réseau, faute de quoi la recombinaison de la paire est immédiate avant même la séparation de l'électron du trou. Le coût de la synthèse de ce type de matériau est donc assez élevé [22].

I.8. Le dopage du dioxyde de titane

Le dioxyde de titane possède de très bonnes propriétés semi-conductrices, ce qui a engendré un engouement important de la part des scientifiques pour des applications en photocatalyse [14], le dopage des matériaux est affecté sur les propriétés structurales des couches minces de TiO₂, ces propriétés dépendent de plusieurs paramètres [15] : (1) Type de dopant , (2) La concentration du dopant , (3) la distribution du dopant dans le réseau de TiO₂ et (4) la technique et des conditions de préparation.

Plusieurs études ont été consacrées au dopage, ont été montrés que le dopage donne lieu à une augmentation de sa photoactivité et améliore ses propriétés électriques et magnétiques [15]. Le dopage des couches minces de TiO_2 est accompagné par des changements de structure et de morphologie importants, comme par exemple la transformation de la structure anatase à la structure rutile, la transformation de la structure brookite à la structure rutile et l'apparition de nouvelles phases [15]. À cet effet, deux approches principales ont été utilisées, lesquelles sont résumées dans les deux paragraphes suivants.

I.8.1. Dopage cationique avec métaux de transition

Le dopage avec les métaux de transition est l'une des plus importantes approches; Plusieurs études ont été consacrées sur les métaux suivants : Fer (III), Zirconium, Cérium, Manganèse, Chrome et Cobalt, Tungstène, Argent. Il y a plusieurs auteurs rapportent que ce type de dopage cationique diminue le seuil énergétique du TiO_2 en réduisant la largeur de sa bande interdite, mais la majorité des travaux adhèrent avec le fait que ce dopage, augmente la recombinaison des charges (électrons et trous) [15].

I.8.2. Dopage anionique avec les non métaux

C'est au début des années 1990 que le premier rapport sur le dopage anionique a été réalisé par *Sato et al.* En utilisant de l'azote. Il a fallu attendre les travaux *d'Asahi et al.* En 2001, qui a rapporté l'activité photocatalytique dans le visible suite au dopage à l'azote. Ces recherches ont abouti à la production d'une deuxième génération de TiO_2 , qui soit à la fois active dans l'UV, et encore plus dans la région du visible. Les travaux des scientifiques sont montrés par le nombre de publications croissant sur ce type de dopage. Le travail des scientifiques sur ce défi est évident dans le nombre croissant de publications sur ce type de stimulant [15].

Chapitre II

Procédures Expérimentales



II.1. Nettoyage des substrats

Quelle que soit la procédure employée pour sa fabrication, une couche mince est toujours solidaire d'un support (substrat), les substrats utilisés dans notre travail sont des lames de verre microscope (figure (II.1a)) découpés à l'aide d'un stylo spéciale aux surfaces environ $\sim 2.5 \text{ cm}^2$ et d'épaisseur 1 mm (figure (II.1b)), leur indice de réfraction est de 1,513 pour une longueur d'onde de 632.8 nm.

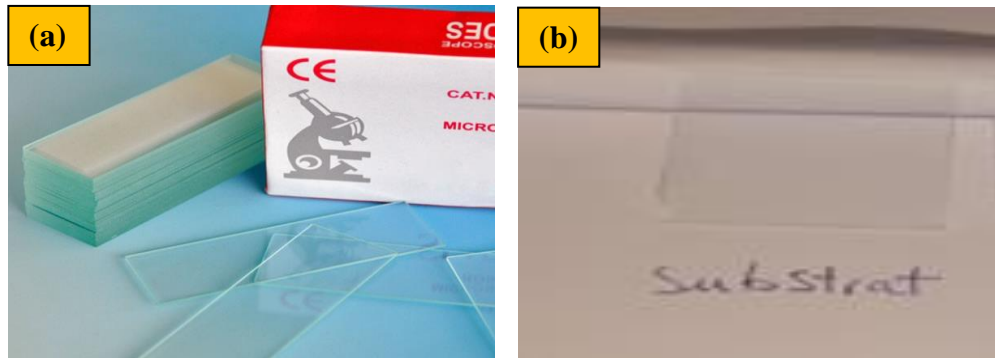


Figure (II.1) : Lame de verre utilisé.

Ces lames ont été nettoyées, car cette étape détermine les qualités d'adhérence et d'homogénéité des couches déposées, ainsi que l'uniformité de leurs épaisseurs. Les substrats doivent être dépourvus de graisses, de poussières et de rayures. Le mode opératoire du nettoyage des substrats est le suivant:

- Lavage avec un détergent ordinaire (2%) et de l'eau pendant 15 minutes ;
- Lavage à l'eau distillée pendant 15 minutes ;
- Rinçage à l'acétone pendant 15 min, pour éliminer les traces de graisses et d'impuretés collées à la surface du substrat ;
- Rinçage à l'eau distillée avant de sécher soigneusement ;
- Séchage à l'aide d'un papier optique.

II. 2. Technique de dépôt par voie "Sol-Gel"

Le dépôt des couches minces de TiO_2 par la voie *Sol-Gel* est réalisé grâce à un dispositif de centrifugation (*spin-coating*) conçu et réalisé au niveau du Laboratoire de Physique Appliquée et Théorique à l'Université Larbi Tébessi – Tébessa. Une photographie du dispositif de centrifugation est donnée par la figure (II.2).



Figure (II.2) : Dispositif expérimental de *spin-coating* fabriqué au Laboratoire de Physique Appliquée et Théorique de l'Université Larbi Tébessa – Tébessa.

II. 3. Préparation de la solution TiO_2

L'ensemble des réactifs utilisés lors de la synthèse des films TiO_2 sont mentionnés dans le tableau (II.1) suivant:

Tableau (II.1): Différents réactifs utilisés pour l'élaboration des couches minces TiO_2 par sol-gel.

Produit	Formule	Marque	Pureté (%)
Isopropoxyde de titane IV	$\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$	Aldrich	+97%
Isopropanol	$\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$	Prolabo	99.99%
Acide acétique	CH_3COOH	Prolabo	99.99%
Méthanol	CH_3OH	Prolabo	99.99%
Acétate de zinc dihydraté	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Biochem	99.99%

La solution apte à subir une transformation *Sol-Gel* à TiO_2 a été préparée selon le protocole décrit-en selon **la figure (II.3)**, à température ambiante et agitée à l'aide d'un agitateur magnétique.

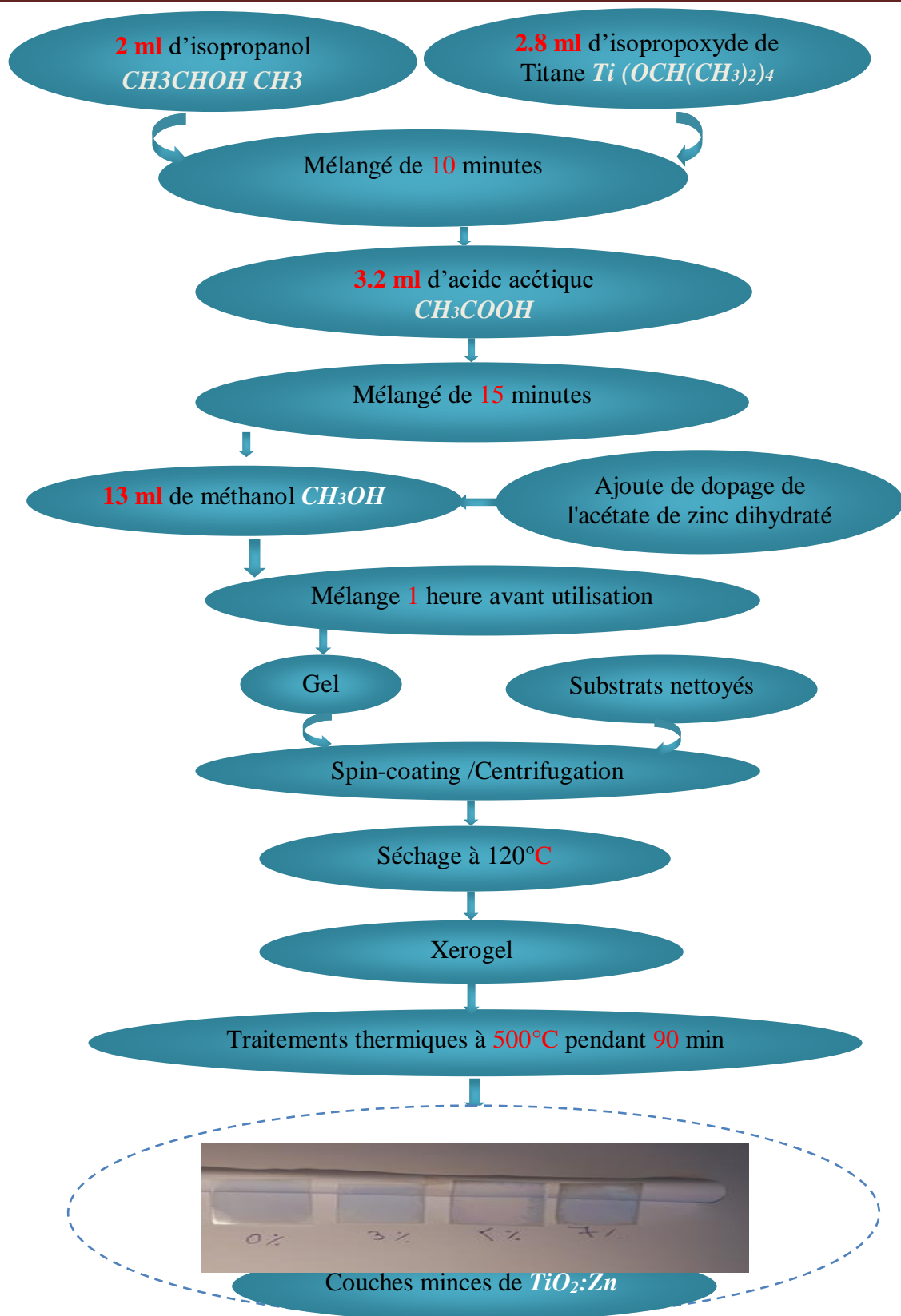


Figure (II.3) : Diagramme d'élaboration des couches minces de TiO_2 dopé et non dopé.

Le dopage (en pourcentage massique) avec l'élément du Zn (0, 3, 5, 7 %wt.) est réalisé au moyen d'un précurseur adéquat (du $C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$) à 99.99 % de pureté qui est ajouté directement avec méthanol. La solution préparée par la voie sol-gel (figure II.4) a été déposée sur les substrats en verre mis en rotation à l'aide du *spin-coating* à la vitesse angulaire de 2000 tr.mn^{-1} pendant 30 sec. Le liquide s'écoule alors uniformément, laissant apparaître le film uniforme et poreux.

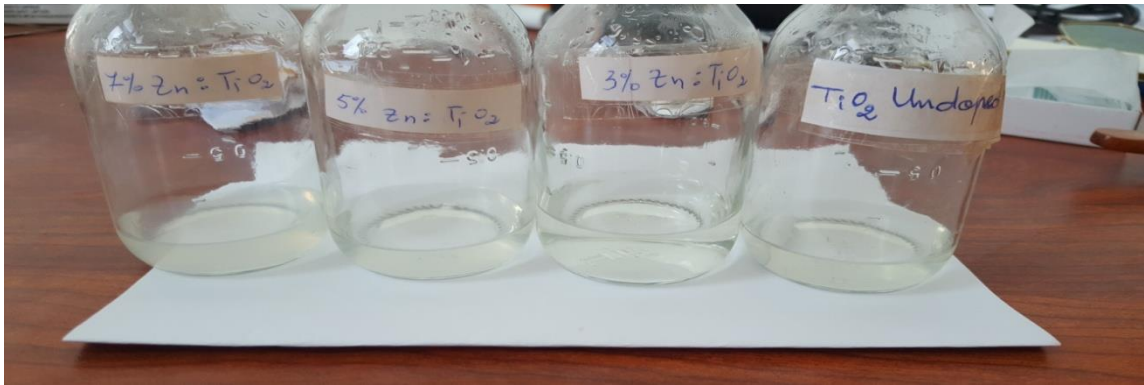


Figure II.4) : Solution préparée par la voie *sol-gel* pour obtenir des couches minces de TiO_2 dopé 0, 3, 5 et 7 % wt. Zn.

Une procédure multicouche (Nombreuses rotations) est adoptée afin d'obtenir un dépôt final (5 couches). Après le dépôt de chaque (mono)couche, l'échantillon est séché à 120°C pendant 10 min. Le dépôt final préparé est traité thermiquement sous air pendant 90 min à 500°C dans un four numérique de marque Nabertherm (*D-2804 Lilienthal/Bremen*) au niveau du laboratoire pédagogique de département Génie Mécanique de l'université Larbi Tébessa de Tébessa (figure II.5).



Figure II.5) : Une photographie du four utilisé de traitement thermique

II. 4. Caractérisation structurale

II. 4. 1. Diffraction de Rayons X

La diffraction des rayons X est une technique non destructive qui révèle la structure cristalline du matériau analysé. DRX a été utilisé pour déterminer la phase cristalline de tous les matériaux synthétisés. Cette technique permet d'obtenir des informations sur la qualité cristalline (monocristalline, polycristalline, amorphe) des matériaux sous forme massive ou en couche mince [22] [23].

Le principe de la diffraction des rayons X consiste à envoyer à l'échantillon à analyser un faisceau de rayons X monochromatique produit par une génératrice anticathode. Lorsqu'un rayon X bombarde l'échantillon (formé régulièrement à partir d'un groupe d'atomes), les atomes sont disposés sous la forme de plans et ils seront réfléchis par les atomes du réseau. En effet, les ondes réfléchies doivent être dans une phase qui interfère de manière constructive pour être mesurées par le détecteur [24]. Comme il est illustré à la figure (II.6)

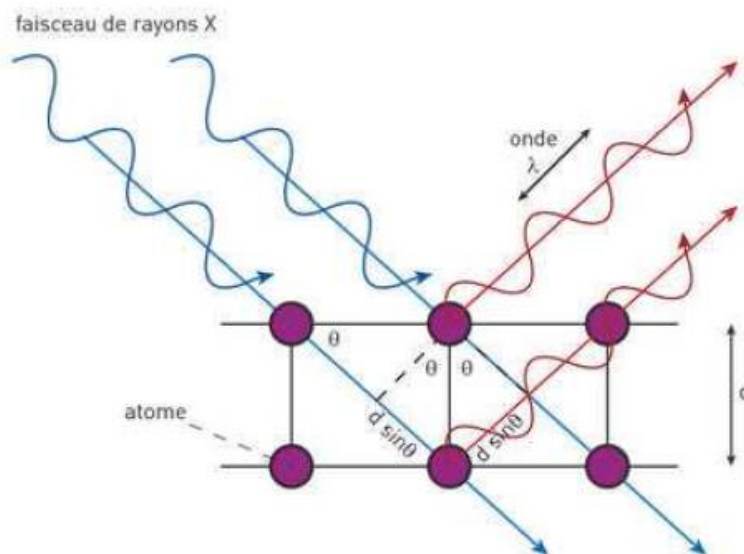


Figure (II.6) : Diffraction de faisceaux de rayons X incidents sur les plans cristallographiques [1].

Les ondes diffractées à partir de différents plans d'atomes s'interfèrent entre elles et donnent un diagramme de diffraction. Les atomes qui sont arrangés d'une manière périodique donnent des figures de diffraction avec des maxima d'interférence fins dits pics de diffraction. Les pics de diffraction sont reliés aux dimensions de la maille élémentaire. Un pic de diffraction apparaît si la loi de Bragg est vérifiée [25]. Pour qu'il y ait diffraction,

interférences additives, il faut que la différence de marche entre deux rayons diffractés par deux plans distants de $dhkl$ soit égale à un multiple entier de la longueur d'onde. Elle est donnée par la loi de Bragg [21].

$$2d_{(hkl)} \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \dots\dots\dots (II.1)$$

Avec $dhkl$: la distance entre les plans (hkl) d'un réseau cristallin ; θ : l'angle entre le faisceau de rayon X incident et la normale au plan (hkl), n : l'ordre de la réflexion ; λ : la longueur d'onde.

L'analyse des spectres de rayons X permet d'obtenir des informations sur [21]:

- ✓ La ou les phases cristallites (position des pics) ;
- ✓ Les contraintes dans les grains ;
- ✓ La taille des cristallites (largeur des pics à mi-hauteur) ;
- ✓ Les défauts d'empilement (forme des pics) ;
- ✓ L'orientation des cristallites.

L'appareil est équipé d'un monochromateur qui sélectionne la longueur d'onde correspondant à la radiation $K\alpha$ du cuivre $\lambda= 0,154056 \text{ nm}$. Pour effectuer les mesures, la tension appliquée par le générateur est de 30 kV et l'intensité du courant de 40 mA. Dans ces conditions, nous avons effectué des diffractogrammes (θ - 2θ). Les analyses ont été effectuées sur un diffractomètre BRUKER-AXS type D8.

a) Détermination de la taille de grains : formule de Scherrer

Dans un premier temps, il est possible, à partir des spectres de diffraction, de calculer la taille des cristallites des phases des dépôts en utilisant la formule de Scherrer donnée Par la relation [26] :

$$D = \frac{0.9 \times \lambda}{\beta \cos \theta} \dots\dots\dots (II.2)$$

Avec D : est la taille des cristallites ; β : est la largeur à mi-hauteur exprimée en radian ; θ : est l'angle de diffraction en degrés ; λ : et la longueur d'onde du faisceau de rayon X (Å).

II. 4. 2. Spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie UV-Visible est une méthode non destructive qui repose sur la transition d'un état fondamental vers un état excité d'un électron d'un atome ou d'une molécule par excitation par une onde électromagnétique [19] (dans les domaines UV, visible et proche IR) [7].

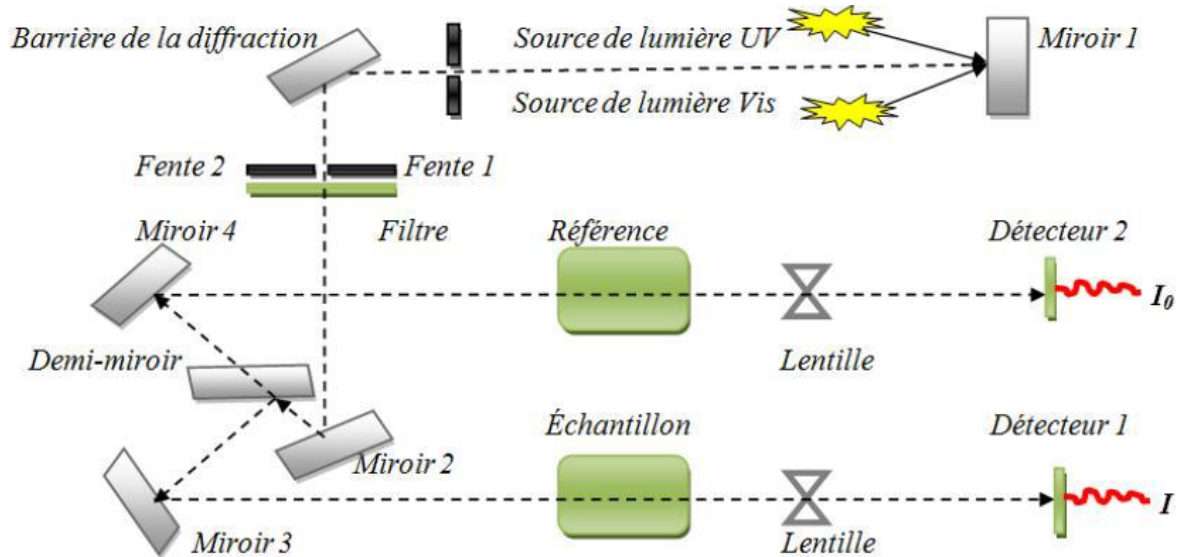


Figure (II.7): Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau [31].

Le spectrophotomètre, dont le principe de fonctionnement est représenté par le schéma de la **figure (II.7)** est composé essentiellement de [19]:

- ✓ Une source constituée de deux lampes qui fournissent un continuum d'émission sur toute la gamme de longueur d'onde UV Visible ;
- ✓ Un monochromateur, en se déplaçant, permet de sélectionner des longueurs d'ondes et donc de faire un balayage de la gamme spectrale ;
- ✓ Le faisceau de photons de longueur d'onde sélectionnée traverse un miroir qui synchronise le mouvement du monochromateur puis le faisceau traverse l'échantillon et la référence ;
- ✓ un amplificateur permet de comparer l'intensité en sortie par rapport à l'intensité d'émission.

Dans notre cas, nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur à double faisceau, UV-Visible de type JASCO V-750 (**figure (II.8)**), pour obtenir les courbes de transmission des couches minces, piloté par ordinateur, ce qui pourrait effectuer un balayage

entre 200 nm et 900 nm. Le traitement des spectres s'effectue à l'aide du logiciel UVPC [19].



Figure (II.8) : Présentation du spectrophotomètre UV-Visible (Université Larbi Ben M'hidi OEB).

Le type de spectre obtenu est en fait l'évolution de la transmittance (%) en fonction de la longueur d'onde [19]. Une allure typique d'un spectre obtenu dans un échantillon TiO_2 /verre est rapportée sur la figure II.9.

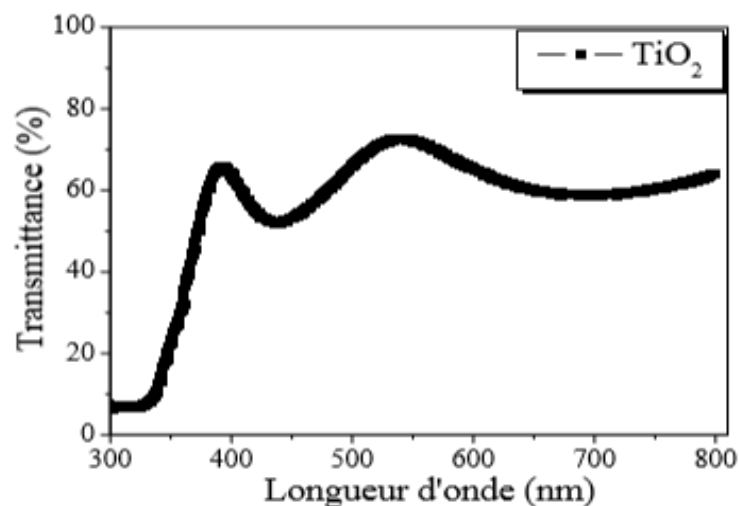


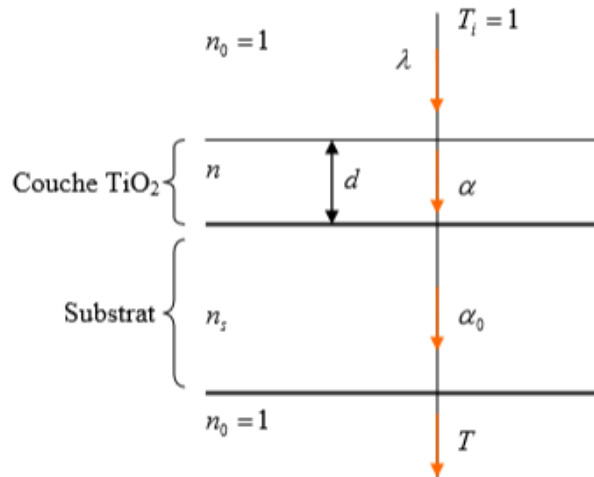
Figure (II.9): Spectre typique de transmittance optique d'une couche mince de TiO_2 déposée sur du verre par Sol-Gel.

On peut mesurer l'épaisseur et l'indice de réfraction d'un échantillon de la couche et déterminer le coefficient d'absorption, la valeur de la largeur de la bande interdite (le gap) par

la méthode utilisant les franges d'interférences. Cette technique repose sur la croissance des interfranges observés sur le spectre de transmission dans le domaine des faibles absorptions.

a) Mesure de l'épaisseur

Pour mesurer l'épaisseur des couches mince de TiO₂, nous avons utilisant les constantes physiques sont données dans la figure (II.10)



Figure(II.10): Système d'une couche mince absorbante sur un substrat épais [19].

Les figures d'interférence qui apparaissent sur la courbe de transmission optique T permettent de mesurer les épaisseurs des films (figure(II.9)). **T** est le coefficient de transmission, **α** est le coefficient d'absorption du film, **λ** est la longueur de la lumière incidente, **n** et **ns** 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 **λ₁** et **λ₂** les longueurs d'ondes de deux maxima consécutifs, **TM₁** et **TM₂** les transmissions respectives, **Tm** la transmission du minima qui se trouve entre les deux maxima (figure (II.11)). L'épaisseur de la couche est déterminée à partir de la relation suivante [19]:

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(n_1 \lambda_2 - n_2 \lambda_1)} \dots \dots \dots \text{(II.3)}$$

Les indices de réfraction **n₁** et **n₂** de la couche pour les longueurs d'onde **λ₁** et **λ₂** sont tirés de la relation:

$$n_{1,2} = \sqrt{N_{1,2} + \sqrt{N_{1,2}^2 - n_s^2}} \dots\dots\dots (II.4)$$

n_s : indice de réfraction du substrat et $N_{1,2}$ peut être calculé par la relation:

$$N_{1,2} = 2n_s \frac{T_M - T_m}{T_M \cdot T_m} + \frac{n_s^2 + 1}{2} \dots\dots\dots (II.5)$$

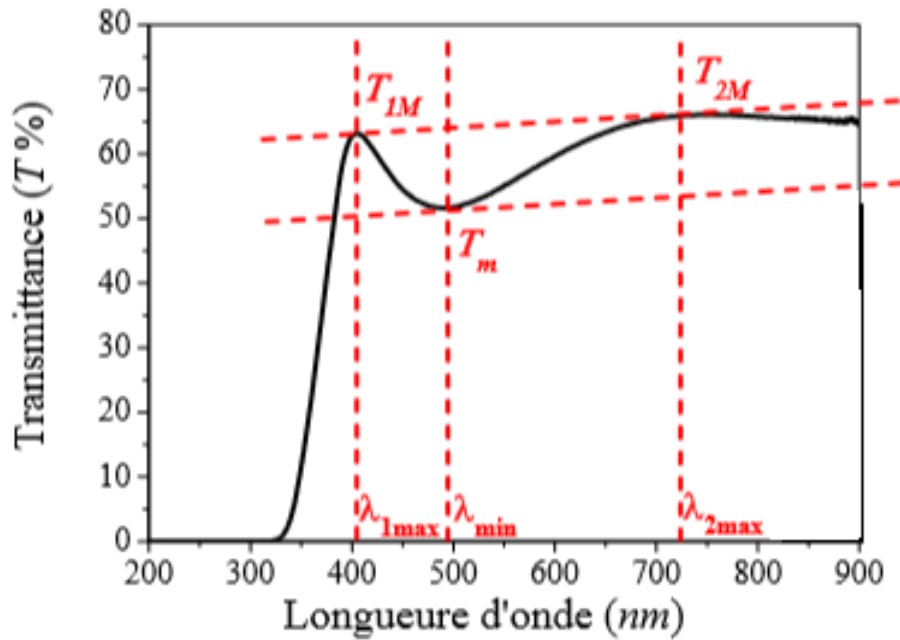


Figure (II.11): Spectre typique de transmittance optique d’une couche mince de TiO₂ déposée sur du verre recuit à 500°C pendant 2h par Sol-Gel [23].

T_M : est le coefficient de transmission maximale, T_m : la transmittance minimale, α : est le coefficient d’absorption du film, λ : est la longueur de la lumière incidente, n et n_s : sont les indices de réfraction du film et de substrat respectivement et d : représente l’épaisseur du film.

b) Détermination du coefficient d’absorption α :

Dans le domaine spectral où la lumière est absorbée, et en connaissant l’épaisseur de la couche, on peut déterminer le coefficient d’absorption on fonction de la longueur d’onde. On définit par la suite le gap optique E_g . Selon la loi de **Beer-Lamert** :

$$T = e^{-\alpha d} \dots\dots\dots (II.6)$$

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{100}{T(\%)} \dots\dots\dots (II.7)$$

d : épaisseur de l'échantillon et **T** : transmission mesurée.

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

Dans la région de forte absorption, les variations de α sont reliées au gap du matériau par la relation [19]:

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^m, \dots \dots \dots \text{(II.8)}$$

B : constante, **E_g [eV]** : gap optique, **hν** : l'énergie d'un photon, **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 2 pour une transition directe autorisée, 1/2 pour une transition indirecte autorisée, 2/3 pour une transition directe-indirecte et 1/3 pour une transition indirecte-indirecte.

D'après les calculs de structure électronique, la structure et anatase possèdent un gap indirect autorisé [30], ce qui correspond à *m*=1/2. Ainsi, si l'on trace $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de l'énergie d'un photon $E = h\nu$, sachant que, $h\nu$ (eV)=1240/λ(nm).

Et que l'on prolonge la partie linéaire de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ jusqu'à l'axe des abscisses (c'est-à-dire pour $\alpha = 0$), on obtient la valeur de **E_g** (voir la figure II.12).

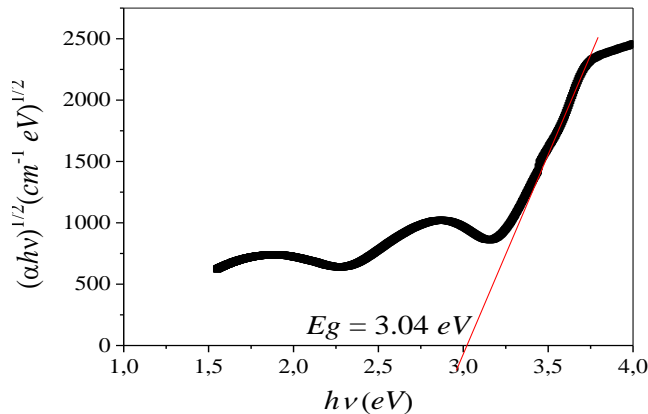


Figure (II.12): Détermination du gap d'énergie par l'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de 'hν' pour une couche mince de TiO₂.

d) Détermination de l'énergie d'Urbach

Un autre paramètre important qui caractérise le désordre du matériau est l'énergie de queue d'Urbach. D'après la loi d'Urbach l'expression du coefficient d'absorption est de la forme [23] :

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_{00}}\right) \dots\dots\dots (II.9)$$

En traçant $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$, on peut accéder à la détermination de la valeur de E_{00} (figure (II.13)).

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \frac{h\nu}{E_{00}} \dots\dots\dots (II.10)$$

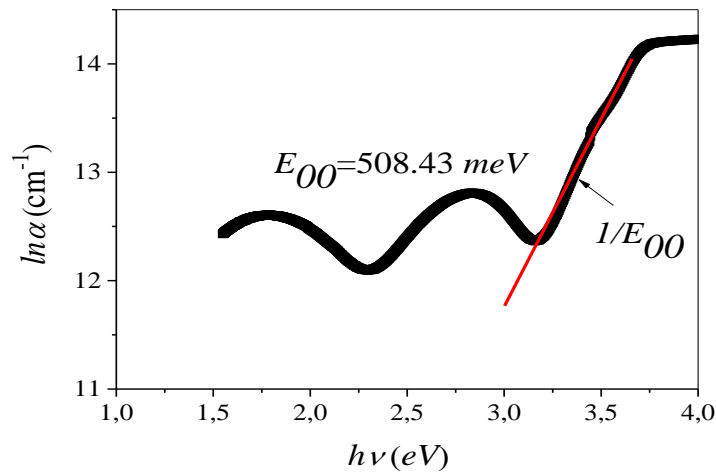


Figure (II.13): Détermination du désordre par extrapolation à partir de la variation de $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$.

Chapitre III

Résultats expérimentaux

et discussion



III. 1. Etudes Structurales

III. 1. 1. spectroscopie diffraction de rayons x

La figure (III.1) illustre l'évolution d'un diagramme de diffraction de rayons x d'échantillon 5-TiO₂/verre non dopé et recuit à 500°C pendant 90 min.

A partir de la figure (III.1) il est facile de constater que l'échantillon montre un seul pic correspondant du dioxyde de titane à $2\theta = 25,454^\circ$. C'est le pic qui correspond au plan (101). Il est attribué à la présence de la phase anatase du dioxyde de titane [19, 32, 34, 39]. La présence éventuelle des autres pics de diffraction d'une autre phase de dioxyde de titane (rutile ou Brookite) n'est pas mise en évidence. La taille des cristallites est estimée, d'après les acquisitions en θ - θ , à partir de la formule de *Scherrer* et de la largeur à mi-hauteur de la raie (101) de TiO₂ anatase. La taille des cristallites de TiO₂ est environ 26.11 nm (tableau (III.1)), ce qui est en accord avec une étude antérieure [19, 32].

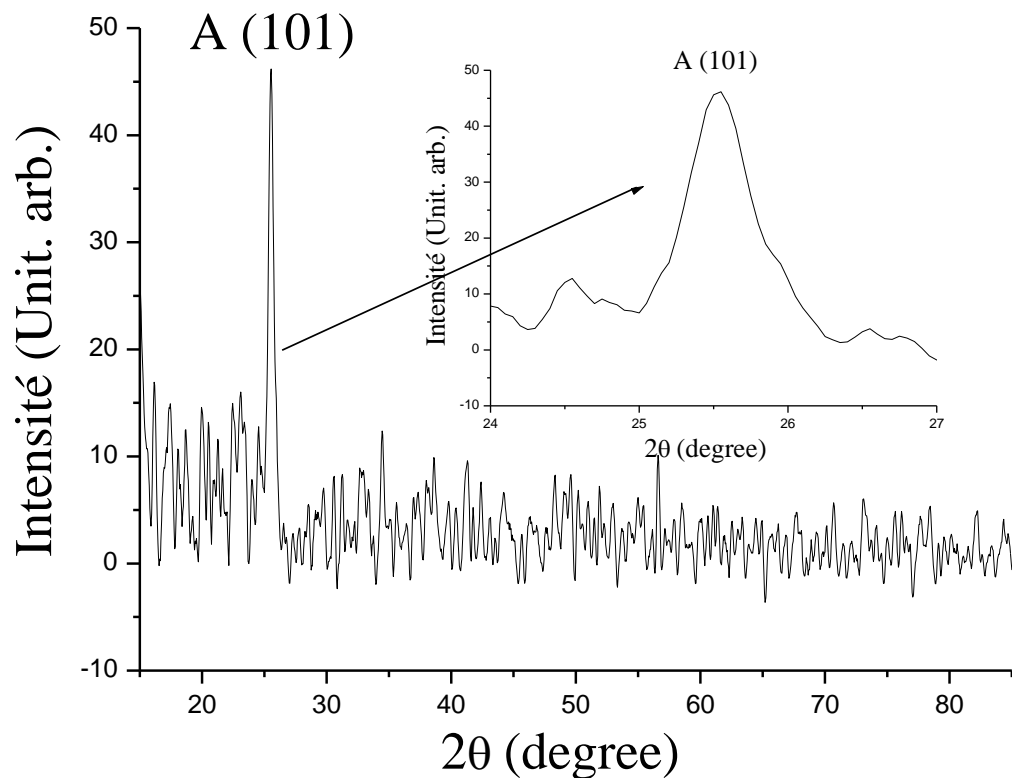


Figure (III.1) : Spectres *DRX* d'échantillon 5-TiO₂/verre non dopé et recuits à 500°C pendant 90 min.

Tableau (III.1) : Propriétés structurales de couches minces de 5-TiO₂.

Paramètre	Résultats standard	Résultats obtenus
	TiO ₂ –anatase (21–1272)	5-TiO₂non dope
$2\theta(^{\circ})$	25.453	25.454
$d(\text{Å})$	3.521	3.496
$D_{nm}(\text{nm})$	--	26.11

Les données sont estimées par rapport au pic le plus intense de l'anatase (101) [19, 32, 34,39] enregistré à $2\theta = 25,453^{\circ}$; d la distance inter réticulaire, D_{nm} la taille des nano-cristaux.

En ce qui concerne le reste des analyses par DRX pour les échantillons de TiO₂ dopé 3, 5 et 7% wt. Zn, on ne les a pas complétés à cause de coronavirus (Covid-19), d'où notre pays imposé de confinement total, à partir de **12 mars 2020** jusqu'à aujourd'hui.

A travers les données des littératures scientifiques, il a été constaté que le dopage peut provoquer une transition des phases. En effet, *Sreedhar et al.* [32] met clairement en évidence l'apparition des pics des phases rutile et Brookite du dioxyde de titane, indiquant que le dopage au Zn détruit le réseau de TiO₂ anatase et favorise la formation de la phase rutile et/ou de la phase brookite.

Dans leur étude, *Hanini et al.* [40] ont mis en évidence la transformation de phases anatase-rutile dans des films de TiO₂ dopé 3% at. Co déposés par *PLD* sur des substrats en verre. *Wang et al.*[41] ont également montré la formation de la phase rutile dans des films de TiO₂ dopé Fe déposés par plasma thermique inductif.

Ceci peut être attribué à la tolérance plus élevée du rutile sur l'anatase envers les défauts, c'est-à-dire les lacunes d'oxygène et / ou les cations interstitiels (Co⁺² ou Zn⁺², Ti⁺³ et Ti⁺⁴), qui ont été introduits comme des ions dopant bivalents (Co⁺² ou Zn⁺²), ont été dopés par substitution dans TiO₂. En rutile et anatase, *Ti* est six fois coordonné, mais le nombre de bords octaédriques partagés passe de deux à rutile à quatre en anatase [40]. La théorie chimique traditionnelle des cristaux soutient que les bords partagés conduisent à la répulsion cation-cation et à la déstabilisation structurelle. En conséquence, le rutile ayant moins de bords partagés montre une tolérance plus élevée envers les défauts que l'anatase [40].

Par conséquent, on voit qu'il est contraire à la croyance générale selon laquelle seules des températures élevées provoquent des transitions anatase-rutile et/ou anatase-brookite, et donc les propriétés structurales des films de TiO₂ dépendent des conditions expérimentales et des dopages utilisés dans le procédé *Sol-Gel*.

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. Parmi ces matériaux, nous trouvons le dioxyde de titane TiO_2 . Il possède de nombreuses propriétés optiques adaptées à de nombreuses applications technologiques. De plus, l'exploitation de ce type de spectre nous permet d'accéder à la détermination de l'épaisseur des films, ainsi qu'à certaines autres caractérisations optiques: seuil d'absorption optique, gap optique, énergie d'*Urbach*, l'indice de réfraction et la porosité du matériau.

III.2.1. Spectroscopie de transmittance UV-Visible

La figure (III.1) de la page suivante, représente spectres de transmission des couches minces de TiO_2 non dopé et dopés à 3, 5 et 7 wt.% Zn en fonction de la longueur d'onde (200 – 900 nm) obtenus pour des films élaborés chacun que nous avons recuit à 500 °C pendant le même temps (90 min) sur des substrats en verre dans les conditions de température et d'humidité de la salle de préparation, obtenues par procédé *Sol- Gel* type *spin coating*.

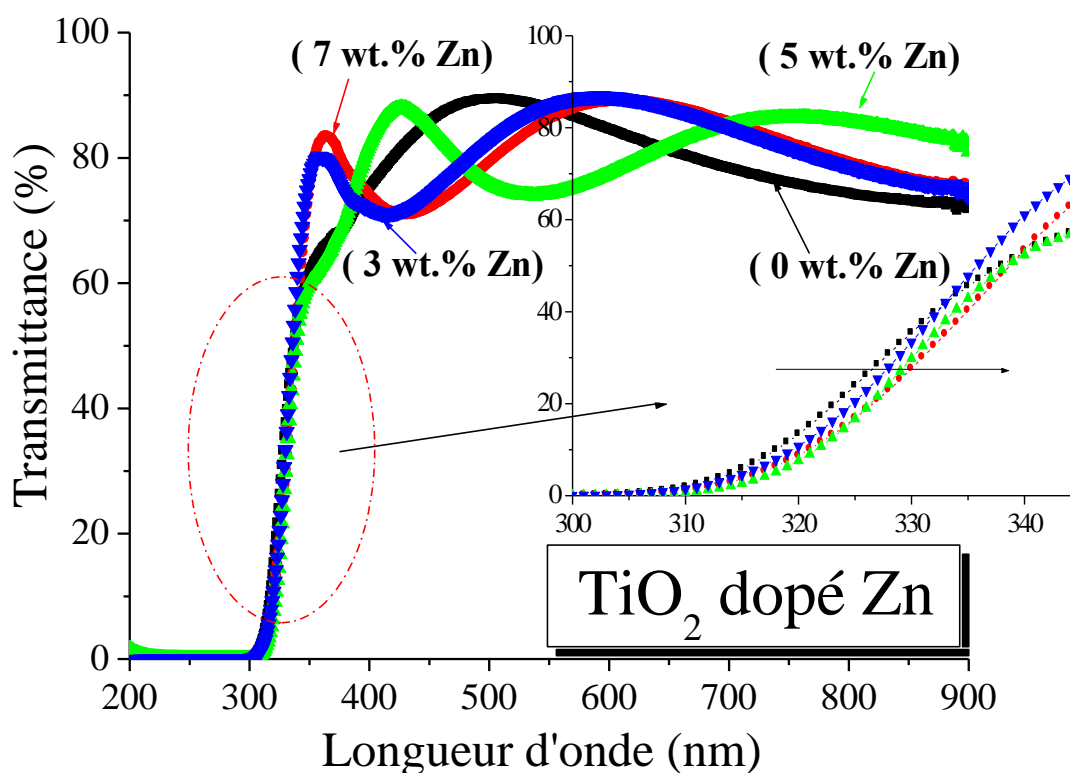


Figure (III.1) : Spectres de transmission optique des couches minces TiO_2 dopé 0, 3, 5 et 7% wt. Zn. en fonction de la teneur en zinc.

D'une manière générale, les spectres de la **figure (III.1)** sont composés de deux régions :

- ❖ Une région caractérisée par une forte absorption située à $\lambda < 320$ nm, cette absorption est due à la transition électronique inter bande, ce qui justifie son utilisation pour la détermination du gap optique des films. Le domaine le proche ultraviolet commence à absorber dans la gamme située entre 320 et 350 nm [15];
- ❖ Une région de forte transparence située entre 360 et 900 nm, la valeur de la transmission est de l'ordre de 79% à 89%. Cette valeur est rapportée par plusieurs auteurs [18, 20, 29,30,32]. Cette transparence élevée est l'une des propriétés qui explique l'intérêt porté aux couches minces de TiO₂.

On observe des franges d'interférences. Ces franges, caractérisées par les ondulations des courbes, sont dues à la réflexion multiple du rayonnement sur les deux interfaces du film. Nous remarquons aussi que l'augmentation de la concentration de Zn conduit à un déplacement du seuil d'absorption vers les grandes longueurs d'onde (inséré sur la **figure (III.2)**), le décalage dans le seuil d'absorption est aussi égal la variation du gap ΔE_g qui est exprimé par la relation suivante [18] :

$$\Delta E_g = \frac{h^2}{8m^*} \times \left(\frac{3n}{\pi} \right)^{2/3}, \dots \dots \dots (III.1)$$

h ; la constante de Planck ; m^* : la masse effective des porteurs ; n : la concentration des électrons libres.

Cette relation montre que la variation du gap est, principalement, causée par la concentration des électrons libres. Par conséquent, les films préparés avec différents pourcentages de dopage contiennent une concentration élevée d'électrons, libres ce qui est, comme il sera montré dans la suite de ce chapitre, en parfait accord avec la variation de leur gap optique.

III.2.2. Exploitation des spectres UV-visible

a. Calcul l'épaisseur

En analysant les résultats obtenus à partir des spectres de transmittance, et par la méthode *Swanepoel*, on pourrait donc estimer l'épaisseur 'd' de nos films, en basant sur les relations décrites précédemment (III.7) (II.8) (II.9) (voir chapitre II). Les résultats calculés sont illustrés sur le **Tableau (III.2)**

Tableau (III.2) : Epaisseur des films TiO₂:Zn déterminées par méthode *Swanepoel*

Dopage en % wt.Zn	d (nm)
0	253.7975
3	301.0352
5	324.6549
7	374.5460

La **figure (III.2)** présente la variation de l'épaisseur 'd' des couches minces de TiO₂:Zn en fonction de pourcentage du dopage

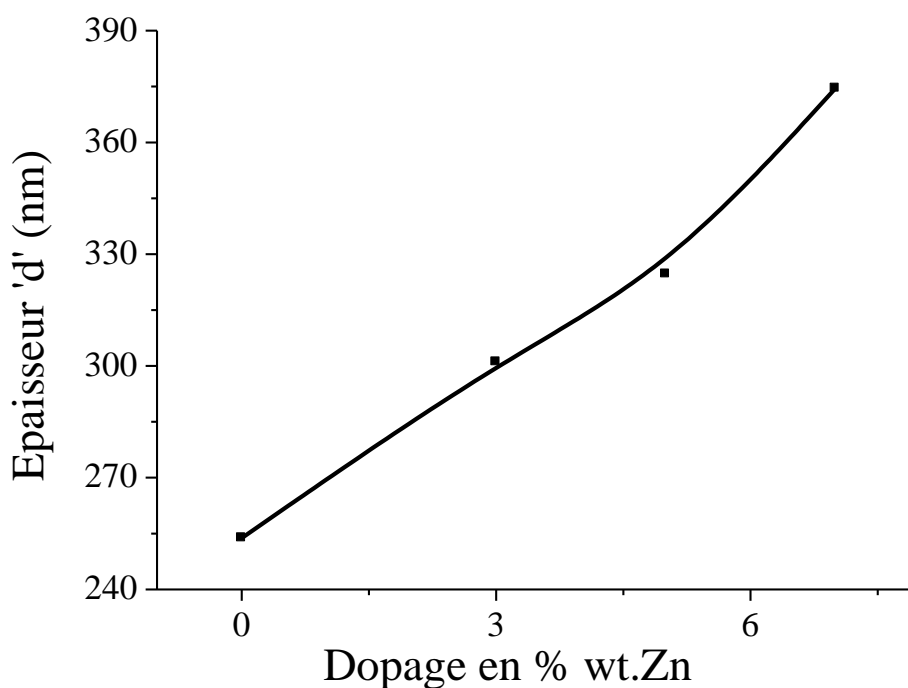


Figure (III.2) : Variation de l'épaisseur des couches minces TiO₂ dopé 0, 3, 5 et 7% wt. Zn, en fonction de la teneur en zinc.

Nous observons (**figure (III.2)**) la variation de l'épaisseur 'd' en fonction de pourcentage du dopage il prend la forme d'une fonction linéaire, l'augmentation de L'épaisseur 'd' avec l'augmentation de pourcentage du dopage à partir de la valeur (~254 nm) (0% wt) avec la valeur (~374nm) à (7% wt). Cette augmentation de l'épaisseur peut être interprétée par aux distorsions provoquées dans le réseau cristallin. En effet, ceci conduit alors

à un élargissement du désordre dans le réseau du film. Par conséquent, il s'avère être en bon accord qualitatif comme ce qu'on va voir ultérieurement dans l'énergie à Urbach E_{00} .

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

À partir du spectre de transmittance enregistré correspondant à la **figure (III.1)**. Nous avons calculés les indices de réfraction de nos films minces de $\text{TiO}_2:\text{Zn}$ avec différentes concentration de Zn. Les indices de réfraction ' n ' pour nos échantillons ont été calculées en utilisant les expressions **II.2** et **II.3** (voir chapitre 2).

La porosité (P) des films est déterminée à partir de la valeur de l'indice de réfraction calculé à l'aide de l'expression suivante[11]:

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

Les valeurs de l'indice de réfraction ' n ' et la porosité ' P ' sont regroupées dans le **tableau (III.3)**

Tableau (III.3) : Les valeurs de l'indice de réfraction ' n ' et la porosité ' P ' des échantillons 5- $\text{TiO}_2:\text{Zn}$ /verre déterminées par la transmission UV-Visible.

Dopage en % wt. Zn	Indice de réfraction ' n '	Porosité ' P ' (%)
0	1.4997	76.6540
3	1.5106	76.0400
5	1.5072	76.2276
7	1.5080	76.1831

La **figure (III.6)** montre les valeurs calculées de l'indice de réfraction (n) et de la porosité (P) des couches minces de $\text{TiO}_2 : \text{Zn}$ en fonction du dopage en zinc.

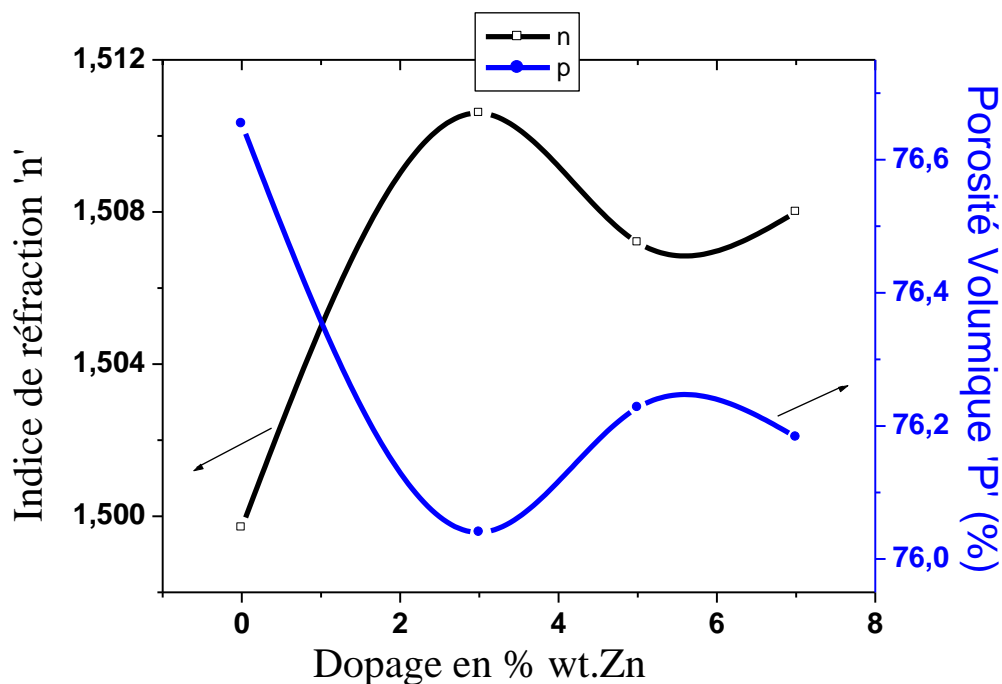


Figure (III.3) : Variation de l'indice de réfraction (n) et la Porosité (p) en fonction de la Pourcentage du dopage (%).

Il ressort clairement du **tableau (III.3)** que l'indice de réfraction des films augmente avec le taux de dopage en zinc puis suit une légèrement diminue, ce qui traduit en principe l'accroissement de la densité du film.

La porosité volumique (par rapport à la phase anatase) des films est calculée à partir des valeurs de l'indice de réfraction. La **figure (III.3)** représente la variation de la porosité volumique et de l'indice de réfraction de films $\text{TiO}_2:\text{Zn}$ en fonction de la concentration de zinc. On voit que la porosité volumique des films diminue progressivement avec l'augmentation de la concentration de zinc, ce qui varie d'une façon inverse de l'indice de réfraction. Ceci est probablement lié à l'augmentation de l'épaisseur 'd' (c'est tout à fait, ce que nous avons trouvé précédemment au **tableau (III.2)** ou ça peut aussi être lié au changement structurale du film [16].

En conséquence, on ne constate que l'indice de réfraction des films $\text{TiO}_2:\text{Zn}$ peut être contrôlé en faisant varier la teneur en Zn.

C. Gap optique et désordre

1. Gap optique

A travers, des spectres de transmittance, on pourrait donc déterminer le gap optique E_g , en basant sur le modèle relié au coefficient d'absorption α en utilisant la formule de l'équation (II.11) voir chapitre II.

L'énergie de gap ' E_g ' est déduite à partir de la formule de *Tauc* (Voir l'équation (II.13) du chapitre II).

La figure (III.4) présente la variation de la grandeur $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de l'énergie pour les films minces de TiO₂ dopé Zn: a) 0% wt.Zn; b) 3% wt.Zn; c) 5% wt.Zn; d) 7% wt. Zn

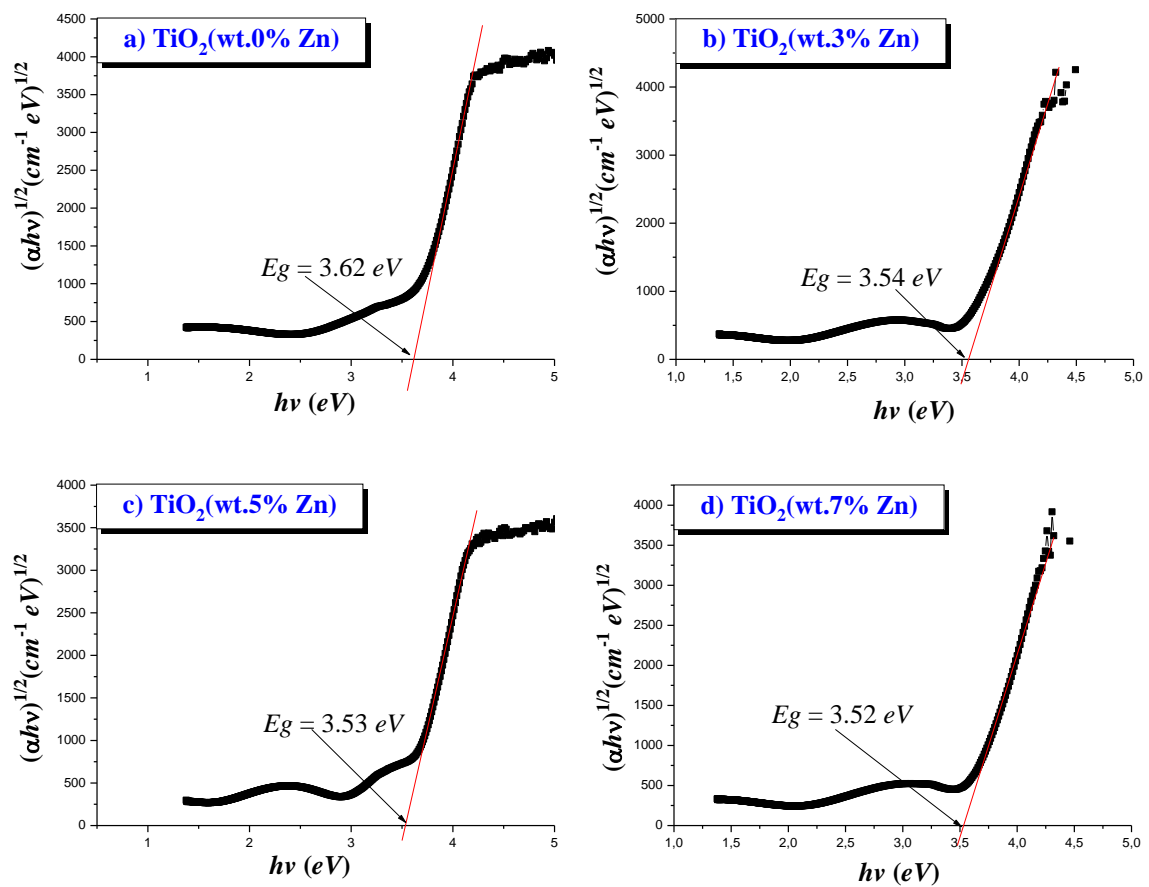


Figure III.4: Courbes $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de $h\nu$, pour les différents films élaborés dans les couches minces de TiO₂ dopé Zn: a) 0% wt.Zn; b) :3% wt. Zn; c) 0% wt.Zn; d) 7% wt. Zn.

2. Energie d'Urbach

Pour déterminer le désordre (énergie d'Urbach ' E_{00} ') de films minces $\text{TiO}_2:\text{Zn}$. Nous traçons la courbe de 'logarithme de α en fonction de $h\nu$ (Voir Eqs. II.14 et 15), afin d'accéder à la valeur de E_{00} .

La figure (III.5) 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 $\text{TiO}_2:\text{Zn}$ en fonction de la concentration de Zn.

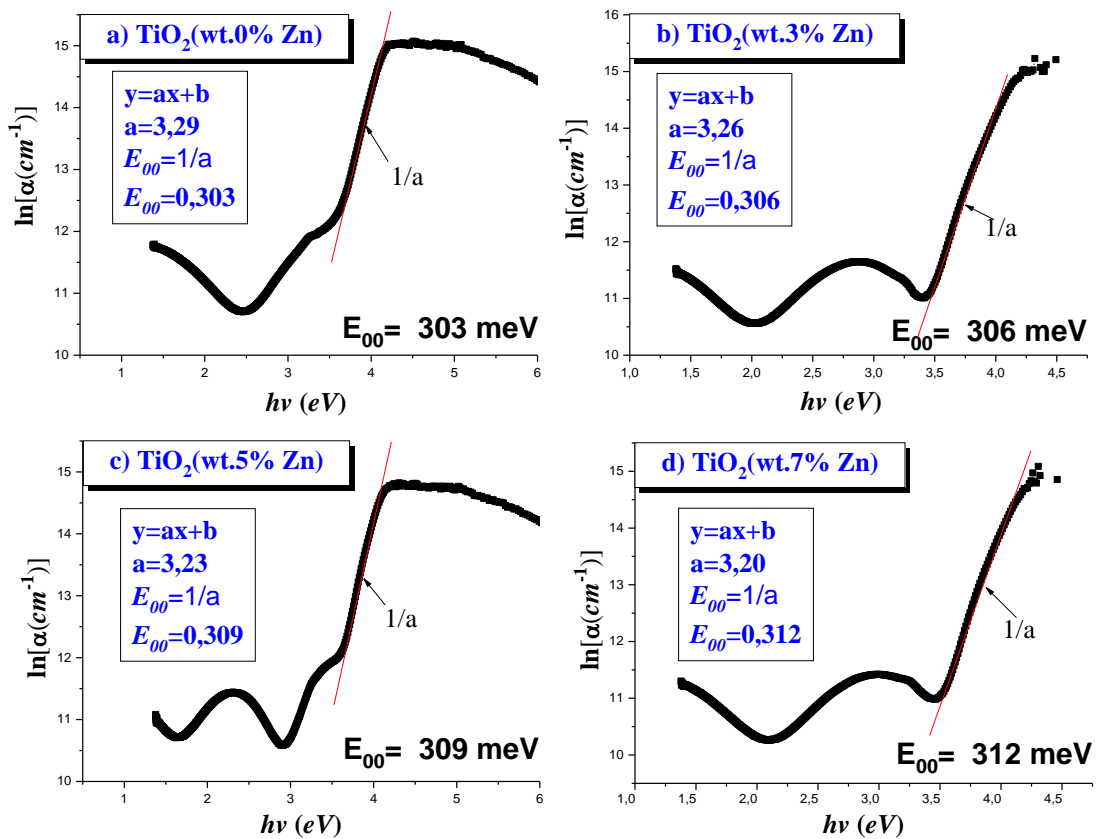


Figure (III.5): Détermination de désordre par extrapolation à partir de la variation de $\ln(\alpha)$ en fonction de $h\nu$, dans les couches minces de TiO_2 dopé Zn.

Dans le tableau (III.4), nous résumons les valeurs calculées pour le gap optique E_g et l'énergie d'Urbach E_{00} .

Tableau (III.3) : Gap optique E_g et énergie d'Urbach des films $\text{TiO}_2:\text{Zn}$ déterminé par la transmission UV-Visible.

Dopage en % wt.Zn	Gap optique $E_g(\text{eV})$	Energie d'Urbach $E_{00}(\text{meV})$
0	3.62	303
3	3.54	306
5	3.53	309
7	3.52	312

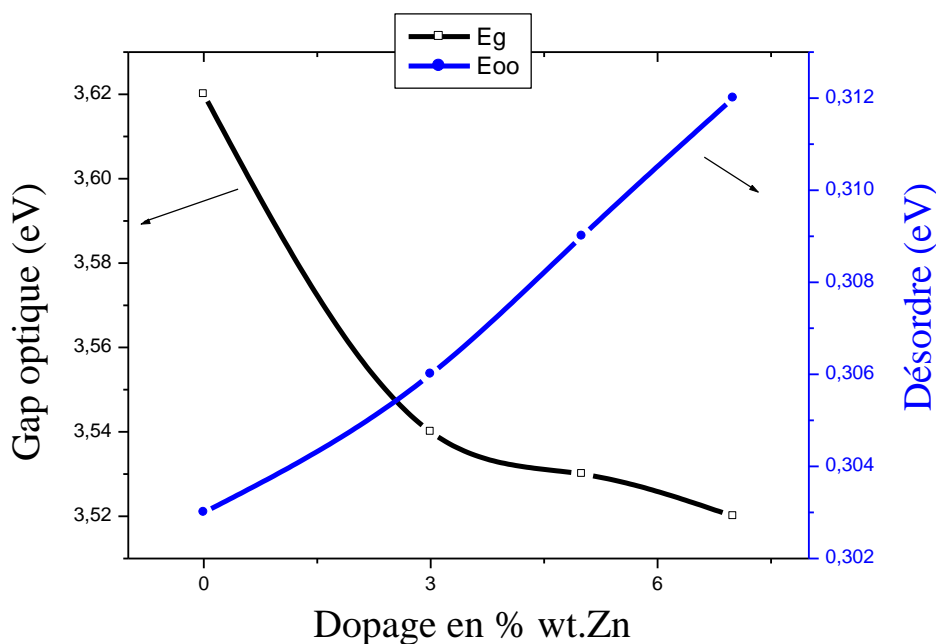


Figure (III.6) : Variation de désordre et le gap optique en fonction du pourcentage de dopage, dans les couches minces TiO_2 dopé (0, 3, 5, 7% wt.Zn).

La figure (III.6) montre la variation du gap optique et celle du désordre pour les couches minces du $\text{TiO}_2:\text{Zn}$ préparés à différentes concentrations de zinc. Tout d'abord, on remarque que, le gap optique et le désordre varient de manière inverse.

Sur la figure (III.6) on peut constater, avec l'augmentation du dopage le gap des films diminue de 3,62 eV pour TiO_2 non dopé jusqu'à 3,52 eV pour TiO_2 dopé 7% wt. Zn. Ces valeurs du gap optique sont comparables à celles trouvées par plusieurs auteurs [34,35], et qui varient entre 3,62 et 3,52 eV.

Cette diminution du gap avec le dopage peut s'expliquer par la création de niveaux profonds (pièges) dans la bande interdite, ce qui modifie le potentiel cristallin et induit une diminution de l'énergie de la bande interdite, suite à l'augmentation du nombre d'électrons libres [38].

Evidemment, il est bien connu que le bord de la bande de valence du matériau TiO₂ est dominé par 'O'2p, et la conduction le bord de la bande est formée de 'Ti'3d. Lorsque les ions Zn²⁺ ont été dopés dans l'hôte TiO₂, certaines des nouvelles molécules des orbitales situées sous la bande de conduction de TiO₂ se formeraient. Par conséquent, les gaps optiques diminués indiquent que la bande interdite des films TiO₂: Zn²⁺ diminue avec l'augmentation de Zn²⁺ contenu dopant [35].

En outre l'augmentation de la concentration du dopage Zn peut également être mise en corrélation avec les propriétés optiques: 'transmittance, indice de réfraction et la porosité la des films'. Ceci est, éventuellement, le résultat de l'occupation des sites interstitiels et substitutionnels par les atomes du dopant [18].

En plus ces résultats trouvés au [tableau \(III.3\)](#) indiquent également que les valeurs du gap de nos films TiO₂:Zn, supérieure à la valeur typique de l'anatase (3.2 eV à l'état massif), plusieurs auteurs mentionnent que, dans le cas de matériaux de taille nanométrique, des effets quantiques conduisent à une augmentation du gap énergétique [31.33.]. D'après la formule théorique développée par **Brus**, cette augmentation du gap (ΔE_g) est liée à la taille des particules par la formule :

$$\Delta E_g = \frac{h^2}{8R^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \times \frac{1.8e^2}{\epsilon R}, \dots \dots \dots (III.3)$$

Avec, **h** la constante de Planck ($h = 6,62.10^{-34}$ J.s), **R** le rayon des particules (en m), **e** la charge de l'électron ($e = 1,6.10^{-19}$ C), ϵ la constante diélectrique (environ 40 pour l'anatase), et m_e^* et m_h^* respectivement les masses effectives des électrons et des trous $m_e^* = 0,34. m_0$ et $m_h^* = 0,23. m_0$, où m_0 est la masse de l'électron au repos (en kg) [33].

Par ailleurs, nous observons l'augmentation du désordre de 0.303 eV pour les films de TiO₂ non dopé à 0.312 eV pour les films de TiO₂ dopé 7 % wt. Zn, qui s'explique probablement aux différences de rayon ionique, étant donné que le rayon ionique de Zn²⁺ (0.74Å) [ref] est plus grand que celui de Ti⁴⁺ (0,61 Å) [ref]. Par conséquent, les différences de rayon ionique provoquent une distorsion du réseau.

Ceci est également cohérent avec les résultats de l'épaisseur 'd' trouvés précédemment en fonction du pourcentage de dopage, lequel nous à permet de dire que l'augmentation du désordre est accompagné à l'augmentation de l'épaisseur de nos films, il ainsi cause un rétrécissement du gap optique des films.

Conclusion

générale

Conclusion générale

Notre étude présentée dans ce mémoire se propose de l'élaboration et caractérisation des couches minces de TiO_2 dopé Zn obtenus par voie *Sol-Gel (spin-coating)*. Pour cela, on a préparé une série d'échantillons: 5 couches préparés sur lames de verre ($5\text{-TiO}_2/\text{verre}$) pour différentes taux de dopage varie entre 0 à 7% wt Zn. Les couches minces de $\text{TiO}_2\text{:Zn}$ ainsi élaborées ont été recuites à 500°C sous air pendant 90 min.

Au terme de cette étude relative à l'influence de la concentration du dopant (**Zn**) sur les propriétés structurale et optique de films minces de **TiO₂**, notamment ceux relatifs aux spectres UV-Visible des couches minces obtenues ($\text{TiO}_2\text{:Zn}$), il ressort en premier lieu que:

- ✚ L'étude structurale a montré que les films de **TiO₂** non dopé a une structure monophasée (anatase) ;
- ✚ La caractérisation optique des films minces **TiO₂** montre que le matériau synthétisé est transparent dans la fenêtre visible, avec une transmittance variant de 50 à 70%, et opaque dans l'Ultraviolet. Dans la région de forte transparence, nous avons observé la présence de franges d'interférences indiquant que les films **TiO₂** ont des surfaces lisses et homogènes ;
- ✚ L'indice de réfraction (varie entre 1.49 à 1.51) pour des échantillons dont la concentration de zinc passe de 0 à 7 % wt. Zn ;
- ✚ Le gap optique des couches de **TiO₂:Zn** a diminué avec l'augmentation de pourcentage de dopage, cette diminution suggère la création de niveaux profonds (pièges) dans la bande interdite ;
- ✚ En fin, dans le cas d'énergie d'Urbach, il y a une augmentation qui se traduit probablement par une augmentation du désordre structurale.

En conclusion, nous pensons que le travail accompli dans ce mémoire a montré que les films **TiO₂:Zn** élaborés par le procédé *Sol-Gel (spin-coating)* ont permis de mettre en évidence la possibilité de modifier les propriétés optique des films de dioxyde de titane en y insérant un dopant.

*Références
bibliographiques*

Références bibliographiques

- [1] M. Benachour, thèse de Magister, Université des Frères Mentouri-constantine, (Algérie).2011.
- [2] S. Kebaili, Mémoire de Master, Université M'hamed bougara-boumerdes, (Algérie).2017.
- [3] A. Hamel, F. Klaa, Mémoire de Master, Université Larbi Tébessi-Tébessa, (Algérie).2019.
- [4] M. khechba, thèse de doctorat, Université des Frères Mentouri-constantine, (Algérie).2018.
- [5] F. ynineb, thèse de Magister, Université des Frères Mentouri-constantine, (Algérie).2010.
- [6] F. Khelfaoui, thèse de doctorat, Université des Frères Mentouri-constantine, (Algérie).2014.
- [7] K. Kamli, thèse de Magister, Université de Mohamed Kheider-Biskra, (Algérie).2013.
- [8] S. Abed, thèse de Magister, Université des Frères Mentouri-Constantine, (Algérie). 2007.
- [9] H. Bensouyad, thèse de doctorat, Université des Frères Mentouri-Constantine, (Algérie).2011.
- [10] H. Berkane, thèse de Magister, Université des Frères Mentouri-constantine, (Algérie).
- [11] F. Mimouni, thèse de Magister, Université de Mohamed Boudiaf-Oran, (Algérie).2009.
- [12] F.Hanini, thèse de doctorat, Université des Frères Mentouri-constantine, (Algérie).2014.
- [13] A. Hafdallah, thèse de Magister, Université des Frères Mentouri-constantine, (Algérie).2007.
- [14] F. Abbas, thèse de doctorat, Université des Frères Mentouri-constantine, (Algérie).2015.
- [15] Z. Daas. thèse de Magister, Université des Frères Mentouri-constantine, (Algérie).2010.
- [16] R. Brahmi, N. Belaide, Mémoire de Master, Université Larbi Tébessi-Tébessa, (Algérie).2017.
- [17] M. Ayadi, thèse de Magister, Université des Frères Mentouri-Constantine, (Algérie).
- [18] N. Bouhssira, thèse de doctorat, Université des Frères Mentouri-constantine, (Algérie).2013.
- [19] O. Boussoum. thèse de Magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, (Algérie).2010.

- [20] B. Abderahmane, thèse de Magister, Université des Frères Mentouri-Constantine, (Algérie). 2012.
- [21] J. Ait Braham, S. Yaici, Mémoire de Master, Université Abderrahmane Mira de Bejaia, (Algérie).2016.
- [22] F. Medjaldi, thèse de Magister, Université des Frères Mentouri-Constantine, (Algérie).2012.
- [23] A. Pelin, thèse de Magister, Université Bilkent.2014.
- [24] A. Taabouche, thèse de doctorat, Université des Frères Mentouri-Constantine, (Algérie).2015.
- [25] I. Bensehil, thèse de doctorat, Université ferhat abbas- Sétif, (Algérie).2016.
- [26] H. Moualkia, thèse de doctorat, Université des Frères Mentouri-Constantine, (Algérie).2010.
- [27] A. Hafdallah, thèse de doctorat, Université des Frères Mentouri-Constantine, (Algérie).2016.
- [28] M. Aounallah, Mémoire de Master, Université Larbi Tébessi-Tébessa, (Algérie).2016.
- [29] M. Sreedhara, I. Neelakanta Reddyb, Ch. Venkata Reddyb, Jaesool Shimb, J. Brijjtaa, «Highly photostable Zn-doped TiO₂ thin film nanostructures for enhanced dye degradation deposited by sputtering method»,2018, Materials Science in Semiconductor Processing. 85, 113-121.
- [30] Y.S. Tamgadga, G.G. Muleyb, K.U. Deshmukhb, V.G. Pahurkarb, «Synthesis and nonlinear optical properties of Zn doped TiO₂ nano-colloids»,2018, Optical Materials. 86, 185-190.
- [31] Rozita Foulady-Dehaghi, Mohsen Behpour, « Visible and solar photo degradation of textile was te water by multiplied oped TiO₂/Zn nanostructured thin films in fixed bed photo reactor mode »,2020, Inorganic Chemistry Communications. 117, 107946.
- [32] Faouzi Hanini, Abderrahmane Bouabellou, Yassine Bouachiba , Fouad Kermiche , Adel Taabouche , Kamel Boukheddaden, «Physical properties of nano sized cobalt doped TiO₂ films grown by pulsed laser deposition, Int. J. Nanoparticles» , 2017, Vol. 9, No. 3, 2017.
- [33] Wang, X.H., Li, J-G., Kamiyama, H. and Ishigaki, T, «Fe-doped TiO₂ nano powders by oxidative pyrolysis of organometallic precursors in induction thermal plasma: synthesis and structural characterization», Thin Solid Films», (2006), Vols. 506–507, pp.278–282.
- [34] Trinh Thi Loan, Vu Hoang Huong, Vu Thi Tham, Nguyen Ngoc Long, «Effect of zinc doping on the band gap and photo luminescence of Zn²⁺-doped TiO₂ nanowires»,2017, Physica B: Physics of Condensed Matter.
- [35] A. Khantoul, thèse de doctorat, Université des Frères Mentouri-Constantine, (Algérie).2018.