



République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université Larbi Tébessi – 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 de Matériaux



## Thème

*Synthèse et caractérisation des propriétés physiques  
de  $TiO_2$  dopé Ni en couches minces*

Présenté par:

*ALIM Fares*

*TALBI Anouar*

Devant le jury :

<b>Président:</b>	<b>BOUKHALFA Radhia</b>	<b>M.C.A. Université Larbi Tébessi-Tébessa</b>
<b>Encadreur:</b>	<b>HANINI Faouzi</b>	<b>M.C.A. Université Larbi Tébessi-Tébessa</b>
<b>Examineur:</b>	<b>IZZEDINE Souan</b>	<b>M.A.A. Université Larbi Tébessi-Tébessa</b>

*Date de soutenance : 16 /09/2020*

Note : ..... *18,5* ..... Mention : *Excellent* .....



République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université Larbi Tébessa –Tébessa  
Faculté des Science Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie



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



Nous soussignons

Nom, prénom: TALBI Ammar & Fares Alim

N° de carte d'étudiant: (1) 14/34021426 (2) 14/34020157

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: Synthèse et caractérisation des propriétés physiques de  $TiO_2$  dopé Ni en couches minces

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.

الشريعة

Fait à Tébessa, le: 21 أفريل 2020

Signature des étudiants (es):

(1):

(2):



عن رئيس المجلس التأسيسي بالجامعة  
أو بتفويض منه  
أطبيبك و بصحيفة إن شهادة  
مؤيد الإجازة الإقتضية





Université Larbi Tébessi- Tébessa

Faculté des sciences exactes et des sciences de la nature et de la vie

Département : Science de la matière

Filière : physique

Spécialité : physique des matériaux

Année universitaire 2019/2020



### Formulaire de levée de réserves après soutenance d'un Mémoire de Master

Données d'identification du candidats(es) :

Nom et prénom du candidat : TALBI Ammar et FARES Almi

Intitulé du Sujet : Synthèse et caractérisation des propriétés  
physiques de  $TiO_2$  dopé Ni en couches  
minces

Données d'identification du membre de jury :

Nom et prénom : Bouthalfa Radhia  
Grade : MCA

Lieu d'exercice : Université Larbi Tébessi- Tébessa

Vu le procès-verbal de soutenance de la thèse sus citée comportant les réserves suivantes :

RAS

Et après constatation des modifications et corrections suivantes :

RAS

Je déclare en ma qualité de président de jury de soutenance que le mémoire cité remplit toutes les conditions exigées et permet au candidat de déposer son mémoire en vue de l'obtention de l'attestation de succès.

Le 22/10/2020

Président de jury de soutenance : (Nom/Prénom et signature)

Bouthalfa Radhia





---

# دراسة وتحديد الخصائص الفيزيائية لـ $TiO_2$ المطعم بالنيكل في صيغة أغشية رقيقة

## ملخص

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

تمت دراسة خصائص مختلف العينات باستعمال مطياف الإنعراج للأشعة السينية والمرئية (UV-vis).

الدراسة باستخدام إنعراج الأشعة السينية تظهر أن الأغشية الرقيقة الغير مطعمة التي تم الحصول عليها تتكون فقط من التيتانيوم أناطاس.

الشرائح الرقيقة  $Ni:TiO_2$  تكون شفافة في المجال المرئي ومعتمة في المجال فوق البنفسجي ومن جهة أخرى طاقة النطاق الممنوع تتناقص مع الرفع في نسبة التطعيم. قيم العشوائية تتزايد مع الرفع في نسبة التطعيم (0-7% wt.) بالتوازي مع ذلك فان قرينة الإنكسار وثوابت العزل الكهربائي تتناقص.

## الكلمات المفتاحية :

الشرائح الرقيقة  $Ni:TiO_2$ ، سائل - هلام، XRD، أناطاس، UV-vis.

---

# *Synthesis and characterization of the physical properties of TiO<sub>2</sub> doped Ni in thin films*

## **Abstract**

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

The obtained samples are analysed by means of x-ray diffraction (XRD) and UV-visible spectroscopy (UV-vis).

The study using x-ray diffraction (XRD) shows that the non-doped TiO<sub>2</sub> thin films obtained consist solely of anatase.

Ni:TiO<sub>2</sub> thin films are transparent in the visible and opaque in UV. The calculated optical band gap decrease with increasing nickel doping. The values of disorder increase with increasing nickel doping, in parallel the refractive index and dielectric constants decreases.

**Keywords:** *Sol-Gel, Thin films Ni:TiO<sub>2</sub>, XRD, Anatase, UV-vis.*



---

---

## Résumé

---

---

Des couches minces de  $\text{TiO}_2\text{:Ni}$  ont été préparées par la méthode *Sol-Gel* et déposés selon le procédé spin-coating sur des substrats en verre. Les propriétés structurales et optiques des échantillons formés de 7 couches de  $\text{TiO}_2$  non-dopés et dopés 3, 5 et 7% wt. nickel.

Les différents échantillons sont caractérisés par la diffraction des rayons X (DRX) et spectroscopie *UV-Visible (UV-vis)*

L'étude à la diffraction des rayons X (DRX) montre que les films minces de  $\text{TiO}_2$  non dopés obtenus sont constitués uniquement d'anatase.

Les films minces de  $\text{TiO}_2\text{:Ni}$  sont transparents dans le visible et opaques dans l'UV. Le gap optique calculé diminue avec l'élévation du dopage en nickel (0 à 7 % wt.). Les valeurs du désordre augmentent avec le dopage en nickel, et en même temps l'indice de réfraction et les constantes diélectriques diminuent.

**Mots clés :** *Sol-gel, Couches minces  $\text{TiO}_2\text{:Ni}$ , DRX, Anatase, UV-vis.*

# Dédicace

*Je dédie ce travail:*

*À mes chers parents pour leurs affections, leurs amours et leurs encouragements que dieu les garde et les protège. Vous restez toujours dans mon cœur.*

*À mes chers frères.*

*À mes adorables sœurs.*

*À l'innocence, la joie de ma famille et les enfants de mes sœurs : Ayoub, Malek, Chahd Al-Rayhane, Arwa-Soujoud et Janaa.*

*À ma chère, bonne amie, Rama*

*Je te souhaite une vie pleine de santé et de bonheur.*

*À mes chers amis pour tous les moments que nous avons passés. Je souhaite mes meilleurs vœux à tous.*

*À tout la promotion de Master -2- Physique des matériaux, vous étés pour moi des frères et des sœurs.*

*Anouar*



# *Dédicace*

*Je dédie ce travail:*

*A ma chère maman pour son amour et ses soutiens. Vous resterez toujours dans mon cœur.*

*A mon père— Dieu ait son âme —.*

*À mes chers frères.*

*À mes sœurs.*

*À l'innocence, la joie de ma famille et les enfants de mes sœurs*

*Je te souhaite une vie pleine de santé et de bonheur.*

*À mes chers amis pour tous les moments que nous avons passés. Je souhaite mes meilleurs vœux à tous.*

*À tout la promotion de Master -2- Physique des matériaux, vous étés pour moi des frères et des sœurs.*

*Alim*

---

# Remerciements

---

*On remercie tout d'abord Dieu « Allah » tout puissant de nous avoir donné la force, la patience et la volonté d'achever ce modeste travail.*

*Ce fut pour nous une grande chance que de pouvoir préparer ce mémoire au Laboratoire de **Physique Appliquée et Théorique**, de l'**Université Larbi Tébessi-Tébessa**.*

*Il nous est agréable de remercier 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 proposé le sujet de ce mémoire et le dirigé de bout en bout grâce à son aide, nous a accompagné au quotidien dans la préparation de ce travail avec la plus grande assiduité ainsi qu'avec des qualités humaines remarquables, et dont la présence au quotidien fut un atout majeur pour la réalisation de ce travail, tant d'un point de vue scientifique que moral.*

*Nous adressons nos sincères remerciements à madame **R. BOUKHALFA** maître de conférences 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**, de nous avoir fait l'honneur de présider le jury.*

*Nous remercions monsieur **S. IZZEDINE** Maître Assistant A au **Département des Sciences de la Matière de la Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie de l'Université Larbi Tébessi-Tébessa** de nous avoir fait l'honneur d'accepter d'examiner mon travail.*

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

*Mes remerciements chaleureux s'adressent à toute personne ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail au niveau du **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**.*



---

# *Table des matières*

---



## Table des matières

<b>ملخص</b>	<b>I</b>
<b>Abstract</b>	<b>II</b>
<b>Résumé</b>	<b>III</b>
<b>Dédicace</b>	<b>IV</b>
<b>Remerciement</b>	<b>VI</b>
<b>Table des matières</b>	<b>VII</b>
<b>Liste des tableaux</b>	<b>XI</b>
<b>Liste des figures</b>	<b>XII</b>
<b>Liste des symboles</b>	<b>XVII</b>
<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b><u>Chapitre I : Le dioxyde de titane et le procédé Sol-Gel</u></b>	
<b>I. 1 Généralités sur les couches minces</b>	<b>3</b>
<b>I. 2 Mécanisme de formation d'une couche mince</b>	<b>3</b>
I.2.1. La nucléation et la structure des îlots	3
I.2.2. La coalescence des îlots	3
I.2.3. Le remplissage des canaux	4
I.2.4. Formation d'un film continu	4
I.2.5. Classification des modes de croissance	4
<b>I. 3 Le dioxyde de titane</b>	<b>6</b>
I.3.1. Histoire et développement du TiO <sub>2</sub>	6
I.3.2. Propriétés du dioxyde de titane	6
I.3.2.1. Propriétés structurales	6
I.3.2.1.1. La phase rutile	6
I.3.2.1.2. La phase anatase	7
I.3.3.1.3. La phase brookite	7
I.3.3.1.4. Les phases à haute pression	8
I.3.3.1.4. Stabilité des phases cristallines	9

	<b>I.3.3.1.5. Stabilité en température</b>	<b>10</b>
	<b>I.3.3.1.6. Effet de la taille des grains</b>	<b>10</b>
	I.3.2.2. Propriétés électroniques	11
	I.3.2.3. Propriétés optiques	13
	I.3.2.4. Propriétés électriques	14
<b>I. 4</b>	<b>Principes fondamentaux et mécanisme de photocatalyse de</b>	<b>15</b>
	I.4.1. La Photocatalyse	15
	I.4.2. La superhydrophilie photoinduite	17
<b>I. 5</b>	<b>Domaines d'applications de TiO<sub>2</sub></b>	<b>17</b>
	I.5.1. Dégradation de polluants	17
	I.5.2. Applications biomédicales	17
	I.5.3. La décomposition photocatalytique de l'eau	18
	I.5.4. Les surfaces autonettoyantes	18
	I.5.5. Le photovoltaïque	19
	I.5.6. Applications pigmentaires	19
	I.5.7. Capteur de gaz	20
	I.5.8. Dispositifs optiques	20
	I.5.9. Batteries Li-ion : Lithium-ion batteries (LIBs)	20
	I.5.10. L'électrochromisme	20
<b>I. 6</b>	<b>Transfert de chaleur</b>	<b>21</b>
<b>I. 7</b>	<b>Influences du dopage</b>	<b>21</b>
<b>I. 8</b>	<b>Synthèse des couches minces du TiO<sub>2</sub> par voie sol-gel</b>	<b>22</b>
	I.8.1. La méthode Sol-Gel	24
	I.8.1.1. Principe général de la méthode Sol-Gel	24
	I.8.1.2. Mécanismes réactionnels de la méthode Sol-Gel	25
	<b>I.8.1.2.1. Hydrolyse</b>	<b>25</b>
	<b>I.8.1.2.2. Condensation</b>	<b>26</b>
	I.8.1.3.. La gélification	28
	I.8.1.4.. Le vieillissement	28
	I.8.1.5. Les différentes méthodes de dépositions de couches	28
	I.8.1.6. Paramètres du processus sol-gel affectant les	29

	I.8.1.7. Le dip-coating ou trempage–tirage	30
	I.8.1.8. Centrifugation ou spin-coating	31
	I.8.1.9. Les avantages et les inconvénients du procédé sol-gel	33
	I.8.1.9.1. Avantages du procédé sol-gel	33
	I.8.1.9.2. Limitations du procédé Sol-Gel	34
<b>I. 9</b>	<b>Choix des substrats</b>	<b>34</b>
<b>I. 10</b>	<b>Traitement thermique</b>	<b>35</b>
	I.10.1. Le séchage	35
	I.10.2. Le recuit	35
<b>Chapitre II : Procédures expérimentales</b>		
<b>II</b>	<b>Procédés de dépôt des couches minces de TiO<sub>2</sub></b>	<b>38</b>
	II.1. Nettoyage des substrats	38
	II.2. Dispositif de dépôt Centrifugation ou spin-coating	39
	II.3. Préparation de la solution de Centrifugation	40
	II.4. Procédé spin-coating	42
	II.5. Techniques de caractérisation	43
	II.5.1. La spectroscopie UV-Visible	43
	II. 5. 1. 1. Mesure de l'épaisseur	46
	II. 5. 1. 2. Détermination du coefficient d'absorption $\alpha$	48
	II. 5. 1. 3. Détermination de la largeur de la bande	49
	II. 5. 2. La diffraction des rayons X (DRX)	51
<b>Chapitre III : Résultats expérimentaux et discussion</b>		
<b>III</b>	<b>Etudes structurales par spectroscopie DRX</b>	<b>52</b>
<b>III</b>	<b>Etudes optique par spectroscopie UV-VIS</b>	<b>55</b>
	III .2.1. Détermination de l'épaisseur moyenne et de l'indice de réfraction	58
	III .2.2. Coefficient d'absorption	63
	III .2.3. Coefficient d'extinction, k	64



---

III .2.4.Constante diélectrique	65
III .2.5.Gap optique	66
III .2.6.L'énergie d'Urbach et la largeur de la queue de bande d'absorption	68
<i>Conclusion Générale</i>	70
<b>Références</b>	71

---

# Liste des tableaux

<b>Tableau N°</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<b>Tableau.I.1</b>	Les trois modes de croissance	<b>05</b>
<b>Tableau.I.2</b>	Propriétés structurelles des structures cristallines du TiO <sub>2</sub>	<b>09</b>
<b>Tableau I.3</b>	Les propriétés physiques du dioxyde de titane	<b>15</b>
<b>Tableau I.4</b>	Méthodes de dépôt de couches minces	<b>23</b>
<b>Tableau.II.1</b>	Produits utilisées dans ce travail expérimental	<b>19</b>
<b>Tableau. II.2</b>	Modes de vibration <i>Raman</i> de A-TiO <sub>2</sub> , position et largeur à mi-hauteur de la bande E <sub>g</sub> (ref)	<b>31</b>
<b>Tableau. III.1</b>	Données de la DRX du TiO <sub>2</sub> non dopé.	<b>53</b>
<b>Tableau. III.2</b>	Valeurs de $\lambda$ , T <sub>M</sub> et T <sub>m</sub> pour les quatre différentes épaisseurs de couches minces de TiO <sub>2</sub> non dopé et (0, 3, 5 et 7 % en poids de Ni) dopé correspondant aux spectres de transmission. Les valeurs calculées de l'indice de réfraction et de l'épaisseur du film sont basées sur la méthode de l'enveloppe.	<b>60</b>
<b>Tableau. III.3</b>	Estimation de certains paramètres optiques essentiels des couches minces de TiO <sub>2</sub> non dopées et dopées au Ni synthétisées par la technique du Sol Gel Spin-coating.	<b>64</b>

# Liste des figures

<b>Figure N°</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<b>Figure.I.1</b>	Processus élémentaire au début de la nucléation et croissance en trois dimensions	<b>04</b>
<b>Figure.I.2</b>	Représentation de la phase cristalline du TiO <sub>2</sub> Rutile (adapté de la référence).	<b>07</b>
<b>Figure.I.3</b>	Représentation de la phase cristalline du TiO <sub>2</sub> Anatase (adapté de la référence).	<b>07</b>
<b>Figure.I.4</b>	Représentation de la phase cristalline du TiO <sub>2</sub> Brookite (adapté de la référence).	<b>08</b>
<b>Figure.I.5</b>	Phases cristallographiques du TiO <sub>2</sub> (a) columbite et (b) baddeleyite (adapté de la référence).	<b>08</b>
<b>Figure.I.6</b>	Enthalpie des phases cristallines du TiO <sub>2</sub> en fonction de la surface spécifique.	<b>10</b>
<b>Figure.I.7</b>	Évolution de l'énergie libre en fonction de la dimension des cristaux.	<b>11</b>
<b>Figure.I.8</b>	Représentation schématique des bandes d'énergie du TiO <sub>2</sub> .	<b>12</b>
<b>Figure.I.9</b>	Structure de liaison moléculaire-orbitaire de l'anatase TiO <sub>2</sub> : (a) niveaux atomiques ; (b) niveaux de scission du champ cristallin ; (c) états finals d'interaction. La ligne continue fine et la ligne en pointillés représentent respectivement les grandes et petites contributions .	<b>12</b>
<b>Figure.I.10</b>	(a) Semi-conducteur à gap direct et (b) Semi-conducteur à gap indirect.	<b>13</b>

<b>Figure.I.11</b>	Spectres de réflexion diffuse des poudres de TiO <sub>2</sub> mesurés dans le vide.	<b>14</b>
<b>Figure.I.12</b>	Processus photo-induits de TiO <sub>2</sub> .	<b>15</b>
<b>Figure.I.13</b>	Représentation simplifiée du diagramme de bandes de TiO <sub>2</sub> sous l'action d'un photon d'énergie supérieure à la bande interdite. Une paire électron-trou est créée, donnant lieu à des réactions d'oxydation et de réduction (ici, en milieu humide, oxygéné)	<b>16</b>
<b>Figure.I.14</b>	Étapes élémentaires de la décomposition photocatalytique de l'eau.	<b>18</b>
<b>Figure.I.15</b>	des gouttes d'eau sur la surface du film (a) et sur le substrat de verre surface (b).	<b>18</b>
<b>Figure.I.16</b>	Structure schématique du DSSC (à gauche) et principes de fonctionnement (à droite).	<b>19</b>
<b>Figure.I.17</b>	Comparaison du nombre d'articles référencés par année sur Science Direct, concernant le TiO <sub>2</sub> obtenu par voie sol-gel, par pulvérisation cathodique et par CVD.	<b>24</b>
<b>Figure.I.18</b>	Le processus sol-gel.	<b>25</b>
<b>Figure.I.19</b>	Mécanisme d'hydrolyse des alcoxydes M(OR) <sub>4</sub> .	<b>26</b>
<b>Figure.I.20</b>	Mécanisme d'alcoxolation des alcoxydes M(OR) <sub>m</sub> .	<b>26</b>
<b>Figure.I.21</b>	Mécanisme d'oxolation des alcoxydes M(OR) <sub>m</sub> .	<b>27</b>
<b>Figure.I.22</b>	Mécanisme d'alcoolation des alcoxydes M(OR) <sub>m</sub> .	<b>27</b>
<b>Figure.I.23</b>	Mécanisme d'olation des alcoxydes M(OR) <sub>m</sub> .	<b>28</b>
<b>Figure.I.24</b>	Équipement de dip coating et (b) retrait du substrat de la solution pour la formation du film.	<b>30</b>



<b>Figure.I.25</b>	Niveaux du processus de dip coating.	<b>31</b>
<b>Figure.I.26</b>	Relation entre la vitesse de rotation et l'épaisseur du film.	<b>32</b>
<b>Figure.I.27</b>	Quatre étapes distinctes pour le spin coating.	<b>32</b>
<b>Figure.I.28</b>	Influence du traitement thermique sur la porosité des couches minces.	<b>36</b>
<b>Figure.II.1</b>	Lames de verre utilisés, avec épaisseur 1mm, taille 25 x 76 mm.	<b>21</b>
<b>Figure.II.2</b>	Dispositif expérimental de spin coating des couches utilisé au Laboratoire de physique appliquée et théorique, Université Larbi Tébessi - Tébessa.	<b>22</b>
<b>Figure.II.3</b>	Solution préparée par la voie sol-gel pour obtenir des couches minces de TiO <sub>2</sub> dopé 0, 3, 5 et 7 % wt. Ni.	<b>23</b>
<b>Figure.II.4</b>	Une photographie du four pour le traitement thermique de nos échantillons, au Laboratoire de Traitement Thermique, Université Larbi Tébessi - Tébessa.	<b>26</b>
<b>Figure.II.5</b>	Une photographie des échantillons de TiO <sub>2</sub> dopé Ni (0, 3, 5 et 7 % wt.) déposées sur les verres par <i>spin coating</i> .	<b>26</b>
<b>Figure.II.6</b>	Spectrophotomètre utilisé pour étudier les couches minces dans ce travail de laboratoire	<b>27</b>
<b>Figure.II.7</b>	Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau.	<b>29</b>
<b>Figure.II.8</b>	Spectre typique de transmittance optique d'une couche mince de TiO <sub>2</sub> déposée sur du verre par Sol-Gel	<b>30</b>
<b>Figure.II.9</b>	Système d'une couche mince absorbante sur un substrat transparent épais.	<b>32</b>
<b>Figure.II.10</b>	Franges d'interférence optiques.	<b>33</b>
<b>Figure.II.11</b>	Détermination du désordre par extrapolation à partir de la variation de $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$	<b>34</b>
<b>Figure.II.12</b>	Détermination du désordre par extrapolation à partir de la variation de $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$	<b>35</b>

<b>Figure.III.1</b>	le diagramme de diffraction de rayons x d'un film mince de TiO <sub>2</sub> non dopé déposé sur un substrat de verre et recuit à l'air pendant 90 min à 500 °C	<b>53</b>
<b>Figure.III.2</b>	Courbe de Williamson Hall de TiO <sub>2</sub> non dopé.	<b>54</b>
<b>Figure.III.3</b>	Taille et déformation des cristallites, calculées à partir de la relation de Debye-Scherer, de la relation de Wilson-stokes et de la courbe W-H	<b>54</b>
<b>Figure.III.4</b>	Représentation de la transmission en fonction de la longueur d'onde (nm) pour les couches minces de TiO <sub>2</sub> non dopées et dopées au Ni	<b>57</b>
<b>Figure.III.5</b>	(a) Spectres d'absorption UV du TiO <sub>2</sub> :Ni <sub>x</sub> (x = 0, 3 et 7 wt. %). (b) Variation du début de l'absorption en fonction du pourcentage de nickel	<b>58</b>
<b>Figure.III.6</b>	Courbe de $1/2$ vs $n/\lambda$ pour les couches minces de TiO <sub>2</sub> pur et Ni dopé.	<b>59</b>
<b>Figure.III.7</b>	La dépendance de l'épaisseur du film à la concentration de dopant des couches minces de TiO <sub>2</sub>	<b>61</b>
<b>Figure.III.8</b>	Dépendances spectrales de l'indice de réfraction (n) des couches minces de TiO <sub>2</sub> non dopées et dopées au Ni : points dispersés : les résultats calculés et lignes : les résultats ajustés	<b>62</b>
<b>Figure.III.9</b>	(a) La variation du coefficient d'absorption, $\alpha$ avec la longueur d'onde, $\lambda$ et (b) : Le déplacement du bord d'absorption des échantillons de couches minces de TiO <sub>2</sub> vers les longueurs d'onde plus élevées à mesure que la concentration de dopant augmente.	<b>64</b>
<b>Figure.III.10</b>	La représentation graphique entre le coefficient d'extinction des échantillons de couches minces de TiO <sub>2</sub> non dopé et dopé au Ni et la longueur d'onde du photon.	<b>65</b>
<b>Figure.III.11</b>	Dépendance de $\epsilon_i$ (a) et $\epsilon_r$ (b) sur la longueur d'onde pour différents échantillons de couches minces de TiO <sub>2</sub> .	<b>66</b>
<b>Figure.III.12</b>	Schéma montrant le changement de la structure de bande du TiO <sub>2</sub> lors du dopage en Ni. Les VBM et VBM' sont les maxima des bandes de	<b>67</b>

	valence du TiO <sub>2</sub> et du Ni: TiO <sub>2</sub> ; CBM et CBM' désignent leurs bandes de conduction. Les contributions des orbitales formant la bande de valence sont plus élevées que celles formant la bande de conduction, de sorte que la bande interdite du TiO <sub>2</sub> [E <sub>g</sub> (TiO <sub>2</sub> )] est plus grande que celle du TiO <sub>2</sub> : Ni [E <sub>g</sub> (TiO <sub>2</sub> : Ni)] [91].	
<b>Figure.III.13</b>	Spectres de transmission transformés de couches minces de TiO <sub>2</sub> dopé au Ni (Ni = 0, 3, 5, 7 à. % en poids) formées à 500°C pendant 90 min montrant les valeurs énergétiques de la bande interdite directe (a) et de la bande interdite indirecte (b).	<b>68</b>
<b>Figure.III.14</b>	Courbe de l'énergie d'Urbach pour (a) TiO <sub>2</sub> non dopé, (b) TiO <sub>2</sub> :Ni(3 % en poids), (c) TiO <sub>2</sub> :Ni(5 % en poids), et (d) TiO <sub>2</sub> :Ni(7 % en poids).	<b>69</b>
<b>Figure.III.15</b>	Variation de (a) : Energie de bande optique interdite directe et énergie d'Urbach ; (b) : Energie de bande optique interdite indirecte et énergie d'Urbach des couches minces non dopées de TiO <sub>2</sub> et TiO <sub>2</sub> :Ni (0, 3 5, et 7 % en poids).	<b>70</b>

---

---

# Liste des symboles

---

## Nomenclature

<b>(S-K) :</b>	<b>Stransky-Krastanov</b>
<b>TiO<sub>2</sub> :</b>	<b>Le dioxyde de titane</b>
<b>(PCO) :</b>	<b>l'oxydation photocatalytique</b>
<b>(PSH) :</b>	<b>la superhydrophilie photo-</b>
<b>(hVB +):</b>	<b>Un trou positif dans la bande de valence</b>
<b>(eCB -):</b>	<b>Un électron dans la bande de conduction</b>
<b>h<math>\nu</math>:</b>	<b>L'energie d'un photon.</b>
<b>VB:</b>	<b>Bande de valence</b>
<b>CB:</b>	<b>bande de conduction</b>
<b>(DSSC) :</b>	<b>Les cellules solaires à colorant (Dye sensitized solar cells)</b>
<b>(LIB) :</b>	<b>Les batteries au lithium-ion</b>
<b>CE:</b>	<b>champ électrique</b>
<b>(CVD) :</b>	<b>Dépôt chimique en phase vapeur</b>
<b>sol-gel :</b>	<b>solution colloïdale liquide (sol) à une matrice tridimensionnelle solide</b>
<b>(RW) :</b>	<b>Le rapport molaire eau/alcoxyde</b>
<b>(TMO) :</b>	<b>les oxydes de métaux de transition</b>
<b>DRX:</b>	<b>Difraction des rayons X</b>
<b>(W-H) :</b>	<b>la méthode du courbe de Williamson-Hall</b>
<b>(W-S) :</b>	<b>la relation de Wilson-stokes</b>
<b>(<math>\epsilon_r</math>) :</b>	<b>Les courbes des parties réelles</b>
<b>(<math>\epsilon_i</math>) :</b>	<b>Les courbes des parties imaginaires</b>
<b>d:</b>	<b>L'épaisseur.</b>



---



---

<b><math>E_g^{opt}</math> :</b>	<b>Gap optique.</b>
<b><math>E_{00}</math>:</b>	<b>Désordre.</b>
<b><math>\alpha</math>:</b>	<b>Coefficient d'absorption.</b>
<b>T:</b>	<b>Transmittance.</b>
<b>n:</b>	<b>Indice de réfraction du couche .</b>
<b>7- TiO2:Ni:</b>	<b>(7 couches de TiO2:Ni)</b>
<b><math>\lambda</math>:</b>	<b>Longueur d'onde.</b>
<b>UV:</b>	<b>ultraviolet</b>
<b>(UV-V) :</b>	<b>UV-Visible</b>
<b>(IR) :</b>	<b>infrarouge</b>

---



---

---

# *Introduction générale*

---



## Introduction générale

A

l'heure actuelle, le dioxyde de titane  $\text{TiO}_2$  est l'un de semi-conducteurs le plus étudié, pour une utilisation au deux applications principales en tant que pigment ou photo catalyseur dans de nombreux secteur , y compris le bâtiment (vitres autonettoyantes, ciment, des peintures ), industrie du papier, la cosmétique (dentifrice), l'alimentaire(colorant), pharmaceutique(comprimés)...etc. [1,2]

Ce travail a pour objet d'élaborer et caractériser les couches minces de dioxyde de titane obtenues par voie sol-gel précisément par le procédé de centrifugation ou spin-coating. Il permet aussi d'analyser les propriétés optiques de ces échantillons en fonction du taux de dopage en nikel.

Dans cette étude, nos couches minces ont été obtenues à une seule vitesse de rotation environ 2000 tours/min pendant 30s et les matériaux ainsi obtenus sont amorphes et nécessitent donc des traitements de recuit à des températures relativement élevées. Nous avons effectué un recuit thermique à  $500^\circ\text{C}$  pendant 90 min. Cette limitation en température est dictée par le souci d'éviter le ramollissement du substrat en verre. Le dépôt des couches minces sur le substrat se fait dans les conditions de température et d'humidité de la salle de préparation.

Les techniques expérimentales d'analyse mis en œuvre sont la spectroscopie de transmission *UV-Vis* pour l'étude des propriétés optiques et la spectroscopie de *DRX* (*Diffraction des rayons X*) pour l'étude des caractérisations structurales.

Plus de l'introduction, ce mémoire de master est divisé en trois chapitres qui s'articulent de la manière suivante :

- ✚ **Chapitre I**, est consacré à l'étude bibliographique générale du matériau étudié. Aussi, une attention particulière est portée sur la méthode *Sol-Gel* au procédé *spin-coating ou centrifugation* et les étapes de formation de la couche mince ;
- ✚ **chapitre II**, présente d'une part, les procédures utilisées pour faire croître les couches minces de  $\text{TiO}_2$  dopé au Nickel (0, 3, 5, 7 %wt.), et d'autre part, les

techniques expérimentales mis en œuvre pour déterminer les caractéristiques physiques des films minces obtenus ;

✚ **chapitre III**, sera consacré à l'étude des propriétés optiques des couches minces de  $\text{TiO}_2:\text{Ni}$ . Les indices de réfractons, le gap optique et le désordre des films, seront soulignés dans ce dernier chapitre. L'évolution de ces propriétés physiques (optiques) en fonction du dopage en nickel ont été étudiée et analysée.

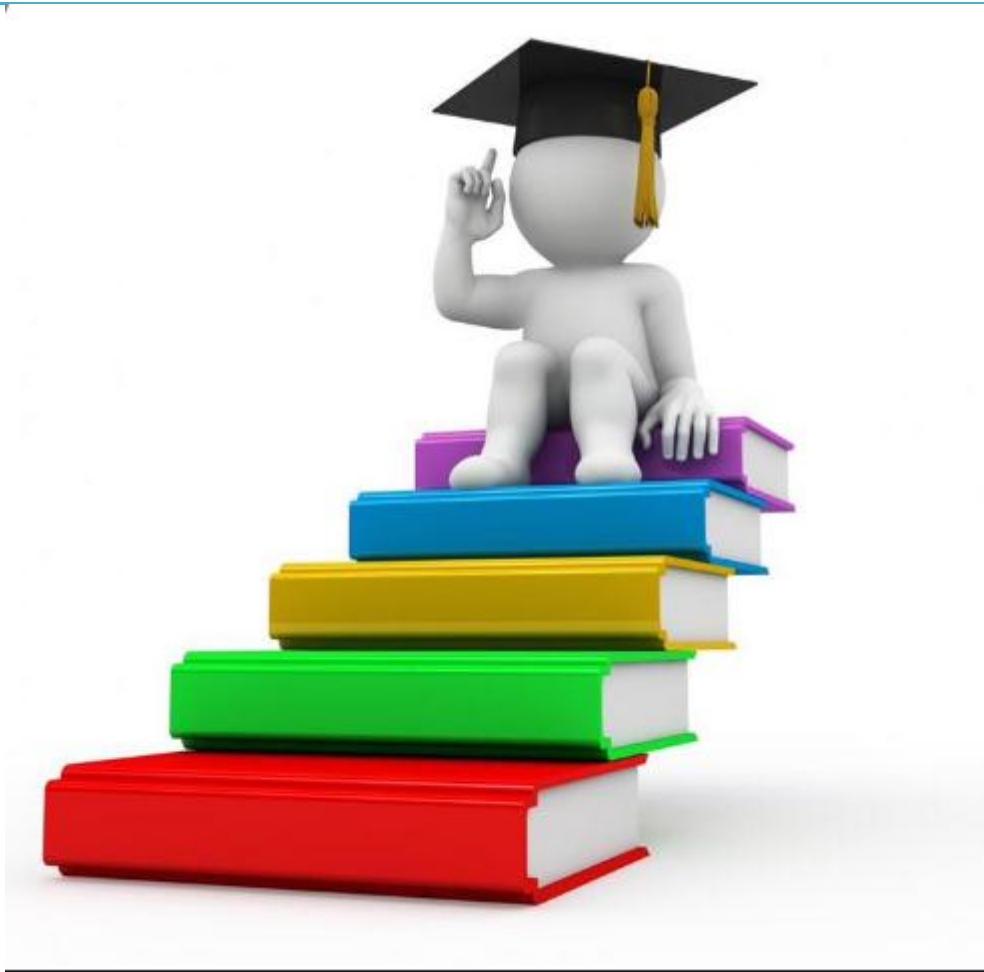
Enfin, nous terminerons par une conclusion générale qui résume les différentes étapes et les différents résultats dans ce travail.

---

## *Chapitre I*

# *Le dioxyde de titane et le procédé Sol-Gel*

---



## I. 1. Généralités sur les couches minces

La diminution des matériaux en nano-taille ainsi qu'en nano-épaisseur conduit à l'émergence de propriétés physico-chimiques uniques qui ne peuvent être atteintes dans un matériau à l'état massif; ces propriétés sont formées en raison des effets de confinement de surface et quantique [3].

La couche mince peut être définie comme une fine couche de matériau, dont l'épaisseur varie de plusieurs nanomètres à quelques micromètres. Comme tous les matériaux, la structure des couches minces est divisée en structure amorphe et polycristalline selon les conditions de préparation et la nature du matériau. Les couches minces comprennent deux parties : la couche et le substrat sur lequel les films sont déposés. De plus, les films minces peuvent être composés de différentes couches telles que des cellules solaires à film mince, des cellules électrochromiques, etc [4].

## I.2. Mécanisme de formation d'une couche mince

De nombreuses recherches ont été menées sur le mécanisme de croissance des couches minces. Il a été constaté que la croissance des films peut être divisée en certaines étapes décrites en détail ci-dessous [4].

### I.2.1. La nucléation et la structure des îlots

Les atomes de la cible frappent le substrat, où ils peuvent se condenser sur la surface du substrat. Les atomes perdent de l'énergie et peuvent ne pas réagir immédiatement avec le substrat. Ils auront une certaine mobilité sur la surface avant la condensation et ces atomes mobiles sont appelés adatoms. Ces adatoms diffusent autour du substrat. En diffusant de manière aléatoire, ils rencontrent d'autres atomes et les rejoignent pour former des nucléi, les nucléi résultants formés au stade initial sont souvent instables sur le plan thermodynamique. Au bout d'un certain temps, les nucléi regroupés (les amas) atteignent une taille critique sûre et deviennent thermodynamiquement stables. Les nucléi critiques stables augmentent en nombre et en taille jusqu'à ce qu'une densité de nucléation saturée soit atteinte. Un nucléus peut se développer selon deux modes, parallèle et perpendiculaire, et les nucléi développés sont appelés des îlots [4].



### I.2.2. La coalescence des îlots

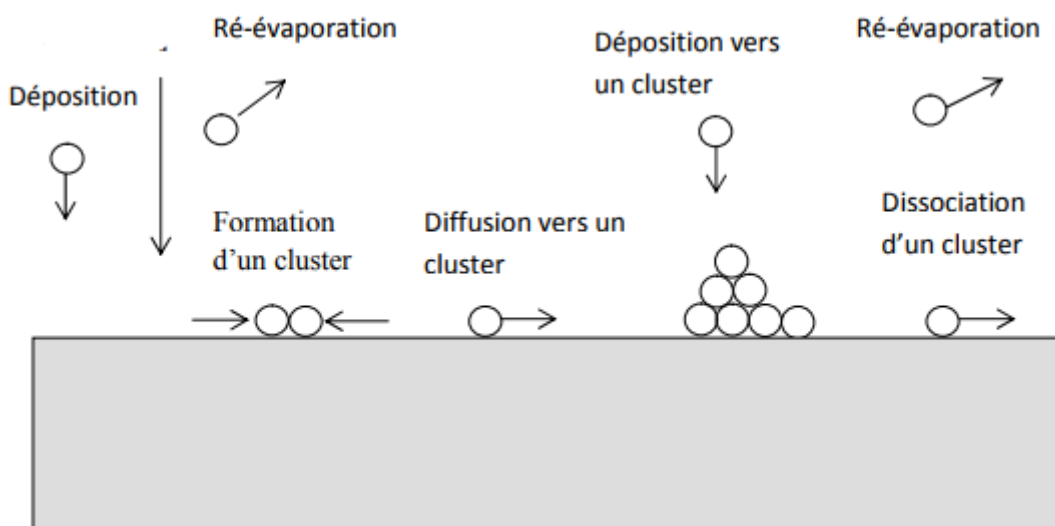
De petits îlots commencent à se coalescer les uns avec les autres à la surface du substrat pour réduire la surface du substrat et le remplacer par un revêtement en couche mince. Il en résulte la formation d'un îlot plus grand et le processus est appelé agglomération. Les îlots plus grands s'agglomèrent, laissant des canaux et des trous du substrat découvert entre les îlots et conduisant à la formation d'un film discontinu à la surface du substrat, créant un défaut poreux à la surface [4].

### I.2.3. Le remplissage des canaux

Une nucléation secondaire se produit dans les canaux, et les nucléi sont incorporés dans la masse du film lorsqu'ils grandissent et touchent les côtés du canal. En même temps, les canaux sont reliés à certains endroits et se remplissent rapidement comme un liquide. Finalement, la plupart des canaux sont éliminés et le film est continu mais contient de nombreux petits trous irréguliers [4].

### I.2.4. Formation d'un film continu

Le trou contient de nombreux nucléi secondaires qui s'unissent entre eux pour former des îlots secondaires qui touchent ensuite le bord du trou et s'unissent avec le film principal pour laisser un trou propre. De plus, des nucléi secondaires se forment alors, et le processus est répété jusqu'à ce que le trou se remplisse finalement. Le comportement liquide du dépôt persiste jusqu'à ce qu'un film complet soit obtenu [4].

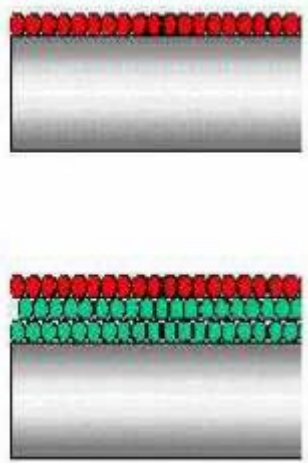
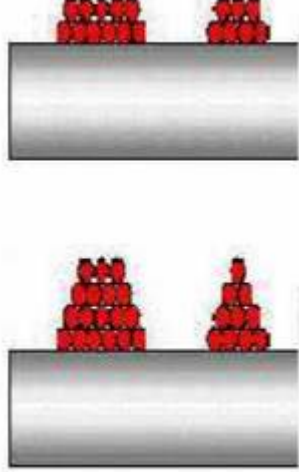
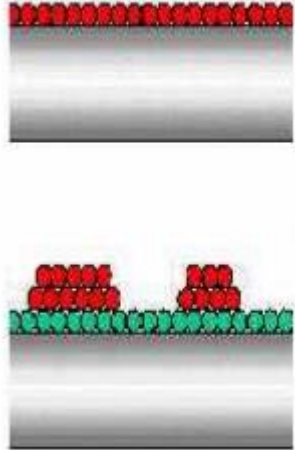


**Figure I. 1:** Processus élémentaire au début de la nucléation et croissance en trois dimensions [5].

**I.2.5. Classification des modes de croissance**

Le mécanisme de nucléation pour la croissance des couches minces a été classé en trois grands types selon l'interaction entre les atomes déposés de la cible et la surface du substrat [6]. Le **tableau I.1** ci-dessous les présente.

**Tableau. I.1 :** Les trois modes de croissance [6].

		
<p><b>Van der Merwe ou mécanisme de croissance des îlots</b></p> <p>Cette croissance peut être constatée lorsque l'adhérence entre les atomes est plus grande que la liaison entre le substrat et les adatoms. Un groupe d'adatoms stables s'accumule et se coalesce à la surface et croît en trois dimensions pour former un îlot.</p>	<p><b>Volmer Weber ou mécanisme de couche</b></p> <p>Cela se produit lorsque l'adhérence entre l'atome et la surface est plus grande. Le film se développe couche par couche sur la surface du substrat.</p>	<p><b>Mécanisme Stransky-Krastanov (S-K)</b></p> <p>Le mécanisme SK combine à la fois des mécanismes de croissance et de croissance des îlots. Les adatoms commencent à s'accumuler et à former des îlots après la croissance d'une couche initiale.</p>

## I.3. Le dioxyde de titane

### I.3.1. Histoire et développement du TiO<sub>2</sub>

Le titane est le deuxième métal de transition du tableau périodique. Il a été découvert en 1791 par le minéralogiste William Gregor, dans la région des Cornouailles, au Royaume-Uni, dans la minérale ilménite (FeTiO<sub>3</sub>). En 1795, il a été isolé par le chimiste allemand Heinrich Klaproth sous forme de phase rutile TiO<sub>2</sub>. Le dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) est un matériau multifonctionnel, semi-conducteur et polymorphe. Il est utilisé pour la première fois dans l'industrie en 1918 [7]. Depuis que la décomposition photosensibilisée de l'eau en H<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> à l'aide d'une cellule électrochimique composée d'une électrode en Pt et d'une électrode semi-conductrice en TiO<sub>2</sub> a été signalée pour la première fois par Fujishima et Honda en 1972, le TiO<sub>2</sub> s'est distingué parmi les différents matériaux semi-conducteurs par ses propriétés photocatalytiques pour la purification de l'air et de l'eau [8].

En outre, ces dernières années, avec les débuts de la nanotechnologie, la poudre et les films de dioxyde de titane ont été largement utilisés dans de nombreuses applications et domaines de recherche en raison de ses propriétés spécifiques, que nous examinerons plus en détail dans les paragraphes suivants [7].

### I.3.2. Propriétés du dioxyde de titane

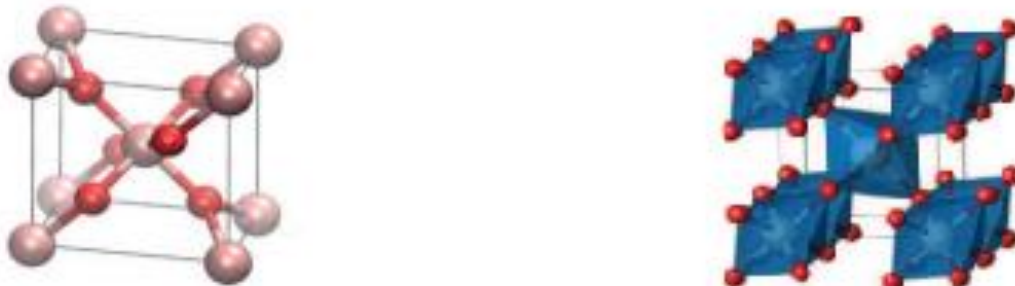
#### I.3.2.1. Propriétés structurales

Le dioxyde de titane se trouve dans la nature en trois phases cristallines dans les conditions ambiantes : anatase, brookite et rutile. Ces trois polymorphes sont constitués d'une brique octaédrique qui se reproduit pour former la structure cristallographique. Chaque octaèdre est constitué d'un ion Ti<sup>4+</sup> entouré de six ions O<sup>2-</sup>. L'octaèdre TiO<sub>6</sub> est formé par un cation Ti<sup>4+</sup> au centre avec six atomes d'oxygène aux sommets, dont chacun est lié à trois atomes de titane. Ces trois structures cristallines diffèrent selon le mode d'assemblage du motif octaédrique TiO<sub>6</sub> [9,10].

##### I.3.2.1.1. La phase rutile

La phase rutile présente une maille quadratique contenant deux motifs de TiO<sub>2</sub> (figure I.2). Dans la structure du rutile, les octaèdres d'oxygène sont légèrement déformés ; les ions O<sup>2-</sup> forment un empilement hexagonal compact déformé et les cations Ti<sup>4+</sup> occupent la moitié des sites octaédriques. Chaque octaèdre est entouré de dix octaèdres proches. La distance

interionique dans le rutile est de 1,959 Å pour la liaison Ti-O et de 2,96 Å et 3,57 Å pour les liaisons Ti-Ti [10].



**Figure I. 2:** Représentation de la phase cristalline du  $\text{TiO}_2$  Rutile (adapté de la référence [11]).

### I.3.2.1.2. La phase anatase

L'anatase a une géométrie quadratique (figure.I.3), elle est constituée d'unités octaédriques fortement déformées, chaque octaèdre est en contact avec huit voisins. Pour l'anatase, par rapport au rutile, les distances Ti-Ti sont plus longues et, au contraire, les distances Ti-O sont plus courtes [9].



**Figure I. 3:** Représentation de la phase cristalline du  $\text{TiO}_2$  Anatase (adapté de la référence [11]).

### I.3.3.1.3. la phase brookite

La Brookite est de structure orthorhombique plus complexe (figure.I.4), bien que les distances Ti-O soient similaires à d'autres structures, peu de travail est consacré à l'étude de la  $\text{TiO}_2$ -brookite ; en effet, cette phase est très difficile à synthétiser en laboratoire et son intérêt semble très controversé par rapport à d'autres polymorphes [12,13].



**Figure I. 4:** Représentation de la phase cristalline du  $\text{TiO}_2$  Brookite (adapté de la référence [11]).

#### I.3.3.1.4. Les phases à haute pression

Ce sont des structures beaucoup moins courantes (figure.I.5) comme la colombite (a), la baddeleyite (b), la hollandite ou la cotunnite pour n'en citer que quelques-unes. Ces dernières phases n'existent pas dans la nature et peuvent éventuellement être obtenues dans des conditions très spécifiques, en particulier sous de très hautes pressions [12,14].



**Figure I. 5:** Phases cristallographiques du  $\text{TiO}_2$  (a) colombite et (b) baddeleyite (adapté de la référence [15]).

Le **tableau I.2** regroupe les principales caractéristiques cristallographique des différentes phases du dioxyde de titane.

**Tableau. I.2 :** Propriétés structurales des structures cristallines du TiO<sub>2</sub> [16].

Propriété	TiO <sub>2</sub>		
Masse moléculaire (g mol <sup>-1</sup> )	79.88		
Dilatation thermique	Volumétrique		
Alpha	28.9		
a <sub>0</sub>	0.2890		
Propriété	Anatase	Rutile	Brookite
La structure cristalline	Tétragonal	Tétragonal	Orthorhombique
Groupe de point	4/mmm	4/mmm	Mmm
Groupe d'espace	I41 /amd	P42 / mnm	Pbca
Paramètres de maille (Å°)	a = b = 3784 c = 9515	a = b = 4593 c = 2959	a = 9184 b = 5447 c = 5145
Molécule/cellule	4	2	8
Volume (Å° <sup>3</sup> )	136.25	62.07	257.38
Molar volume	20.156	18.693	19.377
Densité (g/ cm <sup>3</sup> )	3.79	4.13	3.99

#### I.3.3.1.4. Stabilité des phases cristallines

Parmi ces structures, le rutile est la phase la plus stable, tandis que l'anatase est métastable à température ambiante. L'anatase peut être stabilisée en dessous de la taille des particules de 11 nm. Ce renversement de stabilité s'explique par une énergie de surface plus faible pour l'anatase (1.32 J.m<sup>-2</sup>) que pour le rutile (1,91 J.m<sup>-2</sup>) [12]. Ce changement de phase implique un effondrement de la structure de l'anatase, qui est irréversible. En outre, Potlog et al [17] ont signalé que la transformation inverse du rutile en anatase est possible en utilisant l'environnement H<sub>2</sub>. Ce changement de phase se produit généralement pour des températures de l'ordre de 800°C, mais la température de seuil peut varier de 400 °C à 1200 °C, en fonction de la taille des grains, des conditions ambiantes et des impuretés [14]. Pour des cristaux stœchiométriques, les plans les plus stables sont le (110) pour le rutile et le (101) pour l'anatase [18].

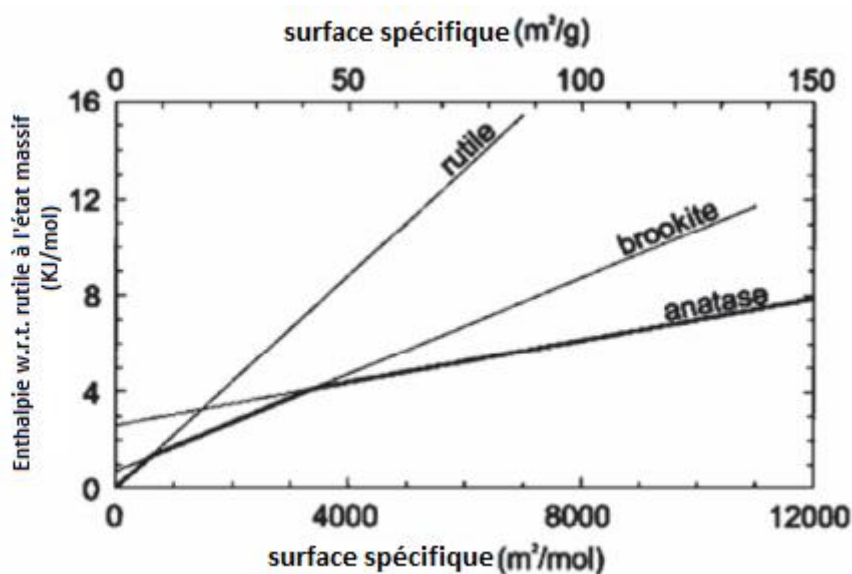


### I.3.3.1.5. Stabilité en température

Orendorz et al. ont démontré par un suivi par spectroscopie Raman et par diffraction des rayons X, la stabilité à haute température de nano-cristaux d'anatase en mettant en évidence la transformation de phase anatase-rutile à environ 1000°C [12].

### I.3.3.1.6. Effet de la taille des grains

- ✚ Ranade et al ont étudié la stabilité dynamique des phases anatase, rutile et brookite par une méthode calorimétrique » (figure I.6) [10].
- ✚ le rutile est énergétiquement stable quand la taille de particule est  $> 200\text{nm}$  ( $< 592\text{ m}^2\text{ mol}^{-1}$ ),
- ✚ la phase brookite est énergétiquement stable entre 40 et 200 nm ( $592\text{-}3174\text{ m}^2\text{ mol}^{-1}$ ),
- ✚ l'anatase est énergétiquement favorisée pour les plus petites particules ( $< 40\text{nm}$ ).



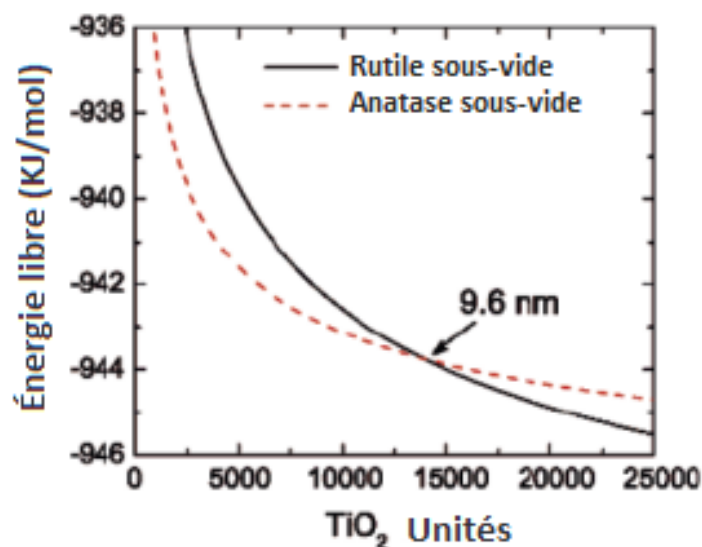
**Figure I. 6:** Enthalpie des phases cristallines du TiO<sub>2</sub> en fonction de la surface spécifique.

- Un calcul avec un pseudopotentiel de Teter donne la phase rutile plus stable avec une valeur de la différence d'énergie proche de l'expérience [19].

- Zhang et Banfield ont montré la présence de trois domaines de stabilité pour  $\text{TiO}_2$  selon la taille des nanoparticules [10] :
- ✚ L'anatase est stable pour une taille inférieure à 11 nm ;
- ✚ la brookite est stable pur une taille comprise entre 11 et 35 nm ;
- ✚ Le rutile est stabilisé pour des tailles supérieures à 35 nm.
- En cas de transition directe anatase-rutile, la taille critique de transition est alors de 16 nm. Ce qui a été confirmé par des calculs thermodynamiques.
- ✓ Zhang et Banfield ont pu conclure à la stabilité de la phase anatase pour des cristallites de rayon inférieur à 14 nm environ [10].
- ✓ Barnard et al ont modélisé la stabilité des phases de  $\text{TiO}_2$  en fonction de la taille des nanocristaux (figure.I.7) [12].

L'anatase serait thermodynamiquement stable

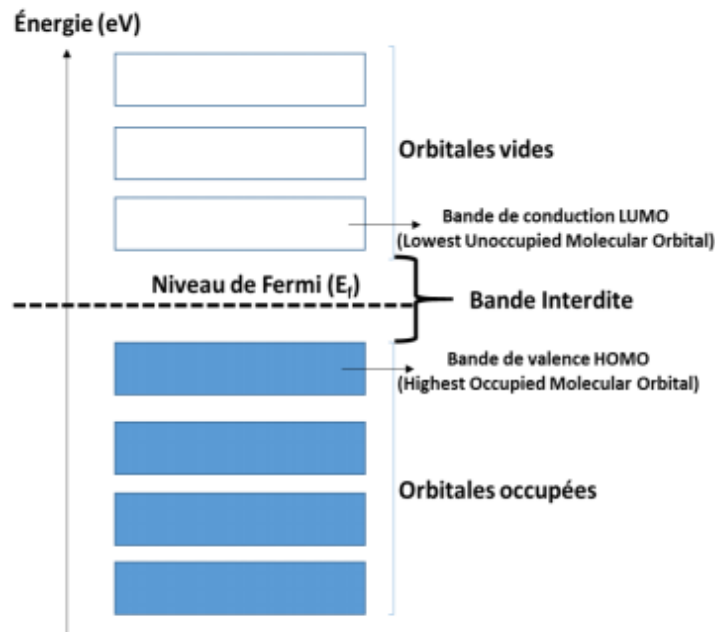
- dans le vide pour des tailles de nanocristaux inférieures à 10 nm environ.
- En environnement humide, jusqu'à des dimensions de nanocristaux de l'ordre de 15 nm.



**Figure I. 7:** Évolution de l'énergie libre en fonction de la dimension des cristaux.

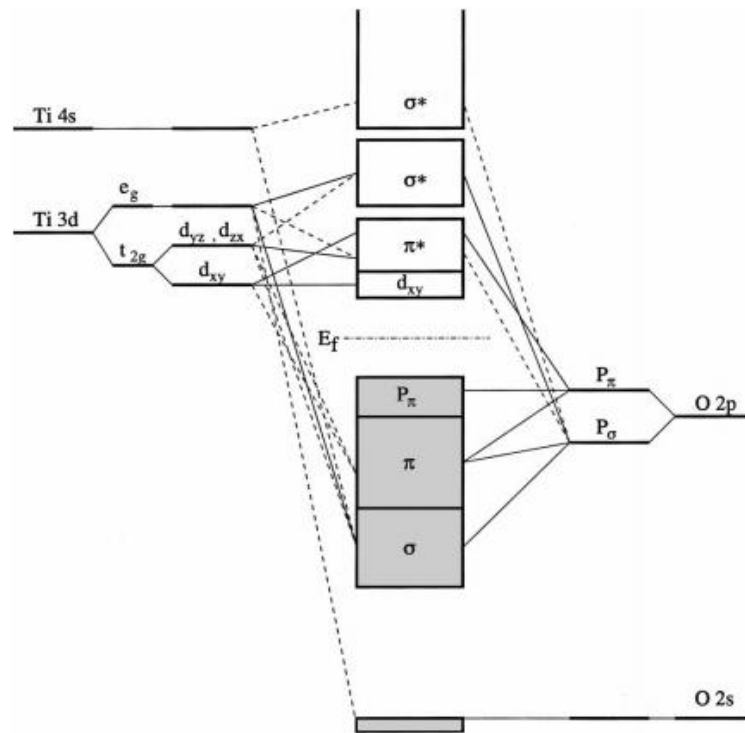
### I.3.2.2. Propriétés électroniques

Le dioxyde de titane est un semi-conducteur de type n, le  $\text{TiO}_2$  peut être étudié en termes de théorie des bandes d'énergie (figure I.8)[20].



**Figure I. 8:** Représentation schématique des bandes d'énergie du  $\text{TiO}_2$  [20].

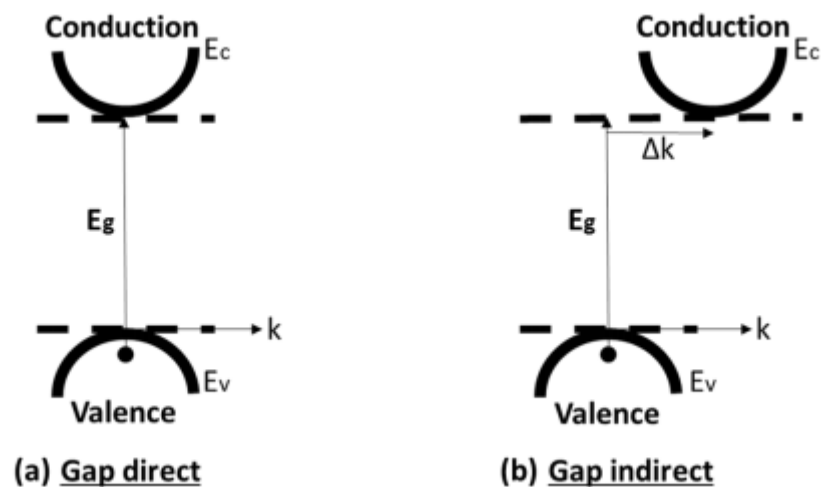
La bande de conduction est formée par l'orbite 3d du titane, et la bande de valence est obtenue par l'orbite 2p de l'oxygène (figure I.9).



**Figure I. 9:** Structure de liaison moléculaire-orbitaire de l'anatase  $\text{TiO}_2$  : (a) niveaux atomiques ; (b) niveaux de scission du champ cristallin ; (c) états finals d'interaction. La ligne continue fine et la ligne en pointillés représentent respectivement les grandes et petites contributions [21].

L'énergie de la bande interdite varie entre (3,2-3,6 eV), ces valeurs de bande interdite dépendent de la taille des particules, de la phase et du dopant utilisé, et l'épaisseur dans le cas des couches minces.

Le dioxyde de titane peut présenter deux types de gap énergétiques : direct et indirect. La nature de la bande interdite est directement liée au polymorphe cristallin. La phase anatase est à gap indirect, le brookite est à gap direct alors que le rutile est qualifié de quasi-direct parce qu'il présente un mélange des deux types : un gap direct de 3,06 eV et un gap indirect de 3,10 eV (figure I.10) [21].

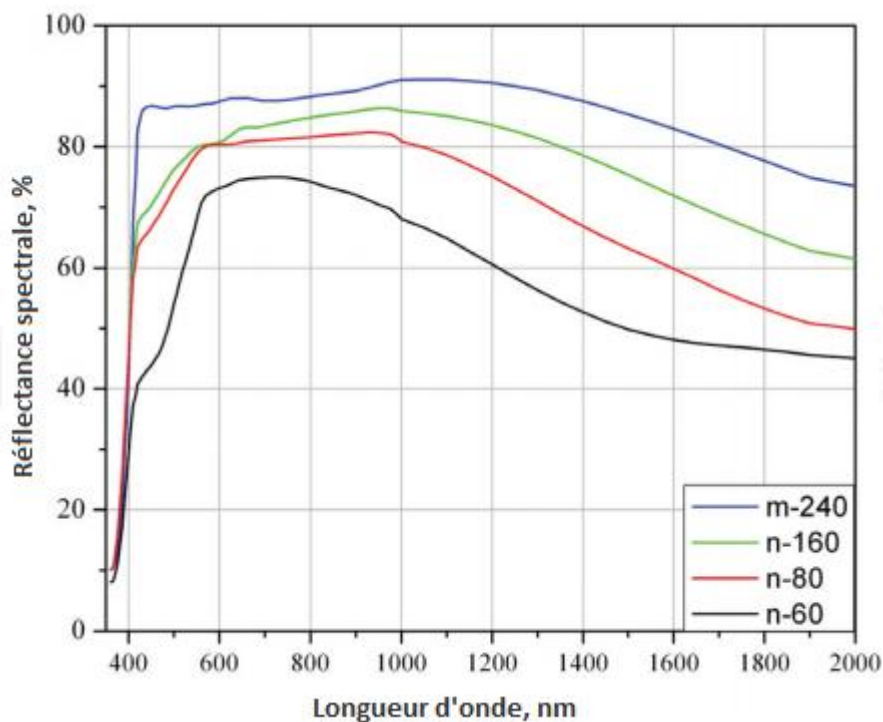


**Figure I. 10:** (a) Semi-conducteur à gap direct et (b) Semi-conducteur à gap indirect.

### I.3.2.3. Propriétés optiques

Les couches minces de dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) ont une transmission élevée dans le visible et un indice de réfraction élevé. Le  $\text{TiO}_2$  amorphe a un faible indice de réfraction (1,9-2 à 600 nm) et un faible coefficient d'extinction. Les couches minces d'anatase polycristalline présentent un indice de réfraction beaucoup plus élevé et un coefficient d'absorption légèrement plus élevé. Les couches minces de  $\text{TiO}_2$  [22] avec phase rutile ont un indice de réfraction extrêmement élevé (jusqu'à 2,7 à 600 nm) et plus faible l'absorption à bande interdite est encore faible [22].

L'indice de réfraction élevé du  $\text{TiO}_2$  combiné à un coefficient de diffusion de la lumière visible élevé confère aux poudres de  $\text{TiO}_2$  une réflectivité élevée dans la région visible (figure I.11), ce qui les rend largement utilisées comme pigment pour les revêtements et les peintures [23].



**Figure I. 11:** Spectres de réflexion diffuse des poudres de TiO<sub>2</sub> mesurés dans le vide [23].

#### I.3.2.4. Propriétés électriques

Le dioxyde de titane est un semi-conducteur de type n car, comme les autres oxydes de transition métalliques, les lacunes en oxygène représentent le type de défaut prédominant dans le TiO<sub>2</sub>. En effet, chaque cristal présente divers défauts structuraux ; par exemple, les défauts ponctuels, qui sont des sites vides (vacancies), où les atomes constitutifs manquent dans la structure et où les atomes interstitiels occupent l'espace entre les sites atomiques réguliers. Les **défauts ponctuels contribuent à la conductivité électrique de deux façons :**

- Ils peuvent assurer l'ionisation,
- Ils peuvent se déplacer en réponse à un champ électrique produisant un courant ionique.

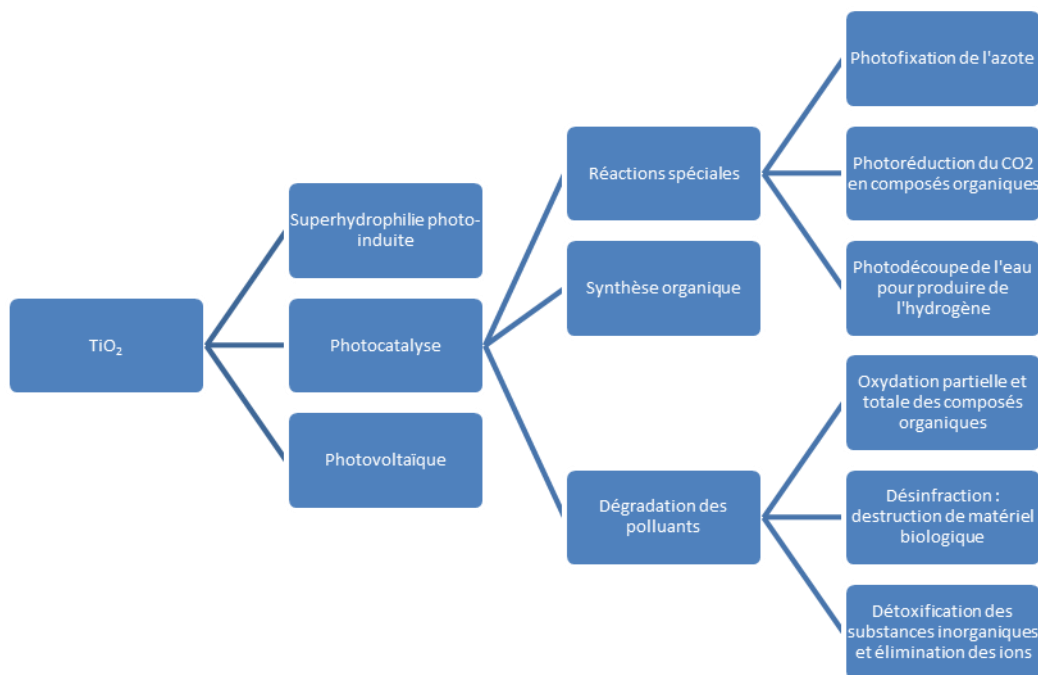
Une lacune d'oxygène est formée par le transfert d'un atome d'oxygène à l'état gazeux sur un site normal. Ces vides d'oxygène agissent comme des donneurs d'électrons, de sorte que le matériau contient un excès d'électrons entraînant une augmentation de la conductivité électrique [11]. Le **tableau I.3** présente quelques propriétés physiques des différentes formes de dioxyde de titane.

**Tableau. I.3 :** Les propriétés physiques du dioxyde de titane [7].

Propriété		TiO <sub>2</sub>		
Point de fusion (°C)		1825		
Point d'ébullition (°C)		2500–3000		
Propriété	Anatase	Rutile	Brookite	
L'indice de réfraction	2.52	2.72	2.63	
Energie du gap (eV)	3,26	3,05	3,14	
La constante diélectrique	31	114		

**I.4.Principes fondamentaux et mécanisme de photocatalyse de TiO<sub>2</sub>**

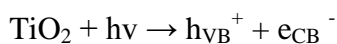
Le TiO<sub>2</sub> est caractérisé par la présence de phénomènes photo-induits tels que l'oxydation photocatalytique (photocatalytic oxydation) (PCO) et la superhydrophilie photo-induite (photoinduced superhydrophilicity ) (PSH), voir la (figure I.12). Tous ces processus photo-induits ont lieu à la surface du TiO<sub>2</sub> lorsqu'il est éclairé par la lumière UV [20].



**Figure I. 12:** Processus photo-induits de TiO<sub>2</sub> [18].

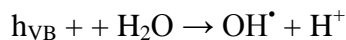
**I.4.1. La Photocatalyse**

L'absorption d'un photon excite un électron dans la bande de conduction (e<sub>CB</sub><sup>-</sup>) générant un trou positif dans la bande de valence (h<sub>VB</sub><sup>+</sup>), de sorte que la photoexcitation produit des paires électron-trou.



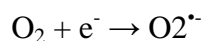


Les porteurs de charge peuvent migrer vers la surface du catalyseur et déclencher des réactions redox avec les adsorbats. Le potentiel redox du trou dans le VB est suffisamment oxydant pour surmonter l'énergie de liaison de l'électron dans le OH<sup>-</sup> pour former un radical hydroxyle à partir de l'eau [11,24].

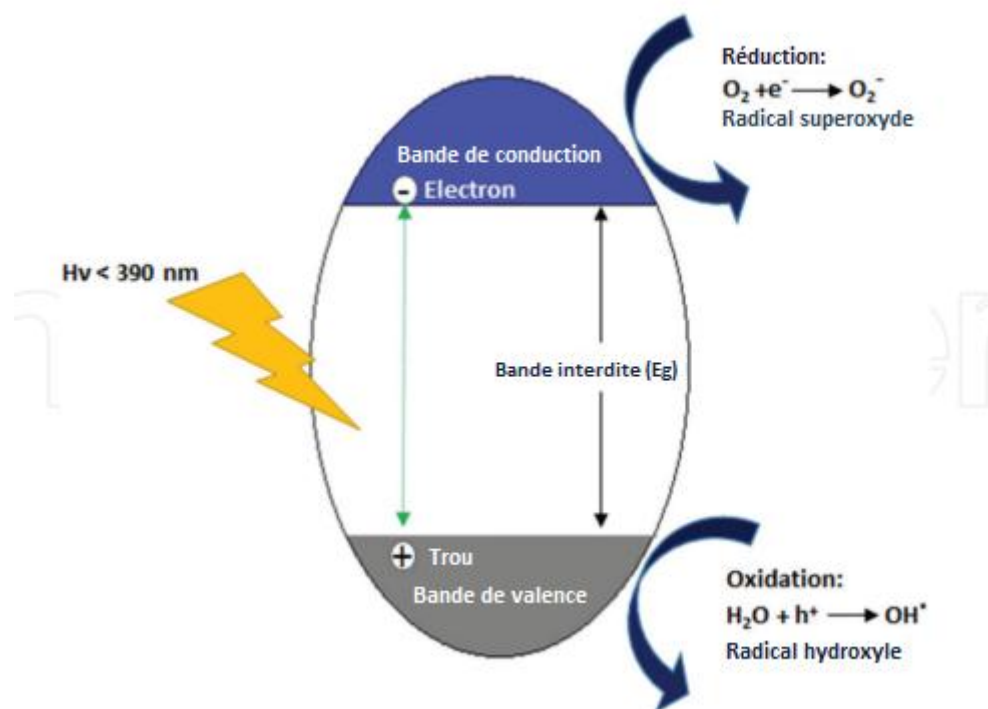
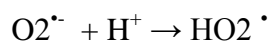


Le radical hydroxyle peut ensuite oxyder les espèces organiques par minéralisation, produisant des sels minéraux, du CO<sub>2</sub> et de l'H<sub>2</sub>O.

De même, un électron dans CB est suffisamment réducteur pour réagir avec O<sub>2</sub> pour former O<sub>2</sub><sup>-•</sup> (anion radical superoxyde).



Ce dernier peut réagir avec H<sup>+</sup> pour produire un radical hydroperoxyde contribuant à la dégradation des molécules organiques [11,24].



**Figure I. 13:** Représentation simplifiée du diagramme de bandes de TiO<sub>2</sub> sous l'action d'un photon d'énergie supérieure à la bande interdite. Une paire électron-trou est créée, donnant lieu à des réactions d'oxydation et de réduction (ici, en milieu humide, oxygéné) [25].

### I.4.2. La superhydrophilie photoinduite

La propriété PSH consiste en l'altération de la mouillabilité du  $\text{TiO}_2$  sous irradiation UV et en la formation d'un état de surface hautement hydrophile. Une explication possible de la propriété PSH est que les électrons réduisent les sites des cations  $\text{Ti(IV)}$  dans le  $\text{Ti(III)}$  et que les trous oxydent les anions  $\text{O}^{2-}$  en oxygène moléculaire. L'expulsion des molécules d' $\text{O}_2$  crée des vides en surface sur lesquels l'eau peut s'adsorber sous forme de groupes OH, ce qui donne à la surface du  $\text{TiO}_2$  son caractère superhydrophile [11]. En effet, lorsqu'elle est éclairée, la surface du dioxyde de titane présente un caractère amphiphile causé par la création de domaines alternativement hydrophiles/hydrophobes [27].

## I.5. Domaines d'applications de $\text{TiO}_2$

La large gamme d'applications existantes et prometteuses du  $\text{TiO}_2$  nanométrique, permises par ses nombreuses propriétés, englobe toute une gamme de procédés faisant intervenir l'absorption ou la diffusion du rayonnement solaire : (les pigments pour peinture, les dentifrices, la protection solaire...) ; ou photo-induits : (la photocatalyse, l'électrochromisme ou le photovoltaïque).

### I.5.1. Dégradation de polluants

Le  $\text{TiO}_2$ , en tant que photocatalyseur efficace, a été utilisé pour réduire et éliminer les polluants environnementaux dans l'eau [28] et l'air [26] par des réactions d'oxydoréduction, la dégradation et l'élimination d'odeurs désagréables, la fixation de l'azote et le nettoyage des marées noires [8].

### I.5.2. Applications biomédicales

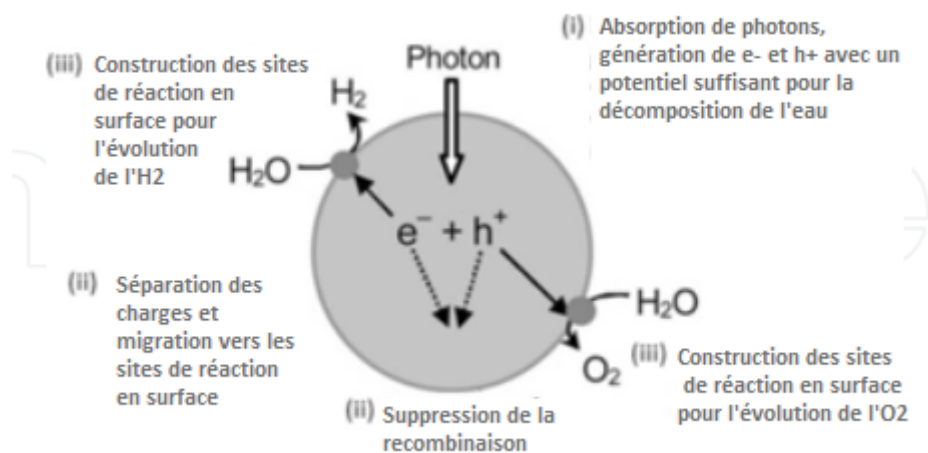
Les revêtements de  $\text{TiO}_2$  conviennent parfaitement aux modifications de surface des matériaux biomédicaux.

Grâce à l'efficacité de leur performance photocatalytique, les revêtements de dioxyde de titane se sont avérés utiles pour la décomposition de micro-organismes tels que les bactéries [26] et les virus. Ces matériaux pourraient éventuellement être utilisés comme nouveau traitement antimicrobien pour les instruments chirurgicaux et médicaux afin de réduire le risque d'infections hospitalières [29].

La combinaison de la résistance élevée à la corrosion, de la structure de liaison stable et de la biocompatibilité fait du  $\text{TiO}_2$  un matériau bioactif prometteur pour les applications cliniques, en particulier les implants osseux (orthopédie et dentisterie) [30,31].

### I.5.3. La décomposition photocatalytique de l'eau

La photocatalyse de l'eau a permis de produire de l' $H_2$  par conversion directe de l'énergie solaire en énergie chimique. Dans une cellule photoélectrochimique en circuit fermé, les paires d'électrons et les trous générés se déplacent vers la surface du  $TiO_2$  où les molécules d'eau sont oxydées pour générer de l' $O_2$  et les protons résultants sont combinés avec des électrons à la cathode, Pt, pour générer de l' $H_2$  [32]. La (figure I.14) illustre clairement le mécanisme du dissociation photocatalytique de l'eau.



**Figure I. 14:** Étapes élémentaires de la décomposition photocatalytique de l'eau [33].

### I.5.4. Les surfaces autonettoyantes

L'angle de contact du  $TiO_2$  avec l'eau peut être supérieur à  $130^\circ$  (superhydrophobe) en l'absence de lumière UV, la lumière UV pouvant le rendre inférieur à  $5^\circ$  (superhydrophile). Ces phénomènes photo-induits, combinés aux propriétés photocatalytiques du  $TiO_2$ , donnent aux verres et aux parois revêtus de  $TiO_2$  leurs propriétés autonettoyantes [1].

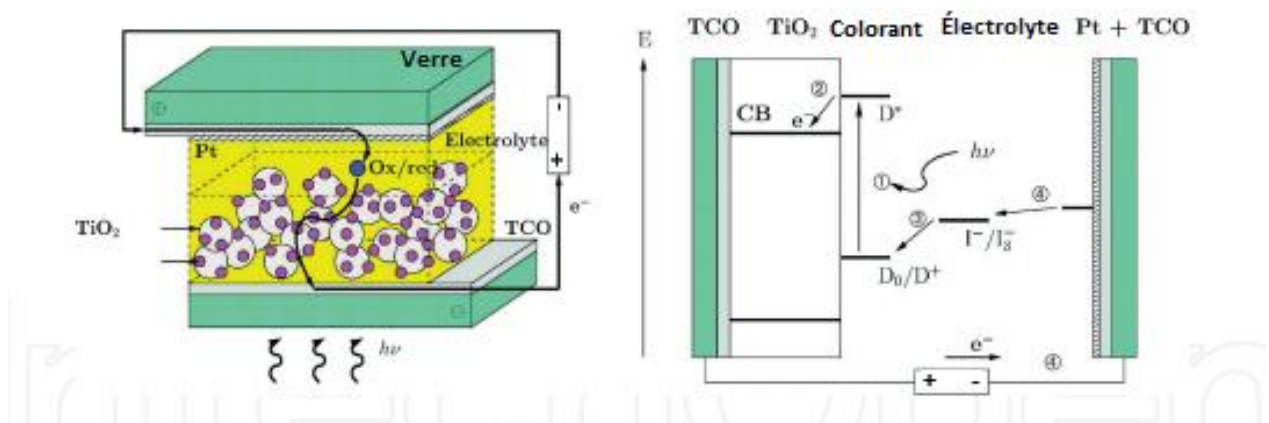


**Figure I. 15:** des gouttes d'eau sur la surface du film (a) et sur le substrat de verre surface (b) [7].

Les surfaces autonettoyantes en  $\text{TiO}_2$  ont la capacité d'éliminer les salissures grasses et les bactéries de leurs surfaces grâce à leurs propriétés photocatalytiques, qui favorisent la dégradation des molécules de graisse ou détruisent les membranes des bactéries. La poussière peut ensuite être éliminée par le glissement de gouttelettes d'eau sur la surface (figure I.15) [26].

### I.5.5. Le photovoltaïque

Les cellules solaires à colorant (DSSC) (Dye sensitized solar cells) (figure I.16) sont une alternative intéressante aux cellules solaires à base de silicium car elles peuvent être bon marché, légères, portables et flexibles [34].



**Figure I. 16:** Structure schématique du DSSC (à gauche) et principes de fonctionnement (à droite) [32].

Le  $\text{TiO}_2$  est utilisé comme DSSC à l'état solide en couche mince (SS-DSSC) et comme DSSC nanostructuré [35] pour les propriétés clés suivantes [34] :

- ✚ Est une bande appropriée qui s'ajuste à l'injection d'électrons provenant de la plupart des colorants commerciaux,
- ✚ A une surface élevée qui convient à une charge de teinture plus élevée,
- ✚ Possède une grande mobilité électronique pour la collecte d'électrons photo-générés

### I.5.6. Applications pigmentaires

Les applications pigmentaires sont de loin les plus importantes du  $\text{TiO}_2$  ; l'indice de réfraction élevé et la granulométrie (taille et forme) sont ce qui permet au  $\text{TiO}_2$  de diffuser la lumière visible ainsi que sa capacité à blanchir les substances dans lesquelles il est un additif : les peintures, industrie du papier, cosmétiques (la protection solaire [36] et les dentifrices), pharmaceutiques (comprimés), alimentaires (colorants) et autres (système de purification de

l'air, caoutchoucs, plastique, les clichés photographiques, encres et céramiques). Et comme le  $\text{TiO}_2$  est chimiquement inerte, il peut être utilisé en toute sécurité [2].

### **I.5.7. Capteur de gaz**

Les capteurs de  $\text{TiO}_2$  peuvent détecter plusieurs gaz, y compris les gaz oxydants ( $\text{O}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ) ou réducteurs ( $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NH}_3$ ). Le principe de fonctionnement de ces capteurs repose sur les modifications de la résistance électronique, dues à l'interaction du  $\text{TiO}_2$  avec le milieu environnant. Lorsqu'une molécule de gaz est en contact avec un capteur de gaz à base de  $\text{TiO}_2$ , cette molécule est d'abord physisorbée à la surface du  $\text{TiO}_2$  ; immédiatement après, la molécule de gaz est chimisorbée par une forte liaison chimique formée entre le gaz et les atomes de surface du  $\text{TiO}_2$ . Dans cette étape, un transfert de charge induit par la réaction redox entre le dioxyde de titane et la molécule de gaz se produit [9].

### **I.5.8. Dispositifs optiques**

Les couches minces de  $\text{TiO}_2$  sont utilisées dans la fabrication de dispositifs optiques (linéaires et non linéaires) en raison de leur transparence dans tout le spectre visible, de leur indice de réfraction élevé, linéaire et non linéaire, qui varie en fonction de la longueur d'onde, et de leurs propriétés diélectriques. Leur non-linéarité peut rendre possible des opérations telles que la logique, la commutation tout optique et la conversion de longueur d'onde. Leur indice de réfraction linéaire élevé peut améliorer le confinement optique en tant que guide d'onde [7].

### **I.5.9. Batteries Li-ion : Lithium-ion batteries (LIBs)**

Les batteries au lithium-ion (LIB) sont des batteries rechargeables largement utilisées dans les ordinateurs portables, les téléphones mobiles et les véhicules électriques. Le dioxyde de titane anatase est un matériau d'électrode négative prometteur pour les batteries Li-ion. Le  $\text{TiO}_2$  a démontré divers avantages par rapport à l'anode de graphite actuellement utilisée dans les cellules LIB conventionnelles, tels qu'une très grande capacité, une disponibilité étendue, une stabilité de cycle plus longue, une plus grande capacité de charge/décharge réversible et une innocuité pour l'environnement. Cependant, la faible conductivité électrique intrinsèque et les faibles performances de cycle ont limité son application [37,38].

### **I.5.10. L'électrochromisme**

Les glaçages chromogènes basés sur l'électrochromisme sont des technologies émergentes qui offrent des possibilités d'améliorer l'efficacité énergétique ainsi que le confort intérieur des bâtiments.

Les structures électrochromiques multicouches (couches minces nanoporeuses de dioxyde de titane et d'oxyde de nickel) sont capables de faire varier la transmission de la lumière visible et de l'énergie solaire lorsqu'une faible tension est appliquée pendant une courte période de manière à faire naître une charge entre les deux couches d'oxyde. Sous l'effet du champ électrique, des ions mobiles sont transportés et insérés dans le  $\text{TiO}_2$ , ce qui s'accompagne d'un afflux d'électrons d'équilibrage de charge provenant des électrodes transparentes du dispositif CE. Ces électrons modifient la valence des atomes de titane. Un photon qui frappe une couche de dioxyde de titane peut avoir suffisamment d'énergie pour transférer un électron localisé entre deux ions de titane voisins (il y a absorption optique). Le dioxyde de titane paraît alors plus sombre [39].

### I.6. Transfert de chaleur

Les nanofluides d'oxyde de titane se sont avérés plus performants que la simple eau ou d'autres fluides dans différents systèmes de transfert de chaleur en raison de leur conductivité thermique élevée [40].

### I.7. Influences du dopage

De nombreuses applications du dioxyde de titane sont étroitement liées à ses propriétés optiques [18], mais le  $\text{TiO}_2$  présente trois inconvénients majeurs qui limitent son efficacité [41] :

- ✚ **Large bande interdite** : La bande interdite du  $\text{TiO}_2$  se situe dans le domaine de l'UV, qui n'est qu'une petite fraction de l'énergie du soleil [18].
- ✚ **Taux de recombinaison élevé des paires électron-trou** : Il affecte l'efficacité photocatalytique pour les photocatalyseurs  $\text{TiO}_2$ , ce qui se traduit par un faible taux de rendement quantique et un taux de photo-oxydation limité [41].
- ✚ **La faible efficacité de séparation des photoporteurs** : d'où une faible activité photocatalytique [41].

Pour surmonter ces problèmes, de nombreuses études ont été menées afin d'augmenter l'activité optique de  $\text{TiO}_2$  vers la région de la lumière visible, ce qui permet une utilisation plus efficace de l'énergie solaire. Il existe plusieurs moyens d'atteindre cet objectif [18]. L'une d'entre elles est le dopage du  $\text{TiO}_2$ , le but du dopage étant principalement de modifier sa large bande interdite et sa structure électronique pour optimiser ses propriétés optiques pour la collecte de la lumière visible, d'améliorer chaque étape de la cinétique de charge pour réduire

---

la recombinaison massive des porteurs photogénérés, et d'améliorer l'interface et les caractéristiques de surface [41].

Il existe quatre types de dopage :

- ✚ **L'auto-dopage** : expérimentalement et théoriquement ; le  $\text{Ti}^{3+}$  auto-dopé peut être plus performant que le  $\text{TiO}_2$  non dopé [41].
- ✚ **Le dopage non métallique** : les ions  $\text{O}^{2-}$  sont remplacés par des ions non métalliques, tels que Ni, C, S, Halogènes ... [1]
- ✚ **Le dopage métallique** : Il consiste à remplacer les ions  $\text{Ti}^{4+}$  par des ions métalliques, tels que les métaux de transition, les métaux des terres rares et d'autres métaux [1].
- ✚ **Codopage** : Dopage utilisant deux ou plusieurs atomes étrangers [41].

### I.8.Synthèse des couches minces du $\text{TiO}_2$ par voie sol-gel

Les procédés d'élaboration du dioxyde de titane en couche mince sont nombreux et variés. Fondamentalement, les technologies de dépôt de couches minces sont soit purement physiques, comme les méthodes d'évaporation, soit purement chimiques, comme les procédés chimiques en phase gazeuse et liquide. Un nombre considérable de procédés basés sur les décharges lumineuses et la pulvérisation cathodique réactive combinent des réactions physiques et chimiques ; ces procédés qui se chevauchent peuvent être classés comme des méthodes physico-chimiques [42].

Un schéma de classification est présenté dans le **tableau I.4** où nous avons regroupé les technologies de dépôt de couches minces selon les procédés de décharge lumineuse par évaporation, les procédés chimiques en phase gazeuse et les procédés chimiques en phase liquide. Certains processus de formation de films tels que l'oxydation, qui ne sont pas à proprement parler des processus de dépôt, ont été inclus en raison de leur grande importance dans la technologie de l'état solide [42].

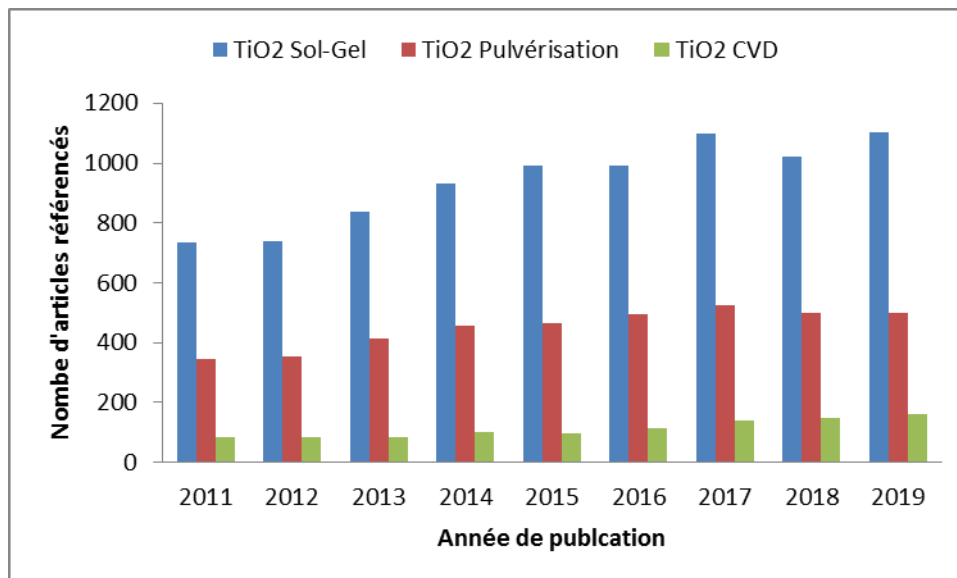


**Tableau. I.4 :** Méthodes de dépôt de couches minces [42].

<b>LES MÉTHODES D'ÉVAPORATION</b>	
<b>1. Évaporation sous vide</b>	
a. Évaporation sous vide conventionnelle	c. épitaxie par jets moléculaires (MBE)
b. Évaporation par faisceau d'électrons	d. Évaporation réactive
<b>DÉCHARGE LUMINESCENTE</b>	
<b>1. Pulvérisation</b>	<b>2. Procédés plasma</b>
a. pulvérisation diode	a. CVD assisté par plasma
b. Pulvérisation réactive	b. Oxydation par plasma
c. Pulvérisation cathodique sous biais	c. Plasma anodisation
d. Pulvérisation magnétron	d. Polymérisation plasma
e. Dépôt par faisceau ionique	e. Plasma nitruration
f. Pulvérisation par faisceau ionique	f. Réduction du plasma
g. Placage ionique réactif	g. CVD assisté par plasma micro-ondes ECR
h. Dépôt par faisceau en grappes (CBD)	h. Dépôt par arc cathodique
<b>LES PROCÉDÉS CHIMIQUES EN PHASE GAZEUSE</b>	
<b>1. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)</b>	<b>2. Procédés de thermoformage</b>
a. L'épitaxie en phase vapeur	a. Oxydation thermique
b. CVD à pression atmosphérique (APCVD)	b. Nitruration thermique
c. CVD à basse pression (LPCVD)	c. Polymérisation thermique
d. CVD organométallique (MOCVD)	
e. Photo-CVD (PHCVD)	
f. CVD assisté par laser (PCVD)	
g. CVD assisté par électron	d. Implantation ionique
<b>LES TECHNIQUES CHIMIQUES EN PHASE LIQUIDE</b>	
<b>1. Électro-procédés</b>	<b>2. Techniques mécaniques</b>
a. Galvanoplastie	a. Spray pyrolyse
b. Placage chimique	b. Sol-Gel
c. Anodisation	
d. Placage FR	
e. Placage par déplacement	
f. Dépôt par électrophorèse	c. Épitaxie en phase liquide

Parmi ces procédés, le sol-gel est très certainement le plus largement employé pour la synthèse de couches minces de dioxyde de titane. La figure 1 compare le nombre de publications référencées par Science Direct entre les techniques sol-gel et les techniques de pulvérisation cathodique et de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) pour la synthèse du dioxyde de titane. Ces dernières années : plus de deux fois plus d'articles concernent le TiO<sub>2</sub>

obtenu par sol-gel (plusieurs centaines par an), par rapport au TiO<sub>2</sub> obtenu par les techniques de pulvérisation cathodique et près de neuf fois plus d'articles concernent le TiO<sub>2</sub> obtenu par sol-gel, par rapport au TiO<sub>2</sub> obtenu par les techniques de dépôt en phase vapeur qui ne représentent que quelques dizaines au maximum par an.



**Figure I. 17:** Comparaison du nombre d'articles référencés par année sur Science Direct, concernant le TiO<sub>2</sub> obtenu par voie sol-gel, par pulvérisation cathodique et par CVD.

### I.8.1. La méthode Sol-Gel

#### I.8.1.1. Principe général de la méthode Sol-Gel

Le procédé sol-gel a été mis en œuvre en 1864 par Thomas Graham en étudiant des gels de silicium [43]. Il fonctionne à basse température et offre une meilleure homogénéité pour les matériaux multicomposants [44].

Le processus sol-gel, comme son nom l'indique, est la transition d'une solution colloïdale liquide (sol) à une matrice tridimensionnelle solide (gel) [45].

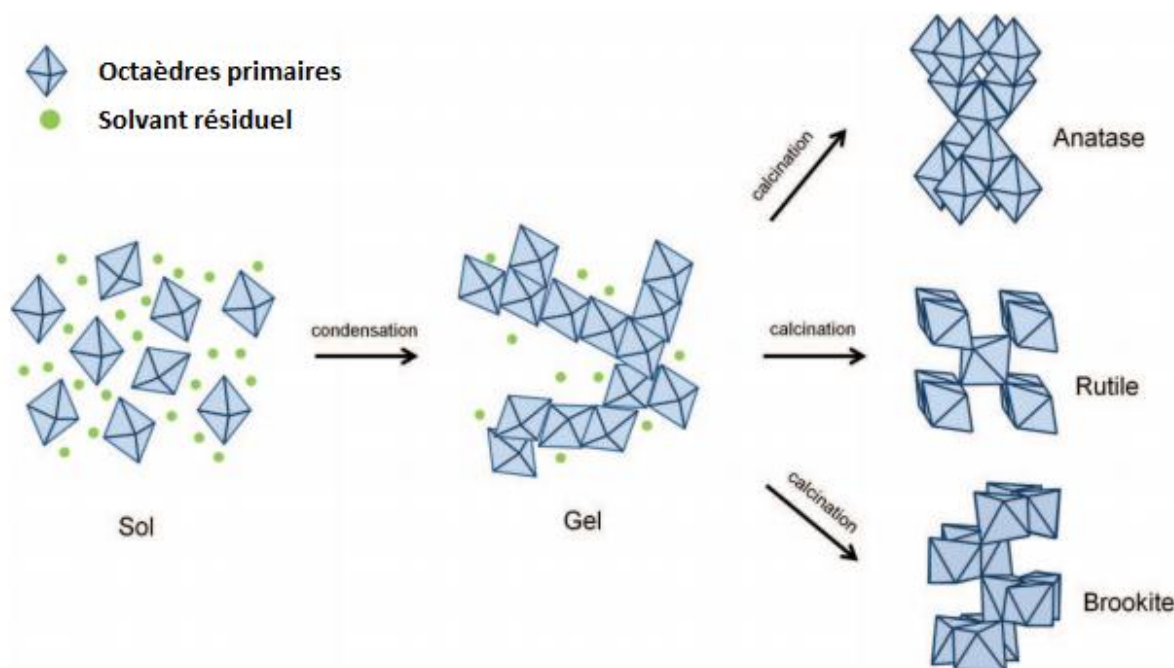
Deux voies sont utilisées pour préparer les oxydes de métaux de transition (TMO) comme suit :

- ✚ Préparation de précurseurs inorganiques par l'intermédiaire de sels inorganiques en solution aqueuse.
- ✚ Préparation de précurseurs d'alcoxydes métalliques via des alcoxydes métalliques dans des solvants non aqueux.

Dans cette section, nous nous intéressons à la fameuse voie "la solution de précurseur d'alcoxyde métallique par une solution alcoolique.

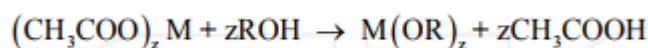
Elle consiste à transformer un mélange de précurseurs liquides (d'alcoxydes de titane, d'alcool et des agents catalytiques) en solide par des mécanismes d'hydrolyse et de polycondensation ayant lieu à température ambiante. Il existe plusieurs types d'alcoxydes de Ti, tels que l'isopropoxyde de titane ( $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ ) et l'éthoxyde de titane ( $\text{Ti}_4(\text{OEt})_{16}$ ), entre autres, qui doivent être utilisés de préférence avec l'alcool correspondant [7,46].

### I.8.1.2. Mécanismes réactionnels de la méthode Sol-Gel



**Figure I. 18:** Le processus sol-gel [47].

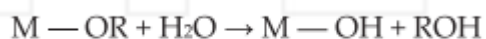
La technique sol-gel est basée sur la polycondensation d'alcoxydes métalliques  $\text{M}(\text{OR})_z$  dans lesquels R représente un groupe alkyle ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \dots$ ) et z est l'état d'oxydation de l'atome de métal  $\text{M}^{z+}$ . Il peut être synthétisé par la réaction d'un sel métallique (chlorure, acétate, nitrate, etc.) avec un alcool comme suit :



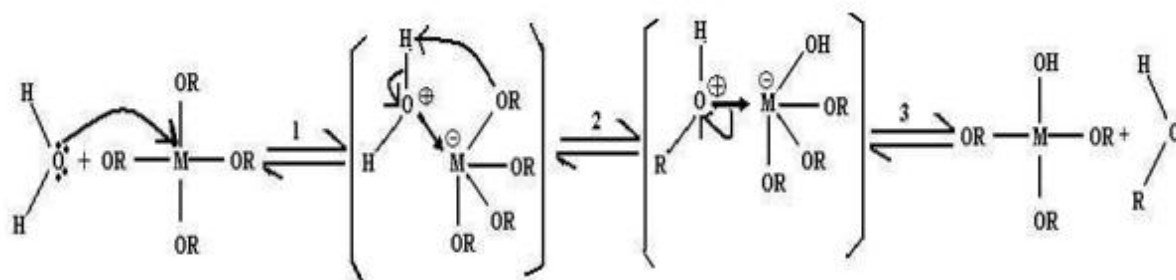
Après ce processus, deux étapes importantes devraient être impliquées :

#### I.8.1.2.1. Hydrolyse

Cette étape vise à former des groupes M-OH réactifs [44] :



En l'absence de catalyseur, l'hydrolyse du groupe alcoxyde pour former M—OH se produit en raison de la substitution nucléophile des groupes O—R (groupe alkyle) par des groupes hydroxyle (—OH) (figure I.19).



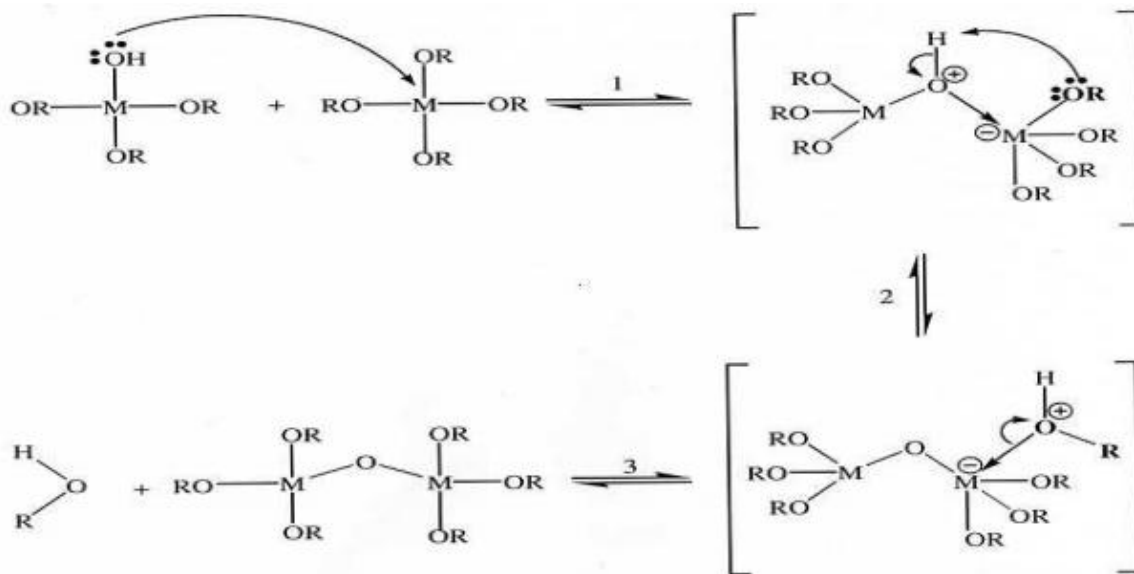
**Figure I. 19:** Mécanisme d'hydrolyse des alcoxydes  $M(OR)_4$  [43].

### I.8.1.2.2. Condensation

La condensation est la deuxième étape après l'hydrolyse conduisant au départ d'une molécule d'eau [44]. Elle peut se faire selon plusieurs processus : alcoxolation, oxolation, alcoolation et olation.

#### A- L'alcoxolation

L'alcoxolation se produit entre deux alcoxydes dont l'un seulement est partiellement hydrolysé. Son mécanisme réactionnel est le suivant (figure I.20) [43] :

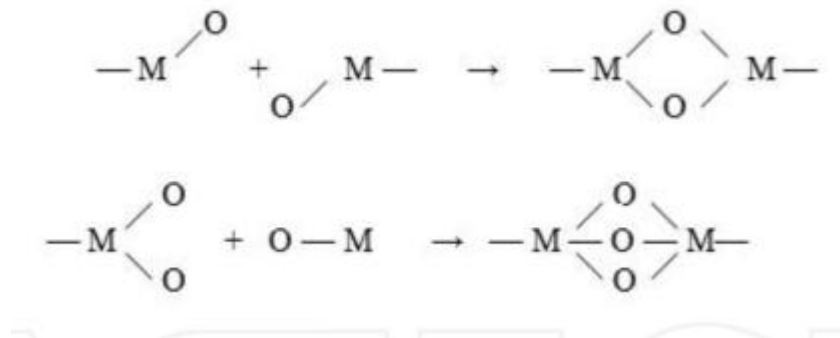


**Figure I. 20:** Mécanisme d'alcoxolation des alcoxydes  $M(OR)_m$

#### B-L'oxolation

L'oxolation est une réaction dans laquelle un pont oxo (-O-) est créé entre deux centres métalliques. Lorsque le métal est insaturé de manière coordonnée, l'oxydation avec une

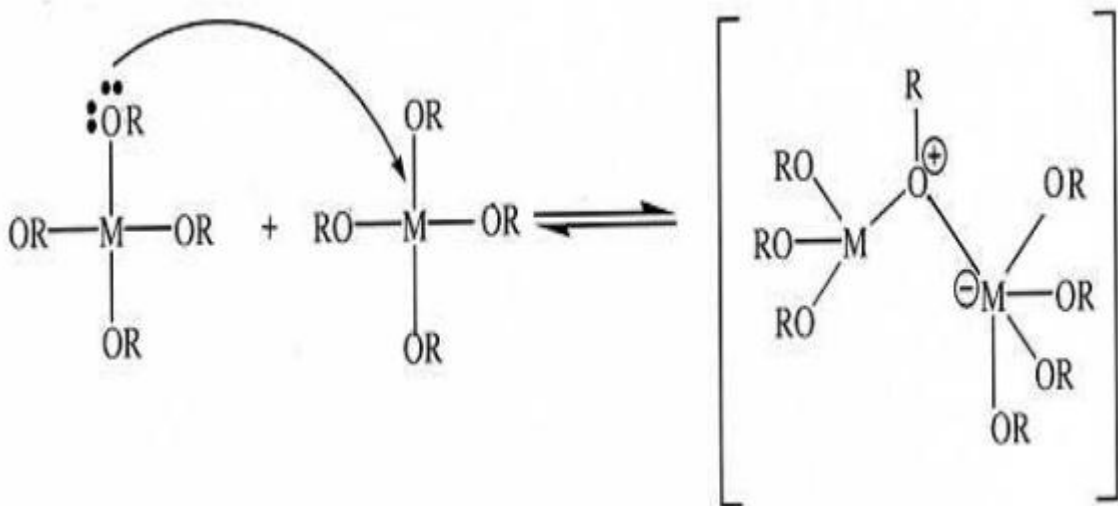
cinétique rapide conduit à un polyèdre à bords ou à faces partagés comme le montre la (figure I.21) :



**Figure I. 21:** Mécanisme d'oxolation des alcoxydes  $M(OR)_m$  [44].

**C-Alcoolation**

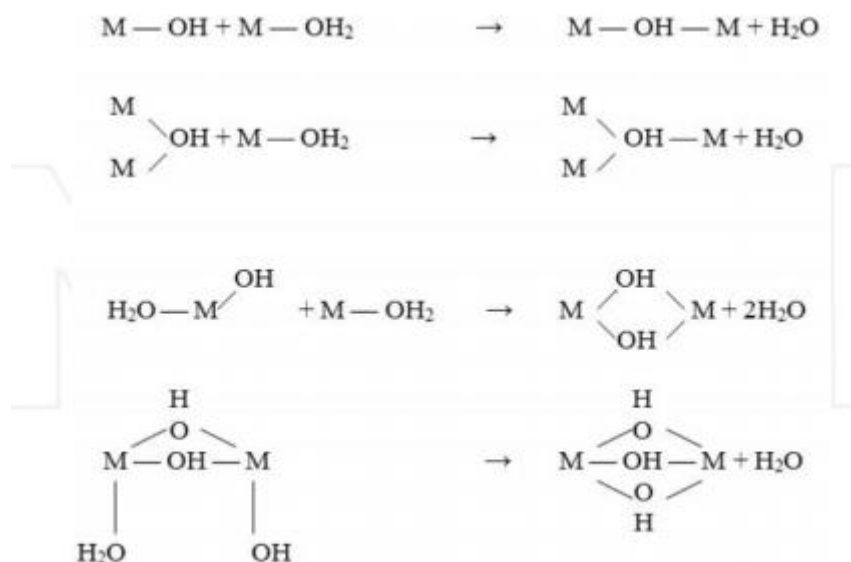
L'alcoolation se produit entre deux groupes alcoxydes non-hydrolysés (figure I.22).



**Figure I. 22:** Mécanisme d'alcoolation des alcoxydes  $M(OR)_m$  [43].

**D- Olation**

Un pont hydroxyle (pont "ol") est formé entre deux centres métalliques, comme le montre la (figure I.23).



**Figure I. 23:** Mécanisme d'olation des alcoxydes  $\text{M}(\text{OR})_m$  [44].

### I.8.1.3.. La gélification

Pendant la gélification, les particules colloïdales et les espèces condensées se lient pour former un réseau tridimensionnel et la viscosité augmente fortement. Les caractéristiques physiques du réseau de gel dépendent largement de la taille des particules et de l'étendue de la réticulation avant la gélification [48, 49].

### I.8.1.4.. Le vieillissement

Le vieillissement du gel est une extension de l'étape de gélification au cours de laquelle le réseau de gel est renforcé par une polymérisation supplémentaire. Il peut favoriser les réactions de condensation des précurseurs, y compris la formation de nouvelles réticulations et l'augmentation de la viscosité du sol-gel, qui peut être contrôlée en faisant varier la température et le type de solvant [50,48].

### I.8.1.5. Les différentes méthodes de dépositions de couches minces par voie sol-Gel

La description précédente porte sur la préparation de la solution de précurseur. Afin de fabriquer des couches minces à partir de la solution de précurseur, il existe de nombreuses techniques mécaniques pour la production de ces couches, à savoir le spray, la centrifugation, le trempage et l'égouttage, le revêtement par flux, le revêtement par rouleaux, le revêtement par rideau de pression, le brossage et l'impression offset de solutions réactives [42].

Parmi celles-ci, deux techniques de dépôt principales ont été largement utilisées pour préparer des couches minces, à savoir le trempage-tirage ou la centrifugation.

### I.8.1.6. Paramètres du processus sol-gel affectant les propriétés du TiO<sub>2</sub>

La chimie sol-gel a tendance à être particulièrement sensible aux paramètres suivants :

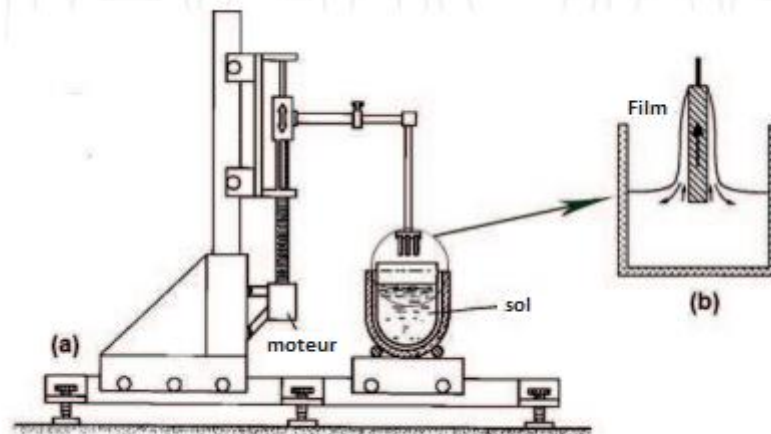
- ✚ **Structure du précurseur moléculaire** : La nature du précurseur peut affecter de manière significative la cinétique de la réaction sol-gel et les produits finaux. Lorsque la taille du groupement alkyl augmente, la charge partielle sur le métal diminue et la vitesse d'hydrolyse s'en trouve ralentir [46].
- ✚ **Taux d'hydrolyse** : Le rapport molaire eau/alcoxyde (RW), tel que défini par l'équation (1), joue un rôle important dans la structure du TiO<sub>2</sub> en raison du contrôle de la formation du noyau et de la croissance des cristallites [51].
  - ❖ (RW) = [ H<sub>2</sub>O ] / [ M(OR)<sub>z</sub> ] (1) [46]
    - où [H<sub>2</sub>O] et [M(OR)<sub>z</sub>] sont les nombres molaires pour l'eau et l'alkoxyde métallique, respectivement ; z est la charge de valence du métal M.
- ✚ **Le PH** : Toute chimie colloïdale qui implique l'eau est sensible au pH [50].
- ✚ **Solvant** : Dans le processus de polymérisation, lorsque les molécules sont assemblées en nanoparticules, le solvant joue deux rôles importants ; le premier est qu'il doit être capable de maintenir les nanoparticules dissoutes afin qu'elles ne précipitent pas hors du liquide ; et le second, il doit jouer un rôle en aidant les nanoparticules à se connecter les unes aux autres [50].
- ✚ **Température de réaction** : En général, l'augmentation de la température entraîne une augmentation du taux d'hydrolyse et de condensation [52].
- ✚ **Temps** : Selon le type de gel à obtenir, les différentes étapes du processus de formation du gel fonctionnent différemment à différentes échelles de temps. En général, il est recommandé que la formation du gel soit lente pour produire une structure très uniforme, ce qui donne un gel plus fort. L'accélération des réactions en peu de temps entraîne la formation de précipités au lieu d'un réseau de gels et peut provoquer un trouble et un affaiblissement du gel ou simplement l'absence de formation [50].
- ✚ **Catalyseurs** : Une réaction chimique peut être accélérée par la présence d'un catalyseur. Dans une grande partie de la chimie sol-gel, celui-ci est très sensible au pH. En effet, les acides (H<sup>+</sup>) et les bases (OH<sup>-</sup>) sont des catalyseurs mais accélèrent les réactions chimiques par des mécanismes différents [50].
- ✚ **Agitation** : à ce stade, le mélange du sol pendant la gélification doit garantir que les réactions chimiques dans la solution sont produites uniformément, permettant à toutes les molécules de recevoir une quantité suffisante des produits chimiques dont elles ont besoin pour que ces réactions se déroulent correctement. En général, il existe des



domaines microscopiques et macroscopiques de réseaux de gel partiellement formés dans le liquide, et l'agitation peut parfois briser la formation de ces domaines ; et les fragments de réseau repoussent dans un réseau plus large [50].

#### I.8.1.7. Le dip-coating ou trempage-tirage

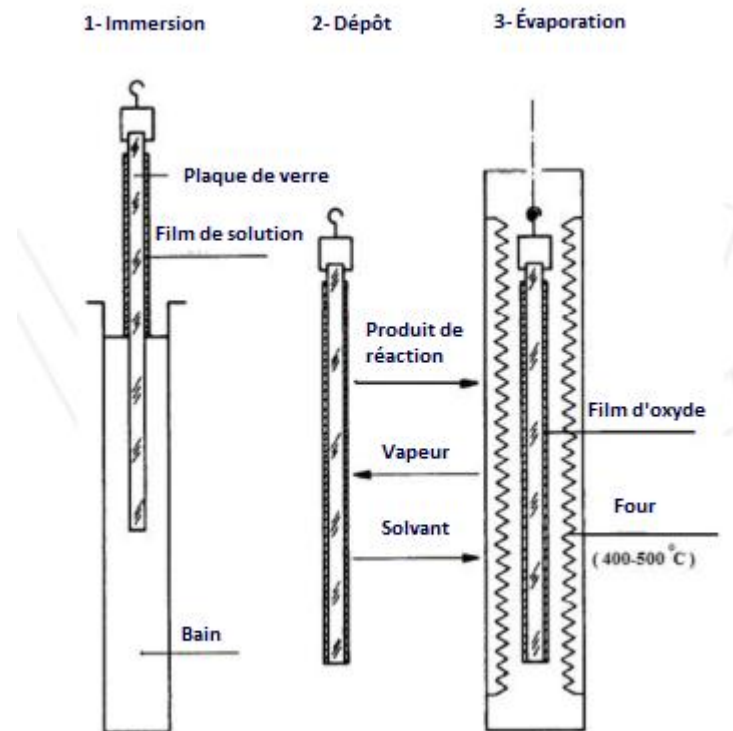
Le dip coating est l'une des méthodes les plus utilisées pour déposer des couches transparentes d'oxydes sur un substrat transparent avec un degré élevé de planéité et de qualité de surface à partir d'une solution sol-gel. (figure I.24) Cette méthode est simple, flexible et économiquement avantageuse [48]. Le dip coating est l'une des rares techniques qui permettent un revêtement double face simultané, ce qui peut être considéré comme un avantage, notamment pour la production de filtres optiques [11].



**Figure I. 24:** Équipement de dip coating et (b) retrait du substrat de la solution pour la formation du film.

Scriven a décrit le processus de dip coating en cinq étapes [48] (figure I.25) :

1. **Immersion** : le substrat est immergé dans la solution précurseur à une vitesse constante
2. **Démarrage** : Il est ensuite suivi d'un certain temps d'arrêt afin de laisser un temps d'interaction suffisant du substrat avec la solution de revêtement pour un mouillage complet.
3. **Dépôt** : En tirant le substrat vers le haut à une vitesse constante, une fine couche de solution précurseur est entraînée.
4. **Drainage** : Le liquide excédentaire s'écoule de la surface.
5. **Evaporation** : Le solvant s'évapore du fluide, formant la couche mince déposée, qui peut être favorisée par un séchage à chaud. Par la suite, le revêtement peut être soumis à un traitement thermique supplémentaire pour obtenir un film plus dense.



**Figure I. 25:** Niveaux du processus de dip coating [44].

En général, l'épaisseur du film obtenu par trempage va de quelques nanomètres à 200 nm pour les revêtements d'oxyde. L'épaisseur du film liquide dépend principalement de deux facteurs [11] :

- ✚ La viscosité de la solution,
- ✚ Le taux de vitesse utilisé pendant le retrait du substrat de la solution.

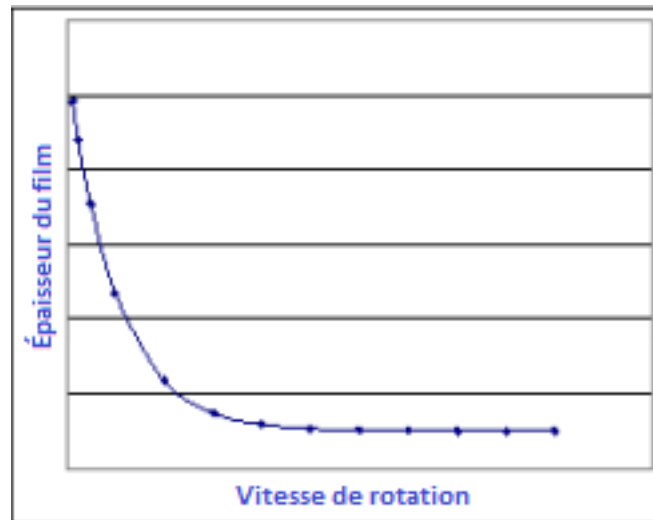
#### I.8.1.8. Centrifugation ou spin-coating :

La production de couches minces par centrifugation a été signalée pour la première fois par Ogawa dans le rapport de 1996. Le dépôt par centrifugation est un procédé simple qui permet de déposer rapidement des couches minces uniformes sur des substrats plats. Ce procédé est souvent utilisé pour la fabrication de couches minces transparentes de dioxyde de titane sur des substrats en quartz ou en verre, ces couches minces pouvant présenter des propriétés autonettoyantes et autostérilisantes. Une machine utilisée pour le dépôt par centrifugation est appelée "spin-coater", ou simplement "spinner"[48,9].

Le processus de spin coating comporte quatre étapes distinctes [53]. Il s'agit de :

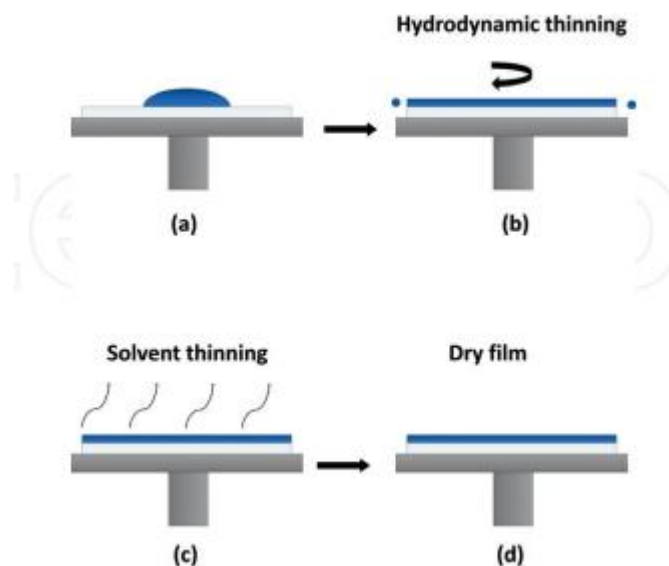
1. Une étape de distribution : le fluide de résine est déposé sur la surface du substrat comme dans la figure I.27 (a). Il existe deux méthodes courantes de distribution :

- ✚ Dispersion statique : consiste à déposer une petite flaque de fluide sur ou près du centre du substrat.
  - ✚ La distribution dynamique : c'est le processus de distribution pendant que le substrat tourne à faible vitesse.
2. Phase d'accélération du substrat (figure I.27 (b)) : la solution de revêtement est étalée sur la surface ; l'action de la rotation fait tourner le liquide radialement vers l'extérieur sous l'effet de la force centrifuge jusqu'à la formation d'un film mince.



**Figure I. 26:** Relation entre la vitesse de rotation et l'épaisseur du film [53].

Les vitesses de rotation typiques pour cet étage vont de 1500 à 6000 tr/min, en fonction des propriétés du fluide ainsi que du substrat. Cette étape peut prendre de 10 secondes à plusieurs minutes (figure I.26).



**Figure I. 27:** Quatre étapes distinctes pour le spin coating [54].

3. Une étape de rotation du substrat à une vitesse constante et des forces visqueuses fluides dominant le comportement de l'amincissement des fluides : Cette étape est caractérisée par un amincissement progressif des fluides comme dans la (figure I.27(c)).
4. Une étape de spin coating du substrat à une vitesse constante et l'évaporation du solvant domine le comportement d'amincissement du revêtement : Au fur et à mesure que l'étape précédente avance, l'épaisseur du fluide atteint un point où les effets de la viscosité ne donnent qu'un flux net de fluide assez mineur. A ce stade, l'évaporation de toute espèce de solvant volatil devient le processus dominant (figure I.27 (d)) se produisant dans le revêtement.

### I.8.1.9. Les avantages et les inconvénients du procédé sol-gel

#### I.8.1.9.1. Avantages du procédé sol-gel

La technique Sol-Gel a développé un intérêt croissant ces dernières années pour l'installation de divers oxydes métalliques préparés par cette technique en raison des avantages de cette technique, qui sont les suivants [52,55] :

- ✚ Température de préparation plus basse : Dans toutes les étapes, les températures requises sont basses et proches de la température ambiante.
- ✚ Les précurseurs tels que les alcoxydes de métaux et les alkyles/alcoxydes mixtes sont facilement purifiés par des techniques courantes (par exemple, la distillation ou la sublimation), ce qui permet d'obtenir des produits de grande pureté.
- ✚ Les conditions chimiques sont douces dans le processus sol-gel. L'hydrolyse et la condensation sont catalysées par un acide ou un alcali dans des conditions de pH doux.
- ✚ Des matériaux hautement poreux et nanocristallins peuvent être synthétisés par cette méthode.
- ✚ La taille des particules colloïdales et des pores, la porosité et la chimie du produit final peuvent être optimisées par le traitement chimique des précurseurs, le contrôle des taux d'hydrolyse et la condensation.
- ✚ L'intégration de plusieurs éléments en une seule étape ou en deux étapes.
- ✚ Production d'échantillons sous différentes formes physiques. En partant de la même matière première, en changeant le processus, on peut obtenir différents produits, tels que des fibres, des poudres, ou des films et des matériaux composites.

- ✚ La température de traitement est basse, les matériaux inorganiques peuvent être synthétisés dans des conditions de basse température à environ 600°C, la composition et la structure du produit sont uniformes, la taille des grains est petite, l'activité des particules de matériau est augmentée et la performance du matériau est augmentée.
- ✚ Convient à la production industrielle à grande échelle.

#### I.8.1.9.2. Limitations du procédé Sol-Gel

Malgré ses avantages, la technique sol-gel n'atteint jamais son plein potentiel industriel en raison de certaines limitations [52] :

- ✚ Coût élevé des précurseurs et coût total élevé.
- ✚ Les problèmes environnementaux liés à l'élimination de grandes quantités de sous-produits organiques.
- ✚ Le processus sol-gel est plus complexe en ce qui concerne la difficulté du contrôle de la phase, qui est la formation de différentes morphologies chimiques et cristallines à différentes températures. La morphologie est relativement simple, généralement des particules sphériques.
- ✚ La gélification, le séchage et le traitement thermique prennent beaucoup de temps pour préparer l'échantillon. Au stade du séchage et du traitement thermique, l'échantillon présente une grande perte de poids et une contrainte résiduelle, du carbone et de l'hydroxyle, un film susceptible de se fissurer et de restreindre objectivement l'épaisseur du film mince, ce qui entraîne une porosité résiduelle du film.

### I.9. Choix des substrats

Bien qu'il fasse partie intégrante de toute structure impliquant un film, le substrat est souvent considéré comme allant de soi. Le choix du substrat est cependant l'une des questions les plus importantes en matière de matériaux pour la croissance de couches minces. Des applications spécifiques nécessitent différents matériaux de substrat qui offrent un compromis acceptable pour l'objectif visé. Idéalement, le substrat devrait fournir un support mécanique mais ne pas interagir avec le film, sauf pour assurer une adhérence suffisante et, dans de nombreux cas, la fourniture d'un modèle pour l'ordonnement atomique [56].

Un certain nombre de questions sont cruciales dans le choix du substrat pour la croissance des couches minces, quels que soient les détails du film à produire [56].

- ✚ **1 - La compatibilité chimique** : Aucune réaction chimique entre le film et le substrat ne doit exister, sinon une interdiffusion importante entre eux peut se

produire, conduisant à une interface floue et/ou à des inclusions d'atomes ou de composés indésirables à la fois dans le film et le substrat

- ✚ **2 - Correspondance de la dilatation thermique** : La plupart des combinaisons de substrats et de films seront plus ou moins mal assorties en ce qui concerne la dilatation thermique. Il peut en résulter une perte d'adhérence ou une fissuration du film pendant le cycle thermique, d'où la nécessité d'une forte correspondance en matière de dilatation thermique.
- ✚ **3 – Qualité de la surface** : La qualité de la surface est l'une des propriétés les plus importantes d'un substrat puisque c'est là que se produit l'interaction film-substrat. Une surface uniforme est nécessaire pour assurer un film uniforme et homogène.
- ✚ **4 - Propreté du substrat** : La propreté de la surface du substrat exerce une influence décisive sur la croissance et l'adhérence du film.
- ✚ **5 – Homogénéité du substrat** : La qualité du substrat doit également être raisonnable. Les précipitations, dislocations, etc., dans l'ensemble du substrat peuvent affecter la qualité de la surface, en particulier en cas de forte densité.
- ✚ **6 - Couches tampons** : Une couche tampon est le plus souvent utilisée pour éviter des réactions indésirables entre le film et le substrat.

## I.10. Traitement thermique

La couche mince déposée ne représente pas le produit final. En effet, une étape de séchage et un traitement thermique (figure I.28) ultérieur sont nécessaires pour obtenir le matériau requis sous forme de couche mince.

### I.10.1. Le séchage

Le processus de séchage du gel (jusqu'à 200°C) consiste à éliminer l'eau du système de gel, avec effondrement simultané de la structure du gel [57]. Deux processus sont importants pour l'effondrement du réseau [50].

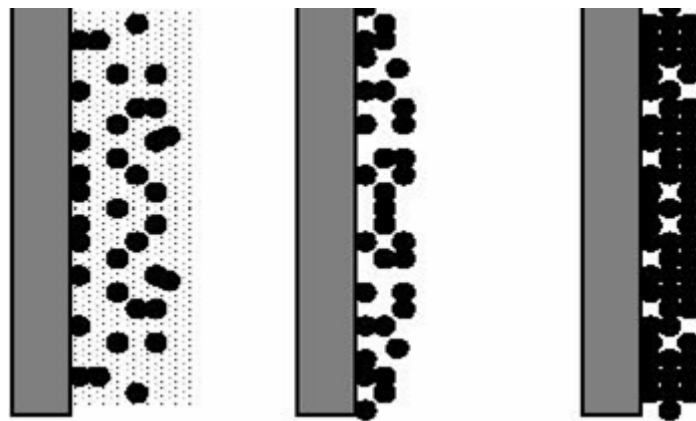
- ✚ Le rétrécissement plus lent du réseau à l'intérieur du corps de gel entraîne un gradient de pression qui provoque des fissures.
- ✚ Les grands pores se vident plus rapidement que les petits pores pendant le séchage ; c'est-à-dire que si des pores de rayons différents sont présents, le ménisque du liquide tombe plus rapidement dans les grands pores.

### I.10.2. Le recuit

Il vise l'élimination des groupes organiques résiduels ainsi que la cristallisation du TiO<sub>2</sub> amorphe en le chauffant à une température appropriée suffisamment longtemps pour que la transformation ait lieu, puis en le refroidissant lentement [57]. Si la température de recuit

pour la cristallisation n'est pas assez élevée, certaines molécules organiques resteront dans le produit, ce qui entraînera une cristallisation incomplète du dioxyde de titane. Cependant, le recuit à haute température entraîne un taux d'agrégation et/ou une transformation de phase élevée [51].

Les réactions suivantes se produisent généralement : décomposition des groupes organiques résiduels en dioxyde de carbone (300-500°C), effondrement des petits pores (400-500°C), effondrement des grands pores (700-900°C) et polycondensation continue (100-700°C) [50].



**Figure I. 28:** Influence du traitement thermique sur la porosité des couches minces [12].



---

# *Chapitre II*

## *Élaboration et dopage des couches minces de TiO<sub>2</sub>*



Nous avons consacré ce chapitre à expliquer notre travail pratique, nous allons décrire les équipements et les méthodes de dépôt et de caractérisation utilisés pour obtenir des couches minces de  $TiO_2$  non dopé et dopé au Nickel (3, 5, 7 %wt.). Nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés physiques, notamment, les propriétés optiques des couches minces de  $TiO_2:Ni$ , synthétisées à température ambiante au Laboratoire de physique appliquée et théorique, Université Larbi Tébessi - Tébessa. Ceci a été réalisé selon les protocoles suivants:

## II. Procédés de dépôt des couches minces de $TiO_2$

### II.1. Nettoyage des substrats

La qualité du dépôt et par suite celle de l'échantillon dépend de la propriété et de l'état du substrat. Son nettoyage est donc une étape très importante, par conséquent, il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière et vérifier, à l'œil, que la surface du substrat ne comporte, ni rayures ni défauts de planéité.

Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur le substrat, et à son uniformité (épaisseur constante).



**Figure II. 1:** Lames de verre utilisés, avec épaisseur 1mm, taille 25 x 76 mm.

Avant de le dépôt, ces lames (voir figure II.1) sont coupées à l'aide d'un stylo à pointe en diamant, ensuite elles sont nettoyées suivant les étapes suivantes:

- (1) Rinçage à l'eau distillée pendant 15 min ;
- (2) Lavage dans le méthanol à température ambiante pendant 10 min pour éliminer les traces de graisses et d'impuretés collées à la surface du substrat ;
- (3) Séchage avec un papier optique.

## II.2. Dispositif de dépôt Centrifugation ou spin-coating

Le dispositif de centrifugation (*spin-coating*) pour déposer nos couches minces de  $\text{TiO}_2$ : Ni obtenues par voie *Sol-Gel*, a été 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 des couches utilisé au Laboratoire de physique appliquée et théorique, Université Larbi Tébessi - Tébessa.

## II.3. Préparation de la solution de Centrifugation

Les couches minces de  $\text{TiO}_2$  ont été préparées à partir des produits donnés dans le tableau ci-dessous (Tableau II.2) :

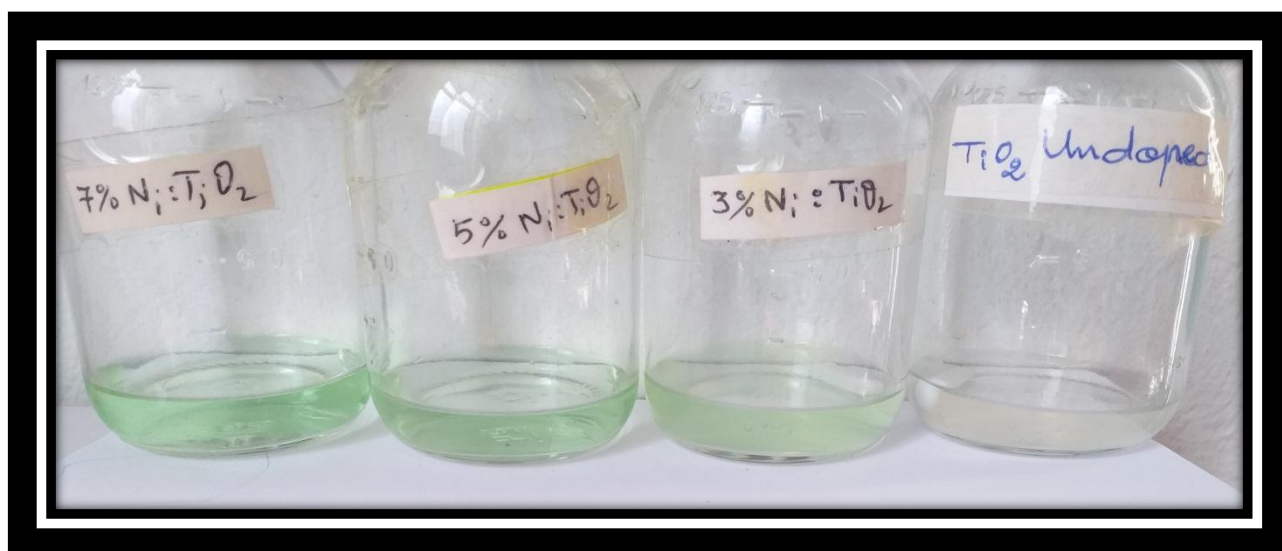
**Tableau II.2 :** Produits utilisés dans ce travail expérimental

Photo de produit chimique	Type de produit chimique
	Produit: Isopropoxyde de titane Formule: $Ti(OCH(CH_3)_2)_4$ Marque: Aldrich Pureté(%):97+
<b>Isopropanol</b> 	Produit: Isopropanol Formule: $CH_3CHOHCH_3$ Marque: prolabo Pureté(%):99,9
	Produit: acide acétique Formule: $CH_3COOH$ Marque: prolabo Pureté(%):99,5
	Produit: Nitrate de nickel Formule: $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ Marque: Aldrich Pureté(%):99,5
	Produit: Méthanol Formule: $CH_3OH$ Marque: prolabo Pureté(%):99

Les solutions de la voie *sol-gel* de  $\text{TiO}_2$  dopé au Nickel (0, 3, 5, 7% wt.) (Fig. II.3) ont été préparées à partir du 3ml d'Isopropoxyde de titane IV auquel est adjoint de 2ml d'isopropanol, permettant de diluer le composé précédent. On mélange de 10 minutes à l'aide d'un agitateur magnétique à température ambiante, puis on ajoute 2ml d'acide acétique, qui stabilise l'isopropoxyde de titane en le complexant et on mélange aussi par l'agitateur magnétique pendant 15 minutes. Ensuite, on verse 13 ml du méthanol dans la solution pour obtenir un sol moins visqueux.

Enfin, on mélange la solution pendant 1 heure pour obtenir la solution final pour l'utilisation. La solution obtenue est transparente de couleur jaunâtre et légèrement visqueuse (Fig. II.3).

Le dopage (en pourcentage massique) avec l'élément du Nickel (0, 3, 5, 7 % wt.) est réalisé au moyen d'un précurseur adéquat (du Nitrate de nickel:  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) qui est ajouté directement avant le méthanol (figure II.2)



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

#### II.4. Procédé spin-coating

Le substrat est préalablement nettoyé selon le procédé décrit précédemment. Après nettoyage, il est soigneusement disposé sur le porte substrat de la machine. On pose une quantité spécifique de la solution qui se trouve dans une bouteille de la distillation sur la surface du substrat. On ferme la couverture de la machine pour éviter la contamination des



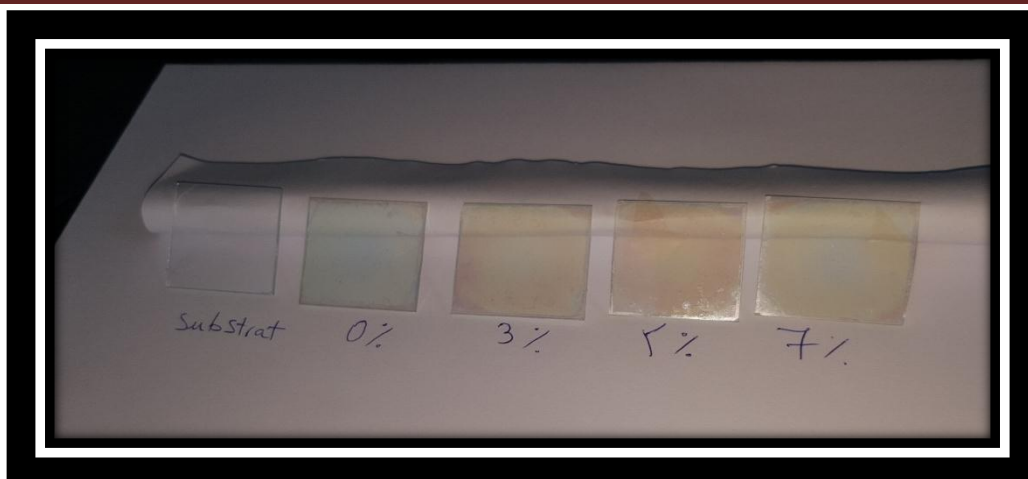
échantillons et on allume la par une vitesse de rotation ( $\sim 2000 \text{ tr.mn}^{-1}$ ) constante pendant trente secondes.

Une procédure multicouche (Nombreuses rotations) est adoptée afin d'obtenir un dépôt final 7-  $TiO_2:Ni$  (7 couches de  $TiO_2:Ni$ ). Après le dépôt de chaque (mono) couche, l'échantillon est séché à  $100^\circ\text{C}$  pendant 10 min. Le dépôt final préparé est traité thermiquement pendant 90 min à  $500^\circ\text{C}$  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.3**).



**Figure II. 4:** Une photographie du four pour le traitement thermique de nos échantillons, au *Laboratoire de Traitement Thermique*, Université Larbi Tébessi - Tébessa.

Enfin, les couches minces ainsi fabriquées sont montré dans la figure en-dessus (**figure II.4**) :



**Figure II. 5:** Une photographie des échantillons de  $\text{TiO}_2$  dopé Ni (0, 3, 5 et 7 % wt.) déposés sur les verres par spin-coating.

## II.5. Techniques de caractérisation

Nous présenterons à la suite, la technique d'investigation que nous avons utilisé, pour caractériser les couches minces que nous avons élaborées.

### II.5.1. La spectroscopie UV-Visible.

Les techniques spectroscopiques basées sur l'interaction des radiations lumineuses et de la matière dans le domaine s'étendant du proche ultraviolet(UV) au très proche infrarouge(IR), utilisent des longueurs d'onde comprise entre 180nm et 1100nm. L'absorbance de la matière dans le proche UV et le visible est exploitée de manière intensive en analyse quantitative par application de la loi de Beer-Lambert[66].

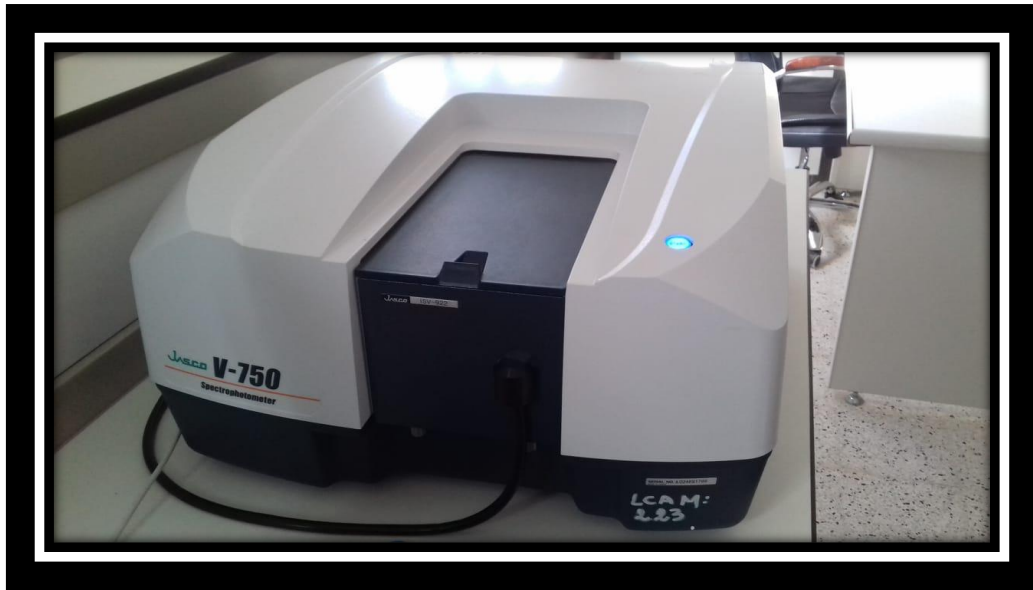
La spectroscopie UV-Visible(UV-V) est une méthode non destructive qui repose sur la transition d'un état fondamental vers un état excité d'un électron d'un atome ou d'une molécule par excitation par une onde électromagnétique.[58]

Le spectrophotomètre contient :

- ❖ Une source constituée de deux lampes ;
- ❖ Un monochromateur ;
- ❖ Un miroir ;
- ❖ L'échantillon ;
- ❖ La référence ;
- ❖ Un amplificateur.

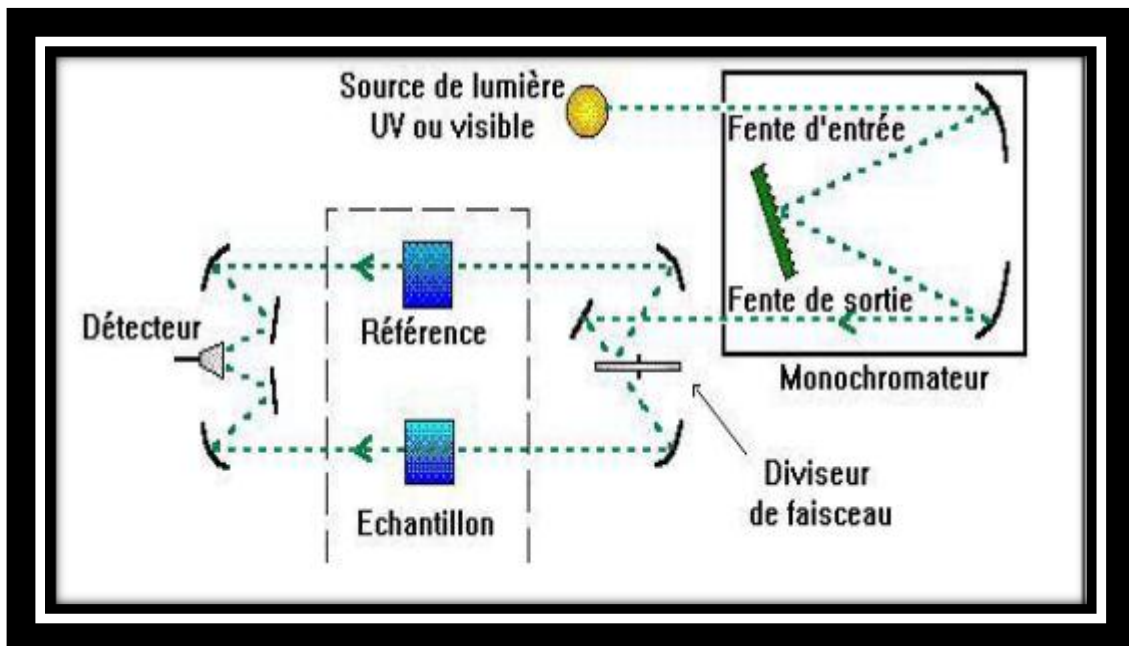


Les courbes de transmission des couches minces étudiées sont obtenues à l'aide d'un spectrophotomètre enregistreur à double faisceau, UV-V de type V-750 Jasco (figure II.5) :



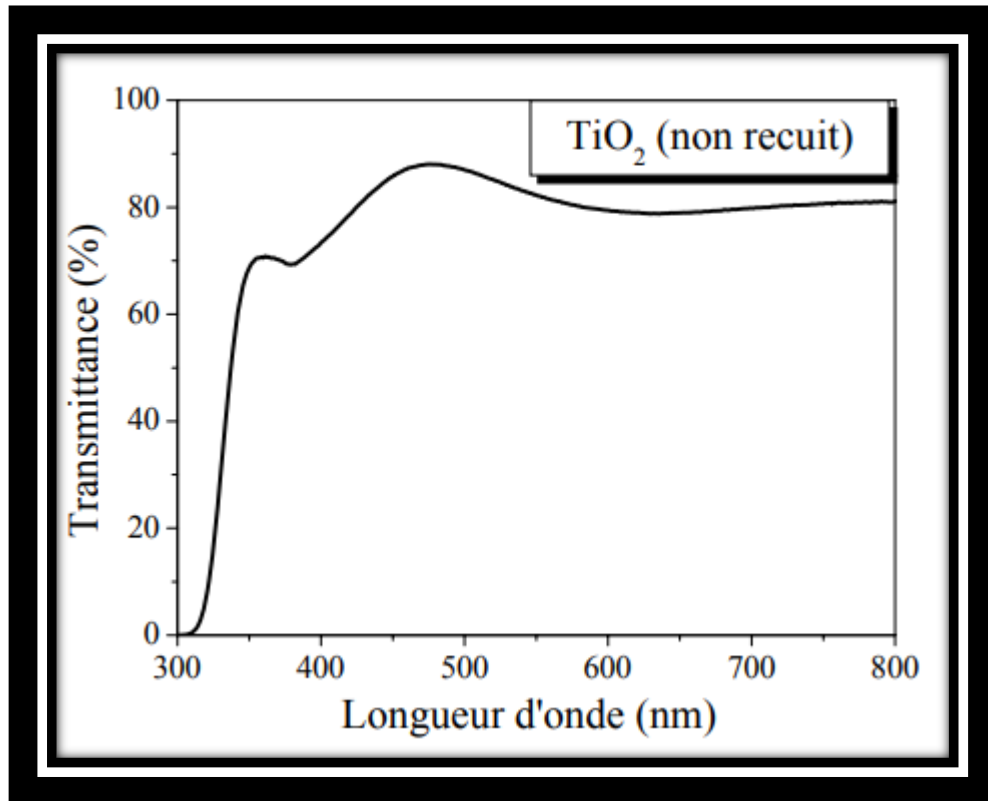
**Figure II. 6:** Spectrophotomètre (V-750 Jasco) utilisé pour étudier les couches minces dans ce travail de laboratoire

Le principe de fonctionnement est représenté par le schéma de la figure II.6, lequel ce spectrophotomètre est piloté par ordinateur, et nous avons été effectués un balayage entre 200 nm et 900 nm. Le traitement des spectres s'effectue à l'aide du logiciel UVPC.



**Figure II. 7:** Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau [62].

Le type de spectre obtenu est en fait l'évolution de la transmittance en fonction de la longueur d'onde. La transmittance (%) est définie comme étant le rapport de l'intensité lumineuse transmise à l'intensité lumineuse incidente [60]. Une allure typique d'un spectre obtenu dans un échantillon  $\text{TiO}_2$ /verre est rapportée sur la (figure II.6).



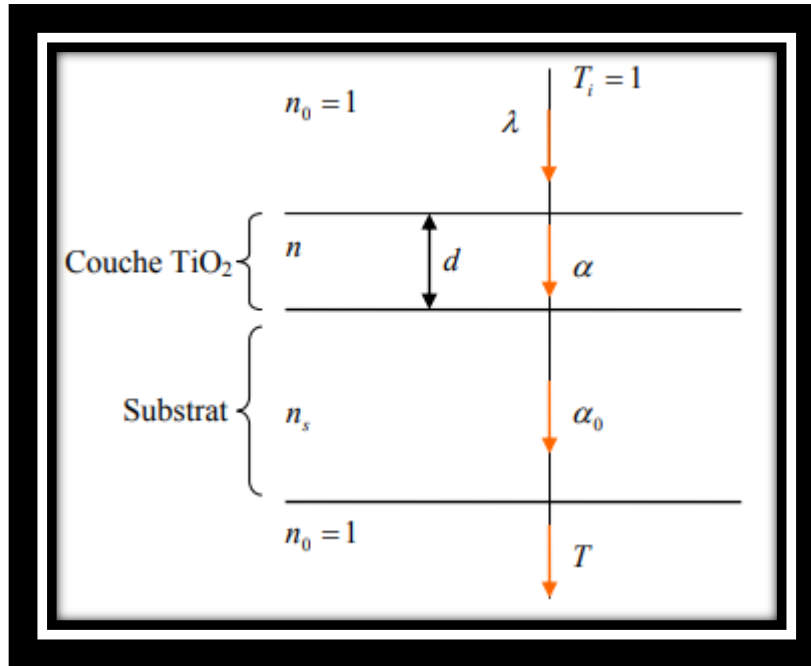
**Figure II. 8:** Spectre typique de transmittance optique d'une couche mince de  $\text{TiO}_2$  déposée sur du verre par Sol-Gel.

A partir des spectres UV-Visible obtenus il est possible de trouver :

- Epaisseur de la couche (généralement s'il y a des franges d'interférence) ;
- indices optiques ;
- coefficient d'absorption ;
- valeur de la largeur de la bande interdite ;
- énergie d'Urbach.

## II. 5. 1. 1. Mesure de l'épaisseur

On peut mesurer l'épaisseur d'un échantillon par la méthode utilisant les franges d'interférences. Cette technique repose sur la croissance des interfranges dans les spectres de transmission dans le visible et proche IR. Les constantes physiques utilisées dans les calculs sont données dans la (figure II. 8).



**Figure II. 9:** Système d'une couche mince absorbante sur un substrat transparent épais.

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

Dans le cas d'une couche épaisse et lisse, des réflexions multiples de la lumière ont lieu entre la surface inférieure en contact avec le substrat et la surface libre de la couche. Il en résulte dans le spectre de transmission des franges d'interférences avec des minima et des maxima pour des longueurs d'onde données. Soient  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  les longueurs d'ondes de deux maxima consécutifs,  $\text{TM1}$  et  $\text{TM2}$  les transmissions respectives,  $T_m$  la transmission du minima qui se trouve entre les deux maxima (figure II.9). L'épaisseur de la couche est déterminée à partir de la relation suivante [58] :

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(n_1 \lambda_2 / n_2 \lambda_1)}, \dots \dots \dots (II. 8)$$

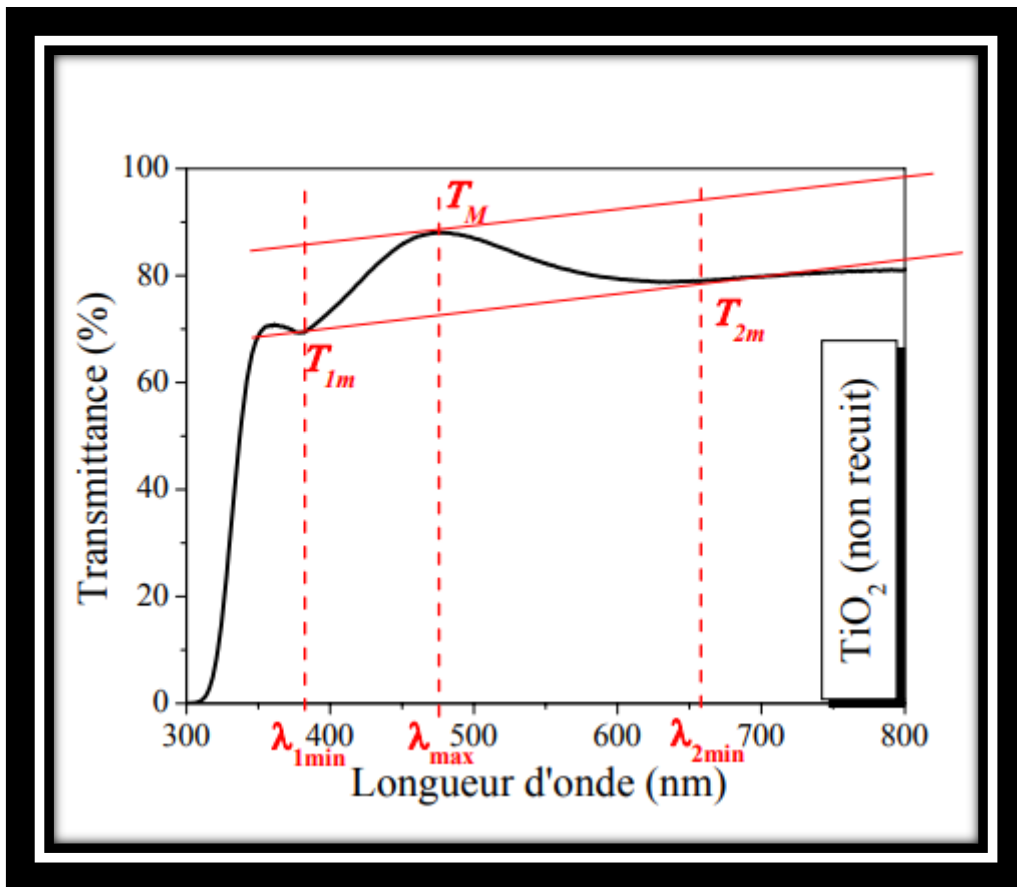
Les indices de réfraction n1 et n2 de la couche pour les longueurs d'onde λ1 et λ2 sont tirés de la relation :

$$n_{1,2} = \sqrt{N + \sqrt{N^2 - n_s^2}}, \dots \dots \dots (II. 9)$$

n<sub>s</sub> : indice de réfraction du substrat.

N<sub>1,2</sub> peut être calculé par la relation :

$$N_{1,2} = 2n_s \frac{T_M - T_m}{T_M * T_m} + \frac{n_s^2 + 1}{2}, \dots \dots \dots (II. 10)$$



**Figure II. 10:** Franges d'interférence optiques.

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

**II. 5. 1. 2. Détermination du coefficient d'absorption  $\alpha$ :**

A partir du spectre de transmission de la couche, on peut calculer les coefficients d'absorption  $\alpha$  du matériau qui la constitue en utilisant simplement la loi de Beer [65]:

$$T = e^{-\alpha d} \dots\dots\dots (II.11)$$

Une fois l'épaisseur  $d$  connue, le coefficient d'absorption  $\alpha$  peut être calculé par la formule [65]:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{100}{T(\%)} \dots\dots\dots (II.12)$$




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

Ce coefficient est aussi donné par la formule :

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \dots\dots\dots (II.13)$$

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

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

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

**II. 5. 1. 3. Détermination de la largeur de la bande interdite et de l'énergie d'Urbach**

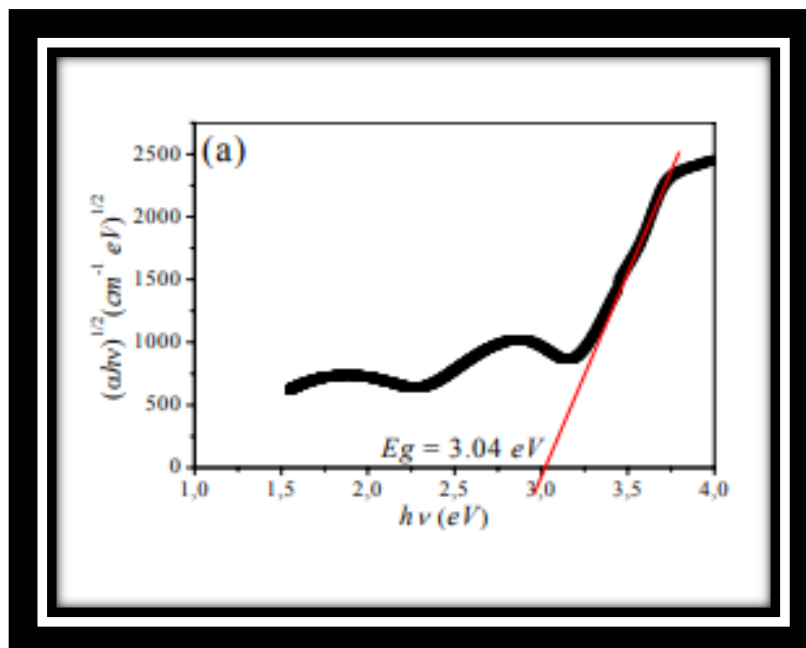
Dans la région de forte absorption, les variations de  $\alpha$  sont reliées au gap du matériau par la formule suivant [58]

$$(\alpha h\nu)^m = B (h\nu - E_g) \dots \dots \dots \quad (II. 14)$$

Dans cette relation, **B** est une constante, et **m** est un coefficient qui dépend du type de transition entre la bande de valence et la bande de conduction. Les valeurs de m permises sont :

- 2 pour une transition directe autorisée,
- 1/2 pour une transition indirecte autorisée,
- 2/3 pour une transition directe-indirecte,
- 1/3 pour une transition indirecte-indirecte.

D'après les calculs de structure électronique, les structures rutile et anatase possèdent un gap indirect autorisé de 3.0 eV et 3.2 eV respectivement [67], ce qui correspond à m=1/2. En traçant  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  en fonction de  $h\nu$ , la courbe doit donc présenter une partie linéaire, et l'extrapolation de cette section de droite pour  $\alpha = 0$  donne la valeur du gap optique du matériau (figure. II.10a)



**Figure II. 11:** Détermination du désordre par extrapolation à partir de la variation de  $\ln \alpha$  en fonction de  $h\nu$  [58].

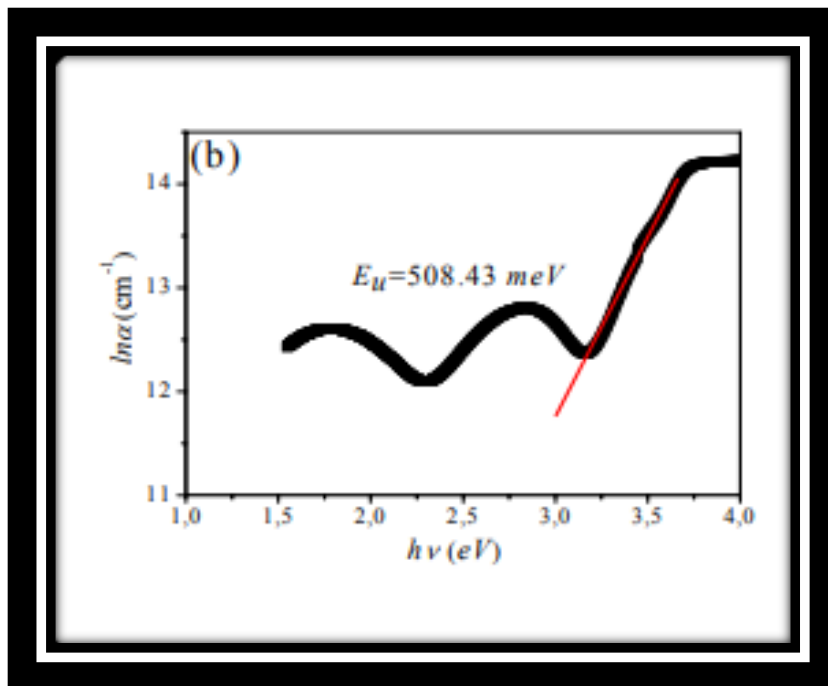
✚ Détermination de l'énergie d'Urbach

L'énergie de queue d'Urbach est un autre paramètre important qui caractérise le désordre du matériau. D'après la loi d'Urbach l'expression du coefficient d'absorption est de la forme [61]

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_u}\right), \dots \dots \dots (II. 15)$$

En traçant  $\ln\alpha$  en fonction de  $h\nu$  (figure. II.11b), on peut accéder à la valeur de  $E_u$ :

$$\ln\alpha = \ln\alpha_0 + \frac{h\nu}{E_u}, \dots \dots \dots (II. 16)$$



**Figure II. 12:** Détermination du désordre par extrapolation à partir de la variation de  $\ln \alpha$  en fonction de  $h\nu$  [58].



### II. 5. 2. La diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une méthode non destructive utilisée pour identifier la nature et la structure des matériaux solides (aussi bien cristallins qu'amorphes). Dans le cas des solides cristallins, les atomes s'organisent de manière régulière en plans réticulaires plus ou moins denses. Ces plans sont désignés par leurs indices de Miller (hkl). Soumis à un rayonnement X, les électrons des atomes constituant ces plans diffusent de manière cohérente, le rayonnement incident. C'est le phénomène de la diffraction cristalline. Cette diffraction est décrite par la relation de **Bragg** [63 ,64] :

$$2d_{(hkl)}\sin\theta = n\lambda, \dots\dots\dots(\text{II. 17})$$

- $d_{hkl}$  : la distance inter-réticulaire ;
- $\theta$  : l'angle d'incidence du faisceau (angle de Bragg ;
- $\lambda$  : la longueur d'onde du rayonnement incident ;
- $n$  : ordre de la diffraction.

Tous les diagrammes ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre DRX à incidence rasante de type BRUKER-AXS type D8, à monochromateur en graphite en position arrière.

L'échantillon est soumis à un faisceau de rayons X monochromatique produit par anticathode de cuivre de longueur d'onde  $\lambda=1.5418\text{\AA}$ , bombardée par des électrons accélérés sous une tension de (40 KeV)et un courant de 40 mA. Le balayage a été fait pas à pas, entre (10 et 45° angle Bragg). Le diffractomètre est équipé de fentes de Sollers à l'avant du porte échantillon tournant d'un mouvement uniforme autour d'un axe situé dans son plan, permettant ainsi d'augmenter le nombre d'orientations possibles des plans réticulaires, de telle sorte à obtenir simultanément tous les faisceaux susceptibles de diffracter [62].

Les échantillons ont été analysés sous incidence rasante, la source du faisceau reste fixe et frappe l'échantillon maintenu horizontal sous un angle d'incidence de quelques degrés. Seul le détecteur se déplace et balaye le domaine angulaire désiré. L'angle d'incidence utilisé est 2°.

# *Chapitre III*



### III.1. Etudes structurales par spectroscopie DRX

La figure III.1 montre le diagramme de diffraction de rayons X d'un film mince de TiO<sub>2</sub> non dopé déposé sur un substrat de verre et recuit à l'air pendant 90 min à 500 °C. Les détails des pics sont présentés dans (le tableau III. 1)

Les pics de diffraction de 25,43°, 37,99° et 48,16° à 2θ correspondent aux plans cristallins de (101), (004) et (200) respectivement, indiquant la formation de la phase anatase de la couche mince de TiO<sub>2</sub>. Le diagramme de XRD est en bon accord avec le fichier JCPDS de TiO<sub>2</sub> (JCPDS : 21-1272). Le plan (101) est constitué d'un pic prédominant. La netteté du pic révèle que l'échantillon possède une bonne nature cristalline [68]. Il n'y a aucune indication de formation de phase rutile.

La largeur à mi-hauteur du plan (101) a été utilisée pour calculer la taille des cristallites du film de TiO<sub>2</sub> non dopé en utilisant la formule de Scherrer.

$$D(nm) = \frac{0,9 \times \lambda}{\beta \cos \theta}$$

La taille des cristallites de TiO<sub>2</sub> non dopé s'est avérée être de 17,34 nm. La valeur calculée est en accord avec des travaux précédents [69,70].

La distance interplanaire entre les atomes (la distance interréticulaire d) est calculée à l'aide de la loi de Bragg :

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

Les paramètres de maille "a" et "c" du film TiO<sub>2</sub> non dopé ont été calculés à partir des plans (200) et (004) en utilisant la relation suivante.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{(h^2 + k^2)}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

Où, λ est la longueur d'onde du rayon X (0,15406 nm), β est la largeur à mi-hauteur, θ est l'angle de diffraction, d est la distance interréticulaire et D est la taille du diamètre des particules.

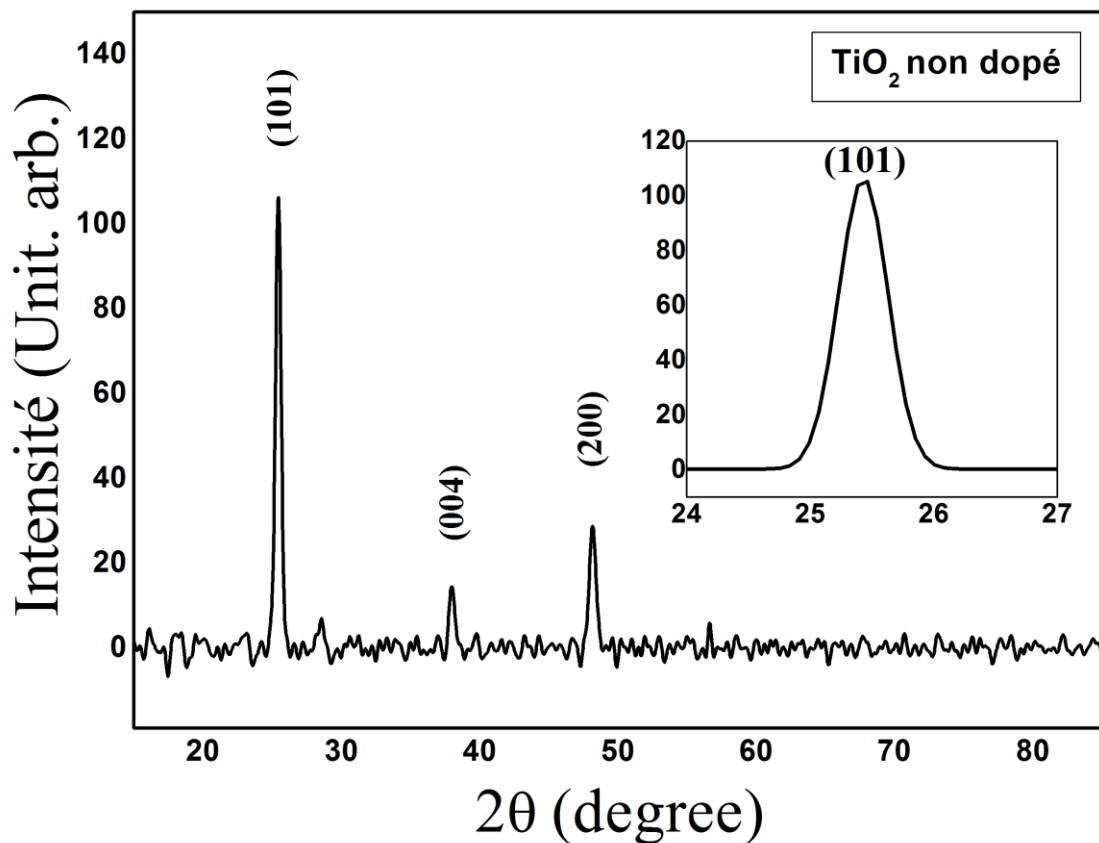
La contrainte présente dans les échantillons en raison des imperfections du réseau et de la distorsion est calculée à l'aide de la formule de Stoke Wilson en utilisant le pic le plus intense (110) [71] :

$$\varepsilon = \frac{\beta}{4 \tan \theta}$$

La couche mince de TiO<sub>2</sub> non dopé possède une valeur de déformation de  $9\,082 \times 10^{-3}$ .

La valeur de la densité de dislocation ( $\delta$ ) pour l'orientation (101) du film calculée selon la formule [72,73] :

$$\delta = \frac{1}{D^2}$$



**Figure III. 1:** le diagramme de diffraction de rayons x d'un film mince de TiO<sub>2</sub> non dopé déposé sur un substrat de verre et recuit à l'air pendant 90 min à 500 °C

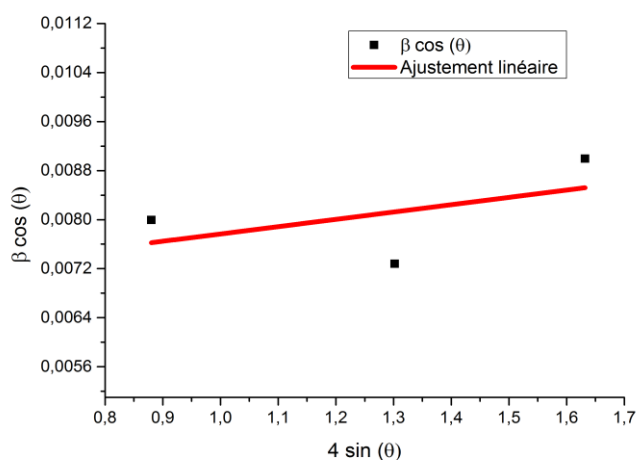
**Tableau. III.1:** Données de la DRX du TiO<sub>2</sub> non dopé.

Paramètres	2 θ (°)	(h k l)	Largeur à mi-hauteur	d <sub>hkl</sub> (Å°)	paramètres de maille		Taille des cristallites (nm)	Contrainte (10 <sup>-3</sup> )	δ × 10 <sup>15</sup> (lignes/m <sup>2</sup> )
					a (Å°)	c (Å°)			
TiO <sub>2</sub> non dopé	25,43	(1 0 1)	0,0082	3,5	3,776	9,467	17,342	9,082	3,325
	37,99	(0 0 4)	0,0077	2,37					
	48,16	(2 0 0)	0,00985	1,89					

En utilisant la méthode du courbe de Williamson-Hall (W-H) (figure III.2), la taille du cristallite et la déformation sont ensuite calculées. L'équation suivante a été utilisée pour élucider les propriétés requises [74].

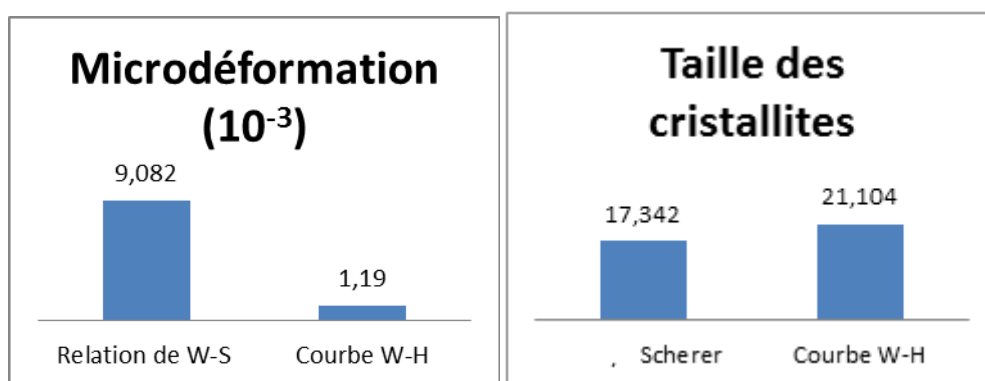
$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = \frac{4 \varepsilon \sin \theta}{\lambda} + \frac{k}{D}$$

Où,  $D$  = taille de la cristallite,  $\varepsilon$  = déformation. Il est tracé avec  $4 \sin \theta$  sur l'axe x et  $\beta \cos \theta$  sur l'axe y (en radians). Un ajustement linéaire donne le point d'intersection y et la pente dont la taille des particules et la déformation sont estimées respectivement.



**Figure III. 2:** Courbe de Williamson Hall de  $\text{TiO}_2$  non dopé.

Une étude comparative entre la taille et la déformation des cristallites, calculée à partir de la relation de Debye-Scherer, de la relation de Wilson-stokes et de la courbe W-H, est présentée dans (figure III.3)



**Figure III. 3:** Taille et déformation des cristallites, calculées à partir de la relation de Debye-Scherer, de la relation de Wilson-stokes et de la courbe W-H

La déformation calculée à partir de la relation de Wilson-Stokes a une valeur quelque peu différente de celle calculée par la méthode de la courbe W-H, ce qui pourrait être dû à l'implication de divers pics dans la courbe W-H avec différents valeurs des largeurs à mi-hauteur, donc des valeurs de déformation différentes apparaissent. Selon un modèle de dislocation, les défauts peuvent induire une déformation anisotrope dans les cristaux, par conséquent, la magnitude de la déformation peut varier pour différents plans cristallographiques et cela pourrait être la raison des différences considérables observées dans la déformation calculée par deux méthodes [71,68].

Le dopage en nickel affecte légèrement la croissance cristalline des films de  $\text{TiO}_2$  [75]. La taille du cristallite diminue avec l'augmentation de la concentration en métal, ce qui est dû au fait que la croissance des grains est inhibée en raison d'une légère distorsion du réseau qui suggère l'incorporation d'ions Ni dans les sites Ti [70, 76,77]. Cela s'explique par le rayon ionique comparable de  $\text{Ni}^{2+}$  (0,69 Å) et de  $\text{Ti}^{4+}$  (0,68 Å) [76]. De plus, le Ni en tant que dopant dans le  $\text{TiO}_2$  ne présente aucune tendance à se ségréguer ou à précipiter dans différentes phases, ainsi, aucune phase cristalline d'amas de nickel, de phases d'oxydes de nickel (NiO) ou d'oxydes de Ni-Ti ( $\text{NiTiO}_3$ ) ne peut être observée [75].

Le dopage en nickel n'entraîne aucune dégradation de la  $\text{TiO}_2$  anatase en termes de transformation prématurée de la phase en rutile [78]. L'anatase pure est bien conservée après que la température de recuit ait atteint 500 °C. Lorsque la température de recuit atteint 900 °C, seule la transition de phase du  $\text{TiO}_2$  apparaît [77]. Un tel comportement est typique des échantillons sol-gel de  $\text{TiO}_2$  [79].

D'autre part, il est constaté que le dopage en Ni catalyse la transition Anatase-Rutile, les films  $\text{TiO}_2$  dopés en Ni montrent une coexistence du rutile avec la phase anatase  $\text{TiO}_2$ . Ceci est dû à la promotion de la phase  $\text{TiO}_2$  du rutile avec le dopage en Ni [70]. Et avec l'augmentation de la concentration en Ni, la caractéristique anatase des films  $\text{TiO}_2$  diminue progressivement tandis que la caractéristique rutile devient prédominante [80]. Cela indique que la transformation de phase des films de  $\text{TiO}_2$  dopés en Ni est plus rapide que celle des films de  $\text{TiO}_2$  non dopés dans les mêmes conditions de recuit [80].

### III.2. Etudes optique par spectroscopie UV-VIS

En général, les caractéristiques et paramètres optiques d'un matériau dépendent fortement des interactions entre les ondes lumineuses incidentes et ce matériau. Dans le

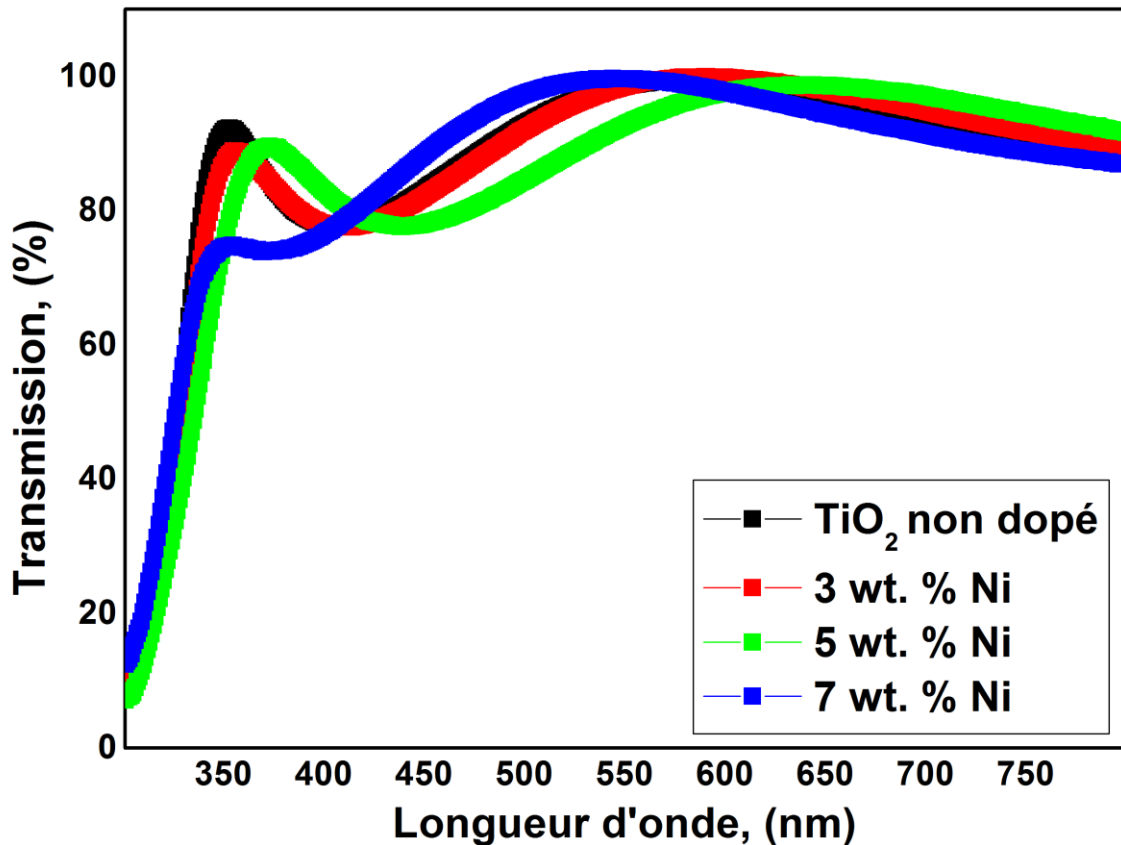
---

présent travail, les spectres de transmission optique des couches minces de  $\text{TiO}_2$  non dopés et dopés au Ni préparés par la méthode Sol Gel et recuits à  $500^\circ\text{C}$  pendant **90 min** ont été mesurés dans la région de **(200-800) nm** avec un intervalle d'échantillonnage de 1 nm en utilisant un spectromètre **UV-VIS** à température ambiante. (Figure III.4) montre les spectres de transmission optique pour les films minces non dopés et dopés au Ni à différentes concentrations de Ni déposés sur un substrat en verre. On observe que les spectres T peuvent être divisés en 2 régions spectrales selon les interactions des ondes lumineuses avec les échantillons de film, les deux régions sont :

- ✚ **Une région** qui a des énergies photoniques plus élevées et qui s'étend d'environ **4 eV** à des valeurs énergétiques plus élevées ( $\lambda < 320 \text{ nm}$ ). Cette région est décrite par le fait qu'elle contient le seuil d'absorption des films de  $\text{TiO}_2$  actuels. Comme le montre (figure III.4) ci-dessous, que cette région est également caractérisée par sa transmittance relativement plus faible et son absorption plus élevée.
- ✚ **La deuxième région** a une énergie photonique intermédiaire, elle s'étend dans le domaine visible, d'environ **1 eV** à moins de **4 eV** ( $360 \text{ nm} < \lambda < 800 \text{ nm}$ ). Cette région est caractérisée par une transmission relativement plus élevée et une absorption plus faible. Tous les échantillons de  $\text{TiO}_2$  sont des films hautement transparents, où le degré de transmission est de près de **89 %**.

Les oscillations d'interférence Fabry-Pérot dues à de multiples réflexions dans le film ont été trouvées dans l'énergie des photons de **1,0 eV à 3,5 eV**. Cela confirme que les films sont transparents dans cette région spectrale. Notez que les oscillations d'interférence des films sont similaires à l'exception du film  $\text{TiO}_2$  dopé à 7% Ni en raison de son épaisseur maximale.

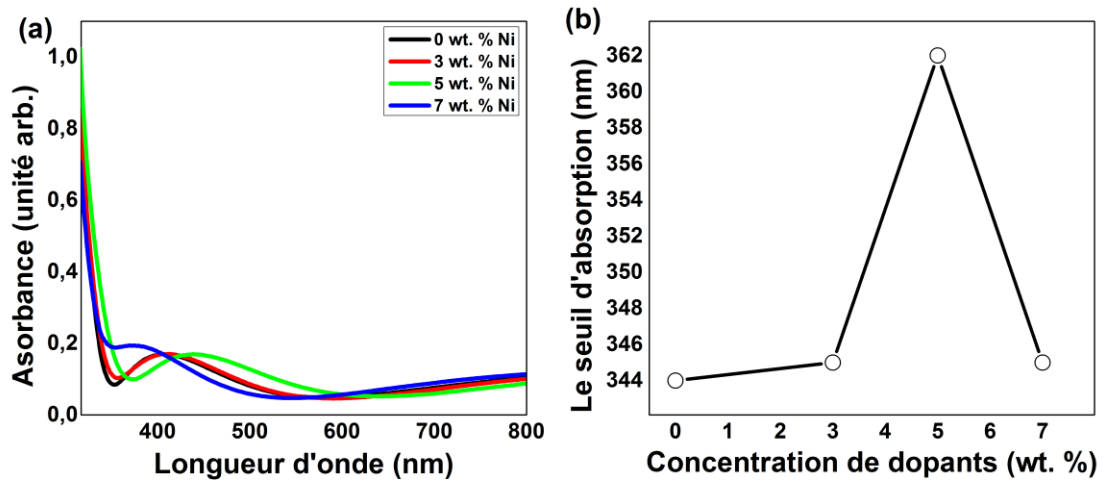




**Figure III. 4:** Représentation de la transmission en fonction de la longueur d'onde (nm) pour les couches minces de TiO<sub>2</sub> non dopées et dopées en Ni

Représenté dans (figure III.5) est le spectre d'absorption UV-visible tiré des couches minces de TiO<sub>2</sub> pur et (Ni = 3, 5 et 7 %) dopé TiO<sub>2</sub>. Les échantillons montrent une forte absorption en dessous de 350 nm (1 eV) et le seuil du spectre enregistré à partir du TiO<sub>2</sub> pur de type anatase est d'environ 344 nm. Comme prévu, tous les seuils d'absorption des couches minces de TiO<sub>2</sub> dopées au Ni sont légèrement décalés vers la région des longueurs d'onde supérieures, avec des degrés différents. Les seuils d'absorption de la lumière des couches minces de TiO<sub>2</sub> dopé au Ni (Ni = 3, 5 et 7 %) sont d'environ 345 nm, 362 nm et 345 nm, respectivement. L'insertion de Ni<sup>2+</sup> dans la matrice de TiO<sub>2</sub> remplace certains ions Ti<sup>4+</sup>, et forme d'abondants niveaux d'énergie de dopage ainsi que la création d'un vide anionique de compensation de charge dans les points du réseau de TiO<sub>2</sub> [81]. Le décalage vers le rouge des spectres d'absorption a également été observé pour d'autres TiO<sub>2</sub> dopés par des métaux de transition [82].

La tendance au décalage vers le rouge augmente avec la concentration de dopage en Ni, comme le montre (figure III.5(a)). Cependant, la spectroscopie UV-V est décalée vers le bleu de 17 nm (362-345 nm), en raison de l'élargissement de la bande interdite (voir (figure III.5(b)) [83].



**Figure III. 5:** (a) Spectres d'absorption UV du TiO<sub>2</sub>: Ni x (x = 0, 3 et 7 wt. %). (b) Variation du début de l'absorption en fonction du pourcentage de nickel

### III .2.1.Détermination de l'épaisseur moyenne et de l'indice de réfraction

L'indice de réfraction,  $n$ , est une caractéristique cruciale et significative pour les matériaux optiques, en particulier ceux utilisés pour la production de commutateurs optiques, de filtres, de modulation et d'autres dispositifs optoélectroniques similaires. L'épaisseur et l'indice de réfraction des films de TiO<sub>2</sub> et de TiO<sub>2</sub> dopé au Ni ont été réalisés, comme déjà indiqué dans le chapitre précédent, selon une méthode suggérée par Swanepoel [84,85] pour le cas de couches minces uniformes.

Elle est basée sur l'utilisation de maxima et de minima des franges d'interférence dans le spectre de transmission. Les enveloppes  $T_M$  et  $T_m$  ont été utilisées pour calculer l'indice de réfraction et l'épaisseur du film dans les régions faiblement absorbantes et transparentes du spectre de transmission où  $\alpha \leq 10^5 \text{ cm}^{-1}$ .

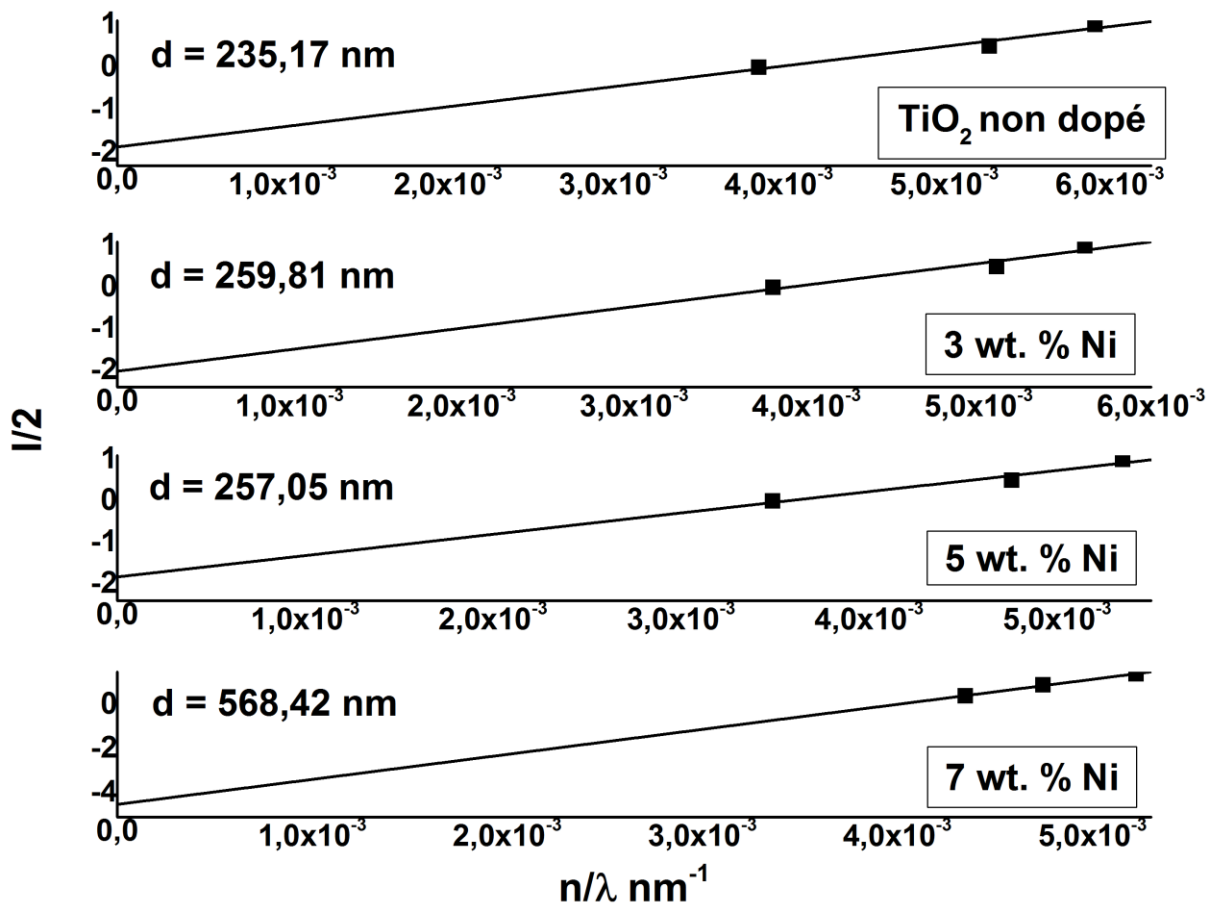
Quatre compositions de TiO<sub>2</sub>:Ni ; ( $0 \leq x \leq 7 \%$  en poids) ont été préparées. Les résultats de l'application de la procédure pré-décrite pour le calcul de l'épaisseur moyenne et de l'indice de réfraction et du nombre d'ordre du premier point tangent extrême pour les films TiO<sub>2</sub> représentatifs sont énumérés dans (le tableau III. 2), où les valeurs finales de  $m$ ,  $d_2$  et  $n_2$  sont tabulées. Maintenant, les valeurs de  $n$  peuvent être ajustées à une fonction raisonnable telle que la relation de dispersion de Cauchy à deux termes [86],  $(\lambda)=A+B/\lambda^2$ , qui peut être utilisée pour extrapoler la dépendance en longueur d'onde au-delà de la plage de mesure. Les moindres carrés des deux ensembles de valeurs de  $n_2$  pour les différents échantillons d'épaisseur énumérés dans le (Tableau. III.2), donnent  $n = 1\,783+41745/\lambda^2$  pour le TiO<sub>2</sub> non dopé,  $n = 1\,7554772+39831\,8884/\lambda^2$  pour le TiO<sub>2</sub> :Ni (poids 3 %),  $n = 1\,8803+19416/\lambda^2$  pour le TiO<sub>2</sub> :Ni (poids 5 %), et  $n = 0\,811+130828/\lambda^2$  pour le TiO<sub>2</sub> :Ni (poids 7 %).

Une méthode graphique complémentaire simple pour dériver les valeurs de  $m$  et  $d$ , basée sur l'équation de base des franges d'interférence,  $2nd = m_0\lambda$ , a également été utilisée [87]. Cette expression peut être réécrite à cette fin comme :

$$\frac{l}{2} = 2d \left( \frac{n}{\lambda} \right) - m$$

$l = 0, 1, 2, \dots$  et  $m$  est un numéro d'ordre du premier point tangent extrême. En traçant  $l/2$  par rapport à  $(n/\lambda)$ , on obtient une ligne droite avec une pente  $2d$  et une coupure sur l'axe  $y$  de  $-m$ , puis on peut comparer les deux valeurs obtenues de l'épaisseur moyenne,  $d/2$  et de la première valeur extrême.

La (figure III.6) illustre la courbe  $l/2$  contre  $(n/\lambda)$  pour les films  $\text{TiO}_2$ , où les valeurs de  $d$  et  $m$  ont pu être déduites. Elle est d'environ 235,2 nm pour un film de  $\text{TiO}_2$  non dopé, 259,8 nm pour le  $\text{TiO}_2$  dopé (3 % en poids de Ni), 257,1 nm pour le  $\text{TiO}_2$  dopé (5 % en poids de Ni) et 568,4 nm pour le  $\text{TiO}_2$  dopé (7 % en poids de Ni), ces valeurs sont assez proches des valeurs correspondantes du (Tableau. III.2), et les valeurs de  $m$  étaient respectivement de 1,86, 2,02, 1,83 et 4,93.

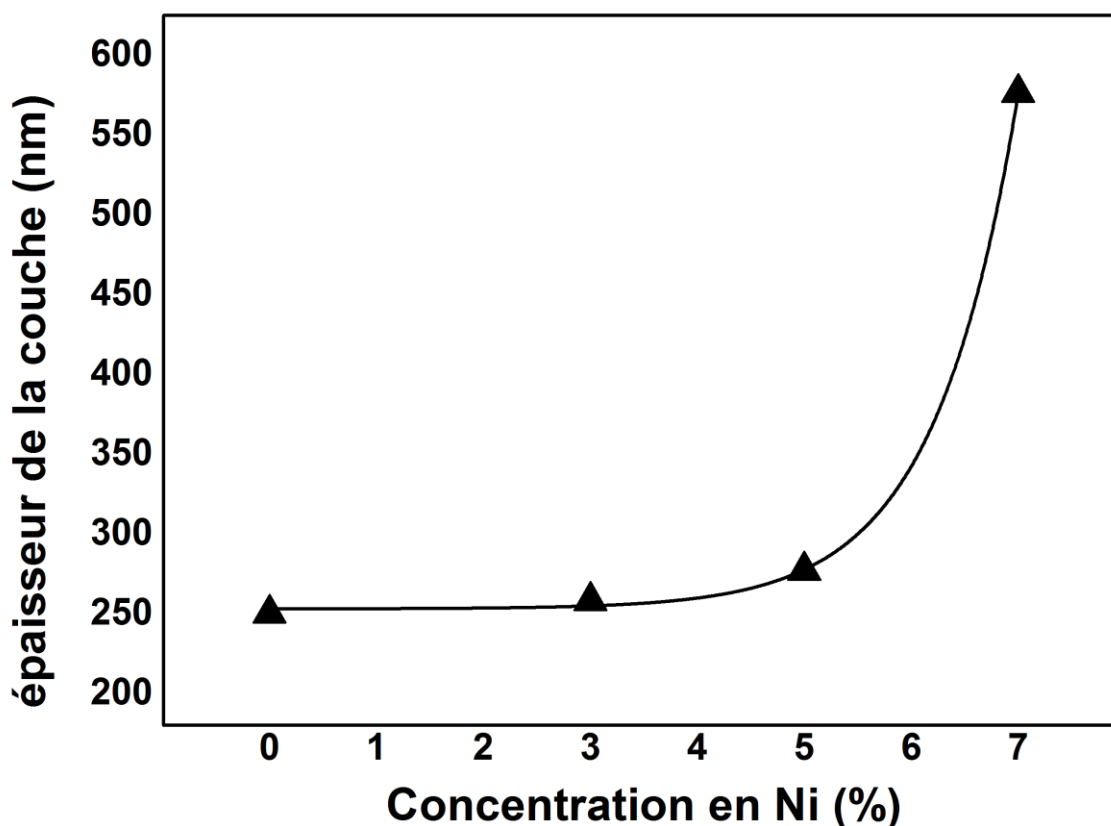


**Figure III. 6:** Courbe de  $l/2$  vs  $n/\lambda$  pour les couches minces de  $\text{TiO}_2$  pur et Ni dopé.

**Tableau. III.2:** Valeurs de  $\lambda$ ,  $T_M$  et  $T_m$  pour les quatre différentes épaisseurs de couches minces de  $TiO_2$  non dopé et (0, 3, 5 et 7 % en poids de Ni) dopé correspondant aux spectres de transmission. Les valeurs calculées de l'indice de réfraction et de l'épaisseur du film sont basées sur la méthode de l'enveloppe.

$\lambda$ (nm)	$T_{max}$	$T_{min}$	$n_1$	$d_1$ (nm)	$m_0$	$m$	$d_2$ (nm)	$n_2$
<b>TiO<sub>2</sub> non dopé</b>								
353	0,823	0,6761	2,086	246	2,908	3	253,8	2,118
407	0,849	0,676	2,146		2,594	2,5	237,1	2,035
577	0,895	0,676	2,238		1,908	2	257,9	2,308
S = 1,51, moyenne de $d_2 = 250$ nm, moyenne de $n_2 = 2,154$								
<b>3 wt. % Ni TiO<sub>2</sub></b>								
356	0,789	0,675	2	276,1	3,1	3	267,1	2,07
411	0,827	0,675	2,097		2,817	2,5	245	1,991
591	0,9	0,675	2,249		2,1	2	262,823	2,291
S = 1,51, moyenne de $d_2 = 258$ nm, moyenne de $n_2 = 2,117$								
<b>5 wt. % Ni TiO<sub>2</sub></b>								
373	0,79	0,677	1,995	268,5	2,877	3	280,481	2,02
439	0,825	0,677	2,089		2,56	2,5	262,726	1,981
644	0,9	0,677	2,245		1,875	2	286,864	2,325
S = 1,51, moyenne de $d_2 = 277$ nm, moyenne de $n_2 = 2,109$								
<b>7 wt. % Ni TiO<sub>2</sub></b>								
355	0,649	0,596	1,854	570	5,955	6	574,4	1,849
370	0,678	0,64	1,756		5,41	5,5	579,5	1,766
544	0,897	0,639	2,364		4,954	5	575,2	2,361
S = 1,51, moyenne de $d_2 = 576$ nm, moyenne de $n_2 = 1,992$								

Les valeurs estimées de l'épaisseur de la couche des échantillons de films tels que déposés et recuits ont été illustrées graphiquement en fonction du doppage du nickel dans la (figure III.7). Il a été observé que l'épaisseur du film augmente lorsque la concentration en nickel est augmentée. Cette augmentation n'est pas linéaire, mais elle peut être décrite comme une fonction exponentielle, comme le montre la (figure III.7).



**Figure III. 7:** La dépendance de l'épaisseur du film à la concentration de dopant des couches minces de  $\text{TiO}_2$

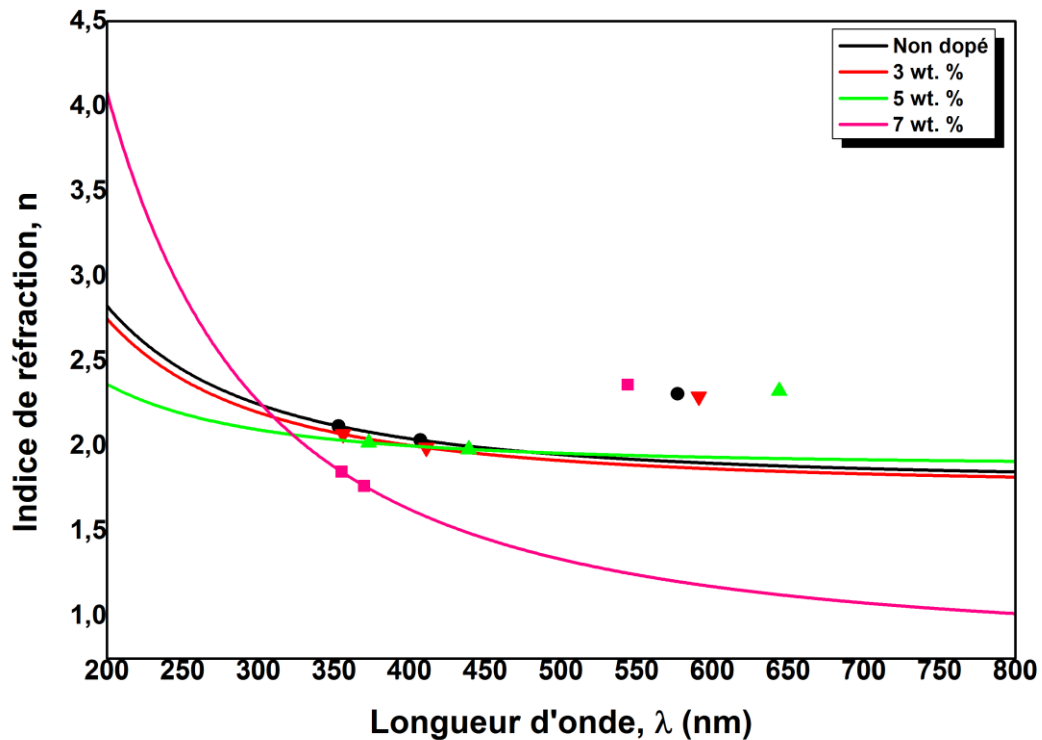
La variation de l'épaisseur du film en fonction des concentrations d'ions  $\text{Ni}^{2+}$  peut être expliquée sur la base de la formation du film. Lorsque quelques pourcentages d'atomes de dopant Ni sont introduits, la concentration en ions dopants augmente légèrement, ce qui entraîne une augmentation du taux de croissance du film. L'entrée interstitielle d'ions dopants de Ni avec des rayons ioniques plus larges ( $\sim 0,069$ ) que ceux de Ti ( $\sim 0,061$ ) [70] entraîne une expansion du réseau cristallin hôte et donc une augmentation de l'épaisseur du film [88].

La valeur moyenne de  $n$  pour chaque échantillon est d'environ 2,154 pour le  $\text{TiO}_2$  pur en couche mince, 2,117 pour le  $\text{TiO}_2$  dopé (3 % en poids de Ni), 2,109 pour le  $\text{TiO}_2$  dopé (5 % en poids de Ni) et 1,992 pour le  $\text{TiO}_2$  dopé (7 % en poids de Ni).

La variation de  $n$  avec la longueur d'onde pour les couches minces de  $\text{TiO}_2$  est illustrée sur (figure III.8), il a été constaté que les valeurs de  $n$  diminuent avec l'augmentation de la longueur d'onde dans le domaine visible, ce comportement est dû à l'augmentation de la transmission et à la diminution du coefficient d'absorption avec la longueur d'onde [86].

Les points expérimentaux dispersés en dehors de la ligne des résultats ajustés dans la gamme de longueurs d'onde de (540 à 650) nm peuvent être dus aux effets de résonance qui

se sont produits entre les photons de la lumière incidente sur l'échantillon et la polarisation électronique [89]. Il a été signalé qu'au-delà de cette plage, les valeurs de  $n$  ont de nouveau diminué pour des couches minces de  $\text{TiO}_2$  [80,90], ce qui est en accord avec les valeurs ajustées.



**Figure III. 8:** Dépendances spectrales de l'indice de réfraction ( $n$ ) des couches minces de  $\text{TiO}_2$  non dopées et dopées au Ni : points dispersés : les résultats calculés et lignes : les résultats ajustés

Il est clair que l'indice de réfraction  $n$  diminue avec l'augmentation du dopage du Ni. L'indice de réfraction de tout matériau dépend directement de la densité électronique de l'électron de valence des atomes constitutifs du réseau et des paramètres du réseau. Dans le réseau cristallin, lorsque l'ion Ni est dopé dans les cristaux de  $\text{TiO}_2$ , la densité électronique du matériau diminue, ce qui à son tour diminue l'indice de réfraction du matériau [91,92]. Au contraire, l'étude par rayons X montre qu'en raison de la substitution du Ni, le réseau s'allonge. La polarisabilité macroscopique est donc plus élevée pour un champ électrique parallèle à la direction de l'allongement qui entraîne une augmentation de l'indice de réfraction du matériau [92,93]. La variation de l'indice de réfraction sur le dopage est donc attribuée à ces deux phénomènes. Selon nos conclusions, la contribution de l'abaissement de la densité électronique des ions  $\text{Ni}^{2+}$  domine, ce qui entraîne une diminution de l'indice de réfraction. Il est possible que la réduction de la densité d'électrons domine l'effet de

l'allongement du réseau avec le dopage au Ni, entraînant la tendance observée dans l'IR, mais cela n'est pas encore clair et des études futures sont nécessaires pour élucider ce point.

### III.2.2. Coefficient d'absorption

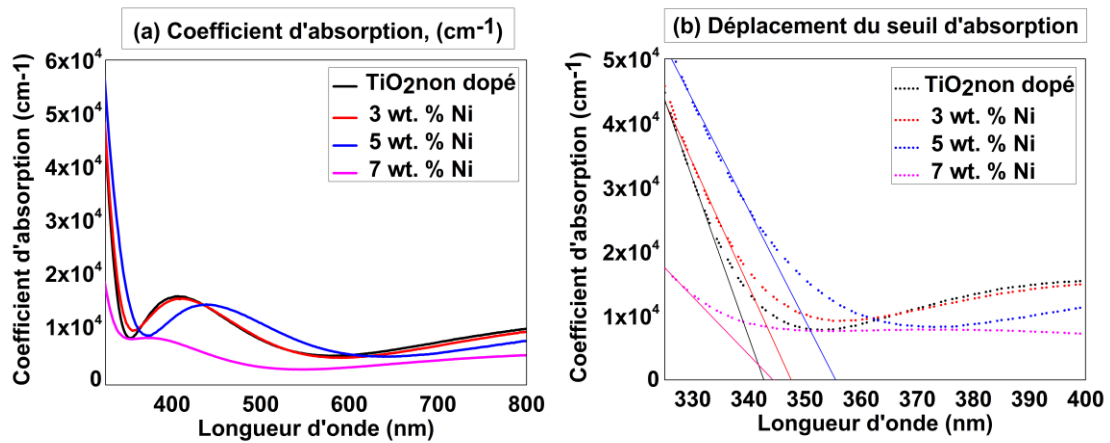
Sur la base des mesures des spectres d'absorption A, le coefficient d'absorption de  $\alpha$  peut être calculé à partir de la relation entre  $\alpha$  et A. Dans la présente étude, la variation spectrale de  $\alpha$  a été déterminée en utilisant l'équation suivante [94,95] :

$$\alpha = 3,2062 \frac{A}{d}$$

Où d est l'épaisseur du film, et donc le coefficient d'absorption,  $\alpha$  peut être calculé à partir des mesures A. La (figure III.9(a)) illustre les variations du spectre  $\alpha$  avec la longueur d'onde du photon,  $\lambda$  dans la région spectrale étudiée, 200 nm-800 nm. Il a été observé que les valeurs du coefficient d'absorption de tous les films sont de l'ordre de ( $\leq 10^5$ )  $\text{cm}^{-1}$ . Ces valeurs montrent une diminution plus forte avec l'augmentation de la longueur d'onde au début, puis une épaulement courte, enfin une tendance à augmenter à nouveau. Cette figure montre également que le seuil d'absorption de tous les échantillons de films de  $\text{TiO}_2$  recuits est observé dans la région UV, en outre il s'est déplacé de 341 nm à 361 nm, ce qui est évident sur la (figure III.9(b)). Les valeurs de la longueur d'onde et de l'énergie du seuil d'absorption détecté des échantillons de film ont été présentées dans le (le tableau III. 3).

Il est clair que la diminution des valeurs de  $\alpha$  est due à l'existence d'une bande d'absorption située aux valeurs susmentionnées de  $\lambda$ , qui est causée par des transitions interbandes. On pense que l'épaule est attribuée à la transition électronique vers les niveaux d'impuretés [77,96,82].





**Figure III. 9:** (a) La variation du coefficient d'absorption,  $\alpha$  avec la longueur d'onde,  $\lambda$  et (b) : Le déplacement du bord d'absorption des échantillons de couches minces de  $\text{TiO}_2$  vers les longueurs d'onde plus élevées à mesure que la concentration de dopant augmente.

**Tableau. III.3:** Estimation de certains paramètres optiques essentiels des couches minces de  $\text{TiO}_2$  non dopées et dopées au Ni synthétisées par la technique du Sol Gel Spin-coating.

Estimation des paramètres optiques des échantillons des couches de $\text{TiO}_2$	Échantillons de couches minces de $\text{TiO}_2$			
	Non dopé	3 % en poids Ni	5 % en poids Ni	7 % en poids Ni
Longueur d'onde du seuil d'absorption (nm)	343	348	355	344
Énergie du seuil d'absorption (eV)	3,62	3,56	3,49	3,6
Énergie de bande interdite directe, $E_g$ (eV)	4,01	3,99	3,98	3,99
Énergie de bande interdite indirecte, $E_g$ (eV)	3,48	3,44	3,25	3,43
L'énergie d'Urbach, $E_{00}$ (meV)	129	157	204	221

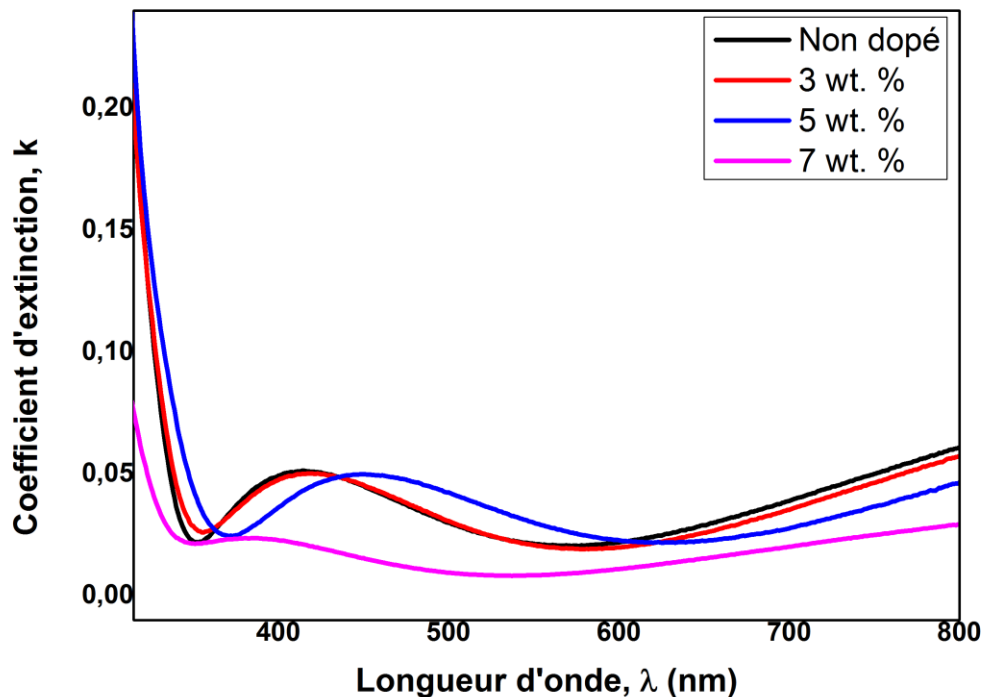
### III .2.3.Coefficient d'extinction, $k$

Ce coefficient est un paramètre optique très important, en particulier pour les dispositifs et les applications d'absorption optique. Il indique aux mesures d'absorption des ondes électromagnétiques quand elles se sont propagées à travers le matériau. Il représente également la partie imaginaire de l'indice de réfraction complexe, où  $\bar{n} = n - ik$ . Ce coefficient peut être facilement calculé à partir du coefficient d'absorption,  $\alpha$  par cette forme simple [93,97] :

$$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi}$$

Par conséquent, et connaissant toutes ces variables, les valeurs  $k$  ont pu être calculées puis représentées dans la (figure III.10), elle illustre la variation de ce coefficient en fonction de la longueur d'onde du photon. Comme on le voit, le comportement du coefficient

d'extinction est relativement similaire à celui du coefficient d'absorption, où ils sont directement proportionnels les uns aux autres ( $k \propto \alpha$ ). Il est également intéressant de mentionner que les valeurs  $k$  sont nettement diminuées lorsque la longueur d'onde du photon a été augmentée dans la plage 200-340 nm, ce qui peut être dû à l'absorption de la lumière aux limites des grains. De plus, les valeurs  $k$  sont bien inférieures à l'unité sur tout le spectre étudié. Par ailleurs, dans la région visible, les valeurs ' $n$ ' ne dépassent pas 0,06 pour la couche mince de TiO<sub>2</sub> non dopée et environ 0,03 pour la plus grande quantité de dopant (7 %). Ces petites valeurs  $k$  obtenues dans ces régions ont été attribuées à des valeurs de transmission plus élevées à des énergies plus faibles. Cela affirme que les échantillons sont de bons films transparents et que le doppage en Ni améliore la qualité de la surface des couches minces de TiO<sub>2</sub> [73,98].



**Figure III. 10:** La représentation graphique entre le coefficient d'extinction des échantillons de couches minces de TiO<sub>2</sub> non dopé et dopé au Ni et la longueur d'onde du photon.

### III .2.4.Constante diélectrique

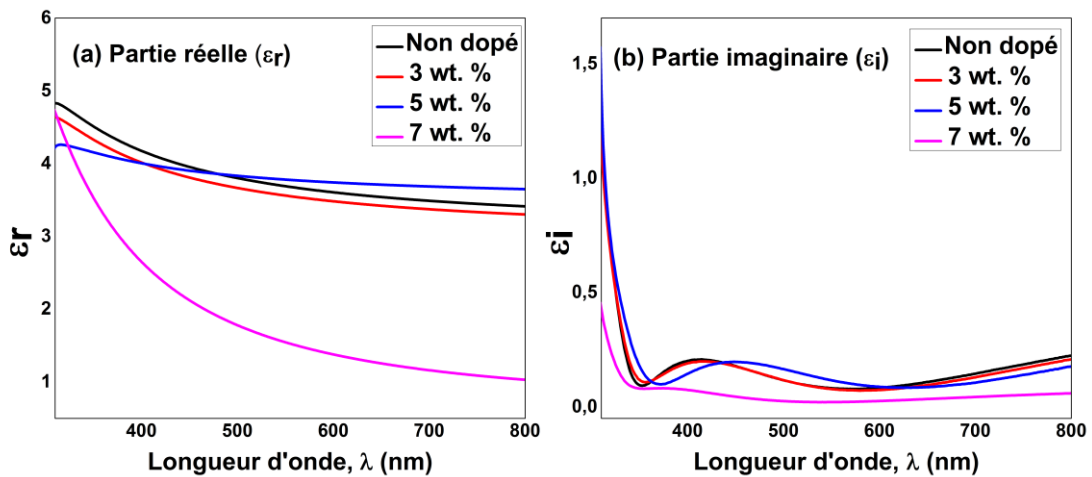
Les caractéristiques optiques du TiO<sub>2</sub> non dopé et dopé au Ni sont également liées à sa fonction diélectrique. Les parties réelle  $\epsilon_r(\lambda)$  et imaginaire  $\epsilon_i(\lambda)$  de la fonction diélectrique complexe sont liées à l'indice de réfraction  $n(\lambda)$  et au coefficient d'extinction  $k(\lambda)$  par les relations suivantes [86] :

$$\varepsilon(\lambda) = (n(\lambda) - ik(\lambda))^2 = \varepsilon_r(\lambda) - i\varepsilon_i(\lambda),$$

$$\varepsilon_r(\lambda) = n(\lambda)^2 - k(\lambda)^2,$$

$$\varepsilon_i(\lambda) = 2n(\lambda)k(\lambda).$$

Les courbes des parties réelles ( $\varepsilon_r$ ) et imaginaires ( $\varepsilon_i$ ) des différentes concentrations de Ni pour les couches de TiO<sub>2</sub> sont illustrées dans les figures ((figure III.11(a)) et (figure III.11(b))). Les figures montrent que dans tous les échantillons, la partie réelle se comporte comme l'indice de réfraction en raison de la valeur plus faible de  $K^2$  par rapport à  $n^2$ , alors que  $\varepsilon_i$  dépend principalement des valeurs de  $K$ , qui est lié à la variation du coefficient d'absorption, ce qui signifie que la partie réelle et la partie imaginaire diminue lorsque la concentration de Ni augmente en raison de la diminution de l'indice de réfraction.



**Figure III. 11:** Dépendance de  $\varepsilon_i$  (a) et  $\varepsilon_r$  (b) sur la longueur d'onde pour différents échantillons de couches minces de TiO<sub>2</sub>.

### III .2.5.Gap optique

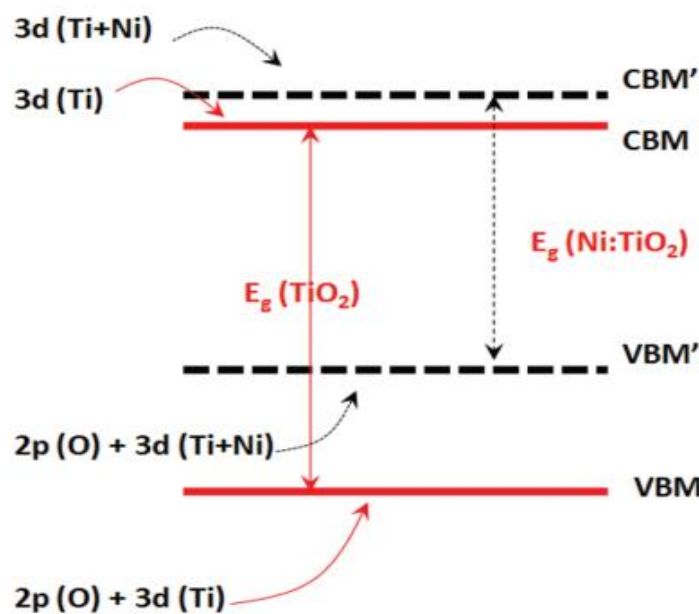
L'énergie de la bande interdite optique,  $E_g$  peut être facilement déduite du coefficient d'absorption,  $\alpha$  via la relation de Tauc, qui a été discutée dans le chapitre précédent :

Les valeurs de la bande interdite sont déterminées à partir de l'extrapolation de la partie linéaire sur l'axe des x à  $\alpha = 0$  et les valeurs  $E_g$ - obtenues des transitions directes et indirectes ont été enregistrées dans le (tableau III. 3). La transition indirecte du TiO<sub>2</sub> est largement utilisée en raison de sa bonne approximation de l'interception de la tangente à la courbe  $n=1/2$  [99].

Les (figure III.13(a)et la (figure III.13(b))) montrent la représentation de la dépendance de  $(\alpha h\nu)^2$  et  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  par rapport à  $(h\nu)$ .

Il est démontré que l'énergie de la bande optique interdite de la couche mince non dopée actuelle est de 4,01 eV, qu'elle a diminué à 3,98 eV avec une concentration de Ni accrue jusqu'à 5 % en poids, puis qu'elle a augmenté jusqu'à 3,99 eV à une concentration de Ni de 7 % en poids pour la bande optique interdite de transition directe. Alors que pour la transition indirecte, l' $E_g$  de la couche mince de  $\text{TiO}_2$  pur est de 3,48 eV, elle a diminué à 3,25 eV avec une augmentation de la contenu en Ni jusqu'à 5 % en poids, puis a augmenté jusqu'à 3,43 eV à 7 % en poids de contenu en Ni.

Le décalage vers le rouge de la bande interdite peut s'expliquer par la formation de centres de défauts générés par la substitution du  $\text{Ti}^{4+}$  par des ions  $\text{Ni}^{2+}$  via son incorporation dans la structure cristalline du  $\text{TiO}_2$ . Le croisement du niveau 3d de la bande de conduction de  $\text{Ti}^{4+}$  avec le niveau d de  $\text{Ni}^{2+}$  entraîne la transition de transfert de charge entre les électrons du niveau d de  $\text{Ni}^{2+}$  et la bande de conduction de  $\text{TiO}_2$ . Ainsi, l'énergie de la bande de valence dans chacun des échantillons de  $\text{TiO}_2$  dopé au Ni nécessite une énergie d'excitation inférieure à celle requise pour cette bande dans un échantillon de  $\text{TiO}_2$  pur (Figure III. 12) [82, 91,96].



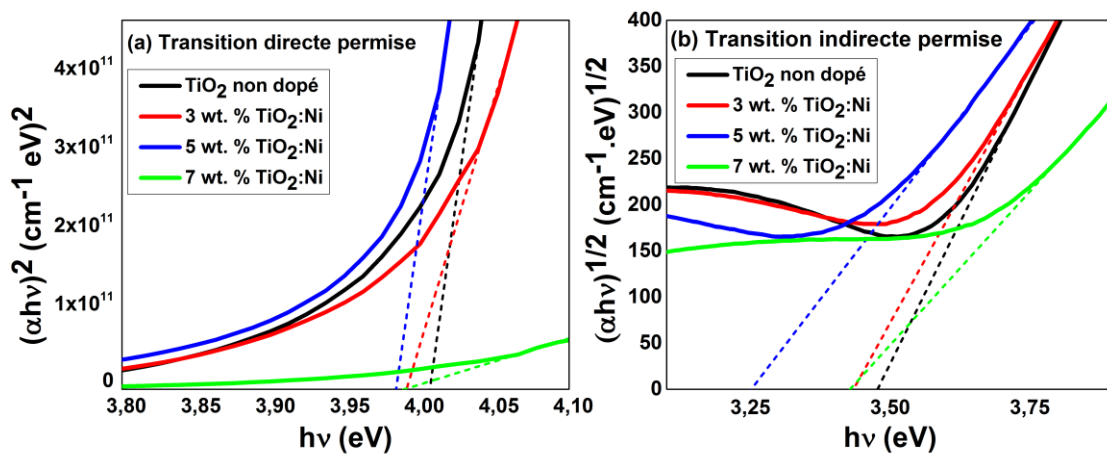
**Figure III. 12:** Schéma montrant le changement de la structure de bande du  $\text{TiO}_2$  lors du dopage en Ni. Les VBM et VBM' sont les maxima des bandes de valence du  $\text{TiO}_2$  et du  $\text{Ni:TiO}_2$  ; CBM et CBM' désignent leurs bandes de conduction. Les contributions des orbitales formant la bande de valence sont plus élevées que celles formant la bande de conduction, de sorte que la bande interdite du  $\text{TiO}_2$  [ $E_g(\text{TiO}_2)$ ] est plus grande que celle du  $\text{TiO}_2$  : Ni [ $E_g(\text{TiO}_2 : \text{Ni})$ ] [91].

Le décalage vers le bleu des bandes interdites observé pour la couche de  $\text{TiO}_2$  dopée au Ni à 7 % en poids est le reflet de l'élargissement de la bande interdite et peut être expliqué sur la base du décalage de Burstein-Moss ; il est bien prononcé dans les semi-conducteurs

fortement dopés [100], dans laquelle le remplissage de la bande de conduction fortement dispersante entraîne une augmentation de l'énergie nécessaire pour faire passer un électron de la bande de valence à l'état vide dans la bande de conduction, en d'autres termes, elle provient de la montée du niveau de Fermi dans la bande de conduction en raison de l'augmentation de la concentration de porteurs de charge qui peut être exprimée par l'équation suivante [73,101] :

$$\Delta E_{g^{BM}} = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m_{cv}^*}$$

Où  $k_F$  est le vecteur d'onde de Fermi et  $m_{cv}$  est la masse effective réduite.



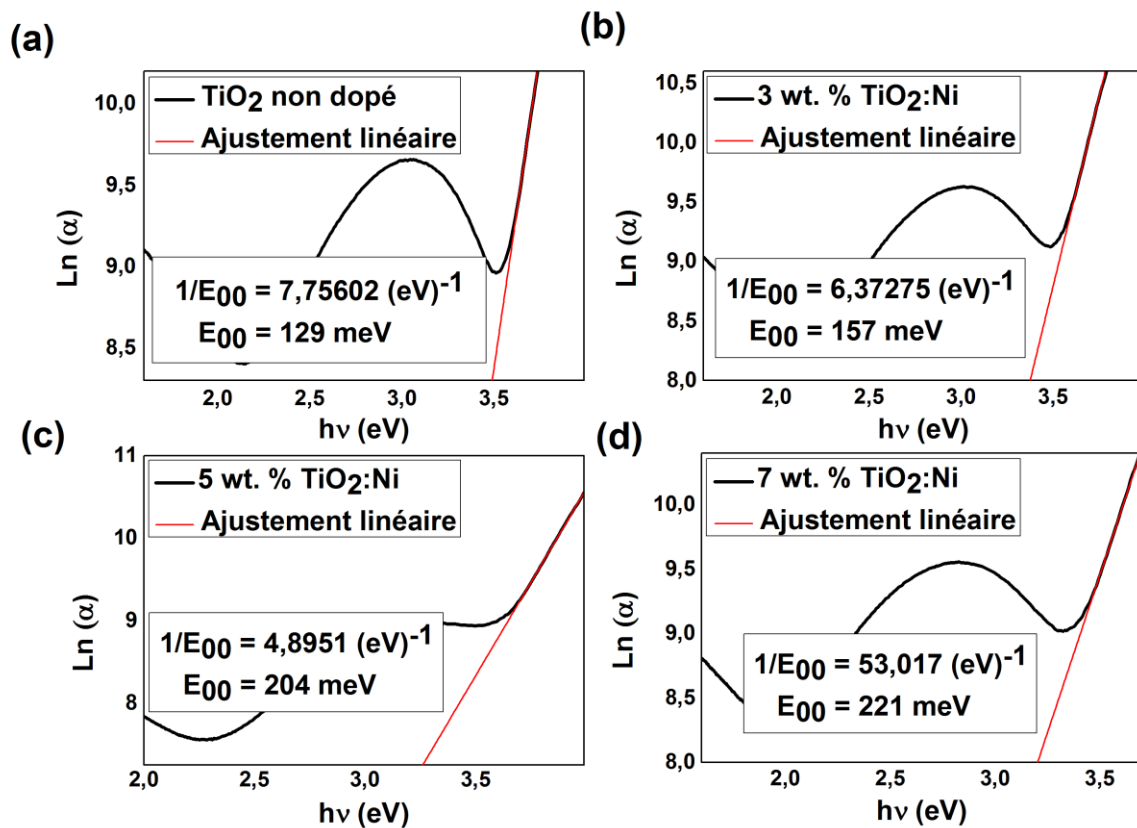
**Figure III. 13:** Spectres de transmission transformés de couches minces de  $\text{TiO}_2$  dopé au Ni (Ni = 0, 3, 5, 7 à. % en poids) formées à  $500^\circ\text{C}$  pendant 90 min montrant les valeurs énergétiques de la bande interdite directe (a) et de la bande interdite indirecte (b).

### III .2.6.L'énergie d'Urbach et la largeur de la queue de bande d'absorption

Près du bord de la bande optique, il y a une partie appelée largeur de la queue de bande ou queue d'Urbach. Cette partie de la queue peut être obtenue expérimentalement à partir de la représentation graphique du coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde du photon. Cette queue de bande apparaît évidemment dans les gammes inférieures d'énergie des photons et a un comportement exponentiel. Urbach a suggéré qu'une relation empirique décrit cette queue de bande (voir chapitre II)

Ainsi, le traçage du logarithme des valeurs du coefficient d'absorption ( $\text{Ln } \alpha$ ) en fonction des valeurs de l'énergie photonique ( $h\nu$ ) donne une ligne droite de pente égale à  $(1/E_{00})$ . Les valeurs de l'  $E_{00}$  peuvent donc être facilement estimées. La (figure III.14) illustre cette représentation graphique des couches minces de  $\text{TiO}_2$ . À partir de cette figure, les valeurs  $E_u$  ont été calculées puis enregistrées dans le (tableau III. 3).

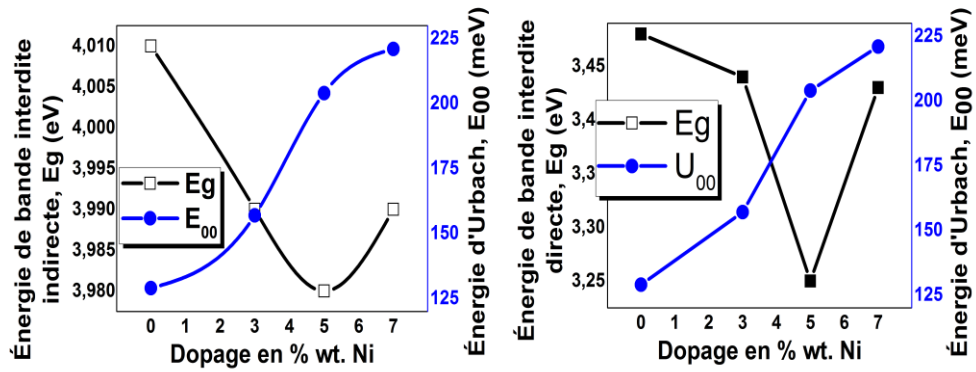
On peut voir que les valeurs énergétiques d'Urbach sont inférieures à 1 eV et que leurs valeurs ont été augmentées de 129 MeV à 221 MeV en raison de l'augmentation de la concentration de dopant Ni, ce qui est attribué à l'augmentation des centres de défaut d'oxygène dans le système [82]. La création d'un plus grand nombre de défauts de vacuité de l'oxygène peut s'expliquer par le concept de neutralité de la charge. Ces défauts de vacuité de l'oxygène créent des états de défaut localisés supplémentaires sous le minimum de la bande de conduction ou au-dessus du maximum de la bande de valence et cela pourrait également être considéré comme une raison de la réduction de la valeur de la largeur de la bande optique dans les couches minces de TiO<sub>2</sub> dopées en Ni [89].



**Figure III. 14:** Courbe de l'énergie d'Urbach pour (a) TiO<sub>2</sub> non dopé, (b) TiO<sub>2</sub> :Ni(3 % en poids), (c) TiO<sub>2</sub> :Ni(5 % en poids), et (d) TiO<sub>2</sub> :Ni(7 % en poids).

Les figures ((figure III.15(a)) et la (figure III.15(b))) montrent la variation des valeurs directes et indirectes de l'E<sub>g</sub> respectivement par rapport aux valeurs de l' E<sub>00</sub> des couches minces de TiO<sub>2</sub> non dopé et de TiO<sub>2</sub> dopé au Ni. On observe que les valeurs d'E<sub>g</sub> et d' E<sub>00</sub> varient de manière opposée jusqu'à un dopage de 5 % en poids de Ni. Le décalage vers le rouge de la valeur E<sub>g</sub> observée pour les films TiO<sub>2</sub>:Ni est bien étayé par sa valeur E<sub>00</sub> élevée qui confirme le désordre accru de ces films. L'élargissement de la bande interdite optique dû à l'effet Burstein-Moss est contrebalancé par un étroit rétrécissement de la bande interdite

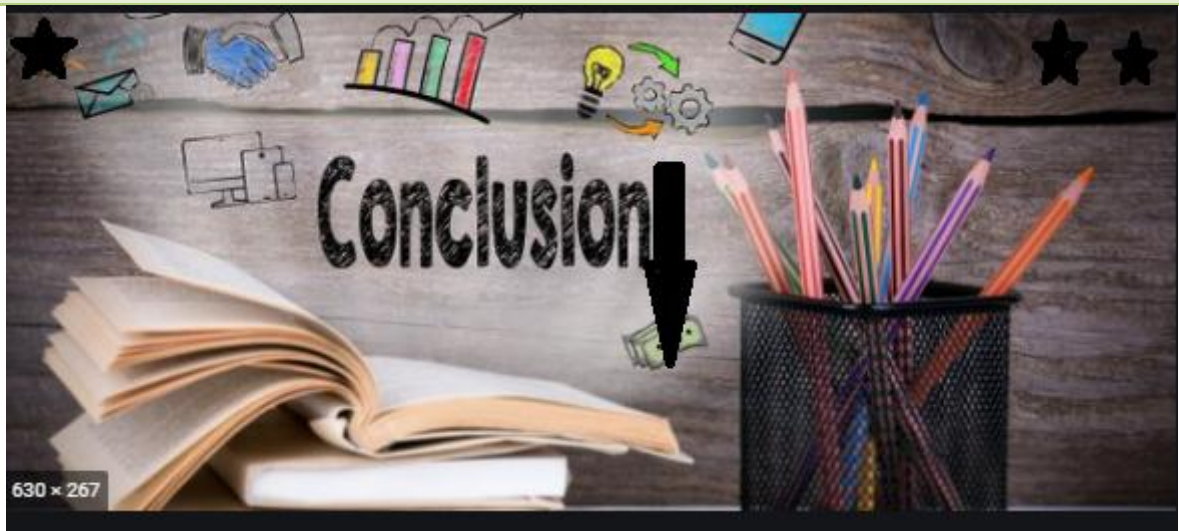
fondamentale dû à de nombreux effets corporels, y compris des défauts localisés. Cependant, l'effet Burstein-Moss domine dans la couche mince de  $\text{TiO}_2$  dopé au Ni à 7 % en poids, ce qui explique les valeurs élevées de l' $E_{00}$  et de l' $E_g$  [101].



**Figure III. 15:** Variation de (a) : Energie de bande optique interdite directe et énergie d'Urbach ; (b) : Energie de bande optique interdite indirecte et énergie d'Urbach des couches minces non dopées de  $\text{TiO}_2$  et  $\text{TiO}_2:\text{Ni}$  (0, 3 5, et 7 % en poids).



# *Conclusion générale*



---

---

## Conclusion générale

---

---

Notre étude présentée dans ce mémoire se propose de l'élaboration et la caractérisation physique des couches minces de  $\text{TiO}_2$  dopé Ni déposés sur des substrats de verre par voie *Sol-Gel* (*spin-coating*).

Pour investiguer les propriétés physiques (optiques) des échantillons préparés, nous avons utilisé deux techniques de caractérisation: la diffraction des rayons X (DRX) et la spectrophotométrie UV-visible.

Nous avons préparé avec succès une série d'échantillons: 5 couches préparés sur lames de verre ( $7\text{-TiO}_2/\text{verre}$ ) pour différents taux de dopage en nickel varie entre 0 à 7%wt Ni. Les couches minces de  $\text{TiO}_2 : \text{Ni}$  ainsi élaborées ont été recuites à  $500^\circ\text{C}$  sous air pendant 90 min.

- L'analyse structurale par DRX révèle que les films  $\text{TiO}_2$  pur cristallisent dans une structure anatase tétragonal avec des tailles des cristaux environ, ce qui met en évidence, que nos couches minces obtenues ont des grandeurs nanométriques;
- La caractérisation optique des films minces  $\text{TiO}_2 : \text{Ni}$  montre que le matériau synthétisé est transparent dans la fenêtre visible, avec une transmittance environ **89** %, et opaque dans l'Ultra Violet. Dans la région de forte transparence, nous avons observé la présence de franges d'interférences;
- Parallèlement, la comparaison des ces spectres de transmission montre que la présence de dopage en nickel conduit à un shift du seuil d'absorption vers le rouge (vers le côté des grandes longueurs) avec en prime une diminution du gap des films étudiés, indiquant ainsi, la possibilité d'opérer pratiquement dans le domaine visible;
- Les valeurs des indices de réfractons sont estimées de 2,154 à 1,992 pour des échantillons dont la concentration de Nickel passe de 0 à 7 %wt. Ni ;
- Les valeurs des gap optiques des films de  $\text{TiO}_2 : \text{Ni}$  déterminés à l'aide de la loi de Tauc (pour la transition indirecte) comprise dans la gamme 3.48–3.25 eV,
- Les valeurs des constantes diélectriques ( $\epsilon$  (Re),  $\epsilon$  (Im)), décroissent avec l'élévation de la concentration de nickel,
- Par ailleurs, il a été noté, qu'avec l'augmentation du dopage en nickel, il y a une augmentation aux valeurs d'énergie d'Urbach qui se traduit probablement par une augmentation du désordre structurale.

---

# *Références bibliographiques*

---



# *Références bibliographiques*

- [1] Sarah Bouhadoun. "Synthèse de nanoparticules de dioxyde de titane par pyrolyse laser et leur application en photocatalyse." Thèse de doctorat., Université Paris-Saclay, 2015.
- [2] Marie-Hélène Ropers, Hélène Terrisse, Muriel Mercier-Bonin, et Bernard Humbert. "Titanium Dioxide as Food Additive." In Application of Titanium Dioxide, Magdalena Janus. IntechOpen, 2017.
- [3] Ion Tiginyanu, Pavel Topala, et Veaceslav Ursaki. Nanostructures and Thin Films for Multifunctional Applications: Technology, Properties and Devices. Basingstoke: Springer, 2016.
- [4] Nazar Abbas Shah, Zamran Rabeel, Murrawat Abbas, et Waqar Adil Syed. "Effects of CdCl<sub>2</sub> Treatment on Physical Properties of CdTe/CdS Thin Film Solar Cell." Modern Technologies for Creating the Thin-film Systems and Coatings, Nikolay Nikitenkov. Norderstedt: IntechOpen, 2017.
- [5] Khelfaoui, Fatima. "Etude du mécanisme de croissance des couches a-Si :H élaborées par pulvérisation cathodique : interaction plasma-substrat." Thèse de doctorat, Université du Constantine 1, 2014.
- [6] Olayinka Oluwatosin Abegunde, Esther Titilayo Akinlabi, Oluseyi Philip Oladijo, Stephen Akinlabi, et Albert Uchenna Ude. "Overview of thin film deposition techniques." AIMS Materials Science 6, no. 2 (2019), 174-199.
- [7] Nelcy Della Santina Mohallem, Marcelo Machado Viana, Magnum Augusto Moraes Lopes de Jesus, Gustavo Henrique de Magalhães Gomes, Luiz Fernando de Sousa Lima, et Ellen Denise Lopes Alves. "Pure and Nanocomposite Thin Films Based on TiO<sub>2</sub> Prepared by Sol-Gel Process: Characterization and Applications." Titanium Dioxide: Material for a Sustainable Environment, Dongfang Yang. IntechOpen, 2018.
- [8] M. Anpo, S. Dohshi, M. Kitano, et Y. Hu. "Photocatalysis: Photocatalysis on Titanium Oxide-Based Catalysts." In Metal Oxides: Chemistry and Applications, J.L.G. Fierro, 595-611. Boca Raton: CRC Press, 2006.
- [9] Natacha KINADJIAN. "Chimie intégrative dédiée aux morphosynthèses de matériaux composites multi-échelles et étude de leurs applications en photoluminescence, photocatalyse et photovoltaïque." Thèse de doctorat, Université du Bordeaux, 2014.
- [10] Marwa Hamandi. "Élaboration et caractérisation d'oxydes de Titane de Morphologie Contrôlée : application à la Photodégradation de Polluants Organiques." Thèse de doctorat, Université de Lyon, 2017.

- 
- [11] Francesca Scarpelli, Teresa F. Mastropietro, Teresa Poerio, et Nicolas Godbert. "TiO<sub>2</sub> Thin Films: State of the Art." *Titanium Dioxide: Material for a Sustainable Environment*, Dongfang Yang. IntechOpen, 2018.
- [12] Yoan Gazal. "Etude de la croissance de couches minces de TiO<sub>2</sub> et TiO<sub>2</sub> / SiO<sub>2</sub> par torche plasma micro-ondes à la pression atmosphérique." Thèse de doctorat, Université de Limoges, 2015.
- [13] Antoine Piscopo. "Chimie solaire et traitements photocatalytiques des eaux polluées : applications aux traitements sélectifs et exemple d'utilisation de catalyseurs supportés." Thèse de doctorat, Université Paul Verlaine - Metz, 2002.
- [14] Houssam FAKHOURI. "Thin film deposition of pure and doped TiO<sub>2</sub> by RF magnetron sputtering for visible light photocatalytic and optoelectronic applications." Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, 2012.
- [15] Pardis Simon. "Synthèse de nanoparticules d'oxydes de titane par pyrolyse laser - Etude des propriétés optiques et de la structure électronique." Thèse de doctorat, Université Paris Sud - Paris XI, 2011.
- [16] Hafsa Siddiqui. "Modification of Physical and Chemical Properties of Titanium Dioxide (TiO<sub>2</sub>) by Ion Implantation for Dye Sensitized Solar Cells." In *Ion Beam Techniques and Applications*, Ishaq Ahmad et Tingkai Zhao. IntechOpen, 2019.
- [17] T. Potlog, M. Dobromir, D. Luca, P. Onufrijevs, A. Medvids, et A. Shamardin. "Rutile to anatase phase transition in TiO<sub>2</sub>:Nb thin films by annealing in H<sub>2</sub> atmosphere." *Current Applied Physics* 16, no. 8 (2016), 826-829. doi:10.1016/j.cap.2016.04.021.
- [18] Jesus Vargas Hernandez. "Structural and Morphological modification of TiO<sub>2</sub> doped metal ions and investigation of photo-induced charge transfer processes." Thèse de doctorat, Université du Maine, 2017.
- [19] Virginie Trinite. "Etude théorique des phases du titane." Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique X, 2006.
- [20] Laurène YOUSSEF. "Développement par procédé plasma de couches minces de type TiO<sub>2</sub> dopé à l'azote pour la production d'hydrogène par photo-électrolyse de l'eau sous lumière solaire." Thèse de doctorat, Université de Montpellier, 2018.
- [21] Morgan Gohin. "Films photocatalytiques par voie sol-gel pour applications vitrages en intérieur." Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique X, 2009.
- [22] Lourduraj Stephen. "Titanium Dioxide Versatile Solid Crystalline: An Overview." *Reconfigurable Materials*, S. Dongre et R. Peshwe. IntechOpen, 2020.
- [23] Mikhail M. Mikhailov, Vitaly V. Neshchimenko, Semyon A. Yuryev, et Alexey N. Sokolovskiy. "Investigation of Optical Properties and Radiation Stability of TiO<sub>2</sub> Powders before and after Modification by Nanopowders of Various Oxides." *Titanium Dioxide - Material for a Sustainable Environment*, Dongfang Yang. IntechOpen, 2018.
- [24] Manuel Nuño, Richard J. Ball, et Chris R. Bowen. "Photocatalytic Properties of Commercially Available TiO<sub>2</sub> Powders for Pollution Control." *Photocatalytic Properties of Commercially Available TiO<sub>2</sub> Powders for Pollution Control*, Wenbin Cao. IntechOpen, 2016.
-

- 
- [25] Norani Muti Mohammed, Robabeh Bashiri, Suriati Sufian, Chong Fai Kait, et Saeed Majidai. "One-Dimensional Titanium Dioxide and Its Application for Photovoltaic Devices." In *Titanium Dioxide - Material for a Sustainable Environment*, Dongfang Yang. IntechOpen, 2018.
- [26] Claudia L. Bianchi, Carlo Pirola, Marta Stucchi, Benedetta Sacchi, Giuseppina Cerrato, Sara Morandi, Alessandro Di Michele, Alessandra Carletti, et Valentino Capucci. "A New Frontier of Photocatalysis Employing Micro-Sized TiO<sub>2</sub>: Air/Water Pollution Abatement and Self-Cleaning/ Antibacterial Applications." In *Semiconductor Photocatalysis - Materials, Mechanisms and Applications*, Wenbin Cao. IntechOpen, 2016. DOI: 10.5772/62892.
- [27] Kyu-Seog Hwang, Ju-Hyun Jeong, Jun-Hyung Ahn, et Byung-Hoon Kim. "Hydrophilic/hydrophobic conversion of Ni-doped TiO<sub>2</sub> thin films on glass substrates." *Ceramics International* 32, no. 8 (2006), 935-937. doi:10.1016/j.ceramint.2005.06.010.
- [28] António Armando Lima Sampaio Duarte, et Maria Teresa Pessoa Amorim. "Photocatalytic Treatment Techniques using Titanium Dioxide Nanoparticles for Antibiotic Removal from Water." In *Application of Titanium Dioxide*, Magdalena Janus. IntechOpen, 2017.
- [29] Hsi- Kai Tsou, et Ping- Yen Hsieh. "Anticorrosive, Antimicrobial, and Bioactive Titanium Dioxide Coating for Surface- modified Purpose on Biomedical Material." In *Application of Titanium Dioxide*, Magdalena Janus. IntechOpen, 2017.
- [30] Aleksandra Radtke. "1D Titania Nanoarchitecture as Bioactive and Photoactive Coatings for Modern Implants: A Review." In *Application of Titanium Dioxide*, Magdalena Janus. IntechOpen, 2017.
- [31] Massimiliano Dapporto, Anna Tampieri, et Simone Sprio. "Composite Calcium Phosphate/Titania Scaffolds in Bone Tissue Engineering." In *Application of Titanium Dioxide*, Magdalena Janus. IntechOpen, 2017.
- [32] Yeliz Gurdal, et Marcella Iannuzzi. "DFT-based Theoretical Simulations for Photocatalytic Applications Using TiO<sub>2</sub>." In *Titanium Dioxide*, Magdalena Janus. IntechOpen, 2017.
- [33] Yuri F. Zhukovskii, Sergey Piskunov, Oleg Lisovski, Andrei Chesnokov, et Dmitry Bocharov. "First Principle Evaluation of Photocatalytic Suitability for TiO<sub>2</sub>-Based Nanotubes." In *Semiconductor Photocatalysis - Materials, Mechanisms and Applications*, Wenbin Cao. IntechOpen, 2016. DOI: 10.5772/63236.
- [34] Ahmed Esmail Shalan, Ahmed Mourtada Elseman, et Mohamed Mohamed Rashad. "Controlling the Microstructure and Properties of Titanium Dioxide for Efficient Solar Cells." In *Titanium Dioxide - Material for a Sustainable Environment*, Dongfang Yang. IntechOpen, 2018.
- [35] N. Ali, A. Hussain, R. Ahmed, M.K. Wang, C. Zhao, B. U. Haq, et Y.Q. Fu. "Advances in nanostructured thin film materials for solar cell applications." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 59 (2016), 726-737. doi:10.1016/j.rser.2015.12.268.
- [36] Megha Trivedi, et Jenny Murase. "Titanium Dioxide in Sunscreen." In *Application of Titanium Dioxide*, Magdalena Janus. IntechOpen, 2017.
-



- 
- [37] Yang-Yao Lee. "Novel Two-Dimensional Nanomaterial: High Aspect Ratio Titania Nanoflakes." In Titanium Dioxide - Material for a Sustainable Environment, Dongfang Yang. IntechOpen, 2018.
- [38] Wafaa Nachit, S. Touhtouh, , Z. Ramzi, K. Benkhouja K. Benkhouja, et R. Yazami. "TiO<sub>2</sub> Nanoparticles Prepared by Sol-Gel Method for Anode Application in Lithium-Ion Batteries." In Lithium-ion Batteries - Thin Film for Energy Materials and Devices, Mitsunobu Sato, Li Lu, et Hiroki Nagai. IntechOpen, 2019.
- [39] Claes G Granqvist. "Oxide-based chromogenic coatings and devices for energy efficient fenestration: Brief survey and update on thermochromics and electrochromics." Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena 32, no. 6 (2014), 060801. doi:10.1116/1.4896489.
- [40] Hafiz Muhammad Ali, Muhammad Usman Sajid, et Adeel Arshad. "Heat Transfer Applications of TiO<sub>2</sub> Nanofluids." In Application of Titanium Dioxide, Magdalena Janus. IntechOpen, 2017.
- [41] Fei Huang, Aihua Yan, et Hui Zhao. "Influences of Doping on Photocatalytic Properties of TiO<sub>2</sub> Photocatalyst." In Semiconductor Photocatalysis - Materials, Mechanisms and Applications, Wenbin Cao. IntechOpen, n.d. DOI: 10.5772/63234.
- [42] Krishna Seshan, Werner Kern, et Klaus K. Schuegraf. "Deposition Technologies and Applications: Introduction and Overview." In Handbook of Thin-film Deposition Processes and Techniques: Principles, Methods, Equipment and Applications, 2nd ed., 14-25. NY: WILLIAM ANDREW, 2002.
- [43] Amadou Lamine Diop. "NANOCOMPOSITES POLY(DIMETHYLSILOXANE) - SILICE OU OXYDE DE TITANE GENERE IN SITU : SYNTHÈSE, STRUCTURE ET PROPRIETES." Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2010.
- [44] Asim Jilani, Mohamed Shaaban Abdel-wahab, et Ahmed Hosny Hammad. "Advance Deposition Techniques for Thin Film and Coating." In Modern Technologies for Creating the Thin-film Systems and Coatings, Nikolay N. Nikitenkov. IntechOpen, 2017.
- [45] Cristian Carrera-Figueiras, Yamile Pérez-Padilla, Manuel Alejandro Estrella-Gutiérrez, Erbin G. Uc-Cayetano, Juan Antonio Juárez-Moreno, et Alejandro Avila-Ortega. "Surface Science Engineering through Sol-Gel Process." In Applied Surface Science, Gurrappa Injeti. IntechOpen, 2019.
- [46] Pardon Nyamukamba, Omobola Okoh, Henry Mungondori, Raymond Taziwa, et Simcelile Zinya. "Synthetic Methods for Titanium Dioxide Nanoparticles: A Review." In Titanium Dioxide - Material for a Sustainable Environment, Dongfang Yang. IntechOpen, 2018.
- [47] Muhamad Zamri Yahaya, Mohd Asyadi Azam, , Mohd Asri Mat Teridi, Pramod Kumar Singh, et Ahmad Azmin Mohamad. "Recent Characterisation of Sol-Gel Synthesised TiO<sub>2</sub> Nanoparticles." In Recent Applications in Sol-Gel Synthesis, Usha Chandra. IntechOpen, 2017.
- [48] Evelyn Gonzalez, Nelson Vejar, Roberto Solis, Lisa Muñoz, Maria Victoria Encinas, et Maritza Paez. "Sol-Gel Films: Corrosion Protection Coating for Aluminium Alloy." In Sol-
-



- Gel Films: Corrosion Protection Coating for Aluminium Alloy, Guadalupe Valverde Aguilar. IntechOpen, 2018.
- [49] Mridula Biswas, et Pei-Chen Su. "Chemical Solution Deposition Technique of Thin-Film Ceramic Electrolytes for Solid Oxide Fuel Cells." In *Modern Technologies for Creating the Thin-film Systems and Coatings*, Nikolay N. Nikitenkov. IntechOpen, 2017. DOI: 10.5772/66125.
- [50] Guadalupe Valverde Aguilar. "Introductory Chapter: A Brief Semblance of the Sol-Gel Method in Research." In *Sol-Gel Method - Design and Synthesis of New Materials with Interesting Physical, Chemical and Biological Properties*, Guadalupe Valverde Aguilar. IntechOpen, 2018.
- [51] Robabeh Bashiri, Norani Muti Mohamed, et Chong Fai Kait. "Advancement of Sol-Gel-Prepared TiO<sub>2</sub> Photocatalyst." In *Recent Applications in Sol-Gel Synthesis*, Usha Chandra. IntechOpen, 2017.
- [52] Chao-Qun Ye. "Sol-Gel Processes of Functional Powders and Films." In *Chemical Reactions in Inorganic Chemistry*, Saravanan Chandraleka. IntechOpen, 2017.
- [53] Tyona, M.D. "A theoretical study on spin coating technique." *Advances in materials Research* 2, no. 4 (2013), 195-208. doi:10.12989/amr.2013.2.4.195.
- [54] Ersan Y. Muslih, et Badrul Munir. "Fabrication of ZnO Thin Film through Chemical Preparations." In *Emerging Solar Energy Materials*, Sadia Ameen, M. Shaheer Akhtar, et Hyung-Shik Shin. IntechOpen, 2018.
- [55] Khadher AL-Rashdi, Mazahar Farooqui, Mohammad Mohsin, et Gulam Rabbani. "METAL OXIDE THIN FILMS: A MINI REVIEW." *Journal of Advanced Scientific Research* 7, no. 1 (2016), 01-08. <https://sciensage.info/>.
- [56] Julia M Phillips. "Substrate Selection for Thin-Film Growth." *MRS Bulletin* 20, no. 4 (1995), 35-39. doi:10.1557/s0883769400044651.
- [57] Iolanda Cimieri. "Sol-gel preparation and characterization of titanium dioxide films for degradation of organic pollutants." Thèse de doctorat, Université du Gent, 2014.
- [58] F. Hanini «Etude Des Propriétés Physiques De Couches Minces Tio<sub>2</sub> Elaborées Par Différentes Techniques», Thèse De Doctorat, Université Des Frères Mentouri-Constantine (2014).
- [59] C. M. Lampert, (1981), 6-11.
- [60] *Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry*, Edit. Frank A. Settle, Edit. Prentice Hall, U.S.A, (1997) 4
- [61] A. Hafdallah. Mémoire de Magister, Université des Frères Mentouri-Constantine, (Algérie), 2007
- [62] A. Bazine. Mémoire de Magister, Université des Frères Mentouri-Constantine, (Algérie), 2017
- [63] H. Dahdouh. Mémoire de Magister, Université des Frères Mentouri-Constantine, (Algérie), 2009
- [64] Jin Wang. Nanoparticules à base d'oxyde de titane par pyrolyse laser : synthèse, propriétés et application au photovoltaïque. *Matériaux*. Université Paris Sud - Paris XI, (2014)0.

- 
- [65] A. Hafdallah «Dépôt Et Caractérisation Des Electrodes En Couches Minces Transparentes Et Conductrices», Thèse De Doctorat, Université Des Frères Mentouri-Constantine 1 (2016).
- [66] M. Hamdani«Elaboration et Caractérisation d'oxydes de Titane de Morphologie Contrôlée - Application à la Photodégradation de Polluants Organiques»,Thèse De Doctorat,l'Université Claude Bernard Lyon 1(2017).
- [67] H. Tang, K. Prasad, R. Sanjinbs, P. E. Schmid, and F. Lévy, *J. Appl. Phys.* 75 (1994) 2042-2047.
- [68] M. Iniya Pratheepa, and M. Lawrence. "X-Ray Diffraction Analyses of Titanium Dioxide Nanoparticles." *International Journal of Scientific Research in Science and Technology (IJSRST)* 3, no. 11 (2017), 83-88.
- [69] Siripond Phromma, Tuksadon Wutikhun, Panita Kasamechonchung, Tippabust Eksangsri, and Chaweewan Sapcharoenkun. "Effect of Calcination Temperature on Photocatalytic Activity of Synthesized TiO<sub>2</sub> Nanoparticles via Wet Ball Milling Sol-Gel Method." *Applied Sciences* 10, no. 3 (2020), 993. doi:10.3390/app10030993.
- [70] T. Dhandayuthapani, R. Sivakumar, R. Ilangovan, C. Sanjeeviraja, K. Jeyadheepan, C. Gopalakrishnan, P. Sivaprakash, and S. Arumugam. "Brown coloration and electrochromic properties of nickel doped TiO<sub>2</sub> thin films deposited by nebulized spray pyrolysis technique." *Thin Solid Films* 694 (2020), 137754. doi:10.1016/j.tsf.2019.137754.
- [71] Bushra Parveen, Mahmood-ul-Hassan, Zeeshan Khalid, Saira Riaz, and Shahzad Naseem. "Room-temperature ferromagnetism in Ni-doped TiO<sub>2</sub> diluted magnetic semiconductor thin films." *Journal of Applied Research and Technology* 15, no. 2 (2017), 132-139. doi:10.1016/j.jart.2017.01.009.
- [72] M. Kraini, N. Bouguila, and J. El Ghouli. "Nickel doping effect on properties of sprayed In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> films." *Indian Journal of Physics* 92, no. 8 (2018), 989-997. doi:10.1007/s12648-018-1195-3.
- [73] N.Manjula, A.R. Balu, K. Usharani, N. Raja, and V.S. Nagarethinam. "Enhancement in some physical properties of spray deposited CdO:Mn thin films through Zn doping towards optoelectronic applications." *Optik* 127, no. 16 (2016), 6400-6406. doi:10.1016/j.ijleo.2016.04.129.
- [74] Thirugnanasambandan Theivasanthi, and Alagar Marimuthu. "Titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) Nanoparticles XRD Analyses: An Insight." *JOURNAL CITATION*, 2013. <http://arxiv.org/abs/1307.1091>.
- [75] A. Ranjitha, N. Muthukumarasamy, M. Thambidurai, Dhayalan Velauthapillai, R. Balasundaraprabhu, and S. Agilan. "Fabrication of Ni-doped TiO<sub>2</sub> thin film photoelectrode for solar cells." *Solar Energy* 106 (2014), 159-165. doi:10.1016/j.solener.2014.02.034.
- [76] Ola, Oluwafunmilola, and M. Mercedes Maroto-Valer. "Role of catalyst carriers in CO<sub>2</sub> photoreduction over nanocrystalline nickel loaded TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts." *Journal of Catalysis* 309 (2014), 300-308. doi:10.1016/j.jcat.2013.10.016.
- [77] Qi, Bin, Yuan Yu, Xiaoqing He, Liangzhan Wu, Xiaofeng Duan, and Jinfang Zhi. "Series of transition metal-doped TiO<sub>2</sub> transparent aqueous sols with visible-light response."
-

- Materials Chemistry and Physics 135, no. 2-3 (2012), 549-553. doi:10.1016/j.matchemphys.2012.05.023.
- [78] Wang, Da-Yung, Hsiao-Cheng Lin, and Chung-Chih Yen. "Influence of metal plasma ion implantation on photo-sensitivity of anatase TiO<sub>2</sub> thin films." *Thin Solid Films* 515, no. 3 (2006), 1047-1052. doi:10.1016/j.tsf.2006.07.070.
- [79] Kisand, V., U. Joost, V. Reedo, R. Pärna, T. Tätte, J. Shulga, A. Saar, L. Matisen, A. Kikas, and I. Kink. "Influence of the heating temperature on the properties of nickel doped TiO<sub>2</sub> films prepared by sol-gel method." *Applied Surface Science* 256, no. 14 (2010), 4538-4542. doi:10.1016/j.apsusc.2010.02.043.
- [80] Tian, Jianjun, Hongmei Deng, Lin Sun, Hui Kong, Pingxiong Yang, and Junhao Chu. "Influence of Ni doping on phase transformation and optical properties of TiO<sub>2</sub> films deposited on quartz substrates by sol-gel process." *Applied Surface Science* 258, no. 11 (2012), 4893-4897. doi:10.1016/j.apsusc.2012.01.108.
- [81] Khairy, M., and W. Zakaria. "Effect of metal-doping of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on their photocatalytic activities toward removal of organic dyes." *Egyptian Journal of Petroleum* 23, no. 4 (2014), 419-426. doi:10.1016/j.ejpe.2014.09.010.
- [82] Akshay, V. R., B. Arun, Guruprasad Mandal, and M. Vasundhara. "Visible range optical absorption, Urbach energy estimation and paramagnetic response in Cr-doped TiO<sub>2</sub> nanocrystals derived by a sol-gel method." *Physical Chemistry Chemical Physics* 21, no. 24 (2019), 12991-13004. doi:10.1039/c9cp01351b.
- [83] Yogamalar, N. R., and A. Chandra Bose. "Burstein-Moss shift and room temperature near-band-edge luminescence in lithium-doped zinc oxide." *Applied Physics A* 103, no. 1 (2011), 33-42. doi:10.1007/s00339-011-6304-5.
- [84] Shaaban, E.R., I.S. Yahia, and E.G. El-Metwally. "Validity of Swanepoel's Method for Calculating the Optical Constants of Thick Films." *Acta Physica Polonica A* 121, no. 3 (2012), 628-635. doi:10.12693/aphyspola.121.628.
- [85] CONDURACHE-BOTA, Simona, Tigau, Nicolae, and Drasovean, Romana. "EXPLICIT APPLICATION OF SWANEPOEL'S METHOD FOR THE ANALYSIS OF Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> FILMS." *J. Sci. Arts* 10 (2010).
- [86] G.C. Xie, L. Fanga, L.P. Peng, G.B. Liu, H.B. Ruan, F. Wu, and C.Y. Kong. "Effect of In-doping on the Optical Constants of ZnO Thin Films." *Physics Procedia* 32 (2012), 651-657. doi:10.1016/j.phpro.2012.03.614.
- [87] A. El-Denglawey. "Characterization of As-Se-Tl films near infrared region." *Journal of Non-Crystalline Solids* 357, no. 7 (2011), 1757-1763. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2011.01.026.
- [88] P. C. Okafor, A. J. Ekpunobi, and P.A. Ekwo. "Effect of Manganese Percentage Doping on Thickness and Conductivity of Zinc Sulphidenanofilms Prepared by Electrodeposition Method." *International Journal of Science and Research (IJSR)* 4, no. 12 (2015), 2275-2279. doi:10.21275/v4i12.nov152475.
- [89] Hassanien, A.S., and Alaa A. Akl. "Optical characterizations and refractive index dispersion parameters of annealed TiO<sub>2</sub> thin films synthesized by RF-sputtering technique

- at different flow rates of the reactive oxygen gas." *Physica B: Condensed Matter* 576 (2020), 411718. doi:10.1016/j.physb.2019.411718.
- [90] Tian, Jianjun, Huiping Gao, Hongmei Deng, Lin Sun, Hui Kong, Pingxiong Yang, and Junhao Chu. "Structural, magnetic and optical properties of Ni-doped TiO<sub>2</sub> thin films deposited on silicon(100) substrates by sol–gel process." *Journal of Alloys and Compounds* 581 (2013), 318-323. doi:10.1016/j.jallcom.2013.07.105.
- [91] Archana, P. S., E. Naveen Kumar, C. Vijila, S. Ramakrishna, M. M. Yusoff, and R. Jose. "Random nanowires of nickel doped TiO<sub>2</sub> with high surface area and electron mobility for high efficiency dye-sensitized solar cells." *Dalton Trans* 42, no. 4 (2013), 1024-1032. doi:10.1039/c2dt31775c.
- [92] M. Soharab, Indranil Bhaumik, R. Bhatt, A. Saxena, and A. K. Karnal. "Effect of Nd doping on the refractive index and thermo-optic coefficient of GdVO<sub>4</sub> single crystals." *Applied Physics B* 125, no. 5 (2019). doi:10.1007/s00340-019-7194-z.
- [93] Magdy El- Hagary, Said H. Moustafa, Hany Hashem, Essam R. Shaaban, and Mohamed Emam- Ismail. "Influences of Mn doping on the microstructural, semiconducting, and optoelectronic properties of HgO nanostructure films." *Journal of the American Ceramic Society* 102, no. 8 (2019), 4737-4747. doi:10.1111/jace.16355.
- [94] Rakesh K. Sonker, S. R. Sabhajeet, and B. C. Yadav. "TiO<sub>2</sub>–PANI nanocomposite thin film prepared by spin coating technique working as room temperature CO<sub>2</sub> gas sensing." *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 27, no. 11 (2016), 11726-11732. doi:10.1007/s10854-016-5310-y.
- [95] Ali A. Yousif, Kadhim A. Aadim, and Nassar A. Hamzah. "Influence of Ag doping on Optical Properties of Nanocrystalline Titanium Dioxide prepared by PLD." *IOSR Journal of Applied Physics* 08, no. 05 (2016), 50-56. doi:10.9790/4861-0805025056.
- [96] Ibram Ganesh, A. K. Gupta, P. P. Kumar, P. S. Sekhar, K. Radha, G. Padmanabham, and G. Sundararajan. "Preparation and Characterization of Ni-Doped Materials for Photocurrent and Photocatalytic Applications." *The Scientific World Journal* 2012 (2012), 1-16. doi:10.1100/2012/127326.
- [97] S RAJEH, A. BARHOUMI, A. MHAMDI, G. LEROY, B. DUPONCHEL, M. AMLOUK, and S. GUERMAZI. "Structural, morphological, optical and opto-thermal properties of Ni-doped ZnO thin films using spray pyrolysis chemical technique." *Bulletin of Materials Science* 39, no. 1 (2016), 177-186. doi:10.1007/s12034-015-1132-4.
- [98] Md S. Islam, Chitra Das, Mehnaz Sharmin, Kazi M. Hussain, and Shamima Choudhury. "Effect of Doping Concentration on the Optical Properties of Indium-Doped Gallium Arsenide Thin FILMS." *Journal of Bangladesh Academy of Sciences* 40, no. 2 (2016), 179-186. doi:10.3329/jbas.v40i2.30773.
- [99] Fatma A. Unal, Semih Ok, Murat Unal, Sebahat Topal, Kemal Cellat, and Fatih Şen. "Synthesis, characterization, and application of transition metals (Ni, Zr, and Fe) doped TiO<sub>2</sub> photoelectrodes for dye-sensitized solar cells." *Journal of Molecular Liquids* 299 (2020), 112177. doi:10.1016/j.molliq.2019.112177.

- [100] Manzoor, M., A. Rafiq, M. Ikram, M. Nafees, and S. Ali. "Structural, optical, and magnetic study of Ni-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles synthesized by sol–gel method." *International Nano Letters* 8, no. 1 (2018), 1-8. doi:10.1007/s40089-018-0225-7.
- [101] Batzill, Matthias Batzill, and Ulrike Diebold. "The surface and materials science of tin oxide." *Progress in Surface Science* 79, no. 2-4 (2005), 47-154. doi:10.1016/j.progsurf.2005.09.002.