



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



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

Département: Sciences de la Matière

MEMOIRE DE MASTER

Domaine: Sciences de la Matière

Filière: Physique

Option: Physique des Matériaux

Thème

Synthèse et caractérisation des
couches minces de TiO_2 / Fe_2O_3
déposées par spin coating

Présenté par:

KHELALFA Khadidja

MERAHI Samira

Devant le jury :

Président: ***BENMAKHLOUF Fella***

Prof. Université Larbi Tébessi-
Tébessa

Encadreur: ***HANINI Faouzi***

M.C.A. Université Larbi Tébessi-
Tébessa

Examineur: ***FERDI Abdelhamid***

M.C.B. Université Larbi Tébessi-
Tébessa

Date de soutenance : 19/06/2022

Note :..... Mention :.....



Résumé

Dans ce travail, des couches minces de $(\text{Ti,Fe})\text{O}_2$ (avec un rapport massique de 0, 10, 30 et 50 %mass.Fe/Ti) ont été préparées par la méthode *Sol-Gel* et déposés selon le procédé spin-coating sur des substrats en verre, puis traité thermiquement à 500 °C pendant 90 minutes. Les différents échantillons sont caractérisés par la diffraction des rayons X (DRX) et spectroscopie *UV-Visible (UV-vis)*. Les films préparés étaient amorphes sans structure cristalline. La transmission optique des films est de l'ordre de 75% à 85% dans la région visible. Les valeurs de la bande interdite qui varient entre 3.57 à 2.27 eV diminuent avec l'augmentation de la concentration en Fe/Ti de 0 à 50 % en pourcentage massique. En revanche, l'indice de réfraction et l'énergie d'Urbach augmentent de manière monotone de 2,15 à 2,59 et de 182.41 à 862.06 meV respectivement.

Mots clés : *Sol-Gel, Couches minces (Ti,Fe)O₂, DRX, amorphe, UV-Vis.*

ملخص

قمنا في إطار هذا العمل بتحضير شرائح رقيقة للأغشية من $(\text{Ti,Fe})\text{O}_2$ (بنسب كتلية 0 ، 10 ، 30 و 50٪ وزني من Ti / Fe) باستخدام تقنية محلول-هلام و ترسيبها بطريقة الطلاء-الدوراني على ركائز زجاجية، ثم معالجتها حراريا عند 500 درجة مئوية لمدة 90 دقيقة. تمت دراسة خصائص مختلف العينات باستعمال مطياف الانعراج للأشعة السينية (XRD) و مطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-Vis). كانت الأفلام المحضرة غير متبلورة بدون نسق بلوري. تتراوح النفاذية البصرية من 75٪ إلى 85٪ في المنطقة المرئية. تتناقص قيم الفاصل الطاقى من 3.57 إلى 2.27 إلكترون فولت مع زيادة نسبة كتلة الحديد من 0 إلى 50٪ وزني من Ti/Fe ، وفي نفس الوقت، يزداد معامل الانكسار و العشوائية من 2.15 إلى 2.59 ومن 182.4 إلى 862.06 **ملي إلكترون فولت** على التوالي.

الكلمات المفتاحية :

تقنية محلول –هلام , شرائح رقيقة $(\text{Ti,Fe})\text{O}_2$, XRD, غير متبلور, UV-Vis.

Abstract

In this work, (Ti,Fe)O₂ thin films (with mass ratio 0, 10, 30 and 50% wt. Fe:Ti) were prepared by Sol-Gel and deposited by spin coating technique onto the glass substrates, then heat treated at 500 °C for 90 minutes. The obtained samples are analyzed by means of x-ray diffraction (XRD) and UV-visible spectroscopy (UV-vis). The prepared films were amorphous without a crystalline structure. The optical transmittance of samples is in the range of 75% to 85% in the visible region. The values of band gap decrease (from 3.57 to 2.27 eV) with the mass ratio of Fe:Ti increased from 0 to 50%.wt. Simultaneously, the refractive index and **Urbach** energy increase monotonically from 2.15 to 2.59 and from 182.41 to 862.06 meV respectively.

Keywords: *Sol-Gel, Thin films* (Ti,Fe)O₂, XRD, *Amorphous, UV-vis.*

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

Mes parents qui irriguent mon grand amour et mon respect ;

*C'est un moment de plaisir de dédier cet ouvrage à tous ceux qui m'ont apporté un soutien et des encouragements continus , à ceux qui ont été le secret de mon existence , mes frères, qui Dieu les bénisse "**SALIM , OUSSAMA , ASAAD , MARWAN**".*

*A ceux qui ont cru en moi et en mes capacités tout au long de mon parcours académique, ma chère sœur "**Wafa**", son mari , et épouses de mes frères.*

*Aux petits enfants et poussins de la famille "**MOHAMMED (Djoud) , ELIN**", sous oublier la belle "**Maram**" dieu les préserve et les protège.*

*Je dédie également mon humble travail à mes deux compagnes , "**Arar Sara**" et "**Hibi Rima**" pour leur soutien et leur aide constants , ainsi que pour leurs paroles motivantes et leurs conseils continus.*

*A mes compagnes avec qui j'ai été réunie à l'université et en journées d'études ainsi qu'en résidence universitaire :
asma bouthaina et marwa siham et allya rayan et ichrak.*

*A mes belles sœurs **Dhekra et Takoua** qui a contribué de près à la réalisation de ce travail . A ma binôme **Samira** et notre amie doctorante **Meriem** .*

*A tous mes amis de promotion de 2^e année Master ,
pour tous les étudiants de Physique des matériaux .
A tous ceux qui j'aime de près et de loin ,
et à tous ceux en qui j'ai toujours trouvé soutien et réconfort .*



KHELALFA
Khadija

الاهداء

الحمد لله والصلاة على الحبيب المصطفى واله اما بعد الحمد لله الذي وفقنا لتثمين هذه الخطوة في مسيرتنا الدراسية بمذكرتنا هذه ثمرة الجهد والنجاح بفضلته تعالى .

كلمات شكر وامتنان لمن كانوا لنا مثل الشموع في الليالي المظلمات اهدي تخرجي لمن لا يمكن للكلمات ان توفي حقه الى من علمني ان الاعمال الكبيرة لا تتم الا بالصبر والعزيمة والاصرار. الى الذي سار معي في كل دربي لا صل الى طريق النجاح والذي الغالي "مراحي حناشي" معلم متقاعد من التعليم الابتدائي يا من احمل اسمك بكل فخر اطل الله بقلبه وبصحة والعافية ومتعني بيره ورد جميله اهديه ثمرة من ثمار غرسها.

الى من بسمتها غابتي وما تحت اقدامها جنتي الى من حملتني في بطنها وسقتني من صدرها واسكنتني قلبها فغمرتني بحبها الى امي الحميمة حفظك الله ورعاك وجعل جنة الفردوس مثواك. إلى من علماني المودة والانسانية والحياء.

يعيش المرا ما استحيا بخير.... ويبقى العود ما بقي اللحاء

الى القلوب الطاهرة الرقيقة والنفوس البرينة اخواتي البنات س.م. خ. م. ل. م. ن. م

الى اخي رضا واخي سليم اللذان توفتهما المنية حق قد رحلتما ولكن يبقى صيتكما وتبقياً في الصميم

الى الاخ بو علي محمد العيد الذي توفته المنية ولكن بقي صيته وبقي خيره حتى بعد وفات رحمه الله واسكنه جناته

الى اخوتي "سامي" "سفيان" "جابر" اخوان الصفاء فهم خير مكسب لي في الدنيا زينة لي في الرخاء وعدة في البلاء ومعونة على الاعداء الذين شاركوني طيلة مسيرتي وكل حياتي حتى وشكت على الانهاء لا الانتهاء

الى ابناء اخوتي واخواتي واتمنى لهم الكثير من التفوق النجاح والوصول الى امانتهم سليم- حسام- رضا- اسلام- همام- صفوان- معز- انس- لجين- بيلسان- اريج- جنان

الى رفيقاتي دربي ونسمات الفرح والعطاء صديقات العمر يسرى- اخلاص- تقوى ذكرى. رعاهم الله ووفقهم جزاهم خير الجزاء

الى من تغلغل اسمه بين السطور في نهاية ماسبق من كل اهداء

الى التي سارت معي نحو الحلم صديقتي خديجة خلالفة

الى من ساندتنا وساعدتنا في هذا العمل طالبة الدكتوراه بوديار مريم اتمنى لك المزيد من النجاح والتوفيق.

الى كل فرد من افراد قسم علوم المادة .

الى من تمنى لي التوفيق والنجاح

Remerciements

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

Ce mémoire a été effectué au sein de Laboratoire de Physique Appliquée et Théorique, de l'Université Larbi Tébessi- Tébessa.

Le travail présenté réalisé dans le cadre de ce mémoire de Master a été réalisé sous la direction de Monsieur **FAOUZI 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. Nous le remercierons pour leur disponibilité, leurs nombreux conseils, leurs critiques judicieuses, leur gentillesse et leurs aides tout au long de notre mémoire. Nous tenons également à saluer les connaissances dont ils font preuve que ce soit en couches minces ou en synthèse et caractérisation des matériaux.

Nous adressons nos sincères remerciements à Madame **F. Benmakhlouf** Professeur à l'Université Larbi Tébessi-Tébessa, de nous avoir fait l'honneur de présider le jury.

Nous remercierons monsieur **A. FERDI**, Maître de conférence B à l'Université Larbi Tébessi-Tébessa, de nous avoir fait l'honneur en acceptant d'examiner notre travail.

Nous sommes particulièrement reconnaissantes envers **M. BOUDIR**, Doctorante du Dr. **F. HANINI**, pour son aide durant la préparation des échantillons.

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

Merci à Monsieur **H. FARH** Professeur à l'Université oum el bouaghi, pour la caractérisation optique (UV-vis) de nos échantillons.

Nos 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

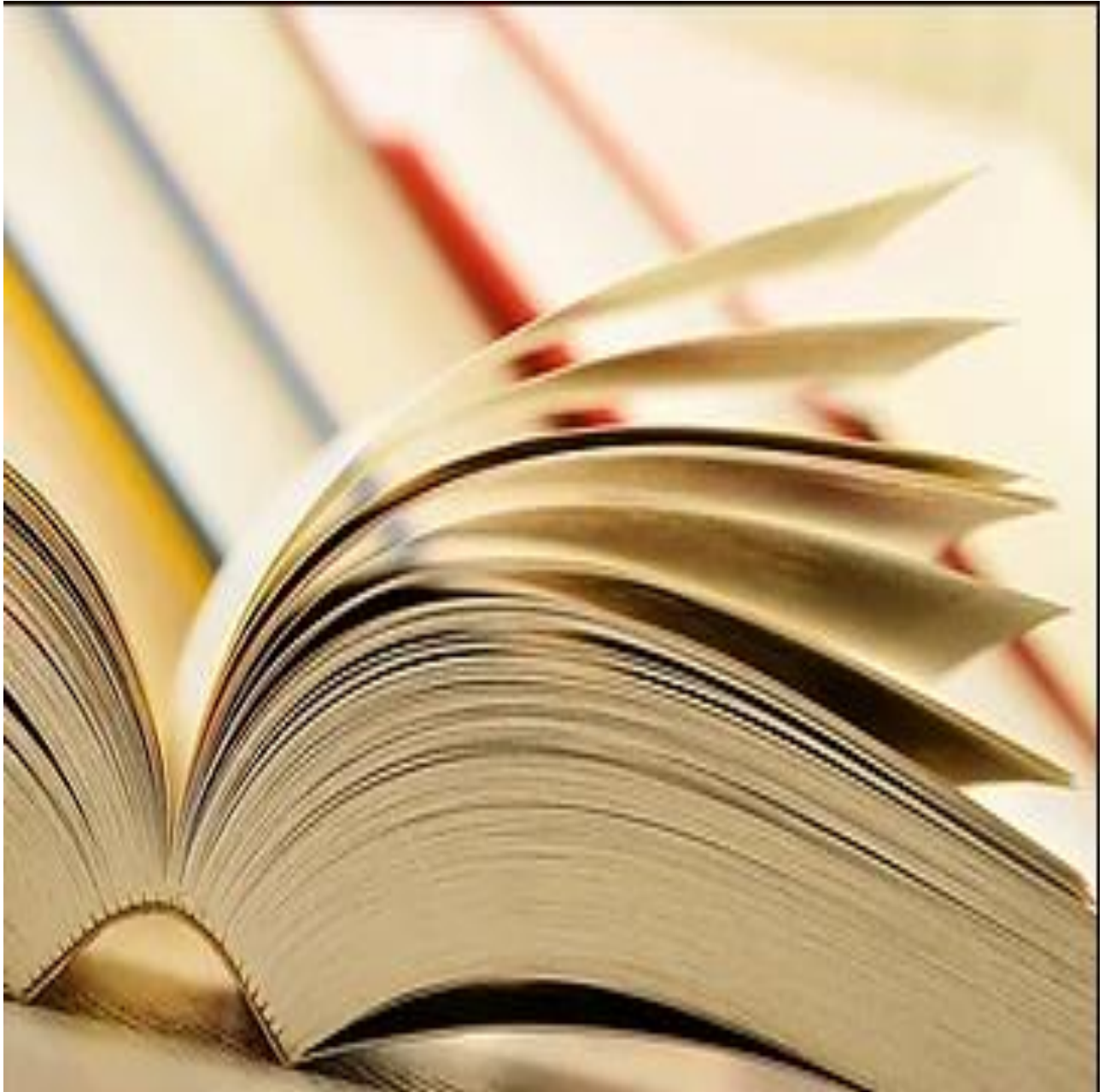


Table des matières

Résumé	I
ملخص	II
Abstract	III
Dédicace	IV
Remerciement	V
Table des matières	VI
Liste des tableaux	VIII
Liste des figures	IX
Liste des symboles	XI
Introduction	01
<i>Chapitre I : Le dioxyde de titane et le procédé Sol-Gel</i>	
<i>I.1</i> Définition d'une couche mince	04
<i>I.1.1</i> Mécanisme de formation des couches minces	04
<i>a)</i> Nucléations	04
<i>b)</i> Agrégation	04
<i>c)</i> Croissance	04
<i>I.1.2</i> Classification des modes de croissance	05
<i>a)</i> Frank-van der Merwe	05
<i>b)</i> Volmer Weber	05
<i>c)</i> Stranki krastanov	05
<i>I.1.3</i> Méthodes d'élaboration des couches minces	06
<i>I.2</i> Méthode Sol-Gel	06

<i>a)</i>	L'hydrolyse	07
<i>b)</i>	Condensation	07
I.2.1	Spin-coating	07
I.2.1	Dip-coating	08
I.3	Le dioxyde de titane	08
I.3.1	Propriétés structuraux de TiO₂	08
<i>a)</i>	Structure Rutile	09
<i>b)</i>	Structure Anatase	09
<i>c)</i>	Structure brookite	10
I.4	Stabilité des phases cristallines	10
I.4.1	Propriétés optiques	11
I.4.2	Propriétés électroniques	12
I.5	Application du TiO₂ en photocatalyse	13
I.6	Nano composites de TiO₂:Fe₂O₃	15
I.6.1	Les oxydes de fer	16
I.6.2	Les phases de l'oxyde de fer	17
I.7	Propriétés structurales	18
I.8	Propriétés électronique	19
Chapitre II : Procédures expérimentales		
II.1	Dépôt des couches minces par voie sol-gel	21
II.1.1	Nettoyage du substrat	21
II.1.2	Préparation de la solution	21
II.2.	Techniques de caractérisation	25
II.2.1	Diffraction des rayons X	25
II.2.2	La spectroscopie UV-Visible	26

II.2.2.1	Détermination du coefficient d'absorption α	26
II.2.2.2	Energie du gap	27
II.2.2.3	Energie d'Urbach	28
Chapitre III : Résultats expérimentaux et discussion		
III.1	Analyse par diffraction des rayons X.	29
III.2	Propriétés optiques	30
III.2.1	Spectrophotométrie UV-Visible	30
III.2.1.1	Gap optique	32
III.2.1.2	Indice de réfraction (n)	34
III.2.1.3	Energie d'Urbach Eu	36
	Conclusion Générale	
	Références	

Liste des tableaux

Tableau N°	Titre	Page
Chapitre I		
Tableau. I.1:	Evolution d'une couche mince lors du dépôt	04
Tableau I.2:	Les trois modes de croissance des films minces	05
Tableau.I.3:	Paramètres cristallins des phases principales du TiO ₂	08
Tableau I.4:	Indices de réfraction des polymorphes de TiO ₂	11
Tableau I.6:	Propriétés physico-chimiques des oxydes de fer	17
Chapitre II		
Tableau II.1:	Diffèrent réactifs utilisés pour l'élaboration de non couches minces par sol-gel	21
Chapitre III		
Tableau III.1:	Variation du gap en fonction de la concentration de fer	32
Tableau III.2:	Indices de réfraction des films minces TiO ₂ -Fe ₂ O ₃ déterminés à partir des valeurs du gap optique	35

Liste des figures

Figure: N	Titre	Page
Figure 1 :	Nombre de publications concernant le $\text{TiO}_2:\text{Fe}_2\text{O}_3$ et ses Applications photocatalytiques (source Science Directe).	01
Figure I.1:	schéma synoptique des différentes techniques de dépôts.	06
Figure I.2:	Dispositif expérimental de dépôt par spin coating.	07
Figure I.3:	Dispositif expérimental de dépôt par dip-coating .	08
Figure I.4:	(a) Structure de la phase rutile de TiO_2 (b) l'arrangement de l'octaèdre constitutif de rutile.	09
Figure I.5:	(a) Structure de la phase anatase de TiO_2 (b) l'arrangement	09
Figure I.6:	(a) Structure de la phase brookite de TiO_2 (b) l'arrangement de l'octaèdre constitutif de brookite de l'octaèdre constitutif d'anatase.	10
Figure I.7:	Evolution de l'enthalpie : anatase (trait gras), Rutile (trait fin) et de la brookite (pointillés) en fonction de la taille des nanocristaux. Les traits verticaux correspondent à la transition brookite-anatase pour un diamètre de 11 nm	11
Figure I.8:	Réflectance du dioxyde de titane	12
Figure I.9:	Structure électronique schématique de TiO_2 anatase, (a) niveaux atomiques, (b) éclatement des niveaux sous l'effet du champ cristallin, (c) niveaux d'interaction.	13
Figure I.10:	Schéma synoptique du processus de phot catalyse sur une particule de TiO_2	15
Figure I.11:	Schéma de principe de transfert de charges dans le composite de $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$.	16
Figure I.12:	Structure Cristalline de la magnétite (Fe_3O_4) et de	18

	la maghémite (Fe_2O_3).	
Figure I.13:	Structure cristallographique de l'hématite Fe_2O_3 .	19
Figure II.1:	Dispositif expérimental de spin-casting fabriqué au Laboratoire de Physique Appliquée et Théorique de l'Université Larbi Tébessa	22
Figure II.2:	Une photographie de la balance utilisée	22
Figure II.3:	Diagramme illustrant les différentes étapes de processus pendant la préparation des solutions de $\text{TiO}_2:\text{Fe}_x\text{O}_y$.	23
Figure II.4:	Une photographie de la solution préparée par la voie sol-gel a été déposée sur les substrats en verre mis en rotation à l'aide du spin-coating	24
Figure II.5:	Une photographie du séchage des échantillons	24
Figure II.6:	Une photographie du four utilisé de traitement thermique Enfin, les couches minces ainsi fabriquées sont montrés dans la figure en-dessus	25
Figure II.7:	Une photographie des échantillons de $\text{TiO}_2:\text{Fe}_x\text{O}_y$ (0, 10, 30, 50 %wt.Fe/Ti) (0, déposées sur les verres par spin-coating	25
Figure II.8:	Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau Le type de spectre obtenu représente l'évolution de la transmittance en fonction de la longueur d'onde. La transmittance T (%), est défini comme étant le rapport de l'intensité lumineuse transmise à l'intensité lumineuse incidente	26
Figure II.9 :	Détermination du gap d'énergie par l'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de ' $h\nu$ ' pour une couche mince de TiO_2	27
Figure II.10:	Détermination du désordre par extrapolation à partir de la variation de $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$.	28
Figures III 1 et 2:	Spectres DRX de nos couches minces:(a) non dopé et (b) dopé 50%wt. Fe.	29
Figure III:3:	Spectres de transmission des films $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$	30

Figure III.4:	spectres d'absorption des films $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$	31
Figure III.5:	Courbe $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de $h\nu$ pour des films TiO_2 dopé (a) 0% wt. Fe, (b) 10% wt. Fe, (c) 30% wt. Fe, et (d) 50% wt. Fe, recuits à 500°C.	33
Figure III.6:	Variation de l'indice de réfraction (n) en fonction de concentration	34
Figure III.7:	Courbe $\ln\alpha$ en fonction de $h\nu$ pour des films TiO_2 dopé: (a) 0% wt. Fe, (b) 10% wt. Fe, (c) 30% wt. Fe, et (d) 50% wt. Fe, recuits à 500°C de fer (wt%).	36
Figure (III.8):	Variation de désordre et le gap optique en fonction concentration de l'oxyde de fer (%wt.)	37

Liste des symboles

Nomenclature

E_g^{opt} :	Gap optique.
E_u :	Energie d'Urbach.
α :	Coefficient d'absorption.
T :	Transmittance.
n :	Indice de réfraction du couche.
n_s :	Indice de réfraction du substrat.
λ :	Longueur d'onde.
$h\nu$:	L'energie d'un photon.
λ_{cutoff} :	Seuil d'absorption optique

Introduction générale



Introduction générale

Parmi, les semi-conducteurs les plus utilisés comme photocatalyseurs de base à coupler sont TiO_2 et Fe_2O_3 (figure 1). La largeur de leur bande interdite (E_g) (TiO_2 , $E_g = 3,2$ eV et Fe_2O_3 , $E_g = 2,2$ eV) rend le processus d'oxydation photocatalytique actif sous la lumière de la région visible, car ce processus sans couplage ne se déroule pas efficacement sous la lumière solaire car seulement 4% du rayonnement solaire est dans la région de l'ultraviolet. D'où la nécessité de les coupler avec d'autres semi-conducteurs pour les activer plus sous la lumière visible [1].

Les couches minces de Fe_2O_3 et de TiO_2 , avec leurs bonnes propriétés mécaniques, ainsi que leurs stabilités thermiques et chimiques élevées, ont été largement étudiées pour diverses applications optiques dans les filtres, lentilles, guides d'ondes, adhésifs optiques, revêtements antireflets et revêtements hautement réfléchissants [2]. Les films composites Fe_2O_3 - TiO_2 sont également d'une importance scientifique et technologique significative, car plusieurs avantages peuvent être dérivés d'un système composite binaire. Le plus intéressant est que les propriétés des matériaux composites peuvent être facilement adaptées par un simple contrôle de la composition des systèmes. De plus, les matériaux composites présentent souvent des propriétés mécaniques et thermiques améliorées par rapport aux deux composants sans couplage.

Il existe plusieurs méthodes pour produire des films minces (spray pyrolyse ou ultrasonique, ablation laser, pulvérisation cathodique, sol-gel), parmi lesquelles nous en choisissons la technique sol-gel précisément le procédé *spin-coating* ou centrifugation, laquelle nous a paru comme étant l'une des méthodes d'élaboration de couches minces la plus simple et la plus performante en termes de qualité de couches et de coût du prix de revient.

A cet effet, nous avons élaboré une série d'échantillons des couches minces sous forme composite de TiO_2 couplé avec l'oxyde de fer en pourcentage massique (0, 10, 30, 50 %wt. Fe/Ti), déposées sur des substrats en verre dans les conditions de température et humidité de la salle de préparation, et nous avons effectué un traitement de recuit thermique à 500°C pendant 90min. Cette limitation en température est dictée par le souci d'éviter le ramollissement du substrat. Les techniques expérimentales utilisées sont la diffraction des rayons X (DRX)

pour mettre en évidence la formation de la structure et de transmission UV-Vis pour l'étude des propriétés optiques.

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

- I. Dans le **chapitre I**, on donne un bref aperçu sur les couches minces, puis on accorde une attention particulière au procédé sol-gel utilisée pour l'élaboration de nos couches minces. En outre à ce sujet, on présente l'étude bibliographique relative aux différentes propriétés du dioxyde de titane (TiO_2) et de l'oxyde de fer (Fe_2O_3), et aux domaines d'application,
- II. **Chapitre II**, comporte une présentation détaillée aux différentes étapes d'élaborations de nos couches minces par la technique de sol-gel ainsi que les différentes méthodes expérimentales utilisées,
- III. Enfin, dans le dernier **chapitre** présentant les résultats expérimentaux relatifs aux échantillons élaborés par la méthode de sol-gel et leurs interprétations.

Chapitre I

Étude

bibliographique

I. 1. Définition d'une couche mince

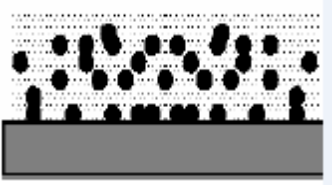

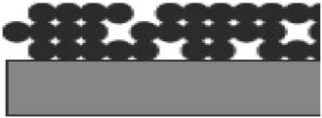
Une couche mince est une fine pellicule d'un matériau déposé sur un autre matériau, appelé "substrat" dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur a été fortement réduite de telle sorte qu'elle varie de quelques "nm" à quelques " μm ". Cette faible distance entre les deux surfaces limites du matériau entraîne une perturbation des propriétés physique selon cette dimension [3].

I.1.1. Mécanisme de formation des couchesminces

Tous les procédés de films minces se font en trois étapes [4,5] :

1. La production des espèces (ioniques, moléculaires, atomiques) appropriées,
2. Le transport de ces espèces vers le substrat,
3. La condensation sur ce même substrat se fait soit directement soit par l'intermédiaire d'une réaction chimique ou électrochimique afin de former le dépôt solide, Cet étape passe souvent en trois phases (voir le [tableau I.1](#) en dessous) : (i) la nucléation, (ii) la coalescence puis (iii) la croissance.

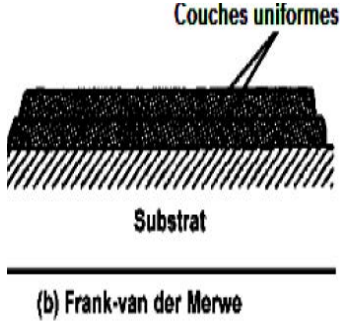
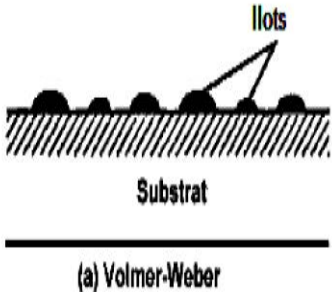
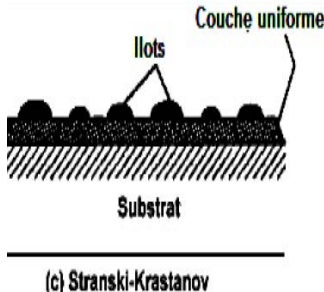
Tableau. I.1: Evolution d'une couche mince lors du dépôt[5].

Etape	Processus	Structure	Epaisseur
Nucléations	Apparition sur la surface du substrat des petits îlots d'atomes		<5nm
Agrégation	Croissance des îlots isolés: formation d'un réseau macroscopique continu (percolation). Mécanisme: un atome arrive sur la surface transmet une partie de son énergie au réseau cristallin. Le reste de l'énergie incite la migration de l'atome sur la surface		10-14nm
Croissance	Agrandissement de l'épaisseur de la couche jusqu'à la valeur prédéterminée. La structure finale de la couche est déterminée essentiellement par le rapport entre la température du substrat et la température de fusion matériau à déposer.		>20nm

I.1.2. Classification des modes de croissance

On classe la croissance de films minces sur un substrat en trois catégories illustrées dans le tableau [6-9].

Tableau I.2: Les trois modes de croissance des films minces [7-11]

Modes de croissance	Processus	Structures
<p>Frank-van der Merwe</p>	<p>Sur une face d'un cristal, les couches atomiques croissent les autres et la surface reste atomiquement plane au cours du dépôt en terme d'énergie superficielle.</p>	
<p>Volmer Weber</p>	<p>Dans ce mode de croissance, de petits amas nucléés directement sur la surface du substrat et croissent en îlots. Cette croissance aura lieu lorsque les atomes ou molécules qui arrivent sur la surface du substrat ont plus tendance à se lier entre eux qu'avec le substrat.</p>	
<p>Stranski krastanov</p>	<p>C'est une croissance que débute comme celle de Frank van-der-morve (croissance 2D) mais après quelques couches atomiques, la croissance devient tridimensionnelle.</p>	

I.1.3.Méthodes d'élaboration des couches minces

Plusieurs méthodes sont utilisées pour la croissance des couches minces. Ces méthodes sont en général classées en deux grandes familles (voir figure I.1): (i) méthodes d'élaboration par voie chimique et (ii) méthodes d'élaboration par voie physique.

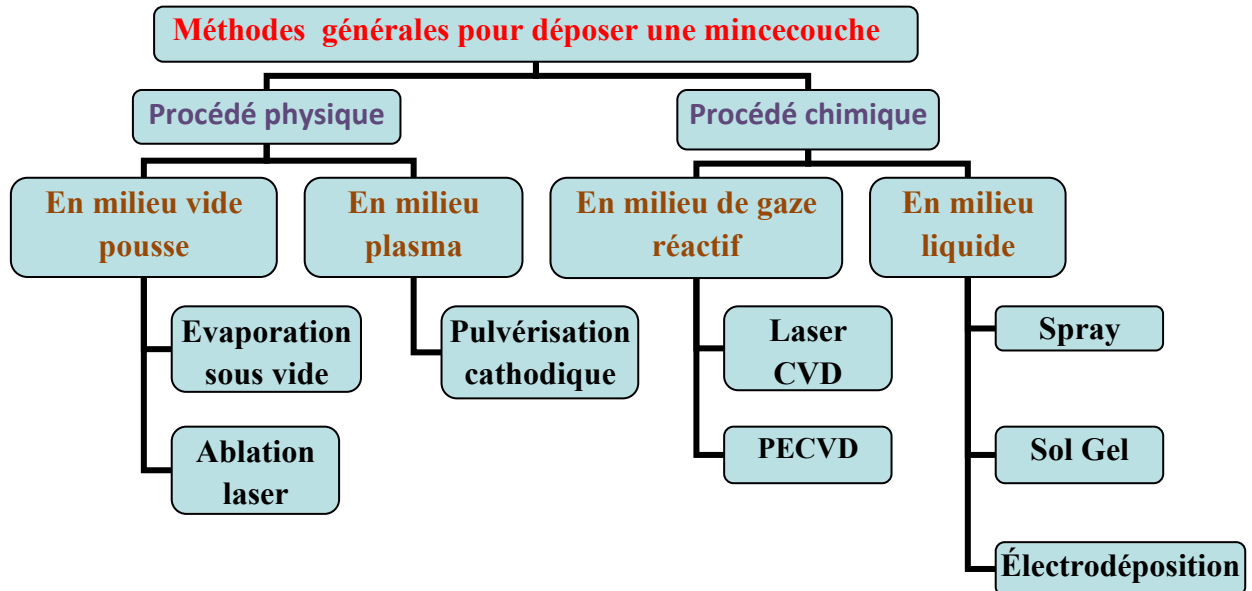


Figure I.1: Schéma synoptique des différentes techniques de dépôts [12].

I.2. Méthode Sol-Gel

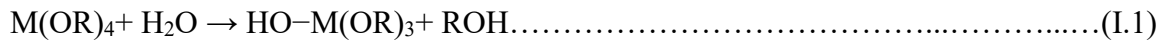
A la fin des années 70, les procédés sol gel ont été développés et largement utilisés pour produire des matériaux présentant des propriétés particulières dans le domaine optique, électronique, chimique ou mécanique[13].

Ces procédés s'effectuent dans des conditions de chimie douce à des températures nettement plus basses que celles des voies classiques de synthèse, d'où leur originalité. Ils peuvent être utilisés dans différents domaines tels que l'élaboration de matériaux hyper poreux, la synthèse du verre, de céramique et de composés hybrides organométalliques[13].

Il consiste tout d'abord la mise au point d'une suspension stable à partir de précurseurs chimiques en solution "*Sol*". Ces solutions vont évoluer au cours de l'étape de gélification par suite d'interactions entre les espèces en suspension et le solvant, pour donner naissance à un réseau solide tridimensionnel expansé au travers du milieu liquide. Le système est alors dans l'état "*Gel*". Ces gels dits "humides" sont ensuite transformés en matière sèche amorphe par évacuation des solvants (on obtient alors un aérogel) ou par simple évaporation sous pression atmosphérique (*xérogel*). Le dépôt proprement dit peut-être réalisé de deux manières différentes [13].

a) L'hydrolyse

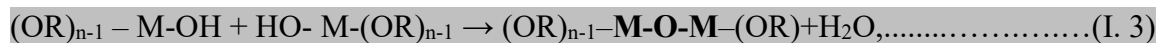
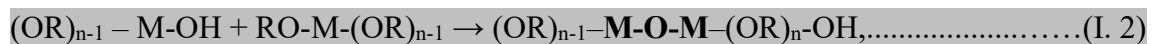
Il s'agit d'une réaction entre une molécule d'eau et un alcoxyde, permettant l'apparition d'une molécule d'alcool [14]:



En fonction de la quantité d'eau présente dans la solution et de la présence d'éventuels catalyseurs, la réaction d'hydrolyse peut se poursuivre jusqu'au remplacement de tous les groupes OR par des groupes OH (l'alcoxyde peut également rester partiellement hydrolysé).

b) Condensation

Les groupements -OH générés au cours de l'hydrolyse sont de bons nucléophiles et vont au cours de la condensation, entraîner la création des ponts M-O-M [14]:



1. Spin-coating

Le " *spin-coating* " ou centrifugation (figure I.5) : consiste à verser la solution (sol-gel) sur un substrat mis en rotation par une tournette. Le liquide en excès est éjecté sous l'action de la force centrifuge, et l'épaisseur du dépôt est alors fonction de la vitesse de rotation du substrat et du temps de dépôt [13].

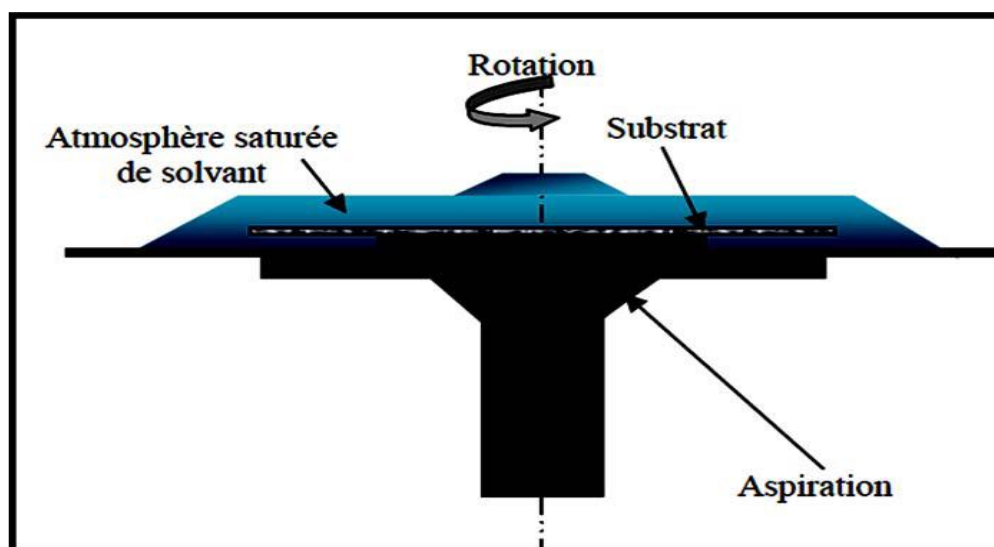


Figure I.2: Dispositif expérimental de dépôt par spin-coating [15].

2. Dip-coating

Le " **dip-coating** " ou trempé : il consiste à tremper le substrat dans la solution à déposer et à le retirer ensuite avec une vitesse constante qui conditionne l'épaisseur du dépôt . Le dépôt est ensuite séché puis recuit pour obtenir unecristallisation [13].

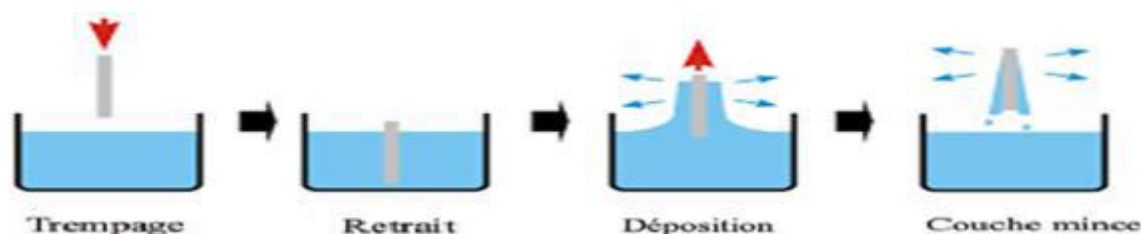


Figure I.3:Dispositif expérimental de dépôt par dip-coating [16].

I.3. Le dioxyde de titane' TiO_2 '

I.3.1.Propriétés structuraux de TiO_2

L'étude bibliographiques de la structure du TiO_2 (sous des conditions de pression et de température standards) a révélées, qu'elles cristallisent dans trois systèmes: (i) le rutile, (ii) l'anatase et (iii) la brookite [17,18].Des variations à la stœchiométrie peuvent être obtenues par un traitement thermique à hautes températures ($>500^{\circ}C$) sous vide ou dans une atmosphère réductrice sous l'action d'un faisceau des particules chargées (électrons ou ions) [19].Le **tableau.I.3**regroupe quelque paramètre cristallin des phases principales du TiO_2 .

Tableau.I.3: Paramètres cristallins des phases principales du TiO_2 [20].

Propriétés	Rutile	Anatase	Brookite
Structure cristalline	Tétragonal	Tétragonal	Orthorhombique
Groupe d'espace	$P4_2/mnm$	$I4_1/amd$	$Pbca$
Paramètres de maille(Å)	a=4,5936 c=2,9587	a=3,784 c=9,515	a=9,184 b=5,447 c=5,154
Longue de liaison Ti-O (Å)	1,949 1,965 1,980	1,937 1,965	1,87-2,04
Angle de liaison O-Ti-O	81,2° 90,0°	77,7° 92,6°	77,0°-105°
Densité (g/cm^3)	4,13	3,79	3,99

a) Structure Rutile

La maille élémentaire de TiO_2 rutile est tétragonale (figure I.4), se décrit comme un empilement hexagonal compact d'atome d'oxygène dont un site octaédrique sur deux est occupé par un ion Ti^{4+} , ses paramètres cristallins sont : $a = b = 4,5936 \text{ \AA}$ et $c = 2,9587 \text{ \AA}$ [21], cette forme de TiO_2 la plus thermodynamiquement stable [22].

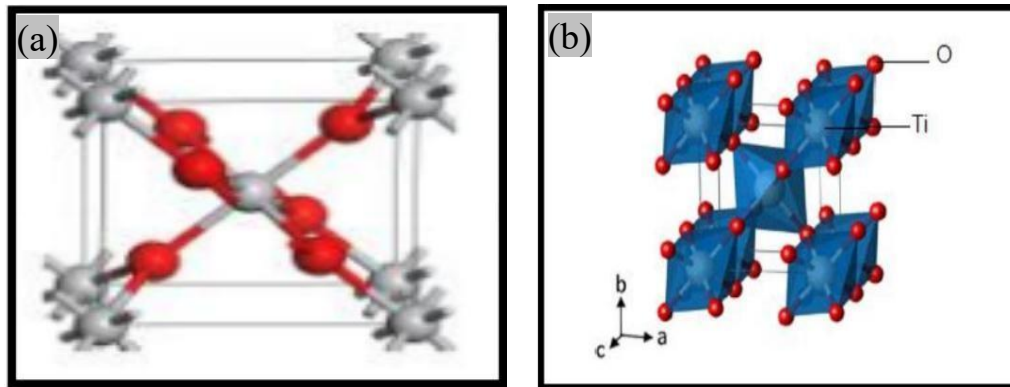


Figure I.4: (a) Structure de la phase rutile de TiO_2 (b) l'arrangement de l'octaèdre constitutif de rutile [23].

b) Structure Anatase

La structure Anatase est une autre forme de dioxyde de titane cristallisant le réseau de Bravais tétragonal (figure I.5); ses paramètres cristallins sont: $a = b = 3,784 \text{ \AA}$ et $c = 9,515 \text{ \AA}$ [24]. TiO_2 anatase est une phase métastable qui tend à évoluer vers structure la plus compacte du Rutile [24]. Pour le matériau massif, l'anatase se transforme en rutile à une température d'environ 820°C , mais pour des couches minces, cette température est moins élevée (700°C) [19].

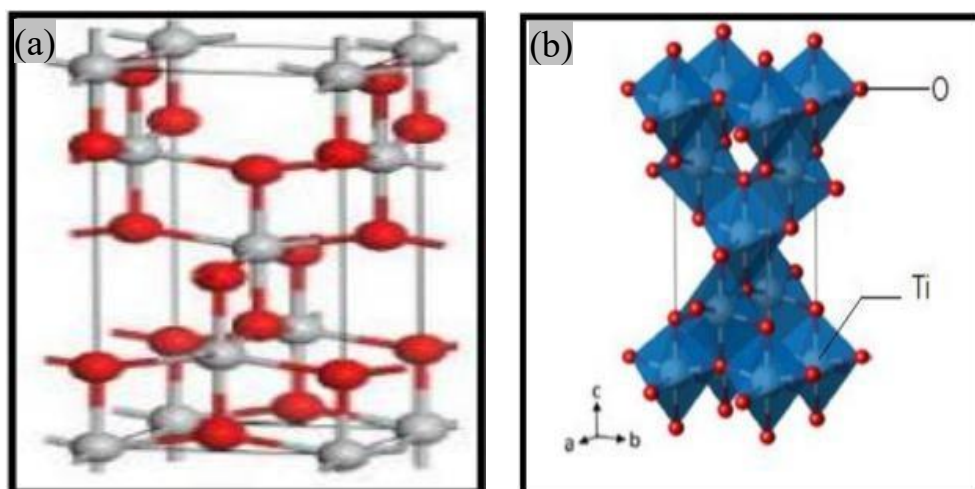


Figure I.5: (a) Structure de la phase anatase de TiO_2 (b) l'arrangement de l'octaèdre constitutif de anatase [23].

Pour en revenir à l'électrochimie, l'anatase est considérée comme l'un des candidats les plus prometteurs, parmi les polymorphes TiO_2 , pour être utilisé comme anode dans les batteries Li-ion. Par ailleurs, des études de simulation informatique ont également confirmé la supériorité du TiO_2 anatase sur d'autres polymorphes en tant qu'hôte le plus stable pour les ions lithium [22].

c) Structure brookite

La brookite est orthorhombique (figure I.6) avec une structure plus complexe, bien que les distances Ti–O soient similaires à celles des autres structures. Elle se forme à des températures plus basses que celles du rutile. À températures élevées, environ 800°C , la brookite se transforme en rutile. La brookite partage presque les mêmes propriétés que le rutile: la couleur, la dureté et la densité. À l'heure actuelle, cette phase a été peu étudiée, car elle présente peu d'intérêt aux yeux de la communauté scientifique [25].

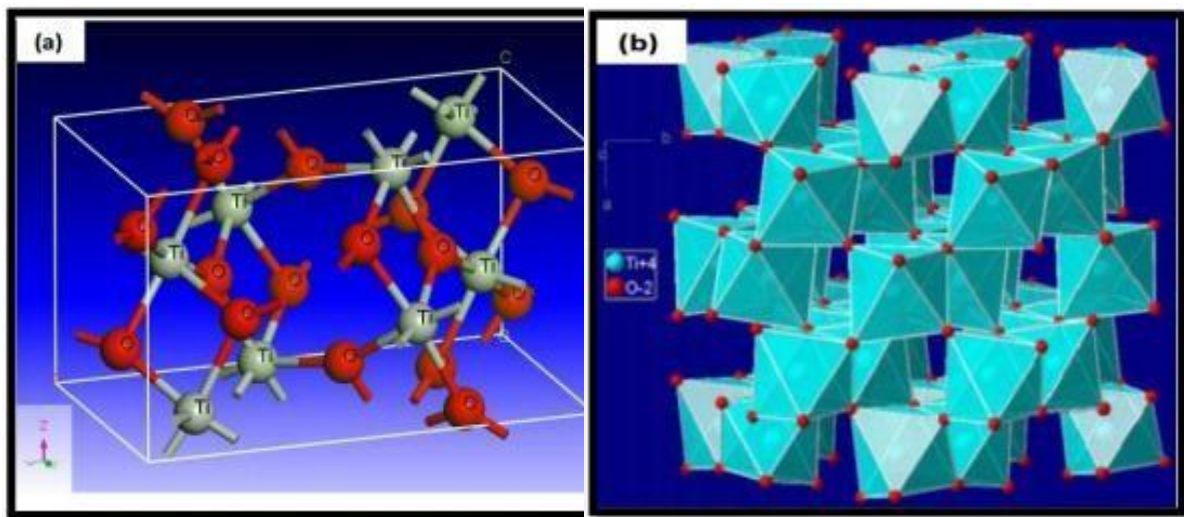


Figure I.6: (a) Structure de la phase brookite de TiO_2 (b) l'arrangement de l'octaèdre constitutif de brookite [23].

I.3.2. Stabilité des phases cristallines

Si le rutile est la phase stable à haute température, la phase anatase est majoritairement obtenue lors des synthèses par chimie douce. La phase anatase est stabilisée dans les nanomatériaux. Ce renversement de stabilité est dû à l'énergie de surface des matériaux.

Banfield et al. ont étudié la stabilité de diverses phases polymorphes de TiO_2 par diffraction des rayons X lors de réactions isochrones et isothermes. *Banfield* (figure I.7) a montré que pour des nanocristaux de taille inférieure à 11 nm, la phase anatase est stable.

Entre 11 et 35 nm, la phase stable est la brookite et pour des tailles supérieures à 35 nm, le rutile est stabilisé. Dans le cas de la transition anatase-rutile, la taille critique de transition déterminée dans cette étude expérimentalement est de 16 nm [26].

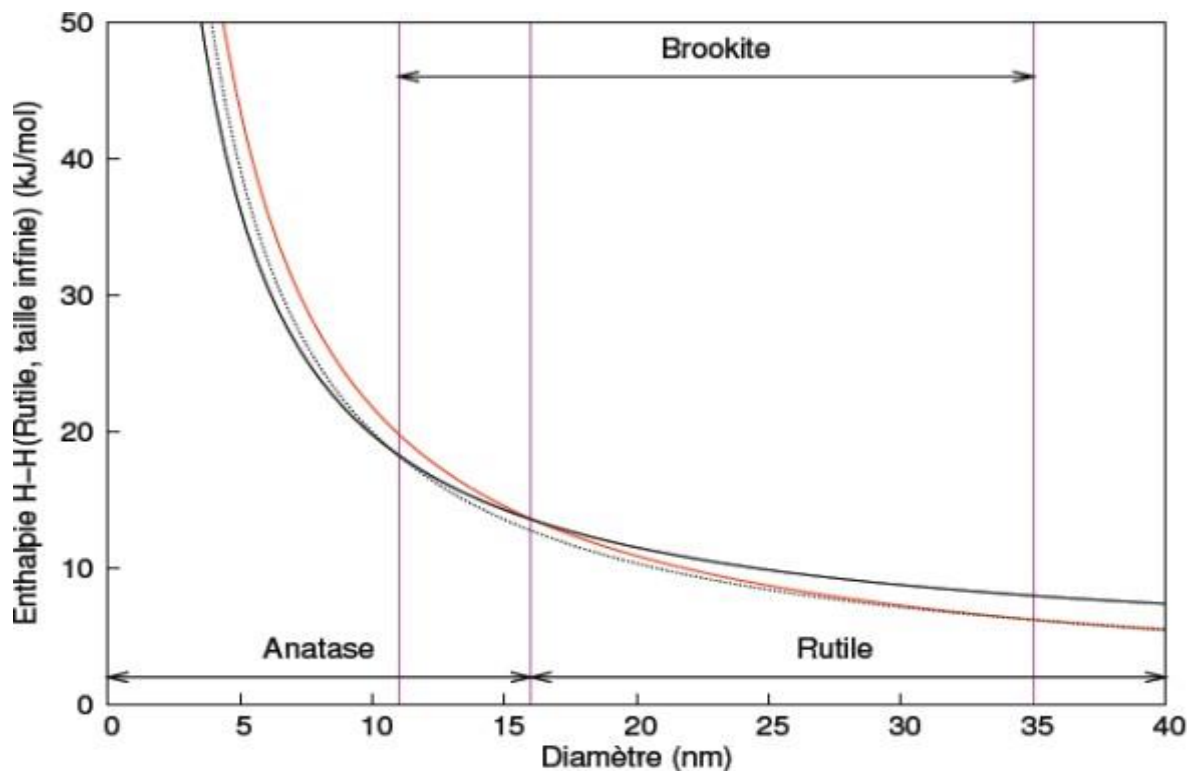


Figure I.7: Evolution de l'enthalpie : anatase (trait gras), rutile (trait fin) et de la brookite (pointillés) en fonction de la taille des nanocristaux. Les traits verticaux correspondent à la transition brookite-anatase pour un diamètre de 11 nm [23,24].

I.3.3. Propriétés optiques

Les propriétés optiques du dioxyde de titane TiO_2 sont dues d'une part à son indice optique élevé et d'autre part de sa transparence dans le visible. Parmi les trois phases cristallines du TiO_2 , le rutile a l'indice de réfraction le plus élevé (tableau I.4) [27], Le TiO_2 en couches minces est présent dans la plupart des traitements optiques, que ce soit des antireflets pour les verres ophtalmiques ou des filtres interférentiels pour les applications en télécommunication optique [18].

Tableau I.4: Indices de réfraction des polymorphes de TiO_2 [27].

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

Le TiO_2 en poudre présente pour le spectre de la lumière visible un coefficient de diffusion élevé, 96% de la lumière est réfléchi (figure I.8) ce qui donne à l'œil humain l'impression de couleur blanche [27].

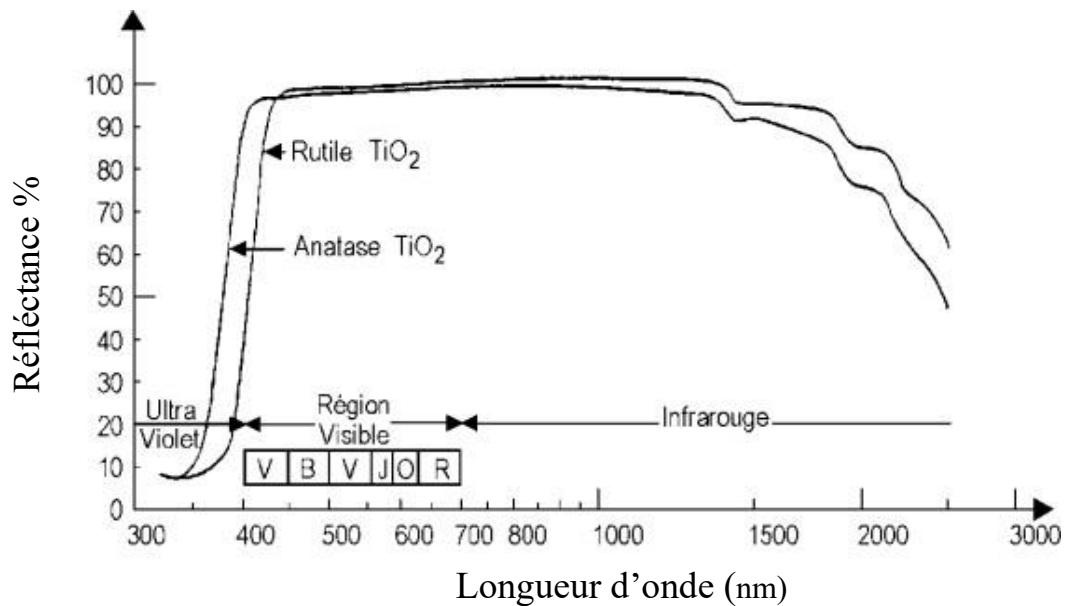


Figure I.8: Réflectance du dioxyde de titane [27].

I.3.4. Propriétés électroniques

Le dioxyde de titane est considéré comme un semi-conducteur à transition indirecte pour la phase anatase, la bande de valence peut être décomposée en trois parties (figure I.9) une liaison σ venant principalement des états $P\sigma$ de l'oxygène, une liaison $P\pi$ venant des états $P\pi$ non liants de l'oxygène. Par contre, la bande de conduction est formée par les états 3d du titane, notamment les états d_{xy} [21].

Le TiO_2 sous sa forme anatase a une bande interdite (band-gap) de 3,23 eV (384nm), et sous sa forme rutile un band-gap de 3,02 eV (411 nm) [27].

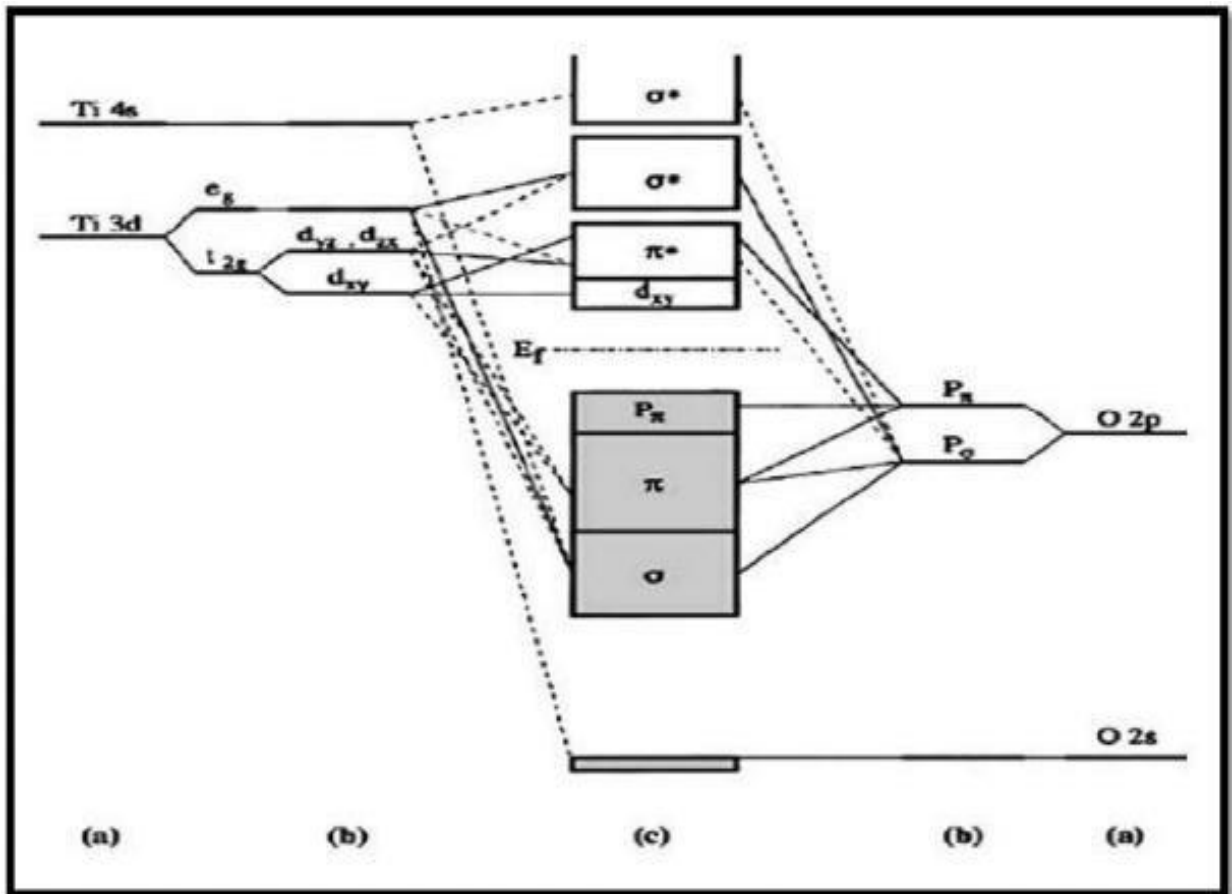


Figure 1.9: Structure électronique schématique de TiO_2 anatase, (a) niveaux atomiques, (b) éclatement des niveaux sous l'effet du champ cristallin, (c) niveaux d'interaction [23].

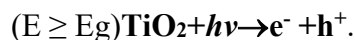
I.3.5. Application du TiO_2 en photocatalyse

Qu'il soit à l'échelle nanométrique ou micrométrique, le dioxyde de titane possède de nombreuses applications grâce à ses différentes propriétés, et plus précisément, les applications photocatalytiques reposent principalement sur le dioxyde de titane ; jusqu'à présent, les meilleures performances photocatalytiques avec un maximum de rendement ont été obtenues avec le dioxyde de titane [28, 29].

Depuis la découverte du phénomène de photocatalyse par *Fujishima et Honda* en 1972 le TiO_2 resté le photocatalyseur le plus efficace notamment la phase anatase est le moins polluant pour l'environnement. Il a ainsi été largement utilisé pour la photo-dégradation divers polluants. Les principes fondamentaux des réactions photocatalytiques sont largement étudiés [20].

La photocatalyse repose sur un processus électronique qui se produit à la surface du catalyseur (TiO_2), il est schématisé d'une façon succincte dans la (figure 1.10). L'irradiation avec une énergie égale ou supérieure à la bande interdite (band-gap) du semi-conducteur (TiO_2) a pour effet le passage d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction

et cet état excité se traduit par la création de deux espèces très réactives, un électron sur la bande de conduction et un trou sur la bande de valence. Cette étape initiale est représentée par cette réaction [26] :

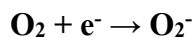


L'activité photocatalytique dépend de plusieurs facteurs: la propriété d'absorption de la lumière du matériau, la vitesse de réduction ou d'oxydation à la surface et la vitesse de recombinaison des électrons et des trous dans le matériau [20].

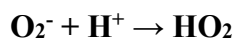
Les porteurs de charge peuvent migrer vers la surface du catalyseur et déclencher des réactions redox avec les adsorbats. Le potentiel redox du trou dans le BV suffisamment oxydant pour surmonter l'énergie de liaison de l'électron dans le -OH pour forme radical hydroxyle à partir de l'eau [30-34].



Le radical hydroxyle peut ensuite oxyder les espèces organiques par minéralisation, produisant des sels minéraux, du CO₂ et de l'H₂O. De même, un électron dans BC est suffisamment réducteur pour réagir avec O₂ pour former O₂⁻ (anion radical superoxyde) [30-34].



Ce dernier peut réagir avec H⁺ pour produire un radical hydroperoxyde contribuant à la dégradation des molécules organiques [30-34].



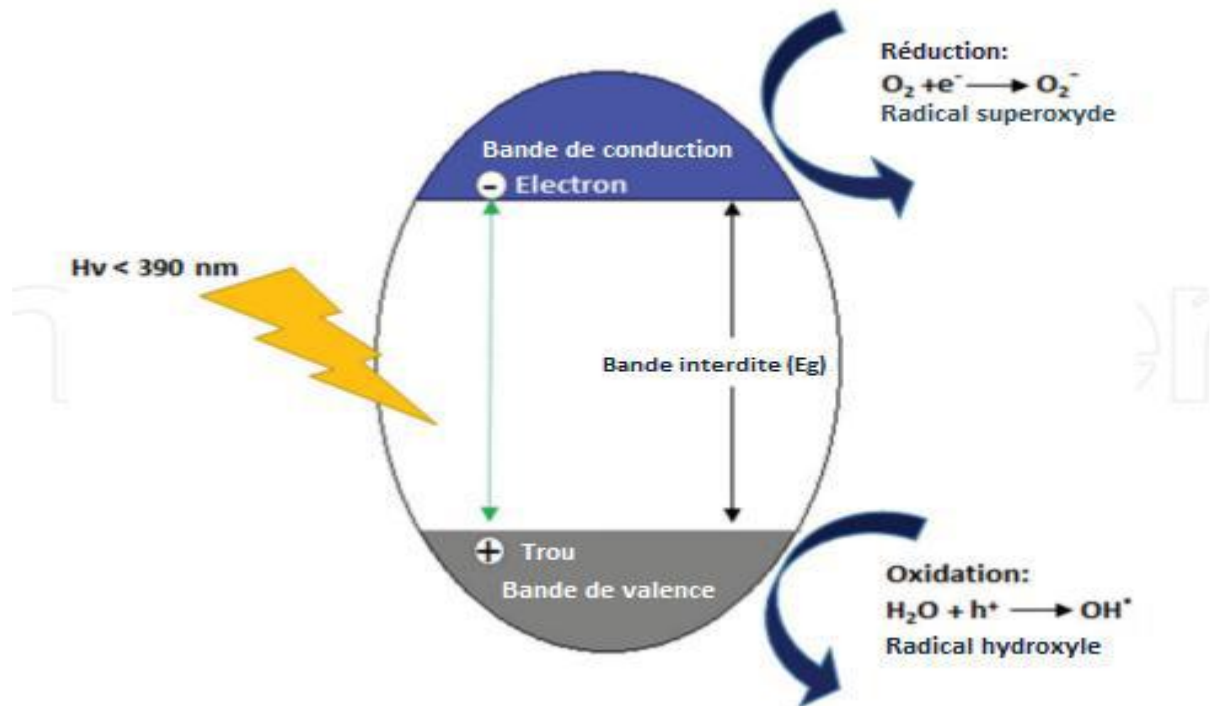


Figure I.10: Représentation simplifiée du diagramme de bandes de TiO_2 sous l'action d'un photon d'énergie supérieure à la bande interdite. Un pair électron-trou est créé, donnant lieu à des réactions d'oxydation et de réduction (ici, en milieu humide, oxygéné) [35].

Cependant, la performance du TiO_2 est fortement limitée d'une part, par sa large bande interdite (3,2 eV) et d'autre part le taux de recombinaison électron-trou est élevé. Pour résoudre ces deux problèmes, de nombreux efforts ont été tentés pour améliorer son activité photocatalytique en modifiant les propriétés de TiO_2 , parmi lesquels on cite les nanocomposés de deux semi-conducteurs.

I.4. Nano composites de $TiO_2:Fe_2O_3$

L'oxyde de fer est aussi un semi-conducteur connu dans la littérature pour avoir un gap d'environ 2,22 eV, il est donc facilement excité par une large gamme de lumière à des longueurs d'ondes inférieures à 558 nm qui couvre une bonne partie du visible. Aussi la bande de conduction du Fe_2O_3 est idéalement placée à un niveau d'énergie plus bas que celui de la bande de conduction du TiO_2 (voir figure I.11), ce qui lui procure la qualité d'accepteur d'électrons capable de piéger les électrons photogénérés sur la bande de conduction du TiO_2 suite à une excitation de ce dernier[1].

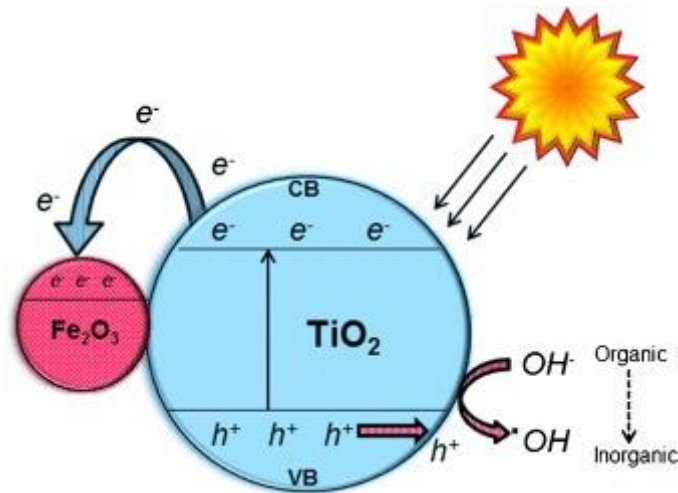


Figure I.11: Schéma de principe de transfert de charges dans le composite de $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ [36].

L'oxyde de fer se trouve souvent dans le degré d'oxydation (III), les ions Fe^{3+} sont donc les éléments actifs dans le système couplé, ces ions ont par ailleurs une propriété intéressante. Ils occupent un volume à rayon $0,79 \text{ \AA}$ presque égal à celui du Ti^{4+} ($0,75 \text{ \AA}$), ils peuvent ainsi être incorporés dans la matrice du TiO_2 . L'oxyde de fer présente ainsi un bon candidat pour le couplage avec TiO_2 pour diminuer le phénomène de recombinaison électrons/trous [1].

En conséquence, le composite d'oxyde $\text{TiO}_2:\text{Fe}_2\text{O}_3$, qui a été choisi dans ce travail devrait être attribuée à une meilleure séparation des charges. C'est ce dont nous discuterons au chapitre III, et ci-dessous, un bref aperçu des oxydes de fer.

1.5. Les oxydes de fer

Les oxydes de fer, sont les composés à base de fer les plus répandus dans la nature. On trouve la magnétite (Fe_3O_4), la maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), et l'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Parmi ces trois oxydes, la phase hématite (de couleur rouge vif), a été découverte la première et demeure la plus connue car très présente dans l'écorce terrestre. Elle est extrêmement stable dans les conditions ambiantes, et est souvent le résultat de la transformation des autres oxydes de fer [37].

La magnétite (de couleur noire) présente également dans la nature, est l'oxyde de métaux de transition possédant le plus important magnétisme. La maghémite qui aussi présente dans le sous-sol est métastable et peut être obtenue par traitement thermique des autres types d'oxydes de fer [38].

Parmi les phases du système binaire Fe–O, les principales formes du fer pur sont: $\alpha\text{-Fe}$ et $\gamma\text{-Fe}$, la wustite $\text{Fe}_{1-x}\text{O}_x$, les ferrites spinelles dont la magnétite Fe_3O_4 , et l'hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Dans des conditions standards de pression et de température, seules les phases $\alpha\text{-Fe}$,

Fe_3O_4 et $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sont stables. Parmi celles-ci, la formation de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ est favorisée par la pression partielle d'oxygène atmosphérique [39].

Tableau I.6: Propriétés physico-chimiques des oxydes de fer [40].

Oxyde de fer	Couleur	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Température de fusion (°C)	Masse volumique (Kg.m ⁻³)	structure
Hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)	Grise (cristallisée) rouge (amorphe)	160	1350	5260	rhomboédrique
Magnétite (Fe_3O_4)	Noir	232	1583-1597	5180	Cubique
Maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)	Marron	160	-	4870	Cubique

I.5.1. Les phases de l'oxyde de fer

L'oxyde de fer III, (Fe_2O_3) également appelé oxyde ferrique, se présente sous quatre phases [39]:

1. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ou hématite ayant la structure rhomboédrique du corindon $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Elle est la plus stable phase des oxydes de fer du point de vue thermodynamique dans conditions normales de température et de pression. Elle est souvent le résultat de la transformation des autres oxydes de fer,
2. $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a une structure cubique à faces centrées. Cette phase est métastable et redonne la phase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ au-dessus de 500 °C,
3. $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ la maghémite a une structure cubique, sa structure se caractérise par l'existence de lacunes dans les sites octaédriques. Cette phase est également métastable et redonne la phase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ à haute température. Elle peut être obtenue par des traitements thermiques des autres types d'oxydes de fer,
4. $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a une structure rhomboédrique. Les propriétés de cette phase sont intermédiaires entre celles des phases α et γ . Un matériau à taux élevé de phase ε peut cependant être obtenu par traitement thermique d'une phase γ . La phase ε est métastable, redonnant de la phase α au-dessus de 500°C à 750°C,

I.5.2. Propriétés structurales

La magnétite et la maghémite possèdent une structure spinelle (figure I.11). La structure de la magnétite est composée d'un assemblage compact cubique aux faces centrées (ABC) d'ions O^{2-} délimitant des sites cristallographiques octaédriques et tétraédriques dans lequel prennent place les différents cations nécessaires à la neutralité de la maille. Le Paramètre de maille de la magnétite est $a = 8,396 \text{ \AA}$ et celui de la maghémite est $a = 8,347 \text{ \AA}$ [40].

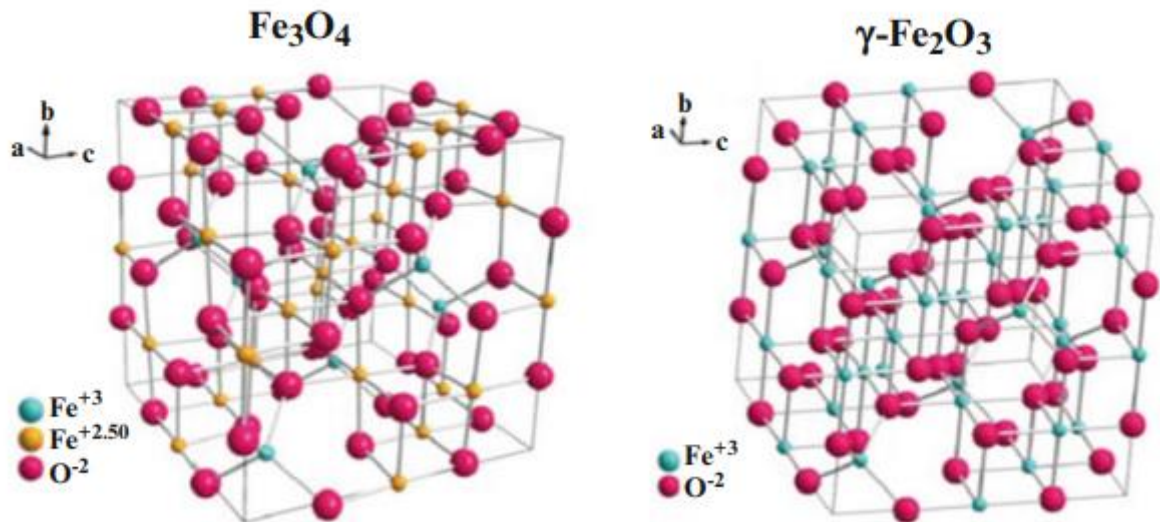


Figure I.12: Structure Cristalline de la magnétite (Fe_3O_4) et de la maghémite (Fe_2O_3) [39].

La structure cristalline de l'hématite, quant à elle, est de type rhomboédrique (figure I.12). Cette structure est constituée par des ions oxygène occupant un arrangement hexagonal (ABAB) avec des ions Fe^{3+} occupant des sites octaédriques. Les paramètres de maille de l'hématite sont $a = 5,034 \text{ \AA}$ et $c = 13,75 \text{ \AA}$ [40].

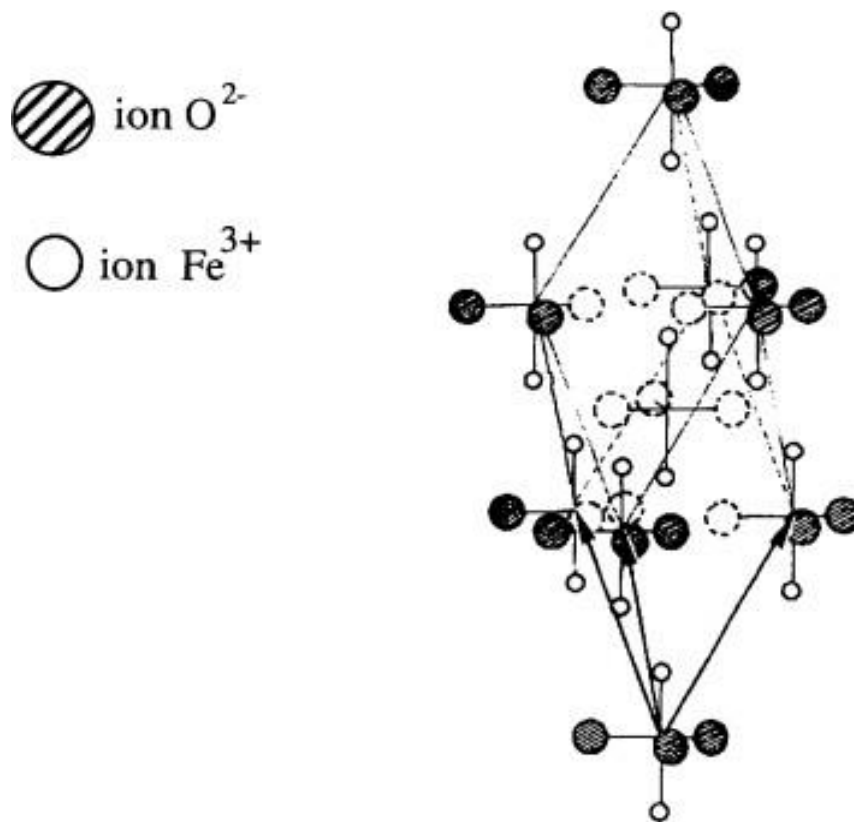


Figure I.13: Structure cristallographique de l'hématite Fe₂O₃ [41]

1.3.3. Propriétés électronique

La configuration électronique de l'atome de fer, c'est-à-dire la répartition énergétique de ses électrons sur les différentes orbitales, s'écrit [Ar] 3d⁶4s², celles de ses deux états d'oxydation Fe²⁺ et Fe³⁺ s'écrivent respectivement [Ar] 3d⁶ et [Ar] 3d⁵. La structure électronique du ligand O²⁻ est [He] 2s²2p⁶. Les orbitales 2p de l'oxygène sont situées des niveaux énergétiques inférieurs à ceux des orbitales 3d de Fe³⁺ [39].

Chapitre II

Procédures expérimentales



II.1. Dépôt des couches minces par voie sol-gel

II.1.1. Nettoyage du substrat

Les dépôts de nos films préparés dans cette étude sont réalisés sur des lames en verre ordinaire, de marque « *SAIL BRAND* » et d'épaisseur 1mm-1.2mm. Elles sont découpées en surfaces d'environ $2.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$. La propreté du substrat est une condition nécessaire pour une bonne adhérence du précipité et parce qu'elle affecte les propriétés physiques et chimiques, alors il faut bien nettoyer pour éliminer les impuretés.

Les substrats de verre ont été nettoyés dans un récipient en verre selon les étapes suivantes: (i) nettoyage et rinçage à l'eau distillée, (ii) puis nettoyage au méthanol pour dissoudre les traces de gras sur la surface du verre, (iii) ensuite nettoyage encore dans de l'eau distillée pour éliminer la trace de la solution restée (v) enfin séché à l'aide de papier optique.

II.1.2. Préparation de la solution

Les différents composés utilisés dans la préparation de nos couches minces sont indiqués dans le **tableau II.1**

Tableau II.1: Différents réactifs utilisés pour l'élaboration de nos couches minces par sol-gel

Produit	Formule	Marque	Pureté (%)
Isopropanol	$\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$	Pro labo	99.8
Acide acétique	CH_3COOH	Pro labo	99.5
Méthanol	CH_3OH	Aldrich	99
Ethanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Pro labo	99
Chlorure de fer hexahydrate	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Aldrich	+99
Isopropoxyde de titane IV	$\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$	Aldrich	+97
Eau distillée	H_2O	----	----

Les dépendances compositionnelles des propriétés optiques des films composites $(\text{Ti,Fe})\text{O}_2$ obtenues par la voie *Sol-Gel* (avec un rapport massique de 0, 10, 30 et 50 % mass. Fe/Ti) ont été réalisées grâce à un dispositif de centrifugation (*spin-coating*) conçu et réalisé au niveau du Laboratoire de Physique Appliquée et Théorique à l'Université Larbi Tébessi – Tébessa. Une photographie du dispositif de centrifugation est donnée par la (figure II.1).



Figure II.1 : Dispositif expérimental de *spin-coating* fabriqué au Laboratoire de Physique Appliquée et Théorique de l'Université Larbi Tébessa – Tébessa.

Les couches minces sous forme composite de TiO_2 couplé avec l'oxyde de fer en pourcentage massique avec l'élément du Fe (0, 10, 30 et 50 %wt.) est réalisé au moyen d'un précurseur adéquat (du $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) à +99% de pureté), qui est ajouté directement avec méthanol. Leur poids massique a été calculé à l'aide d'une balance avec précision environ 10^{-4}g (figure II.2)

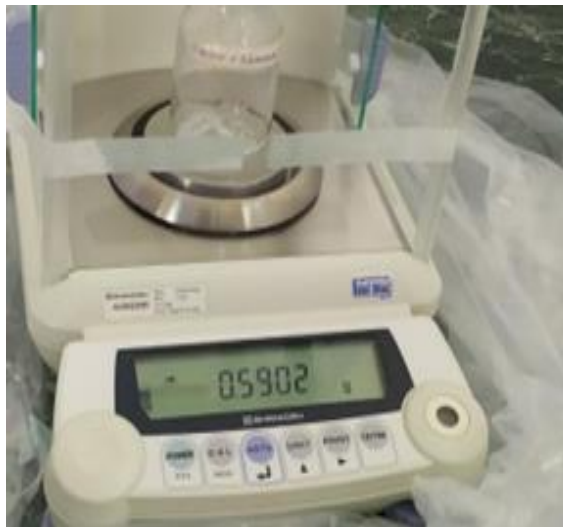


Figure II.2: Une photographie de la balance utilisée.

Les différentes solutions aptes à subir une transformation *Sol-Gel* à $\text{TiO}_2:\text{Fe}_2\text{O}_3$ ont été préparées selon le protocole décrit sur la (figure II.3), à température ambiante et agitées à l'aide d'un agitateur magnétique.



Figure II.3: Diagramme illustrant les différentes étapes de processus pendant la préparation des solutions de $(\text{Ti,Fe})\text{O}_2$

Le substrat est préalablement nettoyé selon le procédé décrit précédemment. Après nettoyage, il est soigneusement disposé sur le porte substrat de la machine (voir figure II.4). 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. Le liquide s'écoule alors uniformément, laissant apparaître le film uniforme et poreux.



Figure II.4: Une photographie de la solution préparée par la voie sol-gel a été déposée sur les substrats en verre mis en rotation à l'aide du *spin-coating*

Une procédure multicouche (Nombreuses rotations) est adoptée afin d'obtenir un dépôt final $3\text{-TiO}_2\text{:Fe}_x\text{O}_y$ (3 couches de $(\text{Ti,Fe})\text{O}_2$). Après le dépôt de chaque (mono) couche, l'échantillon est séché à 100°C pendant 10 min (figure II.5).



Figure II.5: Une photographie du séchage des échantillons

Le dépôt final préparé est traité thermiquement pendant 90 min à 500°C dans un four numérique de marque Nabertherm (*D-2804 Lilienthal/Bremen*) au niveau du laboratoire pédagogique de département Génie Mécanique de l'université Larbi Tébessa de Tébessa (figure II.6).



Figure II.6: Une photographie du four utilisé de traitement thermique
Enfin, les couches minces ainsi fabriquées sont montrés dans la figure en-dessous (figure II.7)

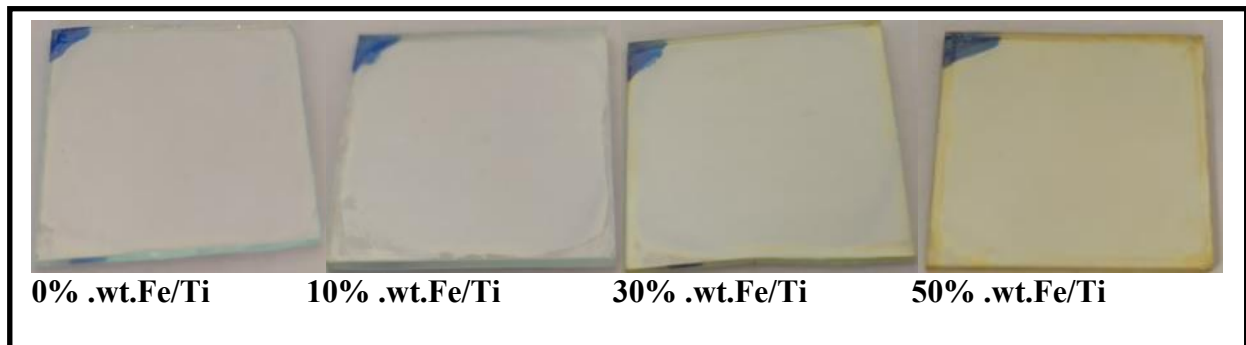


Figure II.7: Une photographie des échantillons de $(\text{Ti,Fe})\text{O}_2$ (0, 10, 30, 50 %wt.Fe/Ti) (0, déposés sur les verres par spin-coating.

II.2. Techniques de caractérisation

II.2.1. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est la technique essentielle utilisée dans l'étude structurale des matériaux cristallisés ayant la propriété, lorsqu'ils sont irradiés par les rayons X, de provoquer un phénomène discontinu (contrairement aux matériaux amorphes dont le comportement vis-à-vis des rayons X donne lieu à un phénomène de diffusion continue) en ne renvoyant le faisceau X incident que dans certaines directions privilégiées. Ce phénomène de diffraction est une conséquence de la disposition ordonnée des atomes dans les cristaux.

Dans le cadre de notre travail les spectres de DRX de nos échantillons sont obtenus à l'aide d'un diffractomètre *BRUKER-AXS type D8*, à monochromateur en graphite en position arrière. Le rayonnement incident est fourni par la raie $K\alpha$ du cuivre ($\lambda = 1,54098 \text{ \AA}$), en appliquant sur la cathode du tube à rayons X une tension de 40 KeV et un courant de 30 mA. Le balayage a été fait pas par pas, entre 20 et 70° [24].

II.2.2. La spectroscopie UV-Visible

Les techniques spectroscopiques reposent sur l'interaction des radiations lumineuses et de la matière dans le domaine s'étendant du proche ultraviolet au très proche infrarouge (UV-Visible). Tout au long de cette étude, les spectres d'UV-Visible de nos échantillons sont obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre à double faisceau de type SHIMADZU (UV 3101 PC), dont le principe de fonctionnement est représenté sur le schéma de la (figure II.8) [25].

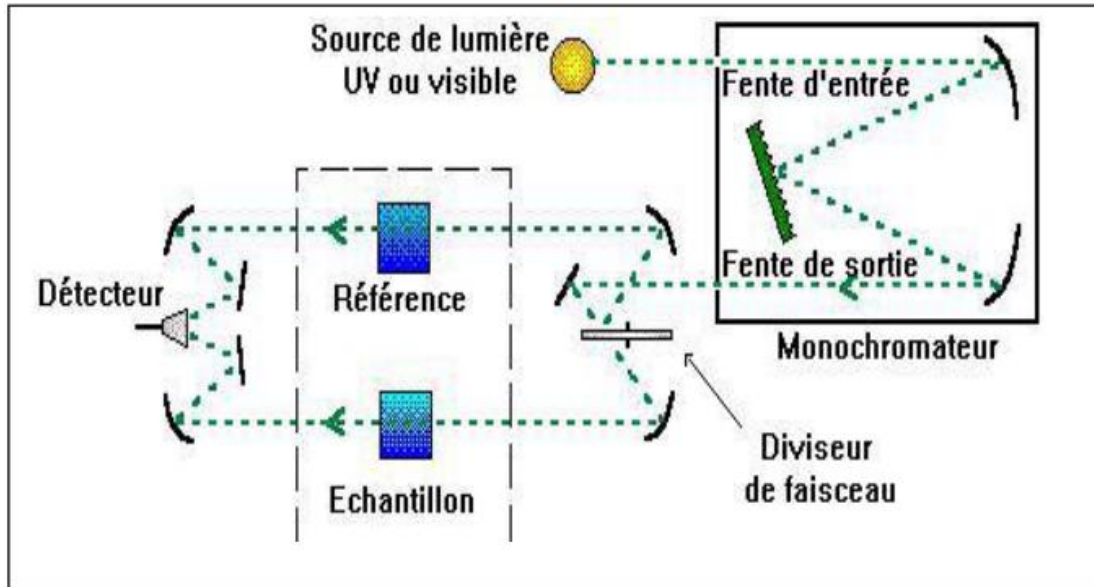


Figure II.8: Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau [39].

Le type de spectre obtenu représente l'évolution de la transmittance en fonction de la longueur d'onde. La transmittance T (%), est défini comme étant le rapport de l'intensité lumineuse transmise à l'intensité lumineuse incidente [25].

II.2.2.1. Détermination du coefficient d'absorption α

La diminution abrupte de la transmittance des films est due à l'absorption fondamentale de la lumière. Elle correspond à des transitions entre les bandes, par exemple l'excitation d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction. Au-delà du seuil d'absorption fondamentale, on peut calculer le coefficient d'absorption α du matériau qui la constitue en utilisant la relation de **Bouguer-Lambert-Beer** [21,42]:

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

Où : d est l'épaisseur du film et T étant la transmittance.

Une fois l'épaisseur d connue, le coefficient d'absorption α peut être calculé par la formule :

$$T = \frac{1}{d} + \ln \frac{100}{T(\%)} \dots\dots\dots (II. 5)$$

II.2.2.3. Energie du gap

Pour déterminer la valeur du gap d'un matériau semi-conducteur, plusieurs approches sont possibles, lorsqu'il se présente sous forme d'une couche mince. Souvent, le spectre UV-Visible de l'échantillon est enregistré en mode transmission. Le gap optique est déterminé en appliquant le modèle de **Tauc** [21,43,44]:

$$(\alpha h\nu)^p = A(E_g - h\nu), \dots \dots \dots (II. 6)$$

Où **hν**: est l'énergie photonique ; **E_g**: est le gap optique ; **A**: est une constante ; et **p**: est un coefficient qui dépend du type de transition entre la bande de valence et la bande de conduction. Les valeurs de *p* permises sont 2 pour une transition directe autorisée, 1/2 pour une transition indirecte autorisée, 2/3 pour une transition directe-indirecte et 1/3 pour une transition indirecte-indirecte.

La valeur du gap est déterminée en traçant $(\alpha h\nu)^{1/2}$ (avec un gap indirect) en fonction de *hν* et en extrapolant la courbe jusqu'à $(\alpha h\nu)^{1/2} = 0$ (figure II.9).

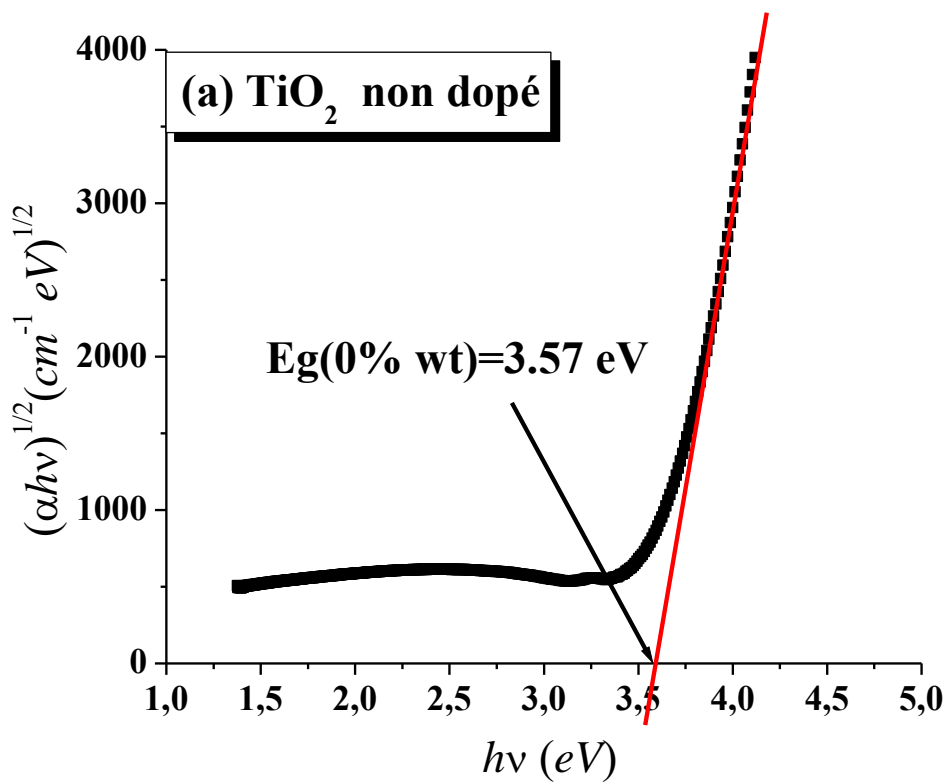


Figure II.9: Détermination du gap d'énergie par l'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de '*hν*' pour une couche mince de TiO₂.

II.2.2.4. Energie d'Urbach

Un autre paramètre important permettant de caractériser le désordre d'un matériau est l'énergie d'Urbach E_u . Il correspond à des transitions entre les états étendus de la bande de valence et les états localisés de la bande de conduction. L'énergie d'Urbach E_u interprété comme étant la largeur des bandes des états localisés dans la bande interdite.

Dans les couches minces, les atomes du réseau ne sont pas dans une position idéale, il apparaît ce qu'on appelle des « désordres ». Dans ce cas, les bords de bande décrits dans les réseaux cristallins et délimités par E_v et E_c peuvent disparaître. On observe ce que l'on appelle des états localisés formés en queue de bande aux frontières de la bande interdite dans la bande de valence et de conduction et des états étendus se trouvent pour les énergies supérieures à E_c et inférieures à E_v à partir de la relation suivante [45]:

$$\alpha(h\nu) = \alpha e^{\frac{h\nu}{E_u}}, \dots\dots\dots (II.7)$$

Et en traçant $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$ on peut accéder à la valeur d' E_u

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \frac{h\nu}{E_u}, \dots\dots\dots (II.8)$$

L'énergie d'Urbach est déterminée à partir de l'inverse de la pente de la partielinéaire de la courbe $\ln \alpha = (h\nu)$ comme le montre la figure (II.10).

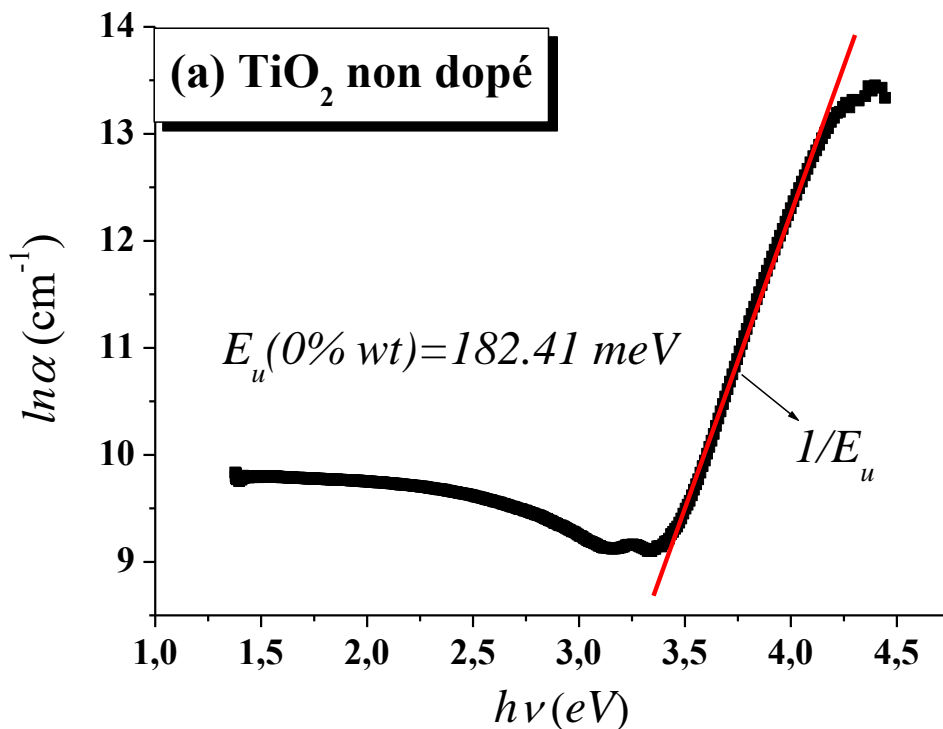
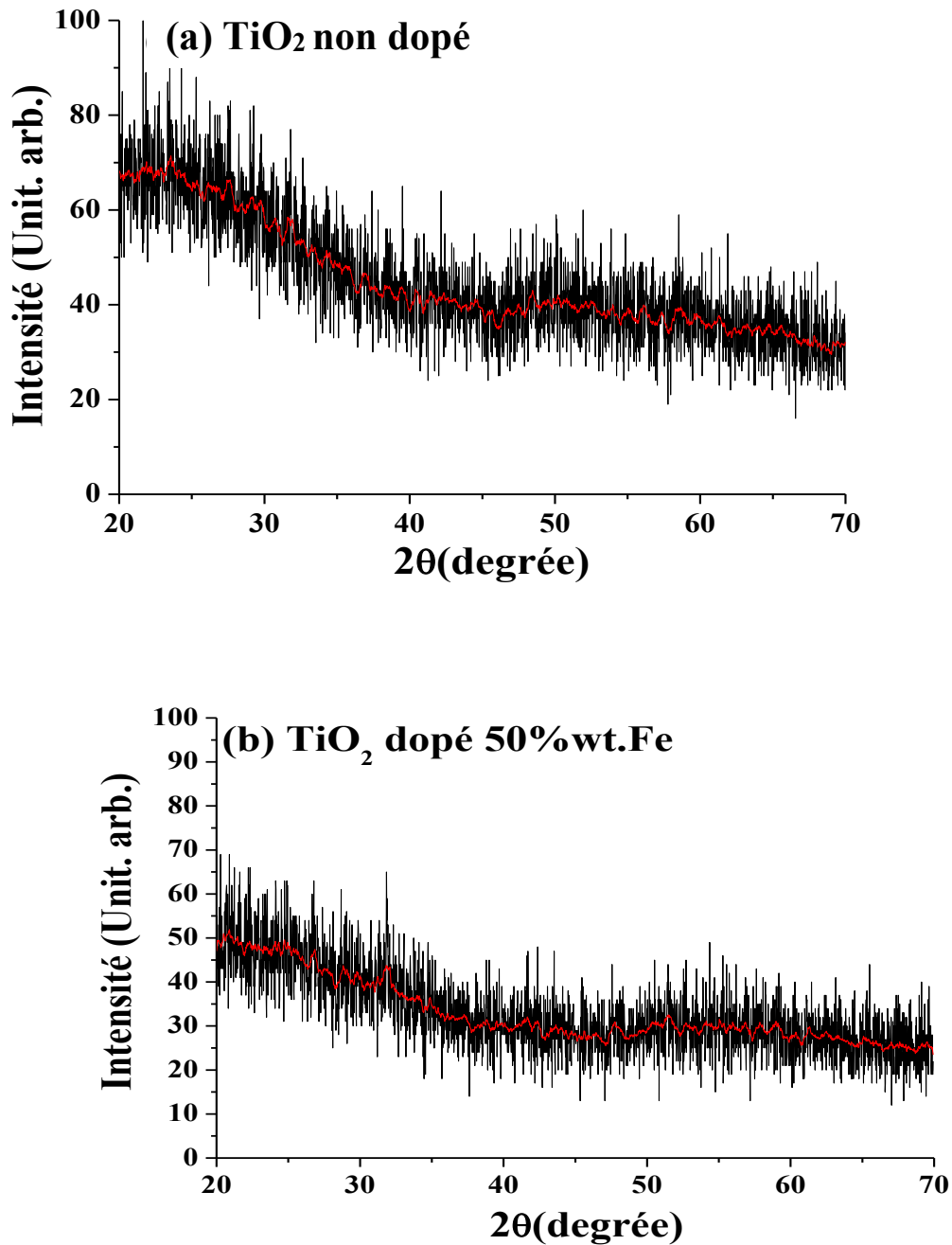


Figure II.10: Détermination du désordre par extrapolation à partir de la variation de $\ln \alpha$ fonction de $h\nu$.

III.1. Analyse par diffraction des rayons X

Les figures III. 1 et 2 présentent les diagrammes de diffraction de rayons x des échantillons 3-couches TiO₂ préparés sur lames de verre, recuits à 500°C pendant 90 min et dopés au fer: 0 % et 50 % wt.



Figures III 1 et 2: Spectres DRX des couches minces de TiO₂ :(a) non dopé et (b) dopé 50%wt. Fe.

Les deux films présentent une nature amorphe qui pourrait être due à la faible épaisseur à nos films. Il est évident que le film inférieur ou égal à 3-couches représente souvent une cristallinité à courte distance [38,46]. En outre, ils ont été observés, qu'avec l'augmentation de l'épaisseur, la quantité cristalline s'améliore au détriment de la masse amorphe des films suggérant l'effet de l'épaisseur du film sur la cristallisation [46,47]. Le même comportement a été observé avec *Renugadevi et al.* [47,48,49]. En plus, ils ont découvert que les pics *DRX* du TiO_2 synthétisé par la méthode *sol-gel* ne sont pas nets, reflétant la petite taille des cristallites [47]. On peut également observer que le diagramme *DRX* n'a démontré aucune phase relative à Fe ou à oxyde de fer n'apparaît sur les spectres *DRX* indiquant la dispersion uniforme des ions de fer.

III.2. Propriétés optiques

III.2.1. Spectrophotométrie UV-Visible

Les spectres de transmission et d'absorption des couches minces de $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (0, 10, 30, 50 %wt. Fe/Ti) avec différentes concentrations de fer sont illustrés dans les (figures III.3 et 4) respectivement.

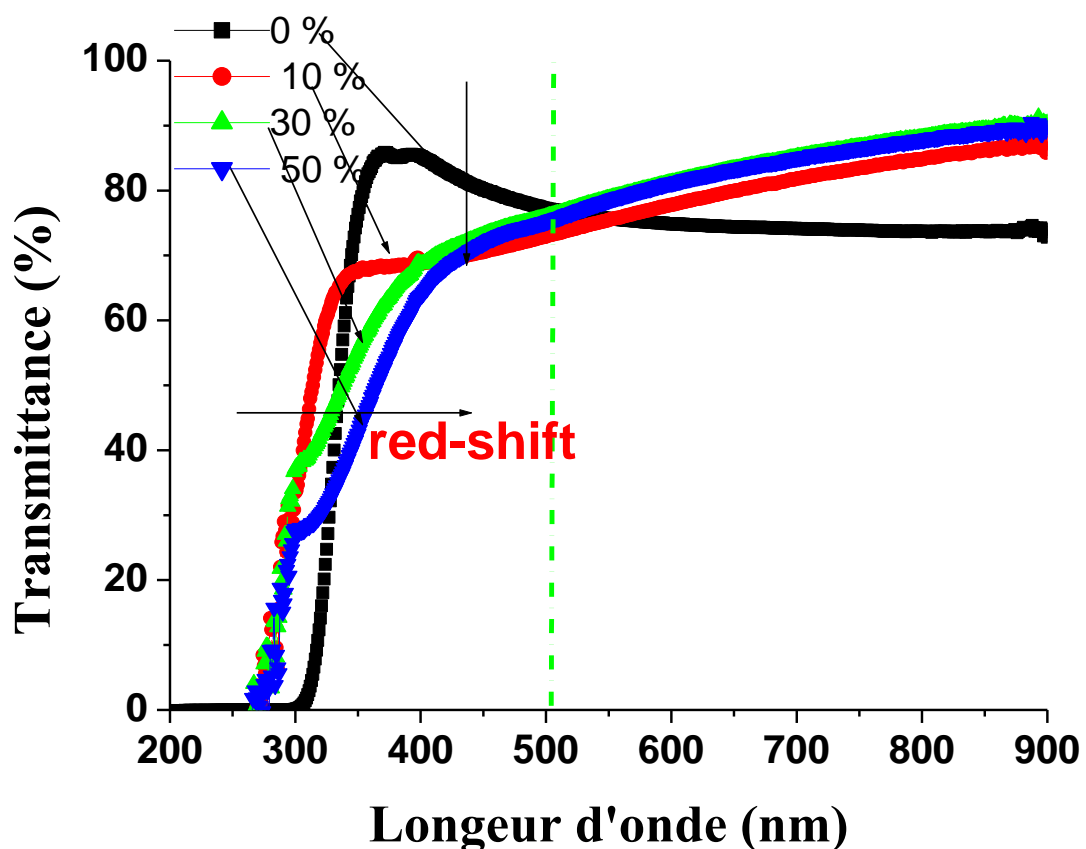


Figure III.3: Spectres de transmission des films $\text{TiO}_2\text{:Fe}_2\text{O}_3$

Tous les films ont montré une transmission moyenne de 80% dans la région visible du spectre (figure III.3). Un déplacement vers le rouge est remarquable à la limite d'absorption de TiO_2 avec l'augmentation du taux de dopage en fer dans les films, ce qui mène à une diminution de la largeur de la fenêtre de transmission optique. Ce déplacement est probablement dû à la diminution du gap optique suite à la formation de la phase oxyde de fer.

Bien que l'allure générale des spectres (figure III.3) soit presque identique, ils sont composés de deux régions :

1. Une région caractérisée par une forte absorption, cette absorption est due à la transition électronique inter bande, ce qui justifie son utilisation pour la détermination du gap optique des films.
2. Une région d'une grande transmittance, elle est de l'ordre de 75 à 85 % pour l'ensemble des films sur une large gamme de longueur d'onde de 400 à 900 nm. Cette transparence élevée est l'une des propriétés qui explique l'intérêt porté aux couches minces de TiO_2 dopées [50].

En outre, il faut noter l'absence des franges d'interférences dans la région de forte transparence. Ceci peut être expliqué par le fait que nos épaisseurs sont très minces

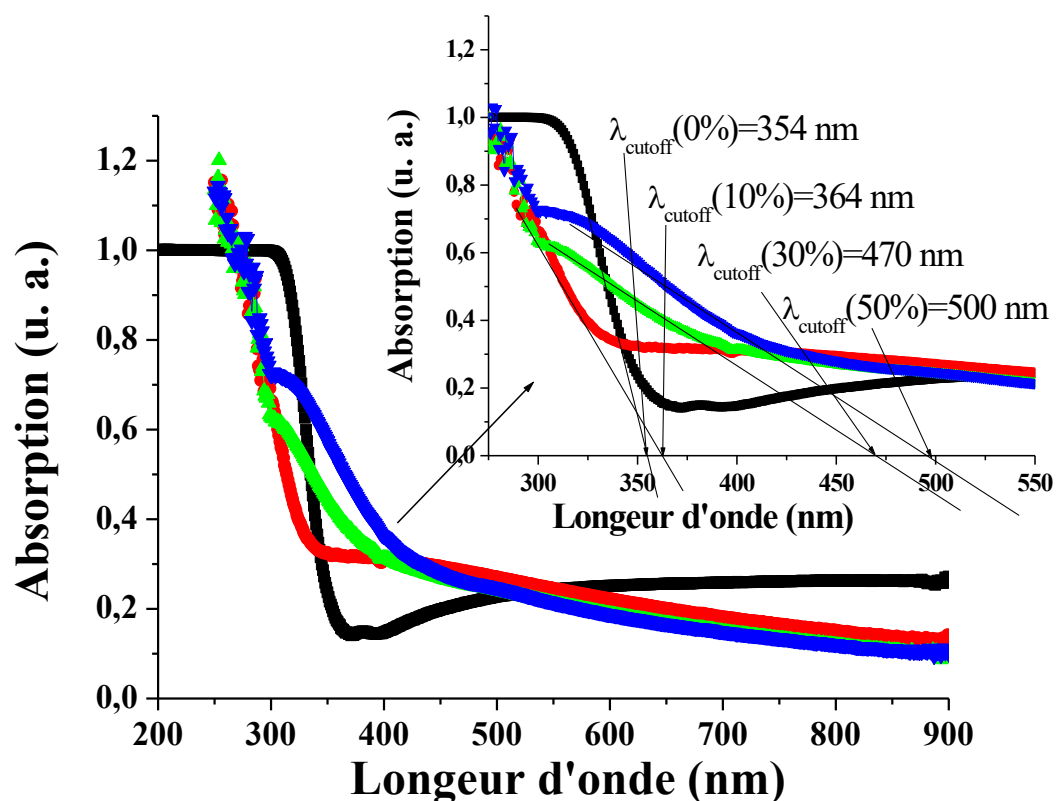


Figure III.4: spectres d'absorption des films $\text{TiO}_2:\text{Fe}_2\text{O}_3$.

Parallèlement, sur la **figure III.4**, on constate la présence d'un accoissement de l'absorption dans le visible avec l'augmentation de la concentration de fer, telle que l'extrapolation de la partie linéaire dans la plage de 300 à 500 nm à $A(\lambda) = 0$ (inséré sur la **figure III.4**). donne la valeur de λ_{cutoff} . En dessous de laquelle, du fait de l'absorption fondamentale, les films minces ne sont plus transparents aux photons.

De plus, l'exploitation de ce type de spectre nous permet d'accéder à la détermination de certaines caractérisations optiques: seuil d'absorption optique, le gap optique, l'indice de réfraction et la porosité du matériau.

1. Gap optique

À partir des spectres de transmission, et en se basant sur la formule de **Tauc** (éq. II.6), et aussi, après avoir ajusté toutes les valeurs de p dans leur relation, la valeur de p égale à $1/2$ s'avère valable, ce qui conduit à des transitions indirectes. De plus, la diminution non brutale de la transmission et l'augmentation progressive de l'absorption autour du bord d'absorption (voir inséré sur la **figure III.4**) sont également caractéristiques des transitions indirectes.

Donc, les valeurs du gap sont déterminées pour chaque concentration de fer, en traçant $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de $h\nu$ (**figure III.5**).

Les valeurs du gap optique en fonction de la concentration du fer sont regroupées dans le **tableau III.1**.

Tableau III.1: Variation du gap en fonction de la concentration de fer

<i>Concentration de fer (wt%)</i>	<i>Valeur du gap (eV)</i>
0	3.57
10	3.34
30	2.35
50	2.27

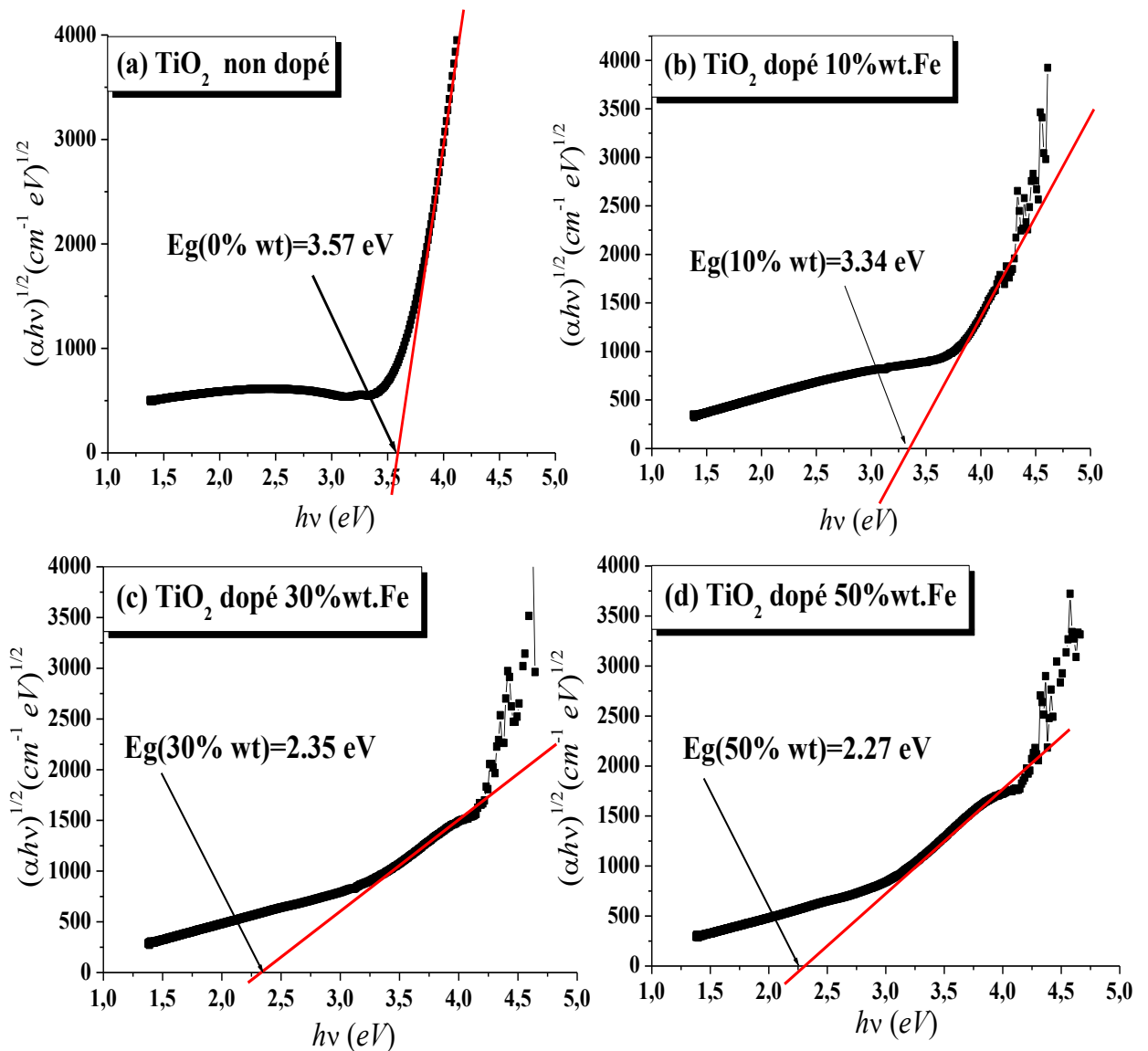


Figure III.5: Courbe $(\alpha hv)^{1/2}$ en fonction de $h\nu$ pour des films TiO_2 dopé : (a) 0% wt. Fe, (b) 10% wt. Fe, (c) 30% wt. Fe, et (d) 50% wt. Fe.

On constate que le gap d'énergie diminue de 3.57 à 2.27 eV avec l'augmentation de la concentration du fer de 0% wt jusqu' à 50% wt. Cette diminution du gap est essentiellement due aux distorsions provoquées dans le réseau suite à l'introduction d'impureté (ici, les atomes Fe). Lorsque la concentration du dopant augmente, en revanche, le gap optique diminue de plus en plus, est causée par l'augmentation de la concentration des électrons libres. Ceci est, éventuellement, le résultat de l'occupation des sites interstitiels et substitutionnels par les atomes du dopant [51].

Par ailleurs, Cela peut être attribué à la formation de la phase d'oxyde de fer et à l'accroissement de la fraction massique de cette phase avec l'augmentation de la concentration

de fer, puisque l'oxyde de fer Fe₂O₃ est aussi un semi-conducteur qui possède un gap égal à 2.2 eV [52].

2. Indice de réfraction (n)

L'indice de réfraction est une propriété optique essentielle pour les matériaux à appliquer dans les dispositifs optiques. Nous avons donc proposé de déterminer l'indice de réfraction par la relation de *Herve* et *Vandamme* suivante [53,54,55] :

$$n^2 = 1 + \left(\frac{A}{E_g (eV) + B} \right)^2 \dots\dots\dots(III.1)$$

Où A = 13,6, B = 3,4, n est indice de réfraction de la couche à estimer et E_g son gap optique.

Le **tableau III.2** regroupe les valeurs de l'indice de réfraction de nos films minces estimées à partir des valeurs du gap optique. La **figure III. 6** présente la variation de l'indice de réfraction des couches minces de TiO₂ en fonction de la concentration de.

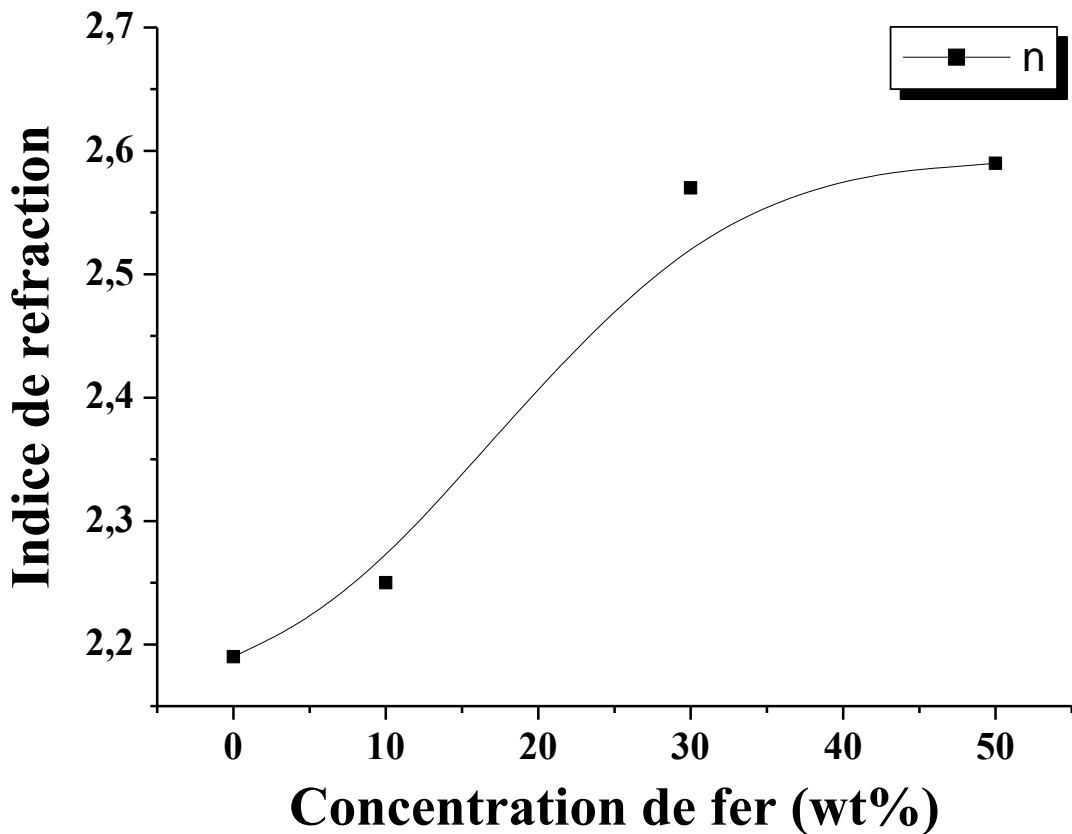


Figure III.6: Variation de l'indice de réfraction (n) en fonction de concentration de fer (wt%)

Tableau III.2: Indices de réfraction des films minces $\text{TiO}_2:\text{Fe}_2\text{O}_3$ déterminés à partir des valeurs du gap optique.

<i>Concentration de fer (wt%)</i>	<i>Indice de réfraction</i>
0	2.19
10	2.25
30	2.57
50	2.59

L'indice de réfraction (**figure III. 6**) augmente avec la concentration de fer varie de 2,34 pour TiO_2 non dopé à 2,31 pour $\text{TiO}_2 :50\%wt.\text{Fe}/\text{Ti}$. Ces données sont en général en bon accord avec de la littérature [56,58,59]. Cette augmentation peut être expliquée par l'amélioration de la densité de remplissage dans nos couches minces au cours de l'augmentation de la concentration en fer.

3. Energie d'Urbach E_u

L'énergie d'Urbach a été déterminée graphiquement à partir de la [relation II.10](#), afin d'accéder à la valeur de E_u , nous traçons la courbe de logarithme de α en fonction de $h\nu$ ([figure III. 7](#)).

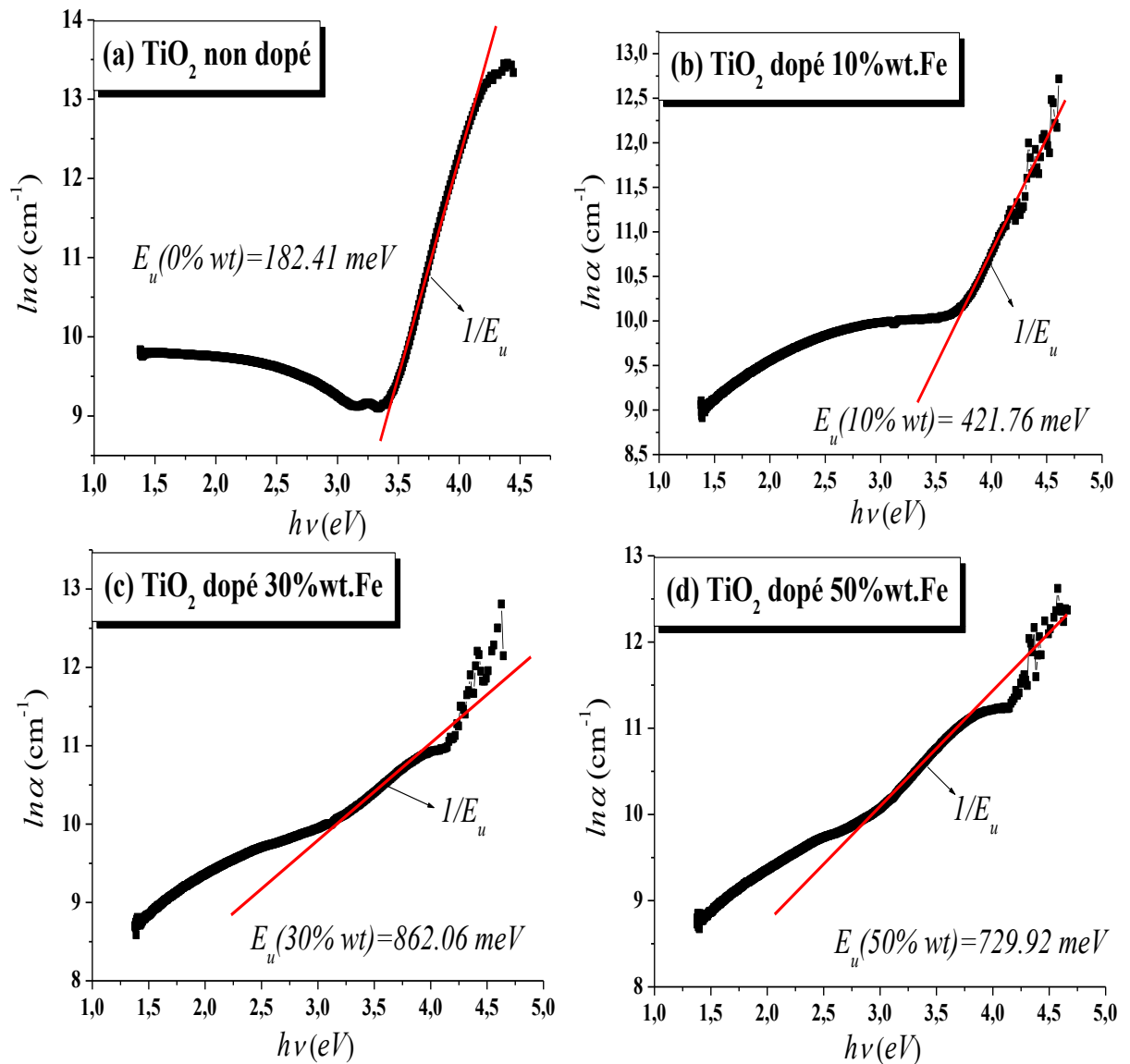


Figure III.7: Courbe $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$ pour des films TiO_2 dopé: (a) 0% wt. Fe, (b) 10% wt. Fe, (c) 30% wt. Fe, et (d) 50% wt. Fe.

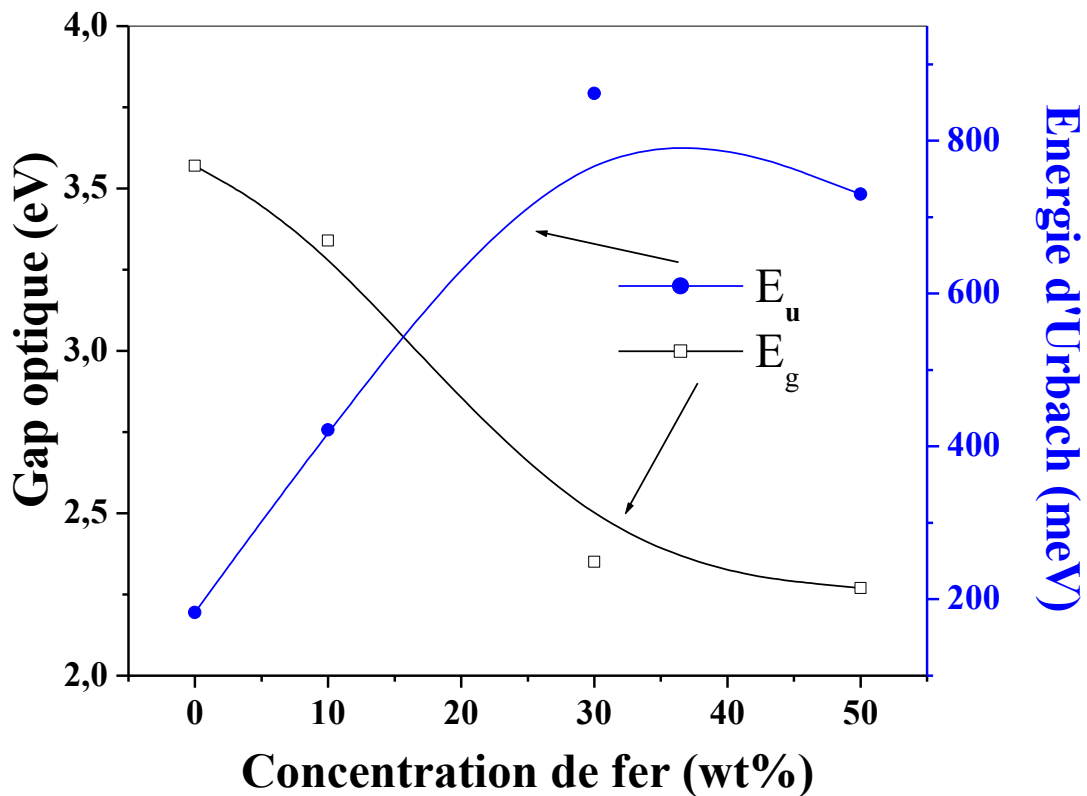


Figure III.8: Variation de désordre et du gap optique en fonction de la concentration de fer (%wt.)

La **figure III.8** montre l'évolution du gap optique ainsi que du désordre, on observe que les valeurs d' E_g et E_u varient de manière opposée. Les résultats obtenus (**figures III.7 et 8**) mettent en évidence une augmentation régulière et monotone de l'énergie d'**Urbach** (sa valeur passe de 182.41 meV pour 0% wt. Fe à 729.92 meV pour 50% wt. Fe). Ce constat atteste de l'augmentation de l'énergie d'**Urbach** de nos films avec la concentration en fer. En effet, l'énergie d'**Urbach** atteint sa valeur maximale égale à 862.06 meV pour un dopage de 30% wt. Fe. Ce comportement de l'énergie d'**Urbach** peut être attribué au nombre de niveau d'énergie locaux dans la bande interdite d'énergie optique augmente d'où, l'incorporation d'impuretés ou de désordres et de défauts dans les semi-conducteurs conduit à des champs électriques locaux qui affectent les queues de bande à proximité du bord de la bande [45]. Ceci indique clairement que l'énergie d'**Urbach** est commandée par le désordre dans le matériau [57].

Conclusion générale



Conclusion Générale

Cette étude consiste à élaborer et caractériser des couches minces de $\text{TiO}_2:\text{Fe}_2\text{O}_3$ obtenues par voie sol-gel (*spin-coating*). Pour cela, on a préparé une série d'échantillons: 3 couches préparées sur lames de verre ($3\text{-TiO}_2/\text{verre}$) à différentes teneur de fer (**0, 10, 30 et 50%** wt. Fe/Ti) et traitées à 500C° sous air pendant 90 min. Nous avons mis en évidence l'influence du taux de dopant sur les propriétés optiques des couches minces de TiO_2 . Pour cela, deux techniques d'investigation ont été utilisées: la diffraction des rayons X pour la caractérisation structurale et la spectrophotométrie UV-VISIBLE pour l'étude des propriétés optiques.

L'analyse par DRX a été effectuée et a confirmé la nature amorphe des couches minces de $\text{TiO}_2:\text{Fe}_2\text{O}_3$. L'étude par spectrophotométrie UV-visible a révélée la présence d'un déplacement du seuil d'absorption (*red-shift*) avec l'augmentation de la concentration du fer vers les grandes longueurs d'onde. Le calcul du gap a montré qu'il diminue avec l'augmentation de la concentration du fer, lequel provoque la formation de la solution solide de $(\text{Ti,Fe})\text{O}_2$ avec une bande interdite d'environ 2,27 eV (à 50%wt.Fe/Ti), qui est d'environ 1.3 eV plus étroite par rapport au TiO_2 non dopé.

L'indice de réfraction augmente avec la concentration de fer et varie de 2,19 pour TiO_2 pur jusqu'à 2,59 pour $\text{TiO}_2:50\%\text{wt.Fe/Ti}$.

Par ailleurs, on observe que les valeurs d' E_g et E_u varient de manière opposée, et qu'avec l'augmentation du taux de concentration en fer, il y a une augmentation aux valeurs d'énergie d'Urbach ' E_u '. Ce comportement de l'énergie d'Urbach peut être attribué au nombre de niveau d'énergie locaux dans la bande interdite d'énergie optique augmente d'où, l'incorporation d'impuretés ou de désordres et de défauts dans les semi-conducteurs conduit à des champs électriques locaux qui affectent les queues de bande à proximité du bord de la bande.

En conclusion, nous pouvons dire que la diminution observée de la bande interdite lors de l'augmentation de la concentration en Fe dans la solution solide $(\text{Ti,Fe})\text{O}_2$ est attribuée à l'introduction de niveaux d'accepteurs étroitement situés dans l'espace interdit, qui se situe à environ 2,27 eV en dessous de la bande de conduction de dioxyde de titane. Cette réduction de la bande interdite est favorable à l'activité photocatalytique accrue du TiO_2 dans la région visible.

*Références
bibliographiques*





*Références
bibliographiques*

- [1] M. Ismail, " Préparation et caractérisation de nouveaux matériaux pour les réactions de dépollution photocatalytique de l'eau dans le visible", Thèse de doctorat, école doctorale: Sciences et Technologies pour l'ingénieur, (2011).
- [2] D. E. Guitoume, " Elaboration et étude des couches minces Photo-catalytique à base de $TiO_2-Fe_2O_3$ ", Mémoire de Magister, Université Mentouri-Constantine, (2008).
- [3] M. Houshmanda, Hamid Esmailia, M. Hossein Zandia, Nima E. Gorji. " Degradation device physics modeling of $TiO_2/CZTS$ ultrathin film photovoltaics", Materials Letters, 157 (2015) P 123-126.
- [4] S. Abed, " Elaboration et caractérisation des couches minces d'Oxyde de Zinc obtenues par spray pyrolyse", Mémoire de Magister, Université des Frères Mentouri-Constantine, (Algérie) (2017).
- [5] O. Daranfad, " Elaboration et caractérisation des couches minces de Sulfure de Zinc préparées par spray ultrasonique", Mémoire de Magister, Université des Frères Mentouri-Constantine, (Algérie). (2007) .
- [6] F. Ynineb, " Contribution à l'élaboration de couches minces d'Oxydes Transparents Conducteurs (TCO)", Mémoire de Magister, Université des Frères Mentouri-Constantine, (Algérie), (2010).
- [7] A. Douayar, " Contribution à l'étude des propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de l'oxyde de zinc (ZnO) dopé (fluor, indium, aluminium et néodyme) ", Thèse de Doctorat, Université de Mohammed V-AGDAL, (Maroc), (2013).
- [8] M. Khechba, " Caractérisation de la réaction interfaciale entre une couche mince de tungstène et un substrat d'acier", Mémoire de Magister, Université des Frères Mentouri-Constantine, (Algérie), (2008).

- [9] N. Bouhssira, "Elaboration et Caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc par Evaporation", Mémoire de Magister, Université des Frères Mentouri-Constantine, (Algérie), (2005).
- [10] H. Rashidi, A. Ahmadpour, M. Gholizadeh, F. Bamoharramand, F. Moosavi, " Effect of Magnetized Ethanol on the Shape Evolution of Zinc Oxide from Nanoparticles to Microrods: Experimental and Molecular Dynamic Simulation Study ", Elsevier, *Advanced Powder Technology*, 29 (2018) 349–358.
- [11] D. Wang, Zhiwei. Li, J. Zhou, Hong Fang, Xiang He, Puru Jena, Jing-Bin Zeng, Wei-Ning Wang, " Simultaneous Detection and Removal of Formaldehyde at Room Temperature: Janus Au@ZnO@ZIF-8 Nanoparticles ", Springer, *Nano-Micro Lettre*, 10:4 (2018) P 1–11.
- [12] F. Khelfaoui, " Etude du mécanisme de croissance des couches a-Si: H élaborées par pulvérisation cathodique: interaction plasma-substrat", Thèse de doctorate, Université de Constantine .
- [13] W. Lengooro, Yun Chan Kang, Takafumi Komiya, Kikuo Okuyama and Noboru Tohge, *Jpn. J. Appl. Phys.* (1998) PP 288–290
- [14] P. Chrysicopoulou, D. Davazoclo, Chr. Trapalis, G. Cordas, " Optical properties of very thin (< 100 nm) sol–gel TiO₂ films", *Thin Solid Films*, 323(1-2) (1998) P 188-193 .
- [15] R. Azouani, "Elaboration de nouveaux nanomatéri photocatalytiques actifs sous rayonnement visible", Thèse de Doctorat, Université de Paris 13 (France) 2009.
- [16] C. J. Brinker, A. J. Hurd, P. R. Schunk, G. C. Frye, et C. S. Ashley. J, " Review of sol-gel thin film formation", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 147 (1992) 424-436.
- [17] F. Medjalidi, " Préparation et caractérisation de couches minces d'oxyde titane (TiO₂) et du couple d'oxydes (TiO₂/SnO₂)", Mémoire de Magister, Université Mentouri-Constantine, (Algérie), (2012).
- [18] B. Toubal, "Etude de l'influence de la concentration du cobalt sur les propriétés physico-chimiques des couches minces de TiO₂ obtenues par voie sol-gel ", Mémoire de magister, Université mentouri- Constantine, (Algérie), (2009).
- [19] A. Grisbasan, " Etude de croissances de nanostructures de TiO₂ en réacteur MOCVD en présence de catalyseurs métalliques. Valorisation des nanostructures de TiO₂, Thèse de doctorat de chimi-Physique ", Université Bougogne Faranche- Conté, (2017).

- [20] J. Wang, " Nanoparticules à base d'oxyde de titane par pyrolyse laser : synthèse, propriétés et application au photovoltaïque ", Thèse de doctorat, Université Paris Sud-Paris XI.
- [21] N. Hamidi, " Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de titane dopé Sn ", Mémoire de Magister , Université Mohamed seddik Bebyahia –Jijel, (2019).
- [22] A. Manuel Escamilla Perez, "Non-hydrolytic sol-gel synthèses of TiO₂-based electrode materials for Li-ion batteries ", Thèse de Doctorat, Université Montpellier, (2017), English.
- [23] KH. Mehenni, I. Aleiat, " L'effet de la température et de l'épaisseur sur les propriétés des couches de TiO₂ déposées par Sol-Gel (Dip-Coating) ", Mémoire de master, Université Mohamed Khider-Biskra, (2020).
- [24] F. Hanini, " Etude des propriétés physiques de couches minces TiO₂ élaborées par différentes techniques ", Thèse de Doctorat, Université Constantine1, (2014).
- [25] H. Dehdouh, " Propriétés physico-chimiques des couches minces de l'oxyde de titane. Effet de la concentration ", Mémoire de Magister, Université Mentouri-Constantine, (Algérie), (2009).
- [26] M. C. Benachour, " Elaboration et caractérisation des couches minces de TiO₂ dopées à l'erbium, à différentes températures et épaisseurs", Mémoire de Magister, Université Mentouri- Constantine, (2011).
- [27] R. Azouani, " Élaboration de nouveaux nanomatériaux photo catalytiques actifs sous rayonnement visible ", Thèse de doctorat, Université Paris-Nord-Paris XIII, (2009).
- [28] S. Bouhadoun, " Synthèse de nanoparticules de dioxyde de titane par pyrolyse laser et leur application en photocatalyse ", Thèse de Doctorat, Université Paris Saclay (COM UE), (2015).
- [29] Z. Daas, " Contribution à l'étude des Propriétés de films TiO₂", Mémoire de Magister, Université Mentouri- Constantine, (2010) .
- [30] H. Fakhouri, "Thin film deposition of pure and doped TiO₂ by RF magnetron sputtering for visible light photocatalytic and optoelectronic applications." Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, (2012).
- [31] P. 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).

- [32] H. Siddiqui, "Modification of Physical and Chemical Properties of Titanium Dioxide (TiO₂) by Ion Implantation for Dye Sensitized Solar Cells." In *Ion Beam Techniques and Applications*, Ishaq Ahmad et Tingkai Zhao. IntechOpen, (2019).
- [33] T. Potlog, M. Dobromir, D. Luca, P. Onufrijevs, A. Medvids, et A. Shamardin. "Rutile to anatase phase transition in TiO₂:Nb thin films by annealing in H₂ atmosphere", *Current Applied Physics* 16, no. 8 (2016), 826-829.
- [34] M. Nuño, Richard J. Ball, et Chris R. Bowen. "Photocatalytic Properties of Commercially Available TiO₂ Powders for Pollution Control", Wenbin Cao. IntechOpen, (2016).
- [35] N. Muti Mohammed, B. Robabeh , S. Suriati , Chong Fai Kait, S Majidai. "One-Dimensional Titanium Dioxide and Its Application for Photovoltaic Devices." In *Titanium Dioxide - Material for a Sustainable Environment*, Dongfang Yang. IntechOpen, (2018).
- [36] Savio J. A. Moniz, Stephen A. Shevlin, Xiaoqiang An, Zheng-Xiao Guo, Junwang Tang, Fe₂O₃-TiO₂ Nanocomposites for Enhanced Charge Separation and Photocatalytic Activity, *Chemistry A European journal* 20 (2014) 15571-15579.
- [37] M. Berrahal, "Élaboration et caractérisation d'un composite oxyde de fer/pyrochlore de formule Fe₂O₃-Bi_{1.5}Sb_{1.5}CuO₇ : Application catalytique ", Mémoire de Magister, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf, (2017).
- [38] X. H. Wang, J. G. Li, H. Kamiyama, T. Ishigaki, "Fe-doped TiO₂ nanopowders by oxidative pyrolysis of organometallic precursors in induction thermal plasma: synthesis and structural characterization" , Hosei University, Japan, *Thin Solid Films* 506-507 (2006) 278 – 282.
- [39] A. Bazine, " élaboration par sol-gel et caractérisation d'oxyde métallique (type : α-fe₂o₃) aux propres photocatalytiques ", Mémoire de Magister, Université des Frères Mentouri-Constantine 1, (Algérie), (2017).
- [40] R. Lakhal, " Nouveau procédé d'élaboration de micro et nanoparticules d'oxyde de fer en voie sèche: caractérisation, étude du procédé et proposition d'un mécanisme réactionnel ", Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse), (2016).

- [41] B. Maunit, "Etude de l'ablation-ionisation résonante des oxydes de fer : spéciation et analyse in situ : application à l'étude des interactions biologiques en présence ou non d'hydrocarbures aromatiques polycycliques ", Thèse de Doctorat, Université Paul Verlaine-Metz, (1996). Français.
- [42] M. L. Larsen, A. S. Clark, "On the link between particle size and deviations from the Beer–Lambert–Bouguer law for direct transmission ", *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer* 133 (2014) 646–651 .
- [43] Qiufeng Mei, Feiyan Zhang, Ning Wang, Yun Yang, Ronglan Wu and Wei Wang, "TiO₂/Fe₂O₃ heterostructures with enhanced photocatalytic reduction of Cr(VI) under visible light irradiation ", *This journal is The Royal Society of Chemistry, RSC Advances*, 9(2019) 22764–22771 .
- [44] Trinh Thi Loan, Vu Hoang Huong, Vu Thi Tham and Nguyen Ngoc Long, " Effect of zinc doping on the bandgap and photoluminescence of Zn²⁺-doped TiO₂ nanowires" , *Physica B: Physics of Condensed Matter*, S0921-4526 (2017) 30252-1 .
- [45] H. Slimi, "Élaboration et caractérisation de couches minces co-dopées In, Co, préparées par la pulvérisation cathodique, applications aux cellules photovoltaïques ", Thèse de Doctorat, Université du Littoral Côte d'Opale, (2019).
- [46] Said-Bacar. Zabardjade, "Elaboration et caractérisation du Silicium poly cristallin par cristallisation en phase liquide du Silicium amorphe ", Thèse de doctorat, Université paris –Sud, (2012).
- [47] R. Renugadevi, T. Venkatachalam, R. Narayanasamy, Dr. S. Dinesh Kirupha, "Preparation of Co doped TiO₂ nano thin films by Sol Gel technique and photocatalytic studies of prepared films in tannery effluent " , *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*, 127 (2016) 10127-10134.
- [48] T. Venkatachalam, K. Sakthivel, R. Renugadevi, R. Narayanasamy, P. Rupa, Structural and Optical Properties of TiO₂ Thin Films, *AIP Conference Proceedings*, Vol 1391, (2011) 764 .
- [49] R. Renugadevi, T. Venkatachalam1 , R. Narayanasamy , S.Prabahar, P.Krishnamurthi, Structural,optical and photocatalytic activity studies of cobalt doped tio2 nano thin films, Department of Physics, Coimbatore Institute of Technology, Coimbatore, (Tamilnadu), India, *Rasayan .J.Chem*, Vol 9 (2016) 125 - 132 .

- [50] L. Ellselami, F. Dappozze, A. Houas, C. Guillard, "Effect of Ag⁺ reduction on the photocatalytic activity of Ag-doped TiO₂, Superlattices and microstructures" , 109 (2017) 511-518.
- [51] F. Boulkadra, "Synthèse et caractérisation des nano-poudres de dioxyde de titane TiO₂ Etude de l'effet de dopage ", Mémoire de magister, Université de jijel, (2012).
- [52] S. Hamoda, "Elaboration et caractérisation des couches minces de α -Fe₂O₃ pur et dope Al, Mémoire de master, Université de jijel, (2019).
- [53] P. Hervé, L. K. J. Vandamme, " General relation between refractive index and energy gap in semiconductors", Eindhoven University of Technology The Netherlands, Infrared Phys. Technol. 35 (1994) 609-615.
- [54] P. J. L. Hervé , L. K. J. Vandamme, "Empirical temperature dependence of the refractive index of semiconductors" , Journal of Applied Physics 77 (1995) 5476 .
- [55] P.J.L. Herve, L.K.J. Vandamme, " A relation between refractive index and energy bandgap applied to Ga(x)In(1-x)As(y)P(1-y)", Proc. Opto 94, (1994) 371-374 ,Paris France.
- [56] H. Belkhalifa, R.Tala-Ighil, S.Sali, S.Kermadi, S.Sili, M.Boumaour, F.Tayour, F.Ait amar , Y.Si Ahmed, " Effet durecuit de la métallisation par sérigraphie sur les propriétés optiques des couches minces de ZnO déposées par spray" , Université Mohammed bougara,boumerdes, 12 (2009) 347-354.
- [57] A. Hamel, F. Klaa, "Synthèse et caractérisation des films minces de TiO₂/Fe₂O₃ obtenus par vois Solgel", Mémoire de master, Université larbi Tebessi-Tébessa, (2019).
- [58] K. Bedoud, R. Graine, H. Merabet, " Propriétés Optique de TiO₂ et Application de la Méthode de Swanepoel pour la Détermination de l'Épaisseur Optique et de l'Indice de Réfraction ", International Journal of Scientific Research & Engineering Technology (IJSET),Vol 7 (2019) PP 20-23 .
- [59] B. Yous, J. M Berger, J. P Ferraton, A Donnadiou, " Gap optique et indice de réfraction du silicium amorphe préparé par "chemical vapour deposition" entre 95 K et 673 K", Thin Solid Films, Vol 82 (1981) P 279-285 .