



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Larbi Tébessi –Tébessa



كلية العلوم الدقيقة وعلوم الطبيعة والحياة
FACULTÉ DES SCIENCES EXACTES
ET DES SCIENCES DE LA NATURE ET DE LA VIE

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

Département des 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 dopé Ag obtenues par voie SOL-GEL*

Présenté par:

Zina SAHRAOUI

Assia DAOUADI

Devant le jury :

Président:	BOUMALI Abdelmalek	Prof. Université Larbi Tébessi- Tébessa
Encadreur:	HANINI Faouzi	M.C.B. Université Larbi Tébessi- Tébessa
Examineur:	LABIDI Herissi	M.C.B. Université Larbi Tébessi- Tébessa

Date de soutenance : 27/05/2018

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

﴿ شَهِدَ اللَّهُ أَنَّهُ لَا إِلَهَ إِلَّا

هُوَ وَالْمَلَائِكَةُ وَأُولُو الْعِلْمِ

قَائِمًا بِالْقِسْطِ لَا إِلَهَ إِلَّا هُوَ

الْعَزِيزُ الْحَكِيمُ ﴿

الآية 18 - آل عمران

دراسة وتديد خصائص الأغشية الرقيقة TiO_2

المطعمة بالفضة والمحضرة بطريقة سائل-هلام

ملخص

تم تحضير شرائح رقيقة من $Ag:TiO_2$ على مساند من الزجاج باستعمال طريقة سائل-هلام. الخصائص البنيوية والضوئية درست باستعمال : مطياف رامان ومطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية. الشرائح المحصل عليها متبلورة في الطور أناطاس.

النفاذية من 60 % إلى 85 % في المجال المرئي وتتراوح قيم النطاق الممنوع من (3,28 إلى 3,58) eV.

تزداد قيم قرينة الانكسار و العشوائية مع الزيادة في نسبة التطعيم بالفضة من 0 إلى 7 % وزني ، وفي نفس الوقت المسامية تنقص.

الكلمات المفتاحية :

الشرائح الرقيقة TiO_2 ، سائل - هلام ، رامان ، المطعم بالفضة ، الأشعة فوق البنفسجية والمرئية ، أناطاس ، النطاق الممنوع.

Synthesis and characterization of Ag-doped TiO₂ thin films obtained by Sol-gel

Abstract

Ag-doped TiO₂ (Ag:TiO₂) thin films were deposited by sol-gel method on glass substrates. Structural and optical properties of undoped and silver doped TiO₂ films were studied by mean of Raman spectroscopy and UV-Visible spectroscopy.

The structure of the films is that of anatase phase. The optical transmittance of samples is the range of 60% to 85% in the visible region.

The optical band gap undergoes a blue shift from (3.58 to 3.23) eV for undoped and 7wt. % Ag doped TiO₂ respectively. The values of refractive index and disorder increases with increasing silver doping which is in the range 0 to 7% wt, in parallel the porosity decrease.

Keywords:

TiO₂ thin films, Sol-Gel , Raman , silver doping , UV-vis , Anatase , band gap.

Résumé

Des couches minces de TiO₂ dopé au cobalt ont été préparées par la méthode Sol-Gel et déposées selon le procédé dip-coating sur des substrats en verre. Les propriétés structurales et optiques des échantillons monocouches dopés 0, 3, 5 et 7 % mass.Ag . Cobalt ont été analysées par spectroscopie Raman et spectroscopie UV-Visible. La structure des films est celle d'une phase anatase.

La transmittance est de l'ordre de 60 à 85 % dans le visible et l'énergie de la bande optique interdite varie de 3,58 à 3,23 eV.

Les valeurs de l'indice de réfraction augmentent avec le dopage en argent qui se situe dans l'intervalle 0 à 7 % mass, et en même temps la porosité et le désordre volumique diminue.

Mots clés :

Couches minces TiO₂, Sol-Gel, dopage en argent, Raman, Anatase, UV-vis, Gap optique.

Dédicace

*Pour m'avoir donné le courage , la volonté et la patience pour compléter ce travail, et surtout pour ça bienveillance car sans lui je n'aurais rien pu faire et grâce à lui je suis devenue celle que je suis aujourd'hui et j'ai en tous ce que j'ai alors je dois avant tout dire « الحمد لله حمدا كثيرا » , et parce que c'est lui qui nous a dit « وَوَصَّيْنَا الْإِنْسَانَ بِوَالِدَيْهِ حَمَلَتْهُ أُمُّهُ «
« وَهَنًا عَلًى وَهْنٍ وَفَصَالَهُ فِي غَمَمِينَ أَنْ اشْكُرْ لِي وَلِوَالِدَيْكَ إِلَيَّ الْمَصِيرُ*

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

A ma mère, qui a œuvré pour ma réussite, de par son amour, son soutien, tous les sacrifices consentis et ses précieux conseils, pour toute son assistance et sa présence dans ma vie, reçois à travers ce travail aussi modeste soit-il, l'expression de mes sentiments et de mon éternelle gratitude.

A mes très chères sœurs : Touta, marwa et warda et mon seul frère Oussama en souvenir d'une enfance dont nous avons partagé les meilleurs et les plus agréables moments. pour toute la complicité et l'entente qui nous unissent , ce travail est un témoignage de mon attachement et de mon amour.

A ma grande famille « SAHRAOUI » et « BOUALI », mes oncles, mes tantes, ainsi que mes cousins et cousines : Mariam, Hadjer, Aridj , Nada et Khaled . aussi Omar je ne pourrais jamais exprimer le respect que j'ai pour vous. vos encouragements et votre soutien m'ont toujours été d'un grand secours. puisse dieu le tout puissant vous préserver du mal, vous combler de santé, de bonheur et vous procurer une longue vie.

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

A tous mes amies avec lesquels j'ai passé cinq années inoubliables et en particulier : Amira, Zakia , Fatma, Hadia, Nihad, Laila, Mirou, Djamilia, Souad-bgz, Ahlem , koukou, mon cher ami Hicham et sans oublié mes amis du master physique des matériaux : tous les filles aussi Faycel, Dris, Laarbi... merci pour m'avoir toujours supporté, merci pour tout votre amour et votre confiance, pour m'avoir aidé à ranger mon éternel désordre et pour votre énorme support pendant la rédaction de ma mémoire , Merci ☺

☞ Zina SAHRAOUI ☜

Dédicace

Je dédie cette mémoire à :

A ma très chère mère

Affable, honorable, aimable : Tu représentes pour moi le symbole de la bonté par excellence, la source de tendresse et l'exemple du dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager et prier pour moi.

A mon Père Elhadi

Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le respect eu pour vous.

A ma très chère sœur Zieneb

En témoignage de l'attachement, de l'amour et de l'affection que je porte pour vous.

A mes chères amies

*BRAKNI Ahlem ,BOUGHRARA Imen ,HADIDEN Nour el houda
TAHAR Dounia zed .*

A mes chers collègues

A ma binôme Zina SAHRAOUI

Malgré les obstacles qui s'opposent

En dépit des difficultés qui s'interposent les études sont avant tout

Espérant des lendemains épiques un avenir glorieux et magique nous

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

Assia DAOUADI



Remerciements

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

Le présent mémoire a été réalisé au niveau du Laboratoire de Physique Appliquée et Théorique, de l'Université Larbi Tébessi-Tébessa. Nos remerciements et notre profonds gratitudes s'adressent à:

*Monsieur **F. HANINI**, Maître de Conférence 'B' au Département des Sciences de la Matière de la Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie de l'Université Larbi Tébessi-Tébessa, pour avoir encadré ce travail, pour son aide, ses conseils et sa patience.*

*Monsieur **A. BOUMALI** Professeur 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 fait l'honneur de présider le jury.*

*Monsieur **L. HERISSI** maître de conférences 'B' au Département des Sciences de la Matière de la Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie de l'Université Larbi Tébessi-Tébessa, d'avoir accepté d'examiner et de juger ce travail.*

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

Enfin, nous remercions toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont contribué au bon déroulement de ce mémoire.



ملخص	I
Abstract	II
Résumé	III
Dédicace	IV
Remerciement	VI
Table des matières	VII
Liste des tableaux	XI
Liste des figures	XII
Liste des symboles	XV
Introduction	1

Chapitre I : synthèse bibliographique

I.1 Généralités sur les nanomatériaux	2
I.1.1. Définition	2
I.1.2. Classement des nanomatériaux	2
I.2 Les couches minces	3
I.2.1. Définition d'une couche mince	3
I.2.2. Mécanismes de croissance des couches minces	4
I.2.2.1. La nucléation	4
I.2.2.1. La croissance	4
I.2.3. Influence des différents modes de croissances	5
I.2.3.1. Croissance d'îlots 3D (Volmer-Weber)	5
I.2.3.2. Croissance couche par couche 2D (Frank-Vander Merwe)	5

	6
I.2.3.3.Croissance mixte (Stranski-Krastanov)	
I.3 Principales caractéristiques du dioxyde de titane	6
I.3.1. Histoire et développement du TiO₂	6
I.3.2. Définition du dioxyde de titane	7
I.3.2.1. Principaux synonymes du TiO ₂	8
I.3.3. Structures et Propriétés du TiO₂	9
I.3.3.1. Structures	9
I.3.3.2. Propriétés générale de TiO ₂	14
I.3.4.Applications du dioxyde de titane	15
I.3.4.1. L'optique	15
I.3.4.2. La photochimie	15
I.4 la photocatalyse	15
I.4.1. Histoire	15
I.4.2. Principe de la photocatalyse	16
I.5 Le dopage du dioxyde de titane	18
I.6 Synthèse du TiO₂ en couche mince	19
I.6.1. Généralité	19
I.6.2.Les méthodes de dépôt par voie physique	20
I.6.2.1.L'évaporation sous vide	20
I.6.2.2.Ablation laser	21
I.6.2.3.La pulvérisation cathodique	22
I.6.3. Les méthodes de dépôt par voie chimique	22

I.6.3.1. Spray pyrolyse	23
I.7 le procédé Sol-Gel	23
I.7.1. Description	23
I.7.2. principes physico-chimiques	25
I.7.3. Terminologie et définitions	25
I.7.3.1. Un sol	25
I.7.3.2. Un gel	25
I.7.4. Réactions chimiques	26
I.7.5. La transition sol-gel	28
I.7.6. Gelification et structures du gel	29
I.7.7. Traitement Thermique	30
I.7.7.1. Séchage des couches minces	30
I.7.7.2. Le recuit des couches minces	31
I.7.8. Le dépôt de couches minces par voie sol-gel	32
I.7.8.1. Le " spin-coating " ou centrifugation	32
I.7.8.2. Le " dip-coating " ou trempé	32
I.7.9. les avantages et les inconvénients du procédé sol-gel	33

Chapitre II : méthode expérimentale

II.1 Elaboration des couches minces par voie Sol-gel	34
II.1.1. Nettoyage des substrats	34
II.1.2. préparation de la solution de dépôt	35
II.1.3. L'élaboration des films minces de TiO₂	37

II.2	Les techniques de caractérisation	38
	II.2.1. Techniques de caractérisation optique	39
	II.2.1.1. La spectroscopie UV-Visible	39
	II.2.1. Techniques de caractérisation structurale	44
	II.2.1.1. La spectroscopie Raman	44
<i>Chapitre III : résultats expérimentaux et discussion</i>		
III.1	Etudes structurales par spectroscopie Raman	47
III. 2	Etudes optiques par Spectroscopie UV-Visible	51
	III. 2.1. Spectroscopie de transmittance UV-Visible	51
	III. 2.1.1. Exploitation des spectres UV-visible	53
	III. 2.1.2. Gap optique et désordre	54
	<i>Conclusion général</i>	60
	<i>Références</i>	61

Liste des Tableaux

<i>Tableau n°</i>	<i>Titre</i>	<i>Pages</i>
<u>Chapitre I</u>		
Tableau I-1	Quelques propriétés du rutile	10
Tableau I-2	Quelques propriétés de la phase d'anatase	12
Tableau I-3	Quelques propriétés de brookite	13
Tableau I-4	Caractéristiques générales d'Ag	18
Tableau I-5	Avantages et inconvénients du procédé sol-gel	33
<u>Chapitre III</u>		
Tableau III-1	Fréquence des bandes Raman de TiO ₂ cristallin	47
Tableau III-2	Position de Modes de vibration Raman de TiO ₂ : Ag	50
Tableau III-3	Valeurs de l'indice de réfraction (n) et la porosité (P) des échantillons TiO ₂ : Ag /verre recuit 4 h à 500°C	54
Tableau III-4	le gap optique (eV) en fonction de dopage en Ag	56



Liste des Figures

<i>Figure N°</i>	<i>Titre</i>	<i>pages</i>
<u>Chapitre I</u>		
Figure I-1	Evolution du nombre de nano-produits répertoriés au niveau mondial	2
Figure I-2	Les différentes formes des nanomatériaux	3
Figure I-3	Couche obtenue par une croissance de type Volmer-Weber	5
Figure I-4	Couche obtenue par une croissance de type Frank - Van der Merwe	6
Figure I-5	Couche obtenue par une croissance de type Stranski – Krastanov	6
Figure I-6	Nombre d'articles de recherche publiés de 1913 à 2013	7
Figure I-7	Poudre du dioxyde de titane	8
Figure I-8	La couleur et la transparence des trois différentes formes cristallographiques	9
Figure I-9	Structure cristalline de rutile	11
Figure I-10	Structure cristalline d'anatase	12
Figure I-11	Structure cristalline de brookite	13
Figure I-12	Pourcentage de réflexion	14
Figure I-13	Principe de la photocatalyse	16
Figure I-14	Spectre de la lumière avec la zone d'action du TiO ₂	17
Figure I-15	Le procédé du dépôt des couches minces	19
Figure I-16	Les méthodes de dépôt des couches minces	20
Figure I-17	Schéma conventionnel d'une évaporation thermique	21
Figure I-18	Schéma conventionnel d'un système d'ablation laser	21

Figure I-19	Schéma de la technique de pulvérisation cathodique	22
Figure I-20	Dépôt par spray-pyrolyse avec atomiseur ultrasonique	23
Figure I-21	Procédé sol-gel	24
Figure I-22	Processus d'hydrolyse	27
Figure I-23	processus de condensation	28
Figure I-24	Evolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel	29
Figure I-25	Développement de matériau de propriétés distinctes par différentes méthodes de séchage	31
Figure I-26	Influence du séchage et traitement thermique sur la porosité des couches minces	31
Figure I-27	Dépôt de couches minces par Spin-Coating	32
Figure I-28	Dépôt de couches minces par dip-coating	33

Chapitre II

Figure II-1	Les étapes de nettoyage de substrat	34
Figure II-2	Solutions préparées par la voie sol-gel pour obtenir des couches minces de TiO ₂ dopé 0%, 3%, 5% et 7 % mass Ag	35
Figure II-3	Diagramme d'élaboration des couches minces de TiO ₂ dopé et non dopé	36
Figure II-4	Dispositif expérimental de tirage (sol-gel) des couches fabriquées	37
Figure II-5	Le four utilisé pour le recuit	38
Figure II-6	Une couche mince de TiO ₂	38
Figure II-7	Représentation schématique du spectrophotomètre à double faisceau	39
Figure II-8	Spectre typique de transmittance d'une couche mince de TiO ₂ non dopé	40
Figure II-9	Système d'une couche mince absorbante sur le substrat transparent épais	41

Figure II-10	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 non dopé	43
Figure II-11	Détermination du désordre par extrapolation à partir de la variation de $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$. pour une couche mince de TiO_2 non dopé	44
Figure II-12	Représentation schématique de différents phénomènes produits dans l'interaction d'un faisceau lumineux avec un milieu dense.	45
Figure II-13	Diagramme des niveaux d'énergie pour différentes transitions en spectroscopie vibrationnelle	46

Chapitre III

Figure III-1	Le spectre Raman des couches minces de TiO_2 non dopé	48
Figure III-2	Le spectre Raman des couches minces de TiO_2 dopé 3% Mass. Ag	49
Figure III-3	Le spectre Raman des couches minces de TiO_2 dopé 5% Mass. Ag	49
Figure III-4	Le spectre Raman des couches minces de TiO_2 dopé 7% Mass. Ag	50
Figure III-5	Spectres de transmissions des couches minces TiO_2 pour des concentrations de 0, 3, 5 et 7% Mass. Ag	52
Figure III-6	L'indice de réfraction et la porosité en fonction de pourcentage du dopage	53
Figure III-7	Détermination du gap optique par extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de $h\nu$, dans les couches minces de TiO_2 dopé Ag	55
Figure III-8	L'effet du dopage sur E_g	57
Figure III-9	Détermination de désordre par extrapolation à partir de la variation de $\ln(\alpha)$ en fonction de $h\nu$, dans les couches minces de TiO_2 dopé Ag	58
Figure III-10	Variation de désordre et le gap optique en fonction du pourcentage de dopage, dans les couches minces TiO_2 dopé (0, 3, 5, 7% Mass. Ag).	59

Liste des Symboles

CM	Couche mince
BV	Bande de valence
BC	Bande de conduction
PVD	Physical Vapor Deposition
CVD	Chemical Vapor Deposition
ALE	Atomic Layer Epitaxy
n_s	Indice de réfraction de substrat
n	Indice de réfraction du film
λ	Longueur d'onde
T_g	Température de transition vitreuse
UV	Ultra-violet
d	L'épaisseur de couche
E_g	Gap optique
α	Le coefficient d'absorption du film
E_u, E_{00}	L'énergie d'Urbach
T	La transmittance
$h\nu$	L'énergie d'un photon
ν_{diff}	Fréquence de diffusion

Introduction générale

Les applications des nanomatériaux ont connu un développement accéléré ces dernières décennies et occupent une place de plus en plus importante dans notre vie. Ils sont la base d'une nouvelle révolution scientifique et technologique.

Le dioxyde de titane TiO_2 présente un ensemble de très bonnes propriétés semi-conductrices, qui compte de nombreuses utilisations surtout la photocatalyse.

Les couches minces de dioxyde de titane peuvent être réalisées par différentes techniques (Spray pyrolyse ultrasonique, ablation laser, pulvérisation cathodique, *Sol-Gel*...). Parmi ces techniques de dépôt, le procédé *Sol-Gel* 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.

Ce travail a pour objet d'élaborer et caractériser les couches minces de TiO_2 dopé Ag ($\text{TiO}_2:\text{Ag}$) obtenues par voie sol-gel. Il permet aussi d'analyser les propriétés structurales et optiques de ces couches minces de $\text{TiO}_2:\text{Ag}$. Les techniques expérimentales d'analyses mises utilisées sont la spectroscopie *Raman* pour les caractérisations structurales, et spectroscopie *UV-Visible* pour l'étude des propriétés optiques.

En plus d'une introduction générale, ce mémoire de master se structure en trois chapitres et une conclusion.

1. Dans *le premier chapitre*, nous commençons par une synthèse bibliographique, nous aborderons d'abord les notions nécessaires sur les nanomatériaux et une étude détaillée sur le dioxyde de titane, ses caractéristiques et ses applications dans l'industrie. Et d'autre part nous présentons une analyse détaillée de la méthode sol-gel ainsi que les étapes de formation de la couche mince de dioxyde de titane.
2. *Le deuxième chapitre* portera sur l'étude expérimentale et les différentes étapes suivies pour préparer les échantillons TiO_2 et les principaux dispositifs mis en œuvre pour déterminer les caractéristiques structurales et optiques des couches minces obtenues.
3. Dans *le troisième et le dernier chapitre*, nous présentons les résultats d'analyse des propriétés structurales et optiques des échantillons élaborés.

∞ Introduction générale ∞



Chapitre I

Synthèse bibliographique



" Dans la vie rien n'est à craindre tout est à comprendre "

∞ Mari curie ∞

I.1. Généralités sur les nanomatériaux

I. 1.1. Définition

Depuis les années 1980, de nombreux travaux ont montré que les matériaux nanostructures présentent des caractéristiques physico-chimiques distinctes de leurs homologues microstructure [1].

La première définition que l'on a donnée aux nano-objets concernait exclusivement leur taille. Le terme « nano » fait référence à l'échelle du nanomètre (10^{-9} m). Réduire les dimensions d'un objet jusqu'à l'échelle nanométrique (il est alors appelé nano-objet) peut permettre l'apparition de propriétés nouvelles [2].

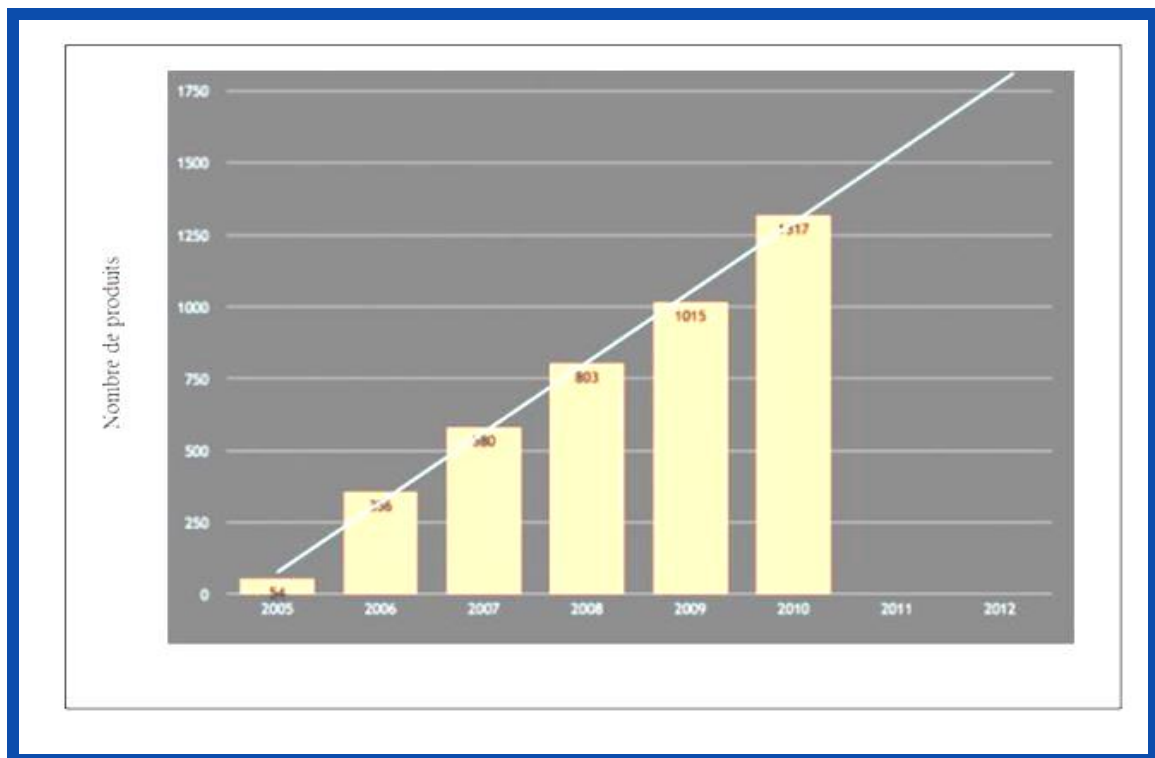


Figure I.1 : Evolution du nombre de nano-produits répertoriés au niveau mondial [3].

I.1.2. Classement des nanomatériaux

Les nanomatériaux peuvent être classés en quatre famille (**Figure I.2**) selon leurs formes d'utilisation [4]:

- ❖ Nanomatériaux de dimension 0 (0D) : matériaux sous forme dispersée, aléatoire ou organisée, comme dans les cristaux colloïdaux pour l'optique ou les fluides magnétiques,
- ❖ Nanomatériaux de dimension 1 (1D): matériaux sous forme de nanofils ou de nanotubes,

- ❖ Nanomatériaux de dimension 2 (2D) : matériaux sous forme de couche mince, comme dans les dépôts d'agrégats ou de revêtements épais obtenus par projection plasma ou voie électrochimique,
- ❖ Nanomatériaux de dimension 3 (3D): matériaux comportant des nanocristallines.

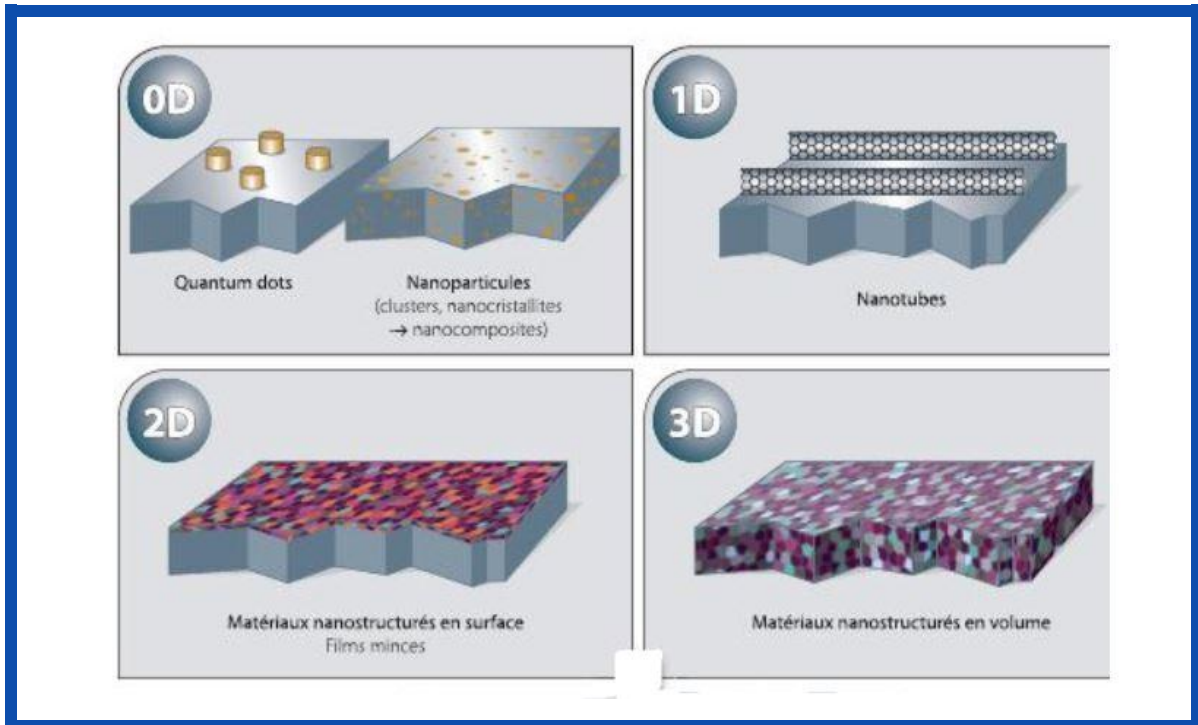


Figure I.2 : les différentes formes des nanomatériaux [5].

I.2. Les couches minces

I.2.1. Définition d'une couche mince

La notion 'couche mince' est portée à tous matériaux dont l'une de ces dimensions, en général l'épaisseur (quelque μm), est très petite devant les deux autres dimensions. Cette faible distance entre les deux surfaces limites du matériau entraîne un changement des propriétés physique selon cette dimension.

Dans les dernières décennies les applications et la technologie des couches minces connaissent un développement très important. Ce remarquable intérêt des couches minces est dû à la particularité des propriétés physicochimiques acquise par le matériau selon cette direction. C'est pourquoi les couches minces jouent un rôle de plus en plus important en nanotechnologie. Elles représentent un enjeu économique et cela est dû au fait de la relative simplicité des techniques de leur mise en œuvre, donc du faible coût de leur élaboration.

Plusieurs matériaux ont été utilisés pour déposer des couches minces de différentes épaisseur allant de μ jusqu'à nm tel que les éléments de transition et ces carbures et nitrures, les oxydes, les alliages métalliques, les composés intermétallique et les composés organiques [6].

I.2.2. Mécanismes de croissance des couches minces

Indépendamment de la technique et les conditions de dépôt, la formation d'une couche mince, sur la surface du substrat, s'effectue en deux phases : phase de nucléation (germination) poursuivie d'une phase de croissance [7].

I.2.2.1.La nucléation

La nucléation consiste la formation des germes (ou nucléis), particules solides élémentaires, à partir du monomère dissous. Cette étape constitue le changement de phase entre espèces dissoutes et phase solide [5].

- a) **nucléation homogène** : Lorsque les germes se forment spontanément dans la solution,
- b) **nucléation hétérogène** : Quant au contraire ils se forment au contact d'impuretés présentes dans la solution, ou des parois du réacteur. Les germes doivent atteindre une certaine taille critique pour qu'ils puissent donner lieu à une croissance.

I.2.2.2.La croissance

Lorsque les germes ont atteint leur taille critique la phase croissance peut avoir lieu. Celle-ci peut procéder soit par addition successive d'entités dissoutes, les articles formées sont alors appelées particules primaires, soit par agrégation des particules primaires pour donner des particules secondaires.

Le taux de croissance peut être limité par la diffusion du soluté à la surface du cristal ou par l'intégration des particules dans le réseau cristallin. Ainsi, les dépendances en taille du taux de croissance peuvent résulter des différences dans les transferts de masse solution particule en fonction de la taille des particules [5].

I.2.3. Influence des différents modes de croissances

Il existe trois modes de croissance de couche à partir de la phase vapeur et qui sont liés au plus ou moins bon mouillage de l'adsorbat (les atomes) sur le substrat (solide).

I.2.3.1. Croissance d'îlots 3D (Volmer-Weber)

Pendant la croissance tridimensionnelle (**Figure I.3**), de petits germes sont formés à la surface du substrat. Ceux-ci croissent pour former des îlots qui coalescent ensuite pour donner une couche mince continue [8].

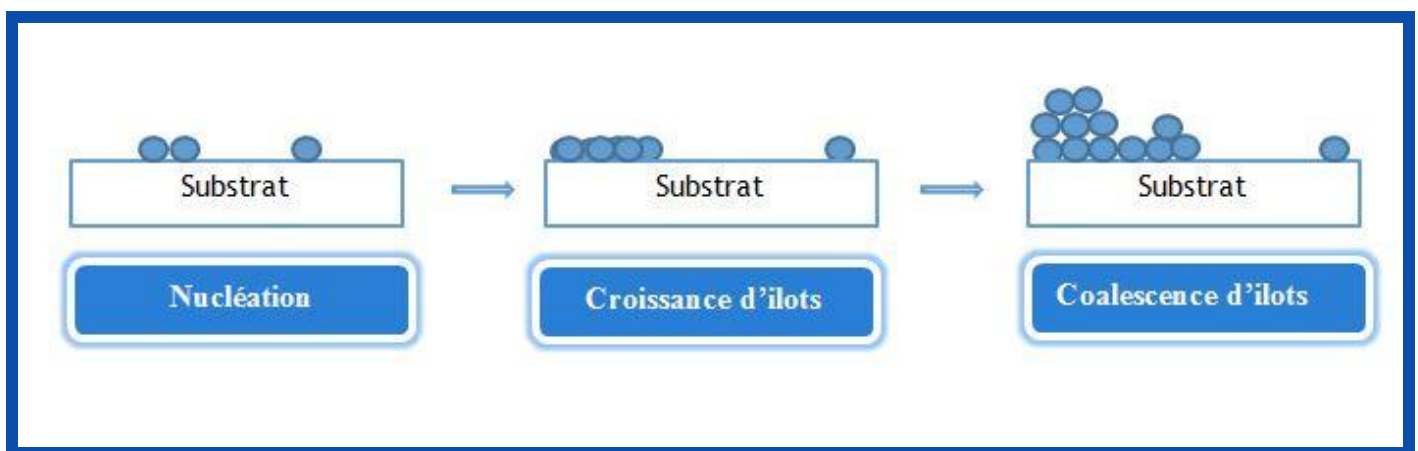


Figure I.3 : Couche obtenue par une croissance de type Volmer-Weber.

Cette situation est favorisée lorsque l'énergie d'interaction solide-vapeur est très inférieure à la valeur des autres énergies d'interactions (solide-liquide et liquide-vapeur) [8].

I.2.3.2. Croissance couche par couche 2D (Frank-Van der Merwe)

La croissance bidimensionnelle (2D) couche par couche (**Figure I.4**), est favorisée lorsque l'énergie d'interaction entre les atomes déposés est moindre ou égale à celle entre la couche mince et le substrat. Les premiers atomes qui arrivent sur la surface du substrat se condensent et forment une monocouche recouvrant toute la surface : on a alors une croissance bidimensionnelle de grains formant une couche, puis une croissance couche par couche. Ce mode de croissance correspond à un mouillage parfait couche par couche [8].

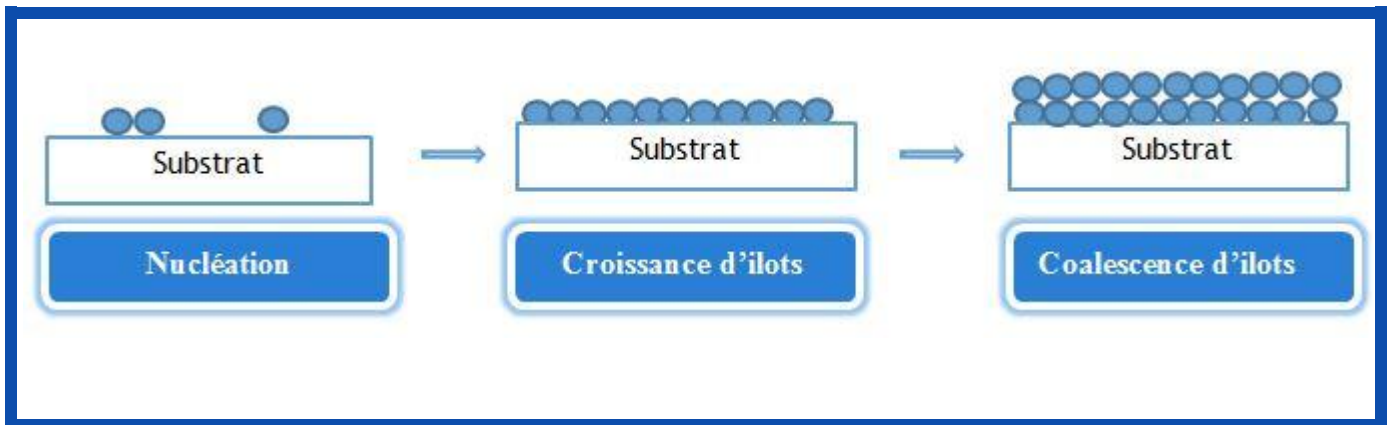


Figure I.4 : Couche obtenue par une croissance de type Frank - Van der Merwe.

I.2.3.3. Croissance mixte (Stranski-Krastanov)

C'est une combinaison des deux modes précédents. Après un début de croissance bidimensionnelle (**Figure I.5**), on observe un changement de mode de croissance lorsque la formation d'îlots devient énergétiquement favorable. L'énergie d'interaction atome-substrat diminue progressivement à mesure que le film croît, la croissance tend donc à devenir tridimensionnelle, avec la formation d'îlots [8].

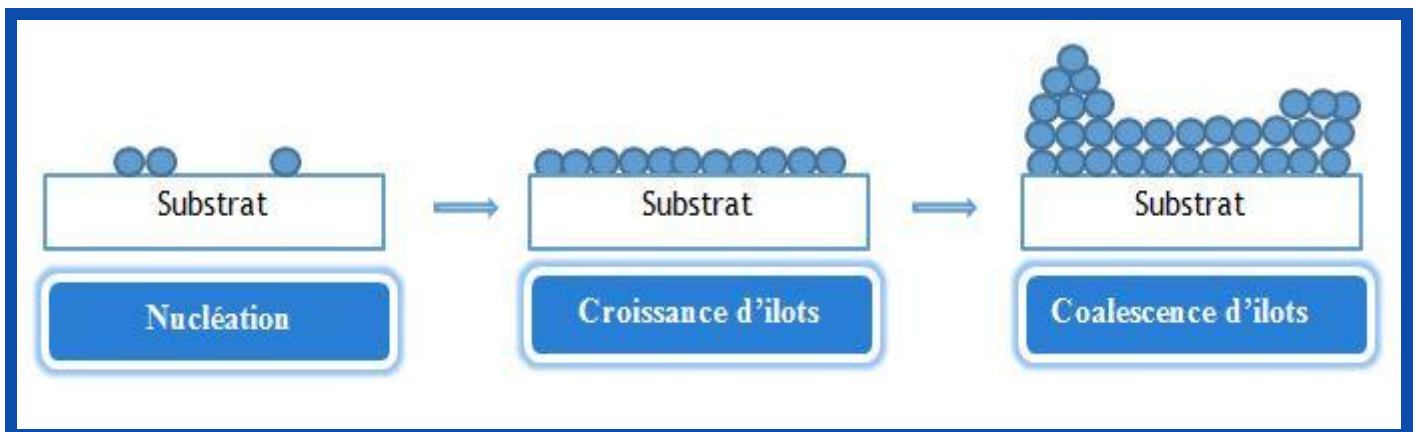


Figure I.5 : Couche obtenue par une croissance de type Stranski – Krastanov.

I.3. Principales caractéristiques du dioxyde de titane

I.3.1 Histoire et développement du TiO_2

De nos jours, le dioxyde de titane est le semi-conducteur le plus utilisé dans de nombreux secteurs de l'industrie tels que l'automobile, l'alimentaire, la cosmétique...etc. Découvert en 1791 par **W. Gregor**, cet élément est présent comme composant de l'ilménite de formule

FeTiO₃. En 1910, *M.A. Hunter* met au point une méthode de production du TiO₂ pure mais c'est seulement en 1921 qu'a eu lieu sa première commercialisation en tant que pigment blanc dans les peintures [9].

En 1929, la notion de photoactivité liée au TiO₂ est observée dans la décoloration des bâtiments contenant ce pigment blanc après une longue exposition au soleil, ce n'est qu'en 1938 qu'un rapport fiable portant sur la décoloration des polluants a été publié. Le terme « photocatalyseur » a été utilisé qu'en 1956 par *Mashio et al.* Au sujet de l'oxydation de solvants organiques (alcool) sous irradiation UV. Les auteurs ont observé l'autooxydation de ces derniers et la formation de H₂O₂. En 1972, la photolyse de l'eau, c'est-à-dire sa décomposition en oxygène et hydrogène sous irradiation UV a marqué l'avancée des recherches fondamentales sur le TiO₂ [9].

Le numéro de publication augmente exponentiellement avec les années de publication (**Figure I.6**), plus de 10.000 articles ont été publiés chaque année sur TiO₂ depuis 2000 [10].

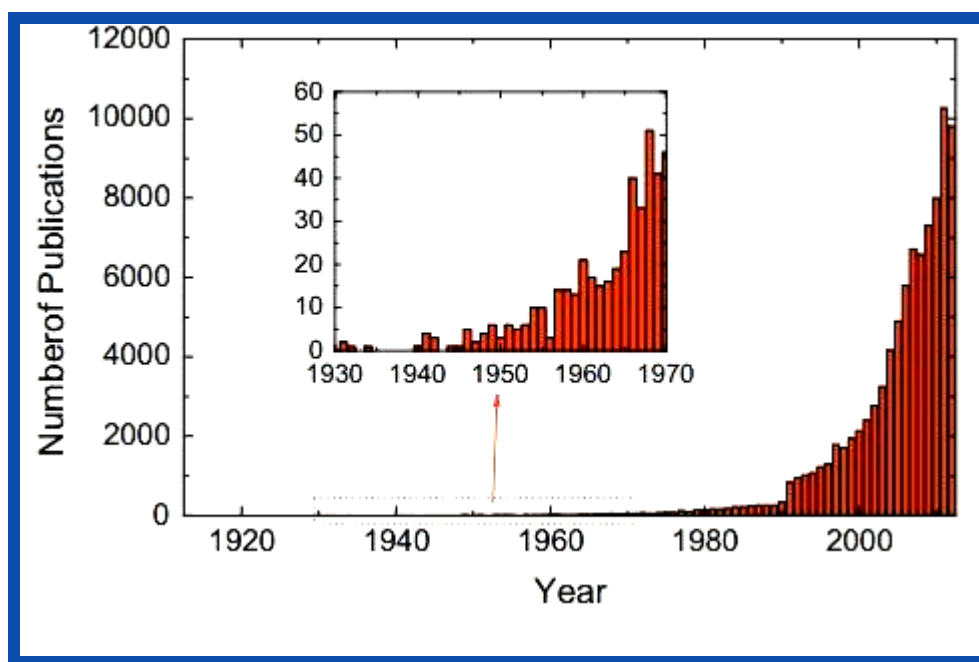


Figure I.6: nombre d'articles de recherche publiés de 1913 à 2013. Les données sur résultat de recherche du "web of knowledge " utilisant un mot clé TiO₂.

I.3.2. Définition du dioxyde de titane

Le titane est le neuvième élément le plus abondant dans l'écorce terrestre. La teneur moyenne est d'environ 0.63%. L'essentiel de la production minière (environ 94%) de titane

sert à la fabrication du dioxyde de titane. La capacité de production mondiale était d'environ 7 200 000 tonnes/an en 2012, parmi lesquelles environ 0.7% concernait le TiO_2 sous forme nanostructure (Figure I.7) [11].

En particulier, le TiO_2 est considéré comme un excellent hôte pour les applications d'émission de lumière dans le visible et l'infrarouge. Il montre une largeur de bande optique large ($\sim 3,2$ eV), large plage de transparence et grand indice de réfraction ($\sim 2,5-3,0$). En outre, l'énergie relativement faible des phonons du TiO_2 ($< 700\text{cm}^{-1}$) [12].

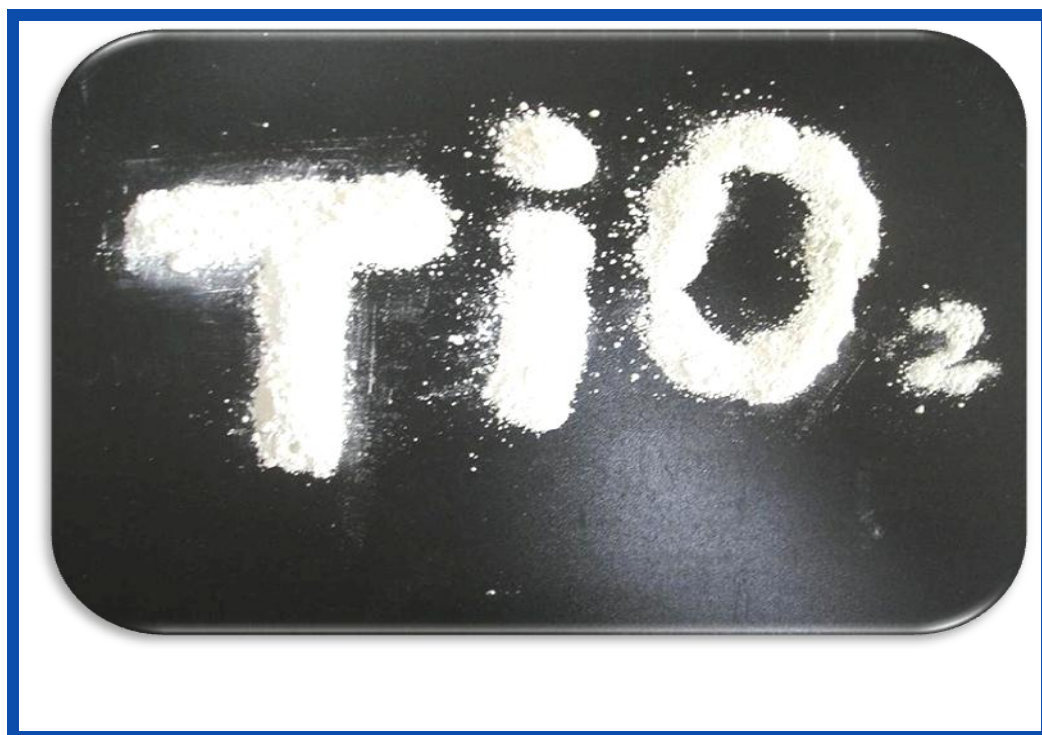


Figure I.7: Poudre du dioxyde de titane [13].

I.3.2.1. Principaux synonymes du TiO_2 [14]

a) Noms français:

- ❖ Dioxyde de titane
- ❖ Bioxyde de titane
- ❖ Bioxyde de titane rutile

b) Noms anglais

- ❖ Titanium dioxide
- ❖ Titania dioxide

I.3.3. Structures et Propriétés du TiO_2

I.3.3.1. Structures

Le dioxyde de Titane TiO_2 se trouve dans la nature sous trois différentes formes cristallographiques (**Figure I.8**) qui sont, dans l'ordre d'abondance, le rutile, l'anatase et la brookite [15]. Les trois phases cristallines sont toutes constituées d'octaèdres d'oxygène autour d'atome de titane soit une maille de formule TiO_6 mais avec une organisation différente d'une phase à l'autre [16].



Figure I.8: La couleur et la transparence des trois différentes formes cristallographiques [17,18].

Nous présentons ci-après les structures cristallographiques les plus connues du dioxyde de titane :

a) Structure Rutile

Le rutile est la forme la plus stable du dioxyde de titane, il est produit à haute température [17]. La structure TiO_2 rutile, dont la maille élémentaire est quadratique (Figure I.9), se décrit comme un empilement hexagonal compact d'atomes d'oxygène dont un site octaédrique sur deux est occupé par un ion Ti^{4+} [19]. Lorsqu'il est stœchiométrique, le TiO_2 rutile est isolant avec une bande interdite d'environ 3.02 eV [20].

Phase rutile est caractérisée par l'emplacement de chaque atome de titane au centre d'un octaèdre légèrement distordu d'atomes d'oxygène avec quatre liaisons équatoriales Ti-O courtes (1.945 Å) et deux liaisons apicales longues (1.979 Å) [21]. Le (tableau I.1) résume les caractéristiques de rutile:

Tableau I.1: Quelques propriétés du rutile [22].

Paramètres de maille (Å)	a = b = 4.587 c = 2.954
Densité (g.cm^{-3})	4,20 à 5,60
Dureté (échelle de Mohs)	6,0 à 6,5
Coordinance : Z	2
Capacité calorifique C_p (J/Kg. K)	18225
Masse moléculaire	79,9
Conductivité thermique (W/mK)	2.5 à 5.0
Température de fusion (°C)	1830 à 1850
Indice de réfraction	2,61-2,89

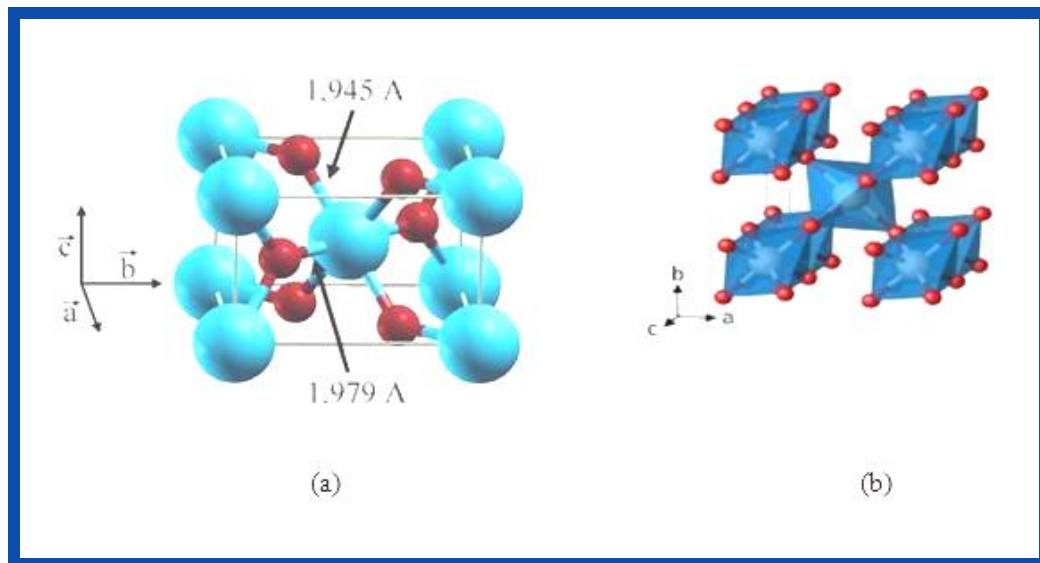


Figure I.9 : Structure cristalline de rutile : (a) maille élémentaire (Ti : bleu, O : rouge) et (b) enchaînement des octaèdres [23,24].

b) Structure anatase

La structure de la phase anatase est plus complexe que celle de la phase rutile. L'anatase est un isolant avec une bande interdite d'environ 3,23 eV [20].

L'anatase est une structure tétraédrique allongée avec des octaèdres d'oxygène irrégulier, mais les distances moyennes Ti-O (1,917 Å) sont sensiblement égales aux autres côtés et à celles du rutile. Cette structure est formée à des températures plus basses que celles de la formation du rutile et celles du brookite [25]. Le (tableau I.2) résume les caractéristiques de anatase.

Les octaèdres TiO₆ sont reliés entre eux par des arêtes pour former une chaîne selon l'axe a , en zigzag selon l'axe c . L'association des chaînes par mise en commun de sommets (selon l'axe b) constitue des blocs (Figure I.10) [26].

En fait, cette phase a été peu étudiée, bien qu'elle intéresse de plus les chercheurs et ce surtout pour ces utilisations en photocatalyse ainsi que dans la technologie des cellules solaires.

Récemment, des monocristaux d'anatase ont été synthétisés, et leur étude a montrée des propriétés électroniques complètement différentes de celles du rutile. Ces observations sont en accord avec l'étude des propriétés électroniques et optiques des films minces d'anatase [27].

Tableau I.2: Quelques propriétés de la phase d'anatase [22].

Paramètres de maille (Å)	a = b = 3,782 c = 9,502
Densité (g.cm ⁻³)	3,82 à 3,97
Dureté (échelle de Mohs)	5,5 à 6,0
Coordinance : Z	4
Masse moléculaire	79,9
La liaison Ti-O (en Å)	1,933 à 1,978
Indice de réfraction	2,48-2,56

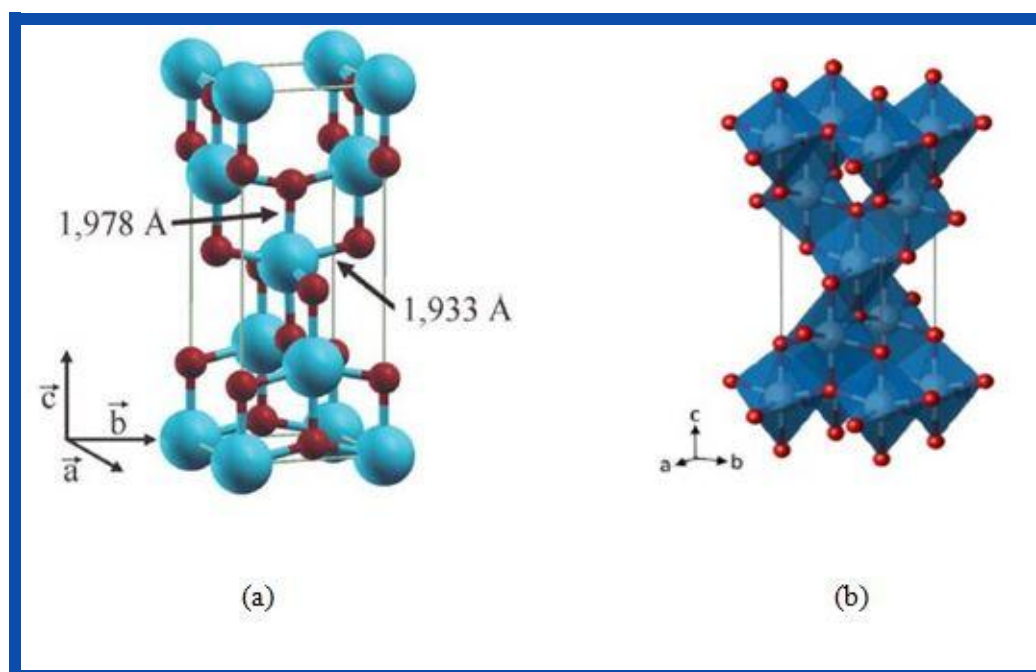


Figure I.10 : Structure cristalline d'anatase : (a) maille élémentaire (Ti : bleu, O : rouge) et (b) enchaînement des octaèdres [23,24].

c) Structure brookite

La brookite est orthorhombique avec une structure plus complexe, bien que les distances Ti-O soient similaires à celles des autres structures (**Figure I.11**). Elle se forme à des températures plus basses que celles du rutile. A températures élevées, environ 800°C, la brookite se transforme en rutile. La brookite partage presque les mêmes propriétés que le rutile: la couleur, la dureté et la densité. Cette phase a été peu étudiée. De plus, à l'heure actuelle cette phase présente peu d'intérêt aux yeux de la communauté scientifique [28]. Le (**tableau I.3**) résume les caractéristiques de cette phase.

Tableau I.3: Quelques propriétés de brookite [22].

Paramètres de maille (Å)	a = 5,4558 ; b = 9,1819 c = 5,1429
Densité (g.cm ⁻³)	4,17
Dureté (échelle de Mohs)	5,5 à 6,0
Coordinance : Z	8
La liaison Ti-O (en Å)	1,9
Masse moléculaire	79,9
Température de fusion (°C)	1825
Indice de réfraction	2,58-2,70

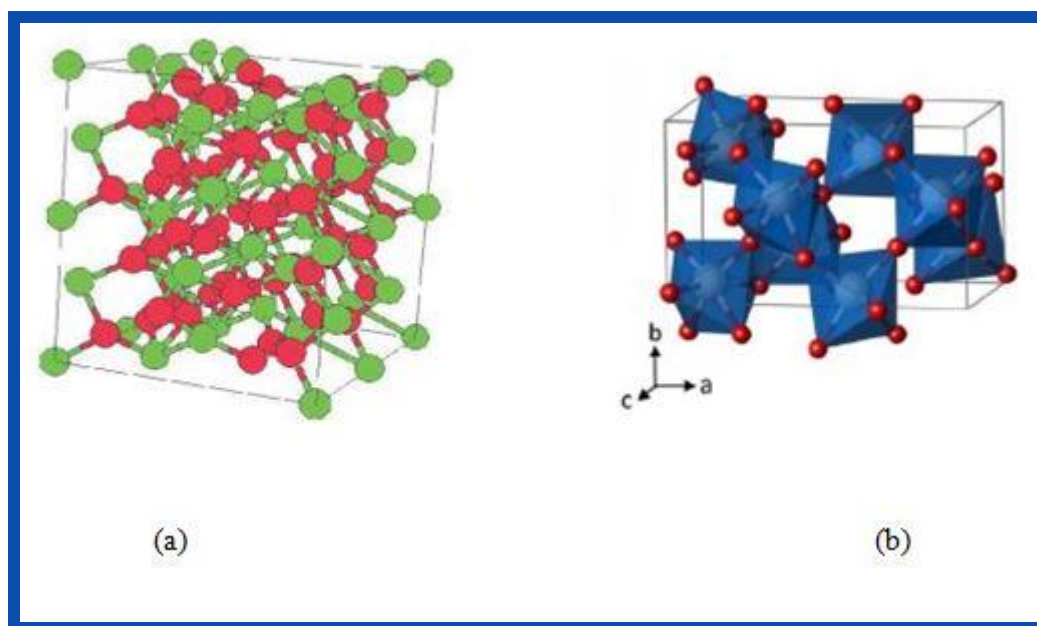


Figure I.11 : Structure cristalline de brookite: (a) maille élémentaire (Ti : verre, O : rouge) et (b) enchaînement des octaèdres [23,24]

Ainsi que deux autres phases haute-pressions synthétisées à partir du rutile : le TiO₂ (II) (structure PbO₂ [Simons et Dacheille, 1967]) et le TiO₂ (H) (structure hollandite [Latroche et al. 1989]) [29].

I.3.3.1. Propriétés générale de TiO_2

a) Propriétés pigmentaires

La principale utilisation du dioxyde de titane est due à ses propriétés pigmentaires. Les poudres du dioxyde de titane réfléchissent plus de 96% de la lumière visible (**Figure I.12**), ce qui donne à l'œil humain l'impression de la couleur blanche. Ainsi, il est principalement utilisé dans l'industrie des peintures, des encres, des matières plastiques, des revêtements de sols, des caoutchoucs, du bâtiment et de la papeterie en tant que pigment (75 % de la production) sous le nom blanc de titane. Son inertie chimique et sa grande pureté font qu'il est également employé dans l'industrie de l'emballage alimentaire, la pharmacie et les cosmétiques [30].

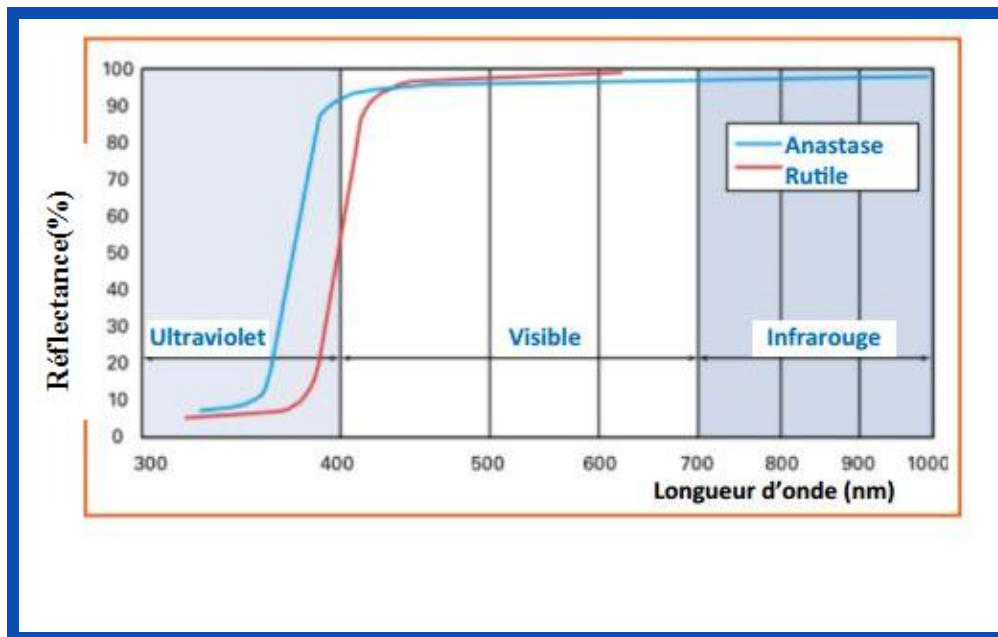


Figure I.12 : Pourcentage de réflexion [31].

b) Propriétés électroniques

Le dioxyde de titane sous sa forme anatase a une bande interdite (band-gap) de 3,23 eV (384 nm), et sous sa forme rutile un band-gap de 3,02 eV (411 nm). Le TiO_2 est de ce fait un semi-conducteur reconnu pour son excellente activité photocatalytique, mais aussi pour son utilisation dans la fabrication de cellules photovoltaïques [32].

I.3.4. Applications du dioxyde de titane

On compte de nombreuses utilisations de l'oxyde de titane et notamment dans les secteurs industriels suivants : cosmétiques, abrasifs, pâtes, peintures, papeterie, traitements de surfaces, électricité.

Les applications scientifiques, industrielles et high-tech du dioxyde de titane sont nombreuses, ainsi l'étude des couches minces du dioxyde de titane présente donc un intérêt certain, on peut les utiliser comme : les revêtements optiques, l'autonettoyage des surfaces et la catalyse. Le dioxyde de titane est aussi utilisé comme pigment blanc ou en tant que revêtement de protection anticorrosion de la céramique et des dispositifs électrochromes [33,34].

I.3.4.1. L'optique

Les revêtements de dioxyde de titane présentent des propriétés favorables pour le guidage optique, notamment pour amplifier des signaux dans des films dopés avec des ions de terre rare ou pour modifier l'indice de réfraction de la surface des verres. Les applications de TiO_2 concernent également la microélectronique, la conversion de l'énergie solaire et les capteurs de gaz [25].

I.3.4.2. La photochimie

Le TiO_2 sous forme pulvérulente est très utilisé en photocatalyse hétérogène car il est très stable, non toxique, efficace, peu coûteux et ne libère pas de métaux lourds, ce qui permet son utilisation à l'échelle industrielle [25].

I.4. la photocatalyse

I.4.1. Histoire

Les recherches sur la photocatalyse ont beaucoup progressé durant les années 70 en ce qui concerne le comportement photo-électrochimique des semi-conducteurs d'oxydes Métalliques large bande du gap, sous l'influence des travaux de *Fujishima* et *Honda*. Vers le milieu des années 80 l'intérêt s'est reporté sur d'autres applications des oxydes métalliques semi-conducteurs et la recherche s'est tournée vers leur utilisation pour la destruction de polluants par action photocatalytique. En 1977 *Frank* et *Bard* ont examiné les premières possibilités qu'offre TiO_2 pour décomposer le cyanure dans l'eau et ont de ce fait, suscité l'intérêt de son utilisation pour des applications environnementales. Un des enjeux de ce dé ut

de millénaire est la gestion de l'eau et de l'air. La photocatalyse est présentée pour le moment comme la technique "verte" par excellence, car elle utilise, dans certains cas, la lumière naturelle pour la réduction de la pollution. On présentera dans ce chapitre les principes de la photocatalyse, les matériaux utilisés et plus particulièrement le dioxyde de titane, ainsi que les applications actuellement développées avec le TiO_2 [35].

I.4.2. Principe de la photocatalyse

Le processus photocatalytique repose sur l'excitation de TiO_2 par un rayonnement lumineux de longueur d'onde inférieure à 385 nm, correspondant à une énergie supérieure ou égale à la largeur de la bande interdite de 3,2 eV (Figure I.13) [36].

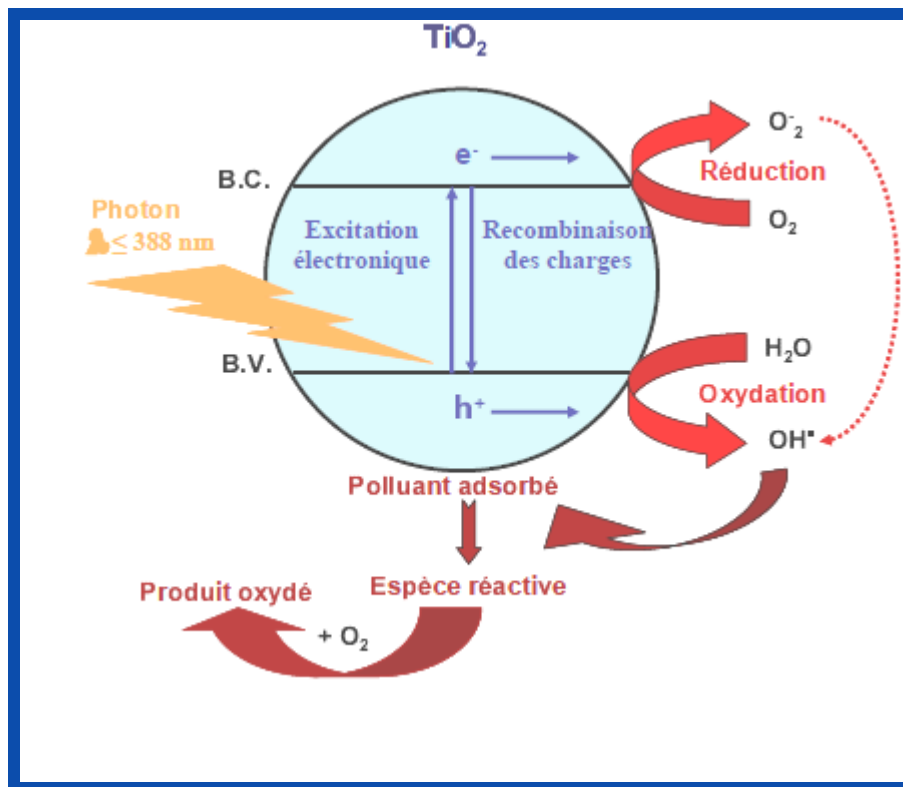


Figure I.13: Principe de la photocatalyse [35].

Il est clair d'après la Figure I.13 que sous excitation lumineuse, l'électron (e^-) de la bande de valence (BV) du semi-conducteur est éjecté vers la bande de conduction (BC) en laissant une charge positive appelée trou positif noté (h^+) dans la BV selon (équation I.1). En absence d'accepteurs d'électron, ces paires électron/trou peuvent se recombiner en libérant de la chaleur (équation I.2). En présence d'eau, les trous peuvent réagir avec des donneurs

d'électrons (H_2O , OH^-) pour produire des espèces oxydantes comme les radicaux hydroxyle OH^* (potentiel d'oxydation 2,8V) [37].

Les réactions photocatalytiques avec le TiO_2 , sont limitées à des longueurs d'ondes inférieures à 400 nm, c'est-à-dire dans l'ultraviolet UV (Figure I.14) [28].

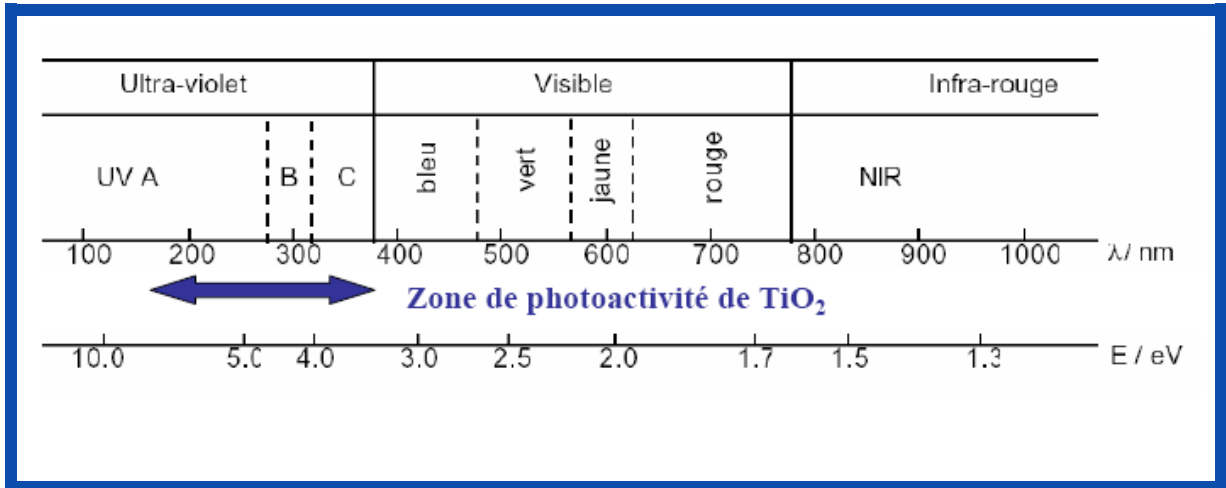


Figure I.14 : Spectre de la lumière avec la zone d'action du TiO_2 .

Des matériaux pouvant travailler dans le visible sont plus souhaitables en termes d'utilisation de la lumière naturelle. En effet, seulement 5% de la lumière solaire est utilisée dans le cas de l'anatase. Pour cette raison, le dopage de TiO_2 anatase a été étudié pour déplacer son gap dans le visible [28].

Les réactions peuvent être décrites comme suit :

Excitation :



Recombinaison :



La vitesse de formation des paires électron-trou sous l'impact des photons dépend principalement de l'intensité de la lumière incidente et des propriétés optiques et physiques du photocatalyseur. Il a été montré que si l'intensité lumineuse est trop importante, un maximum de production des radicaux hydroxyles est atteint [37].

Dans le système de photo-oxydation UV/ TiO_2 deux voies de réactions sont prévues. L'une concerne les réactions d'oxydation causées par les trous positifs conduisant à la formation de radicaux hydroxyles, l'autre concerne les réactions de réduction résultant du transfert d'électron de la bande de valence vers la bande de conduction [38].

I.5. Le dopage du dioxyde de titane

L'idée du dopage de TiO₂ est venue après la découverte du phénomène de la catalyse. En effet, il se trouve que parmi les polymorphes du TiO₂, l'anatase est la phase la plus active photocatalytiquement. On sait que l'utilisation de cette activité se limite juste à 5% de la lumière du soleil par la présence en son sein de l'Ultraviolet. C'est au début des années 80 seulement qu'une deuxième génération de photocatalyseur actif à la fois dans l'UV (290-380 nm) et dans le visible (380-700 nm) commence à voir le jour, cela a été rendu possible grâce à l'effet du dopage qui déplace l'absorption du TiO₂ vers les grandes longueurs d'ondes « Redshift ». En introduisant des impuretés et des défauts dans la structure électronique dans la bande interdite, la nature de ces impuretés est primordiale. Les travaux d'*Asahi et al.* en 2001, montrent la possibilité de réaliser cet objectif en effectuant un dopage anionique du TiO₂ [25].

Le dopage 'Ag' est celui, qui a été choisi dans notre étude, par conséquent le **Tableau I.3** présente quelque propriété générale sur l'argent:

Tableau I.4: Caractéristiques générales d'Ag [Source Wikipédia].

Propriétés chimiques	Formule brute : Ag Masse molaire : 107,8682 ± 0,0002 g/mol
Propriétés physiques	T° fusion : 961,78 °C T° ébullition : 2 162 °C (pur) Solubilité : (pratiquement) insoluble dans l'eau Masse volumique : (à 20 °C) 10,5 g/cm ³ Pression de vapeur saturante : 0,13 µbar (840 °C)
Thermochimie	$\Delta_{\text{fus}}H^\circ$: 11.28 kJ/mol $\Delta_{\text{vap}}H^\circ$: 254 kJ/mol
Cristallographie	Système cristallin : cubique Réseau de Bravais : cubique face centré
Composés les plus communs de Ag	Le nitrate d'argent : AgNO ₃ Le nitrite d'argent : AgNO ₂ Le phosphate d'argent : Ag ₃ PO ₄

I.6.Synthèse du TiO₂ en couche mince

I.6.1. Généralité :

Le dépôt des couches minces sur les différents substrats est une étape essentielle dans la majorité des domaines de la technologie moderne, il existe plusieurs méthodes pour fabriquer des matériaux (semi-conducteurs, métaux, isolants, et oxydes,...etc.). Ces méthodes font appel à trois composantes différentes, comme présenté sur la **Figure I. 15**[39]:

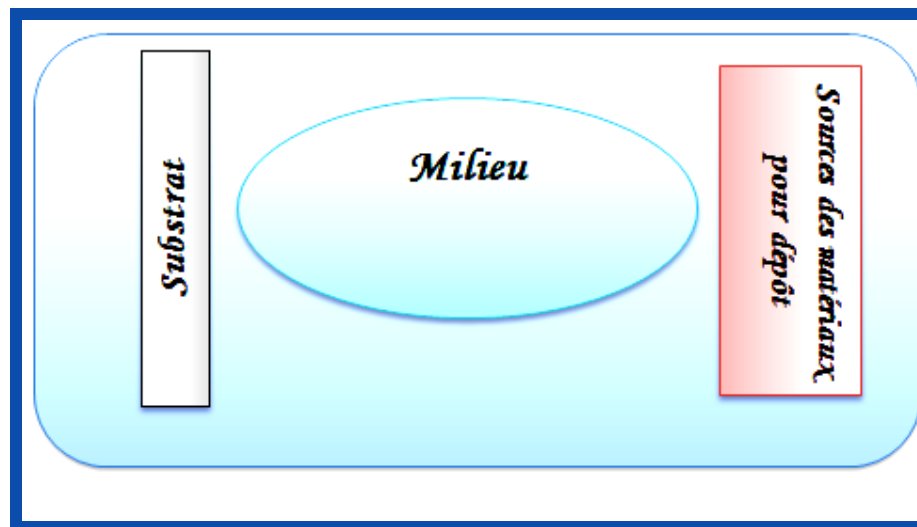


Figure I. 15: Le procédé du dépôt des couches minces.

Une source : le matériau à déposer est concentré dans un creuset, plaque métallique ...etc.

Un substrat : c'est la pièce à revêtir, c'est ici qu'intervient le phénomène de condensation.

Un milieu : c'est l'espace compris entre la source et le substrat, c'est le siège du phénomène de transfert de la matière, cela peut être le siège de réactions chimiques intervenant entre les atomes du matériau à déposer et un gaz réactif [39].

Les méthodes utilisées pour le dépôt des couches minces peuvent être divisées en deux groupes basés sur la nature du processus physique ou chimique du dépôt (**Figure I.16**). Les méthodes physiques incluent le dépôt physique en phase vapeur dite "PVD" (Physical Vapor Deposition) l'ablation laser l'évaporation thermique et la pulvérisation Cathodique. Les méthodes chimiques incluent, les méthodes de dépôt en phase gazeuse et en phase liquide. Les méthodes en phase gazeuse sont : le dépôt à vapeur chimique (Chemical Vapor Deposition CVD) et l'épitaxie à couche atomique (Atomic Layer Epitaxy ALE), tandis que les méthodes de spray pyrolyse, sol-gel 'spin-coating' et dipcoating' emploient des solutions comme précurseurs [40].

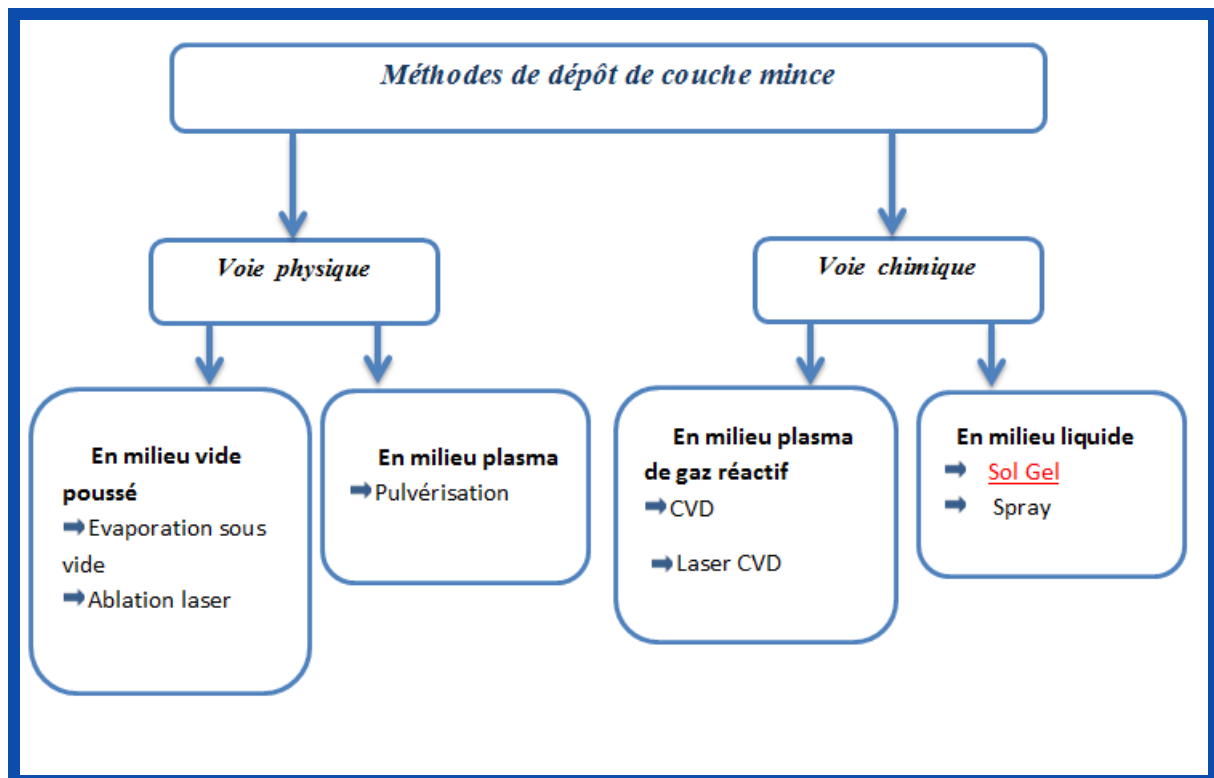


Figure I.16: les méthodes de dépôt des couches minces.

I.6.2. Les méthodes de dépôt par voie physique

Les procédés par PVD regroupent principalement l'évaporation, l'ablation laser et la pulvérisation sous toutes ses formes [41].

I.6.2.1. L'évaporation sous vide

L'évaporation d'un matériau à déposer est obtenue en le chauffant par l'un des différents moyens: effet Joule, induction (couplage d'une générateur haute fréquence), canon à électrons, faisceau laser ou arc électrique (Figure I.17). Dans le but d'augmenter la vitesse du film mince, l'évaporation est effectuée sous un vide poussé (pression de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-4} Pa) [42].

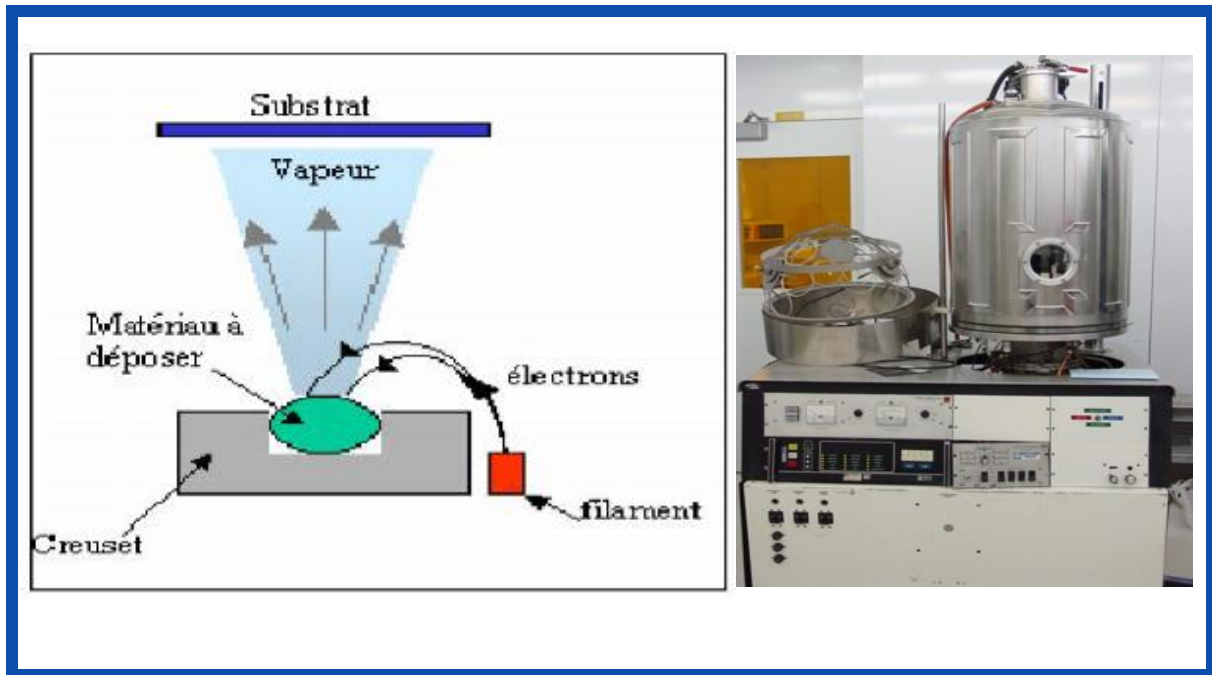


Figure I.17: Schéma conventionnel d'une évaporation thermique [42,13].

I.6.2.2. Ablation laser :

Dans une chambre sous vide secondaire, une cible est soumise à des pulses laser dont la fluence et l'intensité permettent l'ablation du matériau la composant. Des particules ionisées de haute énergie cinétique ($> 1\text{eV}$) sont alors éjectées avec une distribution spatiale de la forme d'une plume, (Figure I.18) [43].

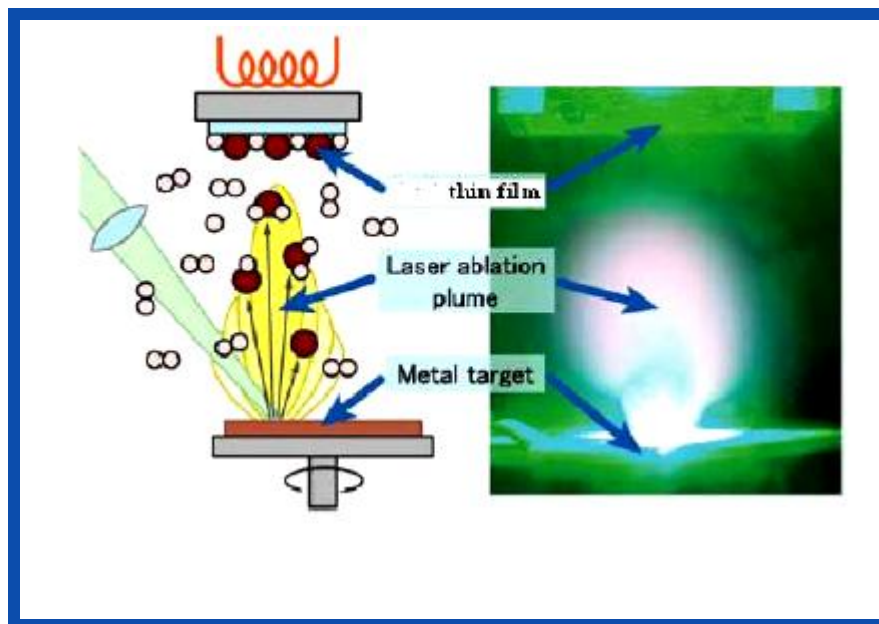


Figure I.18: schéma conventionnel d'un système d'ablation laser [42,13].

I.6.2.3. La pulvérisation cathodique

Dans cette méthode, le substrat est mis dans une enceinte contenant un gaz (en général de l'Argon) à basse pression, dans lequel on provoque une décharge électrique (**Figure I.19**). Cette décharge a pour rôle d'ioniser les atomes de gaz. Les ions ainsi obtenus sont accélérés par une différence de potentiel et viennent bombarder une cathode constituée du matériau à déposer. Sous l'impact des ions accélérés, des atomes sont arrachés à la cathode et sont déposés sur le substrat. Dans certains cas, on introduit dans l'enceinte en plus de l'argon un gaz qui va réagir chimiquement avec les atomes pulvérisés pour former le matériau que l'on désire obtenir. Alors, on a une pulvérisation cathodique réactive. Cette méthode permet d'avoir des dépôts de faible résistivité et des couches de bonne stœchiométrie ayant une transmission moyenne dans le visible [44].

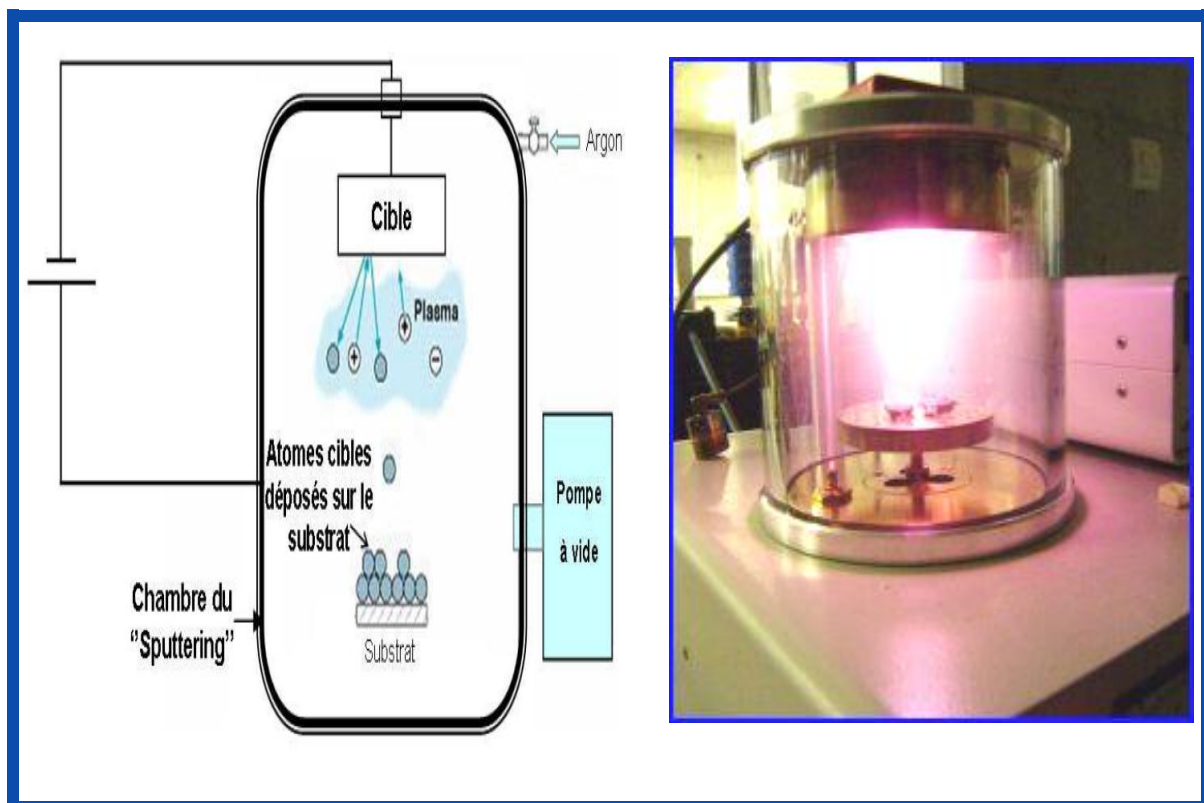


Figure I.19: Schéma de la technique de pulvérisation cathodique "Sputtering" [45,13].

I.6.3. Les méthodes de dépôt par voie chimique

Les méthodes par CVD permettent de réaliser des dépôts à partir de précurseurs gazeux qui réagissent chimiquement pour former un film solide déposé sur un substrat [46].

I.6.3.1. Spray pyrolyse

Une solution contenant les différents constituants du matériau à déposer est pulvérisée, en fines gouttes, soit par un système pneumatique classique ou par un atomiseur utilisant un générateur à ultrasons. Ces systèmes permettent de transformer la solution en un jet de gouttelettes très fines de quelques dizaines de μm de diamètre. Le jet arrive sur la surface des substrats chauffés, à une température suffisante pour permettre la décomposition des produits dissouts dans la solution et activer les réactions susceptibles de produire le matériau désiré. A ces températures, certains produits des réactions seront immédiatement éliminés (des éléments volatils), il ne reste donc que le composé à déposer sur le substrat (Figure I.20) [47].

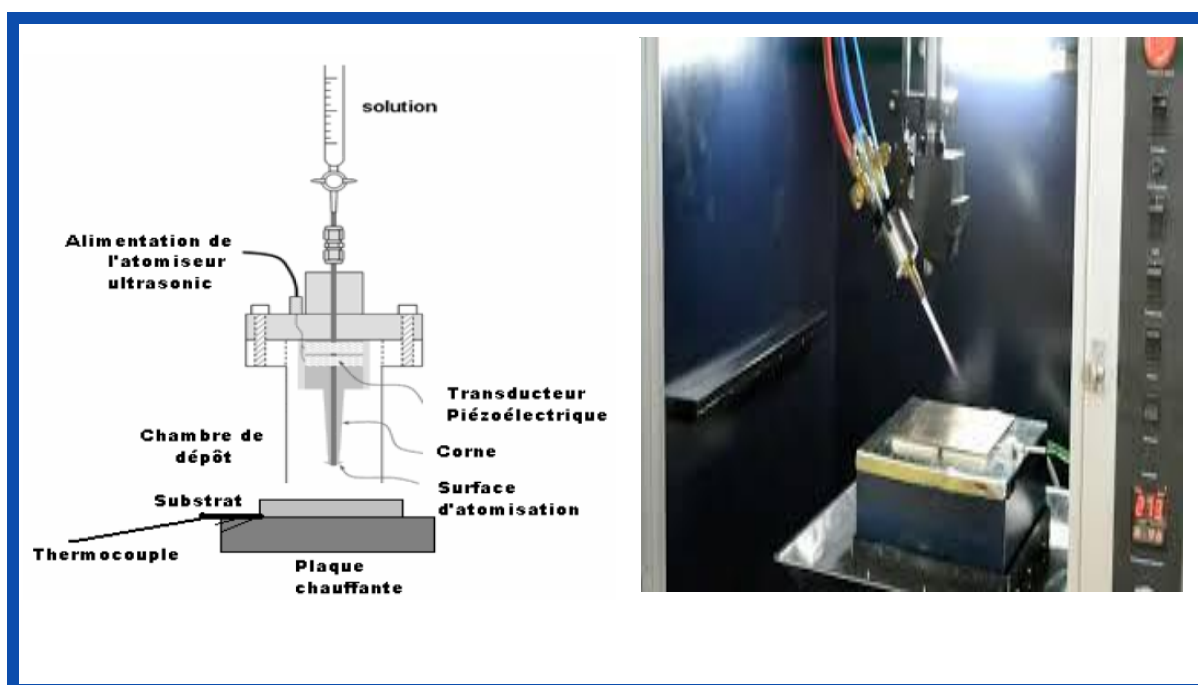


Figure I.20: Dépôt par spray-pyrolyse avec atomiseur ultrasonique [44,13].

Dans le cadre de ce travail de mémoire, la méthode de dépôt choisie pour la croissance de nos couches minces est le procédé *Sol-Gel*.

I.7. le procédé Sol-Gel

I.7.1. Description

Le procédé sol-gel est une méthode d'élaboration d'oxydes métalliques utilisant les deux intermédiaires réactionnels «solution-gel». Lors d'une synthèse par voie sol gel, les précurseurs moléculaires contenus dans la solution de départ "le sol" polymérisent suivant divers mécanismes et forment un réseau d'oxydes "le gel". Une étape de séchage suivie de

traitements thermiques permet d'éliminer les composés organiques pour former le matériau oxyde inorganique sous différentes formes: monolithes, poudres ou films selon l'application envisagée. Selon la nature des précurseurs moléculaires utilisés, on distingue deux voies de synthèse : organique et inorganique [48].

a) Voie inorganique ou colloïdale

Obtenue à partir de sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures) en solution aqueuse. Cette voie est peu chère, mais difficile à contrôler, c'est pour cela qu'elle est encore très peu utilisée. Toutefois c'est la voie privilégiée pour obtenir des matériaux céramiques [49].

b) Voie métallo-organique ou polymérique

Obtenue à partir des alcoxydes métalliques dans des solutions organiques. Cette voie est relativement coûteuse, mais permet un contrôle assez facile de la granulométrie. Dans les deux cas, la réaction est initiée par hydrolyse (ajout d'eau pour la voie alcoxy et changement de pH pour former des hydroxydes pour la voie inorganique) permettant la formation de groupes M-OH puis intervient la condensation permettant la formation de liaisons M-O-M. les deux voies de synthèse sont représentées sur la (Figure I.21) [49].

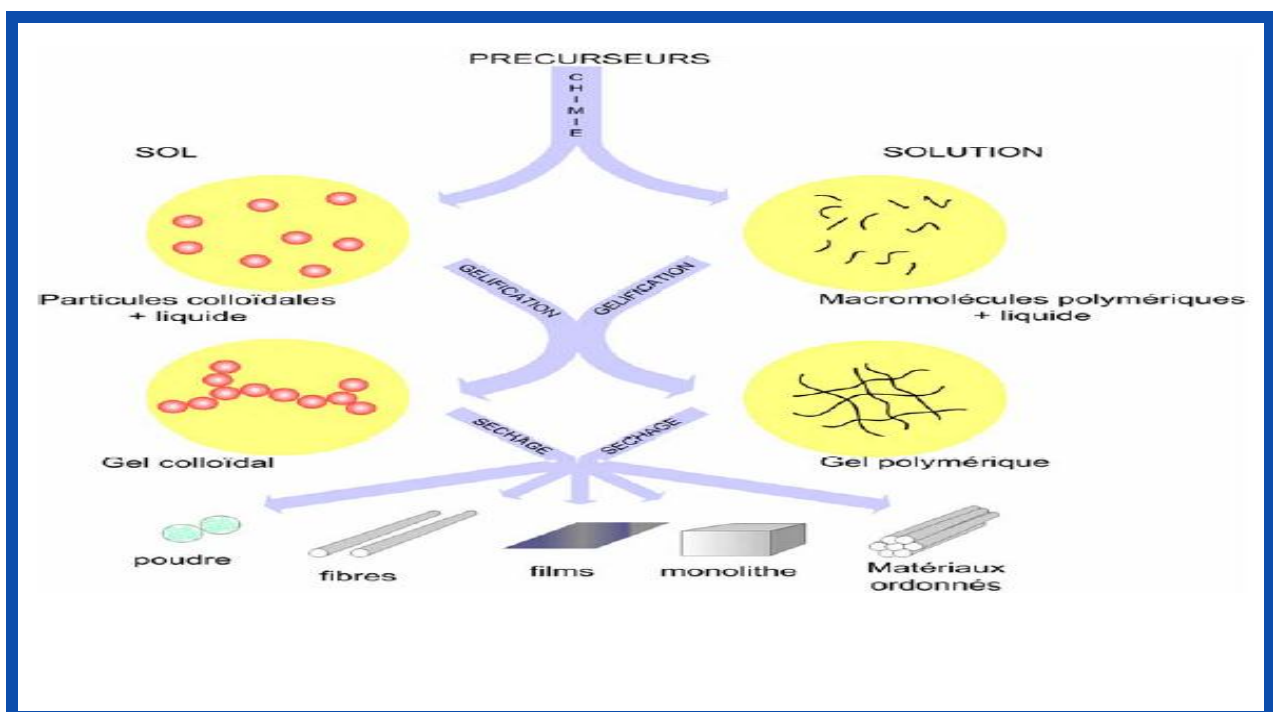


Figure I.21: Procédé sol-gel [48].

I.7.2. principes physico-chimiques

La solution de départ est constituée en général par un précurseur, un solvant (en général un alcool), parfois un catalyseur (acide ou basique) et de l'eau. Chaque composé est dosé de façon très précise, car les propriétés du gel en dépendent. La nature du matériau souhaité impose le précurseur. Le choix du solvant et du catalyseur est alors dicté par les propriétés chimiques du précurseur. Ce dernier étant le composé central de la solution [50].

I.7.3. Terminologie et définitions

I.7.3.1. Un sol

L'état « Sol » peut se définir comme une dispersion stable d'espèces au sein d'un solvant. Une dispersion de particules colloïdales ou d'entités moléculaires d'une taille qui doit être suffisamment petite pour que les forces responsables de la dispersion (mouvement brownien, interaction de Van der Waals) ne soient pas surpassées par la gravitation (restent supérieures aux forces de gravitation).

L'agrégation ou la polymérisation de ces précurseurs conduit à la formation d'un réseau tridimensionnel interconnecté et stable, appelé gel [43].

I.7.3.2. Un gel

Un gel est défini comme un système biphasé dans lequel les molécules de solvant (eau: aquagel ou hydrogel, alcool: alcogel) sont emprisonnées dans le réseau solide. La phase « gel » donc est un réseau solide, amorphe, tridimensionnel interconnecté, inclus dans une phase liquide (gonflé par un solvant) d'une manière stable, et contenant des pores sub-micrométriques.

Or, selon les conditions de préparation, du type de précurseur et la nature de la cohésion entre les particules constituant le matériau varie ; on définit alors deux types de gels [43]:

a) Les gels physiques (déstabilisation d'une solution colloïdale)

Le système est figé par des interactions électrostatiques. Sous l'effet d'une action mécanique (agitation), les liaisons interparticulaires peuvent être rompues pour retrouver l'état sol. Ceci favorise la formation de gels à propriétés thixotropes (passage réversible du gel au sol). Les précurseurs sont des oxydes ou des hydroxydes métalliques. En milieu aqueux, ces précurseurs conduisent à des particules colloïdales dispersées par peptisation (ajout d'électrolyte dans le milieu). Elles sont soumises à des répulsions électrostatiques qui empêchent leur agrégation et sont à l'origine de la stabilité du sol. Lorsque l'état d'équilibre est rompu (déstabilisation), les particules voisines peuvent s'assembler, augmentant la viscosité du sol jusqu'à figer le système à l'état gel. Ce gel peut être obtenu en diminuant

l'espace interparticulaire soit par évaporation du solvant soit par augmentation des sphères de coordinance qui rapproche les particules. Ce gel est de type physique. Le pH du milieu joue un rôle essentiel, de même que d'autres paramètres tels que la concentration du milieu et la nature des anions apportés par les électrolytes [51].

b) Les gels chimiques (voie polymérique)

Les particules constituant le réseau solide sont liées par des liaisons chimiques : L'état sol est alors irréversible. Ils font appel aux précurseurs tels que les alcoolates ou les alcoxydes. Ces composés ont été largement décrits par Bradley Leur formule chimique est $M(OR)_n-OR$ étant un groupement organique hydrolysable et M un métal. Ils se présentent sous forme liquide miscible dans un solvant organique adapté. Ces gels chimiques sont formés par réactions d'hydrolyse et condensation [51].

I.7.4. Réactions chimiques

Ce procédé fait appel à des précurseurs moléculaires en solution, qui se transforment progressivement en un réseau d'oxydes par des réactions de polymérisation. La solution de départ est constituée d'un précurseur généralement un alcoxyde métallique de formule : $M(OR)_n$ ou M : est un métal de valence n et R une chaîne alkyle de type $(-C_nH_{2n+1})$ auquel un solvant s'ajoute ; parfois un catalyseur et de l'eau. A savoir que, la nature chimique du précurseur dicte le solvant et le catalyseur adéquat. Les réactions prédominantes peuvent se décomposer en deux catégories [49]:

a) L'hydrolyse

L'hydrolyse du précurseur organométallique fait apparaître un groupement alcool ROH. La réaction se répète sur chaque groupement OR lié à l'atome métallique et peut s'écrire comme suit :



La solution ainsi obtenue est appelée sol [49]. La première réaction peut aussi être schématisée comme suit (voir **Figure I.22**) :

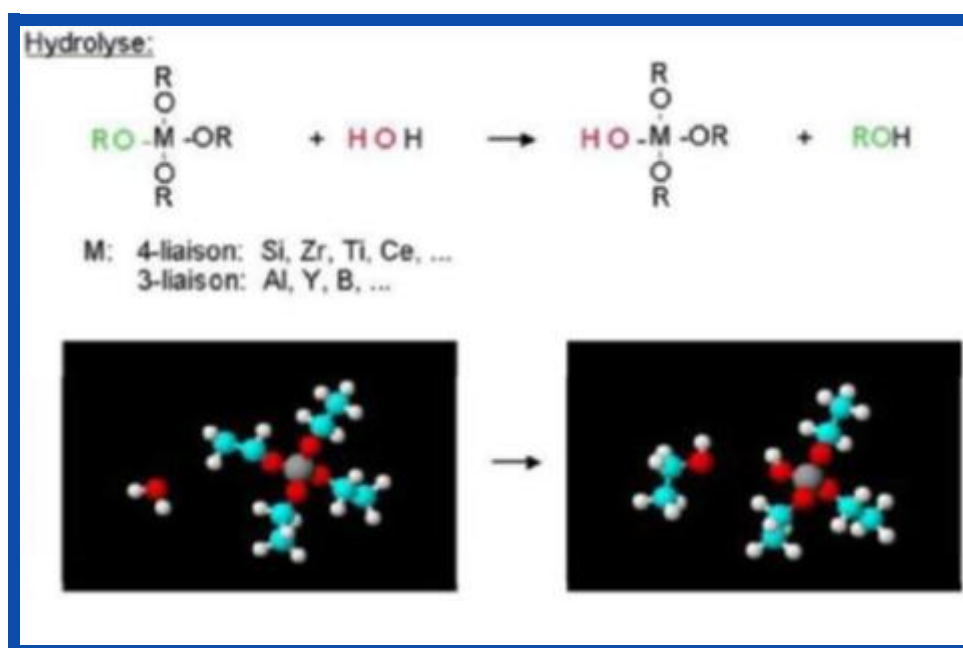


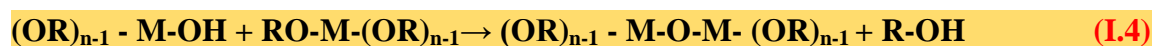
Figure I.22: processus d'hydrolyse [49].

Légende: gris: M, blanc: H, rouge : O, bleu + blanc : R

On note généralement le rapport d'hydrolyse $W = [\text{H}_2\text{O}] / [\text{M}(\text{OR})_n]$. On le fixe au moins égal à n pour que l'hydrolyse soit la plus complète possible [52].

b) La condensation

La réaction de condensation peut avoir lieu entre les différents groupements. La condensation des groupes M-OH entre eux a pour conséquence l'expulsion d'eau H-OH, tandis que la condensation de groupes M-OH avec des groupes non-hydrolysés restants M-OR libère des groupements alcools R-OH. Les réactions peuvent s'écrire de la façon suivante [52].



La deuxième réaction peut aussi être schématisée (voir **Figure I.23**) comme suit :

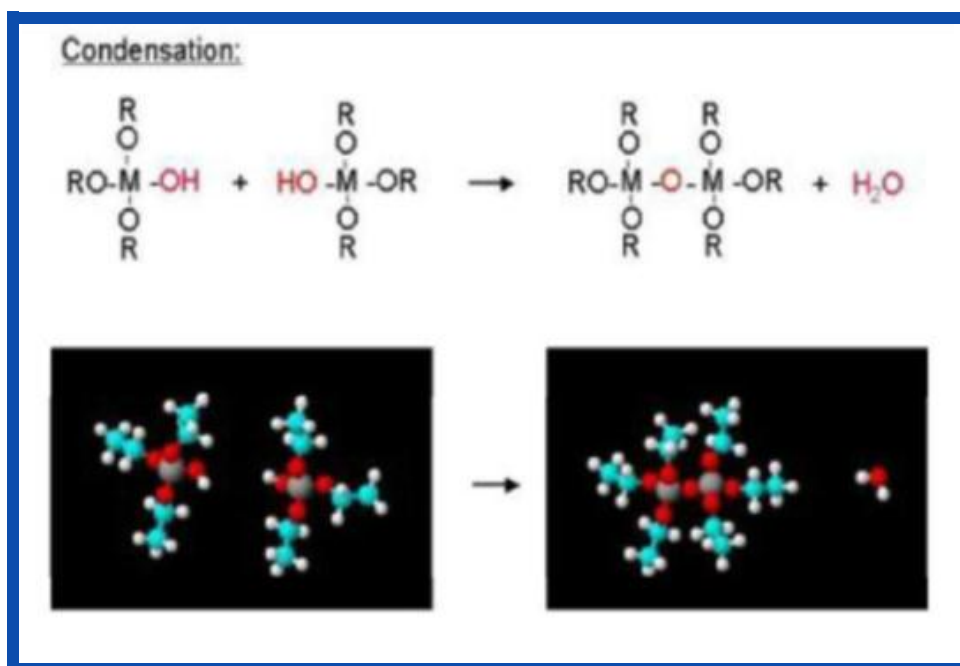


Figure I.23: processus de condensation [49].

Légende: gris: M, blanc: H, rouge : O, bleu + blanc : R

Tout comme dans le cas de l'hydrolyse, les mécanismes et les cinétiques des réactions de condensation sont fortement influencés par la nature acide ou basique du milieu réactionnel. Mais de façon générale, la vitesse des réactions de condensation, qui est fonction du degré de substitution de l'alcoxyde sera fortement liée à la cinétique d'hydrolyse. La condensation du métal sans augmenter cependant sa coordinance [53].

La prédominance de l'une ou de l'autre réaction (1 ou 2) influence fortement la structure et la morphologie de l'oxyde final. Le gel est obtenu après l'achèvement de ces deux réactions et la transformation de la solution en un amas polymérique solide est souvent appelée 'La transition sol-gel' [53].

I.7.5. La transition sol-gel

Au cours de la polymérisation il y a création d'amas polymériques dont la taille croît avec le temps, lorsque l'un de ces amas atteint une dimension infinie c'est-à-dire la taille du récipient la viscosité devient également infinie c'est le point de transition sol gel. Ce point est illustré sur la **Figure I.23**. A partir de ce point l'amas continue à évoluer en incorporant les groupements polymériques plus petit. Une fois que toutes les liaisons ont été utilisées, le gel est formé [49].

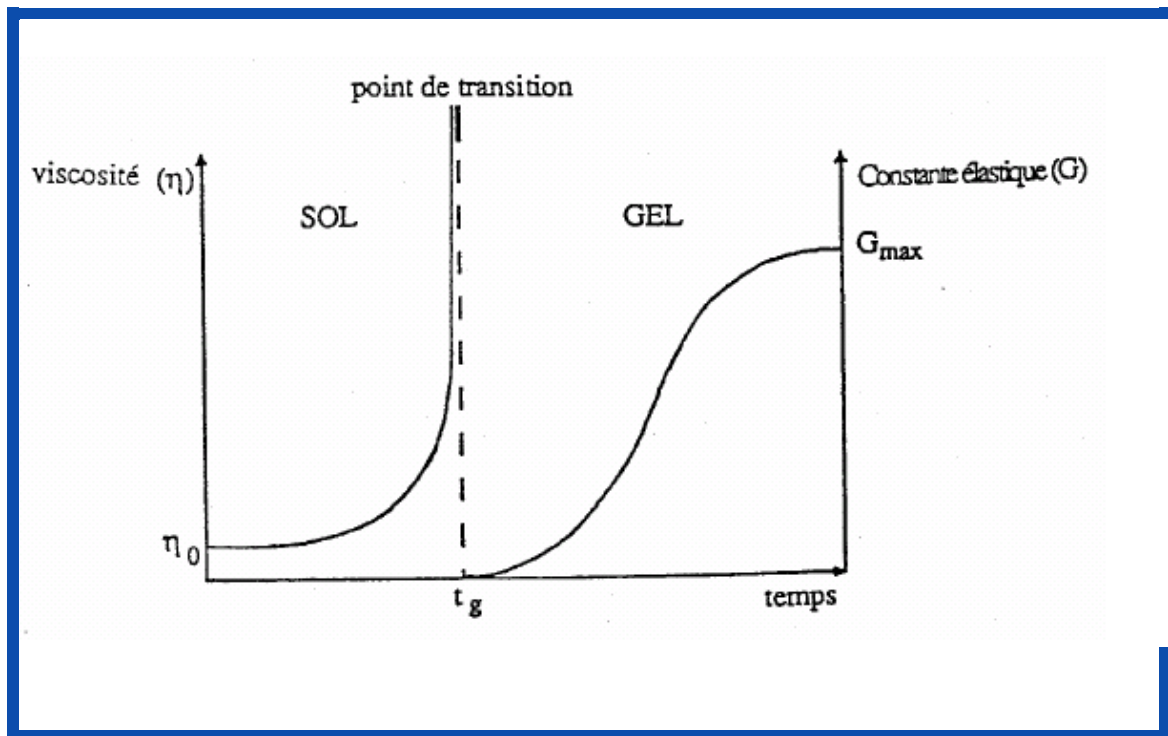


Figure I.24: Evolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel [49].

Le point t_g correspond au temps au bout duquel la transition sol gel est atteinte. La **Figure I.24** traduit le comportement mécanique de la solution car elle présente l'évolution de la viscosité du sol et celle de son module de coulomb G (constante élastique) en fonction du temps. Une fois que le gel est complètement formé, la viscosité devient infinie et la constante G tend vers sa valeur minimale [49].

I.7.6. Gélification et structures du gel

La gélification est déterminée comme étant l'instant pour lequel le réseau solide constitué est suffisamment rigide pour résister à la gravitation alors que le film contient encore une fraction importante de solvants [43].

Les réactions conduisent à la gélification et à la formation d'un gel constitué de chaînes M-O-M (ou M-OH-M) et dont la viscosité augmente au cours du temps. Ce gel contient encore des solvants et précurseurs qui n'ont pas réagi. La phase solide est typiquement un sol polymérique condensé où les particules se sont enchevêtrées pour former un réseau tridimensionnel.

Avant que l'état de gel ne soit atteint, le système est dans l'état liquide : il est constitué d'un mélange d'oligomères colloïdaux et de petites macromolécules ainsi que, selon le degré

d'avancement de la réaction de polymérisation, de différents monomères partiellement hydrolysés [43].

Le solvant, avec des liaisons chimiques assurant la cohésion mécanique du matériau en lui donnant un caractère rigide, non déformable (un gel peut présenter un caractère élastique, mais pas de viscosité macroscopique). Le gel correspond à la formation d'un réseau tridimensionnel de liaisons de Van der Waals. Le temps nécessaire au « sol » pour se transformer en « gel » est appelé temps de gel (ou point de gel) [43].

I.7.7.Traitement Thermique

Lorsque l'élaboration de la solution est complète, il est possible de préparer le matériau souhaité sous différentes formes, qu'elles soient massives, en couches minces ou en poudre. Pour des nombreuses applications, les gels doivent être sèches, c'est-à-dire subir une opération d'évacuation du solvant [49].

I.7.7.1.Séchage des couches minces

Les gels de silice se présentent sous la forme d'un réseau solide tridimensionnel nanoporeux délimitant des pores remplis de solvant. La problématique de la phase de séchage consiste à extraire ce solvant afin de le remplacer par de l'air sans modifier la porosité des gels [54].

Cette opération est très délicate à réaliser car les risques d'altération de la structure de la phase solide sont nombreux.

Différents modes de séchage sont possibles. Les deux principaux sont l'évaporation de la phase liquide (séchage évaporait) ou son extraction en contournant son point critique (séchage supercritique). Dans les deux cas, on obtient un réseau plus ou moins dense sans solvant, appelé 'xérogel' dans le premier cas, et 'aérogel' dans le second (Figure I.25) [54].

a) aérogels

Les aérogels résultent d'un séchage supercritique. La phase de séchage est exécutée dans une autoclave qui permet de surpasser le point critique (P_c , T_c) du solvant présent dans les pores (il n'y a alors plus de distinction entre les phases liquide et vapeur. L'aérogel occupe à peu près le même volume que le gel humide et a une structure extrêmement poreuse constituée de branches de silice connectées aléatoirement [55].

b) xérogels

Les xérogels sont au contraire des gels séchés à température proche de l'ambiante et sous une pression atmosphérique. Le volume du matériau sec est en général bien inférieur au volume du gel humide [55].

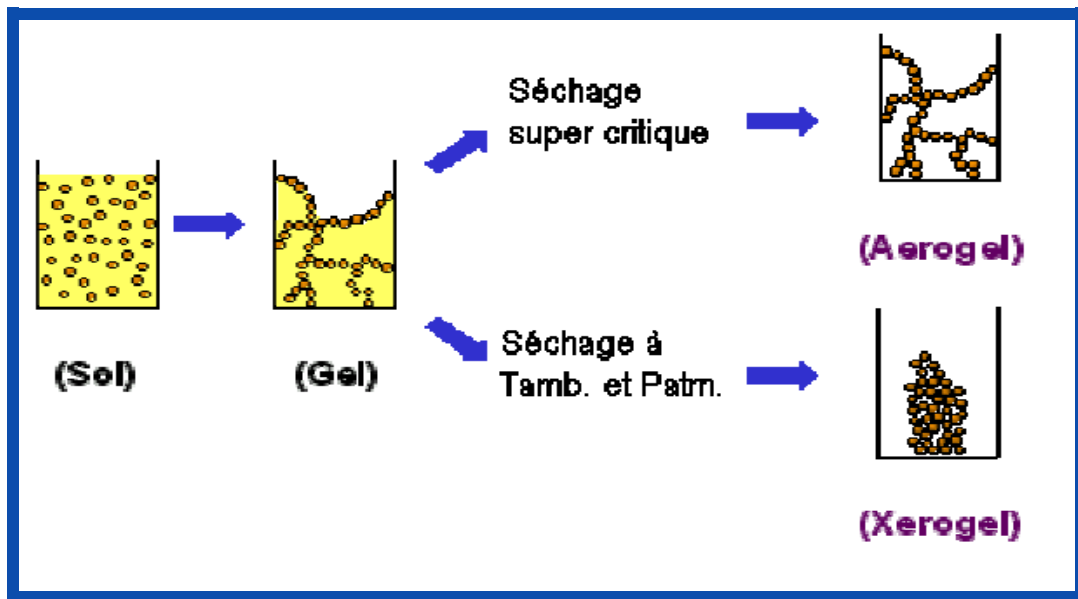


Figure I.25: Développement de matériau de propriétés distinctes par différentes méthodes de séchage [55].

I.7.7.2. Le recuit des couches minces

Le traitement thermique, ou recuit, est séparé de la phase de séchage. Cette étape est primordiale dans la formation du matériau. Le recuit a deux objectifs principaux (**Figure I.26**): l'élimination des espèces organiques présentes dans la solution de départ et la densification du matériau. Les recuits, dits conventionnels, sont généralement réalisés à des températures comprises entre 300 et 700 °C [56].

Dans la suite du texte et pour cette gamme de températures, on parlera de recuits conventionnels. Pour des températures supérieures, ces recuits seront appelés recuits à hautes températures. Afin d'accélérer l'élimination des espèces carbonées, pour une température donnée, de l'oxygène gazeux est souvent injecté dans le four lors du recuit [43].

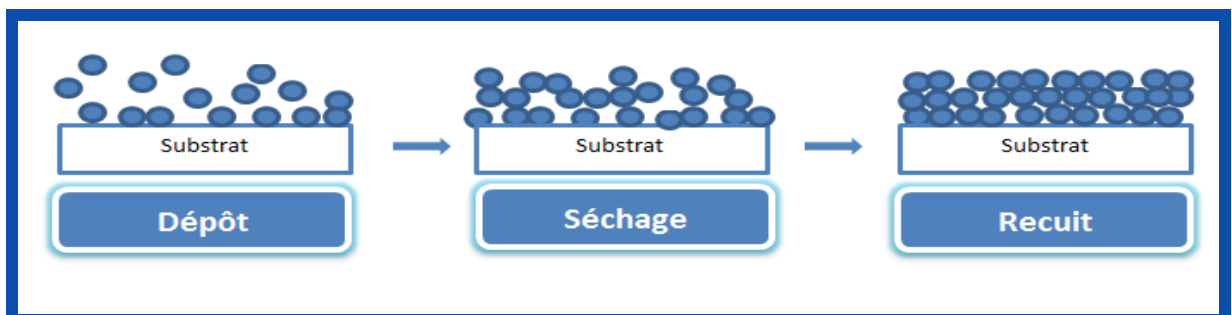


Figure I.26 : Influence du séchage et traitement thermique sur la porosité des couches minces.

I.7.8. Le dépôt de couches minces par voie sol-gel

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

I.7.8.1. Le " spin-coating " ou centrifugation

Consiste à verser le sol ou le gel sur un substrat mis en rotation par une tournette. Le liquide en excès est éjecté sous l'action de la force centrifuge, et l'épaisseur du dépôt est alors fonction de la vitesse de rotation du substrat et du temps de dépôt (**Figure I.27**) [43].

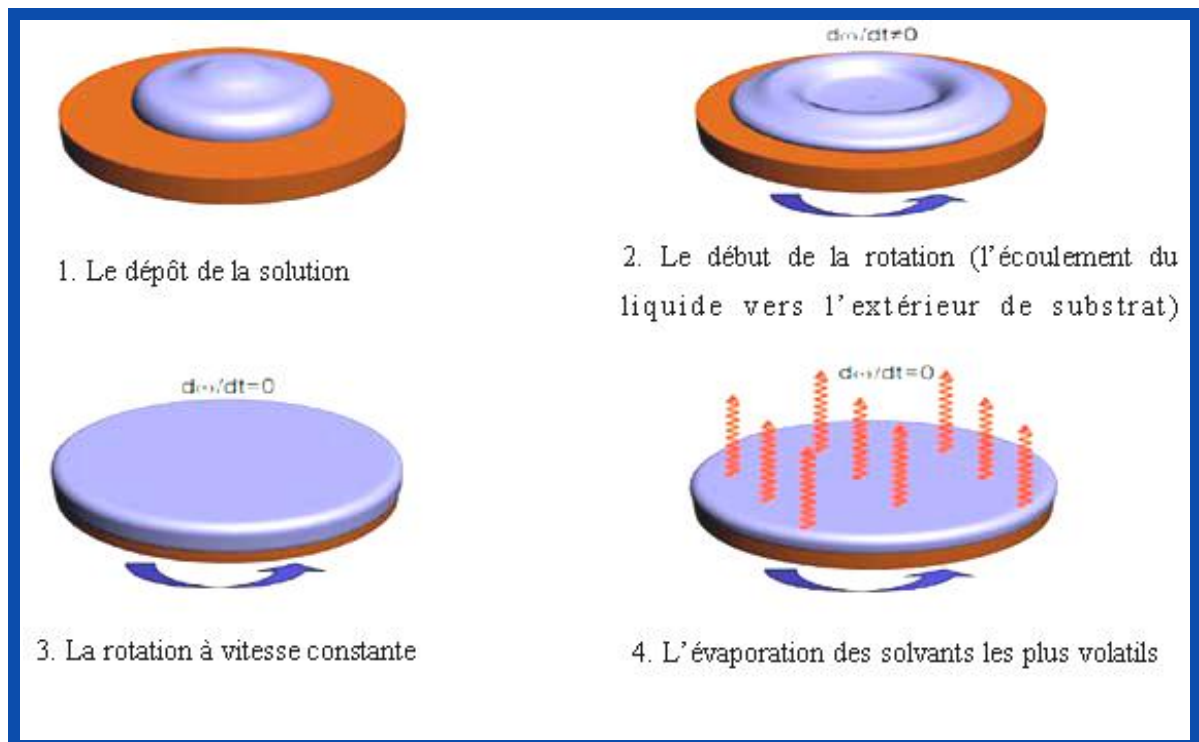


Figure I.27 : Dépôt de couches minces par Spin-Coating
 'ω': la vitesse de rotation [48].

I.7.8.2. Le " dip-coating " ou trempé

La technique la plus utilisée est appelée méthode de trempage–tirage ou " dip-coating". Elle est le procédé qui 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 (**Figure I.28**) [45].

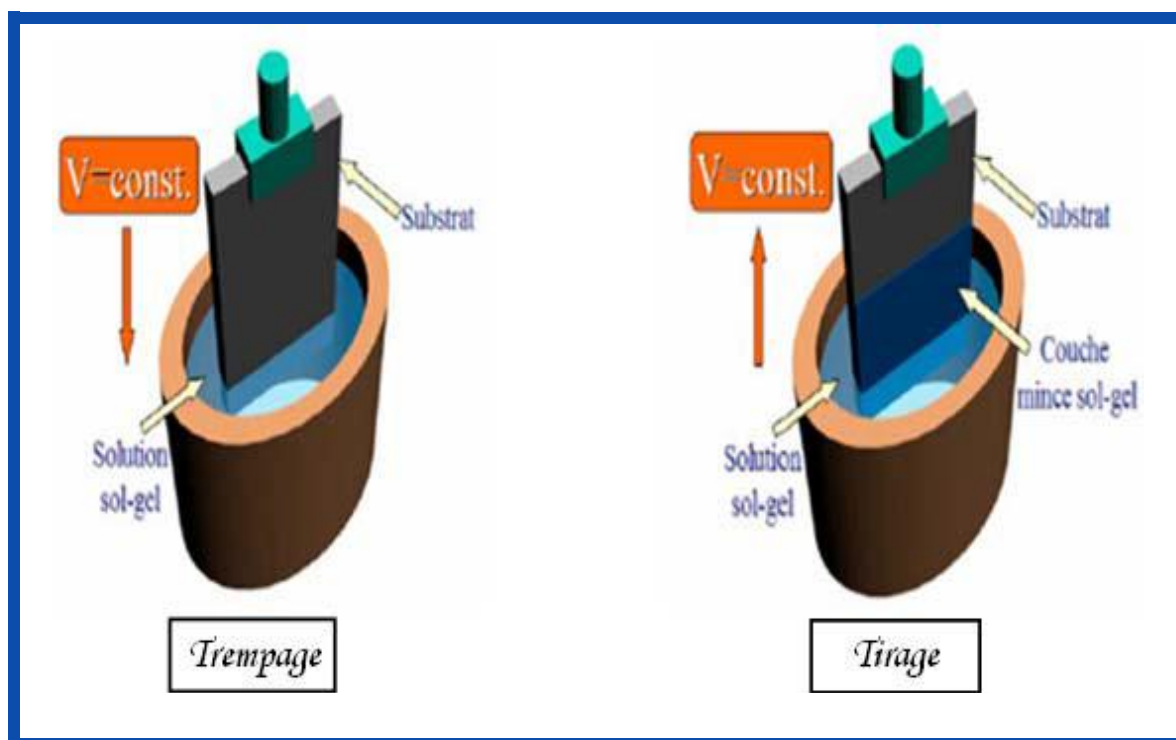


Figure I.28: Dépôt de couches minces par dip-coating [48].

I.7.9. Les avantages et les inconvénients du procédé sol-gel

Le **tableau I.5** regroupe les avantages et les inconvénients du procédé sol-gel :

Tableau I.5 : Avantages et inconvénients du procédé sol-gel [58].

les principaux avantages

- ❖ Une température de synthèse basse,
- ❖ Le contrôle de la taille des particules,
- ❖ Une pureté et une reproductibilité.

les principaux inconvénients

- ❖ C'est une chimie assez complexe,
- ❖ Des couches poreuses apparaissent,
- ❖ Des difficultés de copolymérisation dans le cas des métaux de transition sont possibles.

Chapitre II

Méthode expérimentale



" La science sans religion est boiteuse, la religion sans science est aveugle "

∞ Albert Einstein ∞

Elaboration des couches minces par voie Sol-gel

II.1.1. Nettoyage des substrats

Les substrats utilisés dans le cadre de ce travail sont des lames de verre, microscopique de $(2.5 \times 7.5) \text{ cm}^2$ de surface et de 1 mm d'épaisseur, d'indice de réfraction $n_s = 1,517$ pour une longueur d'onde incidente $\lambda = 632,8 \text{ nm}$, et de température de transition vitreuse $T_g = 650^\circ\text{C}$ [58].

La qualité du dépôt des échantillons dépend de la propreté et l'état de surface du substrat. Le nettoyage est donc une étape importante : il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière et vérifier que la surface du substrat ne comporte à l'œil nu, ni rayures ni défauts de planéité. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur les substrats, et son uniformité (épaisseur constante) [58].

Avant de tremper les substrats dans la solution, ils sont d'abord nettoyés pour éliminer les graisses et leurs poussières recouvrant la surface des substrats selon le protocole suivant

(Figure II.1) :

- ❖ Rinçage avec de l'eau distillée ;
- ❖ Nettoyage avec le méthanol ;
- ❖ Nettoyage dans un bain d'acétone à la température ambiante ;
- ❖ Séchage avec un papier optique ;



Figure II.1 : les étapes de nettoyage de substrat.

II.1.2. préparation de la solution de dépôt

Les couches minces de TiO_2 dopé Ag, sont élaborées par le procédé sol-gel de trempage tirage (dip-coating),

Le sol de l'oxyde de titane TiO_2 est élaboré à partir du précurseur **d'isopropoxyde de titane IV à 97 %** produit par **ALDRICH**: $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$. Pour l'élaboration du sol de TiO_2 , on a suivi les sept étapes suivantes (voir **Figure II.3**) :

- 1er. On verse dans un bêcher, sous agitation, de l'isopropoxyde de titane ;
- 2e. On ajoute goutte à goutte l'isopropanol $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$ afin de diluer le précurseur Précédent ;
- 3e. On mélange pendant dix minutes ;
- 4e. On ajoute goutte à goutte l'acide acétique CH_3COOH pour stabiliser l'isopropoxyde de titane en le complexant ;
- 5e. On mélange durant quinze minutes ;
- 6e. On verse du méthanol CH_3OH dans la solution pour obtenir un sol moins visqueux
Le méthanol à l'avantage d'offrir une bonne mouillabilité des substrats et il s'élimine rapidement par évaporation ;
- 7e. On mélange durant une heure ;

Concernant le dopage de nos couches de TiO_2 dopé Ag (0, 3, 5 et 7% mass. Ag), une source de dopage : AgNO_3 , qui est ajouté directement avant le méthanol à température ambiante et agitée à l'aide d'un agitateur magnétique (**Figure II.2**).

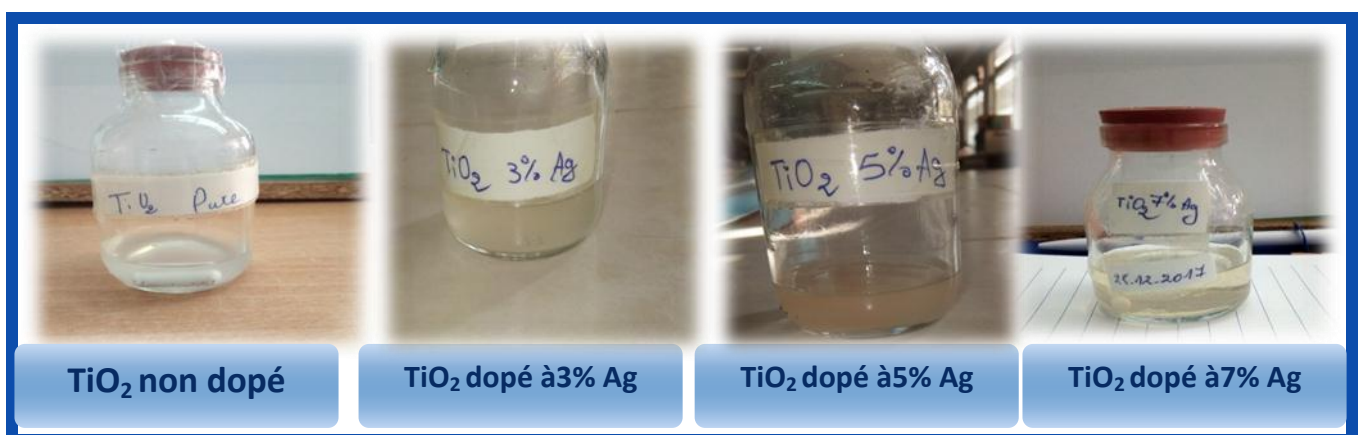


Figure II.2 : Solutions préparées par la voie *sol-gel* pour obtenir des couches minces de TiO_2 dopé 0%, 3%, 5% et 7 % mass Ag.

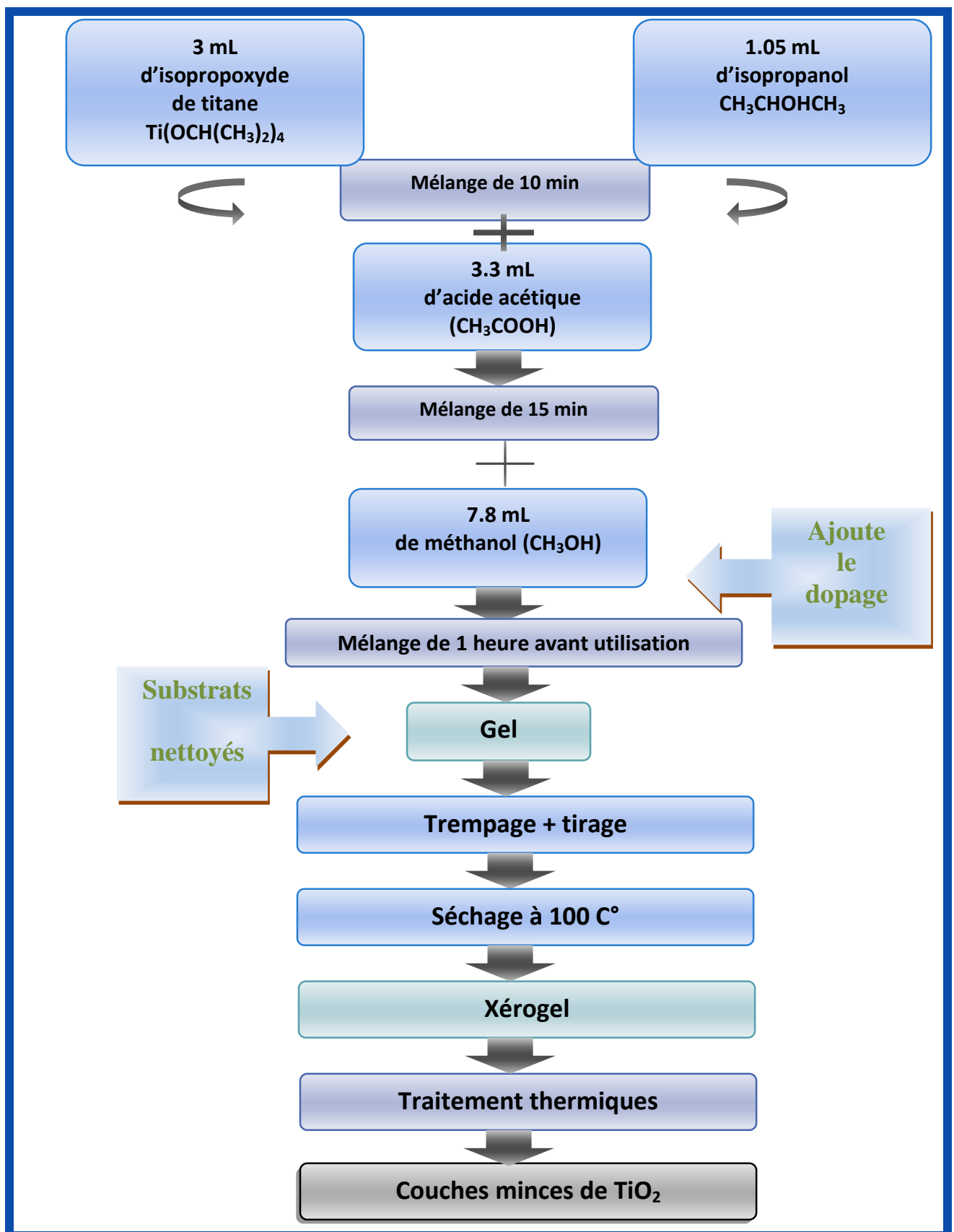


Figure II.3 : Diagramme d'élaboration des couches minces de TiO₂ dopé et non dopé.

II.1.3. L'élaboration des films minces de TiO_2 et les conditions de dépôt

La procédure de dépôt vient tout de suite après la préparation des substrats, le dépôt des couches minces de TiO_2 par la voie sol-gel est réalisé grâce à un dispositif de trempage-tirage conçu et réalisé au sein du Laboratoire de Physique Appliquée et Théorique, de l'Université de Tébessa (**Figure II.4**).

Le substrat est soigneusement disposé au-dessus de la solution contenue dans un récipient. On trempe alors dans la solution le substrat, qui fixé à une tige à l'aide d'une pince, à une vitesse constante ($5500\mu\text{m/s}$), on laisse le substrat 3 min dans la solution et on le remonte à vitesse constante et on laisse quelques secondes hors de la solution pour permettre l'évaporation des solvants les plus volatiles. L'ensemble de ces opérations est effectué sous une boîte en verre transparent.

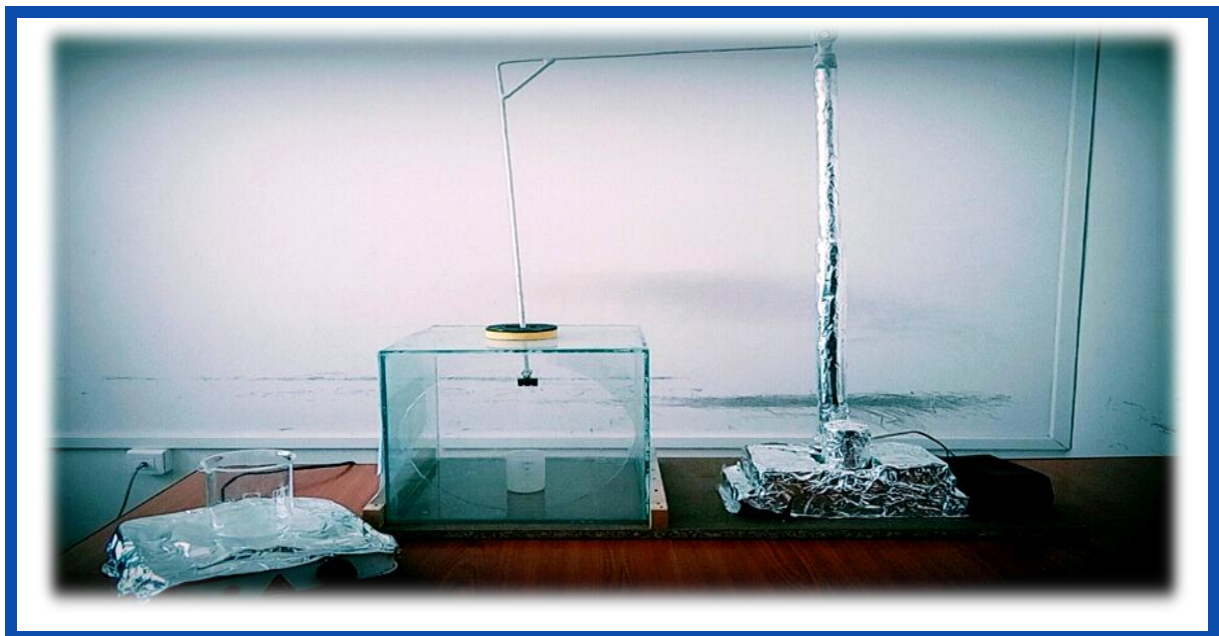


Figure II.4 : Dispositif expérimental de tirage (sol-gel) des couches fabriquées.

Après le dépôt (monocouche), l'échantillon est séché à 100°C pendant 10 min. Le dépôt final préparé est traité thermiquement sous air pendant 2 h à 500°C , dans un four numérique de marque Nabertherm (D-2804 Lilienthal/Bremen) de laboratoire de traitement thermique de l'université Larbi Tebessi de Tébessa (voire **Figure II.5**). On arrête le chauffage et on laisse les substrats se refroidir jusqu'à la température ambiante, pour éviter les chocs thermiques qui risquent de casser l'échantillon, ensuite ont récupéré nos échantillons et nous le gardons dans des pochettes. On remarque que les films déposés sont bon transparent et bon

adhérent aux substrats de verre. Finalement, Après le recuit, les substrats sont coupés à l'aide d'un stylo à pointe en diamant (**Figure II.6**).



Figure II.5 : Le four utilisé pour le recuit.

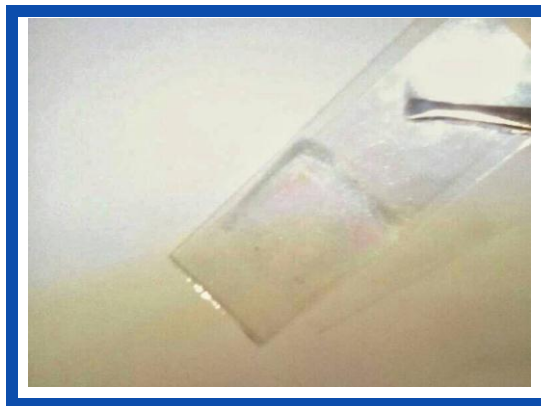


Figure II.6 : une couche mince de TiO_2

Par conséquent, dans notre travail nous avons réalisés une série d'échantillons en couches minces de TiO_2 dopé 0%, 3%, 5% et 7% mass. Ag.

II.2. Les techniques de caractérisation

Les techniques utilisées pour l'étude de nos couches sont étaient disponibles au Laboratoire Couches Minces et Interfaces (*LCMI*) à l'Université Constantine. Nous avons caractérisé les couches minces de TiO_2 par deux méthodes variées: la spectroscopie UV-visible pour l'étude des propriétés optiques et La spectroscopie Raman pour l'étude des propriétés structurales.

II.2.1. Techniques de caractérisation optique

II.2.1.1. La spectroscopie UV-Visible

Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueur d'onde dans lequel les mesures sont faites. On peut distinguer les domaines: ultraviolet-visible, infrarouge et micro-onde [42]. Le spectrophotomètre UV-Visible est constitué de trois parties principales : La source du rayonnement, le porte échantillon, référence et détecteur.

A la sortie de la source, la lumière est polychromatique. Le monochromateur schématisé dans la figure rend le faisceau monochromatique. A la sortie de ce dernier le faisceau est envoyé sur deux miroirs, chacun des faisceaux résultants traverse ensuite soit l'échantillon soit la référence. Ensuite les deux faisceaux sont envoyés sur un photomultiplicateur puis vers un enregistreur [59]. Nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur à double faisceau, de type *UV-3101 PC-SHIMADZU*, dont le principe de fonctionnement est représenté par le schéma de la **Figure II.7**. Piloté par ordinateur, le traitement des spectres s'effectue à l'aide du logiciel UVPC [26].

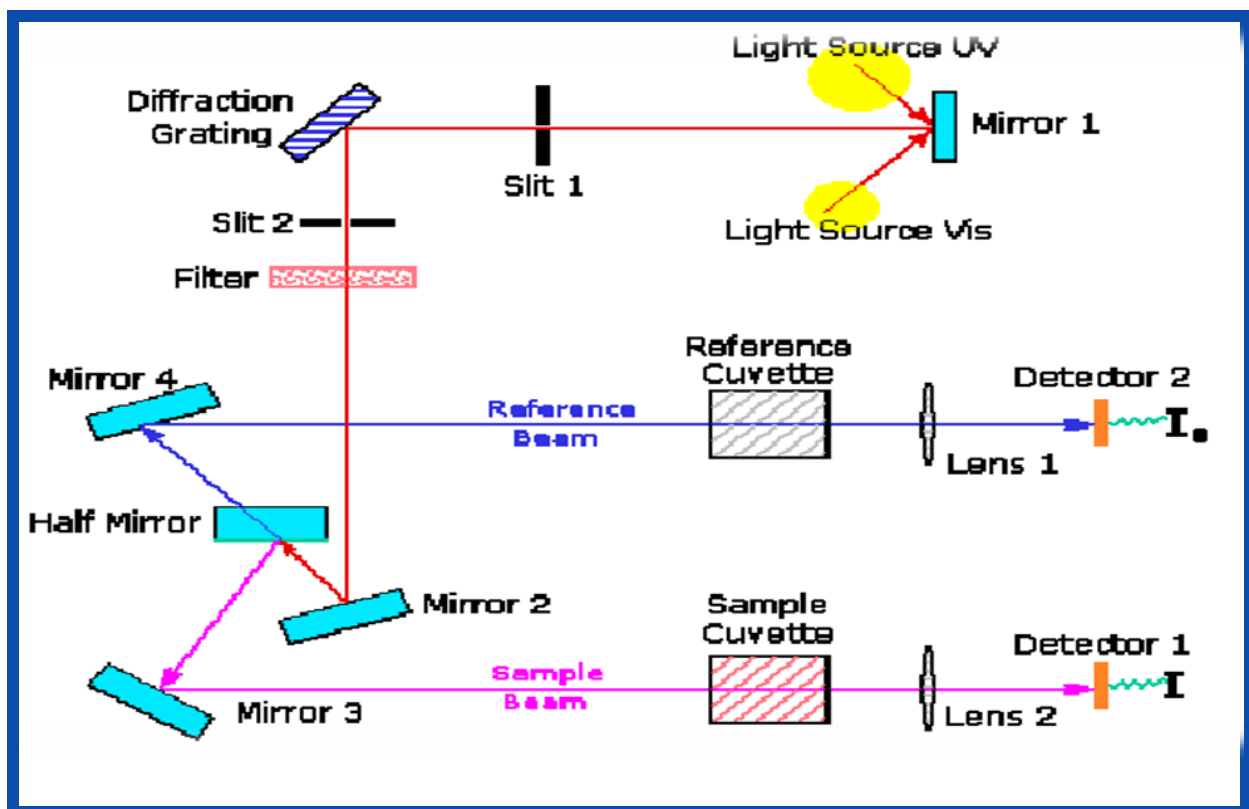


Figure II.7 : Représentation schématique du spectrophotomètre à double faisceau [60].

Le spectre obtenu donne la variation de la transmittance en pourcentage en fonction de la longueur d'onde (**Figure II.8**).

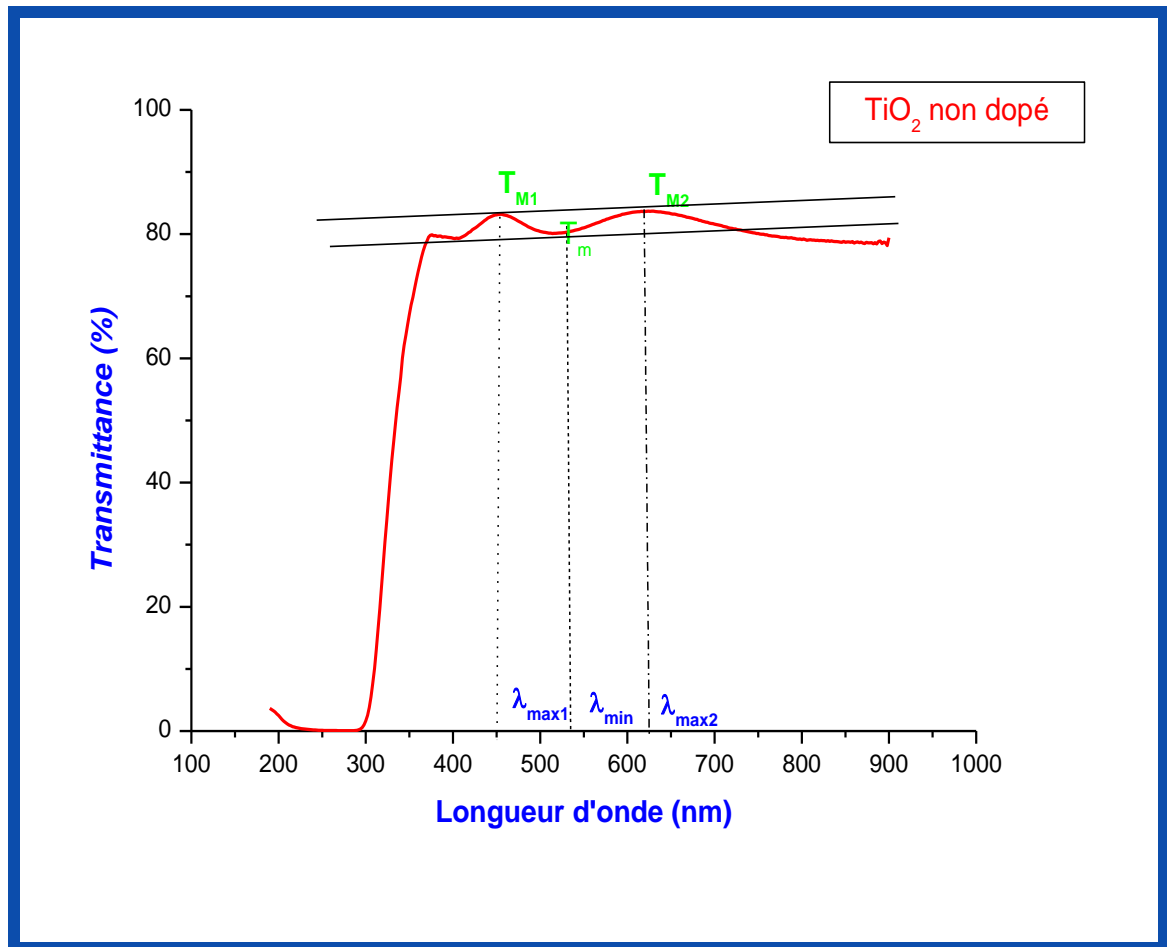


Figure II.8. Spectre typique de transmittance d'une couche mince de TiO_2 non dopé.

Par ailleurs, grâce aux interférences, nous pouvons déterminer les paramètres suivants: l'épaisseur de couche(d), gap optique(E_g), le coefficient d'absorption (α), l'énergie d'Urbach (E_u) et l'indice de réfraction(n).

Les constantes physiques utilisées dans les calculs sont définies dans la **Figure II.9**.

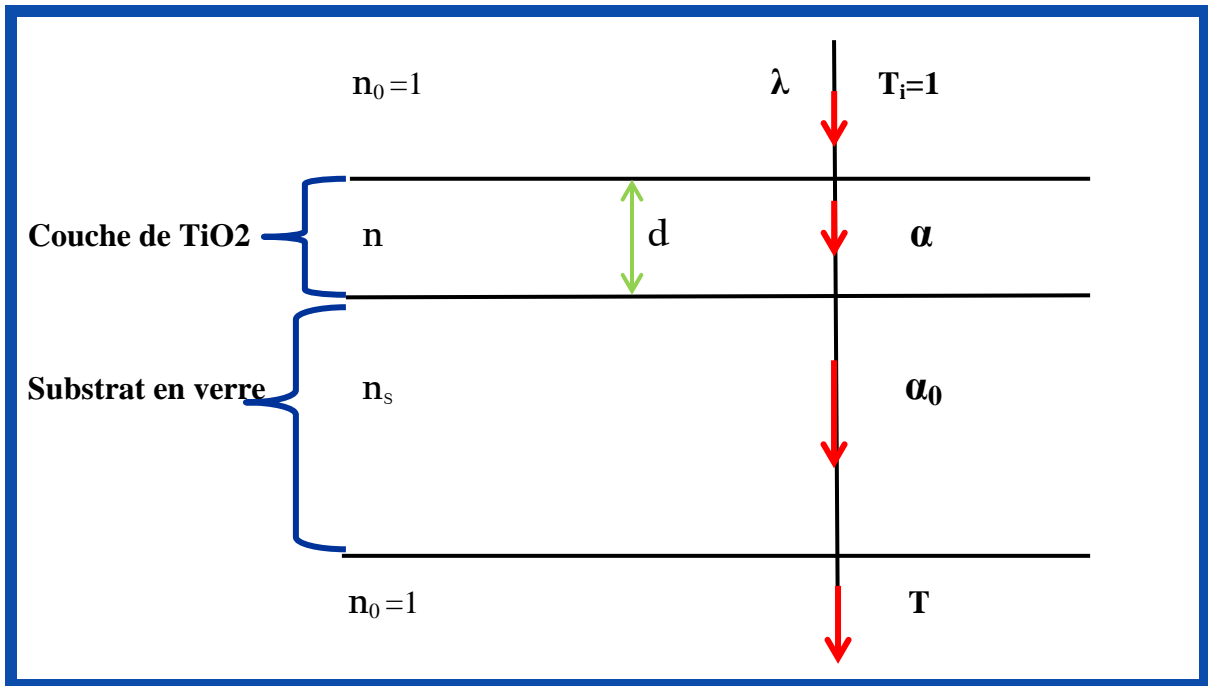


Figure II.9. Système d'une couche mince absorbante sur le substrat transparent épais [61].

T est la transmittance, α est le coefficient d'absorption du film, λ est la longueur d'onde de la lumière incidente, n et n_s sont les indices de réfractons du film et du substrat respectivement et d représenté l'épaisseur du film.

En utilisant les paramètres physiques définis dans la Figure II.9 et le spectre de transmission obtenu, nous pouvons déterminer l'épaisseur de la couche comme suit:

Dans le cas où la couche est épaisse d'une part et lisse d'autre part, des réflexions multiples de la lumière se font 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 comme on l'a déjà signalé avec des minima et des maxima en fonction de la longueur d'onde.

Soit λ_1 et λ_2 les longueurs d'ondes de deux maxima consécutifs, et T_{M1} et T_{M2} , Les transmissions respectives, T_m la transmission du minima qui se trouve entre les deux (Figure II.8). L'épaisseur de la couche est déterminée à partir de la relation [62,60]:

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

n_1 et n_2 sont des indices de réfraction de la couche pour les longueurs d'onde λ_1 et λ_2 sont tirés de la relation:

$$n_{1,2} = \left[N + (N^2 + n_s^2)^{1/2} \right]^{1/2} \quad (II.2)$$

n_s : indice de réfraction du substrat.

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

$$N_{1,2} = [2n_s(T_M - T_m)T_M T_m] + (n_s^2 + 1)/2 \quad (\text{II.3})$$

Dans le domaine spectral où la lumière est absorbée, et en connaissant l'épaisseur de la couche, on peut déterminer le coefficient d'absorption pour chaque valeur de la transmittance T en (%) qui correspond à une énergie par la loi de Beer-Lambert[43]. A partir du spectre de transmission de la couche (tel qu'il a été décrit dans la page précédente **Figure II.8**)

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

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

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

Où d et $T(\%)$: l'épaisseur et le pourcentage de la transmittance optique de l'échantillon.

Dans le domaine de fort absorption ($\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$) pour un gap direct tel que celui du TiO_2 ,

α s'exprime en fonction du gap (E_g) selon l'équation suivante[59] :

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = A(h\nu - E_g) \quad (\text{II.6})$$

A : constant.

E_g [eV]: gap optique.

$h\nu$: L'énergie d'un photon.

Ainsi, si l'on trace $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de l'énergie d'un photon $E = h\nu$ (sachant que $h\nu$ (eV) = $hc/\lambda = 12400/\lambda(\text{\AA})$ [60]. Et que l'on prolonge la partie linéaire de $\alpha^{1/2}$ jusqu'à l'axe des abscisses (c'est-à-dire pour $\alpha^{1/2} = 0$), on obtient la valeur de E_g , (voire la **Figure II.10**).

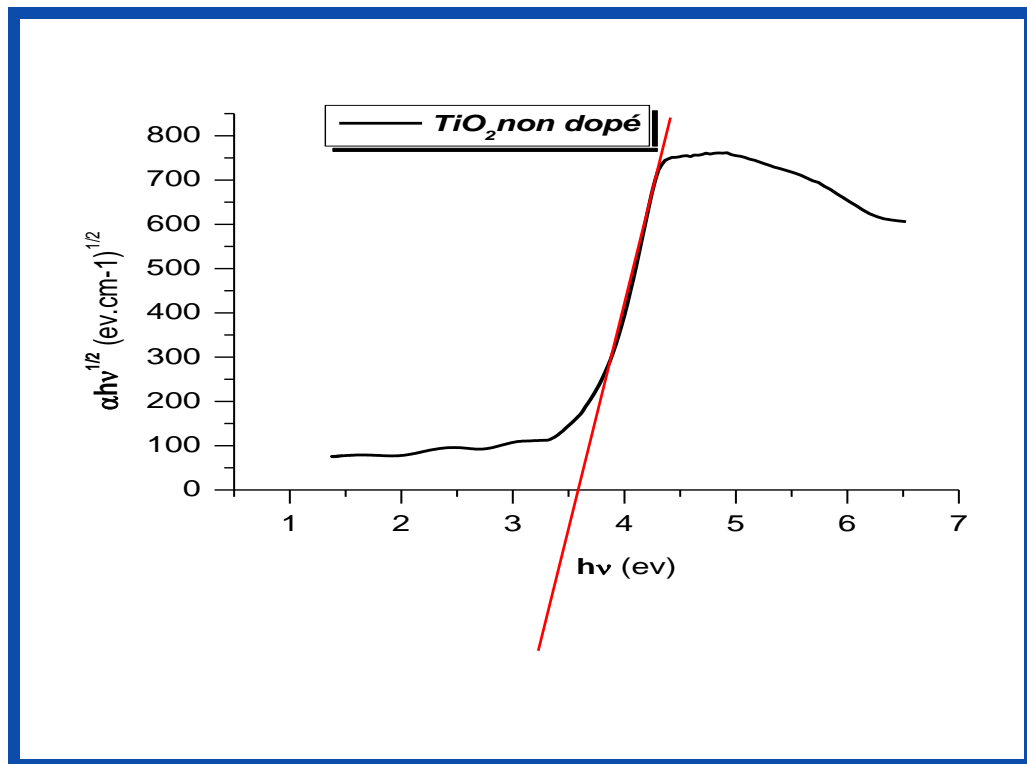


Figure II.10. Détermination du gap d'énergie par l'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de $(h\nu)$ pour une couche mince de TiO_2 non dopé.

Un autre paramètre important qui caractérise le désordre du matériau est l'énergie d'*Urbach*[62]. D'après la loi d'*Urbach*, l'expression du coefficient d'absorption est de la forme:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_u}\right) \quad (\text{II.7})$$

En traçant $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$ (voir **Figure II.11**) on peut accéder à la détermination de la valeur de E_u ou bien (E_{00}) :

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \left(\frac{h\nu}{E_u}\right) \quad (\text{II.8})$$

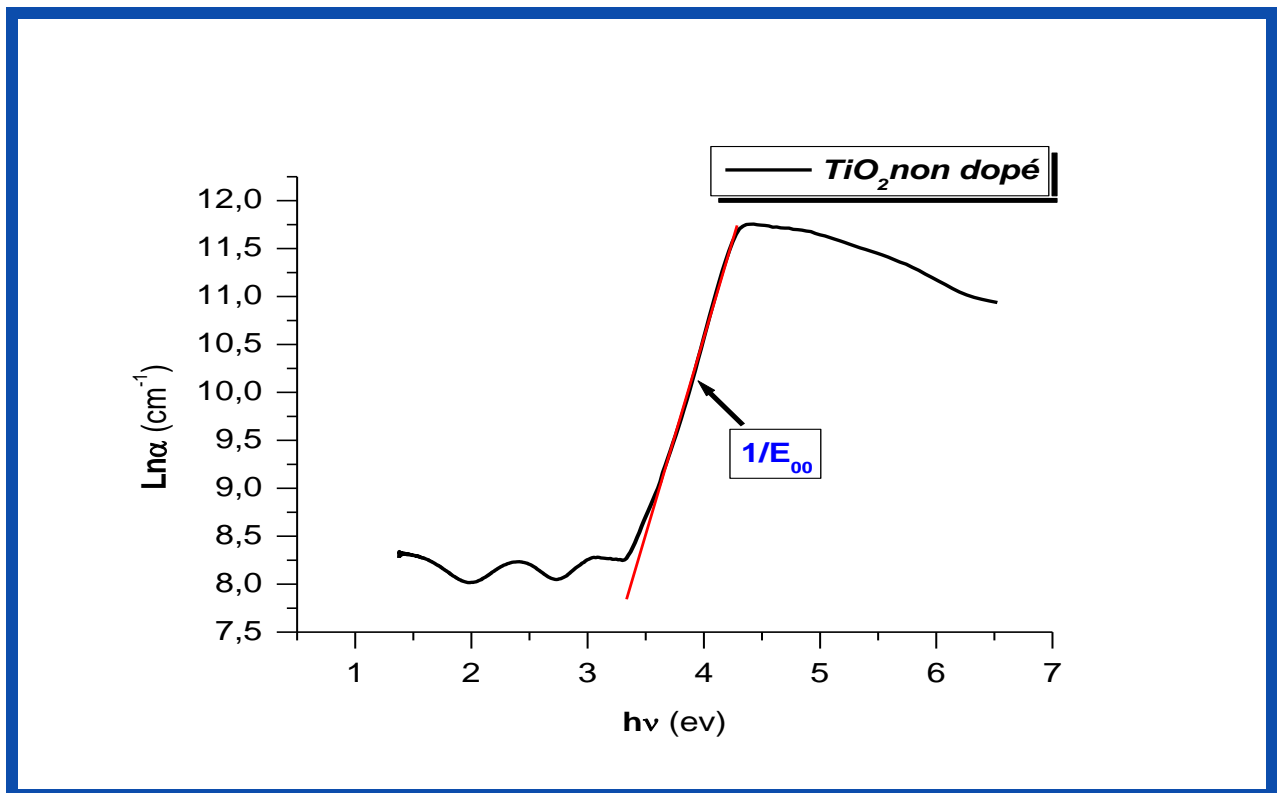


Figure II.11. Détermination du désordre par extrapolation à partir de la variation de $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$ pour une couche mince de TiO_2 non dopé.

II.2.1. Techniques de caractérisation structurale

II.2.1.1. La spectroscopie Raman

Lors de l'interaction d'un faisceau lumineux avec la matière, plusieurs phénomènes peuvent se produire. Une partie du faisceau lumineux est réfléchi, une partie est diffusée et une partie peut être transmise à travers l'échantillon (voire la [figure III.12](#)). Au cours de la propagation dans un milieu dense, différents phénomènes apparaissent : la réfraction, l'absorption, la diffusion, et éventuellement d'autres effets non-linéaires. L'absorption peut induire ensuite une photoluminescence ou des processus de désexcitation non-radiatifs [63].

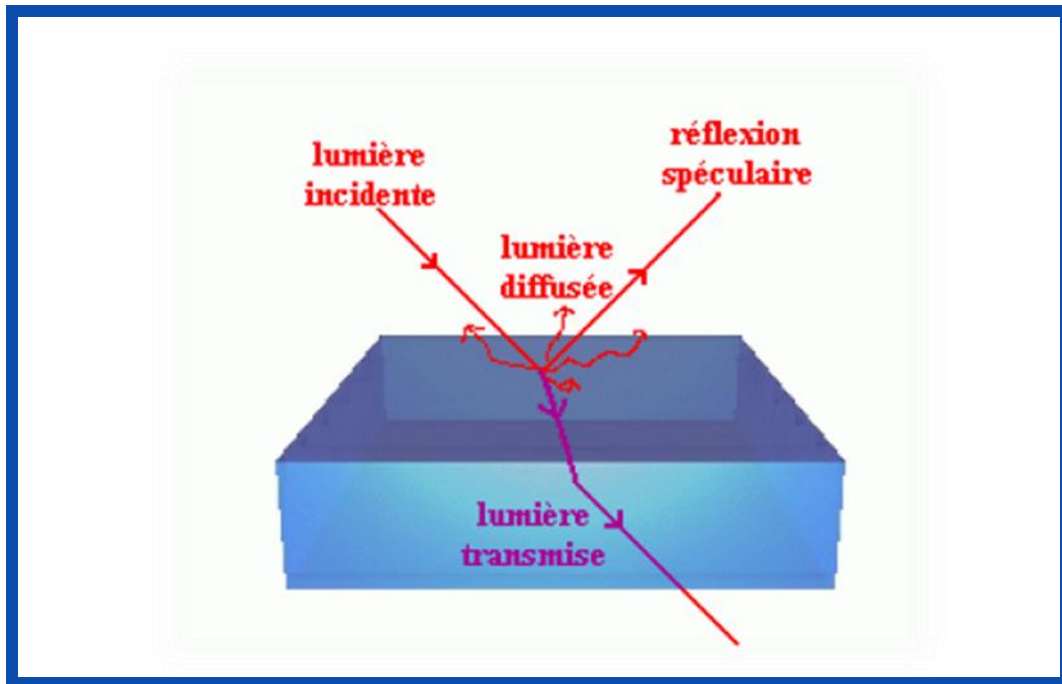


Figure II.12. Représentation schématique de différents phénomènes produits dans l'interaction d'un faisceau lumineux avec un milieu dense [63].

La spectroscopie Raman est basée sur l'effet Raman, phénomène de diffusion inélastique de la lumière. Lorsqu'une molécule irradiée par une onde électromagnétique de fréquence ν_0 une partie de la lumière est absorbée et une autre partie est diffusée ν_{diff} . Cette diffusion a lieu soit avec la même fréquence, c'est la diffusion élastique ou Rayleigh, soit avec une fréquence différente, c'est la diffusion Raman [61].

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

La spectroscopie Raman permet donc de déterminer les différents niveaux d'énergie vibrationnels et de les relier aux structures des cristaux. En effet, la position des niveaux d'énergie est directement liée à la structure du matériau et à la nature des liaisons interatomiques dans le cristal [4].

La **figure III.13** illustre de manière schématique les transitions d'énergie à la base des spectroscopies infrarouges et Raman. Un relevé de l'intensité de la lumière dispersée par rapport à la différence d'énergie (ou décalage) fournit un spectre Raman. Chaque pic correspond à un décalage Raman de l'énergie de lumière incidente, $h\nu$ [19].

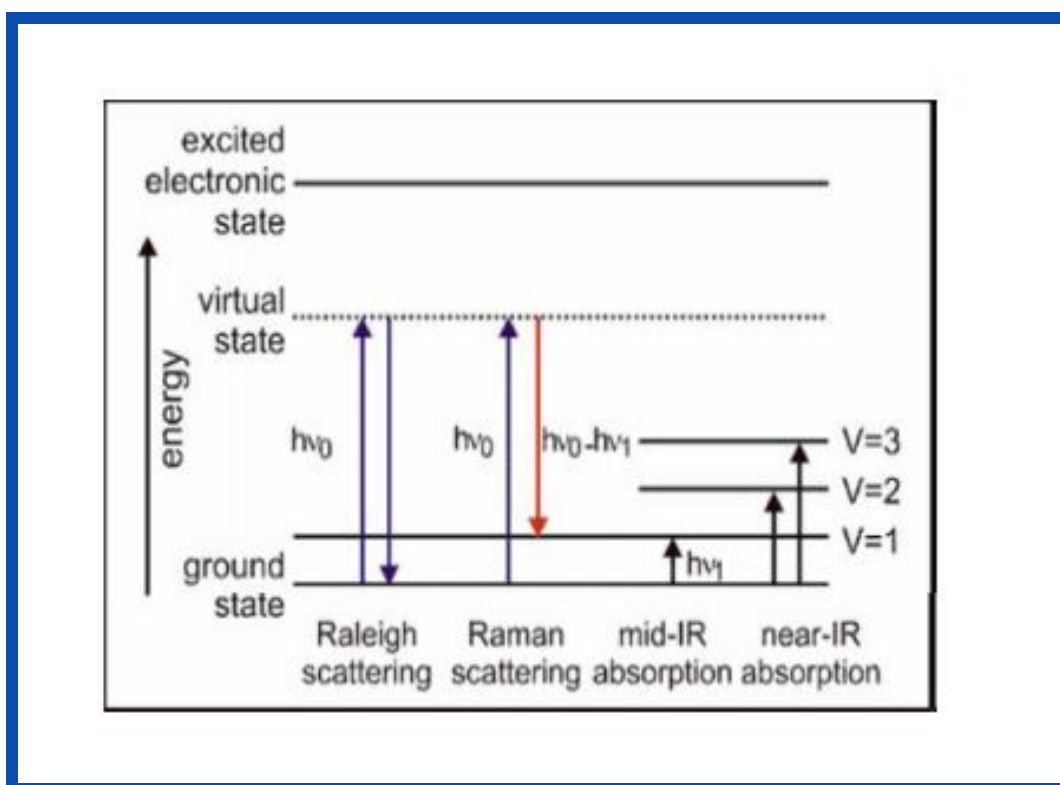
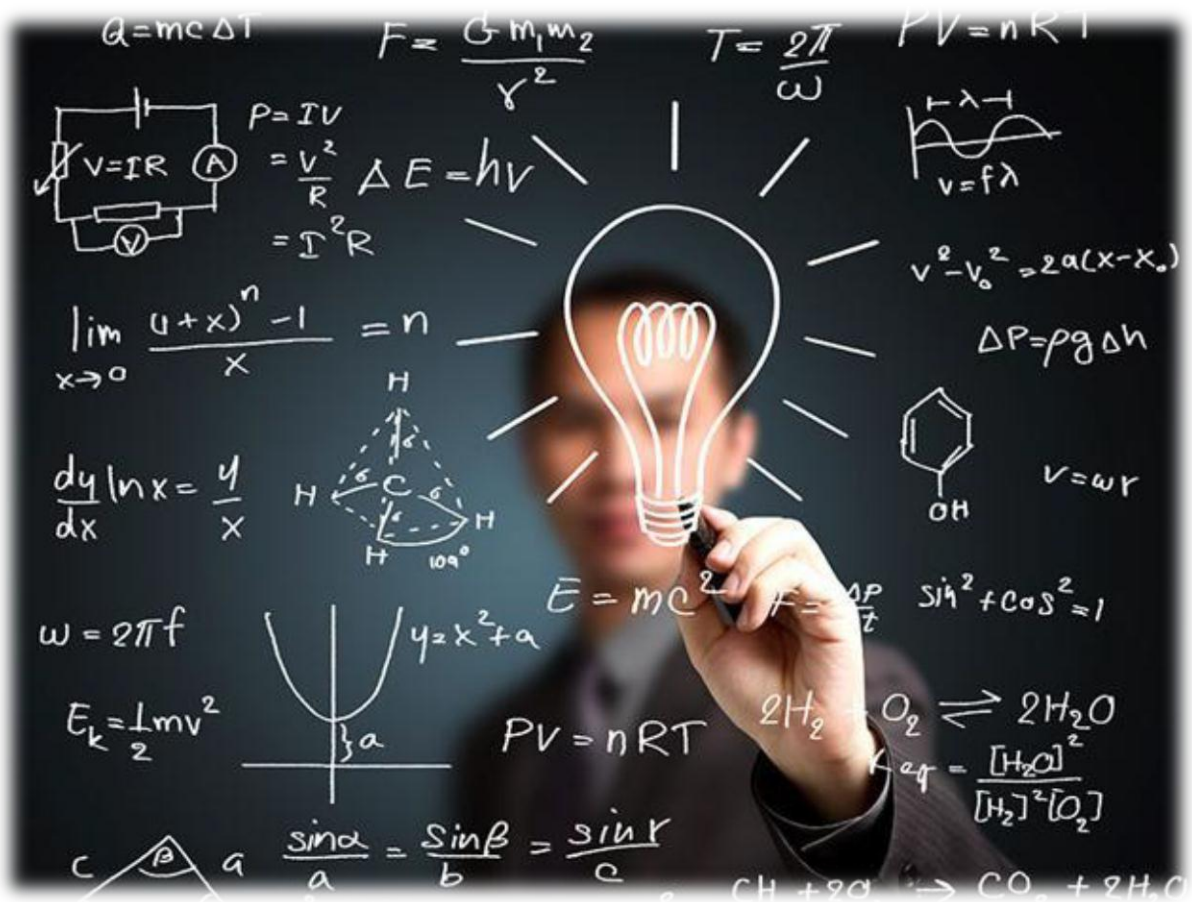


Figure II.13. Diagramme des niveaux d'énergie pour différentes transitions en spectroscopie Vibratoire [19].

Dans notre étude, les spectres Raman sont enregistrés à la température ambiante à l'aide d'un microscope *Renishaw invia*.

Chapitre III

Résultats expérimentaux et discussion



" La vraie générosité envers l'avenir consiste à tout donner au présent "

∞ Albert camus ∞

III.1. Etudes structurales par spectroscopie Raman

Le *rutile* est la phase thermodynamiquement stable à température ambiante, mais les phases *anatase* et *brookite* peuvent aussi être observées à température ambiante, notamment dans le cas de poudres de taille nanométrique [63]. Les phases *rutile* et *brookite* ne sont pas présents dans nos spectres Raman, nous n'en parlerons donc pas par la suite.

La théorie des groupes donne la représentation suivante pour les vibrations optiques de l'anatase:

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

Les modes A_{1g} , B_{1g} et E_g sont actif en spectroscopie Raman et les modes A_{2u} et E_u sont actif en spectroscopie infrarouge. Le mode B_{2u} est actif en spectroscopie *Raman* et en spectroscopie infrarouge .il y a donc 6 modes de vibration permis en spectroscopie *Raman*. Le tableau III.1 résume la position des bandes caractéristiques de cette structure, obtenue par l'analyse de la théorie des groupes [63].

Tableau III.1 : Fréquence des bandes *Raman* de TiO₂ cristallin.

Anatase [Ohsaka (1978)]	
Mode	Fréquence (cm ⁻¹)
E_g (1)	144
E_g (2)	197
B_{1g} (1)	399
A_{1g}	514
B_{1g} (2)	519
E_g (3)	639

Les couches minces TiO_2 présentent généralement une structure de type anatase. Sur les figures III.1, 2, 3 et 4 sont présentés les spectres *Raman* des couches de dioxyde de titane TiO_2 , non dopé et dopé argent ($\text{TiO}_2:\text{Ag}$), déposées sur des substrats de verre.

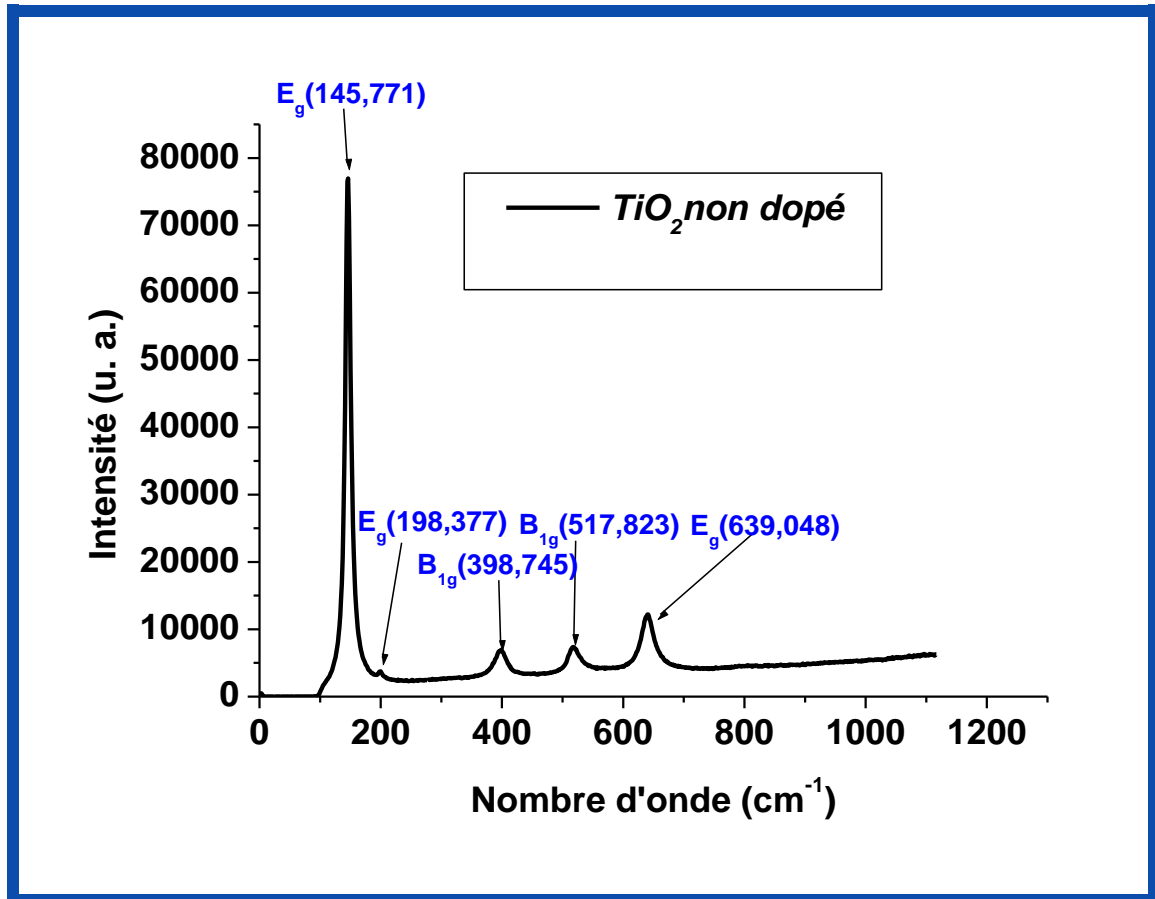


Figure III.1: Le spectre *Raman* des couches minces de TiO_2 non dopé.

Le spectre Raman de couche mince de TiO_2 non dopé (**figure III.1**) a montré cinq bandes liées aux modes actifs *Raman* ont été observées à $145,771$, $198,377$, $398,745$, $517,823$ et $639,048 \text{ cm}^{-1}$ pour l'anatase TiO_2 ($3E_g + 2B_{1g} + A_{1g}$) avec le mode A_{1g} chevauché par le pic B_{1g} à $517,823 \text{ cm}^{-1}$.

Les figures III. 2, 3 et 4 représentent les spectres Raman des couches minces TiO_2 pour des concentrations de 3, 5 et 7% mass. Ag. D'après ces spectres, l'ensemble des échantillons semble correspondre encore à une phase anatase.

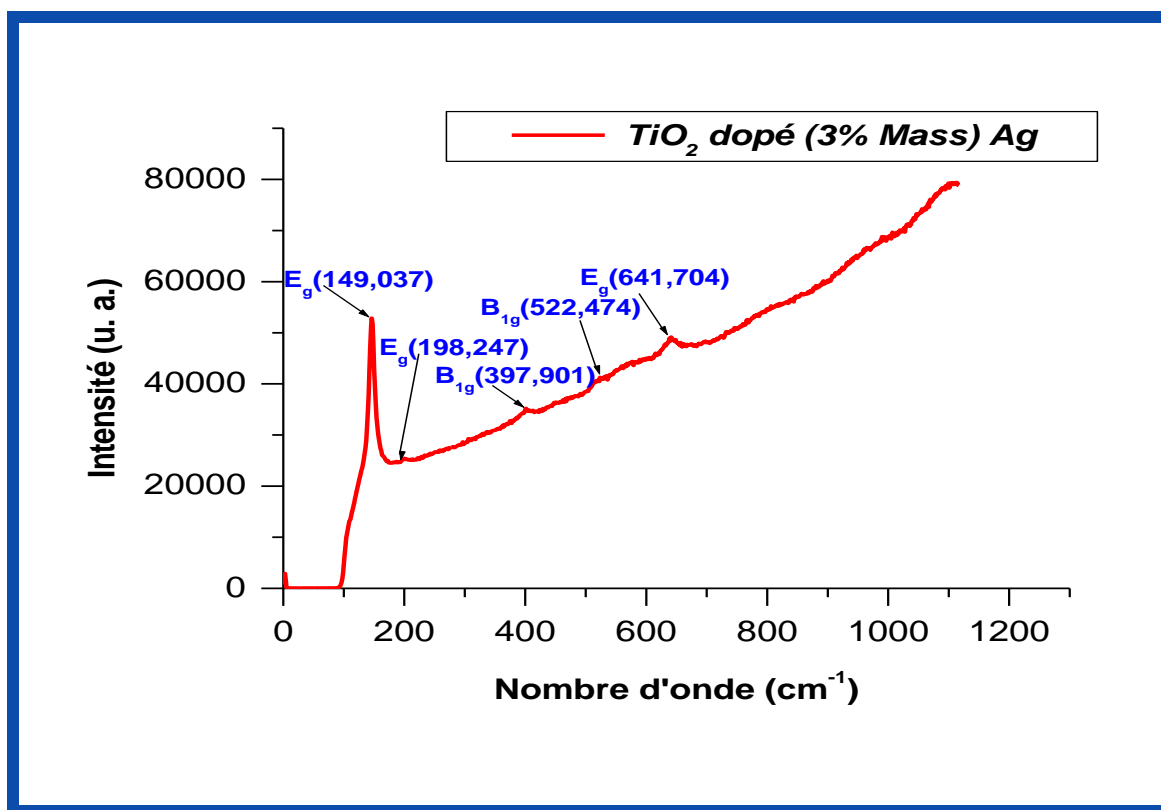


Figure III.2 : Le spectre *Raman* des couches minces de TiO₂ dopé 3% Mass. Ag

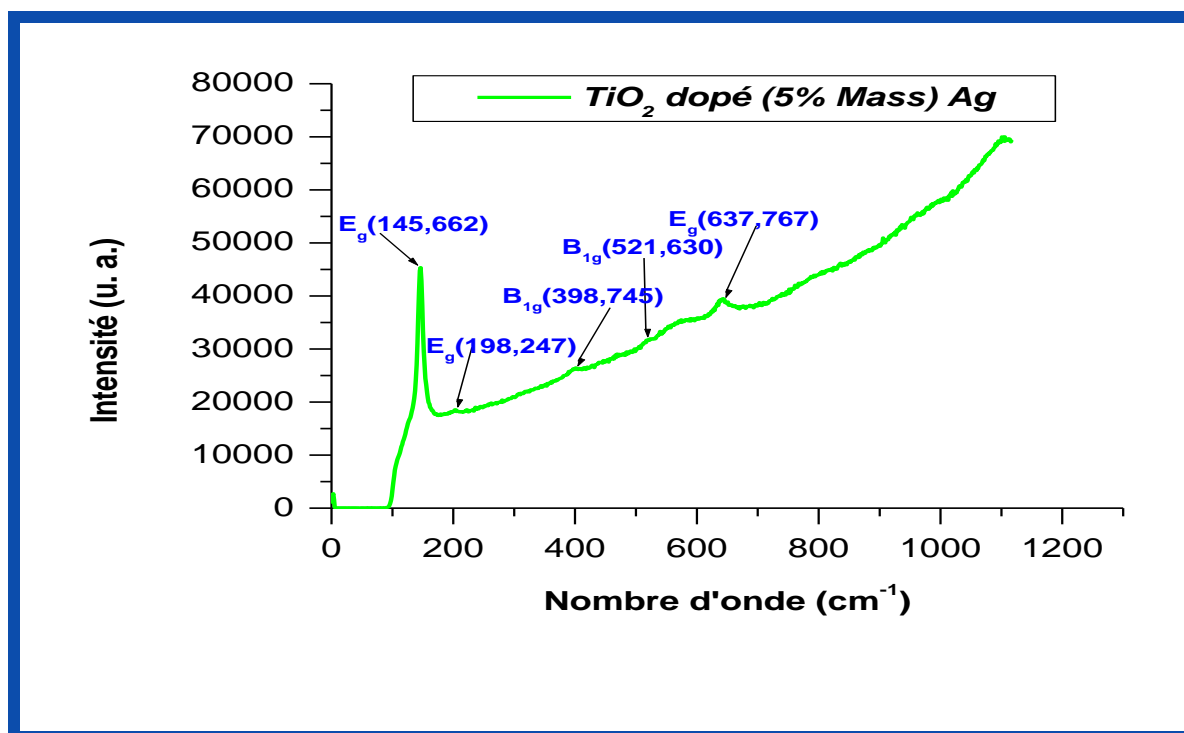


Figure III.3 : Le spectre *Raman* des couches minces de TiO₂ dopé 5% Mass. Ag

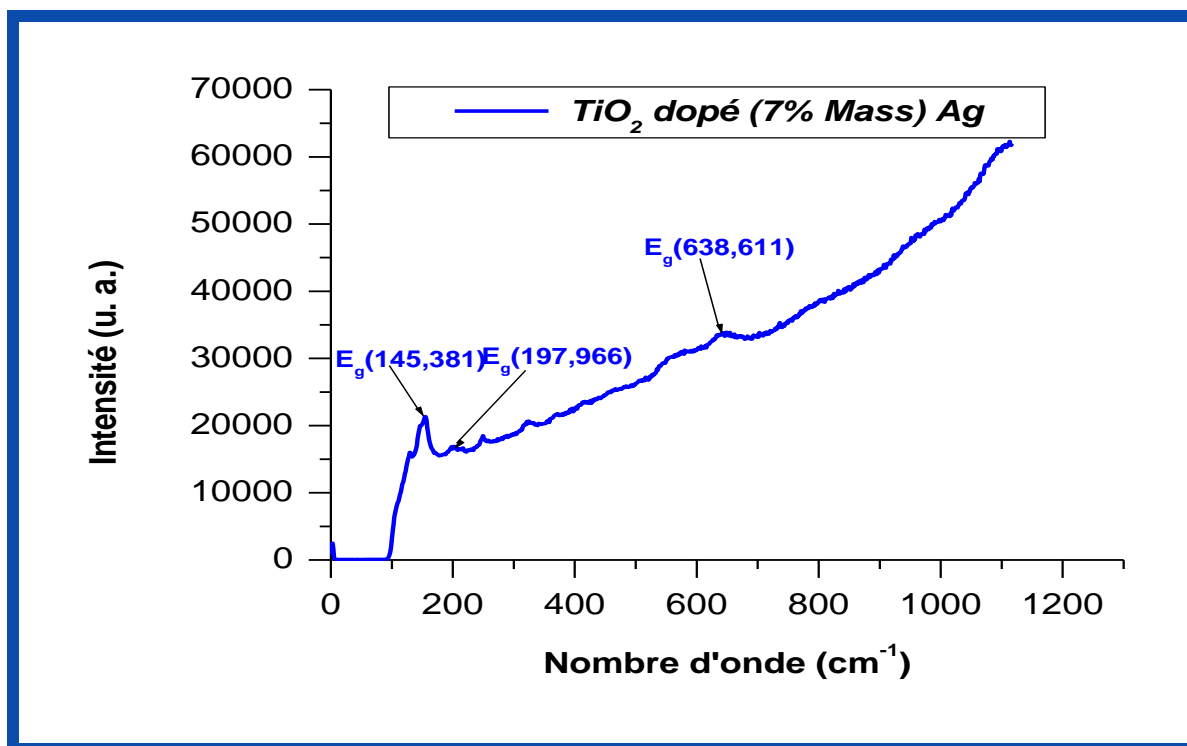


Figure III.4: Le spectre *Raman* des couches minces de TiO₂ dopé 7% Mass. Ag

Le tableau III.2 résume la position des bandes caractéristiques pour des couches minces de TiO₂:Ag, obtenues par spectroscopie *Raman*.

Tableau III.2: Position de Modes de vibration *Raman* de TiO₂: Ag.

pourcentage du dopage %Mass.	1-E _g (cm ⁻¹)	2-E _g (cm ⁻¹)	1-B _{1g} (cm ⁻¹)	A _{1g} +2-B _{1g} (cm ⁻¹)	3-E _g (cm ⁻¹)
	Monocristal Anatase	144	197	399	514+519
0	145,771	198,377	398,745	517,823	639,048
3	149,037	198,247	397,901	522,474	641,704
5	145,662	198,247	398,745	521,630	637,767
7	145,381	197,966	--	--	638,611

On remarque également que l'intensité des pics diminue avec l'augmentation du taux de dopage. Ceci atteste de l'inhibition de la qualité cristalline des couches TiO₂:Ag.

En outre, dans le tableau III.2, on remarque que les positions des pics se déplacent. Le faible déplacement peut être expliqué par la présence de contraintes mécaniques dans le

film et aussi, il est très probable que la présence d'ions Ag^{3+} dans le réseau a entraîné le déplacement de pics d'absorption caractéristiques de TiO_2 [50].

De plus, aucun mode de vibration relatif à Ag ou Ag_2O_3 n'a été observé dans les couches TiO_2 dopé Ag . A partir de ces spectres *Raman*, on peut conclure que l'incorporation de l'argent comme élément dopant affecte le réseau du TiO_2 (dans le cas du dopage passe de 3 à 7 % mass Ag). Ce résultat est en bon accord avec les travaux de *T. Ali et al* [64].

III.1. Etudes optiques par spectroscopie UV-Visible

III. 2.1.Spectroscopie de transmittance UV-Visible

La **figure III.4** représente la variation de la transmittance pour des films minces de TiO_2 à différents pourcentages du dopage (0, 3, 5 et 7% Mass. Ag) et pour une même température de recuit (500 °C) en fonction de la longueur d'onde.

L'allure générale des spectres est presque identique, ils sont composés de deux régions :

- ❖ Une région caractérisée par une forte absorption située à $\lambda < 370$ nm, cette absorption est due à la transition électronique inter bande, ce qui justifie son utilisation pour la détermination du gap optique des films ;
- ❖ Une région d'une grande transmittance, elle est de l'ordre de 60 à 85 % pour l'ensemble des films sur une large gamme de longueur d'onde de 370 à 900 nm. ces valeurs ont été rapportées par plusieurs auteurs [65]. Cette transparence élevée est l'une des propriétés qui explique l'intérêt porté aux couches minces de TiO_2 dopées ou non dopées.

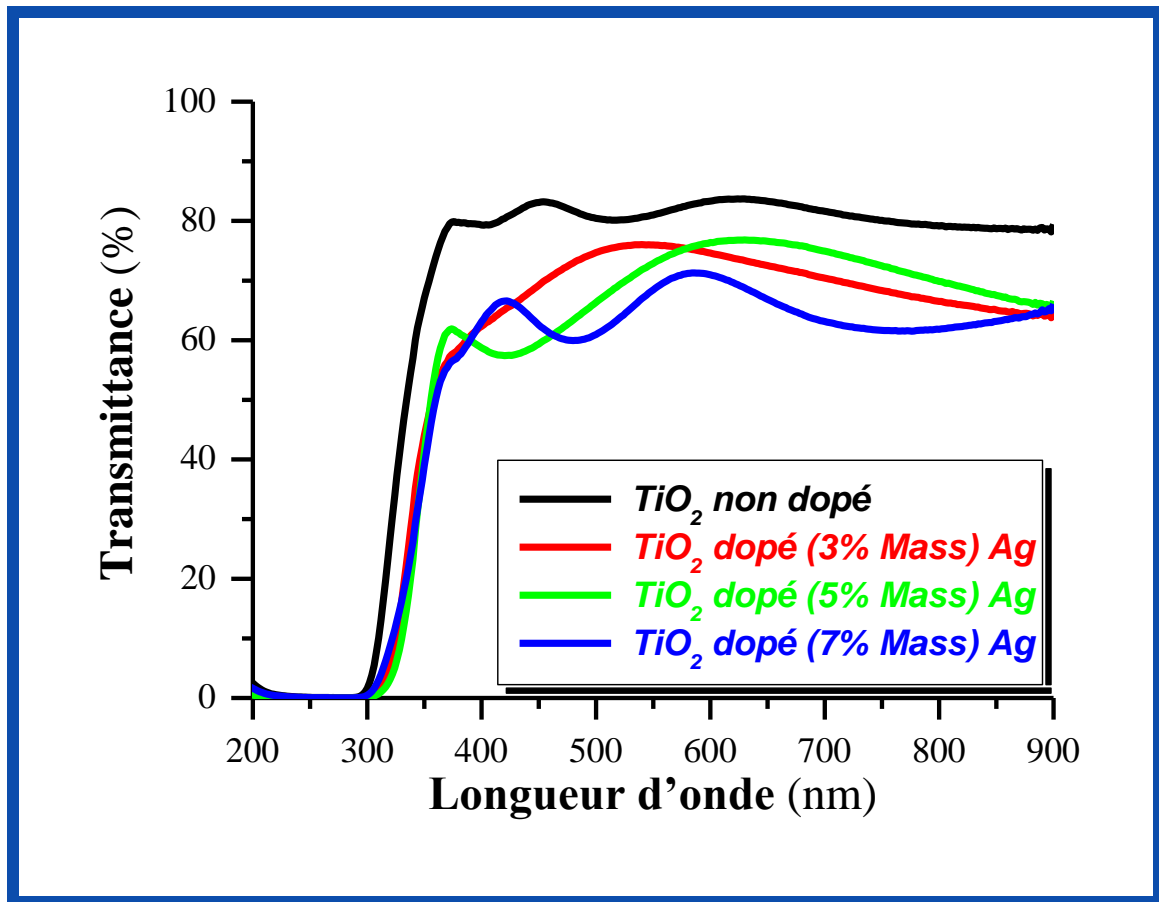


Figure III.5: Spectres de transmissions des couches minces TiO₂ pour des concentrations de 0, 3, 5 et 7% Mass. Ag.

Nous observons un décalage du seuil d'absorption vers les grandes longueurs d'onde, pour les couches minces de TiO₂ dopée. Ce décalage est dû à l'accroissement de la concentration des porteurs libres dans le matériau. Le décalage dans le seuil d'absorption est aussi égal à la variation du gap ΔE_g qui est exprimé par la relation suivante [62]:

$$\Delta E_g = \frac{h^2}{8m^*} \left(\frac{3n}{\pi} \right)^{\frac{2}{3}} \quad \text{(III.2)}$$

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

Nous remarquons aussi la présence de franges d'interférences dans la région de forte Transparence, comme montré sur la **Figure III.5**, cette présence traduit le fait que nos couches sont, d'une part épaisses, et rugueuse d'autre part.

De plus, l'exploitation de ces spectres nous permet de calculer le gap optique, le désordre ainsi que la porosité.

III. 2.1.1. Exploitation des spectres UV-visible

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

Les indices de réfraction de nos couches minces de TiO₂:Ag avec différentes concentration d'argent ont été calculés à partir du spectre de transmittance enregistré correspondant à la **figure III.6**. L'indice de réfraction (*n*) sur l'intervalle spectral est calculé en utilisant les expressions **II.2** et **3** (voir chapitre **II**).

La porosité des couches minces est calculée à partir de l'équation suivante **[25]**:

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

Où *n_d* est l'indice de réfraction de l'anatase sans pores (*n_d* = 2,52) **[25]**, et *n* l'indice de réfraction des couches minces poreuses. Les valeurs calculées de l'indice de réfraction (*n*) et de la porosité (*P*) des couches minces obtenues à différentes concentrations d'argent et recuit 500 °C pendant 2h, sont illustrées sur la **figure III.6**.

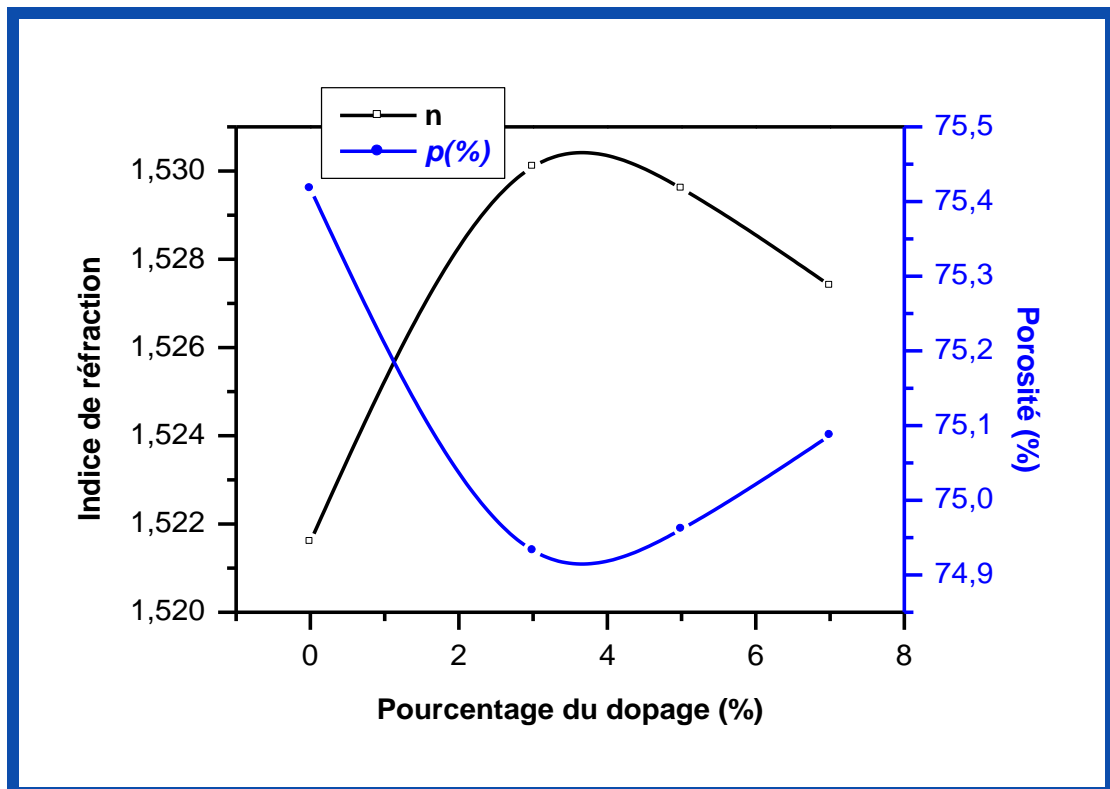


Figure III.6 : L'indice de réfraction et la porosité en fonction de pourcentage du dopage.

La **figure III.6** ci-dessus montre les résultats obtenus pour l'indice de réfraction (n) et la porosité (p). On constate que l'indice de réfraction (n) des couches minces TiO₂ non dopé et dopé à l'argent augmente en fonction de l'augmentation de la concentration du dopage d'une part, et que d'autre part la porosité (p) diminue avec la concentration du dopage, ceci est probablement lié à l'élimination des pores et à la densification du film associé ainsi qu'à l'élimination des composés organiques[25].

A partir du **tableau III.3**, on constate quand la concentration du dopant augmente de 0 à 5% Mass. Ag, l'indice de réfraction aussi augmente de **1,5216** à **1,5296** respectivement. Parallèlement, une légère diminution de l'indice de réfraction (**1,5274**) quand la concentration de dopant est encore augmentée jusqu'à 7% Mass. Ag.

Par contre la porosité quand la concentration du dopant augmente de 0 à 5% Mass. Ag, la porosité diminue de **75,417** à **74,961** respectivement. Parallèlement, une légère augmentation de la porosité (**75,086**) quand la concentration de dopant est encore augmentée jusqu'à 7% Mass. Ag.

Tableau III.3 : Valeurs de l'indice de réfraction (n) et la porosité (P) des échantillons TiO₂: Ag /verre recuit 2 h à 500°C

Pourcentage de dopant (Ag % Mass.)	l'épaisseur d (nm)	l'indice de réfraction(n)	la porosité (p)
0	588,1	1,521	75,417
3	111,64	1,530	74,932
5	151,53	1,529	74,961
7	243,52	1,527	75,086

III. 2.1.2. Gap optique et désordre :

a) Gap optique

A partir des spectres de transmittance nous avons déduit les gaps optiques E_g dans les films TiO₂ suivant la méthode décrite dans le chapitre II (Voir **Équation II.6**).

La **figure III.7** présente la variation de la grandeur $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de l'énergie $(h\nu)$ pour les films minces de TiO_2 dopé Ag: a) 0% Mass. Ag ; b) 3% Mass. Ag; c) 5% Mass. Ag; d) 7% Mass. Ag.

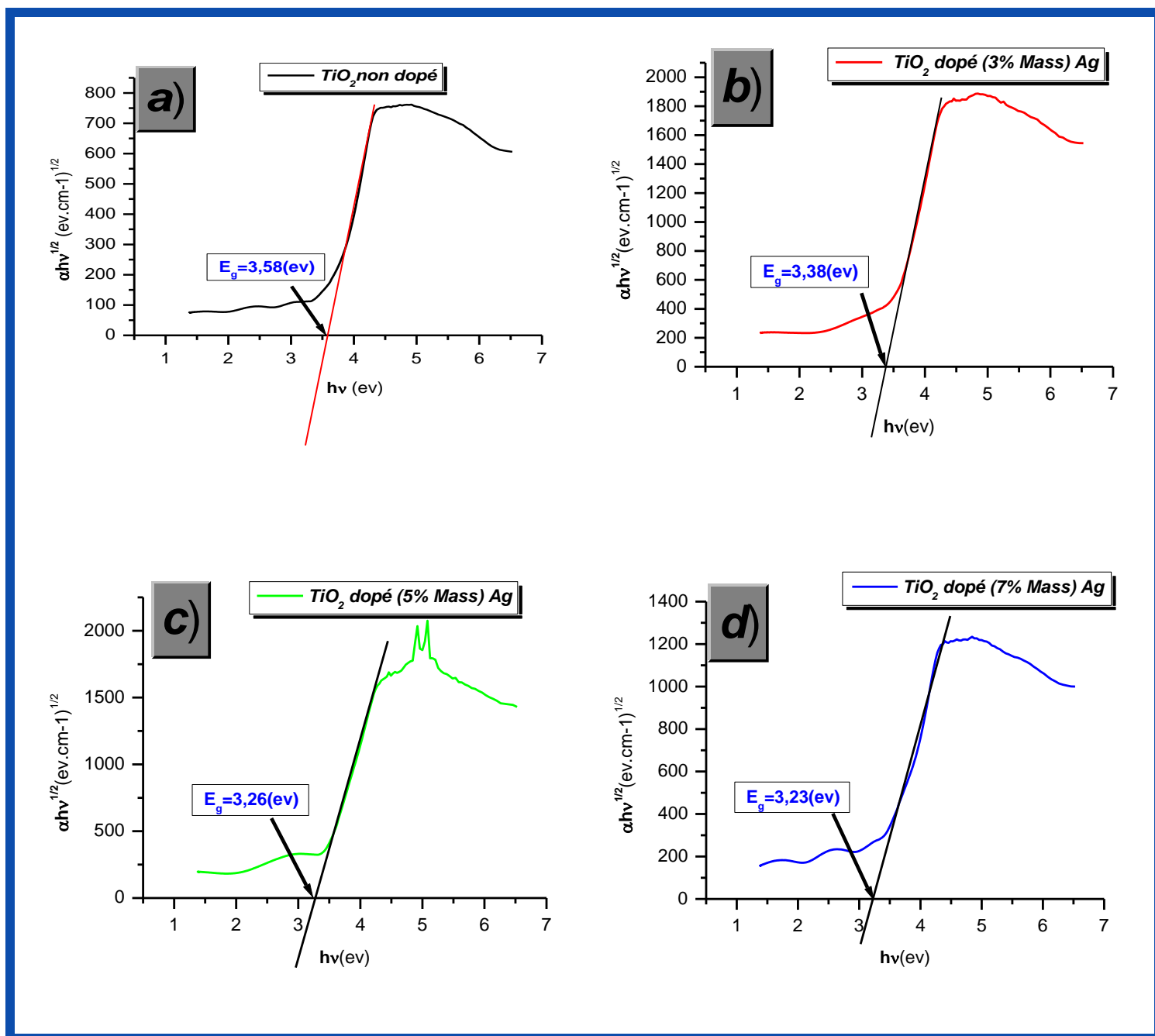


Figure III.7: Détermination du gap optique par extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de $h\nu$, dans les couches minces de TiO_2 dopé Ag: a) 0% Mass. Ag; b) 3% Mass. Ag; c) 5% Mass. Ag; d) 7% Mass. Ag.

Les valeurs de l'énergie de gap sont regroupées dans le **tableau III. 4**.

Tableau III. 4 : le gap optique (eV) en fonction de dopage en Ag.

Pourcentage de dopant (Ag % Mass.)	Gap Optique (eV)
0	3,58
3	3,38
5	3,26
7	3,23

La diminution du gap de 3,58eV pour TiO₂ non dopé jusqu'à 3,23 eV pour TiO₂ dopé 7% Mass. Ag. Ces valeurs obtenues au **tableau III. 4** du gap optique sont comparables à celles trouvées par *Mansoor Hussain et al* [66], qui varient entre 3,35 et 3.26 eV.

La diminution du gap avec le taux de dopage est essentiellement due aux distorsions provoquées dans le réseau suite à l'introduction de l'impureté (dopant) et à l'augmentation de la concentration des électrons libres [67].

En outre, Cela peut s'expliquer par le fait que la bande interdite est définie comme la différence d'énergie entre la bande de valence (d'où l'électron s'échappe lors de la photo-excitation) et la bande de conduction (qui reçoit l'électron excité). Le rétrécissement de la bande interdite de TiO₂, par l'action de l'argent, signifie qu'une quantité d'énergie plus faible (par exemple énergie de lumière visible) serait suffisante pour exciter les électrons (voir **Figure III.8**) [68].

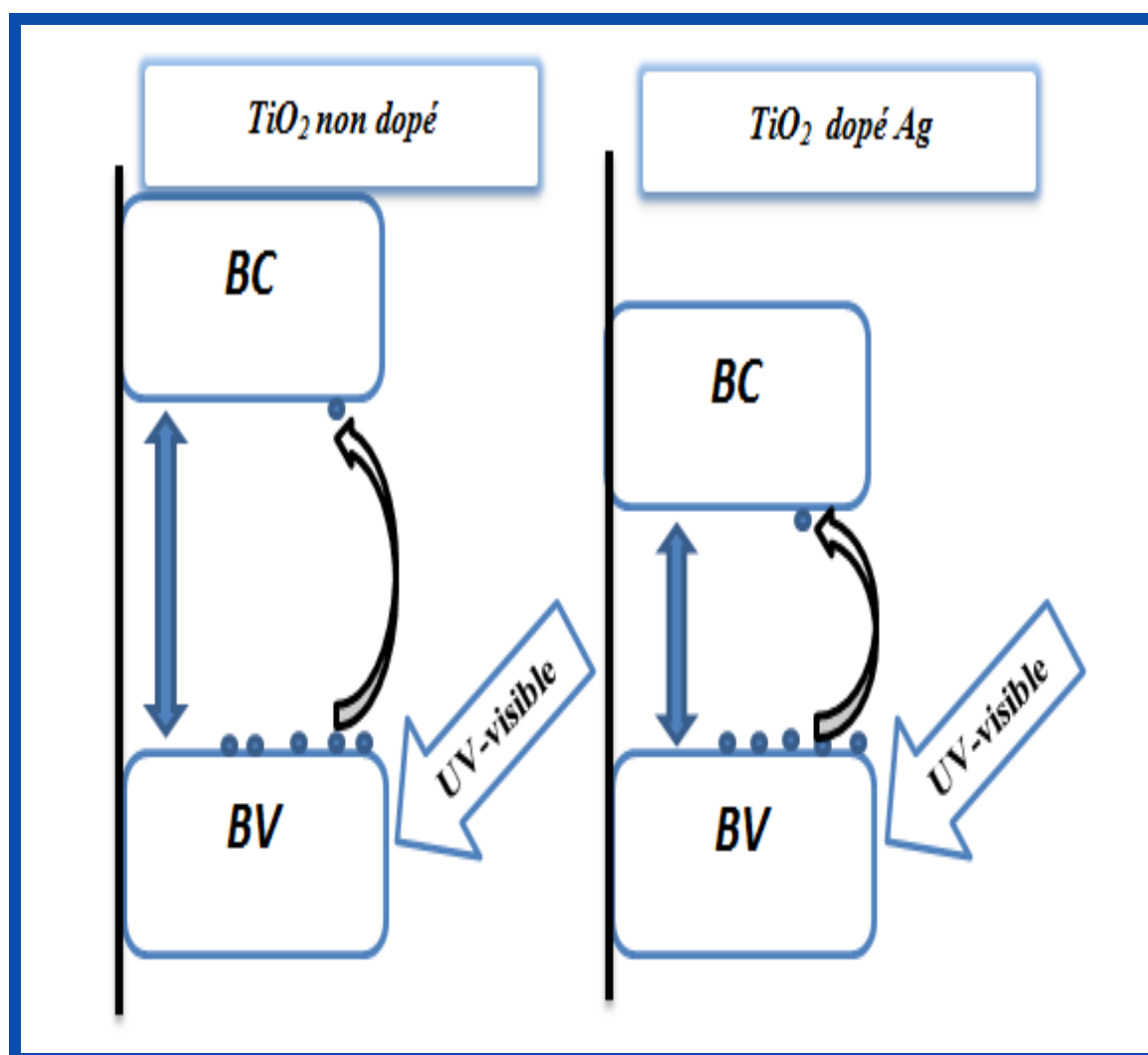


Figure III.8 : l'effet du dopage sur E_g

b) Energie d'Urbach (E_{00})

Pour déterminer le désordre (énergie d'Urbach ' E_{00} ') des couches minces TiO₂ non dopé et TiO₂ dopé Ag. Nous traçons le logarithme de α en fonction de $h\nu$ (Voir Équation II.7 et 8), afin d'accéder à la valeur de E_{00} .

La figure III.9 présente la détermination du désordre par extrapolation à partir de la variation de $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$, pour les couches minces de TiO₂:Ag en fonction de la concentration d'argent traitées à 500°C: a) 0% mass. Ag ; b) 3% mass. Ag; c) 5% mass. Ag; d) 7% mass. Ag.

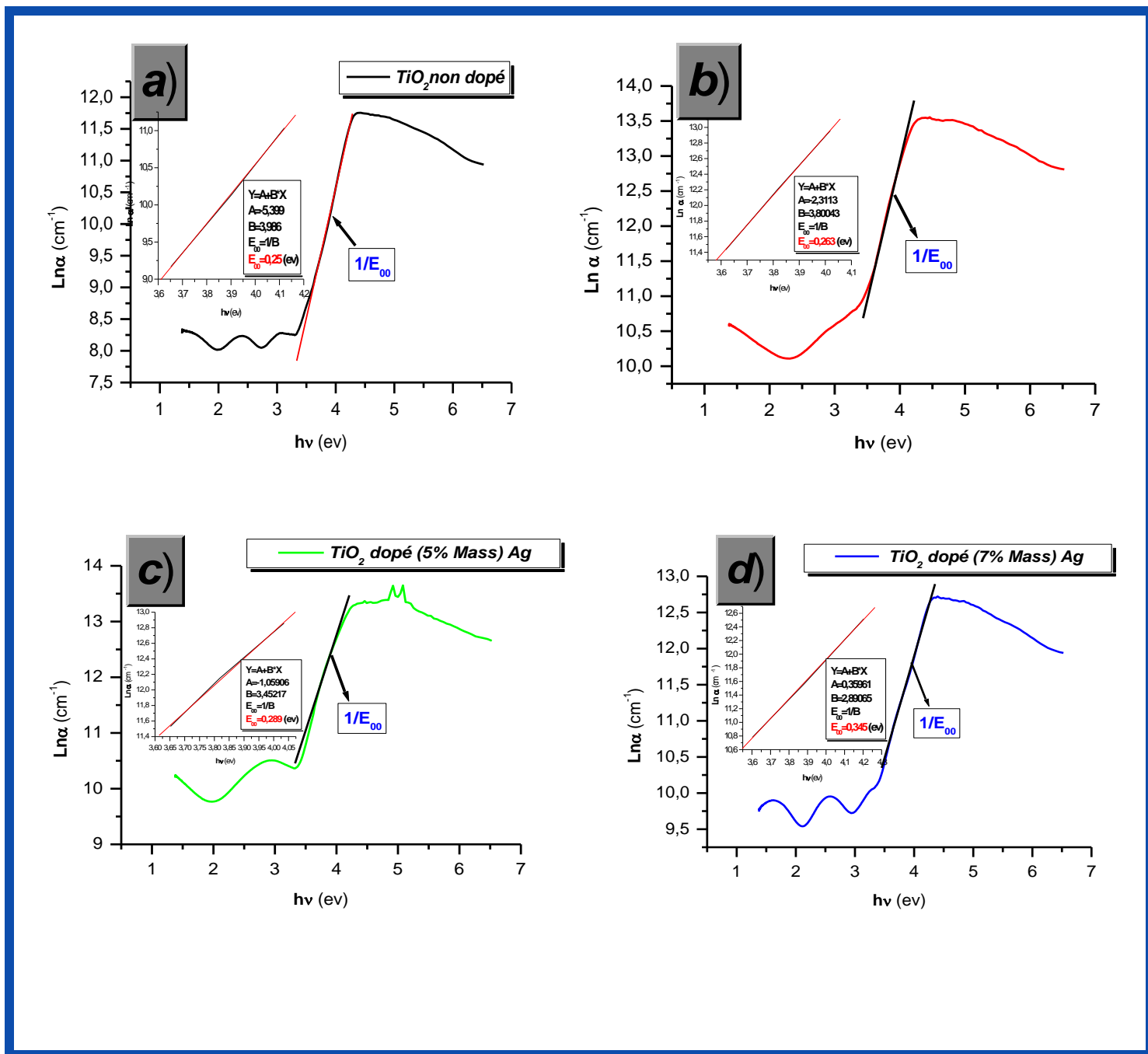


Figure III.9 : Détermination de désordre par extrapolation à partir de la variation de $\ln(\alpha)$ en fonction de $h\nu$, dans les couches minces de TiO_2 dopé Ag: a) 0% Mass. Ag ; b) 3% Mass. Ag; c) 5% Mass. Ag; d) 7% Mass. Ag.

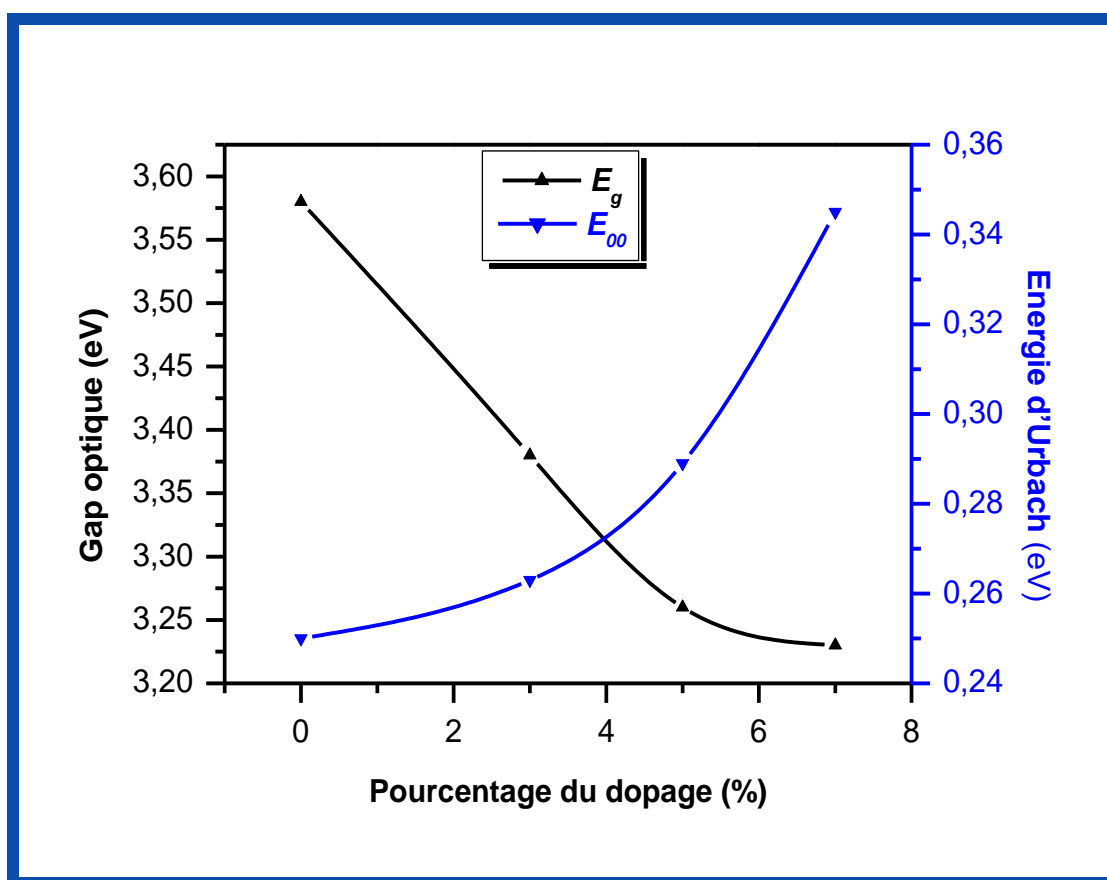


Figure III.10 : Variation de désordre et le gap optique en fonction du pourcentage de dopage, dans les couches minces TiO_2 dopé (0, 3, 5, 7% Mass. Ag).

La **figure III.10** montre la variation du gap optique et celle du désordre pour les couches minces du $\text{TiO}_2:\text{Ag}$ préparés à différentes concentrations d'argent, le gap optique et le désordre varient de manière inverse. De ceci on constate que le gap optique dans nos couches minces est gouverné par le désordre.

Conclusion générale

Cette étude avait pour objectif principal la synthèse et caractérisation des couches minces de dioxyde de Titane dopées Ag préparées par voie sol-gel en utilisant la technique trempage-tirage et ont été déposées sur des substrats en verre.

Les caractérisations structurale et optique des couches minces ainsi élaborées ont été réalisées à l'aide des techniques expérimentales suivantes: la spectroscopie Raman et la spectroscopie UV-visible, les résultats des analyses structurales ont permis de conclure que :

- i. Les spectres obtenus par la spectroscopie Raman montrent que les couches minces de TiO_2 non dopée et dopées 3%,5% et 7% mass.Ag se cristallisent uniquement selon la phase anatase après un traitement thermique (recuit à 500C° pendant deux heures) quels que soient le pourcentage de dopage ;
- ii. Les spectres obtenus par la spectroscopie UV-Visible montrent que nos films minces de TiO_2 :Ag mass. synthétisés sont transparent dans la région visible et opaque dans l'UV, nous avons aussi observé la présence de franges d'interférences dans la région visible ;
- iii. Par ailleurs, il a été noté, qu'avec l'augmentation de la concentration de l'argent, il y a un déplacement du seuil d'absorption vers les grandes longueurs d'ondes ;
- iv. L'indice de réfraction (n) (varie entre 1.521 à 1.530) des couches minces TiO_2 :Ag mass. augmente en fonction de l'augmentation de la concentration du dopage ;
- v. Enfin, le gap optique (E_g) est environ 3.58 eV pour les films TiO_2 non dopé et de l'ordre de 3.38 , 3.26 et 3.23 eV dans le cas du dopage 3%,5% et 7% mass. Ag respectivement. Le gap optique et le désordre varient de manière inverse de ceci on constate que le gap optique dans nos couches minces est gouverné par le désordre .

On conclure que les principaux résultats obtenus sur les échantillons élaborés par la voie Sol-Gel ont permis de montrer qu'il est possible de modifier les propriétés des films de dioxyde de titane en y insérant un dopant(Ag).

∞ Conclusion générale ∞



Références bibliographiques

- [1] A.Mahroug, «Etude des couches minces d'oxyde de zinc dopé aluminium et cobalt élaborées par la technique sol-gel spin-coating. Application à la photodétection et au photocourant», Thèse de Doctorat, Université des Frères Mentouri-Constantine 1 (2015).
- [2] A.Lucie, « Effet des nanoparticules de dioxyde de titane sur les métalloprotéases, influence des paramètres physicochimiques », Thèse de Doctorat, AgroParisTech (2011).
- [3] L. Bouhdjer , « Elaboration et caractérisation structurale et optique des nanocristaux du Semiconducteur Sb_2O_3 et de l'oxyde Y_2O_3 dispersés dans les matrices cristallines des halogénures alcalins KBr, KCl et NaCl », Thèse de Doctorat, Université Constantine 1(2013).
- [4] S.Benkara, « Etude des propriétés électroniques et photoniques des couches minces à base d'oxydes nanostructurés », Thèse de Doctorat, Université du 20 Août 1955 Skikda (2014).
- [5] S.Mahmoudi, « Etude des nanoparticules de dioxyde de titane élaborées par voies chimiques », Thèse de Doctorat, Université Constantine 1 (2014).
- [6] S.Ellhelli, « Contribution à l'étude structurale et physique des couches minces de TiO_2 Obtenues avec la méthode sol-gel », Mémoire de Master, Université Kasdi Merbah Ouargla (2014).
- [7] S. Boulmelh, « Élaboration et caractérisation d'un dépôt de couches minces d'oxyde de zinc par spray pyrolyse », Mémoire de Magister, Université des Frères Mentouri Constantine (2015).
- [8] C.Chahine, « Copolymérisation plasma : étude des mécanismes de croissance et de la structuration des couches minces copolymères », Thèse de Doctorat, Université du Maine (2013).
- [9] S.Bouhadoun, « Synthèse de nanoparticules de dioxyde de titane par pyrolyse laser et leur application en photocatalyse », Thèse de Doctorat, Université paris-saclay (2015).
- [10] Y. Lan, Y. Lu, and Z. Ren, *Nano Energy*, 2(2013)1031–1045.
- [11] 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 (2014).

- [12] I. Camps, M. Borlaf, J. Toudert, A. de Andrés, M. T. Colomer, R. Moreno and R. Serna. Journal of Alloys and Compounds,(2017)
- [13] [http://www.restaurarconservar.com/TiO₂-Titanium-Dioxide](http://www.restaurarconservar.com/TiO2-Titanium-Dioxide)
- [14] D.Kerdoud , « Preparation par electrochimie et cvd ultrasonore de couches de Tio₂ en vue de la depollution de l'eau etude cristallographique et electrochimique», Mémoire de Magister, Universite Mentouri Constantine(2005).
- [15] 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 XI (2011).
- [16] T.Kodom, «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 de Poitiers (2009).
- [17] B.Toubal, « Etudes et caractérisations de couches minces de semi-conducteurs nanostructurés dopés et non dopés en vue de leur utilisation pour la dépollution des eaux», Thèse de Doctorat, Universite Mentouri Constantine (2014).
- [18] <http://www.assignmentpoint.com/subject/science/physics.html>
- [19] M.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).
- [20] F.Abbas , « Etude de l'influence des effets des éléments lourds Sur les proprietes physique des couches minces de tio₂», Thèse de Doctorat, Universite freres Mentouri (2015).
- [21] H.Sedrati , « Elaboration et caractérisation des systèmes [SiO₂/ (TiO₂ non dopé)] et [SiO₂/(TiO₂ dopé Ni)] obtenus par voie sol-gel», Thèse de Doctorat, Université Constantine 1,(2014).
- [22] D.Belfennache,« Elaboration et étude de nanoparticules Au/TiO₂ et Ag/TiO₂», Mémoire de Magister, Université Mentouri Constantine.
- [23] Y.Bouachiba, « Synthèse de films TiO₂ et étude structurale et optique», Mémoire de Magister, Université Mentouri Constantine (2010).
- [24] S.Pausova , « Elaboration de matériaux composites photocatalytiquement actifs pour des applications environnementales», Thèse de Doctorat, Université Blaise Pascal (2014).
- [25] Z.Daas, « Contribution à l'étude des propriétés de films TiO₂», Mémoire de Magister,

- Université Mentouri Constantine (2010).
- [26] A.Boutelala, « Elaboration et caractérisation de couches minces de TiO₂ dopé », Mémoire de Magister, Université Mentouri Constantine (2013).
- [27] M. Ayadi, « Elaborations et caractérisations de couches minces d'oxyde de titane (TiO₂) obtenues par la méthode sol-gel », Mémoire de Magister, Université Mentouri Constantine (2004).
- [28] H.Dehdouh, « Propriétés physico-chimiques des couches minces de l'oxyde de titane. Effet de la concentration », Mémoire de Magister, Université Mentouri Constantine (2009).
- [29] S.Forissier, « Élaboration et caractérisation de couches de conversion de longueur d'onde en vue d'applications pour le photovoltaïque », Thèse de Doctorat, Université de Grenoble (2012).
- [30] F.Saker, « Préparation et caractérisation de couches minces d'oxyde de Zinc (ZnO) et de couple d'oxydes », Mémoire de Magister, Université Constantine 1 (2014).
- [31] R. Poisson, « Applications et propriétés de TiO₂ », l'actualité chimique - décembre 2015 - n° 402.
- [32] R.Azouani, « Elaboration de nouveaux nanomatériaux photocatalytiques actifs sous rayonnement visible », Thèse de Doctorat, Université Paris 13 (2009).
- [33] O.Berkani, « élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de titane par la méthode sol-gel », Thèse de Doctorat, Université Constantine1 (2013).
- [34] D.Adnane, « Caractéristiques optiques et structurales des couches minces d'oxyde de titane obtenues par voie Sol-Gel. », Mémoire de Magister, Université de Constantine (2005).
- [35] F.Bosc, « Synthèse et caractérisation des couches minces et de membranes photocatalytiques mésostructurées à base de TiO₂ anatase », Thèse de Doctorat, Université Montpellier II (2004).
- [36] N. Hadj Salah, « étude de la dégradation photocatalytique de polluants organiques en suspension et en lit fixe de dioxyde de titane », Thèse de Doctorat, Université Mentouri Constantine (2012).
- [37] M. Kribéche « Dégradation photocatalytique des composés organiques en solution aqueuse en présence de TiO₂ et des oxydes de fer. Influence des acides carboxyliques.s », Thèse de Doctorat, Université des freres Mentouri Constantine (2016).
- [38] M.Khechba, « Caractérisation de la réaction interfaciale entre une couche mince de

- tungstène et un substrat d'acier», Mémoire de Magister, Université Mentouri Constantine (2008).
- [39] A.Hafdallah, « Dépôt et Caractérisation des Electrodes en Couches Minces Transparentes et Conductrices», Thèse de Doctorat, Université des Frères Mentouri Constantine (2016).
- [40] S.Benramache, « Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium», Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider – Biskra (2012).
- [41] E.Benyahia « Caractérisation structurale et optique de couches minces formées par des agrégats des nanocristaux de ZnO», Thèse de Doctorat, Université Mentouri Constantine.
- [42] M. Maache, «Elaboration de films minces d'oxydes semiconducteurs par voie Sol-Gel.», Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider de Biskra (2014).
- [43] N.Bouhssira, « Elaboration et Caractérisation des Couches Minces d'Oxyde de Zinc par Evaporation », Mémoire de Magister, Université Mentouri Constantine (2005).
- [44] O.Mohamed, « Dépôt et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc par spray pyrolyse Ultrasonique », Mémoire de Magister, Université Mohamed kheider-Biskra, (2010).
- [45] A. Moustaghfir, « Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photo protection du polycarbonate», Thèse de Doctorat, Université Blaise Pascal (2004).
- [46] S.Chelouche, « Propriétés des fenêtres optiques ZnO:Al pour cellules solaires en couches minces à base de CIGS», Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas – Sétif – UFAS (Algérie) (2012).
- [47] K.Zanoune, «Synthèse, caractérisation et mise en œuvre de membranes composites à base d'oxyde de titane», Mémoire de Magister, Université Hassiba Ben Bouali –Chlef (2011).
- [48] Z. KHALED «Elaboration et Caractérisation des nanopoudres de ZnO par Voie Chimique Sol-gel», mémoire de Master, Université Mohamed kheider-Biskra (2014).
- [49] S.RABASTE « Microcavités optiques élaborées par voie sol-gel : applications aux ions terre rare d'Eu³⁺ et aux nanocristaux semiconducteurs de CdSe», Thèse de doctorat, Université Claude Bernard - Lyon 1 (2003).
- [50] H. Bensouyad «Elaboration Et Caractérisation Des Couches Minces Nanostructurées D'oxyde De Titane TiO₂ Dopées Avec Le ZrO₂ Et Le ZnO, Obtenues Par Voie Sol-

- Gel», Thèse de Doctorat, Université des Frères Mentouri-Constantine (2011).
- [51] R.Bachelet, « Couches minces d'oxydes élaborées par voie sol-gel, épitaxiées et nanostructurées par traitements thermiques post-dépôt », Thèse de Doctorat, Université de Limoges (2006).
- [52] Ch.Boukaous , « Etude et caractérisation des nanomatériaux à base d'oxyde métallique "ZnO" pour l'analyse d' humidité », Thèse de Doctorat, Université constantine 1 (2014).
- [53] C.Desfours, « Elaboration et caractérisation de films ultraporeux de silice par voie sol-gel Application a des systèmes de bio détection et de microchauffage », Thèse de Doctorat, Université Montpellier II (2009).
- [54] J. Franc, « élaboration et mise en forme de couches minces organo-silicates synthétisées par voie sol-gel : application à l'interconnexion optique », Thèse de Doctorat, Université Jean Monnet de Saint Etienne (2007).
- [55] Y.Bouachiba, « Contribution à l'élaboration de l'oxyde de titane par le procédé sol-gel: Effet du dopage et des conditions expérimentales », Thèse de Doctorat, Université Constantine 1 (2014).
- [56] A.Taabouche, « Contribution à l'étude structurale et microstructurale de films ZnO obtenus par ablation laser », Mémoire de Magister , Université Mentouri Constantine (2010).
- [57] F.Kermiche, « Elaboration de couches minces ZnO par ablation laser et caractérisation physique », Thèse de Doctorat, Université Frères Mentouri Constantine (2015).
- [58] M.ATTALAH, « Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de silicium, obtenues par voie sol-gel », Mémoire de Magister, Univer.Mentouri-Constantine (2010).
- [59] E.Benyahia, « Caractérisation structurale et optique de couches minces formées par des agrégats des nanocristaux de ZnO », Mémoire de Magister, Université Mentouri-Constantine.
- [60] N.Bouhssira, « Elaboration des films minces d'oxyde de zinc par évaporation et par pulvérisation magnétron et étude de leurs propriétés », Thèse de Doctorat, Université Constantine 1 (2013).
- [61] F.Hanini, « Etudes des propriétés physiques des couches minces TiO₂ élaborées par différentes techniques », Thèse de Doctorat, université Constantine 1 (2014).
- [62] A. Hafdallah, « Étude du Dopage des Couches Minces de ZnO Élaborées par Spray Ultrasonique », Mémoire de Magister, Université Mentouri Constantine (2007).

- [63] S.Reymond-Laruinaz, « Biomolécules et systèmes nanostructurés : Caractérisation par spectrométrie Raman exaltée de surface (SERS)», Thèse de Doctorat, l'Université de Bourgogne (2014).
- [64] T. Ali, Ateeq Ahmed, Umair Alam, Imran Uddin, P. Tripathi, M. Muneer. *Materials Chemistry and Physics*, 212 (2018), P 325-335.
- [65] L. Elsellami, F. Dappozze, A. Houas, C. Guillard. *Superlattices and Microstructures*, 109 (2017), p511-518.
- [66] F. Jaafar, A.A. Jalilb,, S. Triwahyonoa,d, J.Efendi,R.R.Mukti, R. Jusoh,N.W.C. Jusoh, A.H. Karim, N.F.M. Salleh,V. Suendof *Applied Surface Science*,338 (2015), p75.
- [67] F. Hanini, A. Bouabellou, Y. Bouachiba, F. Kermiche, A. Taabouche et K. Boukheddaden, *Afrique Science* , 10 (2014), p 10 – 20.
- [68] Gihan H. Waly,*Future Dental Journal* 4 (2018), p8-15.