



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



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



Département: Sciences de la Matière

MEMOIRE DE MASTER
Domaine: Sciences de la Matière
Filière: Physique
Option: Physique des Matériaux

Thème

*Synthèse et caractérisation des films minces de
 TiO_2/Fe_2O_3 obtenus par voie Sol-Gel*

Présenté par:

HAMEL ABIR

KLAA FOUZIA

Devant le jury :

Président:	BECHIRI Abderrachid	Prof.	Université Larbi Tébessi-Tébessa
Encadreur:	HANINI Faouzi	M.C.B.	Université Larbi Tébessi-Tébessa
Examineur:	FERDI Abdelhamid	M.C.B.	Université Larbi Tébessi-Tébessa

Date de soutenance : 25 /06/2019



Déclaration sur l'honneur de non-Plagiat

(À joindre obligatoirement au mémoire; Remplie et signée)



Nous soussignons

Nom, prénom: Hamel Abir & Klaa Fouzi

N° de carte d'étudiant: (1) 14/34020145/2014 (2) 14/34018989/2014

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

Année universitaire: **2018/2019**

Domaine: **Sciences de la matière**

Filière: **Physique**

Spécialité: physique des matériaux

Intitulé du mémoire: synthèse et caractérisation des films minces de TiO_2 / Fe_2O_3 obtenus par voie sol-Gel

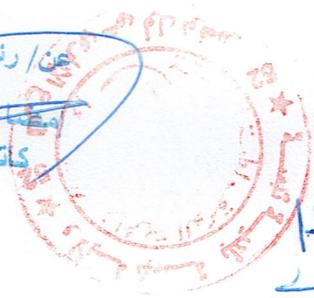
Attestons que notre mémoire est un travail original et que toutes les sources utilisées ont été indiquées dans leur totalité. Nous certifions également que nous n'avons ni recopié ni utilisé des idées ou des formulations tirées d'un ouvrage, article, ou mémoire, en version imprimée ou électronique, sans mentionner précisément leur origine et que les citations intégrales sont signalées entre guillemets.

Sanctions en cas de plagiat prouvé:

Les étudiants seront convoqués devant le conseil de discipline, les sanctions prévues selon la gravité du plagiat sont:

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

2019
03
عن / رئيس المجلس الشعبي البلدي
ويتفهم بين عرفة ونشاط
كتب راقن



Fait à Tébessa, le:

Signature des étudiants (es):

(1):

Hamel

(2):

[Signature]

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 وتحديد خصائص الأغشية الرقيقة TiO_2/Fe_2O_3 المترسبة بطريقة سائل-هلام

ملخص

الهدف من هذه المذكرة هو تحضير ودراسة خصائص الشرائح الرقيقة المبنية على $Fe_2O_3-TiO_2$ و المحضرة بطريقة محلول-هلام ، باعتماد عملية السحب و الغمس على مساند زجاجية .

الخصائص البنيوية والضوئية لهذه العينات درست باستخدام مطياف رامان ومطياف مرئي-فوق بنفسجي. أطياف رامان تظهر سلسلة من الذبذبات التي تقابل طور الاناطاس لأجل TiO_2 و طور هيماتيت لأجل Fe_2O_3 . علاوة على ذلك ، تحتوي أفلام أزواج الأكاسيد من Fe_2O_3 / TiO_2 و TiO_2 / Fe_2O_3 على هيكل بلوري جيداً و تبلور جزئي على التوالي . ربما يكون سبب هذا هو: الفرق بين معاملات التمدد الحراري.

الطبقات الرقيقة المتحصل عليها تكون شفافة في المجال المرئي و عاتمة في المجال فوق البنفسجي. قيم فجوة الطاقة حوالي 3,66 إلكترون فولط لأجل TiO_2 ، ومن أجل Fe_2O_3 في حدود 2,62 إلكترون فولط . ومع ذلك ، فإن الفجوة البصرية في أزواج الأكاسيد هي 3,57 إلكترون فولط و 3,56 لـ: Fe_2O_3/TiO_2 و TiO_2/Fe_2O_3 على التوالي.

الكلمات المفتاحية: الشرائح الرقيقة، $Fe_2O_3-TiO_2$ ، سائل – جامد، هيماتيت، الاناطاس، مطيافية رامان، النفاذية.

Synthesis and characterization of $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ thin films obtained by Sol-Gel

Abstract

This thesis has for object the elaboration and the study of the properties of $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ based thin films prepared by *Sol-Gel* method and deposited by *dip-coating* process on glass substrates.

Structural and optical properties of the samples were studied by mean of Raman spectroscopy (*Raman*) and UV-Visible spectroscopy. The structural and optical properties were characterized with Raman spectroscopy and UV-Visible spectroscopy.

The Raman spectra show a series of vibration bands corresponding to the crystallization of TiO_2 *anatase*, and Fe_2O_3 rhomboedric *hematite* phase. Moreover, the $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ and $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ oxide couple films have a well-crystalline structure and a partially crystalline structure respectively. This is probably caused by: the difference between the coefficients of thermal expansion.

The thin films obtained are transparent in the visible and opaque in UV. The optical gap is about 3.66 eV for the film TiO_2 , and that of Fe_2O_3 is of the order of 2.62 eV. However, the gap of the oxide couples is 3.57 eV and 3.56 eV for $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ and $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ respectively.

Keywords: *Thin films, $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Sol-gel, Raman spectroscopy, Anatase, Hematite, Transmittance.*

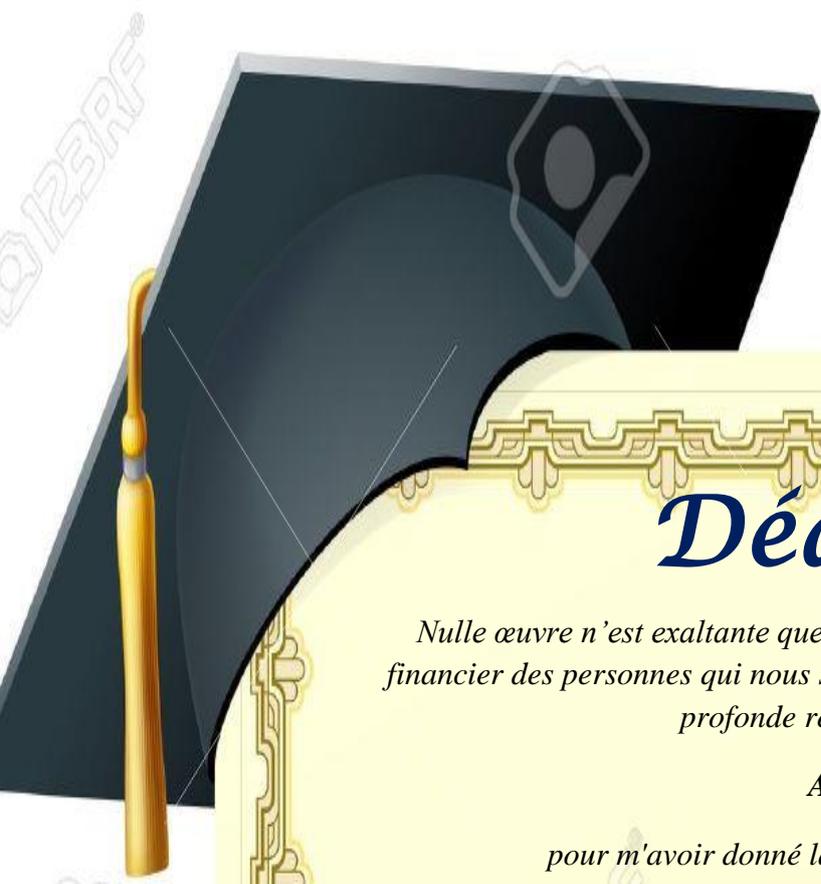
Résumé

Ce mémoire a pour objet l'élaboration et l'étude des propriétés de films minces à base de **TiO₂-Fe₂O₃** élaborés par la méthode *sol-gel* et déposés selon le procédé **trempage-tirage** sur des substrats en verre. Les propriétés structurales et optiques des échantillons ont été analysées par spectroscopie Raman et spectroscopie UV-Visible

Les propriétés structurales et optiques ont été caractérisées par spectroscopie *Raman*, et la spectroscopie UV-visible. Les spectres *Raman* montrent une série des bandes de vibration correspond à la cristallisation de phases anatase pour **TiO₂** et la phase hématiche rhomboédrique pour **Fe₂O₃**. Par ailleurs les films du couple d'oxydes de **Fe₂O₃/TiO₂** et **TiO₂/Fe₂O₃** présentent une structure bien cristalline et une structure partiellement cristalline respectivement. Ceci probablement dû à : la différence entre les coefficients de dilatation thermique.

Les couches minces obtenues sont transparentes dans le visible et opaque dans l'UV. Le gap optique est environ 3.66 eV pour le film **TiO₂**, et celui de **Fe₂O₃** est de l'ordre de 2.62 eV. Cependant, le gap optique du couple d'oxydes sont 3.57 eV et 3.56 eV pour **Fe₂O₃/TiO₂** et **TiO₂/Fe₂O₃** respectivement.

Mots clés : Couches minces, **TiO₂-Fe₂O₃**, *sol-gel*, Anatase, Hématiche, spectroscopie Raman, Transmittance.



Dédicace

Nulle œuvre n'est exaltante que celle réalisée avec le soutien moral et financier des personnes qui nous sont proche. Je tiens à exprimer ma plus profonde reconnaissance à :

A DIEU

pour m'avoir donné la force d'éditer ce mémoire

A ma très chère mère

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

A mon très cher Père

Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours eu pour vous. Rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et nuit pour mon éducation et mon bien être. Ce travail est le fruit de tes sacrifices que tu as consentis pour mon éducation et ma formation.

A mes très chères sœurs et frères

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

(mehrez,hamida ,shahra,madiha,hichem,hasna,chokri)

À mon fiancé et mes chers amis

Je ne peux trouver les mots justes et sincères pour vous exprimer mon affection et mes pensées, vous êtes pour moi des frères, soeurs et des amis sur qui je peux compter, je vous dédie ce travail et je vous souhaite une vie pleine de santé et de bonheur.



ABIR HAMEL

إهداء

كثير هي لحظات الفرح التي تمر بها ولكل منها طعمها الخاص ولونها المميز ولعل فرحة التخرج هي من أفضل الأفرح يعود الفضل الكثير والشكر في هذا العمل إلى المولى عز وجل وبتوفيق منه تمت دراستنا بنجاح يشرفني أن أهدي ثمرة جهدي هذه إلى:

إلى من كله الله بالهيبة والوقار.....

إلى من علمني العطاء دون انتظار.....

إلى من أحمل اسمه بكل افتخار.....

أرجو الله أن يمد في عمره ليقطف ثمارا بعد طول انتظار.....

ستبقى كلماته شموعا أهتدي بها طول المسار....."إلى والدي الغالي "

إلى ينبوع الصبر والتفاؤل والأمل.....

إلى القلب الناصع بالبياض....."أمي الغالية والحببية ورفيقتي في كل مسارات حياتي ومعلمتي "

إلى جميع أفراد عائلتي الذين تحلو معهم جميع الأفرح" وليد ،نصر الدين ،أنور ،رياض ،هشام وإلى الكتكوتة صبرينة وأختي الغالية وهيبة

إلى من عرفت كيف أجدهم وعلوموني أن لا أضيعهمأصدقائي

إلى من يهتز كياني عند ذكرها "عمتي العزيزة على قلبي وناصرتي ومرشدتي إلى من أحب بصدق.

Klaa Fouzia



Remerciement

*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 profonde gratitude 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. BECHIRI** 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 **A. FERDI** 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.*

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

*Ces remerciements ne seraient pas complets sans les **enseignants, administrateurs et techniciens** 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 nos cursus.*

*Avant de finir, nous remercions également mes amis et collègues: **L. Taib, A. SAhnon, F.Sana, L.Hanadi** pour leur soutien et leurs conseils.*

Table des matières

Table des matières

ملخص	I
<i>Abstract</i>	II
<i>Résumé</i>	III
<i>Dédicace</i>	IV
<i>Remerciement</i>	VI
<i>Table des matières</i>	VII
<i>Liste des tableaux</i>	X
<i>Liste des figures</i>	XI
<i>Liste des symboles</i>	XV
<i>Introduction</i>	1
<i>Chapitre I : Etude bibliographique</i>	
I.1. Généralités sur les couches minces	3
I.1.1. Définition d'une couche mince	3
I.1.2. Mécanismes de croissance des couches mince	3
I.1.3. Méthodes générales de dépôt des couches minces	4
I.1.4. Sol gel	5
a) Les précurseurs	6
b) Mécanismes réactionnels	6
c) La transition sol-gel	8
d) Différents procédés de dépôt	9
❶ Le dépôt par tirage ou dip-coating	9
e) Avantages et inconvénients du procédé sol-gel	9
I.1.5. Densification des couches minces	10
a) Le séchage des couches minces	10
b) le recuit des couches minces	11
I.2. Le dioxyde de titane	11
I.2.1. Propriétés structurales	12
a) La phase rutile	12
b) La phase anatase	13
c) La phase brookite	14
I.2.2. Stabilité des phases cristallines à l'échelle	15

I.2.3. Propriétés optiques	16
I.2.4. Propriétés électroniques	17
I.2.5. Les applications du TiO ₂	18
I.3. La Photocatalyse	19
I.3.1. Caractéristique et mécanisme	19
I.4. L'oxyde de fer	22
I.4.1. Généralités sur les oxydes de fer	22
I.4.2. Propriétés structurales d'oxyde ferrique Fe ₂ O ₃	23
I.4.3. Propriétés électriques	24
I.4.4. Propriétés optiques	24
I.4.5. Les applications des oxydes de fer	24
I.5. Couplage de TiO₂ avec Fe₂O₃	25
 <i>Chapitre II : Procédures expérimentales</i>	
II.1. Dépôt de couches minces par voie sol-gel	26
II.1.1. Préparation des substrats	26
II.1.2. Préparation des solutions	26
a) La préparation de la solution de dépôt TiO ₂	27
b) La préparation de la solution de dépôt Fe ₂ O ₃	29
II.1.3. Dispositif de dépôt (trempage tirage ou dip-coating)	31
II.2. Techniques de caractérisation	33
II.2.1. La spectroscopie UV-Visible	33
a) Mesures d'épaisseur de la couche (Les franges d'interférences)	34
b) Détermination du coefficient d'absorption 'α'	35
II.2.2. La spectroscopie Raman	38
II.2.2.1 Etudes structurales par spectroscopie Raman	40
 <i>Chapitre III : Résultats expérimentaux et discussion</i>	
III.1 Etudes structurales par spectroscopie Raman	42
III.2 Etudes des propriétés optiques par spectroscopie	46
III.2.1. Spectre de transmission de TiO ₂	46
III.2.2. Spectre de transmission de Fe ₂ O ₃	47

III.2.3. Les spectres de transmission du couple d'oxydes	48
III.2.4. Gap optique et désordre	50
1) Gap optique	50
2) Energie d'Urbach 'E₀₀'	53
III.2.5. Détermination de l'indice de réfraction et la porosité	55
<i>Conclusion Générale</i>	56
<i>Références</i>	58

Liste des tableaux

Tableau N°	Titre	Page
Tableau I.1	Différents avantages et inconvénients de la méthode <i>sol-gel</i>	10
Tableau I.2	Différences entre les structures cristallographiques de TiO_2	15
Tableau I.3	Indices de réfraction des trois phases de TiO_2	16
Tableau II.1	Différents réactifs utilisés pour l'élaboration des couches minces par <i>sol-gel</i>	26
Tableau II.2	Fréquence des bandes <i>Raman</i> de TiO_2 et de Fe_2O_3 cristallins.	41
Tableau III.1	Modes de vibration <i>Raman</i> de $A\text{-TiO}_2$, position et largeur à mi-hauteur de la bande E_g (144)	45
Tableau III.2	Modes de vibration <i>Raman</i> de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, position et largeur à mi-hauteur de la bande E_g (613)	45
Tableau III.3	Valeurs de l'épaisseur ' d ', le gap optique ' E_g ', le désordre ' E_{00} ', l'indice de réfraction ' n ', et la porosité volumique ' V_p ' des couches minces de TiO_2 , Fe_2O_3 et du système ($\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$; $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$).	55

Table des figures

Figure N°	Titre	Page
Figure I.1	Les étapes de la croissance des couches minces.	04
Figure I.2	Présentation des principaux procédés de dépôt de couches minces.	05
Figure I.3	Illustration de la réaction de l'hydrolyse.	07
Figure I.4	Illustrations de la réaction de condensation.	07
Figure I.5	Evolution de la viscosité du sol et de la constante élastique du gel, t_g Correspond à la transition <i>sol-gel</i>	08
Figure I.6	Schéma de la formation de la couche par la méthode trempage- tirage. Tous les processus physico-chimiques présentés se déroulent simultanément.	09
Figure I.7	Schéma de principe de l'apparition des contraintes lors du séchage	11
Figure I.8	Espèces minérales formée d'oxyde de titane : (A) anatase ;(B) rutile ; (C) brookite.	12
Figure I.9	Maille élémentaire de TiO₂ rutile (Ti en bleu-grosse boule, O en rouge).	13
Figure I.10	Maille élémentaire de TiO₂ anatase .	13
Figure I.11	Maille élémentaire de TiO₂ brookite (Ti en bleu- grosse boule, O en rouge-petite boule).	14

Figure I.12	Evolution de l'enthalpie de l' <i>anatase</i> (trait noir gras), du <i>rutile</i> (trait rouge fin) et de la <i>brookite</i> (pointillés) en fonction de la taille des nanocristaux.	16
Figure I.13	Réflectance du dioxyde de titane	17
Figure I.14	Représentation schématique de la structure électronique de TiO₂ .	18
Figure I.15	Principe de la photocatalyse : le processus électronique	21
Figure I.16	Le processus et les paramètres	21
Figure I.17	Propriétés physico-chimiques des oxydes de fer.	22
Figure I.18	Représentation graphique de l'fondamentale structure cristalline de Fe₂O₃	23
Figure I.19	Formation d'un polaron.	24
Figure I.20	Potentiels redox des bandes de conduction et de valence de différents semi-conducteurs utilisés dans la photocatalyse et potentiels redox des couples: O ₂ /H ₂ O, OH ⁻ /OH•, H ⁺ /H ₂ à pH 7	25
Figure II.1	. Solution préparée par la voie <i>sol-gel</i> pour obtenir des couches minces de TiO₂ .	27
Figure II.2	Organigramme d'élaboration des couches minces de TiO₂ .	28
Figure II.3	Solutions préparées par la voie <i>sol-gel</i> pour obtenir des couches minces de Fe₂O₃ .	29
Figure II.4	Organigramme d'élaboration des couches minces de Fe₂O₃ .	30
Figure II.5	Dispositif expérimental de trempage-tirage (sol-gel).	31
Figure II.6	Les différentes étapes de la formation d'une couche mince par la méthode de trempage- tirage.	32

Figure II.7	Le four utilisé pour le traitement thermique.	32
Figure II.8	Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau	33
Figure II.9	Méthode des franges d'interférences pour la détermination de l'épaisseur.	35
Figure II.10	Détermination du désordre par extrapolation à partir de la variation de $\ln\alpha$ en fonction de $h\nu$.	37
Figure II.11	Détermination du gap d'énergie par l'extrapolation à partir de la variation de $(ah\nu)^{1/2}$ en fonction de $(h\nu)$ pour une couche mince de TiO_2 .	38
Figure II.12	Spectre de diffusion Raman.	39
Figure II.13	Diagramme des niveaux d'énergie pour différentes transitions en spectroscopie vibrationnelle	39
Figure II.14	Dispositif expérimental de la rétrodiffusion (μ -Raman).	40
Figure III.1	Le spectre <i>Raman</i> de couche mince de TiO_2 recuit à 500°C pendant 2h.	42
Figure III.2	Le spectre Raman de couche mince de Fe_2O_3 recuit à 500°C pendant 2h.	43
Figure III.3	Le spectre Raman de couche mince de couple d'oxydes $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ recuit à 500°C pendant 2h.	44
Figure III.4	Le spectre Raman de couche mince de couple d'oxydes $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ recuit à 500°C pendant 2h	44
Figure III.5	.Spectre de transmission optique des couches minces de TiO_2 .	47
Figure III.6	Spectres de transmission optique des couches minces de Fe_2O_3 .	48
Figure III.7	Spectres de transmission optique des couches minces de TiO_2 , Fe_2O_3 et du couple d'oxydes ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ et $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$), en fonction de la longueur d'onde.	49

-
- Figure III.8** Courbes $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de $h\nu$, pour les différents films élaborés: **51**
(a) **TiO₂**, (b) **Fe₂O₃**, (c) **Fe₂O₃/TiO₂**, (d) **TiO₂/Fe₂O₃**.
- Figure III.9** Détermination du désordre par extrapolation à partir de la variation de **54**
 $\ln\alpha$ en fonction de $h\nu$: (a) **TiO₂**, (b) **Fe₂O₃**, (c) **Fe₂O₃/TiO₂**, (d)
TiO₂/Fe₂O₃.

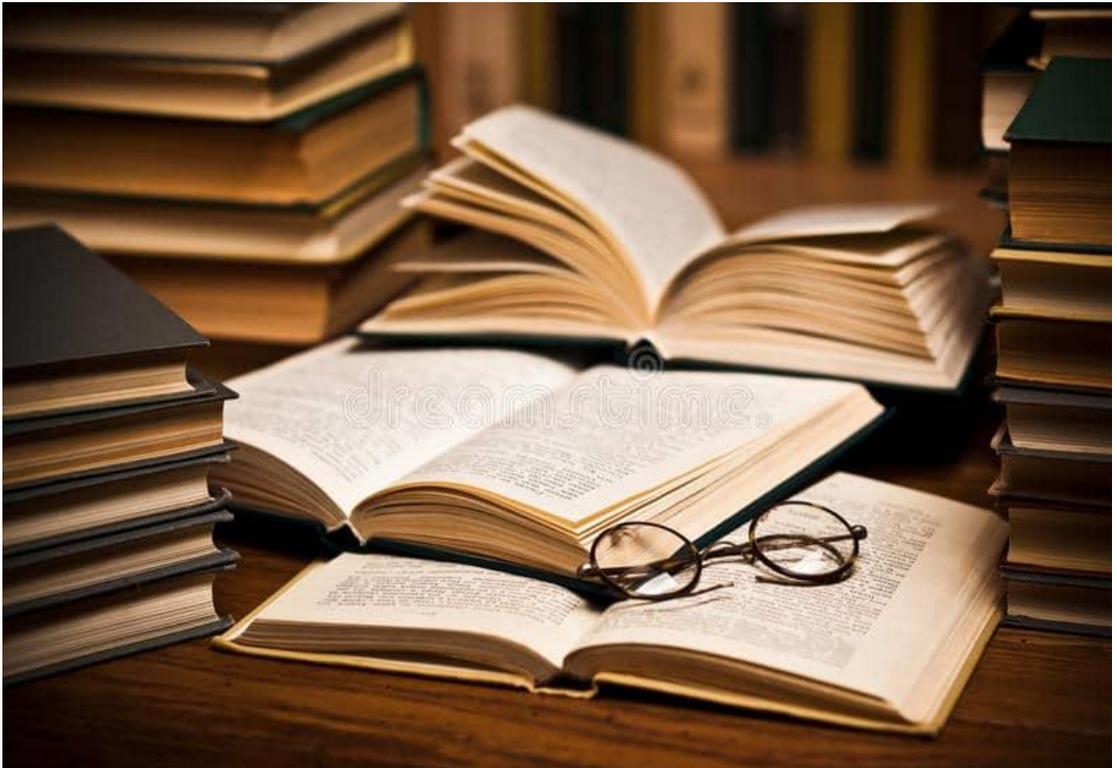


Liste des symboles

Nomenclature

d:	L'épaisseur.
E_g :	Gap optique.
E_{00}:	L'énergie d'Urbach
α:	Coefficient d'absorption.
T:	Transmittance.
n:	Indice de réfraction du film.
n_s:	Indice de réfraction du substrat.
λ:	Longueur d'onde.
$h\nu$:	L'énergie d'un photon.
ν_{diff}	Fréquence de diffusion
UV :	Ultra-violet.
C_P :	Forces capillaires.
<i>FWHM</i> :	Largeur à mi-hauteur.
V_P :	Porosité volumique.

Introduction générale



Introduction générale

Les couches minces semi-conductrices ont connu un développement accéléré ces dernières décennies et notamment en: microélectronique, protection contre la corrosion, cellules solaires, réacteurs photo catalytiques systèmes électro-chromes ou tout simplement pour des besoins décoratifs [1-2]. Ceci grâce à leurs nouvelles propriétés physico-chimiques qui diffèrent de celles de l'état massif. Le large domaine de recherche et de développement qu'ils ont atteint à l'heure actuelle est du en premier lieu au développement de différentes méthodes de synthèses et de dépôt des matériaux, ce qui à conduit à des multiples applications [3]

Les couches minces du dioxyde de titane (TiO_2) et de l'oxyde ferrique (Fe_2O_3) sont des matériaux non toxiques avec une grande stabilité chimique et mécanique et connus beaucoup plus par ses propriétés photo catalytiques uniques. Les études sur la dégradation photo catalytique des polluants présentées dans la littérature ont montré qu'il existe de nombreuses solutions qui peuvent être utilisées dans l'élimination de polluants provenant de différentes industries.

Plusieurs techniques ont permis le dépôt des couches minces semi-conductrices, ces méthodes sont subdivisées en deux grandes familles: (i) voie physiques (*PLD, pulvérisation cathodique,.....*) et (ii) voie chimiques (*Spray pyrolyse, Sol-Gel,.....*).

Dans ce travail, on s'est intéressés à l'élaboration des couches minces de TiO_2 et Fe_2O_3 ainsi que leur couple d'oxydes déposés sur des substrats en verre par le procédé *sol-gel* associé au procédé trempage tirage (*dip-coating*). Ceci dans le but d'étudier et de développer expérimentalement les propriétés structurales et optiques: épaisseurs des couches, indices de réfraction, gap, de ces couches. On ajoute aux buts cités, celui de préparer des couches minces pour la protection contre le rayonnement UV qu'on peut utiliser sur les vitres des voitures et des maisons les lunettes, etc....

Les techniques expérimentales d'analyse mises en oeuvre sont la spectroscopie *Raman* pour les caractérisations structurale, et de transmission *UV-Vis* pour l'étude des propriétés optiques.

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

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

Chapitre I

Etude bibliographique



I.1.Généralités sur les couches minces

I.1.1.Définition d'une couche mince

On appelle couche mince une fine pellicule d'un matériau donné déposée sur un support que l'on appelle substrat, l'une des dimensions (épaisseur) de ce dépôt a été fortement réduite, de sorte qu'elle est exprimée en Angstrom ou en nanomètre. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et celui en couches minces est liée au fait que dans l'état massif on néglige généralement le rôle des limites dans les propriétés, tandis que dans une couche mince ce sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants [4].

Il est assez évident que plus l'épaisseur 'd' sera faible et plus cet effet de bidimensionnelle sera important, et qu'inversement lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif [5].

L'intérêt des couches minces provient principalement de l'utilisation économique des matériaux en relation avec les propriétés physiques et la simplicité des technologies mise en œuvre pour leur réalisation. Une grande variété de matériaux est utilisée pour produire ces couches minces. Comprennent des métaux, alliages, composés réfractaires (oxydes carbures, nitrures), composés intermétalliques, et polymères [5].

I.1.2.Mécanismes de croissance des couches mince

La microstructure des couches minces est extrêmement sensible aux propriétés chimiques et physiques du matériau mis en jeu lors de sa croissance, ainsi que des conditions physiques de dépôt à chaque étape d'évolution de la couche mince (figure I.1). En particulier, les propriétés des couches minces sont très sensibles à la nature du substrat sur lequel elles sont formées. Cela explique, par exemple, le fait que des couches minces d'un même matériau et d'une même épaisseur peuvent présenter des propriétés physiques différentes sur des substrats de nature différente [6].

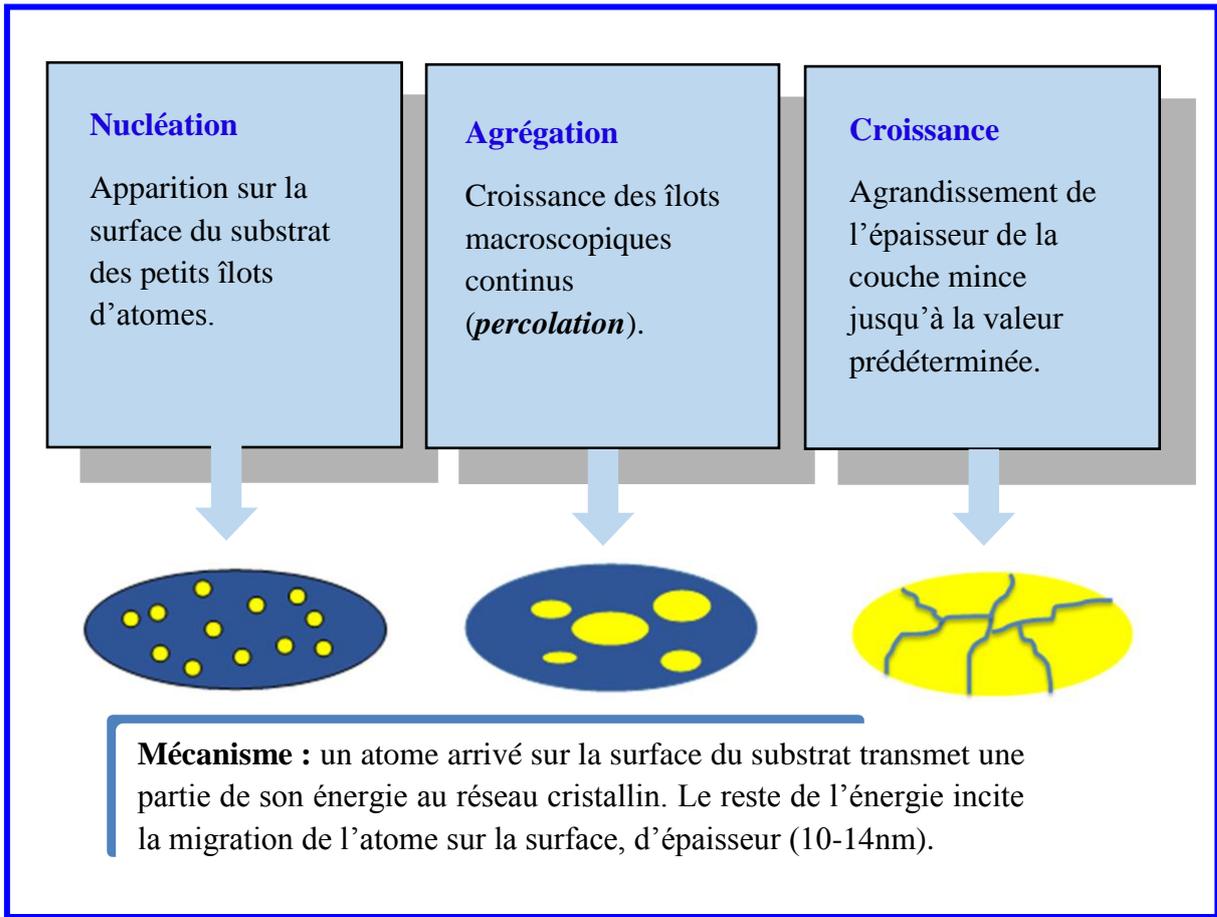


Figure I.1: Les étapes de la croissance des couches minces.

I.1.3. Méthodes générales de dépôt des couches minces

Il existe plusieurs méthodes d'élaboration des couches minces qui sont réparties en deux catégories (figure I.2):

- ✚ Les méthodes de dépôt par voie physique (**PVD: Physical Vapor Deposition**),
- ✚ Les méthodes de dépôt par voie chimique (**CVD: Chemical Vapor Deposition**).

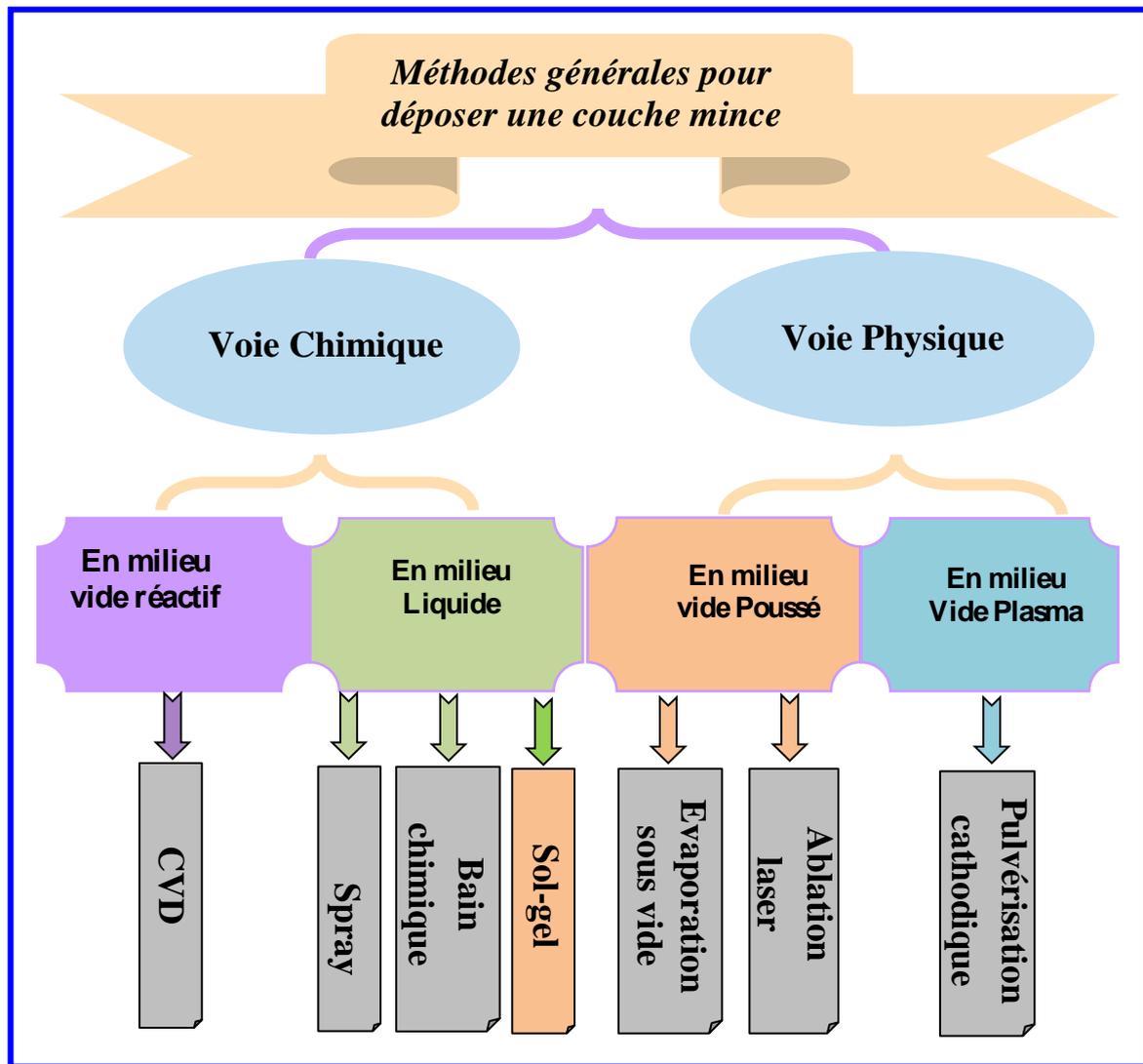


Figure I.2: Présentation des principaux procédés de dépôt de couches minces.

Dans notre travail, la technique adaptée pour réaliser nos couches minces est le procédé « *sol-gel* ».

I.1.4.Sol gel

Le procédé *sol-gel* est l'une des voies chimiques de préparation des matériaux de type oxyde métallique ou de type polymère tels que. Il consiste tout d'abord à formuler une suspension stable (sol) à partir de précurseurs chimiques en solution. Ces "sols" vont évoluer au cours de l'étape de gélification par une suite d'interactions entre les espèces en suspension et le solvant pour donner naissance à un réseau solide tridimensionnel expansé au travers du milieu liquide, le système est alors dans l'état (gel). Ces gels dits "humides" sont ensuite transformés en matière sèche amorphe par évacuation des solvants (on obtient alors un aérogel) ou par simple évaporation sous pression atmosphérique (on obtient dans ce cas un xérogel) [7,8].

a) Les précurseurs

Les précurseurs peuvent être classés en deux catégories différentes [6]:

- ❖ Les *précurseurs inorganiques*, souvent des sels inorganiques tels que les nitrates, les sulfates et les chlorures (comme qu'on a déjà utilisé "chlorure de fer hexahydraté" pour déposer le Fe_2O_3), ou encore les acétates. Ils requièrent une élimination supplémentaire des anions inorganiques après réaction *sol-gel*.
- ❖ Les *précurseurs organométalliques*, en général des alkoxydes métalliques (comme qu'on a déjà utilisé "isopropoxide de titanium" pour déposer le TiO_2) groupements alkoxy réagissent avec une large variété de solvants. Ce sont ces précurseurs alkoxydes.

Les précurseurs les plus souvent utilisés dans le procédé *sol-gel* sont les alkoxydes métalliques de formules générale $M(\text{OR})_n$ où M désigne un métal de valence n et R une chaîne alkyle de type $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})$. Dans ce qui suit, on décrit dans leurs grandes lignes les mécanismes impliqués dans les réactions *sol-gel* basées sur ces précurseurs [6].

b) Mécanismes réactionnels

Les alkoxydes métalliques sont premièrement dilués dans un solvant organique (généralement de l'alcool). Leur transformation (solidification) intervient à travers un mécanisme de Polymérisation inorganique basé sur deux réactions: *l'hydrolyse* et la *condensation* des alkoxydes [6].

✓ L'hydrolyse:

Pour que les alkoxydes puissent condenser à température ambiante, *l'hydrolyse* des groupements-OR doit débiter le processus réactionnel. Cette étape est nécessaire pour donner naissance aux groupements hydroxyles-OH et peut s'écrire comme suit [9]:



La solution ainsi obtenue est appelée sol. La première réaction peut aussi être schématisée comme suit (figure I.3) [10]:

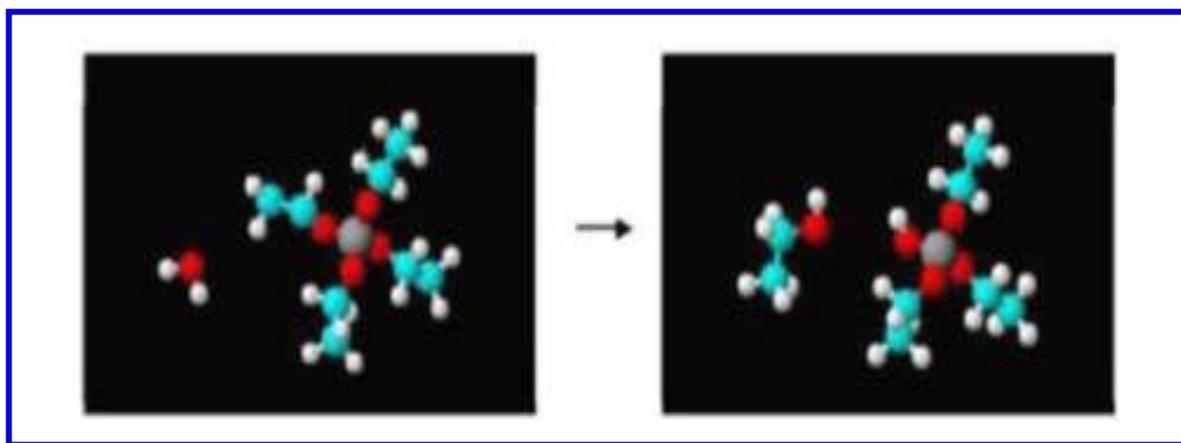


Figure I.3: Illustration de la réaction de *l'hydrolyse* [11].

En l'absence de catalyseur, cette réaction est une substitution nucléophile qui commence par la fixation d'une molécule d'eau sur le métal suivie par le transfert d'un proton.

✓ **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 [12] :

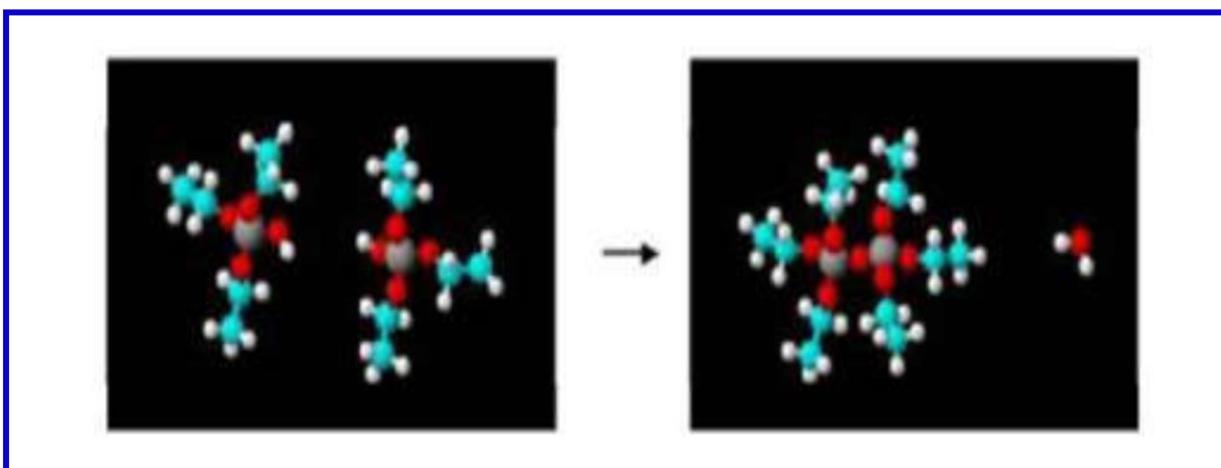


Figure I.4: Illustrations de la réaction de *condensation* [11].

Tout comme l'*hydrolyse*, la *condensation* modifie la sphère de coordination du métal, mais n'augmente pas sa coordinence [13,14]. Lorsque ces deux réactions (figure I.4) sont achevées, on obtient un gel. La transformation de la solution en un amas polymérique solide est souvent appelée 'La transition sol-gel' [15].

c) La transition sol-gel

Le schéma généralement adopté pour la gélification est celui de chaînes de polymériques en croissance qui s'agglomèrent par *condensation* et forment des amas. Au cours de l'avancement des réactions de l'*hydrolyse* et de la *condensation*, des amas polymériques, dont la taille croît avec le temps, sont créés. Lorsque l'un de ces amas atteint une dimension infinie (c.-à-d. de façon pratique la taille du récipient). La viscosité devient également infinie : c'est le point de transition *sol-gel*. (figure I.5).

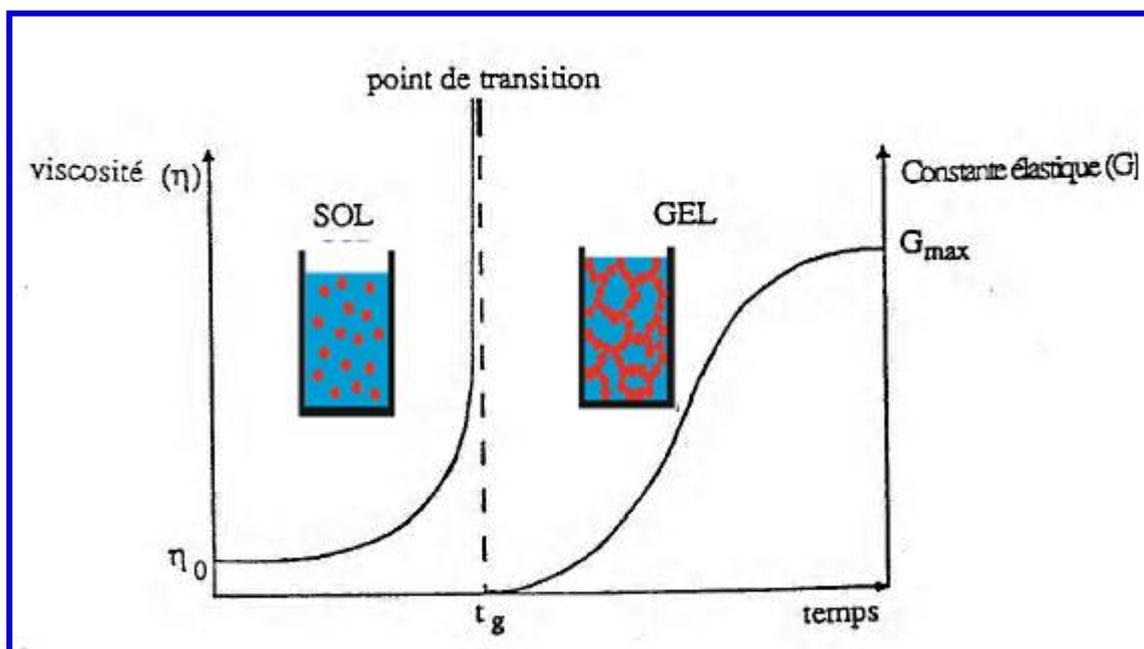


Figure I.5: Evolution de la viscosité du sol et de la constante élastique du gel, t_g correspond la transition *sol-gel* [16].

La figure I.5 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 à sa valeur minimale [16].

d) Différents procédés de dépôt

Le procédé *sol-gel* est une méthode bien adaptée à la préparation de films minces. Les techniques les plus couramment utilisées sont le *spin-coating* et le *dip-coating* lequel qu'on a utilisé.

❶ Le dépôt par tirage ou dip-coating

Le trempage-retrait (*dip-coating*) consiste à immerger un substrat dans une solution puis à le retirer à vitesse constante de manière à obtenir un dépôt d'épaisseur homogène (figure I.6).

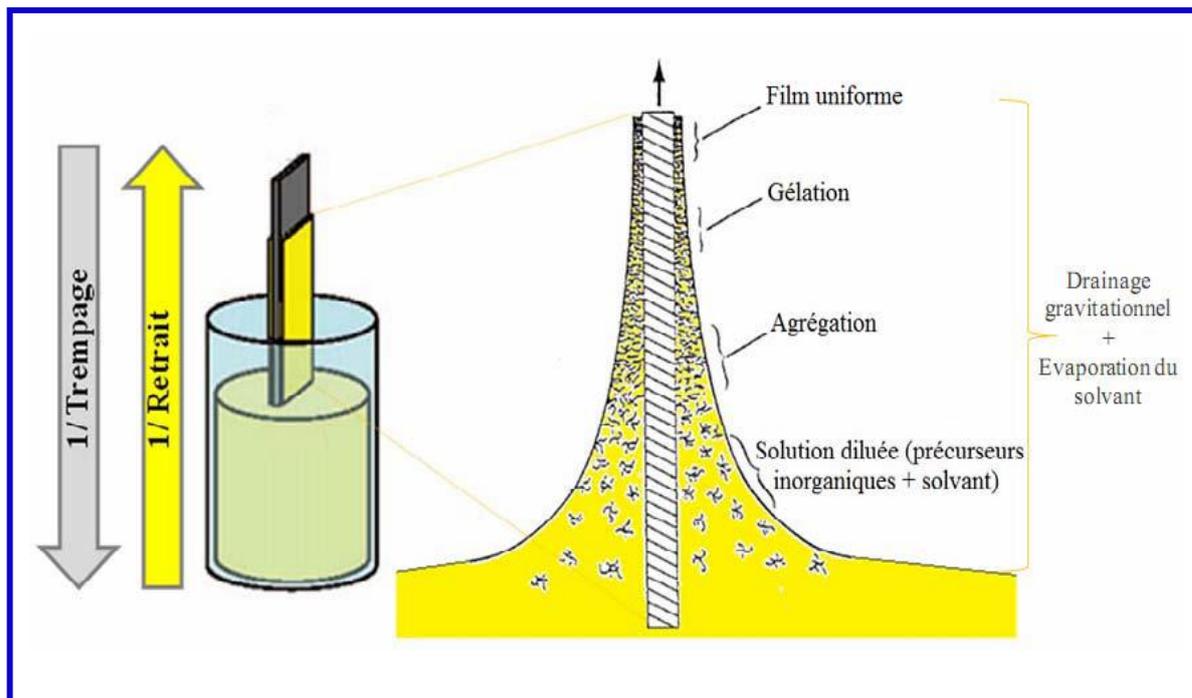


Figure I.6: Schéma de la formation de la couche par la méthode trempage- tirage. Tous les processus physico-chimiques présentés se déroulent simultanément [6].

La figure I.6 au-dessus montre tous les phénomènes physico-chimiques qui se produisent simultanément lors de la remontée. Il s'agit de changements structuraux de la couche déposée par le drainage de la solution, l'évaporation des solvants, la *condensation* et les forces capillaires [10].

e) Avantages et inconvénients du procédé sol-gel

Dans le (tableau I.1), On peut néanmoins tenter de citer les différents avantages et inconvénients de la méthode *sol-gel* :

Tableau I.1: Différents avantages et inconvénients de la méthode *sol-gel*

Les avantages [17,18]	Les inconvénients [19,20]
Simplicité des équipements et facilité de mise en œuvre du matériau ;	La limite majeure est la faible épaisseur des couches, ainsi on doit effectuer plusieurs étapes de dépôt et de séchage afin d’obtenir une épaisseur de plusieurs centaines de nanomètres ;
Faible coût énergétique ;	Coût des précurseurs alcoxydes élevé ;
La pureté du matériau obtenu, grâce à la pureté des précurseurs et à l’élimination des résidus organiques ;	Manipulation d’une quantité importante de solvants ;
Conduire à des matériaux très purs, homogènes et stœchiométriques.	Maîtrise délicate du procédé et temps de processus longs.

I.1.5. Densification des couches minces

Cette étape nécessaire à l’obtention des couches minces de bonne qualité, densification du gel et fixation de l’état de cristallisation. Le traitement thermique s’effectue en deux étapes:

a) Le séchage des couches minces

Le séchage de la couche déposée est une étape très importante dans la réalisation des propriétés des matériaux, elle correspond à l’évaporation des solvants résiduels par diffusion à travers les pores. Cette évaporation s’accompagne d’un glissement de la structure provenant des forces capillaires C_p induites à l’interface liquide–vapeur à l’intérieur des pores, comme l’illustre-la **figure I.7**, où les forces capillaires sont données par la relation suivante [21]:

$$C_p = \frac{2\gamma \cos\theta}{r} \dots\dots\dots(I.4)$$

Où :

θ : est l’angle de mouillage

γ : la tension superficielle du sol

r : le rayon des pores.

Sachant que la taille des pores est faible (généralement de l’ordre de quelques dizaines de nanomètres pour les couches minces), ces forces capillaires entraînent des pressions très élevées, estimées de l’ordre de 50 MPa [21].

Même pour des sols ayant une faible tension de surface. Ces très fortes pressions induisent des contraintes mécaniques importantes dans le matériau pouvant mener à une dégradation irréversible de la qualité du film déposé [21].

De plus, la taille des pores va diminuer lors du séchage, certains peuvent même se refermer complètement. Si ces pores se referment avant la fin du processus d'évaporation, des craquelures apparaîtront. Pour l'élaboration de nos couches, nous avons procédé à des séchages à une température de 100 °C [21].

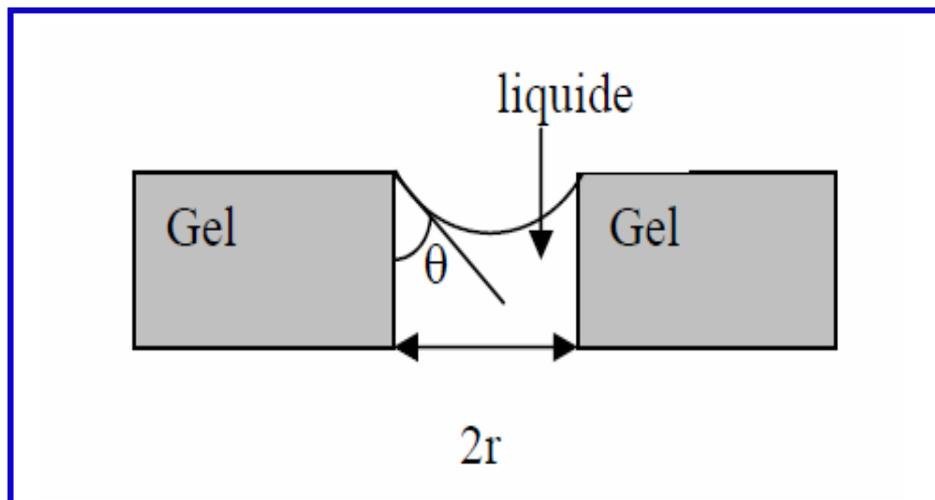


Figure I.7: Schéma de principe de l'apparition des contraintes lors du séchage [10].

b) Le recuit des couches minces

Les couches minces sont amorphes après l'opération de séchage. Or toutes les utilisations de ces matériaux se basent sur leurs propriétés à l'état cristallin. Il faudrait donc leur faire subir un traitement thermique approprié.

Le traitement thermique ou recuit, permet d'une part l'élimination des espaces organiques résiduelles après séchage, et d'autre part la densification du matériau par cristallisation. C'est uniquement après recuit que l'on peut obtenir le matériau désiré. En effet, après le séchage, les groupements organiques de type Alkyles (-OR-) sont toujours présents dans le film déposé. Seul le recuit peut les éliminer. Les recuits sont généralement réalisés à des températures comprises entre 300 °C et 1400 °C [21].

I.2. Le dioxyde de titane

Le titane a été découvert en 1791, en Angleterre, par *William Gregor* qui a identifié ce nouvel élément dans le minéral d'ilménite $FeTiO_3$. Quatre ans plus tard, le chimiste allemand *Martin Heinrich Klaproth* redécouvrit cet élément dans le minerai rutil, et lui a donné le nom de titane [6].

Le titane propre de ce minéral ne peut pas être extrait et se trouve uniquement dans des corps composés comme le dioxyde de titane (figure I.8). Cet oxyde, relativement abondant dans l'écorce terrestre, bon marché et faiblement toxique, est connu depuis plusieurs décennies comme pigment blanc dans les peintures, les papiers et les plastiques ou comme excipient dans les médicaments [6].

Au cours de la dernière décennie, ce composé a connu un regain d'intérêt en raison de la découverte de ces propriétés pour des applications diverses, et notamment pour la photocatalyse (photocatalyse hétérogène, photohydrophobicité), les revêtements antireflets, les guides d'ondes optiques, les cristaux photoniques, les dispositifs à base de structures métal/ferroélectrique/isolant/semi-conducteur et les photovoltaïques [6].

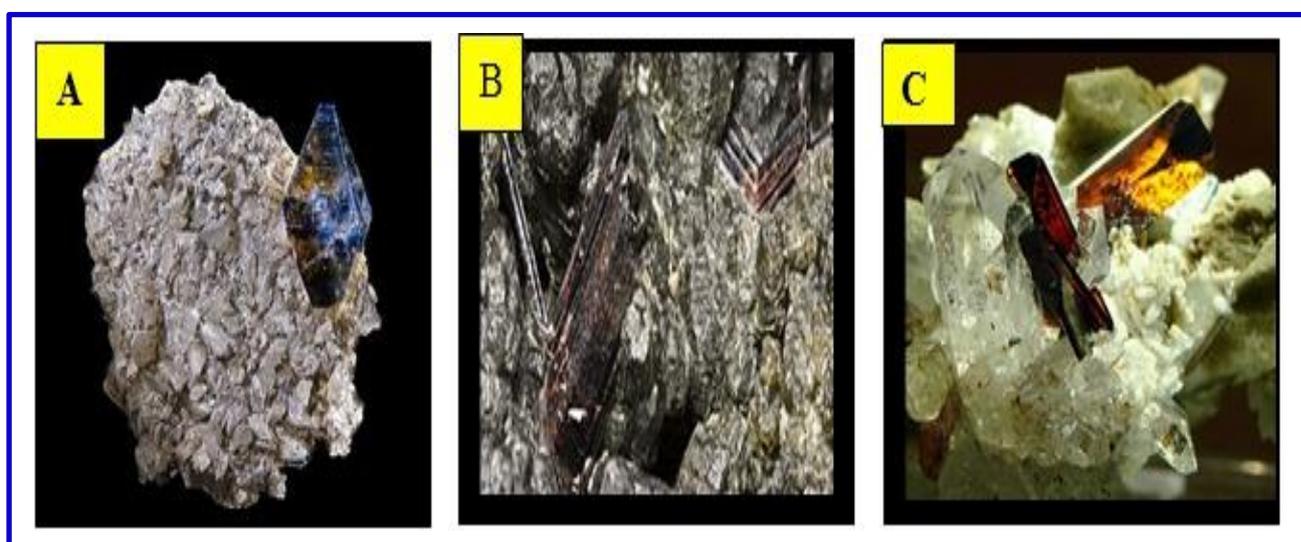


Figure I.8: Espèces minérales formées d'oxyde de titane : (A) *anatase* ; (B) *rutile* ; (C) *brookite* [6].

I.2.1. Propriétés structurales

Le dioxyde de titane (TiO_2) cristallise sous plusieurs structures cristallines dont trois formes allotropiques principales : *anatase*, *rutile* et *brookite* [22].

a) La phase *rutile*

Le réseau préliminaire avec une phase et de symétrie tétragonale (figure I.9) où chaque atome de titane est au centre d'un octaèdre légèrement distordu d'atomes d'oxygène avec quatre liaisons équatoriales Ti-O courtes (1,945 Å) et deux liaisons apicales plus longues (1,979 Å).

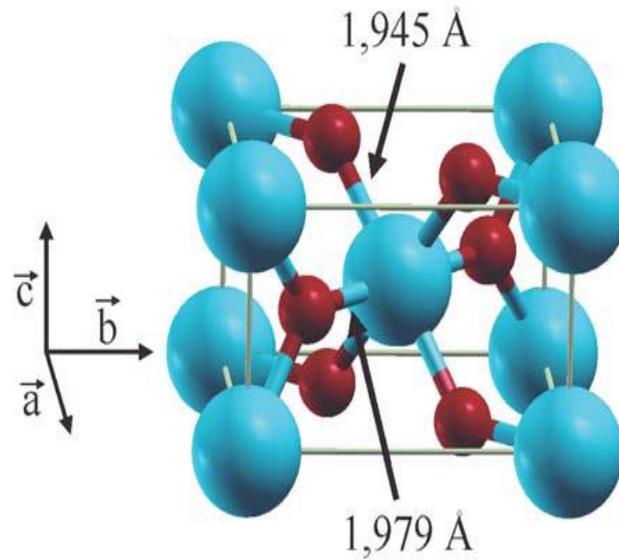


Figure I.9: Maille élémentaire de TiO_2 *rutile* (Ti en bleu-grosse boule, O en rouge) [23].

b) La phase anatase

Cette phase caractérisée également par réseau préliminaire tétragonale, mais la différence réside dans l'être avoir une structure complexe par rapport à phase *rutile* (figure I.10). Les distances interatomiques dans le cristal sont très légèrement raccourcies par rapport toujours au *rutile* : quatre liaisons quasi équatoriales courtes (1,933 Å) et deux liaisons apicales longues (1,978 Å) pour chaque atome de titane. Les atomes d'oxygène sont trivalents avec deux liaisons courtes et une liaison longue [24].

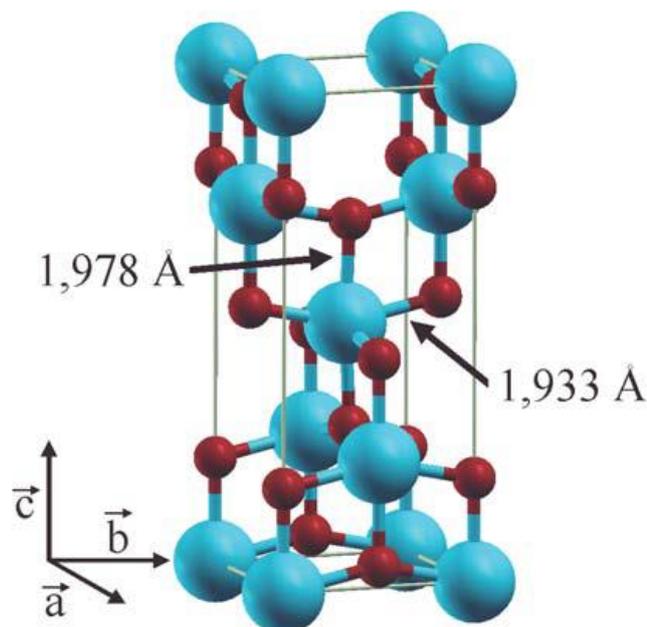


Figure I.10: Maille élémentaire de TiO_2 *anatase* [23].

c) La phase *brookite*

C'est une phase de structure orthorhombique (figure I.11) et plus complexe, où menée peu d'études pour voir les propriétés de brookite a été noté que le processus de métastable et difficile de l'obtenir dans les laboratoires, mais il est possible de le retrouver comme une phase secondaire avec l'*anatase* et le *rutile* [23].

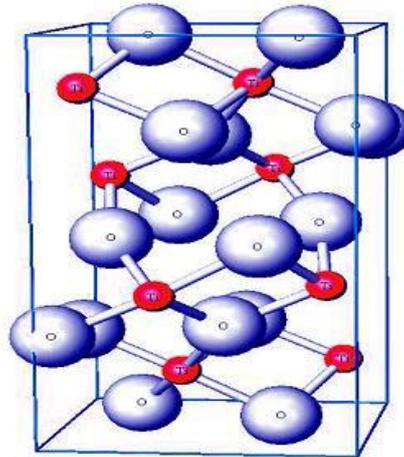


Figure I.11: Maille élémentaire de TiO_2 brookite (Ti en bleu- grosse boule, O en rouge-petite boule) [25].

Le **tableau I.2** de la page suivante, résume certaines propriétés de trois structurales de TiO_2 .

Tableau I.2 : Différences entre les structures cristallographiques de TiO_2 [26,27].

<i>Phase</i>	<i>Rutile</i>	<i>Anatase</i>	<i>Brookite</i>
<i>Structure</i>	Tétraгонаle	Tétraгонаle	Orthorhombique
<i>Paramètres de maille (Å)</i>	a = b = 4,549 c = 2,959	a = b = 3,784 c = 9,514	a = 9,184, b = 5,447 c = 5,145
<i>Masse volumique (g.cm⁻¹)</i>	4,26	3,84	4,17
<i>liaison Ti-O (Å)</i>	1,959	1,917	1,9
<i>La masse moléculaire Relative</i>	79,9	79,9	79,9
<i>Indice de Réfraction (632,56nm)</i>	2,75	2,57	2,58

I.2.2. Stabilité des phases cristallines à l'échelle nanométrique

Du point de vue thermodynamique, le rutile est la forme la plus stable du dioxyde de titane dans les conditions standards, mais le plus souvent, on trouve la phase anatase est majoritairement obtenue lors des synthèses par chimie douce. La phase *anatase* est stabilisée dans les nanomatériaux. Ce renversement de stabilité est dû à l'énergie de surface des matériaux. La [figure I.12](#) de la page suivante, décrit la stabilité des phases cristallines dans TiO_2 en fonction de la taille des nano cristaux [28,29].

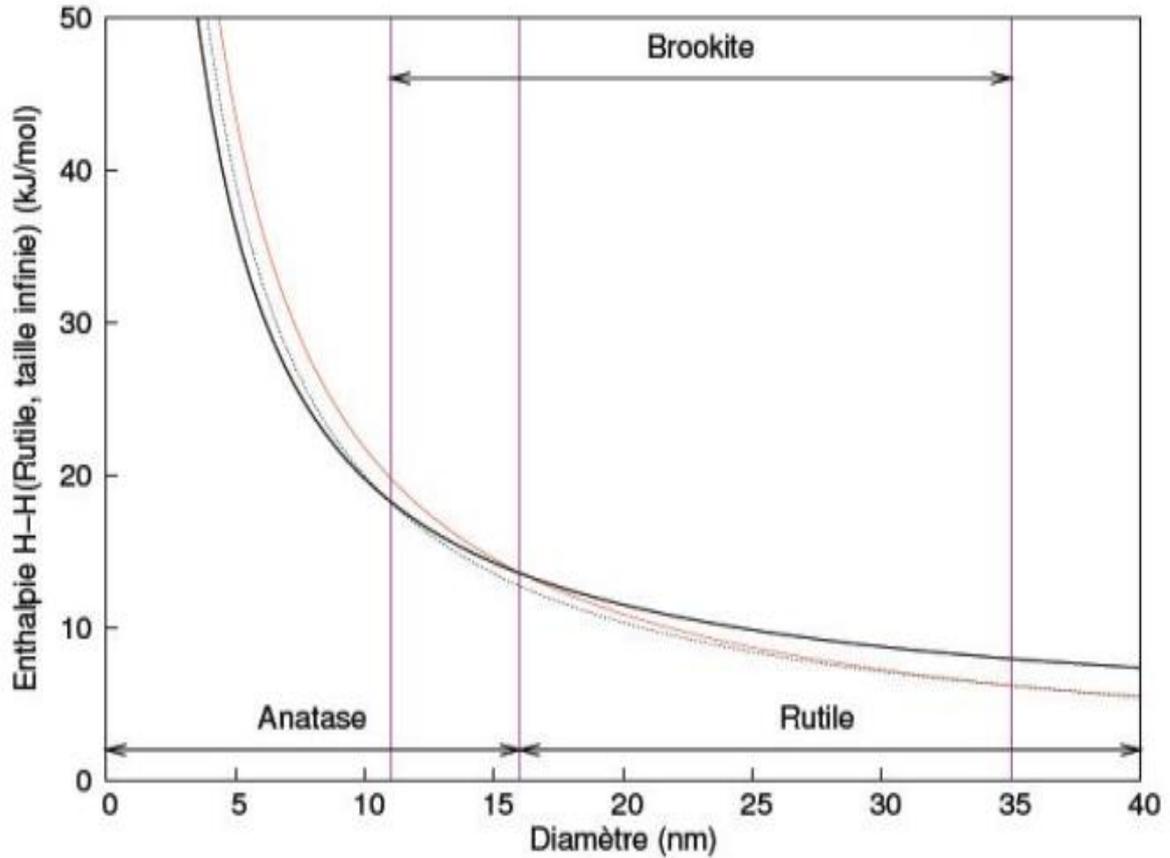


Figure I.12: Evolution de l'enthalpie de l'*anatase* (trait noir gras), du *rutile* (trait rouge fin) et de la *brookite* (pointillés) en fonction de la taille des nanocristaux [6].

I.2.3. Propriétés optiques

Parmi les trois phases cristallines du TiO_2 , le *rutile* a l'indice de réfraction le plus élevé (tableau I.3).

Tableau I.3: Indices de réfraction des trois phases de TiO_2 [17].

La phase	<i>Anatase</i>	<i>rutile</i>	<i>Brookite</i>
Indice de Réfraction	2,48-2,56	2,61-2,89	2,58-2,70

Le TiO_2 sous forme de poudre présente pour le spectre de la lumière visible un coefficient de diffusion élevé ; 96% de la lumière est réfléchi (figure I.13), ce qui donne à l'œil humain l'impression de couleur blanche [30,31]. Pour obtenir un pouvoir colorant et réfléchissant convenable, les particules de TiO_2 doivent posséder une forme, une taille et une

distribution granulométrique fine permettant une réflexion maximale de la lumière: le diamètre moyen des particules doit être compris entre 0,15 et 0,30 μm [32].

La réflectance du TiO_2 de l'ultraviolet à l'infrarouge est montrée sur la (figure I.13).

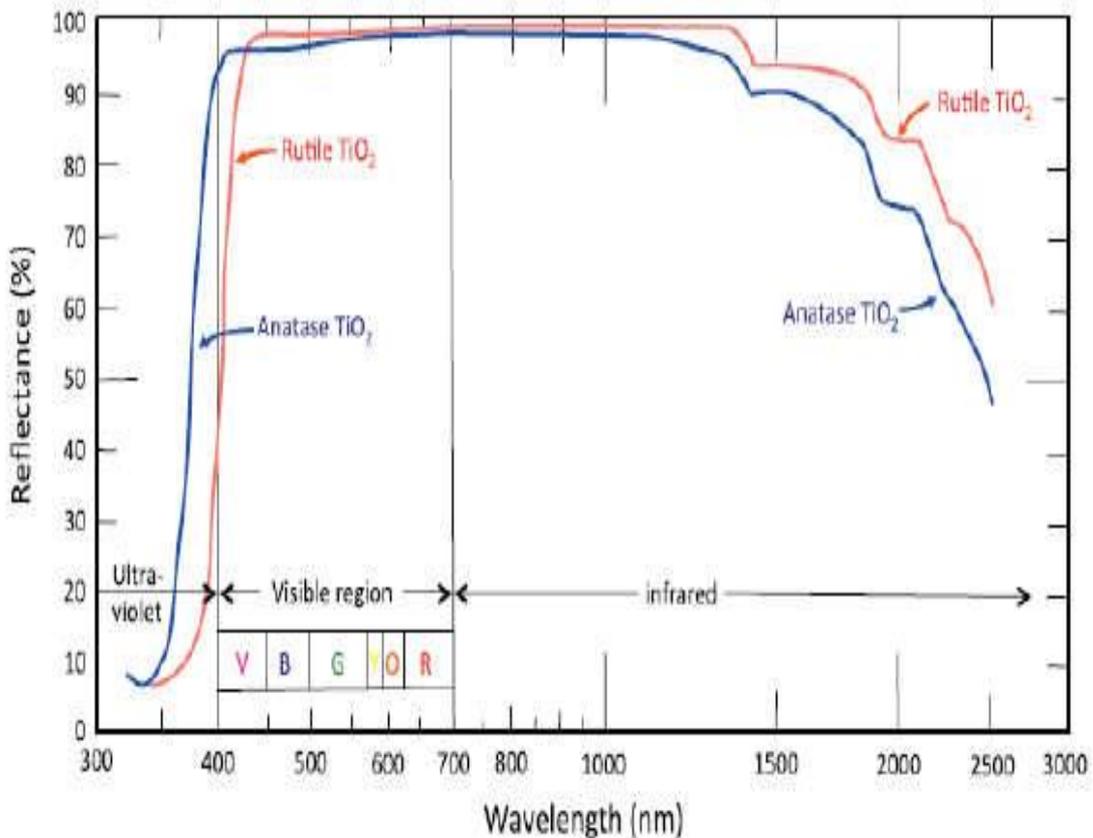


Figure I.13: Réflectance du dioxyde de titane [32].

I.2.4. Propriétés électroniques

Pour les trois formes cristallines de TiO_2 précédemment citées, la bande de valence est formée par le recouvrement des orbitales e_g du titane et $2p$ de l'oxygène (figure I.14). La bande de conduction est quant à elle formée par les orbitales e_g et t_{2g} du titane. La largeur de la bande interdite, à l'origine de l'absorption, varie selon la phase considérée. La construction des orbitales moléculaires se fait à partir des orbitales atomiques de Ti et de O. Les lignes pointillées et continues représentent respectivement les contributions faibles et fortes des orbitales atomiques aux orbitales moléculaires.

En outre TiO_2 est un solide à caractère ionique prédominant constitué d'ions Ti^{+4} et O^{-2} (voir les équations I.5 et 6).

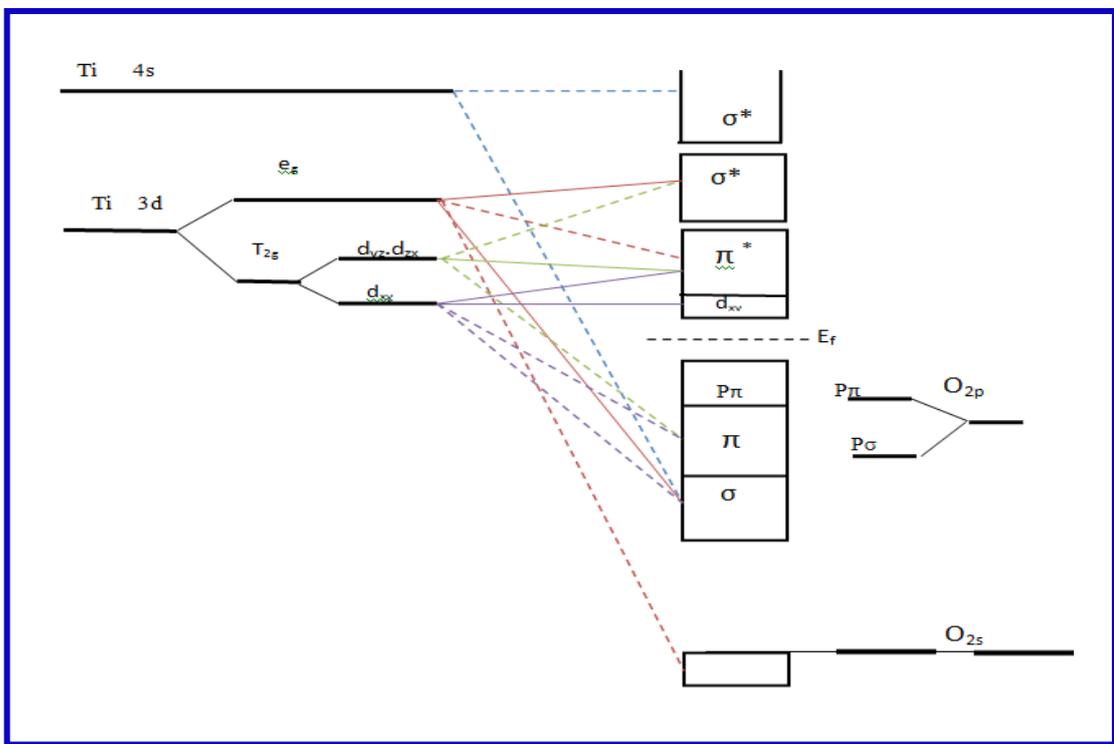


Figure I.14: Représentation schématique de la structure électronique de TiO_2 [9].

I.2.5. Les applications du TiO_2

Comme tous les oxydes de métaux de transitions, le dioxyde de titane présente de nombreuses applications (comme déjà mentionné au début de l'introduction) dans la photochimie, l'optique et le guide d'onde planaire, mais on le retrouve beaucoup plus dans la photo catalyse.

I.3.La Photocatalyse

La photocatalyse est un phénomène naturel dans lequel une substance, le photocatalyseur, initie une réaction chimique grâce à l'action de la lumière, sans se dégrader lui-même. Son principe est simple, il réside dans la décomposition et la dégradation de la matière sous l'action des rayons lumineux principalement ultraviolets. Des réactions d'oxydation et de réduction peuvent ainsi se produire entre les électrons capturés et les substances chimiques absorbées [32].

Le TiO_2 est le semi-conducteur le plus utilisé en photocatalyse hétérogène en raison de sa stabilité, son faible coût et sa grande efficacité à minéraliser les polluants organiques. Plusieurs auteurs ont trouvé une efficacité photocatalytique plus importante en présence du TiO_2 [32].

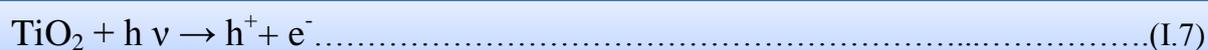
I.3.1.Caractéristique et mécanisme

L'activation du semi-conducteur se fait par absorption d'un rayonnement dont l'énergie est supérieure ou égale à l'énergie de sa bande interdite [33].

Le processus photocatalytique est schématisé pour le cas de TiO_2 sur la figure I.15, dont les détails sont explicités comme suit :

➤ **Excitation de TiO_2 :**

Le TiO_2 est excité par un rayonnement lumineux de longueur d'onde inférieure à 385 nm. Dans le cas du TiO_2 *anatase*, l'énergie de la bande interdite est de 3,2 eV [34]:



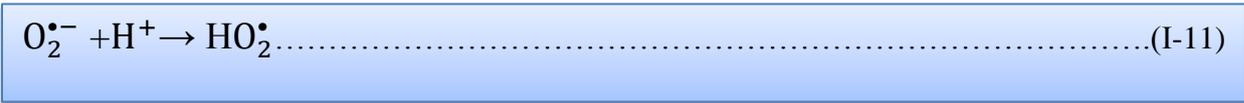
➤ **Oxydation de l'eau et des hydroxydes :**

Un électron de la bande de valence est transféré à la bande de conduction avec formation d'un trou positif (h^+). Les trous réagissent avec les donneurs d'électrons comme H_2O et les ions hydroxyde (OH^-), issus de l'ionisation de l'eau, pour former le radical hydroxyle OH^\bullet suivant les réactions I.8 et I.9 :



➤ **Réduction de l'oxygène :**

Quant aux électrons, ils réagissent avec l'oxygène dissous O_2 pour former les radicaux superoxydes $O_2^{\bullet-}$, la protonation de ce dernier donne lieu au radical hydroperoxyde HO_2^{\bullet} [35]:

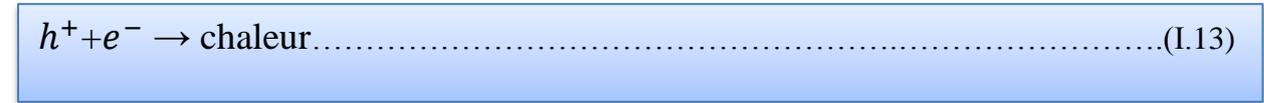


➤ **Dégradation des polluants :**

Les radicaux hydroxyles formés dans la réaction (I.9) participent également à la dégradation des polluants :



Il faut également considérer la réaction de recombinaison électron-trou dans le volume de la particule ou sur la surface :



La vitesse de formation des paires électron-trou sous l'impact des photons réaction (I.7) dépend de l'intensité de la lumière d'incidence et des propriétés optiques et physiques du photocatalyseur [36].

La vitesse de diffusion des paires et leur taux de recombinaison dépendent de plusieurs facteurs, essentiellement structuraux : la composition allotropique, la cristallinité, la taille des cristallites, et le taux de dopage ionique. Ces facteurs ont une influence sur l'activité photocatalytique également. D'autre part, l'activité photocatalytique dépend de la nature chimique du polluant et de la complexité chimique de sa molécule [37].

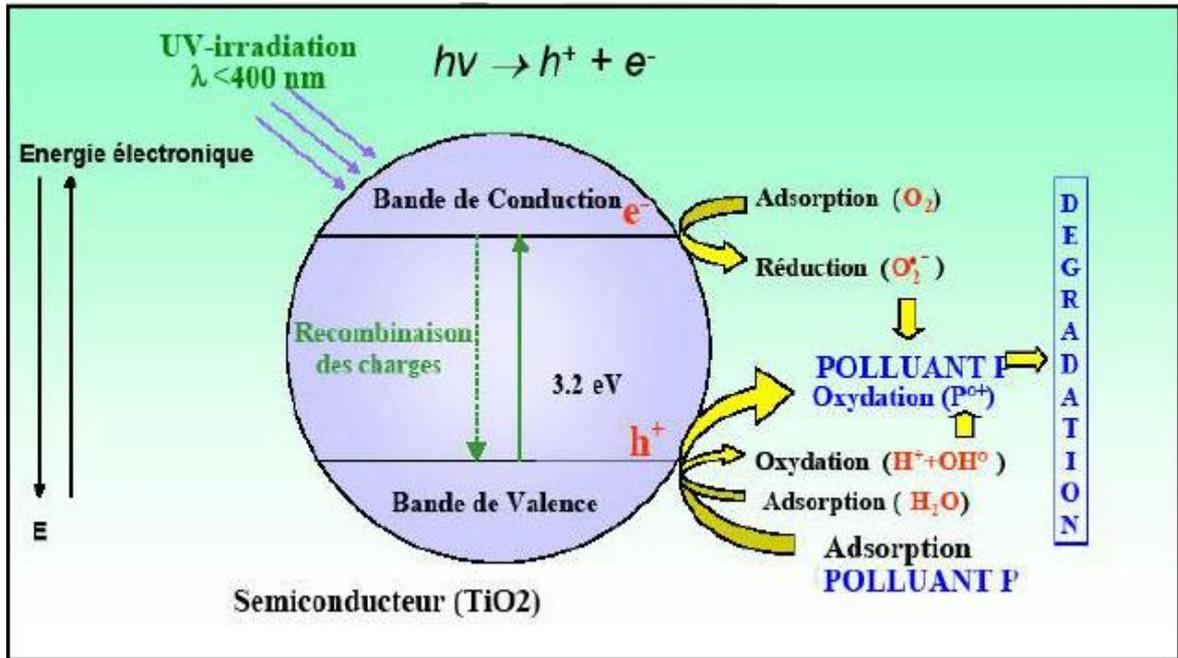


Figure I.15: Principe de la photocatalyse : le processus électronique [38].

La figure I.16 qui est une autre présentation du processus photocatalyse montre l'influence de ces différents paramètres (adsorption, réaction, désorption,...).

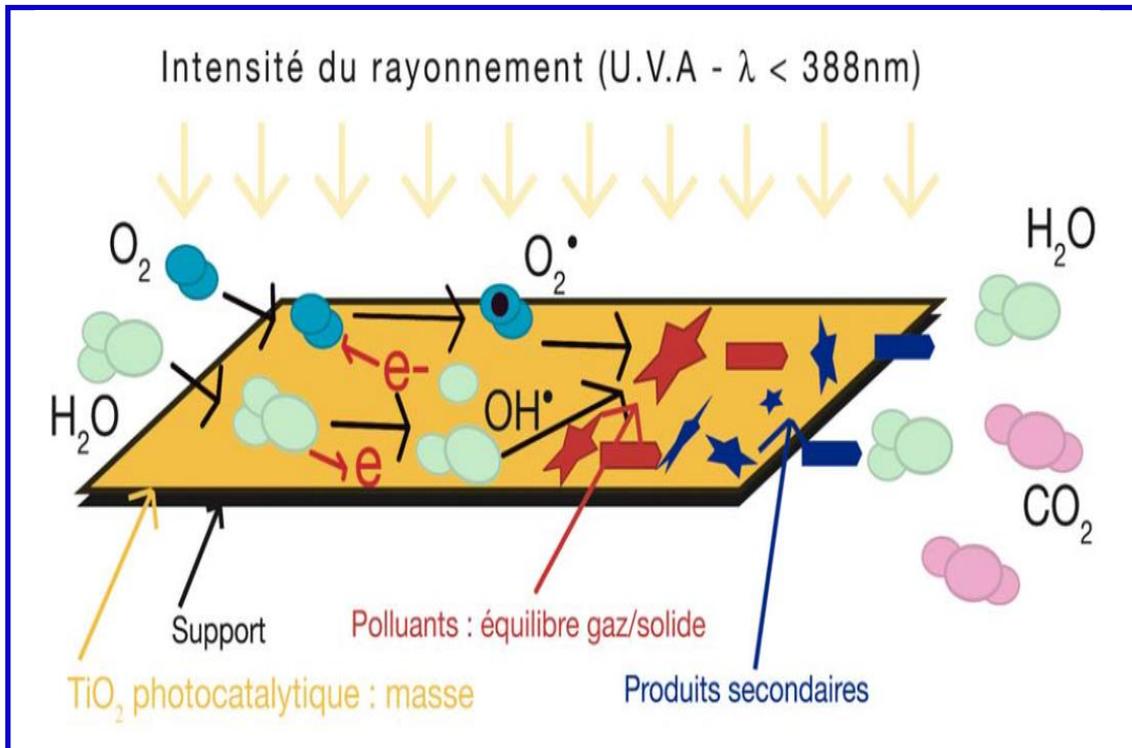


Figure I.16: Le processus et les paramètres [39].

I.4.L'oxyde de fer

I.4.1.Généralités sur les oxydes de fer

Les oxydes de fer existent sous de nombreuses formes. La magnétite (Fe_3O_4), la maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) et l'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) sont les plus courantes où se caractérise par gamme de propriétés physico-chimiques à l'état massif comme représente sur la [figure I.17](#) [40].

- ✚ Le premier oxyde de fer découvert dans le sol est l'*hématite* qui est très stable thermodynamiquement sous les conditions atmosphériques et est la forme finale de nombreuses transformations d'autres types d'oxydes de fer [40].
- ✚ La magnétite est également présente dans le sol. Elle n'est pas stable thermodynamiquement sous une atmosphère d'oxygène et possède le magnétisme le plus important parmi les oxydes de fer [40].
- ✚ La maghémite est elle aussi présente dans le sol. Néanmoins, elle est métastable [40].



Figure I.17: Propriétés physico-chimiques des oxydes de fer [40].

I.4.2. Propriétés structurales d'oxyde ferrique Fe_2O_3

L'oxyde de fer (III) (Fe_2O_3) également appelé oxyde ferrique, se présente sous cinq phases (figure.I.18) [41]:

- ✚ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ou *hématite* ayant la structure rhomboédrique du corindon $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, de couleur grise lorsqu'elle est cristallisée, mais rouge à l'état amorphe. Elle est la plus stable phase des oxydes de fer du point de vue thermodynamique dans les conditions normales de température et de pression. Elle est souvent le résultat de la transformation des autres oxydes de fer.
- ✚ $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a une structure cubique à faces centrées. Cette phase est métastable et redonne la phase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ au-dessus de 500 °C.
- ✚ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ la *maghémite* a une structure cubique, sa structure se caractérise par l'existence de lacunes dans les sites octaédriques. Cette phase est également métastable et redonne la phase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ à haute température. Elle peut être obtenue par des traitements thermiques des autres types d'oxydes de fer [42].
- ✚ $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a une structure rhomboédrique. Les propriétés de cette phase sont intermédiaires entre celles des phases α et γ . Un matériau à taux élevé de phase ε peut cependant être obtenu par traitement thermique d'une phase γ . La phase ε est métastable, redonnant de la phase α au-dessus de 500°C à 750°C.
- ✚ Fe_2O_3 amorphe existe à haute pression.

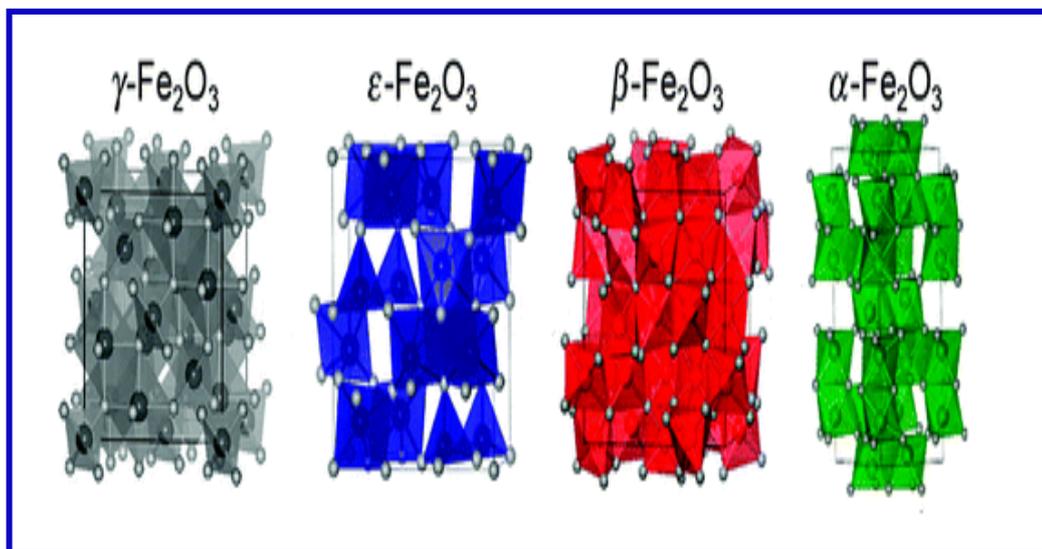


Figure I.18: Représentation graphique de l'fondamentale structure cristalline de Fe_2O_3 [41].

I.4.3. Propriétés électriques

L'introduction d'un porteur de charge (électron ou trou) sur un site (cation ou anion) conduit à des modifications locales des positions d'équilibre des ions (figure I.19). Cette interaction entre le réseau et la charge abaisse l'énergie de la charge qui se trouve dès lors dans un puits de potentiel. Si l'interaction est suffisamment forte, la charge est liée au réseau de sorte que son déplacement nécessite le déplacement des atomes voisins. On parle alors de charge « auto-piégée ». Plus l'interaction entre la charge et le réseau est forte, plus le polaron est localisé [42].

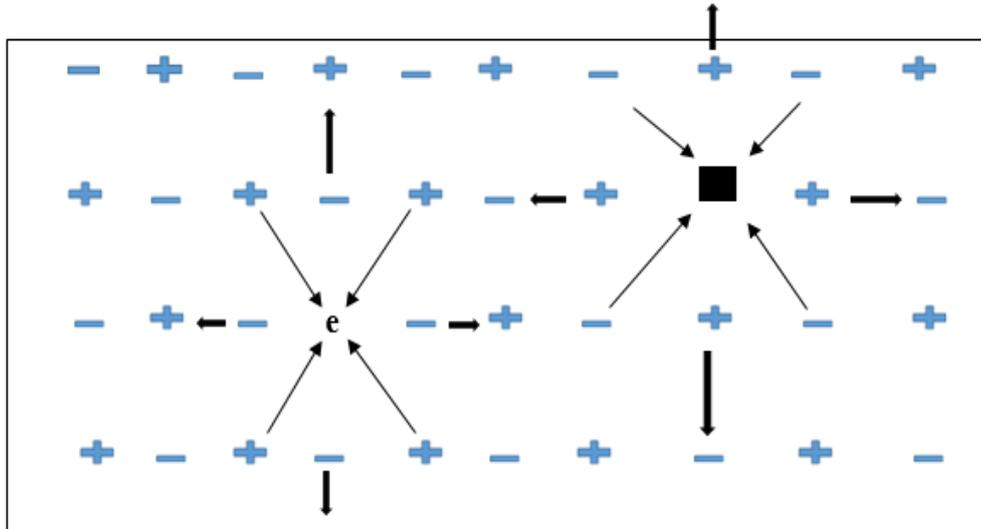


Figure I.19: Formation d'un polaron [42].

I.4.4. Propriétés optiques

Les propriétés optiques d'un semi-conducteur, dans le domaine visible, ultra visible ou infrarouge, sont fortement liées à l'énergie de la bande interdite. Pour exciter optiquement un semi-conducteur, on le soumet à un rayonnement lumineux avec une énergie de photon supérieure à l'énergie de la bande interdite, ce qui induit un phénomène d'absorption de l'énergie incidente. Notons que la longueur d'onde est inversement proportionnelle à l'énergie de la bande interdite. Ainsi, la limite correspondante d'absorption en longueur d'onde vaut l'inverse de la limite en énergie [40].

I.4.5. Les applications des oxydes de fer

À l'instar de TiO_2 , également l'oxyde de fer présente des nombreuses applications, lequel on le retrouve dans les applications biomédicales, les applications au traitement des eaux usées et les applications aux capteurs de gaz ainsi que dans les applications catalytiques [40].

I.5. Couplage de TiO_2 avec Fe_2O_3

L'oxyde de fer Fe_2O_3 est un semi-conducteur connu dans la littérature pour avoir un gap d'environ 2,22 eV, il est donc facilement excité par une large gamme de lumière à des longueurs d'ondes inférieures à 558 nm qui couvre une bonne partie du visible. Aussi la bande de conduction du Fe_2O_3 est idéalement placée à un niveau d'énergie plus bas que celui de la bande de conduction du TiO_2 (figure I.20), ce qui lui procure la qualité d'accepteur d'électrons capable de piéger les électrons photogénérés sur la bande de conduction du TiO_2 suite à une excitation de ce dernier. L'oxyde de fer Fe_2O_3 se trouve souvent dans le degré d'oxydation (III), les ions Fe^{3+} sont donc les éléments actifs dans le système couplé, ces ions ont par ailleurs une propriété intéressante. Ils occupent un volume à rayon 0,79 Å presque égal à celui du Ti^{4+} (0,75 Å), ils peuvent ainsi être incorporés dans la matrice du TiO_2 [43].

Le fer sous sa forme d'oxyde Fe_2O_3 présente ainsi un bon candidat pour le couplage avec TiO_2 pour diminuer le phénomène de recombinaison électrons/trous [43].

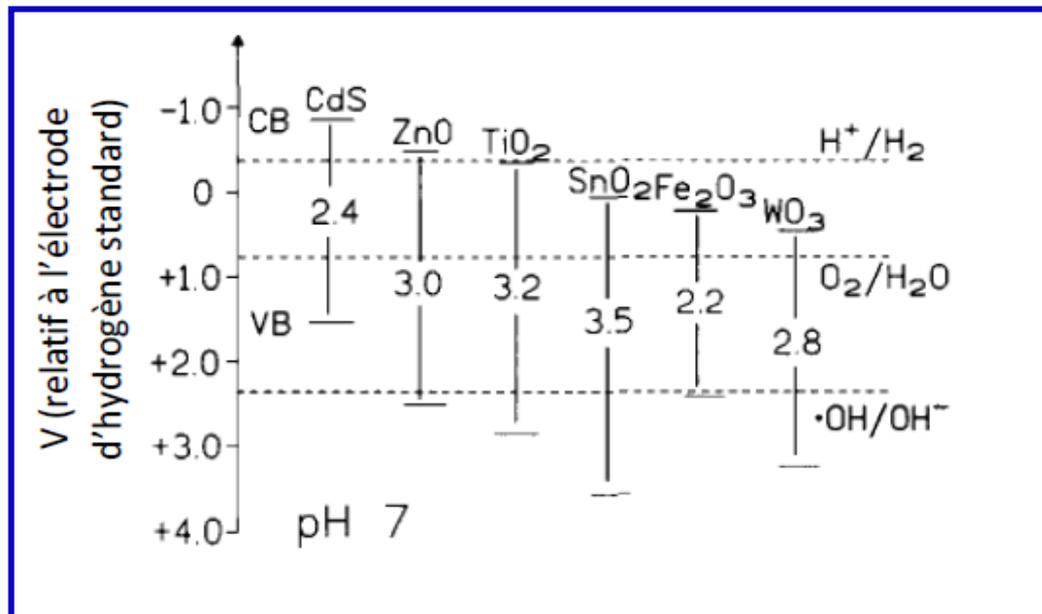


Figure I.20: Potentiels redox des bandes de conduction et de valence de différents semi-conducteurs utilisés dans la photocatalyse et potentiels redox des couples:

$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$, $\text{OH}^-/\text{OH}\cdot$, H^+/H_2 à pH 7 [44].

Chapitre II

Procédures expérimentales



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

II.1.1. Préparation des substrats

Les diverses couches minces étudiées sont déposées sur des substrats en verre ordinaire. Les échantillons préparés sur du verre sont transparents, ce qui permet d'étudier la transmission optique dans le domaine UV-Vis.

La qualité des couches minces déposées dépend de l'état de surface et de la propreté du substrat. Le nettoyage de ce dernier est donc une étape très importante dans la préparation des échantillons. Les substrats sont nettoyés à la température ambiante suivant les étapes suivantes :

1. Rinçage à l'eau distillée;
2. Nettoyage avec le méthanol pour éliminer les traces de graisses et d'impuretés collées à la surface du substrat;
3. Nettoyage dans un bain d'acétone ;
4. Séchage avec un papier optique.

II.1.2. Préparation des solutions

L'ensemble des réactifs utilisés lors des synthèses de nos couches minces est présenté dans le [tableau II.1](#).

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

<i>Produit</i>	<i>Formule</i>	<i>Marque</i>	<i>Pureté (%)</i>
Isopropoxyde de titane IV	$Ti(OCH(CH_3)_2)_4$	<i>Aldrich</i>	97+
Chlorure de fer hexahydraté	$FeCl_3, 6H_2O$	<i>Aldrich</i>	+99
Isopropanol	$CH_3CHOHCH_3$	<i>Prolabo</i>	99,8
Méthanol	CH_3OH	<i>Aldrich</i>	99
Acide acétique	CH_3COOH	<i>Prolabo</i>	99,5
Éthanol	C_2H_5OH	<i>Prolabo</i>	99
Eau distillée	H_2O	--	--

a) La préparation de la solution de dépôt TiO_2

Les couches minces de TiO_2 ont été préparées à partir du précurseur l'*Isopropoxyde de titane IV* auquel est adjoit de l'isopropanol, permettant de diluer le composé précédent et de l'acide acétique, qui stabilise l'isopropoxyde de titane en le complexant. Enfin, on verse du méthanol dans la solution pour obtenir un sol moins visqueux. Le mélange est laissé sous agitation à température ambiante pendant 1 heure. La solution obtenue est transparente de couleur jaunâtre et légèrement visqueuse (figure II.1).



Figure II.1: Solution préparée par la voie *sol-gel* pour obtenir des couches minces de TiO_2

L'organigramme de la page suivante (figure II.2), résume les différentes étapes de préparation qu'on a suivie pour élaborer les couches minces de TiO_2 .

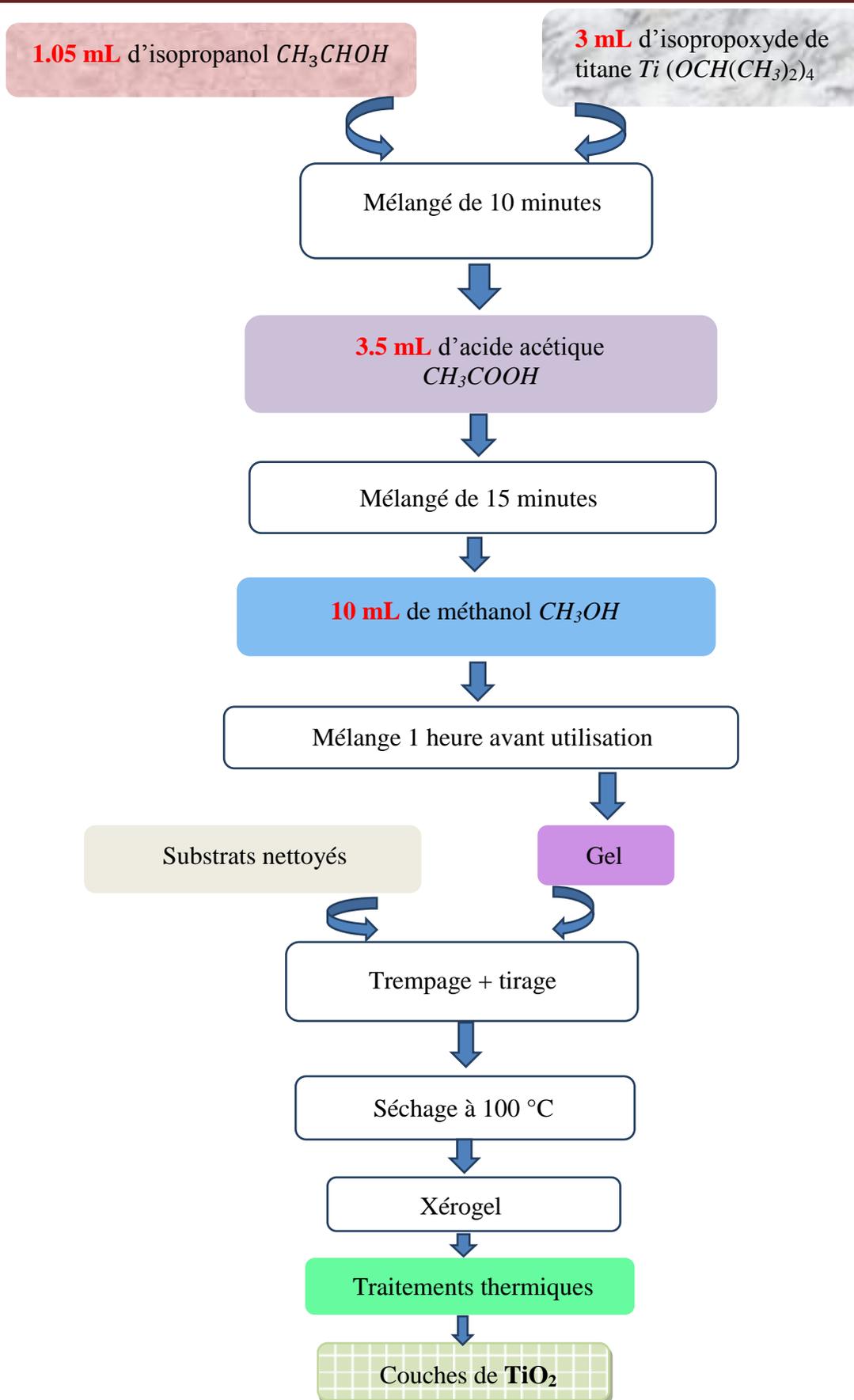


Figure II.2: Organigramme d'élaboration des couches minces de TiO_2 .

b) La préparation de la solution de dépôt Fe_2O_3

En ce qui concerne la solution de dépôt de Fe_2O_3 a été préparée à la température 50°C à partir du chlorure de fer hexahydraté auquel est dissous de l'eau. Suivi de l'ajoute d'acide acétique comme catalyseur. Egalement, On verse du méthanol dans la solution pour obtenir un sol moins visqueux. Enfin, le mélange est laissé sous agitation à 50°C pendant 1 heure. On obtient finalement une solution (mélange) homogène de couleur rouge brique et légèrement visqueuse (figure II.3).



Figure II.3: Solutions préparées par la voie *sol-gel* pour obtenir des couches minces de Fe_2O_3 .

L'organigramme de la page suivante (figure II.4), résume les différentes étapes de préparation qu'on a suivi pour élaborer les couches minces d'oxyde ferrique Fe_2O_3 .

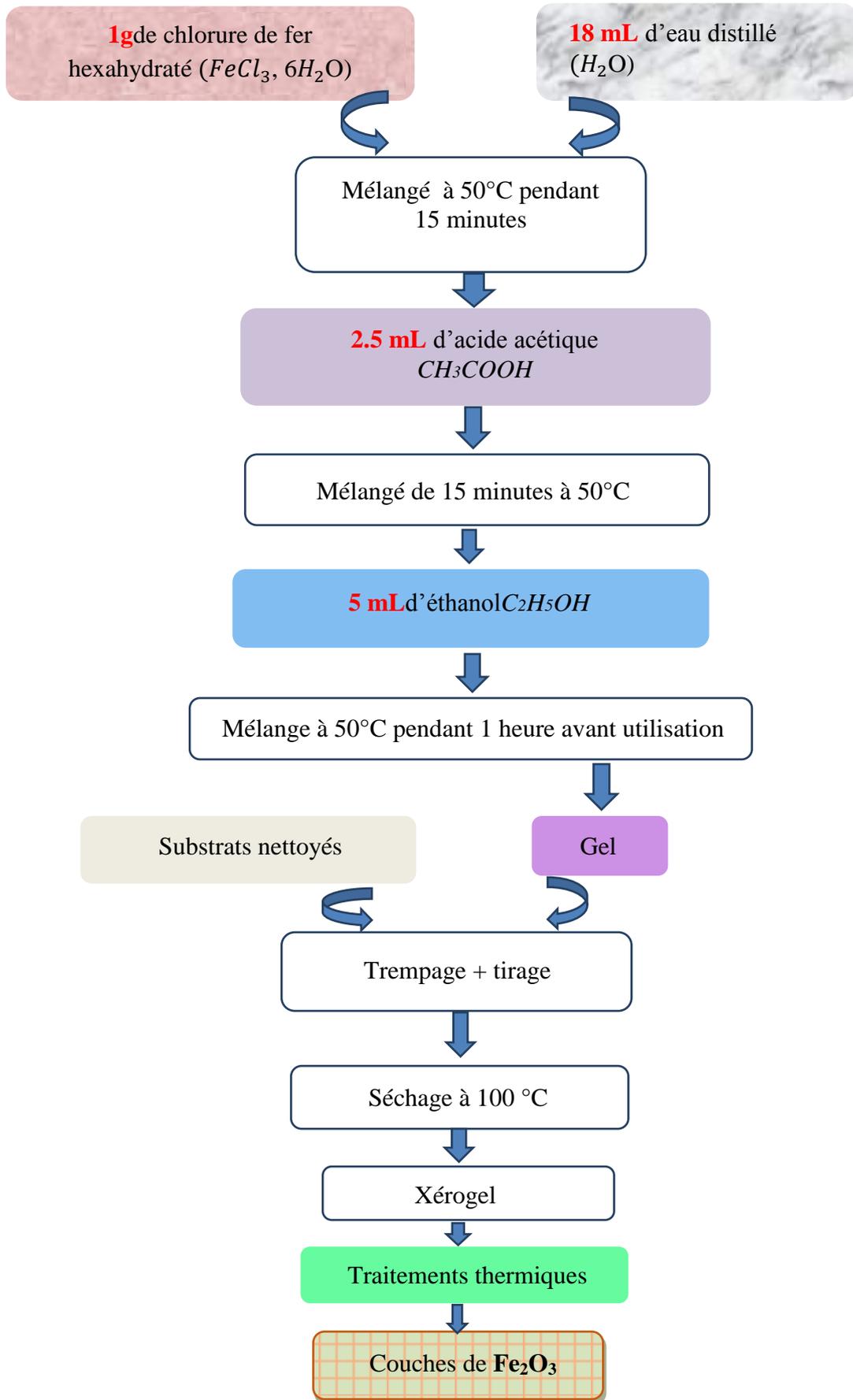


Figure II.4: Organigramme d'élaboration des couches minces de Fe_2O_3 .

II.1.3. Dispositif de dépôt (trempage-tirage ou dip-coating)

Le dépôt de nos couches minces par la voie *sol-gel* est réalisé grâce à un dispositif de trempage-tirage conçu et réalisé au niveau du Laboratoire de Physique Appliquée et Théorique, de l'Université de Tébéssa. Une photographie du dispositif de trempage-tirage est donnée par la **figure II.5**.



Figure II.5: Dispositif expérimental de trempage-tirage (*sol-gel*).

On a procédé à déposer monocouche de 1- TiO_2 et monocouche de 1- Fe_2O_3 . En ce qui concerne le couple d'oxydes a été préparé en déposant 1- TiO_2 sur 1- Fe_2O_3 et 1- Fe_2O_3 sur 1- TiO_2 .

Toutes les couches préparées ont été synthétisées dans les mêmes conditions :

- ✚ Temps de maintien égal à 3 min,
- ✚ Temps de séchage égal à 10 minutes,
- ✚ Vitesse de retrait égale à 5500 $\mu\text{m/s}$,
- ✚ Température de séchage égale à 100°C,
- ✚ Traitement thermique, sous air à 500°C pendant 2h.

L'échantillon est soigneusement disposé au-dessus de la solution. Une fois immergé dans la solution qui fixé à une tige à l'aide d'une pince (**figure II.6a**), on laisse le substrat 3 *min* pour stabiliser et homogénéiser la solution (**figure II.6b**), et puis on le remonte à une vitesse constante et on laisse quelques secondes hors de la solution pour permettre

l'évaporation des solvants les plus volatiles (figure II.6c). l'ensemble de ces opérations est effectué sous une boîte en verre transparent.

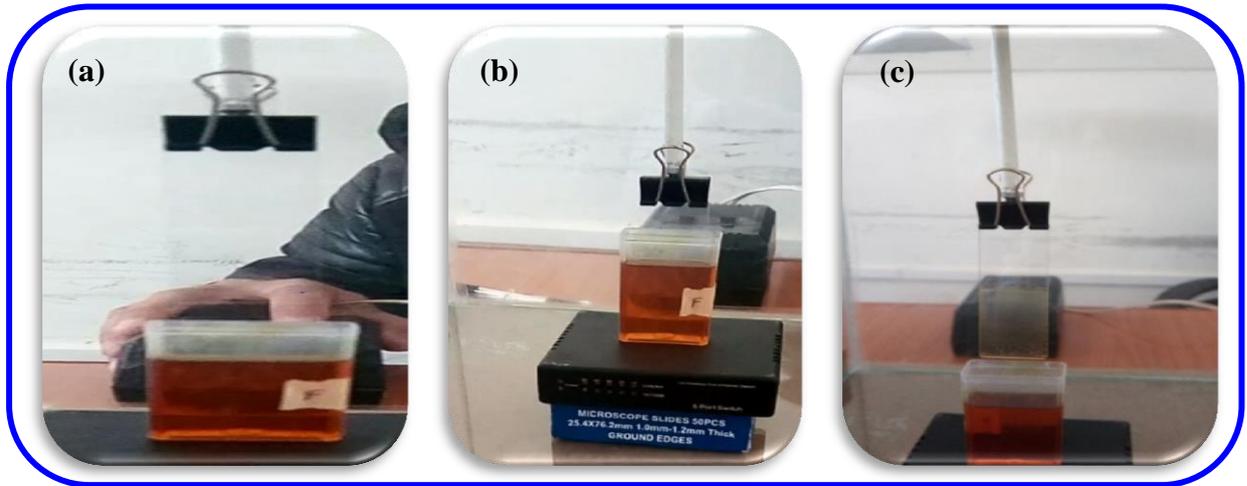


Figure II.6: Les différentes étapes de la formation d'une couche mince par la méthode de trempage- tirage.

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)* au niveau du laboratoire pédagogique de département Génie Mécanique de l'université *Larbi Tébessa de Tébessa* (figure II.7). 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, on a récupéré nos échantillons et on les gardés dans des pochettes. Les films déposés sont bon adhérent aux substrats de verre et bon transparent pour les films de TiO_2 , alors que pour les films contenant de Fe_2O_3 sont moins transparent. Finalement, après le recuit, les échantillons ont été coupés à l'aide d'un stylo à pointe en diamant.

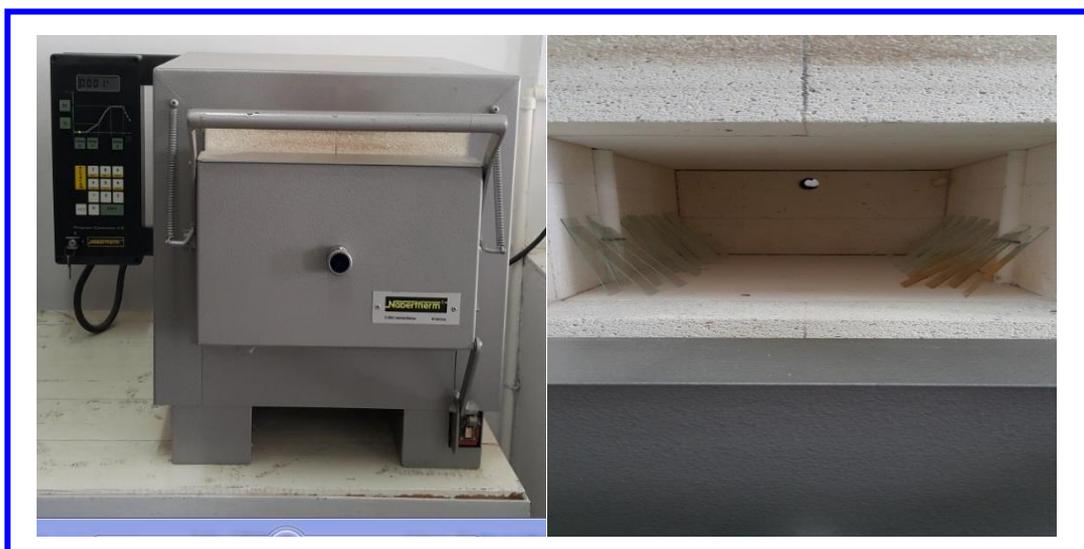


Figure II.7: Le four utilisé pour le traitement thermique.

II.2. Techniques de caractérisation

II.2.1. La spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie UV-Visible est une méthode d'analyse optique non destructive qui repose sur la transition d'un état fondamental vers un état excité d'un électron d'un atome ou d'une molécule par excitation par une onde électromagnétique. Le principe de spectrophotomètre consiste en une source constituée de deux lampes qui permettent un continuum d'émission sur toute la gamme de longueur d'onde UV-Visible.

Un monochromateur mobile permet de sélectionner des longueurs d'ondes et donc de faire un balayage de la gamme spectrale. Le faisceau de photons à la longueur d'onde sélectionnée est réfléchi par un miroir qui synchronise le mouvement du monochromateur, puis le faisceau traverse l'échantillon et la référence. Enfin, un amplificateur permet de comparer l'intensité transmise par rapport à l'intensité d'émission.

A partir des spectres UV-Visible il est possible de déterminer la valeur de la largeur de la bande interdite (*le gap*) et les indices optiques. Les courbes expérimentales de transmission et d'absorption sont enregistrées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible *SHUMAZU (UV310IPC)* à double faisceau sur la gamme de longueur d'onde allant de 290 jusqu'à 900 nm (figure II.8). Le spectrophotomètre est piloté par un micro-ordinateur doté d'un logiciel *UVPC*.

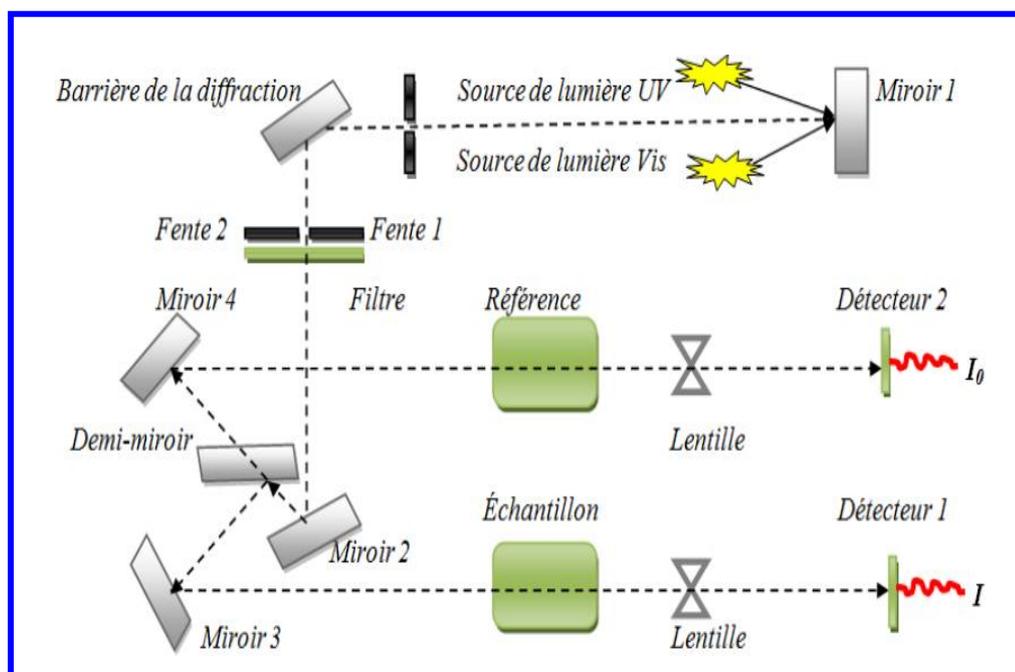


Figure II.8: Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau [46].

a) Mesures d'épaisseur de la couche (Les franges d'interférences)

On peut mesurer l'épaisseur d'un échantillon par la méthode utilisant les franges d'interférences. Cette technique repose sur la croissance des interfranges observés sur le spectre de transmission dans le domaine des faibles absorptions.

Dans le cas d'une couche épaisse et lisse, des réflexions multiples de la lumière ont lieu entre la surface inférieure en contact avec le substrat et la surface libre de la couche. Il en résulte dans le spectre de transmission des franges d'interférences avec des minima et des maxima pour des longueurs d'onde données. Soient λ_1 et λ_2 les longueurs d'ondes de deux maxima consécutifs, T_{M1} et T_{M2} les transmissions respectives, T_m la transmission du minima qui se trouve entre les deux maxima (figure II.9). L'épaisseur de la couche est déterminée à partir de la relation suivante [47]:

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

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

$$n_{1,2} = \left[N_{1,2}^2 + (N_{1,2}^2 - n_s^2)^{1/2} \right]^{1/2} ; \dots \dots \dots (II.2)$$

n_s : indice de réfraction du substrat

et $N_{1,2}$ calculé par la relation

$$N_{1,2} = 2n_s \cdot \left[\frac{(T_M - T_m)}{T_M T_m} \right] + \left(\frac{S^2 + 1}{2} \right) ; \dots \dots \dots (II.3)$$

Dans notre cas, nous avons utilisé un substrat en verre qui a un indice de réfraction $n_s=1.517$ [48].

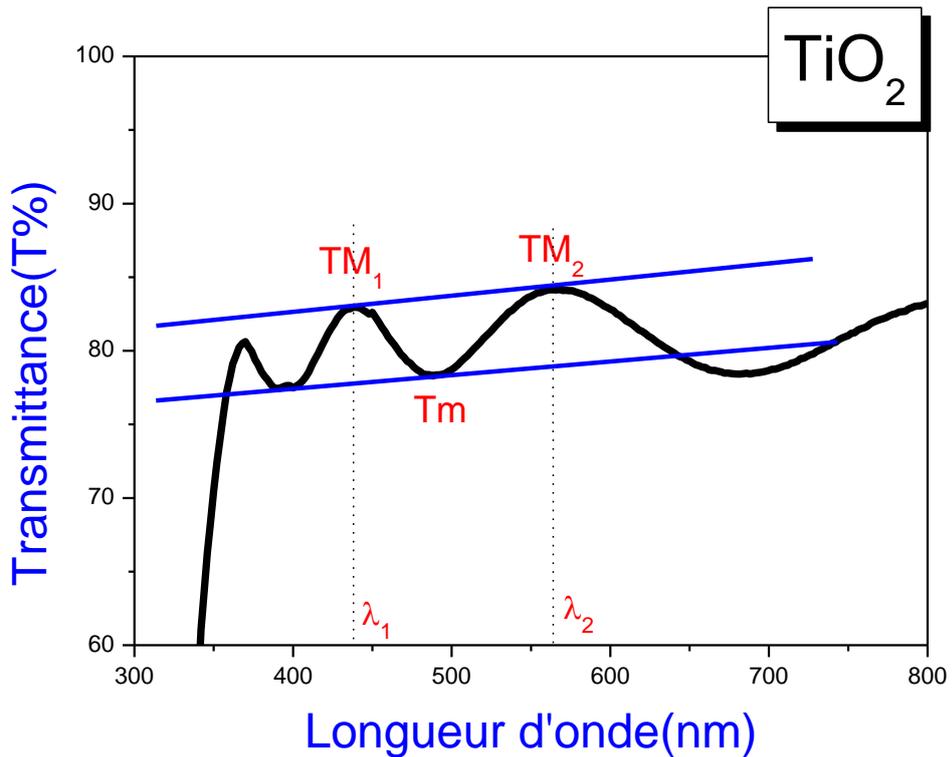


Figure II.9: Méthode des franges d'interférences pour la détermination de l'épaisseur [49].

La chute abrupte de la transmission pour les longueurs d'ondes inférieures à 300 nm, correspond au seuil de l'énergie d'absorption du film due à la transition entre la bande de valence et la bande de conduction.

b) Détermination du coefficient d'absorption 'α'

Dans le domaine spectral où la lumière est absorbée, et en connaissant l'épaisseur de la couche, on peut déterminer le coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde. Selon la loi de **Beer-Lamert**:

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

Si on exprime la transmittance 'T' en (%), le coefficient d'absorption est donné par la **relation II.5**:

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

Où : d est l'épaisseur de l'échantillon, et T: transmission mesurée.

Il faut noter que ce calcul sous-entend que (100-T) est l'absorption de la couche, alors qu'en fait une partie de la lumière incidente n'est ni absorbée, ni transmise mais elle est réfléchi. Cette approximation est d'autant moins valable que l'épaisseur de la couche est plus faible. Il faut donc être très prudent si on veut comparer ' α ' pour des épaisseurs de couche très différentes [50].

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

- ❖ **Une région de faible absorption ($\alpha < 1 \text{ cm}^{-1}$)** : dans cette région les transitions entre états localisés de milieu de gap et des états étendus sont peu probables en raison de la faible densité des états localisés mis en jeu.
- ❖ **Une région de moyenne absorption ($1 \text{ cm}^{-1} < \alpha < 10^4 \text{ cm}^{-1}$)** : Des transitions entre des états localisés des queues de bande et des états étendus (queue de la bande de valence \rightarrow bande de conduction ou bande de valence \rightarrow queue de la bande de conduction). Les énergies d'absorption sont légèrement inférieures à l'écart énergétique entre les deux bandes d'énergies permises.

Le coefficient d'absorption en fonction de l'énergie dans cette zone suit une loi exponentielle appelée loi d'*Urbach*:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_{00}}\right); \dots\dots\dots (II.6)$$

Avec α_0 , le coefficient d'absorption d'*Urbach*, et E_{00} l'énergie d'*Urbach*.

Le paramètre E_{00} détermine la pente des queues de bande exponentielles et caractérise le désordre dû aux variations des longueurs interatomiques et d'angles entre les liaisons. En traçant ' $\ln\alpha$ ' en fonction de $h\nu$ (figure II.10) on peut accéder à la détermination de la valeur de E_{00} [51].

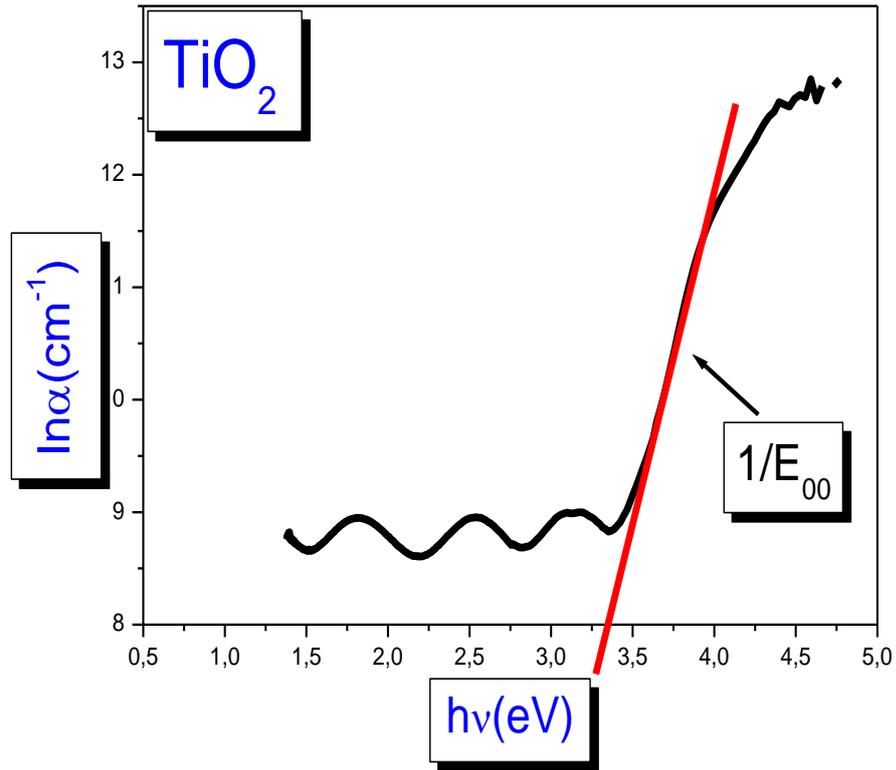


Figure II.10: Détermination du désordre par extrapolation à partir de la variation de $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$.

- ❖ **Une région de forte absorption ($\alpha < 10^4 \text{ cm}^{-1}$):** Cette région correspond aux transitions optiques entre la bande de valence et la bande de conduction. Ces transitions sont responsables d'une forte absorption vers $\lambda = 375 \text{ nm}$. Elle suit une loi de puissance appelée loi de *Tauc*.

$$(\alpha h\nu)^n = B(h\nu - E_g); \dots\dots\dots \text{(II.7)}$$

Ou : B ($\text{cm}^{-1} \cdot \text{eV}^{-1}$) [51] le coefficient de *Tauc* (reflétant le degré de désordre de la structure solide), E_g est le gap optique exprimé en eV , $h\nu$ est l'énergie photonique en eV , et n est un coefficient qui dépend du type de transition entre la bande de valence et la bande de conduction. Les valeurs de n permises sont 2 pour une transition directe autorisée, $1/2$ pour une transition indirecte autorisée, $2/3$ pour une transition directe-indirecte et $1/3$ pour une transition indirecte-indirecte [6].

En balayant tout le domaine d'énergie on a tracé $(\alpha h\nu)^n$ en fonction de l'énergie d'un photon $E=h\nu$ (figure II.11) (sachant que : $h\nu[\text{eV}] = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1240}{\lambda(\text{nm})}$ et que l'on prolonge la partie linéaire

de $(\alpha h\nu)^n$ jusqu'à l'axe des abscisses (c'est-à-dire pour $[\alpha h\nu]^n = 0$), on obtient la valeur de E_g [6].

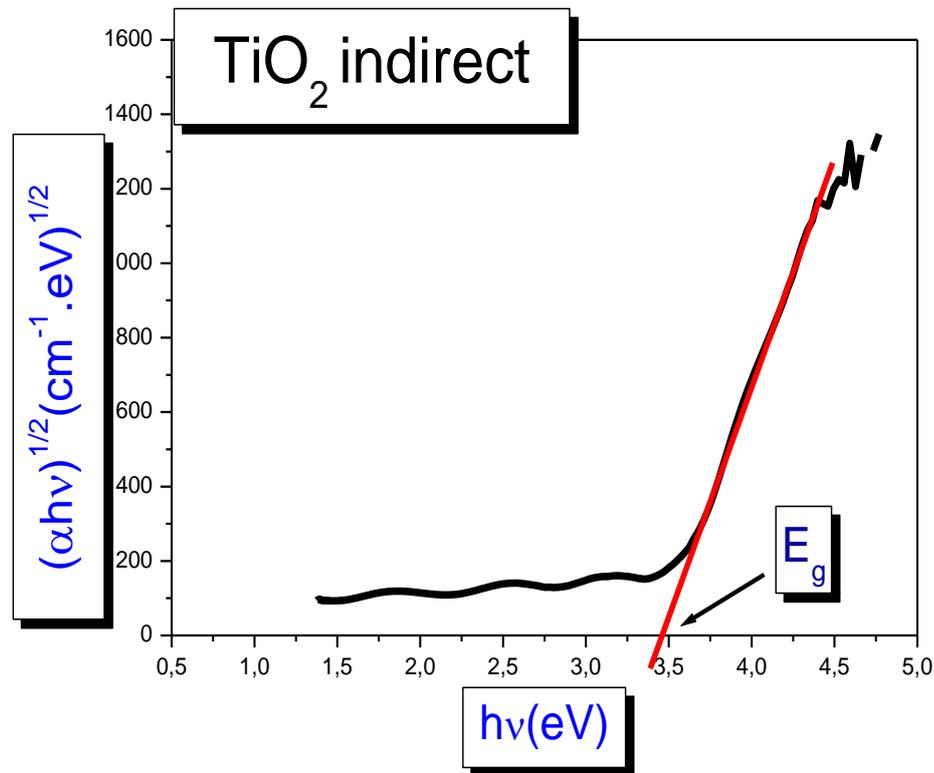


Figure II.11: Détermination du gap d'énergie par l'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de $(h\nu)$ pour une couche mince de **TiO₂**.

II.2.2. Spectroscopie Raman

La spectroscopie **Raman** est basée sur l'effet **Raman**, phénomène de diffusion inélastique de la lumière : lorsqu'une molécule est irradiée par une onde électromagnétique de fréquence ν_0 une partie de la lumière est absorbée et l'autre partie est diffusée soit avec la même fréquence, c'est la diffusion élastique ou Rayleigh, ou avec une fréquence différente c'est la diffusion **Raman** (figure II.12) [52] :

- ✚ 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.

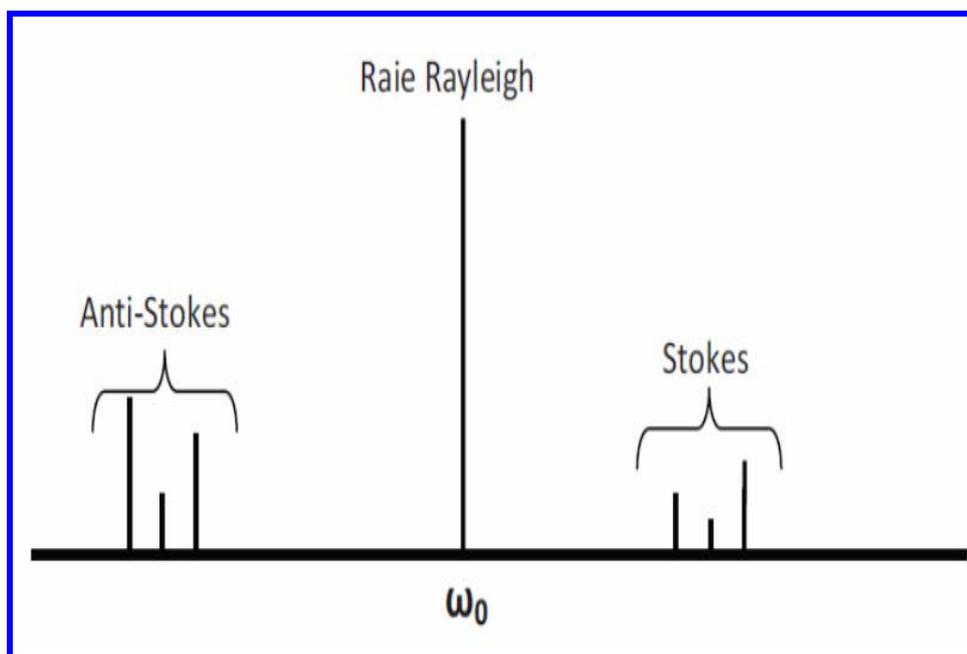


Figure II.12: Spectre de diffusion *Raman* [52].

La **figure II.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 ' $h\nu$ ' [53].

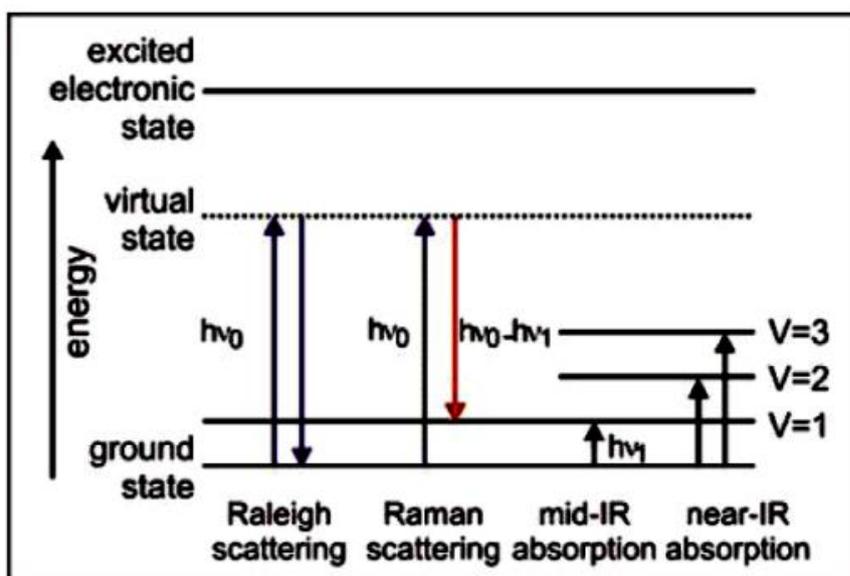


Figure II.13: Diagramme des niveaux d'énergie pour différentes transitions en spectroscopie vibrationnelle [53].

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

vibrationnelle et rotationnelle du composé analysé au niveau moléculaire et/ou cristallin. Il se présente comme un ensemble de raies d'intensité variable dont les positions correspondent aux fréquences de vibrations existantes dans la molécule (ou le solide) et dont l'observation est permise par les règles de sélection de la symétrie moléculaire (différentes de celles de la spectroscopie IR) [53].

Dans notre étude, les spectres *Raman* sont enregistrés à la température ambiante à l'aide d'un microscope *Renishaw inVia* (figure II.14).



Figure II.14: Dispositif expérimental de la rétrodiffusion (μ -*Raman*).

II.2.2.1 Etudes structurales par spectroscopie Raman

La maille *anatase* est tétragonale et appartient au groupe d'espace D_{4h}^{19} . La maille primitive de l'*anatase* possède deux groupements TiO_2 par maille ce qui conduit à 15 modes optiques possibles.

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

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

Les modes A_{1g} , B_{1g} et E_g sont actifs en spectroscopie *Raman* et les modes A_{2u} , et E_u sont actifs en spectroscopie infrarouge. Le mode B_{2u} est inactif en spectroscopie *Raman* et Infrarouge, il y'a donc six modes de vibrations permis en spectroscopie *Raman* [53].

Comme l'*anatase*, le *rutile* (R-TiO_2) est tétragonale et appartient au groupe d'espace D_{4h}^{14} . Les 15 modes optiques ont la représentation irréductible suivante:

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

Les modes actifs en spectroscopie **Raman** sont les quatre modes A_{1g} , B_{1g} , B_{2g} et E_g , les autres sont actifs en spectroscopie infrarouge et le mode A_{2g} est silencieux [53].

La structure rhomboédrique de l'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) est décrite par le groupe spatial D_{3d}^6 . La maille primitive contient six atomes, il existe donc 15 modes de vibrations optiques ont la représentation irréductible suivante :

$$2A_{1g} + 2A_{2u} + 5E_g + 4E_u \dots \text{(II.1.c)}$$

Les modes $2A_{1g}$ et $5E_g$ étant actifs en **Raman** et les modes $2A_{2u}$ et $4E_u$ sont inactifs. Les modes de vibration **Raman** attendus sur le spectre **Raman** sont les bandes situées au voisinage de 225 (TO) et 498 (LO) cm^{-1} , qui sont liées au mode de vibration $2A_{1g}$ et les bandes au voisinage de 147 (TO), 293 (TO), 299 (TO), 415 (LO), et 613 (LO) cm^{-1} liées au mode de vibration $5E_g$ [54].

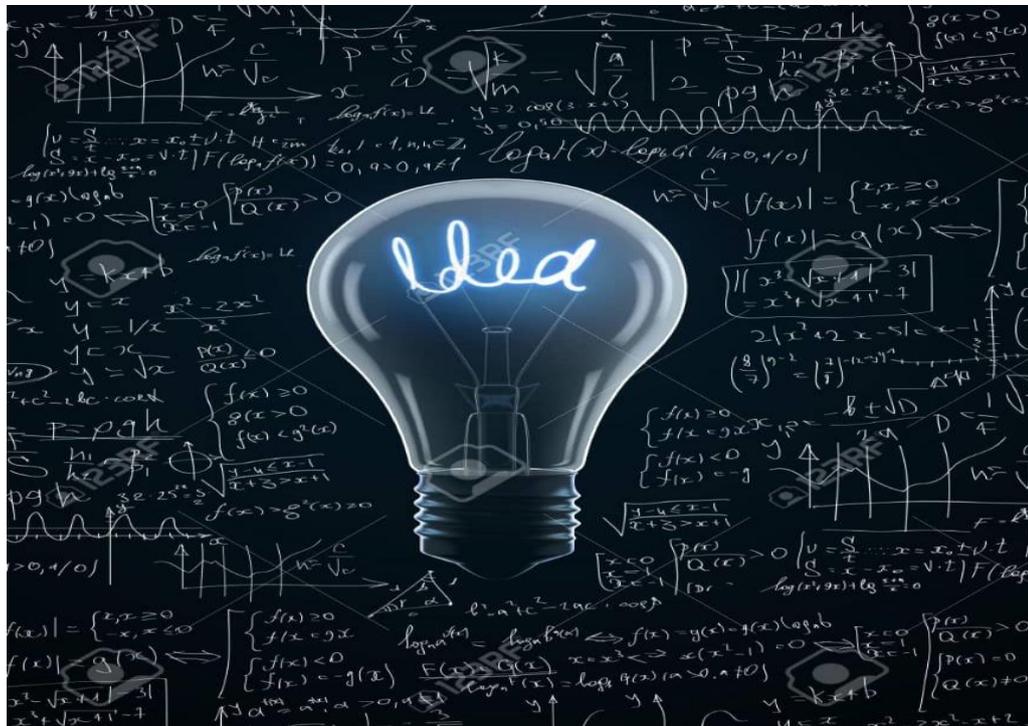
Le **tableau II.2** résume la position des bandes caractéristiques de ses trois structures.

Tableau II.2: Fréquence des bandes **Raman** de TiO_2 et de Fe_2O_3 cristallins.

<i>A-TiO₂</i> [53]		<i>R-TiO₂</i> [53]		$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [54]	
Mode	Fréquence (cm^{-1})	Mode	Fréquence (cm^{-1})	Mode	Fréquence (cm^{-1})
E_g	144	B_{1g}	143	E_g	147
E_g	197	E_g	447	A_{1g}	225
B_{1g}	399	A_{1g}	612	E_g	293
A_{1g}	513	E_g	826	E_g	299
B_{1g}	519	E_g	415
E_g	639	A_{1g}	498
...	E_g	613

Chapitre III

Résultats expérimentaux et discussion



III.1. Etudes structurales par spectroscopie Raman

Les spectres expérimentaux de diffusion *Raman* sur les échantillons sont illustrés sur les figures III.1, 2, 3 et 4.

La figure III.1 représente la spectroscopie *Raman* enregistré dans une couche mince de TiO_2 déposée sur un substrat de verre et traité pendant 2h à 500°C . Ce spectre a montré quatre bandes liées aux modes actifs *Raman* ont été observées à **144.85**, **399.11**, **518.09** et **640.44** cm^{-1} correspondant à la présence de la phase *anatase*.

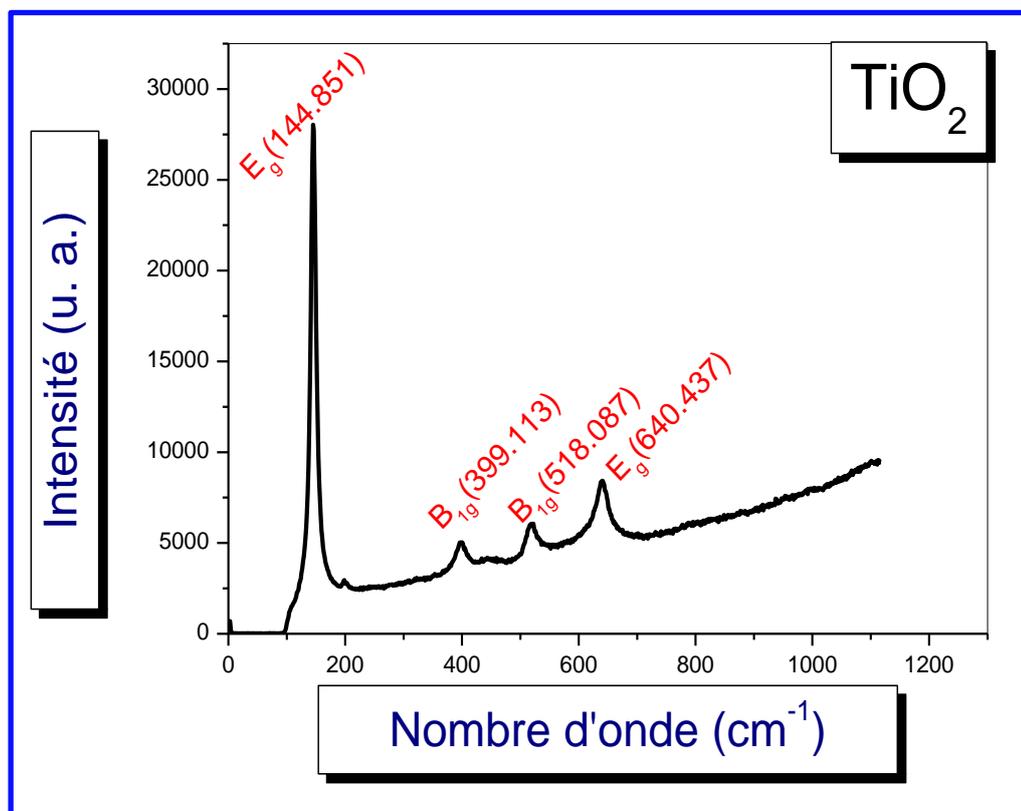


Figure III.1: Le spectre *Raman* de couche mince de TiO_2 recuit à 500°C pendant 2h.

La figure III.2 représente la spectroscopie *Raman* enregistré dans une couche mince de Fe_2O_3 déposée sur un substrat de verre et traité pendant 2h à 500°C .

Sur la figure III.2, on a obtenu deux pics situés à 499.74 cm^{-1} et 616.33 cm^{-1} , dans le spectre de Fe_2O_3 . On remarque que le pic le plus intense observé à 616.33 cm^{-1} . Ce pic attribué au mode principal E_g de la phase hématite de Fe_2O_3 qui correspond aux vibrations d'expansion et de contraction des liaisons Fe-O, tandis que, le pic situé à 499.74 cm^{-1} attribué

au mode de vibration A_{1g} qui correspond à la vibration des atomes Fe et O dans le plan perpendiculaire à l'axe c [55].

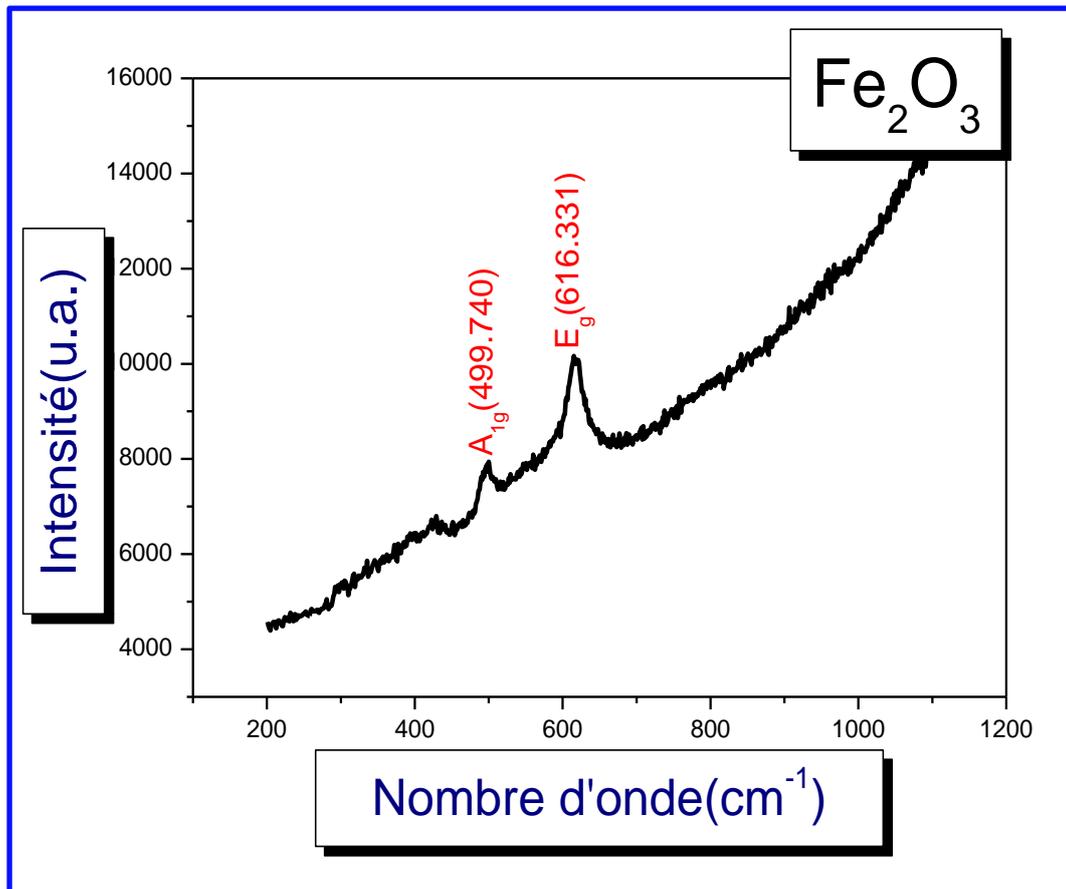


Figure III.2: Le spectre Raman de couche mince de Fe_2O_3 recuit à $500^\circ C$ pendant 2h.

La **figure III.3, III.4** représente les spectres de *Raman* du système Fe_2O_3/TiO_2 et TiO_2/Fe_2O_3 déposées par le procédé *dip-coating* sur des substrats en verre.

Premièrement, le film du couple d'oxydes de Fe_2O_3/TiO_2 (**figure III.3**) représente les mêmes observations que celui dans le spectre de TiO_2 , mais avec une structure bien cristalline composée de deux phases:

- (i) La phase *anatase* ayant attribuée aux modes principaux qui sont situés à $E_g(144,81\text{cm}^{-1})$, $B_{1g}(400,73\text{cm}^{-1})$, $B_{1g}(517,28\text{cm}^{-1})$ et $E_g(637,10\text{cm}^{-1})$,
- (ii) La phase *hématite* attribué au mode de vibration $A_{1g}(447,46\text{cm}^{-1})$.

En ce qui concerne le deuxième couple d'oxydes de TiO_2/Fe_2O_3 (**figure III.4**) sa structure est presque devenue amorphe.

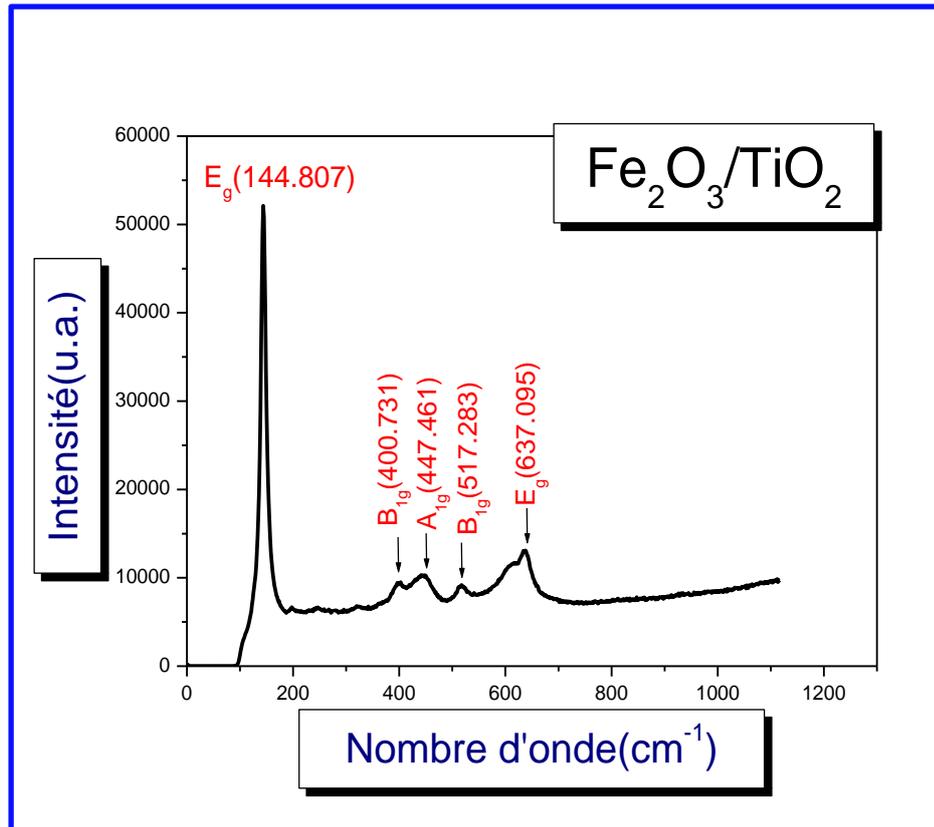


Figure III.3: Le spectre Raman de couche mince de couple d'oxydes $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ recuit à 500°C pendant 2h.

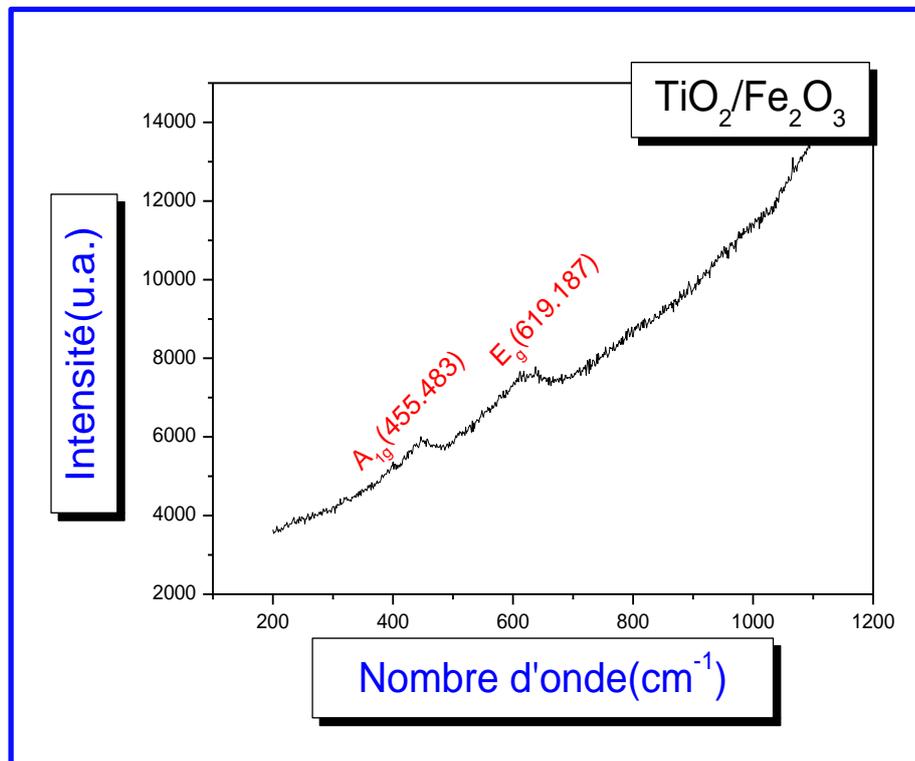


Figure III.4: Le spectre Raman de couche mince de couple d'oxydes $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ recuit à 500°C pendant 2h.

Au vu des spectres (figure III.4) de *Raman* enregistrés, nous remarquons d'une façon générale la faiblesse de l'intensité des raies de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, ceci probablement causées à par la différence entre les coefficients de dilatation thermique: le coefficient de dilatation thermique de TiO_2 est $0,32 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [53], et celui de Fe_2O_3 est d'environ $0,55 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ [56].

En outre, la spectroscopie *Raman* peut aussi nous renseigner sur l'état de contrainte des matériaux, cela par l'identification des différents modes de vibration du réseau cristallin. Ainsi, on peut remonter à la contrainte présente dans le matériau par l'observation du déplacement de la position des pics en comparaison aux valeurs tabulées du matériau étudié en état massif. Les tableaux III.1 et 2 résument la position des bandes caractéristiques et largeur à mi-hauteur de la bande E_g (ref) de ses films élaborés, obtenues par spectroscopie *Raman*. De nombreux auteurs [57], ont rapporté le déplacement et l'élargissement de la bande référence à l'effet de la taille de particule.

Tableau III. 1: Modes de vibration *Raman* de $\alpha\text{-TiO}_2$, position et largeur à mi-hauteur de la bande E_g (144)

Type d'échantillon	$E_g, \text{ cm}^{-1}$	$FWHM, \text{ cm}^{-1}$	$E_g, \text{ cm}^{-1}$	$B_{1g}, \text{ cm}^{-1}$	$A_{1g}+B_{1g}, \text{ cm}^{-1}$	$E_g, \text{ cm}^{-1}$
Monocristal anatase	144	---	197	399	513 + 519	639
TiO_2	144,85	9,51	198,13	399,11	518,09	640,44
$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$	144,03	11,78	---	398,72	517,28	637,09

Tableau III. 2: Modes de vibration *Raman* de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ position et largeur à mi-hauteur de la bande E_g (613)

Type d'échantillon	$E_g, \text{ cm}^{-1}$	$A_{1g}, \text{ cm}^{-1}$	$E_g, \text{ cm}^{-1}$	$A_{1g}, \text{ cm}^{-1}$	$E_g, \text{ cm}^{-1}$	$FWHM, \text{ cm}^{-1}$
Monocristal hématite	147	225	293+299+415	498	613	---
Fe_2O_3	---	---	---	499,74	616,33	24,74
$\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$	---	---	---	455,48	619,19	---

III.2. Etudes des propriétés optiques par spectroscopie UV-Visible

III.2.1. Spectre de transmission de TiO_2

La figure III.5 de la page suivante, montre le spectre de transmission de TiO_2 . Le spectre est obtenu en fonction de la longueur d'onde (200 – 900nm). Bien que l'allure générale de spectre soit identique, celui-ci est composé de deux régions:

- ❖ Région de forte absorption ($\lambda < 370\text{nm}$), cette région correspond à l'absorption fondamentale dans les films, cette absorption correspond est due à la transition électronique inter bande, ce qui justifie son utilisation pour la détermination du gap optique;
- ❖ Une région de forte transparence située entre 370 et 900 nm, les valeurs de la transmission sont de l'ordre de 80 à 85%. Ces valeurs, confère à la couche mince obtenue par *sol-gel*, le caractère de transparence dans le visible.

Par conséquent, notre film mince de TiO_2 obtenu est transparent dans le visible et opaque dans l'ultraviolet.

En plus, il faut noter la présence de franges d'interférences dans la région de forte transparence. Ces franges sont généralement attribuées aux réflexions multiples qui se produisent aux niveaux des interfaces film/substrat et film/air [58, 59]. La présence de telles franges traduit le fait que nos films sont suffisamment épais (tableau III.3). Il faut rappeler que si la surface des films est rugueuse, à l'interface film/air le rayonnement subit une diffusion dans plusieurs directions au lieu d'une réflexion.

Oh et al. & *Kim et al.* rapportés par *Hanini* [6] ont montré que les franges de fluctuation sont dues à l'interférence de couleur et à l'augmentation de l'épaisseur des couches minces de TiO_2 .

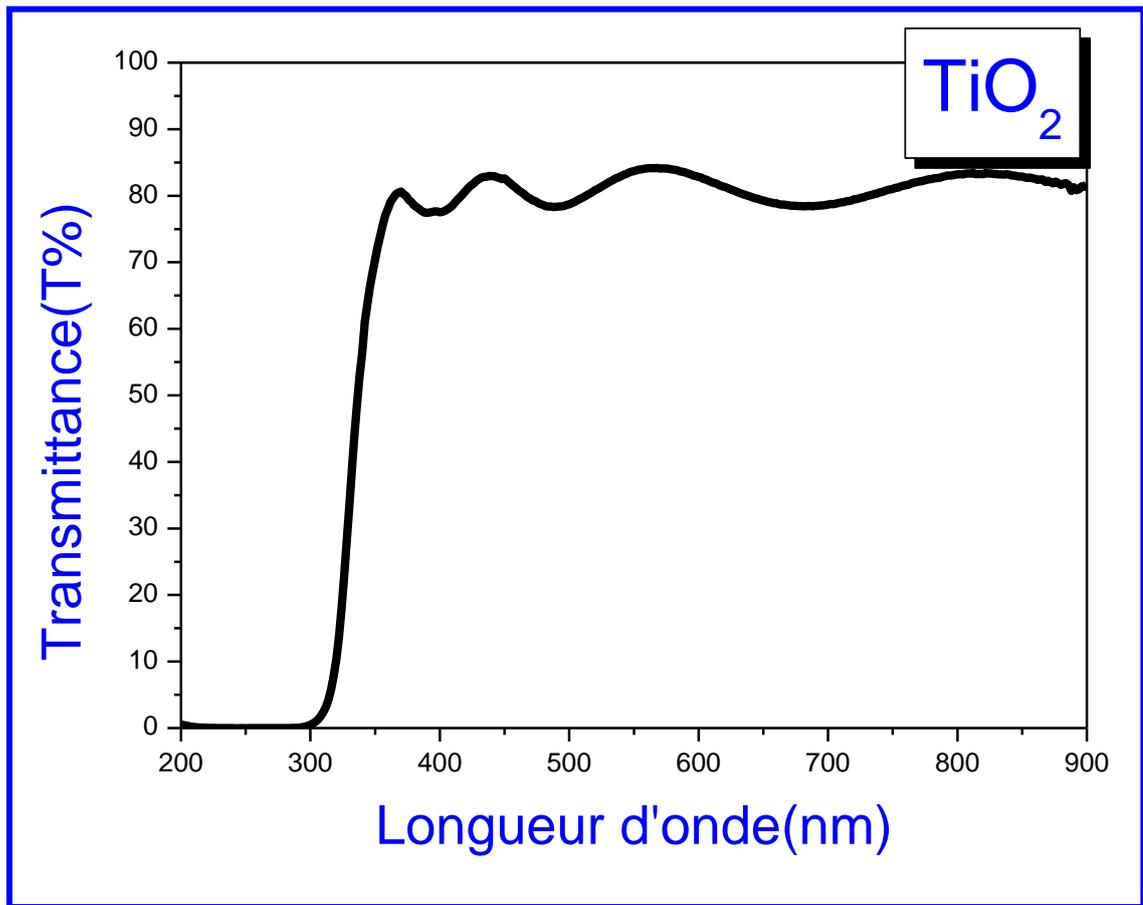


Figure III.5: Spectre de transmission optique des couches minces de TiO_2 .

III.2.2. Spectre de transmission de Fe_2O_3

La **figure III.6** représente le spectre de transmission d'échantillon de Fe_2O_3 sur du verre recuit à 500°C pendant 2h. Ce spectre est obtenu en fonction de la longueur d'onde (200 – 900 nm).

Le spectre de transmittance de Fe_2O_3 (**figure III.6**) se caractérise par une zone de moyenne absorption de (400-600nm) intercalée entre la zone de forte absorption de ($\lambda < 400\text{nm}$) et la zone de faible absorption ($\lambda > 600\text{nm}$).

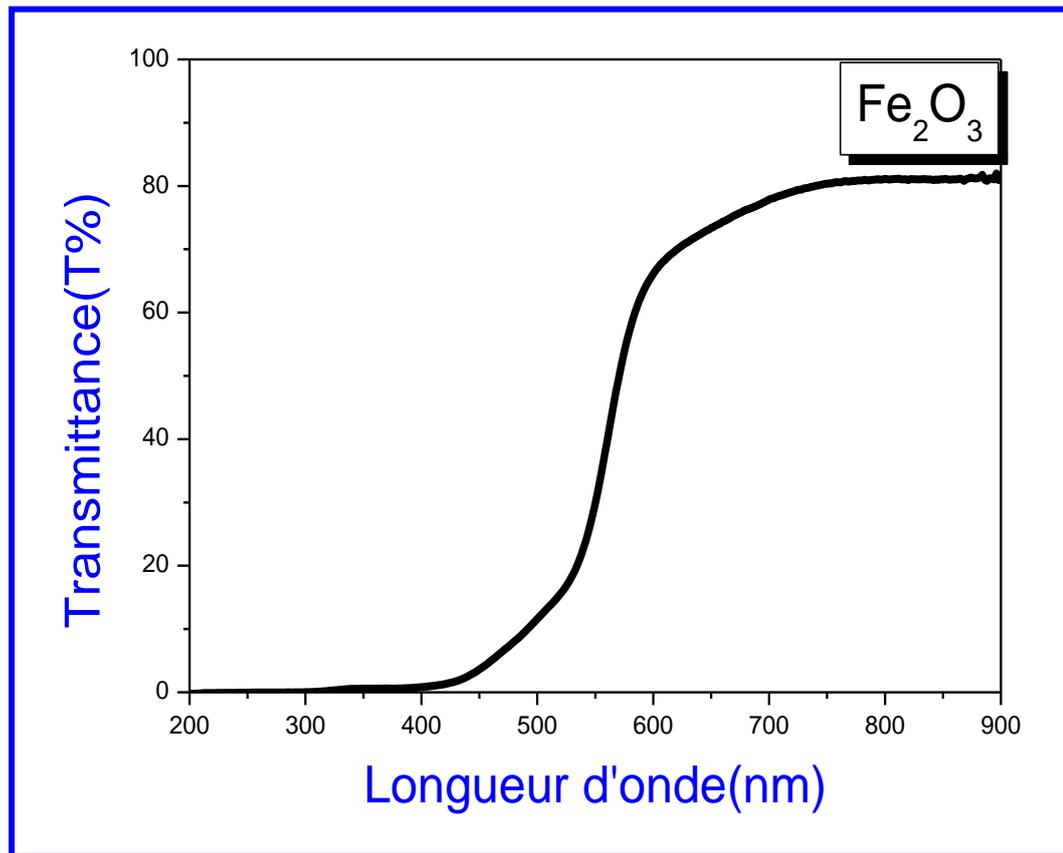


Figure III.6: Spectres de transmission optique des couches minces de Fe_2O_3 .

III.2.3. Les spectres de transmission du couple d'oxydes

La **figure III.7** de la page suivante, présente la variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde pour les deux échantillons de TiO_2 , Fe_2O_3 et du système $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ et $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$.

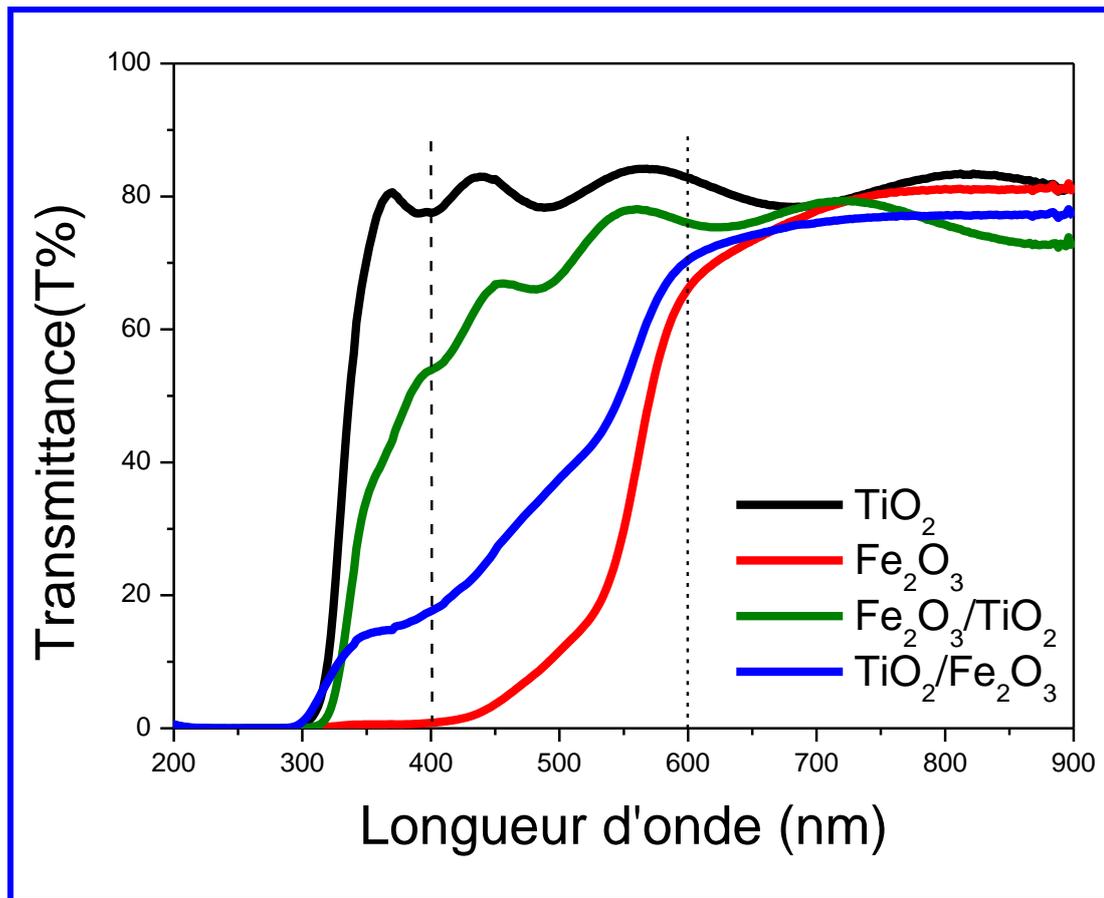


Figure III.7: Spectres de transmission optique des couches minces de TiO_2 , Fe_2O_3 et du couple d'oxydes ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ & $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$), en fonction de la longueur d'onde.

La longueur d'onde caractérisant le début d'augmentation de la transmission est en effet de plus en plus grande avec le couplage de TiO_2 par le Fe_2O_3 . La transmission retardée (en terme de longueurs d'onde) par le couplage est synonyme de décalage de la limite d'absorption vers les longueurs d'ondes du visible, elle est surtout observée pour le couple d'oxydes $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$.

Par conséquent, la comparaison de ces spectres de transmission montre que la présence du couple d'oxydes conduit à un shift du seuil d'absorption et leurs allures des spectres de transmissions limitées entre les deux spectres de TiO_2 et Fe_2O_3 :

- (i) Dans le cas du couple d'oxydes $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ un décalage du seuil d'absorption vers le rouge (**red-shift**) vis-à-vis au spectre de TiO_2 ;
- (ii) Dans le cas du couple d'oxydes $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ un décalage du seuil d'absorption vers le bleu (**blue-shift**) vis-à-vis au spectre de Fe_2O_3 .

Ce shift (**red-shift** ou **blue-shift**) est dû à l'accroissement de la concentration des porteurs libres dans le système de $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ et de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ à cause de l'augmentation des réactions de transfert d'électrons à partir de Fe_2O_3 vers TiO_2 . Ce dernier augmente la séparation des porteurs de charges, ce qui revient à diminuer le taux de recombinaison des paires électron-trou et à augmenter le nombre de porteurs libres [60].

En outre, dans les spectres du couples d'oxydes (**figure III.7**), on peut également noter la présence d'une coupure abrupte se produit entre 300 et 350 nm.

III.2.4. Gap optique et désordre

A partir des spectres de transmittance, nous avons déduit les gaps optiques E_g et le désordre E_{00} dans les films (TiO_2 , Fe_2O_3 , $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ et $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$) suivant les expressions simples décrites précédemment au chapitre II.

1) Gap optique

Le coefficient d'absorption ' α ' est déterminé à partir de spectre de transmittance en utilisant la formule de l'équation II.5 (voir chapitre II). L'énergie de gap ' E_g ' est déduite à partir de la formule de T_{auc} (Voir l'équation II.7 du chapitre II).

La **figure III.8**, de la page suivante représente la variation de la grandeur $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de l'énergie pour nos couches minces (TiO_2 , Fe_2O_3 , $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ et $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$)

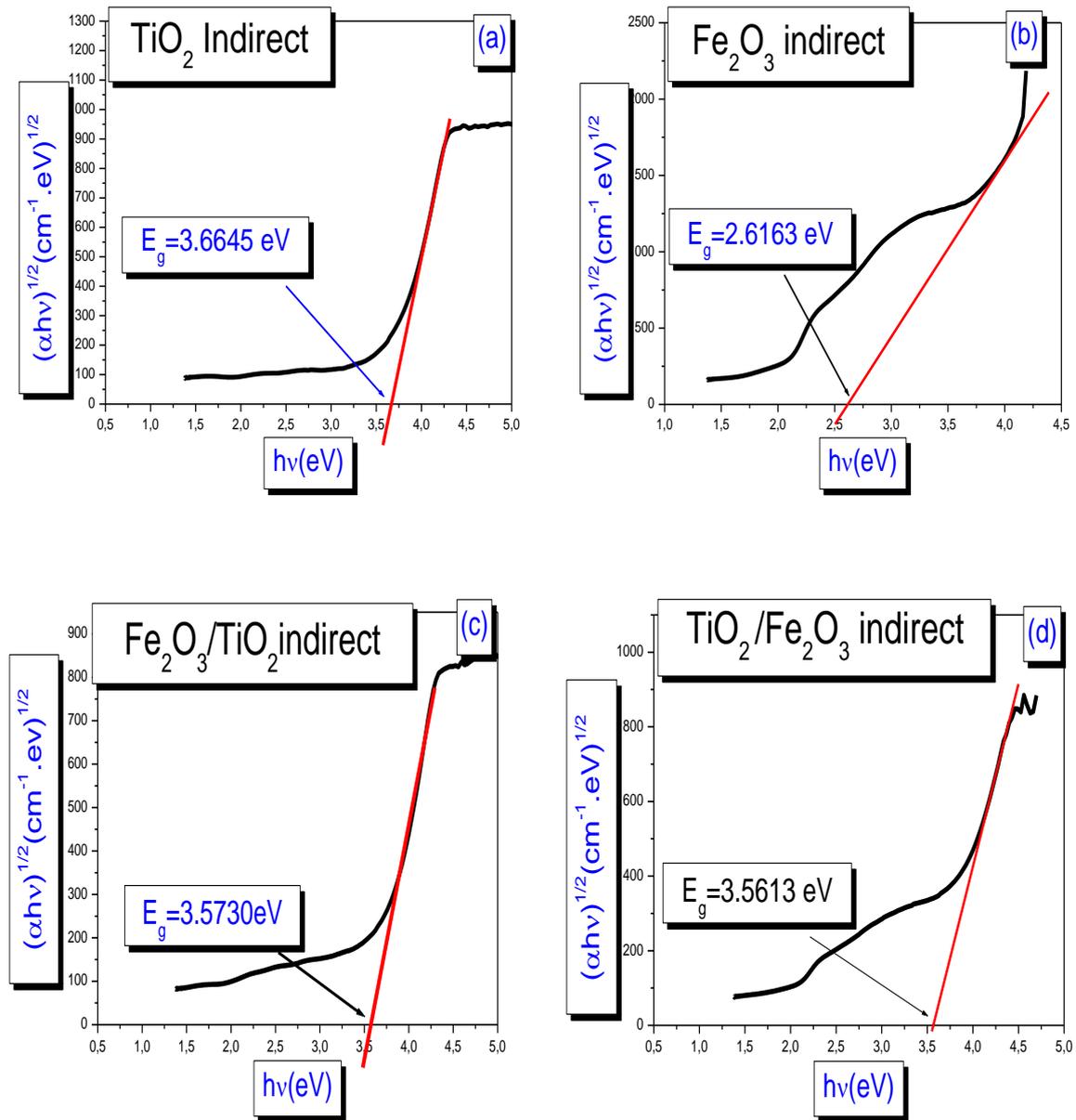


Figure III.8: Courbes $(\alpha hv)^{1/2}$ en fonction de $h\nu$, pour les différents films élaborés:

(a)TiO₂,(b)Fe₂O₃ ,(c)Fe₂O₃/TiO₂, (d) TiO₂/Fe₂O₃.

Les valeurs de la bande interdite dans nos couches mince de **TiO₂**, **Fe₂O₃**, **Fe₂O₃/TiO₂** et **TiO₂/Fe₂O₃** sont 3.66, 2.62, 3.57 et 3.56 eV respectivement (figure III.8). On constate clairement que le couplage de **Fe₂O₃** avec **TiO₂** provoque une diminution de la bande interdite par rapports à celle de **TiO₂** (3,66 eV) celle-ci est due au gap optique de **Fe₂O₃** qui est de l'ordre de (2,62 eV).

Cette diminution du gap peut s'expliquer par à l'accroissement de la concentration des porteurs libres dans les systèmes **TiO₂/Fe₂O₃** et **Fe₂O₃/TiO₂** à cause de l'augmentation des réactions de transfert d'électrons à partir de **Fe₂O₃** vers **TiO₂**. Ce dernier augmente la

séparation des porteurs de charges, ce qui revient à diminuer le taux de recombinaison des paires électron-trou et à augmenter le nombre de porteurs libres. Même observation a été rapportée au système de $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ [61].

Par ailleurs, l'augmentation constatée du gap optique de TiO_2 (de 3.2 à 3.66 eV) et Fe_2O_3 (de 2.2 à 2.6 eV) est associée à une diminution de la taille des grains. Autrement dit, l'existence des nanoparticules peut expliquer l'élargissement de la bande optique interdite.

La méthode la plus simple à mettre en œuvre pour caractériser des nanoparticules de semi-conducteur est l'absorption ou la transmittance UV-visible. En effet, lorsque la taille de la nanoparticule atteint une certaine taille nanométrique, il y a un élargissement de la bande interdite. C'est l'effet quantique de la taille qui peut être approché par un effet de confinement de l'exciton (celui-ci est une paire électron-trou en interaction électrostatique) caractérisé par un rayon électrostatique qui dépend du matériau semi-conducteur et appelé « rayon de Bohr » de l'exciton défini par [27]:

$$a_B = \frac{4\pi\hbar^2 \varepsilon}{\mu e^2}, \dots\dots\dots(\text{III. 1})$$

Où $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*}$, m_e^* et m_h^* sont, respectivement les masses effectives de

l'électron et du trou, a_B et ε sont le rayon de l'exciton et la constante diélectrique du semi-conducteur. Lorsque la taille du semi-conducteur est supérieure à celle du rayon de Bohr de l'exciton, il n'y a pas d'effet de confinement. En revanche, lorsque le rayon de Bohr de l'exciton est comparable avec la taille de la nanoparticule, voire plus grand, il y a un effet de confinement qui se traduit par une augmentation de la bande interdite [27].

La relation entre le gap et la taille (ou rayon) de la nanoparticule semi-conductrice est donnée par [62]:

$$E_g = E_g^0 + \frac{\hbar^2 \pi^2}{MR^2}; \dots\dots\dots(\text{III.2})$$

$$M = (m_e^* + m_h^*).$$

Où : ' E_g ' gap calculé, ' R ' est le rayon de la nanoparticule, ' m_e^* ' la masse effective de l'électron, ' m_h^* ' la masse effective du trou et ' E_g^0 ' le gap du matériau massif (E_g^0 est multiplié par 1,12 pour $E_g > E_g^0$, est de 0,97 pour $E_g < E_g^0$)

$m_e^* = 0,34 \cdot m_0$, $m_h^* = 0,23 \cdot m_0$ et $m_0 = 9,109 \times 10^{-31} \text{ kg}$, c'est la masse de l'électron, ' h ' Constante de Planck réduite.

Les valeurs obtenues du diamètre ' D_{nm} ' des nanocristaux de **TiO₂** et **Fe₂O₃** ont été déterminées en utilisant l'équation (III.2) sont 8.19 et 5.81 nm respectivement.

2) Energie d'Urbach ' E_{00} '

Pour déterminer le désordre (énergie d'*Urbach*) des couches minces (**TiO₂**, **Fe₂O₃**) et du système de films (**Fe₂O₃/TiO₂**, **TiO₂/Fe₂O₃**). Nous traçons le logarithme de ' α ' en fonction de ' $h\nu$ ' ($\ln \alpha = \alpha_0 + h\nu / E_{00}$), afin d'accéder à la valeur de E_{00} .

La **figure III.9 (a-d)** présente la détermination du désordre dans nos couches minces obtenues par extrapolation à partir de la variation de ' $\ln \alpha$ ' en fonction ' $h\nu$ '.

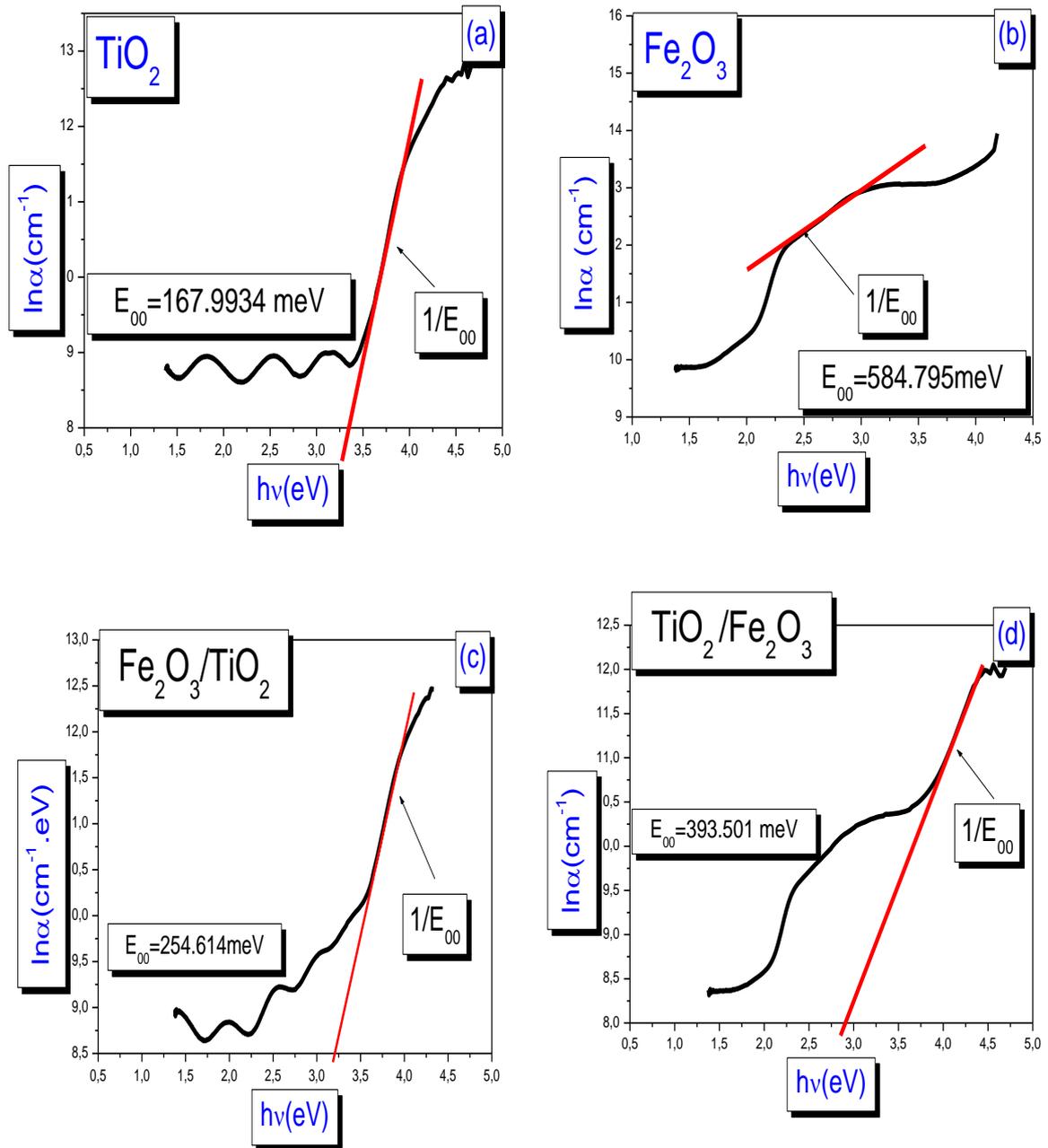


Figure III.9: Détermination du désordre par extrapolation à partir de la variation de $\ln\alpha$ en fonction de $h\nu$: (a) TiO_2 , (b) Fe_2O_3 , (c) $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, (d) $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$.

Les valeurs de l'énergie d'*Urbach* obtenues au [tableau III.3](#) confirment les résultats obtenus par les spectres *Raman*, car ces valeurs montrent une relation correspond à la cristallisation des phases (Notons que le couple d'oxydes $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ et Fe_2O_3 est moins cristallisé par rapport à TiO_2 et $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$). Ceci indique clairement que l'énergie d'*Urbach* est commandée par le désordre dans le matériau, ce qui est en bon accord avec les résultats obtenus précédemment par spectroscopie *Raman*.

III.2.5. Détermination de l'indice de réfraction et la porosité volumique

Une estimation de la porosité volumique ' V_p ' peut être obtenue à partir de l'indice de réfraction ' n ' de la couche et de la valeur de l'indice ' n_b ' du matériau massif (à partir de la densité de remplissage) en utilisant la relation de *Lorentz-Lorenz* (L'équation de *Lorentz-Lorenz*, et aussi connue sous le nom de formule de *Clausius-Mossotti*) :

$$V_p = \left[1 - \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) \times \left(\frac{n_b^2 + 2}{n_b^2 - 1} \right) \right] \times 100\% ; \dots \dots \dots (III.3)$$

n_b : Indice de réfraction du matériau massif (*anatase* ($n_b=2.52$), *hématite* ($n_b=2.94$)).

n : Indice de réfraction des films.

Les valeurs de l'épaisseur ' d ', le gap optique ' E_g ', le désordre ' E_{00} ', l'indice de réfraction ' n ', et la porosité volumique ' V_p ' des couches minces de TiO_2 , Fe_2O_3 et du système (TiO_2/Fe_2O_3 & Fe_2O_3/TiO_2) sont regroupés dans le **tableau III.3**.

Tableaux III.3 : Valeurs de l'épaisseur ' d ', le gap optique ' E_g ', le désordre ' E_{00} ', l'indice de réfraction ' n ', et la porosité volumique ' V_p ' des couches minces de TiO_2 et Fe_2O_3 du système de Fe_2O_3/TiO_2 et TiO_2/Fe_2O_3 .

	<i>UV-Visible</i>				
Couche mince	d (nm)	E_g (eV)	E_{00} (meV)	n	V_p
Fe_2O_3	108.88	2.62	584.795	1.5161	56.15
Fe_2O_3/TiO_2	409.41	3.57	254.61	1.5152	49.03
TiO_2	315.73	3.66	167.99	1.5158	48.98
TiO_2/Fe_2O_3	605.13	3.56	393.50	1.5153	85.43

A partir du **tableau III.3** les valeurs obtenues de ' n ' sont presque constantes (≈ 1.51). En revanche les valeurs de la porosité volumique ne sont pas identiques, elles sont situées entre **48.98** et **85.43**. Notons que les valeurs maximales de la porosité calculées ont été obtenues dans les films ont une structure partiellement cristalline (**tableau III.3**). Ce comportement de la porosité est certainement une conséquence directe du changement structural (il est en bon accord avec les résultats de spectroscopie Raman).

Par conséquent, on peut conclure que l'augmentation de la porosité volumique dans nos couches est proportionnelle à l'état des défauts.

Conclusion

générale



Conclusion Générale

Le dioxyde de titane, l'oxydes de fer et leurs couples d'oxydes, objet de notre étude, ont été préparées par la méthode *sol-gel*. Ces matériaux, ont été déposés en couches minces à l'aide d'une technique *Dip-coating* sur des substrats en verre, en utilisant une vitesse de retrait égale à $5500 \mu\text{m}/\text{sec}$.

Au terme de cette étude relative à l'influence du couplage d'oxydes de $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ & $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ sur les propriétés structurales et optiques de films minces de TiO_2 et/ou Fe_2O_3 , il ressort en premier lieu que ces derniers (TiO_2 et Fe_2O_3) sont cristallisés en phase *anatase* et en phase *hématite*. Cette cristallisation est mise en évidence par *Raman*, ou l'on relève:

- 1) quatre modes actifs fondamentaux de vibration *Raman* ($2B_{1g}+2E_g$) pour TiO_2 : deux modes E_g centrées autour de 144.85 et 640.44 cm^{-1} , et deux mode de B_{1g} , à 399.11 cm^{-1} et 518.09 cm^{-1} ;
- 2) deux modes actifs fondamentaux de vibration *Raman* ($A_{1g}+E_g$) pour Fe_2O_3 : un mode E_g centrées autour de $616,331 \text{ cm}^{-1}$ et un mode de A_{1g} à $499,740 \text{ cm}^{-1}$.

Par ailleurs les films du couple d'oxydes élaborés de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ présentent une structure bien cristalline en phase anatase. En revanche les films de $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ sa structure est presque devenue amorphe. Ceci probablement causées par la différence entre les coefficients de dilatation thermique.

Nous avons établi que le couple d'oxydes influe sur la structure de ces couches de Fe_2O_3 et TiO_2 , ce qui justifié donc les changements dans les caractéristiques optiques.

Evidement, la comparaison de ces spectres de transmission montre que la présence de Fe_2O_3 conduit à un shift du seuil d'absorption vers le rouge. Ce shift est dû à l'accroissement de la concentration des porteurs libres dans le système de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ et/ou $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ à cause de l'augmentation des réactions de transfert d'électrons à partir de Fe_2O_3 vers TiO_2 .

Le gap optique est environ 3.66 eV pour le film TiO_2 , et celui de Fe_2O_3 est de l'ordre de 2.62 eV . Cependant, le gap du couple d'oxydes est 3.56 eV et 3.57 eV pour $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ et $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ respectivement.

Enfin, l'indice de réfraction est presque constante (≈ 1.51). En revanche les valeurs de la porosité volumique ne sont pas identiques, elles sont situées entre 48.98 et 85.43.

En prolongement de ce travail, on peut 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 TiO_2 et/ou Fe_2O_3 en y insérant un couplage d'oxydes. Ceci laisse l'espoir d'envisager la fabrication dans le proche avenir de couches minces du système $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ qui pourraient être adaptées à certaines applications technologiques.

Références bibliographiques



Références bibliographiques

- [1] **C. Ostiguy , B.Roberge , C.Woods,B.Soucy**, *Les Nanoparticules de Synthèse: Connaissances Actuelles sur les Risques et les Mesures de Prévention en SST*,R646 IRSST,(2010).
- [2] **B. Bhattacharjee, D. Ganguli, K Iakoubovskii**, *Synthesis and Characterization of Sol – gel Derived ZnS: Mn²⁺ Nanocrystallites Embedded in a Silica Matrix*,Indian Acad. Sci. Synth., 25 (2002) 175–180.
- [3] **R. Sahraei, A. Daneshfar, A. Goudarzi, S. Abbasi, M. H. M. Ara, and F. Rahimi**, *Optical Properties of Nanocrystalline ZnS:Mn thin films Prepared by Chemical Bath Deposition Method*, J. Mater. Sci. Mater. Electron., 24 (2013) 260–266.
- [4] **S. Hariech**, *Elaboration et caractérisation des couches minces de Sulfure de Cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CBD)*, mémoire de magister, Université Mentouri de Constantine (2009).
- [5] **A. Hafdallah**, *Étude du Dopage des Couches Minces de ZnO Élaborées par Spray Ultrasonique*, thèse de Magister, Université Mentouri Constantine (2007).
- [6] **F. Hanini**, *Etudes des propriétés physiques des couches minces TiO₂ élaborées par différentes techniques* , Thèse de Doctorat, université Constantine 1 (2014).
- [7] **M.Gabis, H.Kissous** , *Elaboration et caractérisation des aérogels monolithiques de ZnO : Al/SiO₂ par voie sol-gel* , mémoire de master, Université A.MIRA-BEJAIA (2014).
- [8] **A.Gaddari**. *Nouvelle méthode d'élaboration par voie sol-gel des couches minces de dioxyde d'étain : Applications à la détection à température ambiante d'ozone et d'ammoniac*, Thèse de Doctorat, Université de Franche-Comté (2013).
- [9] **Z. Daas**, *Contribution à l'étude des propriétés de films TiO₂*,Mémoire de magister, Université Mentouri-Constantine (2010).
- [10] **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).
- [11] **S. Lepoutre**, *Elaboration par procédé sol-gel de fluorures de type ALnF₄ (A=Li, Na et Ln=Y, Gd) et de composites SiO₂/LiGdF₄ dopés par les ions de terres rares pour*

- applications optiques*, Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II (2007).
- [12] **C. Boukaous**, *Etude et caractérisation des nanomatériaux à base d'oxyde métallique "ZnO" pour l'analyse d'humidité*, Thèse de Doctorat, Université Constantine 1 (2014).
- [13] **S. Tadjene, Y. Khaldi**, *Effet du fluide supercritique sur les propriétés structurales et optiques de l'aérogel ZnO*. Mémoire de master, Université A. MIRA – Bejaïa (2014).
- [14] **T. Brouri**, *Élaboration et étude des propriétés électriques des couches minces et des nanofils de ZnO*, Thèse de Doctorat, Université Paris-Est, (2011).
- [15] **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).
- [16] **C.J. Brinker and G.W. Scherer**, *Sol-Gel Science : The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, Boston, Mass, USA, (1990).
- [17] **M. Aounallah**, *Étude des propriétés physiques de couches minces de TiO₂ élaborée par voie Sol Gel*, Mémoire de master, Université Larbi Tébessi-Tébessa (2016).
- [18] **M. Ayadi**, *Elaborations et caractérisations de couches minces d'oxyde de titane (TiO₂) Obtenues par la méthode sol-gel*, Thèse de Magister, Université Mentouri de Constantine (2005).
- [19] **A. Caumont-Potdevin**. *Synthèse par voie sol-gel et caractérisation de matériaux luminescents nanostructurés applicables dans une nouvelle génération de lampes propres*, Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II (2007).
- [20] **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 (2012).
- [21] **M. Attallah**, *Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de silicium, obtenues par voie sol-gel*, Mémoire de magister, Université Des Frères Mentouri-Constantine (2010).
- [22] **J. Ait Braham, S. Yaici**, *Elaboration des couches minces de TiO₂, TiO₂ dopé Ag, et nanocomposites Ag/TiO₂ par voie sol-gel. Caractérisations structurales et optiques*, Mémoire de magister, Université Abderrahmane Mira Bejaïa (2016).
- [23] **J. Garnier**, *Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray cvd assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques*, Thèse de doctorat, Université Arts et Métiers ParisTech, (2009).
-

-
- [24] **Y.Bouachiba.**, *Synthèse de films TiO_2 et étude structurale et optique*, Mémoire de magister, Université de Constantine 1(Algérie) (2010).
- [25] **H. Azizi**, *Effets de l'irradiation laser sur les propriétés de films minces d'oxyde de titane obtenus par la méthode sol gel*, Mémoire de Master, Université Larbi Ben M'hidi D'OEB (2013).
- [26] **P. Simon**, *Synthèse de nanoparticules d'oxydes de titane par pyrolyse laser - Etude des propriétés optiques et de la structure électronique*, Thèse de doctorat, Université Paris Sud - Paris XI (2011).
- [27] **F. Medjaldi**, *Préparation et caractérisation de couches minces d'oxyde de titane(TiO_2) et du couple d'oxydes (TiO_2/SnO_2)*, Mémoire de Magister, Université Mentouri-Constantine, (Algérie) (2012).
- [28] **Z.Khaled**, *Elaboration et Caractérisation des nanopoudres de ZnO par Voie Chimique Sol-gel*, Mémoire de master, Université Med Khider Biskra (2014).
- [29] **W. Bahloul**, *Génération in situ de dioxyde de titane par réactions d'hydrolyse condensations dans une matrice polymère fondu*, Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard - Lyon 1, (2010).
- [30] **R. Brahmi. N, Belaide**, *Synthèse et caractérisation des couches minces de TiO_2 dopé Fe obtenues par voie sol-gel*, Mémoire de master, université Larbi Tébessi, Tébessa (2017).
- [31] **N. Boubrik**, *Comparaison des effets antireflets du SnO_2 et ZnO utilisés comme couches antireflet sur les propriétés de la cellule solaire à homo-jonction*, Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou (2013).
- [32] **S .Gazaout, S.Djebabra**, *étude photocatalytique des poudres nanométriques de TiO_2 pure dopées par Ag préparées par SOL-GEL*, mémoire de master université Oum el bouagi (2018).
- [33] **A. manuel jimenez romero**, *Nanoparticules à base d'oxyde de titane pour la photocatalyse*, Thèse de Doctorat, Université Paris-Sud (2013).
- [34] **N. Hadj salah**, *Etude de la dégradation photocatalytique de polluants organiques en présence de dioxyde de titane, en suspension aqueuse et en lit fixe*, Thèse de Doctorat, Université Mentouri de Constantine (2012).
- [35] **S. Bouhadoun**, *Synthèse de nanoparticules de dioxyde de titane par pyrolyse laser et leur application en photocatalyse*, Thèse de Doctorat, Université Paris-Saclay (2015).
- [36] **H. Dehdouh**, *Propriétés physico-chimiques des couches minces de l'oxyde de titane*.
-

- Effet de la concentration*, Thèse de Magister, Université Mentouri- Constantine (2009).
- [37] **C. Sarantopoulos**, *Photocatalyseurs a base de TiO₂ préparés par infiltration chimique en phase vapeur (CVI) sur supports micro fibreux*, Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse (2007).
- [38] <http://photocal.over-blog.com/>
- [39] <http://www.inist.fr/ecrin>
- [40] **R. Lakhali**, *Nouveau procédé d'élaboration de micro et nanoparticules d'oxyde de fer en voie sèche: caractérisation, étude du procédé et proposition d'un mécanisme réactionnel*, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse) (2016).
- [41] [https://fr.wikipedia.org/wiki/Oxyde_de_fer\(III\)](https://fr.wikipedia.org/wiki/Oxyde_de_fer(III))
- [42] **A. Bazine**, *Elaboration par sol-gel et caractérisation d'oxyde métallique (TYPE : α -Fe₂O₃) aux propriétés photocatalytiques*, Mémoire de Master, Université des frères Mentouri, Constantine, (Algérie),(2017).
- [43] **M. Ismail**, *Préparation et caractérisation de nouveaux matériaux pour les réactions de dépollution photocatalytique de l'eau dans le visible*, Génie des procédés. Institut National Polytechnique de Lorraine - INPL, 2011. Français. NNT : 2011INPL087N. tel-01538935.
- [44] **N. Serpone, P. Maruthamuthu, P. Pichat, E. Pellizetti, H. Hidaka**, *Exploiting the interparticle electron transfer process in the photocatalysed oxidation of phenol, 2-chlorophenol and pentachlorophenol: chemical evidence for electron and hole transfer between coupled semi-conducteurs*, J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 85, (1995), 247-255.
- [45] **N. Bouhssira**, *élaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc par évaporation*, mémoire de Magister, université Mentouri Constantine-Algérie (2005) .
- [46] **Ayouchi, R., Martin, F., Leinen, D. and Ramos-Barrado, J.R**, *Growth of Pure ZnO Thin Films Prepared by Chemical Spray Pyrolysis on Silicon*. Journal of Crystal Growth, 247, (2003) ,497-504.
- [47] **Z. Sahraoui, A. Daouadi** ,*Synthèse et caractérisation des couches minces de TiO₂ dopé Ag obtenues par voie Sol-Gel* , mémoire de master, université Larbi Tébessi, Tébessa, (2018).
- [48] **W. Darnfad**, *Elaboration et caractérisation des couches minces de Sulfure de Zinc préparées par spray ultrasonique* ,Thèse de Magister, Université de Constantine(2007).

-
- [49] **K. Menasria**, *Synthèse Et Caractérisation Des Propriétés Physiques De TiO_2 En Couches Minces*, Mémoire Master, Université Larbi Tebessi- Tébessa (2015).
- [50] **A. Hafdallah**, *Dépôt et Caractérisation des Electrodes en Couches Minces Transparentes et Conductrices*, Thèse de doctorat, Université Mentouri Constantine (2016).
- [51] **H. Bensouyad**, *Elaboration et caractérisation des Couches minces nano structurées d'oxyde de titane TiO_2 dopées avec le ZrO_2 et le ZnO , obtenues par voie Sol-Gel*, Thèse de Doctorat, Université des Frères Mentouri-Constantine (2011).
- [52] **T. Brouri**, *Élaboration et étude des propriétés électriques de couches minces et de nanofils de ZnO* , Thèse De Doctorat, Université Paris-Est (2011).
- [53] **S.Louali**, *Elaborations et études des propriétés physiques du couples d'oxydes SnO_2/TiO_2 En couches minces*, Mémoire de Master, Université Larbi Tébessi – Tébessa, (Algérie), (2016).
- [54] **Y.El Mendili.**, *Etude des propriétés structurales et magnétiques de nanoparticules de maghémite dispersées dans une matrice de silice*, Thèse de doctorat, Université du Maine, (2011).
- [55] **V. Chernyshova, M.F.Hochella and A.S.Madden**, *Size-dependent structural transformations of hematite nanoparticles.1.phase transition*, Journal of The Owner societies,(2007),228, April.
- [56] <https://smart2000.pagesperso-orange.fr/dilatation.htm>.
- [57] **C.pighini**, *Synthèse des nanocristaux de TiO_2 anatase á distribution de taille contrôlée. Influence de la taille de cristallites sur le spectre Raman et étude des propriétés de surface*. Matériaux. Université de Bourgogne (2006).
- [58] **S. Kelly, F. H. Pollak, and M. Tomkiewicz**, *Raman Spectroscopy as a Morphological Probe for TiO_2 Aerogels*, Journal of Physical Chemistry B, 101 (1997) 2730.
- [59] **Kim, D.J., Hahn, S.H., Oh, S.H. and Kim, E.J.**, *Influence of calcination temperature on structural and optical properties of TiO_2 thin films prepared by sol-gel dip coating*. Mater. Lett., . 57(2),(2002), 355-360.
- [60] **K.Arifin, H.Abdul Kadir, L.Jeffery Minggu, Wan Ramli Wan Daud, Mohammad B. Kassim**, *TiO_2 doped with Fe_2O_3 for photo electrochemical water splitting electrode: experimental and density functional theory study*, Malaysian Journal of Analytical Sciences, Vol 20 No 4 (2016): 892 – 900
-

- [61] **A. Taabouche**, *Etude structurale et optique de films minces ZnO élaborés par voie physique et/ou chimique*, thèse de doctorat ,Université frères Mentouri Constantine ,(2015).
- [62] **H.Melia**, *Synthèse des couches de TiO₂ et SnO₂ et caractérisation de leurs propriétés optiques*, Thèse de doctorat, Université de Farhat Abbas-Setif, (Algérie) (2009).