

*REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE*

*MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE*

**UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE  
FACULTE DES SCIENCES EXACTES  
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE**

N° d'ordre : .....

Série : .....

**THESE**

**PRESENTE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE DOCTORAT EN SCIENCES**

**PHYSIQUE**

**SPECIALITE : SCIENCES DES MATERIAUX**

**OPTION : CERAMIQUES**

**THEME :**

**Elaboration et caractérisation des couches minces nanostructurées  
d'oxyde de titane( $TiO_2$ ) dopées et non dopées avec le  $ZrO_2$  et le  
 $ZnO$ , obtenues par voie sol-gel.**

**Par :**

**HANENE BENSOUYAD**

**Soutenu le: 26 / 06 /2011**

**Devant le jury :**

**Président : Ali BOUDJADA**

**Prof. Université Mentouri- Constantine**

**Rapporteur : Rabah BENSABAHA**

**Prof. Université Mentouri- Constantine**

**Examineurs : Salah Eddine BARAMA**

**Prof. Université Mentouri-Constantine**

**Cherifa AZIZI**

**Prof. Université Oum El Bouaghi**

**Mohamed Yacine DEBILI**

**Prof. Université Annaba**

**Hafid BELKHIR**

**Prof. Université Annaba**

# **REMERCIEMENTS**

*Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Céramique, au sein de l'équipe « **Opto-céramiques** », département de Physique, Faculté des Sciences exactes, Université Mentouri de Constantine.*

*J'exprime ma profonde reconnaissance et mes sincères remerciements à Monsieur **Rabah BENSABA**, Professeur au Département de Physique de la Faculté des Sciences Exactes de l'Université Mentouri-Constantine, qui a dirigé ce travail efficacement, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et pour m'avoir confié ce travail. Je lui adresse ma gratitude pour sa disponibilité, ses conseils, son encouragement, sa patience et son amabilité.*

*Je suis très reconnaissante à Monsieur **Ali BOUDJADA**, Professeur à l'Université Mentouri de Constantine, pour avoir accepté de présider ce jury.*

*J'exprime toute ma gratitude à Madame **Cherifa AZIZI**, Professeur et doyenne à l'Université Larbi Ben M'hidi d'Oum El Boughi, pour avoir accepté de faire partie du jury et d'examiner mon travail.*

*Je remercie vivement Monsieur **Mohamed Yacine DEBILI**, Professeur à l'Université d'Annaba, d'avoir bien voulu juger ce travail.*

*Je tiens aussi à remercier Monsieur **Hafid BELKHIR**, Professeur à l'Université d'Annaba, d'avoir accepté d'être examinateur de ma thèse.*

*Mes plus sincères remerciements vont également à Monsieur **Salah Eddine BARAMA**, Professeur à l'Université Mentouri de Constantine, pour avoir accepté de juger ce travail en tant que rapporteur.*

*J'associe à mes remerciements tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail et à l'élaboration de cette thèse, en particulier l'ensemble des membres du laboratoire Opto-céramiques, enseignants, doctorants, magistrants pour l'ambiance chaleureuse de travail, les bons moments passés ensemble et les aides qu'ils m'ont apportées.*

*Enfin, je ne saurais oublier de remercier mes chères amis, en particulier: Sihem Reghioua et Assia Ouchtati, pour leurs encouragements, leurs confiances et leurs soutiens morales, ainsi qu'à chaque équipe des autres laboratoires se trouvant au sein du département de physique et à tous mes amis dans les autres départements.*

# Sommaire

<i>Introduction générale</i> .....	1
------------------------------------	---

## **Chapitre I : Synthèse bibliographique de la voie sol-gel**

<i>1. Les couches minces nanostructurées</i> .....	6
<i>1.1. Définition d'une couche mince</i> .....	6
<i>1.2. Mécanisme de formation d'une couche mince</i> .....	7
<i>1.3. Bref historique sur l'application des couches minces</i> .....	8
<i>1.4. Les enjeux technologiques actuels</i> .....	10
<i>1.4.1. La miniaturisation</i> .....	10
<i>1.4.1.1. Diminution de la taille des dispositifs existants</i> .....	11
<i>1.4.1.2. Atteindre de nouvelles propriétés physiques</i> .....	11
<i>1.4.2. La mise en ordre</i> .....	12
<i>1.5. Les techniques de dépôts des couches minces les plus usitées</i> .....	12
<i>1.5.1. Les dépôts en phase vapeur</i> .....	12
<i>1.5.2. Les dépôts en phase liquide</i> .....	13
<i>2. La voie sol-gel</i> .....	13
<i>2.1. Quelques définitions</i> .....	14
<i>2.1.1. Le sol</i> .....	14
<i>2.1.2. Le gel</i> .....	14
<i>2.1.2.1. Les gels physiques (déstabilisation d'une solution colloïdale)</i> .15	
<i>2.1.2.2. Les gels chimiques (voie polymérique)</i> .....	15
<i>2.1.3. L'aérogel</i> .....	15
<i>2.1.4. Le xérogel</i> .....	16
<i>2.2. Bref historique sur le développement du procédé sol-gel</i> .....	16
<i>2.3. Les mécanismes réactifs et non réactifs</i> .....	17
<i>2.3.1. L'hydrolyse</i> .....	18
<i>2.3.2. La condensation</i> .....	18
<i>2.3.3. La polymérisation</i> .....	18
<i>2.3.4. Les réactions inverses</i> .....	19

2.3.5. La croissance et la structure des gels.....	19
<b>2.4. Elaboration de matériaux solides par voie sol-gel.....</b>	<b>20</b>
2.4.1. Transformation sol →gel → xérogel.....	20
2.4.2. Cas général des matériaux monolithiques.....	21
2.4.3. Cas particulier des films minces.....	22
<b>2.5. Traitements thermiques.....</b>	<b>22</b>
<b>2.6. Paramètres influençant les mécanismes réactionnels du sol-gel.....</b>	<b>23</b>
2.6.1 Nature du centre métallique et des alcoxydes.....	23
2.6.2 Le taux d'hydrolyse (H).....	24
2.6.3 La transition sol-gel et ses produits finis.....	24
<b>2.7. Les systèmes multi composants par voie sol-gel.....</b>	<b>25</b>
2.7.1. Cas du dopage.....	26
2.7.2. Cas des oxydes mixtes ou des systèmes multiphasés.....	27
<b>2.8. Elaboration et dépôt des couches minces par voie sol-gel.....</b>	<b>27</b>
2.8.1. Centrifugation « Spin-coating ».....	28
2.8.2. Trempage-retrait « Dip-coating ».....	29
2.8.2.1. Principe.....	29
2.8.2.2. L'épaisseur des couches.....	32
<b>2.9. Les avantages et les inconvénients de la technique.....</b>	<b>33</b>
2.9.1. Les avantages de la technique.....	33
2.9.1.1. Ingénierie de matériaux innovants .....	34
2.9.1.2. Facilité de mise en forme .....	34
2.9.2. Les inconvénients de la technique.....	34
<b>2.10. Les applications de la technique.....</b>	<b>35</b>

## Chapitre II : Les matériaux étudiés

<b>1. Présentation du dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>).....</b>	<b>37</b>
<b>1.1. Présentation générale du dioxyde de titane à différentes échelles.....</b>	<b>37</b>
1.1.1 Le dioxyde de titane macroscopique .....	37
1.1.2 Le dioxyde de titane nanométrique.....	37
<b>1.2. Les différentes phases de dioxyde de titane et leurs caractéristiques.....</b>	<b>39</b>
1.2.1 La phase rutile.....	40
1.2.2. La phase anatase.....	40

1.2.3. La phase brookite.....	41
2. Diagramme d'équilibre titane-oxygène.....	41
3. Propriétés et applications du dioxyde de titane.....	43
3.1. Structurales et thermodynamiques.....	43
3.2. Optiques.....	46
3.3. Électroniques.....	47
3.4. Catalytiques.....	47
4. Le dopage du dioxyde de titane.....	49
4.1 Dopage cationique avec métaux de transition.....	50
4.2 Dopage anionique avec les non métaux.....	51
5. Matériaux du dopage.....	51
5.1. La zircone ou oxyde de zirconium ( $ZrO_2$ ).....	51
5.1.1. Propriétés .....	51
5.1.2 Structure cristalline .....	52
5.1.3. L'oxyde de titane dopé à l'oxyde de zirconium ( $TiO_2-ZrO_2$ ).....	52
5.2 L'oxyde de zinc ( $ZnO$ ).....	55
5.2.1. Propriétés .....	55
5.2.2. Structure cristalline .....	55
5.2.3. L'oxyde de titane dopé à l'oxyde de zinc ( $TiO_2-ZnO$ ).....	56

## **Chapitre III : Méthodes expérimentale et techniques de caractérisation**

1. L'élaboration des couches minces.....	59
1.1. Préparation de la solution de trempage.....	59
1.1.1. Le précurseur.....	59
1.1.2. Les réactifs utilisés .....	60
1.1.3. Préparation de la solution d'oxyde de titane $TiO_2$ .....	60
1.1.4. Réaction de polycondensation.....	61
1.1.4.1. Hydrolyse partielle.....	61
1.1.4.2. Réaction de condensation.....	61
1.1.5. Préparation des solutions de dopage.....	62
1.1.5.1. Préparation de la solution de zirconium .....	62

1.1.5.2. Préparation de la solution de zinc.....	63
<b>1.2. Choix des substrats.....</b>	<b>63</b>
1.2.1. Les substrats de verre.....	63
1.2.2. Les substrats de silicium.....	63
1.2.3. Les substrats d'ITO (IndiumThinOxide) .....	66
<b>1.3. Nettoyage des substrats.....</b>	<b>66</b>
<b>1.4. Le dispositif d'élaboration par la méthode de trempage-tirage.....</b>	<b>67</b>
<b>1.5. Optimisation des paramètres de dépôt.....</b>	<b>67</b>
<b>1.6. Dépôt, séchage et recuit des couches minces.....</b>	<b>69</b>
1.6.1. Le dépôt des couches minces.....	69
1.6.2. Le séchage des couches minces.....	69
1.6.2. Le recuit des couches minces.....	70
<b>2. Les techniques de caractérisation.....</b>	<b>71</b>
<b>2.1. La microscopie.....</b>	<b>71</b>
2.1.1. Microscopie optique.....	71
2.1.2. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	71
<b>2.2. Caractérisations spectrométriques.....</b>	<b>72</b>
2.2.1. Spectrométrie UV-Visible.....	72
2.2.2. Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	73
2.2.3. Spectrométrie Raman.....	74
2.2.4. Spectrométrie X à sélection d'énergie (EDX).....	75
<b>2.3. Diffraction des rayons X (DRX).....</b>	<b>76</b>
<b>2.4. Analyse calorimétrique différentielle (DSC).....</b>	<b>77</b>
<b>2.5. Profilo-mètre.....</b>	<b>78</b>

## **Chapitre IV : Résultats et discussions**

### **L'oxyde de Titane dopé à la Zirconne (TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>)**

<b>1. Caractérisation de la solution.....</b>	<b>80</b>
<b>1.1. Influence de la viscosité.....</b>	<b>80</b>
<b>2. Caractérisation des poudres (xérogels).....</b>	<b>81</b>
<b>2.1. Diffraction des rayons X (XRD).....</b>	<b>81</b>
<b>2.2. Analyse calorimétrique différentielle (DSC).....</b>	<b>83</b>

<b>3. Caractérisation des couches minces</b> .....	83
<b>3.1. L'épaisseur des couches minces</b> .....	83
<b>3.2. Etude de la vitesse de tirage</b> .....	85
<b>3.3. Diffraction des rayons X (XRD)</b> .....	86
3.3.1. Cristallisation .....	86
3.3.1.1. L'influence de l'épaisseur.....	86
3.3.1.2. L'influence de la température de recuit.....	87
3.3.1.3. L'influence du dopant.....	87
3.3.2. Croissance cristalline.....	89
3.3.3. Effets de contrainte.....	92
<b>3.4. Analyse des spectres Raman</b> .....	94
<b>3.5. Analyse des Spectres infrarouge (FTIR)</b> .....	97
<b>3.6. Observation de l'état de surface des films</b> .....	98
3.6.1. Microscopie optique.....	98
3.6.2. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	99
<b>3.7. Analyse du Spectre (EDX)</b> .....	99
<b>3.8. Caractérisations par spectrométrie UV-Visible en transmission</b> .....	101
3.8.1. Analyse des Spectres de transmittance.....	101
3.8.2. L'indice de réfraction ( $n$ ) et la densité massique $\rho$ .....	103
3.8.3. La porosité ( $p$ ) des couches minces.....	106
3.8.4. Gap optique des couches minces.....	108
3.8.5. L'épaisseur calculée.....	110

## ***L'oxyde de Titane dopé avec l'oxyde de Zinc ( $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ )***

<b>1. Caractérisation de la solution</b> .....	112
<b>1.1. Influence de la viscosité</b> .....	112
<b>2. Caractérisation des poudres (xérogels)</b> .....	113
<b>2.1. Diffraction des rayons X (XRD)</b> .....	113
<b>2.2. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)</b> .....	113
<b>3. Caractérisation des couches minces</b> .....	115
<b>3.1. L'épaisseur des couches minces</b> .....	115
<b>3.2. Etude de la vitesse de tirage</b> .....	116



<b>3.3. Diffraction des rayons X (DRX)</b> .....	117
3.3.1. Cristallisation.....	117
3.3.1.1. L'influence de la température de recuit.....	117
3.3.1.2. L'influence du dopant.....	118
3.3.2. Croissance cristalline.....	118
3.3.3. Effets de contrainte.....	122
<b>3.4. Analyse des Spectres infrarouge (FTIR)</b> .....	123
<b>3.5. Observation de l'état de surface des films</b> .....	124
3.5.1. Microscopie optique.....	124
3.5.2. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	125
<b>3.6. Analyse du Spectre (EDX)</b> .....	125
<b>3.7. Caractérisations par spectrométrie UV-Visible en transmission</b> .....	127
3.7.1. Analyse des Spectres de transmittance.....	127
3.7.2. L'indice de réfraction (n) et la densité massique $\rho$ .....	128
3.7.3. La porosité (p) des couches minces.....	131
3.7.4. Gap optique des couches minces.....	132
3.7.5. L'épaisseur calculée.....	134

## ***Influence du dopant sur les propriétés physique d'oxyde titane (TiO<sub>2</sub>)***

<b>1. Comparaison entre les propriétés des solutions</b> .....	135
1.1. La viscosité.....	135
<b>2. Comparaison entre les propriétés des poudres (xérogels)</b> .....	136
2.1. Diffraction des rayons X (XRD).....	136
2.2. Analyse calorimétrique différentielle (DSC).....	137
<b>3. Comparaison entre les propriétés des Couches minces</b> .....	137
3.1. Diffraction des rayons X (XRD).....	137
3.1.1. Cristallisation.....	137
3.1.2. Croissance cristalline et effets de contrainte.....	139
3.2. Analyse des Spectres infrarouge (FTIR).....	141

**3. Comparaison des propriétés optiques des couches minces.....141**

***Conclusions générales.....147***

***Bibliographie.....151***

## ***Introduction Générale***

L'étude de la matière à l'échelle nanométrique est le sujet d'un nombre croissant d'études, en raison des avancées technologiques dans l'élaboration et la caractérisation des nanomatériaux. Les nano-objets sont de plus en plus utilisés dans le cadre de nouvelles applications, et occupent une place de plus en plus importante dans notre vie. Ils sont la base d'une nouvelle révolution scientifique et technologique. Cet intérêt a permis le développement de diverses techniques d'élaboration chimiques ou physiques pour le contrôle de la morphologie et la taille des nanostructures ainsi que pour leur insertion éventuelle dans une matrice.

Depuis le début du 20<sup>ème</sup> siècle, de nouvelles méthodes d'élaboration de matériaux appelées « procédé sol-gel », se sont développées. Ces dernières permettent l'élaboration de matériaux de grande homogénéité et de grande pureté, à des températures inférieures à celles des méthodes conventionnelles (MOCVD, pulvérisation cathodique, DC magnétron, l'évaporation par faisceau électrique, spray...etc.). Elles utilisent en effet des précurseurs très réactifs tels que les sels métalliques ou les alcoxydes  $M(OR)_n$ . Bien que décrites par Ebelman depuis 1845 [1], ces méthodes de synthèse n'ont trouvé de véritables applications industrielles qu'à partir des années 1950. Chimiquement, elles consistent en deux étapes principales qui sont l'hydrolyse (action de l'eau) et la condensation (formation d'un réseau oxyde).

De nos jours la chimie douce (sol-gel) peut être considérée comme l'une des branches majeures des nanotechnologies, qui consistent à concevoir et synthétiser des dispositifs à l'échelle du nanomètre et qui rend possible l'élaboration d'une couche mince à des températures modérées. En outre, le procédé sol-gel garantit l'obtention de produits d'excellente pureté, dans des systèmes de composition aisément ajustable et paramétrable. Pour notre étude, nous avons choisi la voie Sol-Gel, car elle est peu onéreuse, simple à mettre en œuvre et conduit à la formation de matériaux de haute qualité, elle présente également l'avantage d'une grande souplesse d'utilisation aussi bien pour le dépôt en couche mince et en poudre. Sa souplesse de mise en œuvre autorise également une

relative facilitée de dopage des matrices d'oxyde, ce qui peut aussi se faire suivant différents protocoles.

Pour obtenir des nanomatériaux aux propriétés contrôlées, il est le plus souvent fait appel à l'utilisation d'additions minérales (colorants, semi-conducteurs, particules métalliques, terres rares, etc.) en faible quantité. Ces ajouts permettent de favoriser la densification ou de contrôler le phénomène de grossissement des grains, ou encore de modifier les propriétés structurales, physiques ou optiques. Donc la présence des impuretés dans une matrice peut stabiliser, améliorer ou modifier les différentes propriétés d'un matériau. Généralement, les couches minces de  $\text{TiO}_2$  dopées laissent espérer d'importants gains de performances, ainsi que de nouvelles applications telles que : dans des dispositifs optoélectroniques, sondes, cellules solaires [2], guide d'onde [3], fibres optiques [4] et systèmes photo-catalytiques [5].

Les caractéristiques microstructurales sont liées, lors de l'élaboration des matériaux, à l'action des ajouts. Ces "dopants" peuvent se dissoudre dans la matrice, formant ainsi des défauts de structure, ils peuvent également former des phases étrangères solides ou liquides, aux joints de grains. Il est alors intéressant de chercher à caractériser les effets des dopants dans un oxyde, afin de mieux comprendre les phénomènes liés au dopage.

Ce travail s'inscrit dans la continuité des études qui ont été menées sur les propriétés de l'oxyde de titane dopé ou non. Pour réaliser cette étude, nous avons choisi comme dopants l'oxyde de zirconium ( $\text{ZrO}_2$ ), communément appelé « la zircone », et l'oxyde de zinc ( $\text{ZnO}$ ) connues pour favoriser la densification.

Jusqu'à présent, des efforts ont été fait pour améliorer les propriétés du  $\text{TiO}_2$  par des moyens de dopage :

↳ Avec le  $\text{ZnO}$  grâce à ses propriétés semi-conductrices, piézo-électriques et optiques, ainsi que la largeur de la bande interdite de  $\text{ZnO}$  (3,2 eV) qui est similaire à celle de  $\text{TiO}_2$  [6-8] ;

↳ Avec le  $\text{ZrO}_2$  grâce à ses propriétés diélectriques et optiques et son indice de réfraction élevé [9], son grande stabilité chimique et il présente également une très bonne transparence sur un large domaine spectral allant du visible au proche infrarouge [10] ;

Les propriétés des composites  $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  formés dépendent surtout sur le procédé d'élaboration et plusieurs techniques ont été utilisées, à savoir MOCVD [11,12], pulvérisation cathodique DC magnétron [13,14] et la méthode hydro-thermique[15,16] par contre dans notre études nous sommes intéressées à la technique sol-gel qui reste la plus utilisé dans l'industrie.

Les principaux buts poursuivis à travers cette étude sont :

↳ La maîtrise de la technique Sol-Gel et à travers cela l'optimisation des paramètres de croissance des couches de  $\text{TiO}_2$  ;

↳ optimisé les conditions d'élaboration des poudres et des couches minces de  $\text{TiO}_2$  dopées au  $\text{ZrO}_2$  et de  $\text{TiO}_2$  dopées au  $\text{ZnO}$  avant de les caractériser ;

↳ Synthétisée les solutions de l'oxyde de titane dopées au  $\text{ZrO}_2$  et au  $\text{ZnO}$  et réaliser des dépôts de couches minces, à l'aide d'un appareillage réalisé au sein du laboratoire ;

↳ l'étude physico-chimique, structurale, thermique et optique de ces couches en fonction des conditions d'élaboration et de la nature du substrat utilisé en jouant sur la qualité du dopant et les conditions d'élaboration (nombre de trempage, température de recuit, vitesse de tirage, le pH et la viscosité) ;

↳ la modification de la structure cristallographique de ces couches par la mise en œuvre de traitements thermiques de recuit à différentes températures ;

↳ Caractérisations structurales, optiques et thermiques de couches minces de  $\text{TiO}_2$ , obtenues par voie sol-gel.

↳ Optimisé les conditions de synthèse et de travail.

En plus d'une introduction et d'une conclusion cette thèse s'articule autour de quatre chapitres distincts :

Le *premier chapitre* présente un bref historique sur le développement des matériaux en couches minces, quels sont les enjeux technologiques actuels ainsi que les techniques de fabrication de couches minces nanostructurées. Nous décrivons ensuite la voie sol-gel comme technique de synthèse chimique, nous abordons le protocole d'élaboration des couches par voie sol-gel. Les différentes réactions chimiques responsables de la formation de deux réseaux minéraux et organique seront détaillées. Alors que le *second chapitre* résume les principales propriétés de l'oxyde de titane et détaille plus particulièrement les propriétés remarquables et les applications du  $\text{TiO}_2$ , avec un accent sur

les mécanismes de nucléation et de croissance. Ainsi qu'un intérêt tout particulier est porté à l'effet du dopage du  $\text{TiO}_2$  avec le  $\text{ZrO}_2$  ou avec le  $\text{ZnO}$  et la nature des matériaux dopés obtenus.

Par contre le *troisième chapitre* est consacré aux techniques et méthodes expérimentales qui ont été utilisées tout au long de ce travail. Tout d'abord le procédé de dépôt sera décrit avant de présenter les différentes techniques de caractérisations structurales et optiques des couches minces et des xérogels obtenues.

Enfin le *quatrième chapitre* qui est constitué de trois parties principales. Dans la première partie nous étudions les propriétés structurales, thermiques et optiques de l'oxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) dopé à l'oxyde de zirconium ( $\text{ZrO}_2$ ) et dans la deuxième partie nous abordons les propriétés de l'oxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) dopé à l'oxyde de zinc ( $\text{ZnO}$ ) et finalement une comparaison entre les deux types de dopage et l'effet du dopant.

Ce chapitre rappelle le contexte général ainsi que les bases bibliographiques nécessaires à la compréhension de l'étude. Nous verrons dans une première partie, après un bref historique sur le développement des matériaux en couches minces, quels sont les enjeux technologiques actuels ainsi que les techniques de fabrication de couches minces nanostructurées.

Nous décrivons ensuite la voie sol-gel comme technique de synthèse chimique des couches minces oxydes. Le procédé sol-gel est une méthode d'élaboration de matériaux par chimie douce ou écologique. Ce procédé permet la réalisation de nombreux matériaux, mais il est principalement utilisé pour la réalisation d'oxydes métalliques et de composites hybrides organiques-inorganiques, dopés ou non. La gamme de mise en forme des matériaux obtenus est également très vaste.

## ***1. Les couches minces nanostructurées :***

### ***1.1. Définition d'une couche mince :***

Par principe, une couche mince d'un matériau donné est la matière déposée sur un support que l'on appelle substrat, dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur a été fortement réduite de telle sorte qu'elle varie de quelques "nm" à quelques "µm" (typiquement ce sont des couches de 10 à 100 nanomètres d'épaisseur). Cette faible distance entre les deux surfaces limites entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques [17,18], très souvent un tel petit nombre de couches atomiques possède des propriétés très différentes. Par exemple la réflexion optique ou l'adsorption peuvent être maîtrisées de manière très précise, de même pour la conductivité électrique. 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 avec raison 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. Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible plus cet effet de bidimensionnelle sera important. En revanche, 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 [18].

### 1.2. Mécanisme de formation d'une couche mince

La formation d'une couche mince s'effectue par une combinaison de processus de nucléation et de croissance. Les séquences de croissance se décomposent comme suit [19]:

- ✓ Les espèces, au moment de l'impact sur le substrat, perdent leur composante de vitesse de déplacement et sont absorbées physiquement sur la surface du substrat.

- ✓ Initialement, les espèces absorbées ne sont pas en équilibre thermodynamique avec le substrat, et se déplacent donc sur sa surface. Pendant ces déplacements, et lorsqu'elles arrivent dans des sites favorables, elles créent des amas (clusters).

- ✓ Ces amas, que l'on appelle îlots ou noyaux, sont thermo-dynamiquement instables et tendent naturellement à désorber. Toutefois, si les paramètres de dépôt sont tels que les îlots entrent en collision les uns avec les autres, ils se développent. Lorsqu'ils atteignent une certaine taille, les îlots deviennent thermo-dynamiquement stables. On dit que le seuil de nucléation a été franchi. Cette étape, de formation d'îlots stables, chimisorbés, et d'une dimension suffisante, s'appelle la nucléation.

- ✓ Les îlots continuent à croître en nombre et en dimension jusqu'à ce qu'ils atteignent une densité de nucléation dite la saturation. Cette densité de nucléation et la dimension moyenne des îlots dépendent de plusieurs paramètres tels que l'énergie des espèces incidentes, leur quantité par unité de temps et de surface, les énergies d'activation, l'adsorption, la désorption, la diffusion thermique, la température, la topologie et la nature chimique du substrat. Un îlot peut croître parallèlement à la surface du substrat par diffusion superficielle des espèces absorbées ou perpendiculairement par impact direct des espèces incidentes sur l'îlot. En général, la vitesse de croissance latérale est bien plus grande que la vitesse de croissance perpendiculaire.

- ✓ L'étape suivante dans le processus de formation de la couche mince s'appelle la coalescence. Les îlots commencent à s'agglomérer les uns aux autres en réduisant la surface du substrat non recouverte. La coalescence peut être accélérée en augmentant la mobilité de surface des espèces adsorbées, par exemple en augmentant la température du substrat. On peut, pendant cette étape, observer la formation de nouveaux îlots sur des surfaces libérées par le rapprochement d'îlots plus anciens.

- ✓ Les îlots deviennent des îles qui continuent à croître, ne laissant que des trous ou des canaux de faibles dimensions entre elles. Dans cette étape, la structure de la couche



passer du type discontinu au type poreux. Peu à peu, une couche continue se forme lorsque les trous et les canaux se remplissent.

✓ On peut donc résumer le processus de croissance d'une couche mince en disant que c'est une suite statistique de nucléation, puis une croissance par diffusion de surface et formation d'îlots, puis une formation d'îles de plus grandes dimensions, et enfin la formation d'une couche continue par remplissage de l'espace entre ces îles. Selon les paramètres thermodynamiques du dépôt et de la surface du substrat, les étapes de nucléation et de croissance d'îlots peuvent être décrites comme étant :

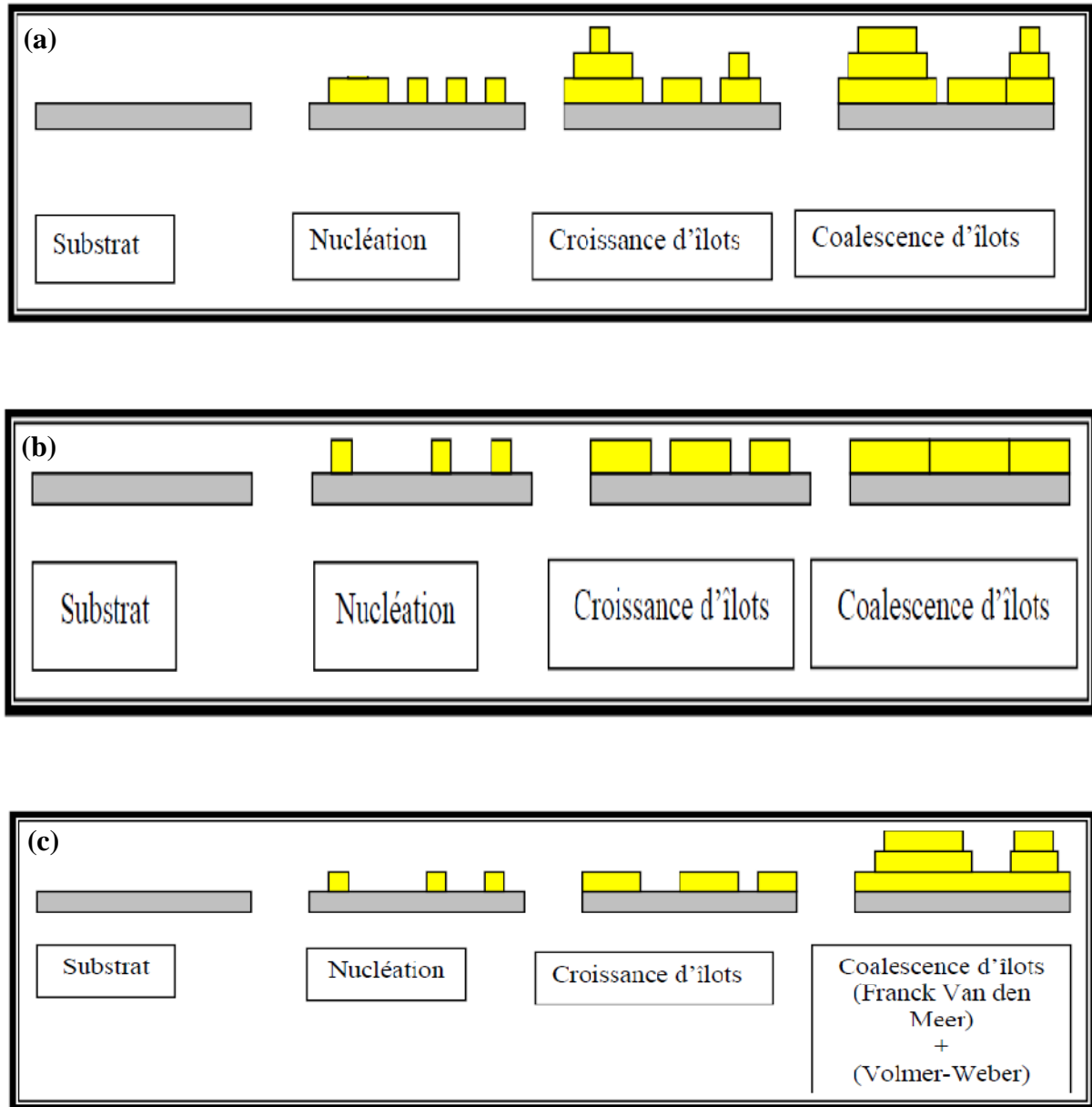
- Du type îles (appelé Volmer-Weber) (Figure I.1.a).
- Du type couche (appelé Frank-van der Merwe) (Figure I.1.b).
- Du type mixte (appelé Stranski-Krastanov) (Figure I.1.c).

La figure I.1, présente les trois types de formation d'une couche mince. En fait, dans la quasi-totalité des cas pratiques, la croissance de la couche se fait par formation d'îlots, puis d'îles, puis d'une surface continue. Sauf dans les cas de conditions spéciales de dépôts (température du substrat, nature et énergie des espèces incidentes, nature chimique du substrat, caractéristiques du gaz ambiant,...), les orientations cristallographiques et les détails topographiques des îlots sont distribués d'une façon aléatoire. Ceci signifie que, lorsque ces îlots vont se rencontrer au cours du processus de croissance, des joints de grains et des défauts et dislocations diverses vont être inclus dans la couche à la suite des désaccords de configuration géométrique et d'orientation cristallographique [20].

### ***1.3. Bref historique sur l'application des couches minces***

Les couches au sens de dépôts sont utilisées depuis des centaines d'années. L'émaillage constitue un exemple de réalisation de couches. Elles sont utilisées dans des domaines d'applications aussi variés que l'optique avec les couches réfléchissantes (miroirs) [21] et antireflets [22], le domaine électrique avec les couches conductrices métalliques, la mécanique avec les couches abrasives ou résistantes à l'usure (nituration) et la chimie avec les couches protectrices (fluorures). Les couches minces ont connu un essor industriel important au milieu du 20<sup>ème</sup> siècle, majoritairement dans les applications optiques, puis électroniques.

Dans nos travaux, nous comprendrons par le terme couche mince, une couche d'épaisseur nanométrique, c'est à dire inférieure à la centaine de nanomètres [23,24].



**Figure I.1.** (a) Mode de croissance multicouches, ou Volmer-Weber,  
 (b) Mode de croissance couche par couche, ou Franck-Van den Meer,  
 (c) Mode de croissance Stranski-Krastanov.[20]

Le développement de la microélectronique a pour point de départ l'invention des premiers transistors à la fin des années 1940. Les premiers circuits intégrés sont apparus quelques années plus tard (1958) utilisant grandement les matériaux en couches minces tels que :les couches métalliques, les couches semi-conductrices etles couches d'oxydes diélectriques.

L'industrie microélectronique a largement exploité le silicium. Ce matériau a la particularité d'être semiconducteur, d'être abondant dans la nature et d'avoir une liaison tétravalente. On peut citer l'alliage dérivé SiGe, semiconducteur du groupe IV-IV [25, 26], et les alliages InAs et GaAs du groupe III-V [27] comme étant grandement étudiés. En ce qui concerne les oxydes, les recherches sont moindres et surtout plus récentes. Cependant, on peut citer les avancées dans l'élaboration, la caractérisation microstructurale et la compréhension des propriétés des couches d'oxydes épitaxiées semiconductrices, supraconductrices, ferroélectriques, ferromagnétiques,... [28-31].

Aujourd'hui, les couches minces sont utilisées dans une logique de miniaturisation des composants dans de nombreux domaines tels que l'électronique, l'optique, la photonique et le magnétisme [32], pour ne citer que ceux-là.

#### ***1.4. Les enjeux technologiques actuels***

A l'ère de la nanotechnologie [33,34], les objectifs technologiques actuels convergent vers une structuration des couches minces à une échelle nanométrique de plus en plus petite.

Aujourd'hui le contrôle des procédés d'élaboration est tel que l'on peut structurer les couches à l'échelle atomique [35]. Parallèlement, la volonté de réaliser des structures ordonnées à longue distance est grande [36].

##### ***1.4.1. La miniaturisation***

On peut distinguer deux raisons à la course à la miniaturisation. La première est de diminuer l'encombrement des appareils et la seconde est d'atteindre de nouvelles propriétés, donc de nouveaux champs d'application, à travers les dimensions finies et nanométriques des objets.

#### ***1.4.1.1. Diminution de la taille des dispositifs existants***

Tous les dispositifs existants, qu'ils soient optiques ou électroniques, sont intégrés dans des espaces de plus en plus petits ; donc les composants et les matériaux doivent être fabriqués dans des dimensions de plus en plus faibles. Un exemple significatif peut être pris dans l'industrie microélectronique avec la taille des transistors à effets de champ et les problèmes liés à cette diminution en taille, pour les couches d'oxydes de grille (MOSFET : « metal oxide semiconductor on field-effect transistor ») [37,38]. Gordon Moore avait prédit en 1965 que le nombre de transistors sur une puce doublerait tous les 18 mois. L'intuition était bonne puisque cette loi baptisée « loi de Moore » est toujours vérifiée actuellement. L'oxyde employé (la silice, SiO<sub>2</sub>) laisse apparaître des courants de fuite par effet tunnel en deçà d'une certaine épaisseur (quelques couches atomiques)[39,40].

#### ***1.4.1.2. Atteindre de nouvelles propriétés physiques***

Les dimensions nanométriques de la matière donnent naissance à des phénomènes quantiques conférant aux matériaux de nouvelles propriétés différentes de celles du matériau massif. Les phénomènes quantiques sont connus depuis maintenant près d'un siècle. Des cristaux de taille nanométrique ont un rapport surface sur volume très grand ce qui implique un changement des propriétés liées leur structure. Les effets de surface et d'interface sont ainsi privilégiés, ce qui explique le nombre croissant d'études relatives à ce domaine de recherche[41-43]. La taille nanométrique des cristaux fait apparaître un confinement électronique qui confère des propriétés quantiques aux nano-matériaux. Grâce au développement de nouvelles techniques de dépôts, de nombreuses nanostructures bidimensionnelles (2D) multicouches d'épaisseur nanométrique, sont réalisées dans ce but [44]. Ainsi les propriétés de transport des porteurs de charges sont modifiées et le transport électronique ne se fait plus de façon tridimensionnelle (3D), mais plutôt bidimensionnelle (2D) ou unidimensionnelle (1D). Le transport des porteurs de charges peut être aussi quasi nul dans le cas d'un confinement selon un point (0D) [23, 45]. La volonté d'organiser la matière dans des dimensions réduites est très forte [46]. On peut donner l'exemple des matériaux semi-conducteurs [26], diélectriques [47] ou magnétiques [48-50]. Il est évident que la découverte de nouvelles propriétés ouvre un large champ sur de nouvelles applications possibles.

### ***1.4.2. La mise en ordre***

La mise en ordre des objets sur une surface est un aspect important autant pour les prouesses technologiques que pour les propriétés que cela confère aux couches minces. Un contrôle maximum de l'ordonnement est évidemment souhaité à un moindre coût. On peut distinguer plusieurs critères d'ordre au sein de la couche nanostructurée : une organisation spatiale, une homogénéité en taille et en forme.

Ces dernières années, la volonté de réaliser des structures spatialement organisées est très forte. Certaines propriétés peuvent s'accroître lors de cette mise en ordre [36]. On peut citer en exemple des études sur l'arrangement spatial ordonné de plots quantiques semiconducteurs [51-53] ou de films d'oxydes [54]. Plusieurs applications nécessitent un ordonnancement spatial très rigoureux telles que les adresses mémoires dans le domaine magnétique ou des dispositifs dans le domaine de l'optique. Le contrôle de la taille des cristaux est également fortement souhaitable [55]. De plus, une distribution en taille la plus resserrée possible est vivement recherchée afin d'augmenter la cohérence des effets au sein du matériau actif. Le contrôle de la morphologie des objets est aussi largement recherché [56, 57]. De surcroît, une uniformité des objets sera également recherchée pour une plus grande homogénéité des effets sur les propriétés.

### ***1.5. Les techniques de dépôts des couches minces les plus usitées***

Là encore, diverses techniques existent pour apporter de la matière sur une surface. Nous décrivons les principales utilisées. On peut les classer de différentes manières (physiques ou chimiques), mais nous préférons les classer selon la phase par laquelle le matériau transite lors du dépôt : soit en phase vapeur, soit en phase liquide.

#### ***1.5.1. Les dépôts en phase vapeur***

La plupart des dépôts sont réalisés en faisant intervenir une étape d'évaporation au matériau à déposer. Dans certains cas, l'évaporation conduit à faire transiter les atomes dans une enceinte à vide poussé, ce qui augmente rapidement le coût du procédé. La technique probablement la plus connue est le dépôt chimique en phase vapeur (CVD, pour « Chemical Vapor Deposition ») [58]. Les atomes du matériau source à déposer sont transportés par un gaz vecteur jusqu'à la surface du substrat où il y a réaction entre le gaz et la surface. Cette technique utilise plusieurs sortes de précurseurs tels que des organo-

métalliques (MOCVD, pour « Metal-Organic CVD ») ou encore un plasma (PECVD, pour « Plasma-Enhanced CVD »). Ces dépôts restent assez peu coûteux puisqu'ils peuvent se faire à différents niveaux de vide et même jusqu'à pression atmosphérique (APCVD, pour « Atmosphere-Plasma CVD »).

Une variante plus moderne est l'épitaxie par jets moléculaires (« MBE, pour Molecular Beam Epitaxy ») qui a été développée en particulier pour la microélectronique et la filière silicium [59]. S'apparentant à la CVD, elle nécessite des conditions de vide très poussées. Mais cette technique peut être utilisée pour des oxydes [60]. Il s'agit de chauffer à la fois une source d'atomes dont la pression de vapeur restera très faible (vitesse de dépôt extrêmement réduite) et le substrat quasiment à la même température. Les atomes qui s'y déposent ont alors une très grande mobilité et vont se positionner de manière préférentielle par rapport au réseau cristallin de surface du substrat, d'où le terme « epitaxy ».

On peut citer également l'ablation laser (PLD, pour « Pulsed Laser Deposition »), où la surface du matériau à déposer est chauffée par un faisceau laser pulsé et focalisé. Le matériau sous forme vapeur transitera dans certains cas par un plasma avant d'atteindre le substrat. Cette technique de dépôts est largement utilisée pour déposer des matériaux oxydes [61].

### ***1.5.2. Les dépôts en phase liquide***

Les dépôts en phase liquide (LPD, pour « Liquid Phase Deposition », ou CSD, pour « Chemical Solution Deposition ») bien souvent moins coûteuses du fait de leurs dispositifs moindres. On trouvera des synthèses hydrothermales [62], les "spray-pyrolyses" [63] et les précipitations [64]. Le procédé sol-gel que nous allons détailler ci-après fait partie de ces techniques générales de synthèse de chimie douce.

## ***2. La voie sol-gel***

Les voies sol-gel sont des méthodes d'élaboration et de mise en forme dites de chimie douce. Ce terme met en avant un atout essentiel de ce type de procédé qui est de produire des matériaux tels que : les verres et les céramiques, à des températures relativement basses. Une des particularités de ces modes de synthèse et de mise en forme est qu'ils permettent de travailler en solution tout au long du procédé, ce qui présente un avantage incontestable vis-à-vis de l'homogénéité des mélanges à l'échelle moléculaire

voire atomique. On peut ainsi contrôler aisément la stœchiométrie des matériaux synthétisés qui peuvent être de formule chimique complexe et les obtenir avec une grande pureté. De plus, on peut envisager de revêtir des objets de géométries complexes en utilisant ce milieu liquide. Un autre avantage de cette méthode réside dans les faibles coûts des installations nécessaires dans le cas d'un procédé chimique en phase liquide comparativement aux procédés d'élaboration physiques.

## *2.1. Quelques définitions*

### *2.1.1. Le sol*

On définit le sol comme étant constitué de particules (métaux) solides en suspension dans un solvant. Les particules sont donc dispersées par le solvant. Si une espèce est en solution dans un solvant et que la taille de ses particules est de l'ordre de grandeur de la molécule, on dit que l'on est en présence d'un **sol vrai**. Si les particules sont plus grosses, c'est-à-dire de l'ordre de la dizaine de nanomètres, on est alors en présence d'un **sol colloïdal**.

Un sol est dit stable s'il ne se forme pas d'agrégats dans le temps ; les interactions entre les espèces solvatées et les molécules de solvant sont plus importantes que les interactions entre les espèces empêchant ainsi toute agrégation, précipitation ou floculation. Ces interactions sont de trois types :

- ✓ électrostatique : forces coulombiennes entre espèces chargées,
- ✓ chimiques : liaisons hydrogènes avec complexation du soluté et du solvant,
- ✓ physiques : liaisons de Van Der Waals faibles entre espèces neutres.

### *2.1.2. Le gel*

Un gel est défini comme un système biphasé dans lequel les molécules de solvant (eau, alcool) sont emprisonnées dans le réseau solide [65]. Lorsque le liquide est l'eau on parle d'un aquagel ou hydrogel. Si c'est de l'alcool on parle d'alcogel. Selon les conditions de préparation, la nature de la cohésion entre les particules constituant le matériau varie ; on définit alors deux types de gels :

### **2.1.2.1. Les gels physiques (déstabilisation d'une solution colloïdale)**

Le système est figé par des interactions électrostatiques. Sous l'effet d'une action mécanique (agitation), les liaisons interparticulaires peuvent être rompues pour retrouver l'état sol. Ceci favorise la formation de gels à propriétés thixotropes (passage réversible du gel au sol). Les précurseurs sont des oxydes ou des hydroxydes métalliques [66]. En milieu aqueux, ces précurseurs conduisent à des particules colloïdales dispersées par peptisation (ajout d'électrolyte dans le milieu). Elles sont soumises à des répulsions électrostatiques qui empêchent leur agrégation et sont à l'origine de la stabilité du sol. Lorsque l'état d'équilibre est rompu (déstabilisation), les particules voisines peuvent s'assembler, augmentant la viscosité du sol jusqu'à figer le système à l'état gel. Ce gel peut être obtenu en diminuant l'espace interparticulaire soit par évaporation du solvant soit par augmentation des sphères de coordinance qui rapproche les particules. Ce gel est de type physique. Le pH du milieu joue un rôle essentiel, de même que d'autres paramètres tels que la concentration du milieu et la nature des anions apportés par les électrolytes.

### **2.1.2.2. Les gels chimiques (voie polymérique)**

Les particules constituant le réseau solide sont liées par des liaisons chimiques : l'état sol est alors irréversible. Ils font appel aux précurseurs tels que les alcoolates ou les alcoxydes. Ces composés ont été largement décrits par Bradley [67]. Leur formule chimique est  $M(OR)_n$ , OR étant un groupement organique hydrolysable et M un métal. Ils se présentent sous forme liquide miscible dans un solvant organique adapté. Ces gels chimiques sont formés par réactions d'hydrolyse et condensation.

Le type de séchage influence significativement la structure du matériau final. Deux voies principales sont mentionnées ci-dessous et définies dans la figure I.2.

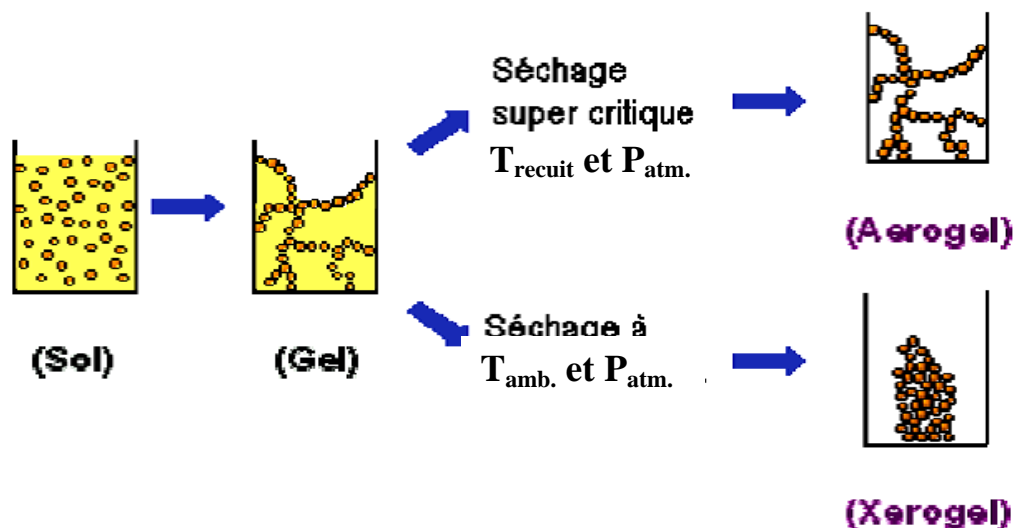
### **2.1.3. L'aérogel**

Les « aérogels » résultent d'un séchage supercritique. La phase de séchage est exécutée dans une autoclave qui permet de surpasser le point critique ( $P_c$ ,  $T_c$ ) du solvant présent dans les pores (il n'y a alors plus de distinction entre les phases liquide et vapeur). L'aérogel occupe à peu près le même volume que le gel humide et a une structure extrêmement poreuse constituée de branches de silice connectées aléatoirement [68].



### 2.1.4. Le xérogel

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



**Figure I.2.** Développement de matériau de propriétés distinctes par différentes méthodes de séchage[68]

### 2.2. Bref historique sur le développement du procédé sol-gel

Dès le milieu du 19<sup>ème</sup> siècle, J. J. Ebelman montre que sous l'action d'une atmosphère humide, un ester silicique se solidifie en une masse transparente [1,69]. En particulier, l'hydrolyse en milieu acide d'alcoxydes de silicium ( $\text{Si}(\text{OR})_4$  où R est un groupement alkyle) conduit à la formation d'oxydes de silicium  $\text{SiO}_2$ , présentant une très bonne transparence optique. En 1939, un premier brevet est déposé par la société Schott Glaswerke sur le dépôt de couches minces sur verre par trempage. L'industrie commence alors à développer ce type de matériau sous forme de couches minces, plus facile à mettre en forme et présentant un temps de séchage rapide contrairement aux gels massifs, appelés xérogels. En effet, cette mise en forme permet d'éviter les problèmes classiques de fissuration du gel lors du séchage.

Ainsi, des revêtements de silice par étalement de solutions colloïdales d'acide silicique sur une plaque de verre ont été élaborés par la compagnie allemande Scott & Genossen. Dans les années 1950-1960, le procédé sol-gel permet de synthétiser de

nombreux matériaux céramiques à base d'oxydes d'aluminium, de silice, de titane ou de zirconium dont la fabrication était impossible avec les méthodes traditionnelles d'élaboration de céramiques. Depuis une vingtaine d'années, il suscite un intérêt croissant car le contrôle des différentes étapes allant du précurseur au matériau permet d'élaborer des matériaux sur mesure, avec une grande variété de mise en forme.

Ainsi, par le procédé sol-gel, il est possible d'obtenir aussi bien des couches minces denses, des fibres ou des monolithes (verres massifs) [4]. La réalisation de verres massifs par le procédé sol-gel est cependant très délicate. Les tensions internes qui apparaissent lors du séchage peuvent entraîner la fissuration du matériau. Par contre, la viscosité du sol est bien adaptée à la réalisation de dépôts sur des substrats de forme et de nature variée. C'est donc dans le domaine des couches minces que les procédés sol-gel ont trouvé leurs principales applications. Les procédés de dépôt le plus utilisés sont le trempage (« dip-coating ») et la tournette (« spin-coating ») [70]. Le dépôt par dip-coating consiste à plonger le substrat à revêtir dans le sol. La polymérisation de la matrice sol-gel se fait lors de l'évaporation du solvant lorsque le substrat est tiré à l'air libre ou sous atmosphère contrôlée. Cette technique permet de réaliser des revêtements sol-gel sur les deux faces d'un vitrage afin de modifier ses propriétés optiques [71]. Par exemple, des couches de  $\text{TiO}_2$  dans lesquels sont dispersés de petites particules métalliques (Au, Pd) permettent de modifier la réflectivité du vitrage [72]. Le spin-coating, que nous détaillerons plus loin, consiste à déposer quelques gouttes de sol sur un substrat, puis la rotation du substrat entraîne l'étalement du liquide. La couche ainsi formée s'amincit par écoulement centrifuge et évaporation. Ce procédé de dépôt permet d'obtenir facilement des revêtements sol-gel pour la protection des circuits électroniques, ou des métaux contre la corrosion [73]. L'avantage du procédé sol-gel est donc sa grande facilité de mise en œuvre, associée à des coûts de production relativement bas par rapport aux méthodes de dépôt physique.

### ***2.3. Les mécanismes réactifs et non réactifs***

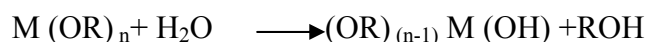
La réactivité des précurseurs est due aux groupements alcoxy électro attracteurs qui renforcent le caractère électrophile du métal. Dans le cas des métaux de transition, la réactivité est aussi due aux insaturations de coordinance [74-76].

Le mécanisme chimique de transformation se décompose en deux étapes :

- ✓ L'hydrolyse qui correspond à la réaction d'activation.
- ✓ La polymérisation qui est l'étape de croissance des chaînes.

### 2.3.1. L'hydrolyse

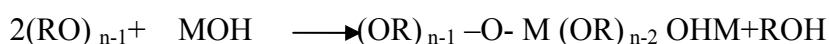
Pour obtenir des oxydes à partir des alkoxydes, ils doivent se condenser à température ambiante, et pour cela l'hydrolyse des groupements –OR est une étape d'activation nécessaire pour générer des groupements hydroxyles –OH : il s'agit de l'étape d'initiation ou de l'hydrolyse partielle :



Cette étape s'accompagne d'une consommation d'eau et d'une libération d'alcool pour la formation de monomères réactifs. Au cours de cette étape on crée la fonctionnalité du précurseur vis-à-vis de la polycondensation. A l'issue de l'hydrolyse, la sphère de coordination de métal est modifiée, mais sa coordinence reste inchangée.

### 2.3.2. La condensation

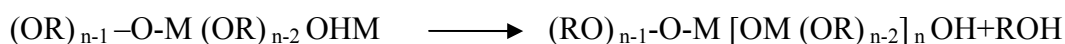
Les groupements –OH générés au cours de l'hydrolyse sont des bons nucléophiles et vont, au cours de l'étape de *condensation*, entraîner la création des ponts oxygènes entre deux noyaux métalliques (ponts oxo-métal M-O-M) [77]. Tout comme l'hydrolyse, la condensation modifie la sphère de coordination du métal, mais n'augmente pas sa coordinence.



### 2.3.2. La polymérisation

Si au cours de la condensation, les centres métalliques sont fortement rapprochés, il peut se produire des réactions d'addition nucléophile de groupements –OR et –OH terminaux sur d'autres centres métalliques voisins. Il s'agit dans ce cas de la polymérisation.

Ces réactions se produisent si la coordinence du métal est insaturée et si l'encombrement stérique le permet. Elles se traduisent par une augmentation de la coordinence du métal.



Ces trois types de réaction se produisent également lorsque différents centres métalliques sont présents simultanément en solution. Dans ce cas les cinétiques de réactions des différents précurseurs gouvernent la structure du matériau oxyde final.

#### **2.3.4. Les réactions inverses**

Toutes les réactions décrites précédemment sont réversibles.

✓ Pour l'hydrolyse, la réaction inverse est la réestérification. Ces réactions de réestérifications sont bien plus importantes [68] en catalyses acides comparées aux catalyses basiques. De multiples explications ont été avancées. La plus simple est que dans les conditions utilisées en catalyse acide ( $\text{pH} = 1-3$ ), il est plus facile de protoner une fonction hydroxyle du silane que de déprotoner l'alcool dans les conditions faiblement basique normalement utilisées ( $\text{pH} = 8-10$ ).

✓ Pour la polymérisation, la réaction inverse est l'hydrolyse ou l'alcoolyse des ponts oxo. Les mécanismes sont encore mal connus. On sait seulement que la dissolution de gels en milieux aqueux est très fortement dépendante des ions hydroxydes, qui en augmentant la coordination des centres métalliques diminueraient la stabilité des ponts oxo [78-79].

#### **2.3.5. La croissance et la structure des gels**

La microstructure d'un gel est relativement difficile à appréhender. Elle est décrite à une échelle nanométrique, et est définie comme ayant une géométrie fractale [80]. Les mécanismes d'agrégation peuvent être interprétés par diffusion centrale des rayons X [81] ou encore par des moyens numériques tels que : les modèles d'agrégation particule-amas type DLA (« Diffusion Limited Aggregation ») [82, 83].

Ces modèles permettent de comprendre comment le gel final se structure en trois dimensions de manière fractale (en occupant finalement une petite partie seulement du volume global) tout en emprisonnant le solvant. Une fois les agrégats suffisamment interconnectés, la structure se rigidifie et forme un gel. On dit que le sol, qui avait les propriétés d'un liquide, a passé la transition sol-gel.

## **2.4. Elaboration de matériaux solides par voie sol-gel**

### **2.4.1. Transformation sol $\rightarrow$ gel $\rightarrow$ xérogel**

Comme nous venons de le voir, la formation d'espèces inorganiques en solution liquide par voie sol-gel suit un déroulement multiétapes. Après une première étape d'hydrolyse-condensation, des molécules oligomères sont produites. Puis, par réactions successives (polycondensation), les oligomères vont se lier pour former des chaînes polymères inorganiques, plus ou moins longues et ramifiées, voire même des particules tridimensionnelles. Dans des conditions conduisant à un sol polymérique (généralement en conditions acides) si les oligomères initialement formés dans le sol peuvent réaliser plus de deux liaisons chimiques, alors la taille maximale des polymères n'a pas de limite [84]. Ceux-ci vont croître, puis s'agglomérer en un réseau inorganique oxyde, jusqu'à percolation complète et formation d'une macromolécule s'étendant d'un bout à l'autre du sol. Cette macromolécule, formée d'une ossature solide continue emprisonnant une phase liquide continue, est appelée gel et caractérisée par une viscosité infinie. Le gel polymérique consiste donc en un réseau oxyde amorphe constitué de chaînes M-O-M (Ti-O-Ti dans notre cas) avec des groupes alkoxy hydrolysés ou non en bout de chaîne. Dans le cas des sols particuliers (généralement en conditions basiques), les particules formées ne réagissent pas chimiquement entre elles et la formation d'une ossature solide continue à partir de ce type de sol n'est pas possible. Seule une agglomération des particules sous l'effet de forces attractives de type Van-der-Waals entrainera un contact interparticulaire. La réaction de gélification peut se produire in-situ en solution liquide. La structure du gel final dépendra du taux relatif des réactions d'hydrolyse/condensation. Plus précisément, le type de croissance peut être sélectionné en fonction de la réactivité relative des précurseurs avec leur environnement chimique. Comme mentionné précédemment, l'utilisation d'un catalyseur est une voie efficace pour contrôler les transformations sol-gel puisque les taux d'hydrolyse et de condensation peuvent être influencés sélectivement par les acides ou les bases, par exemple par des processus multiétapes. Par ailleurs, la gélification est complétée lors de l'évaporation du solvant, après réactions en solution liquide, ce qui induit une reconcentration des espèces réactives et favorise une condensation complémentaire. Le gel peut être un matériau autosupporté, qui sera nommé monolithe lorsque ses dimensions dépassent quelques dizaines de micromètres, ou un revêtement déposé sous forme de couches mince sur un support. Après gélification, le réseau oxyde polymérique est formé.

L'évaporation totale du solvant conduit à la transformation du gel humide en un gel sec appelé xérogel. Le retrait total de solvant s'accompagne de la formation de nouvelles liaisons entre les différentes branches du réseau oxyde polymérique (ramification). Les conditions de séchage du gel vont à leur tour conditionner la structure et les propriétés du xérogel. Par exemple, le séchage du gel dans des conditions ambiantes va entraîner une diminution de volume d'un facteur cinq à dix sous l'action de forces capillaires dues au retrait de la phase liquide, réduisant ainsi sa porosité volumique. Cette déformation du gel va également favoriser la ramification du réseau polymérique initialement obtenu, augmentant ainsi sa rigidité [84].

#### ***2.4.2. Cas général des matériaux monolithiques***

Les contraintes capillaires s'exerçant sur le réseau lors du séchage sont extrêmement intenses. Dans le cas de gels monolithiques, il est donc généralement nécessaire de ralentir très fortement la cinétique de retrait de la phase liquide. En effet, un séchage trop rapide dans des conditions ambiantes conduit à l'apparition de fractures voire à la ruine totale du produit. Ainsi, pour la préparation de verres et de céramiques monolithiques, la cinétique de séchage est nécessairement très lente, et peut s'étaler sur plusieurs jours. Ces matériaux monolithiques sont par exemple étudiés en optique pour la réalisation de lentilles ou de fibres optiques. Le retrait du liquide peut aussi se faire de manière à prévenir tout affaissement ou évolution de la structure. Pour se faire, le gel est séché dans des conditions super-critiques, par exemple sous forte pression de CO<sub>2</sub>, qui induisent le retrait du liquide sans que ne soient exercées de forces capillaires sur le gel. Ce séchage super-critique évite donc la densification du gel initialement obtenu et la ramification du réseau inorganique. Il permet l'obtention de solides appelés aérogels dont la fraction volumique de la phase solide peut ne pas excéder 1%. Les matériaux aérogels sont notamment utilisés pour la filtration en raison de leur porosité, en tant qu'isolant thermique grâce à leur faculté d'encapsulation de grandes quantités d'air, mais aussi en catalyse du fait de leur très grande surface spécifique.

#### ***2.4.3. Cas particulier des couches minces***

Dans le cas de couches minces, les étapes de gélifications et séchage sont extrêmement rapide du fait de la faible quantité de liquide déposé (typiquement quelques secondes), et généralement indissociables. Après dépôt d'une couche liquide, l'évaporation du solvant augmente très rapidement la reconcentration des espèces réactives. Ce phénomène a deux conséquences majeures et opposées. Dans un premier temps, le séchage rapide ne laisse que peu de temps pour la formation de liaisons entre les chaînes polymériques. Ces chaînes peuvent donc facilement s'interpénétrer et se compacter, favorisant ainsi la densité d'un xérogel en couches mince par rapport à celle d'un xérogel monolithique. Ce phénomène est d'autant plus marqué que les chaînes polymériques initiales sont faiblement ramifiées (conditions acides). Dans un deuxième temps, l'interpénétration des chaînes polymériques favorise de nouvelles réactions de condensation, ce qui rigidifie progressivement le réseau inorganique et ralentit sa densification. L'évaporation finale du solvant aboutit à la formation de pores dans le réseau solide. Bien que cinétiquement très différent du cas des gels monolithiques, le séchage des gels en couches minces est lui aussi une étape critique. En effet, dans des conditions ambiantes de séchage la rapidité d'évaporation du solvant provoque la formation accélérée de contraintes capillaires intenses au sein de la couche. L'intensité de ces contraintes peut être supérieure à 100 MPa [84]. De plus, la présence du substrat nuit à l'homogénéisation de ces contraintes dans l'épaisseur de la couche car le solvant ne peut s'évaporer que par la face externe en contact avec l'air. Il en résulte donc un gradient de contrainte qui fragilise mécaniquement la couche xérogel. De plus, l'adhésion de la couche sur le substrat s'oppose en partie à la relaxation des contraintes présentes dans la couche. Ces différents aspects font que des couches xérogel inorganiques dont l'épaisseur est trop importante (supérieure à quelques centaines de nanomètres).

### ***2.5. Traitements thermiques***

Bien que le procédé sol-gel permette d'obtenir des matériaux solides à température ambiante, il est souvent nécessaire de recourir à un traitement thermique du gel sec obtenu afin de parfaire ses propriétés. Suivant les fonctionnalités recherchées, ce traitement thermique aura lieu à plus ou moins haute température et provoquera de nouvelles transformations structurales du réseau oxyde. Dans le cas de xérogel monolithiques, un traitement à haute température permet l'obtention de matériaux vitreux (par exemple à base de silice) ou conduit à la fragmentation sous forme de nanoparticules qui peuvent ensuite

être compactées sous la forme de céramiques denses (par exemple  $\text{TiO}_2$  ou matériaux dérivés). Dans ce qui suit, nous nous focaliserons uniquement sur le traitement thermique de couches minces. Dans le cas de couches minces obtenus à partir de sols particuliers, un traitement à basse température permet d'éliminer les résidus de solvants et d'améliorer l'adhérence de la couche sur le substrat. Si ce traitement est réalisé suffisamment à haute température, il produira une densification de la couche par frittage des particules initialement déposées. Ce frittage pourra s'accompagner éventuellement d'une cristallisation et d'une croissance cristalline des particules formant le matériau. Dans le cas de couches minces obtenues à partir de sols polymériques, les traitements thermiques pourront avoir différentes utilités. Un traitement à température suffisamment haute induit la pyrolyse des derniers groupes alkoxy présents dans la couche xérogel et la condensation des derniers groupes hydroxyles, menant à une couche oxyde pur. Le traitement induit également une densification thermoactivée du réseau oxyde, laquelle est généralement bien plus efficace que la densification induite lors du séchage du gel à température ambiante. L'oxydation et la densification tendent à améliorer la résistance à l'abrasion des couches minces. Par ailleurs, des couches oxydes cristallins peuvent également être obtenues après un traitement à plus ou moins haute température. La cristallisation est, par exemple, nécessaire pour tirer avantage des propriétés semiconductrices des couches d'oxydes métalliques tel que : ceux de la structure anatase de  $\text{TiO}_2$ . Elle requiert une pyrolyse totale des résidus alkoxydes (ou des ligands organiques ajoutés) qui jouent le rôle d'impuretés structurales et inhibent la cristallisation à basse température. Or, ces espèces sont en principe très stables d'un point de vue thermique. Ainsi, des couches de  $\text{TiO}_2$  cristallisés, formés à partir de sols polymériques, ne sont usuellement obtenues qu'après un traitement thermique post-dépôt à relativement haute température ( $350^\circ\text{C}$  ou plus) [85-89]. Par ailleurs, nous avons également mentionné qu'un mécanisme de peptisation acide peut conduire à la formation de nanoparticules en solution liquide.

## ***2.6. Paramètres influençant les mécanismes réactionnels du sol-gel***

### ***2.6.1 Nature du centre métallique et des alcoxydes***

La réactivité chimique des alcoxydes métalliques vis à vis de l'hydrolyse et de la condensation dépend de la charge partielle  $\delta^+$  de l'atome métallique et de sa capacité à augmenter son nombre de coordination N [47]. En général la réactivité des alcoxydes est inversement proportionnelle à leur électronégativité. En conséquence, les alcoxydes des



métaux de transition sont plus réactifs ce qui est dû à leur faible électronégativité (sensibles aux attaques nucléophiles) et à l'insaturation de coordinance qui donne naissance à des intermédiaires réactionnels [51]. Cependant, ces alcoxydes réagissent violemment et de manière très exothermique avec l'eau.

### 2.6.2 Le taux d'hydrolyse (H)

C'est le paramètre essentiel du procédé sol gel [54], il est défini comme étant le rapport de la concentration molaire de l'eau sur celle de l'alcoxyde métallique :

$$H = \frac{C_{H_2O}}{C_{M(OR)_4}}$$

A ces deux paramètres nous pouvons ajouter le pH du milieu, la température et le taux de complexation, dans le cas d'utilisations de complexant moléculaires (acétylacétone, acide, ... etc.) afin de diminuer la réactivité des alcoxydes des métaux de transition.

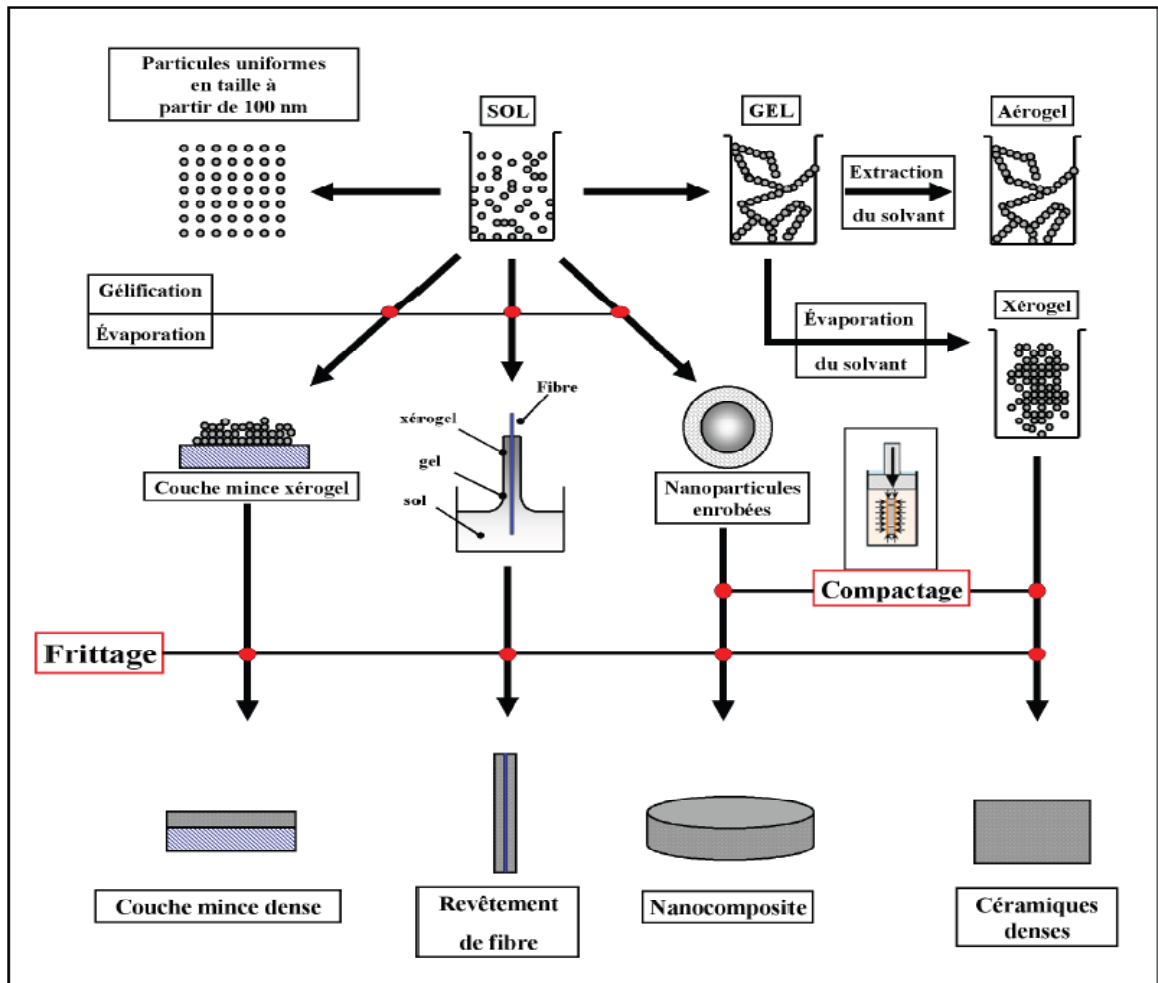
### 2.6.3 La transition sol-gel et ses produits finis

La méthode sol-gel permet d'obtenir des matériaux mono dispersés de grandes pureté et d'homogénéité à compositions variées ; les conditions expérimentales (concentration des réactifs (précurseur et eau), température, pH, complexant, fonctionnalité, et de mélange (macro et micro) ) gouvernent la qualité des matériaux ainsi synthétisés, en influant respectivement sur la cinétique des réactions d'hydrolyse et de condensation, la prédominance d'une réaction sur l'autre mène à des produits très variés (tableau I. 1) [49].

Le mode de séchage du sol entraîne aussi une diversification surprenante de produits, des formes très différentes sont ainsi obtenues : matériaux massifs (monolithes de verres ou de céramiques), poudres, aérogels (séchage supercritique), fibres, composites, gels poreux ou membranes, et, bien entendu, couches minces [49] (figure I.3).

**Tableau I.1 :** Produits obtenus en fonction de la vitesse relative d'hydrolyse et de condensation.

Vitesse d'hydrolyse	Vitesse de condensation	Résultats
Lente	Lente	Colloïdes/sols
Rapide	Lente	Gels, polymères
Rapide	Rapide	Gel colloïdal ou précipité gélatineux
Lente	Rapide	Précipitation contrôlée



**Figure I.3.** Protocoles de fabrication des différents matériaux dérivés de la polymérisation Sol-Gel [49].

**2.7. Les systèmes multi composants par voie sol-gel**

Il existe de nombreux exemples de synthèse par voie sol gel faisant appel à plusieurs éléments chimiques distincts. On peut en pratique distinguer plusieurs cas de figure, en fonction du type de précurseur (alcoxyde ou sel métallique) et en fonction de l'objectif (dopage, formation d'un composé mixte ou formation d'un composite).

### **2.7.1. Cas du dopage**

La grande diversité de matériaux obtenus par voie sol-gel fait que ces matériaux sont utilisés dans de nombreuses applications. Les propriétés de certains matériaux oxydes peuvent être modifiées de façon importante en fonction de la présence d'éléments dopants (colorants, semi-conducteurs, particules métalliques, terres rares, etc.). L'incorporation de dopants permet de développer de nouveaux systèmes compétitifs, tels que des cellules photovoltaïques [90], des lasers à colorant [91], des luminophores [92], etc. La méthode sol-gel permet d'utiliser, pour un matériau donné, divers techniques d'élaboration. Sa souplesse de mise en œuvre autorise également une relative facilitée de dopage (ions ou particules) des matrices d'oxyde, ce qui peut aussi se faire suivant différents protocoles.

Le procédé sol-gel est particulièrement bien adapté à la synthèse de matériaux, dopés par des ions actifs et plus particulièrement par des lanthanides dits « terres rares », choisis pour leurs propriétés de luminescence [93,94]. Le dopant pouvant être apporté soit via un précurseur alkoxyde, soit par un sel métallique (par exemple un chlorure, un nitrate ou un acétate). Généralement, les précurseurs sont mélangés dans un même solvant avant l'hydrolyse. Cette méthode est appelée « sol-dopage ». Elle s'effectue en phase liquide et favorise une bonne homogénéité à l'échelle moléculaire entre la matrice hôte et le dopant, même pour des dopages élevés (35% volumique) [95]. Grâce à ces méthodes, il est possible d'obtenir des monolithes ou des couches optiquement guidants et dopés avec des ions actifs [96,97].

Les sels métalliques sont soit incorporés dans le réseau d'oxydes (post-dopage), soit piégés dans la matrice au cours de la gélification (sol-dopage). Toutes les réactions décrites ci-dessus se produisent alors simultanément, et avec des cinétiques plus ou moins variables en fonction de la réactivité des précurseurs et des conditions physico-chimiques d'élaboration.

### **2.7.2. Cas des oxydes mixtes ou des systèmes multiphasés**

La formation de ce type de composés implique généralement d'apporter une quantité importante (contrairement au cas du dopage) d'au moins un deuxième élément chimique.

Dans ce cas l'utilisation d'un sel métallique comme précurseur est difficile, car cela pose de nombreux problèmes tels que des difficultés de mise en solution, des risques de ségrégation et des problèmes de recristallisation lors du séchage. C'est pourquoi, il est préférable d'utiliser des précurseurs alcoxydes. Cependant, les comportements en solution des différents précurseurs que l'on doit associer sont souvent peu compatibles. Avec en particulier des cinétiques d'hydrolyse-condensation différents. Pour compenser cette différence de réactivité et ainsi pouvoir obtenir des gels homogènes plusieurs stratégies existent :

- ✓ Il faut tout d'abord bien choisir la nature du précurseur de type  $M(OR)_4$ , en effet sa réactivité vis-à-vis de l'hydrolyse varie en fonction du groupement alkyl : elle décroît en fonction de la taille de ce groupement.

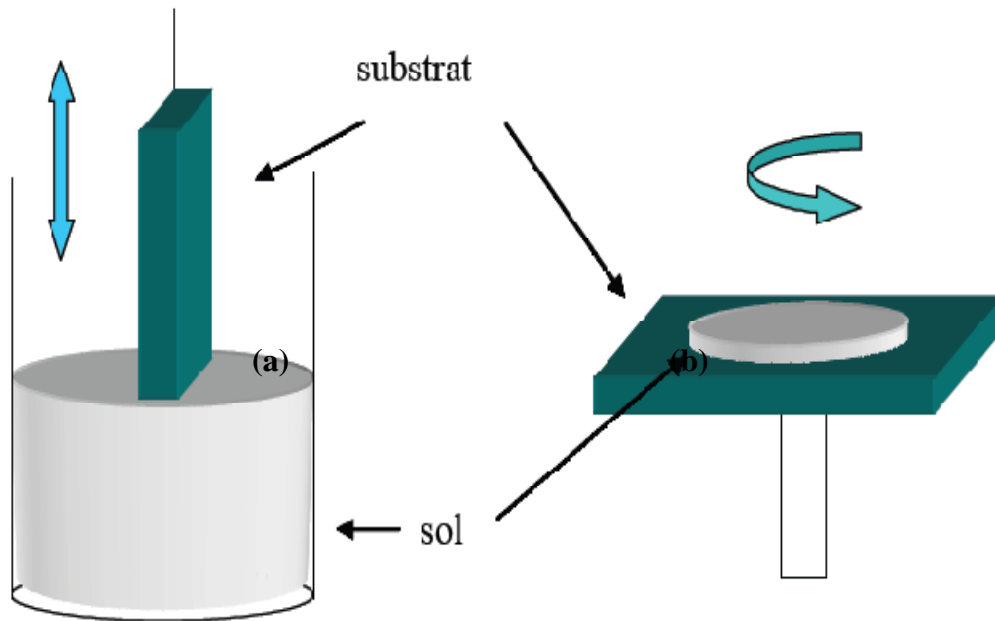
- ✓ Il est ensuite possible d'agir sur l'hydrolyse soit en réalisant une pré-hydrolyse du précurseur le moins réactif soit en contrôlant la vitesse de l'hydrolyse en réalisant de faibles ajouts successifs d'eau.

- ✓ La modification par un agent chélatant du précurseur le plus réactif peut également être une solution.

- ✓ Enfin l'utilisation d'alcoxydes mixtes peut également être une solution performante même si elle est, par définition, limitée aux systèmes binaires.

### ***2.8. Elaboration et dépôt des couches minces par voie sol-gel***

La voie sol-gel permet l'élaboration de couches possédant une épaisseur comprise entre quelques nm et quelques  $\mu\text{m}$ . Plusieurs techniques ont été développées pour le dépôt de couches minces sur un substrat donné. Le choix de la technique dépend des caractéristiques du substrat tel que sa géométrie ou sa taille ainsi que les propriétés géométriques qu'on veut donner à la couche telle que l'épaisseur. Nous allons passer en revue les deux techniques les plus couramment utilisées qui sont le dip-coating et le spin-coating (figure I.4).



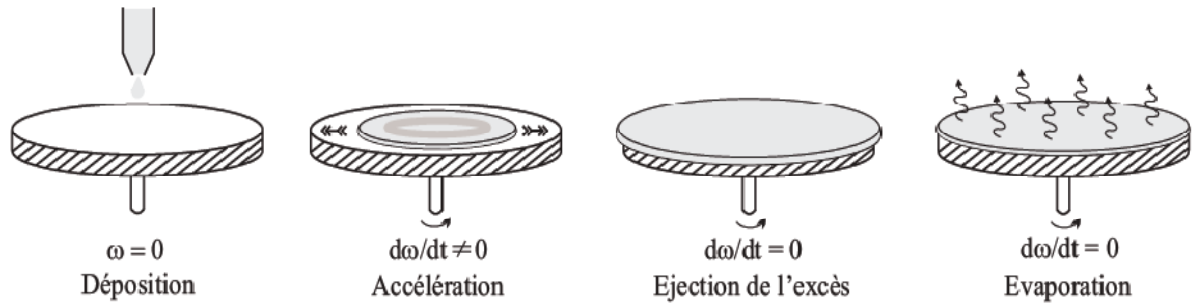
**Figure I.4.** Représentation schématique d'appareillages de dépôt: (a) dip-coating et (b) spin-coating.

### 2.8.1. Centrifugation « Spin-coating »

La technique «spin-coating» [98] consiste à réaliser, par centrifugation, une couche mince à partir d'une solution déposée en excès sur un substrat. La préparation d'une couche passe donc par quatre phases essentielles :

- ✓ Le dépôt de la solution sur le substrat.
- ✓ L'accélération : c'est le début de la rotation, cette étape provoque l'écoulement du liquide vers l'extérieur du substrat.
- ✓ La rotation uniforme : cette phase permet l'éjection de l'excès du sol sous forme de gouttelettes et la diminution de l'épaisseur de la couche de façon uniforme.
- ✓ L'évaporation : durant cette étape, le substrat tourne toujours à une vitesse constante et l'évaporation des solvants les plus volatils est dominante ce qui diminue l'épaisseur du couche déposé.

Les étapes de dépôt d'une couche mince sont schématisées sur la figure I.5.



**Figure I.5.** Les étapes de dépôt par la technique spin-coating.  $\omega$  est la vitesse de la rotation du substrat

Cette technique a l'avantage d'être facilement mise en œuvre. Elle permet également la réalisation des couches d'excellente qualité sur des substrats plans de dimensions de l'ordre de quelques  $\text{cm}^2$ . L'épaisseur déposée dépend de différents paramètres comme le montre la relation empirique [99].

$$d = A \cdot \left( \frac{3\eta e}{2\rho\omega^2} \right)^{1/3}$$

Avec :

- A : une constante,
- $\eta$  : la viscosité de la solution en  $\text{Kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ,
- $\omega$  : la vitesse de rotation du substrat en  $\text{rad.s}^{-1}$ ,
- $\rho$  : la densité du sol en  $\text{Kg.m}^{-3}$ ,
- e : le taux d'évaporation. Dans la plupart des applications, e est proportionnel à la racine carrée de la vitesse de rotation,

Cette relation montre qu'il est possible, pour une viscosité donnée, d'ajuster l'épaisseur de la couche en fixant la vitesse de rotation.

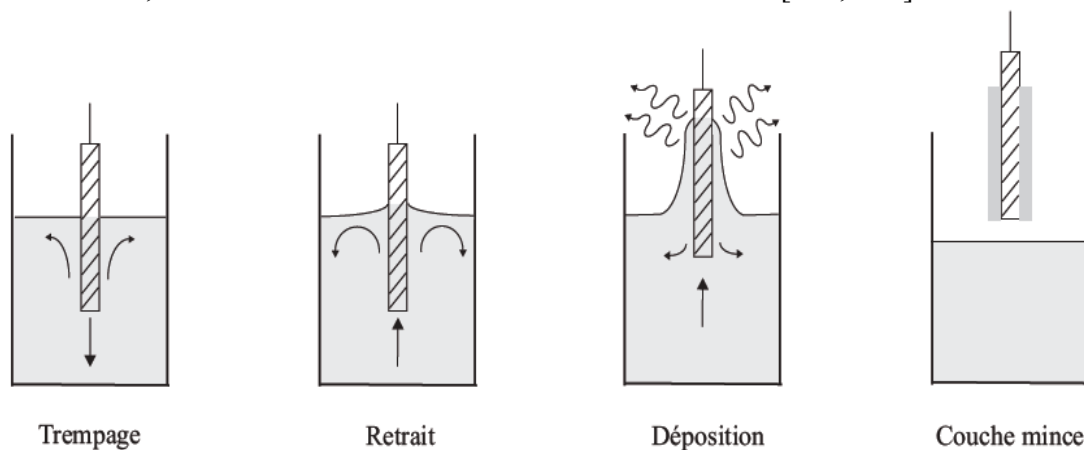
## 2.8.2. Trempage-retrait « Dip-coating » :

### 2.8.2.1. Principe :

C'est la technique employée durant le travail de thèse. En plus, de la facilité à la mettre en œuvre, elle a la particularité de permettre des dépôts en couches sous champ

magnétique ce qui permet d'orienter les nanoparticules magnétiques au sein de la matrice ainsi formée.

Son principe est illustré sur la figure I.6. Il consiste à immerger le substrat dans le sol et à le retirer dans des conditions très contrôlées et stables pour obtenir une couche d'épaisseur régulière. En effet, lors du retrait le liquide va s'écouler sur le substrat. A la fin de l'écoulement, le substrat sera recouvert d'une couche uniforme [100, 101].



**Figure I.6.** Les différentes étapes de la technique dip-coating (trempage-retrait).

La figure I.7 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.

L'évaporation des solvants provoque un rapprochement des monomères facilitant ainsi la polycondensation et le passage à l'état gel. La phase de gélification est beaucoup plus rapide que dans le cas de la formation de gels massifs : on exprime les temps en secondes plutôt qu'en jours ou même en mois.

La physique utilisée lors d'un dépôt par dip-coating a été étudiée par Brinker et Scherer [102]. La figure I.8 rappelle les principaux aspects. Lors de son retrait, le substrat entraîne une partie du sol sous forme d'un fluide qui se scinde en deux à l'approche du ménisque. La partie située au voisinage immédiat du substrat l'accompagne dans son ascension, tandis que l'autre retourne dans le récipient. L'intersection du ménisque avec la surface séparant les deux parties définit une ligne de stagnation traduisant l'équilibre entre

l'entraînement visqueux et la pesanteur. La position de cette ligne détermine l'épaisseur de la couche déposée.

La position de cette ligne détermine l'épaisseur de la couche déposée. Six forces principales régissent l'équilibre du point de stagnation (S) :

✓ La force d'entraînement (ou force visqueuse) d'une couche superficielle de liquide par le substrat qui est proportionnelle à la viscosité  $\eta$  du sol et à la vitesse de retrait  $U$  ;

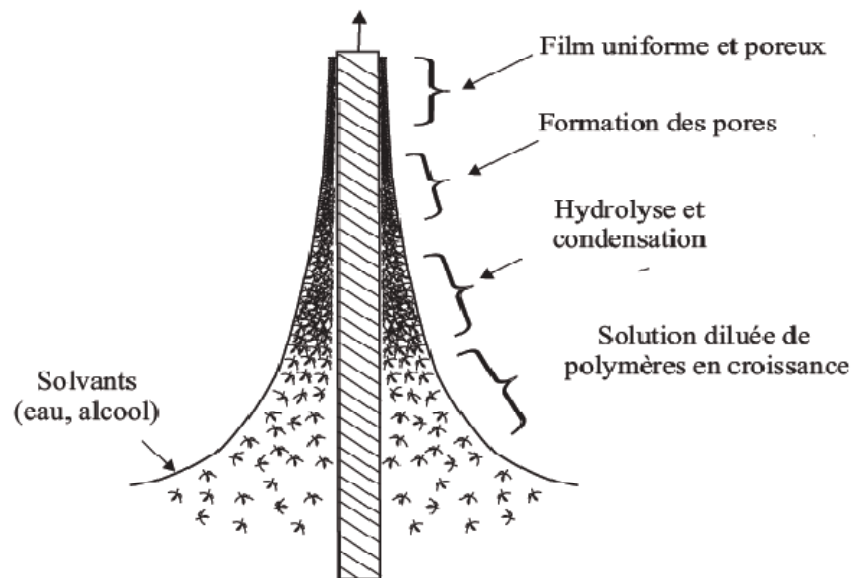
✓ La force de pesanteur (gravitation) proportionnelle à la densité  $\rho$  du sol ;

✓ La résultante des forces de tension superficielle  $\gamma$  dans la partie concave du ménisque ;

✓ Le gradient de tension superficielle ;

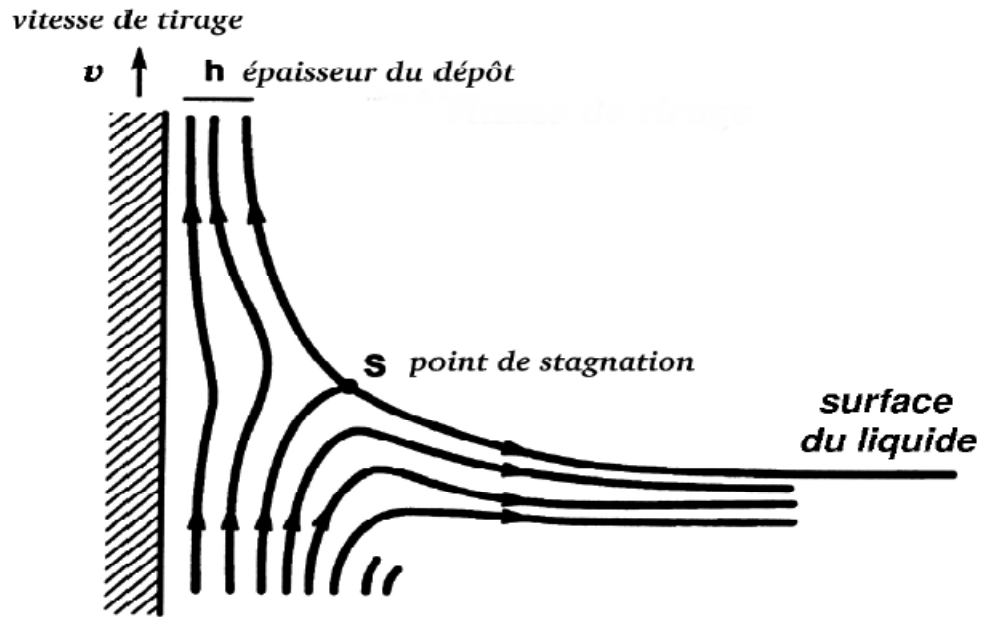
✓ La force d'inertie de la ligne de séparation (entre les parties ascendante et descendant du sol) arrivant dans la région de dépôt ;

✓ La pression de raccordement (où inversement de rupture), importante pour des épaisseurs inférieures à  $1 \mu\text{m}$ .



**Figure I.7.** Schéma de la formation de la couche lors du retrait du substrat. Tous les processus physico-chimiques présentés se déroulent simultanément. [98,100]





**Figure I.8.** Aspect physique du dépôt de lacouche par “dip-coating”.

#### 2.8.2.2. L'épaisseur des couches :

Différents travaux ont été effectués pour étudier les paramètres influençant l'épaisseur des couches. Après une première étude [103], l'épaisseur est conditionnée par les paramètres suivants :

La viscosité du sol, la pression, la force de tirage, la force de gravitation, la résultante des forces de tension superficielle, et le gradient de tension de surface. Ainsi, il est possible de s'affranchir sous des conditions données de l'influence de certains paramètres.

Lorsque la viscosité du liquide et la vitesse de retrait du substrat sont assez élevées, le rayon de courbure du ménisque devient moins important. L'épaisseur du couche déposé, notée  $d$ , est donnée par la relation suivante [104,105] :

$$d = c \cdot \left( \frac{\eta U}{\rho g} \right)^{1/2}$$

Avec :

- $c$  une constante, elle égale à 0,8 pour un liquide considéré comme newtonien.

- $\eta$  la viscosité du sol en  $Kg.m^{-1}.s^{-1}$ .
- $U$  la vitesse de tirage en  $m.s^{-1}$ .
- $\rho$  la densité de la solution en  $Kg.m^{-3}$ .
- $g$  la constante de gravité en  $N.Kg^{-1}$ .

Dans le cas contraire où la viscosité et la vitesse de tirage du substrat ne permettent pas de s'affranchir du rayon de courbure de ménisque (ce qui est souvent le cas dans le procédé sol-gel), la relation précédente est modifiée afin de tenir compte de la tension de surface  $\gamma_{lv}$ . L'épaisseur est alors donnée par la relation de Landau et Levich [100] :

$$h = c. \frac{(\eta U)^{2/3}}{\gamma_{lv}^{1/6} \sqrt{\rho g}}$$

Ces deux relations montrent que nous pouvons ajuster l'épaisseur de la couche déposée en modifiant la vitesse de tirage du substrat. Cet ajustement de la vitesse peut être couplé à une dilution de la solution, pour diminuer la viscosité et ainsi abaisser la quantité de matière emportée par le liquide. Le tableau I.2 résume les principaux paramètres qui affectent l'épaisseur du dépôt par ce procédé.

**Tableau I.2 :** Paramètres qui affectent l'épaisseur des couches par "dip-coating".

Paramètre à contrôler	L'épaisseur s'accroît, si :
Viscosité de la solution	↗
Vitesse du dépôt	↗
Concentration de la solution	↗

## 2.9. Les avantages et les inconvénients de la technique

### 2.9.1. Les avantages de la technique

Les principaux avantages du procédé sol-gel sont répertoriés selon deux critères, l'ingénierie des matériaux et la facilité de mise en forme qui sont influencés par les paramètres internes et externes énumérés ci-dessus.

### **2.9.1.1. Ingénierie de matériaux innovants**

✓ Le procédé sol-gel rend possible la réaction de précurseurs métalliques entre eux pour générer des matériaux nouveaux multi composants inaccessibles par d'autres voies. L'utilisation de précurseurs liquides volatils permet d'atteindre des matériaux de grande pureté. Ainsi, ces composites permettent d'accéder à des propriétés optiques (indice de réfraction) et mécaniques modulables. A titre d'exemple relativement exotique, un gel massif de  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$  a été préparé avec succès pour minimiser le coefficient d'expansion thermique [106].

✓ Plus spécifiquement, comme nous le verrons dans le travail de thèse, les conditions de chimie douce permettent l'introduction de groupements organiques fonctionnels pour fabriquer des matériaux hybrides. Selon sa nature, le groupement organique joue le rôle de modificateur ou de formateur [107]. Si la partie organique est un modificateur, il confère à la silice des propriétés particulières (optiques, électriques, chimiques, etc.), tandis que s'il joue le rôle de formateur, le groupement est alors polymérisable et une double réticulation a lieu entre partie organique et minérale. Un avantage majeur de cette association organique-inorganique est la possibilité d'associer la souplesse des polymères à la résistance du verre.

✓ Les nombreux paramètres de synthèses sur lesquels il est possible d'agir pour contrôler la structure permettent par exemple d'obtenir des matériaux très poreux (jusqu'à 90% de porosité)

### **2.9.1.2. Facilité de mise en forme**

✓ L'élaboration de matériau à basse température et à pression atmosphérique permet de réduire potentiellement les coûts de fabrication.

✓ Le procédé sol-gel permet d'élaborer les matériaux sous diverses formes (massif, fibre, poudre ou couches.). La mise en forme se fait à partir d'une solution, les couches minces pourront être déposées sur une grande variété de substrats.

### **2.9.2. Les inconvénients de la technique**

✓ Le mode opératoire est difficilement reproductible tant le nombre de paramètres à contrôler est important : humidité et température ambiantes, vieillissement des précurseurs, pureté des précurseurs, etc. Les alkoxydes de métaux de transition réagissent

violemment à l'humidité et ont tendance à précipiter en surface des flacons au bout de plusieurs utilisations. En conséquence, ils doivent être manipulés avec précaution. L'utilisation de verrerie « jetable » et le travail en environnement contrôlé permet de stabiliser certains paramètres, mais influe sur le coût du procédé.

✓ La densification du matériau est une étape délicate qui peut entraîner la formation de fissures [108]. L'épaisseur des couches [109,110], la nature du séchage (thermique ou UV) [111], la densité de puissance dans le cas de l'UV ou la rampe de température choisie pour la voie thermique, etc. sont des paramètres à étudier pour optimiser le procédé. Le retrait du matériau lors du séchage est également un paramètre compliqué à prendre en compte pour certaines applications.

✓ Le procédé peut être relativement long si l'on prend en compte le vieillissement du sol et certains modes de séchage thermiques (cas des matériaux massifs ou des couches épaisses). La durée de vie de certaines solutions élaborées par voie sol-gel est parfois très courte.

### ***2.10. Les applications de la technique***

Les matériaux issus de la technologie sol-gel se retrouvent dans quatre principales activités industrielles à savoir :

✓ Les applications chimiques qui reprennent les synthèses de poudres, de catalyseurs, de membranes,

✓ Les applications optiques qui incluent des revêtements ophtalmiques, des synthèses de fibres optiques,

✓ Les applications biochimiques qui comprennent la formulation de médicaments, le développement de nouveaux traitements, des formulations cosmétiques, des tissus osseux artificiels, la dentisterie. Ces applications, bien que peu nombreuses sur le marché, sont promises à un développement important. Elles nécessiteront cependant les contraintes de productions les plus sévères.

✓ Les applications de « structure » pour fabrication de verres, de céramiques, d'isolants, de matériaux réfractaires ou composites, de fibres, d'abrasifs et de revêtements représentent la majorité des applications dans le monde.

Pour conclure, nous dirons que les produits issus de la technologie sol-gel sont de hautes technologies et de grandes valeurs ajoutées.

Le début du XXI<sup>e</sup> siècle est marqué par des constats préoccupants : émissions polluantes, raréfaction des ressources naturelles. Les progrès de la science quant aux nanotechnologies offrent de nombreuses perspectives pour y remédier. Certains envisagent même une révolution technologique.

Les nanotechnologies sont donc un enjeu majeur dans la recherche et le développement. C'est dans ce contexte que nous avons choisi le thème, autour de l'étude d'un de ces nano matériaux à l'avenir prometteur : le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) non dopé et dopé avec l'oxyde de zirconium ( $\text{ZrO}_2$ ) et l'oxyde de zinc ( $\text{ZnO}$ ).

Ce chapitre est consacré aux caractéristiques physico-chimiques et aux applications des différents matériaux rencontrés lors de ce travail, c'est à dire le  $\text{TiO}_2$ , le  $\text{ZrO}_2$  et le  $\text{ZnO}$ .

## **1. Présentation du dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ):**

### **1.1. Présentation générale du dioxyde de titane à différentes échelles :**

#### **1.1.1 Le dioxyde de titane macroscopique :**

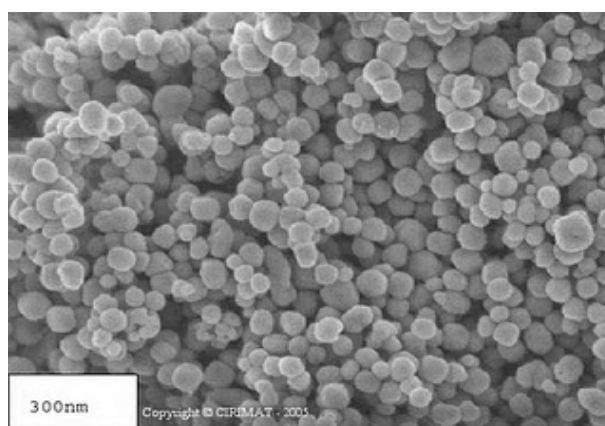
Le dioxyde de titane  $\text{TiO}_2$  est le meilleur des pigments blancs. L'indice de réfraction du rutile à  $\lambda = 590 \text{ nm}$  est de  $n=2,70$  et celui de l'anatase est de  $n= 2,55$ . Le  $\text{TiO}_2$  présente, pour le spectre de la lumière visible, un coefficient de diffusion élevé sans zone d'absorption, 96 % de la lumière incidente est réfléchi. Le tableau II.1 regroupe les caractéristiques du dioxyde de titane à l'état macroscopique.

#### **1.1.2 Le dioxyde de titane nanométrique:**

On distingue depuis quelques temps une forme de dioxyde de titane  $\text{TiO}_2$ , nanométrique (figure II.1). Le dioxyde de titane est dit « ultrafin ». Le diamètre de ces particules est inférieur à 100 nanomètres, et bien souvent il n'excède pas les quelques dizaines de nanomètres.

**Tableau II.1** : Les caractéristiques du dioxyde de titane à l'état macroscopique.

<b>Général</b>			
<b>Formule Chimique</b>	Dioxyde de titane		
<b>Apparence</b>	Solide (poudre) blanc, très lumineux		
<b>Odeur</b>	Inodore		
<b>Propriétés physico-chimiques</b>			
<b>Formule brute</b>	TiO <sub>2</sub>		
<b>Masse molaire g.mol<sup>-1</sup></b>	79,890 g.mol <sup>-1</sup>		
<b>Masse volumique</b>	3,9 à 4,3 g.cm <sup>3</sup>		
<b>Solubilité</b>	Insoluble dans l'eau /solvants organiques		
<b>T° de fusion</b>	1855°C		
<b>T° d'ébullition</b>	2755°C		
<b>Stabilité</b>	Très stable		
<b>Combustible</b>	Non combustible		
<b>Flammable</b>	Inflammable		
<b>Cristallographie</b>			
<b>Phase cristalline</b>	Rutile	Anatase	Brookite
<b>Système cristallin</b>	Quadratique	Quadratique	Orthorhombique
<b>Densité</b>	4,24	3,89	4,12
<b>Volume d'espace par unité TiO<sub>2</sub> (Å<sup>3</sup>)</b>	31,0	34,1	32,2

**Figure II.1.** Dioxyde de titane (15nm) observé par Microscopie Electronique à Balayage (MEB)[112]

Les propriétés physiques et chimiques des nanomatériaux présentent des modifications parfois spectaculaires comparées à celle dites à "gros grains". Du fait de leur taille, les nanomatériaux présentent des caractéristiques différentes de l'échelle macroscopique. En effet, lorsque la taille d'une particule diminue, le nombre de particules par gramme croît considérablement : ce nombre est multiplié par 1.000.000 lorsque le diamètre d'une particule évolue de 100 nm à 1 nm. Parallèlement, à même quantité de matière équivalente (soit un gramme de matière présentant une densité de 10 g/cm<sup>3</sup>), la surface de contact entre particules et environnement est multipliée par un facteur 100. D'autre part, la diminution du diamètre des particules conduit à une augmentation de la proportion d'atomes présents en surface (5 % des atomes d'une particule de 30 nm sont en surface, contre 20 % pour une particule de 10 nm et 50 % pour une particule de 3 nm). Une masse donnée de nanomatériaux sous forme de nanoparticules sera donc plus réactive que la même masse constituée de particules de plus grande dimension[113].

### 1.2. Les différentes phases de dioxyde de titane et leurs caractéristiques

Actuellement, onze variétés de dioxyde de titane [114-128] sont répertoriées. Le tableau II.2 regroupe par ordre croissant de la densité les paramètres cristallins des variétés TiO<sub>2</sub> et le nombre de motifs Z par maille.

**Tableau II.2 :** Paramètres cristallins et densité massique des variétés de TiO<sub>2</sub>.

	<i>a</i> (nm)	<i>b</i> (nm)	<i>c</i> (nm)	$\beta$ (°)	<i>V</i> (nm <sup>3</sup> )	<i>Z</i>	$\rho$
<b>TiO<sub>2</sub>(H)(hollandite)</b>	1,0182	1,0182	0,2966	90	0,30749	8	3,45
<b>TiO<sub>2</sub>(B)(bronze)</b>	1,2163	0,3735	0,6513	107,29	0,28251	8	3,76
<b>TiO<sub>2</sub>(R)(ramsdellite)</b>	0,49022	0,9459	0,29583	90	0,13718	4	3,87
<b>Anatase</b>	0,3777	0,3777	0,9501	90	0,13554	4	3,92
<b>Brookite</b>	0,9184	0,5447	0,5145	90	0,25684	8	4,13
<b>Rutile</b>	0,4594	0,4594	0,2958	90	0,06244	2	4,25
<b>TiO<sub>2</sub>(II)</b>	0,4531	0,5498	0,4900	90	0,12207	4	4,35
<b>TiO<sub>2</sub>(III)</b>	0,4606	0,4986	0,4933	99,17	0,11184	4	4,75
<b>TiO<sub>2</sub> OI</b>	0,9046	0,4834	0,4621	90	0,20207	8	5,25
<b>TiO<sub>2</sub> OII</b>	0,5163	0,29898	0,5966	90	0,09209	4	5,76
<b>c-TiO<sub>2</sub></b>	0,4516	0,4516	0,4516	90	0,09210	4	5,76

Nous nous sommes intéressés aux phases rutile, anatase et brookite.

### **1.2.1 La phase rutile :**

La structure TiO<sub>2</sub> rutile (figure II.2), dont la maille élémentaire est quadratique, se décrit comme un empilement hexagonal compact d'atomes d'oxygène dont un site octaédrique sur deux est occupé par un ion Ti<sup>4+</sup>. Dans sa forme stœchiométrique, le réseau de Bravais est tétragonal et contient six atomes par maille. Ses paramètres cristallins sont  $a = 0,4594$  nm et  $c = 0,2958$  nm. C'est la forme la plus dense du dioxyde de titane, qui est stable. Lorsqu'il est stœchiométrique, le TiO<sub>2</sub> rutile est isolant avec une bande interdite d'environ 3,02 eV. Cependant, des écarts stœchiométriques peuvent être obtenus par recuit à haute température ( $> 500$  °C) sous ultravide ou sous atmosphère réductrice et par l'interaction avec un faisceau de particules chargées (électrons ou ions). Des défauts ponctuels qui se trouvent, soit sous la forme d'ions du titane interstitiels (défauts majoritaires en cas de faibles sous-stœchiométries), soit sous la forme de lacunes d'oxygène [129] sont alors créés et rendent l'oxyde semi-conducteur de type n [130]. De plus, la constante diélectrique du rutile est bien plus élevée que celle du SiO<sub>2</sub> couramment utilisé dans les dispositifs de microélectronique [131,132].

Dans cette structure, chaque atome de titane est au centre d'un octaèdre légèrement distordu d'atomes d'oxygène avec quatre liaisons équatoriales Ti-O courtes (0,195 nm) et deux liaisons apicales plus longues (0,198nm). L'enchaînement de ces octaèdres se fait soit par des arrêtes soit par des sommets. Les atomes d'oxygène sont, quant à eux, tous liés à trois atomes de titane (deux liaisons courtes et une liaison longue).

### **1.2.2. La phase anatase :**

L'anatase est une structure tétraédrique (figure II.3) allongée avec des octaèdres d'oxygène irrégulier, Les distances dans le cristal sont légèrement raccourcies par rapport à la phase rutile : quatre liaisons quasi-équatoriales courtes (0,193 nm) et deux liaisons apicales longues (0,198 nm) pour chaque atome de titane. Les atomes d'oxygène sont trivalents avec deux liaisons courtes et une liaison longue. L'anatase est également un isolant avec une bande interdite d'environ 3,23 eV [134,135]. Cette structure est formée à des températures plus basses que celles du rutile et du brookite.

La phase anatase est étudiée, bien qu'elle intéresse beaucoup de chercheurs, à cause de son utilisation en photo-catalyse et dans la technologie des cellules solaires.



Récemment, des monocristaux d'anatase ont été synthétisés, et leurs études ont montrées des propriétés électriques complètement différentes de celles du rutile. Ces observations sont en accord avec l'étude des propriétés électroniques et optiques des films minces d'anatase [136-137].

### 1.2.3. La phase brookite

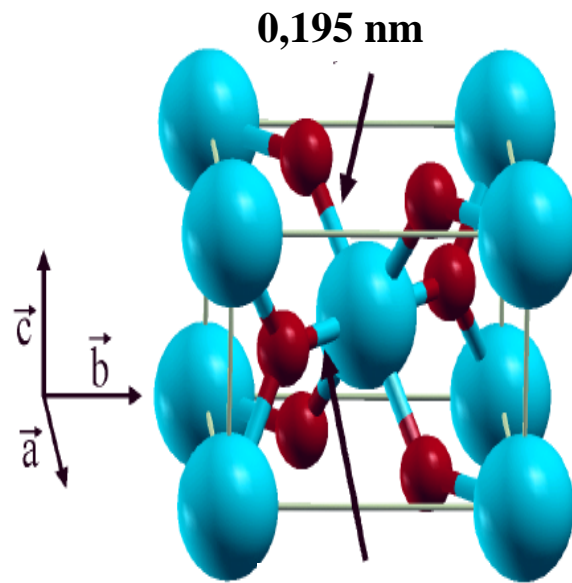
La troisième forme cristalline métastable du  $\text{TiO}_2$  est la brookite de structure orthorhombique (figure II.4); ses paramètres de maille sont :  $a = 0,9184\text{nm}$ ;  $b = 0,5447\text{nm}$  ;  $c = 0,514\text{ nm}$ . La synthèse de la brookite pure est très difficile à réaliser. La plupart des études portant sur la synthèse de la phase brookite du  $\text{TiO}_2$  montrent la présence simultanée des phases de brookite et du rutile et/ou de l'anatase. A des hautes températures, à partir de  $750\text{ }^\circ\text{C}$ , la brookite se transforme en rutile. Elle a une masse volumique  $\rho_m = 4.12\text{ g/cm}^3$ , intermédiaire entre celle de l'anatase ( $\rho_m = 3.89\text{ g/cm}^3$ ) et du rutile ( $\rho_m = 4.25\text{ g/cm}^3$ )[138, 139].

La brookite comprend huit molécules par maille. Les octaèdres  $\text{TiO}_6$  sont disposés en chaînes parallèles à la direction [001], et celles-ci en couches parallèles [100].

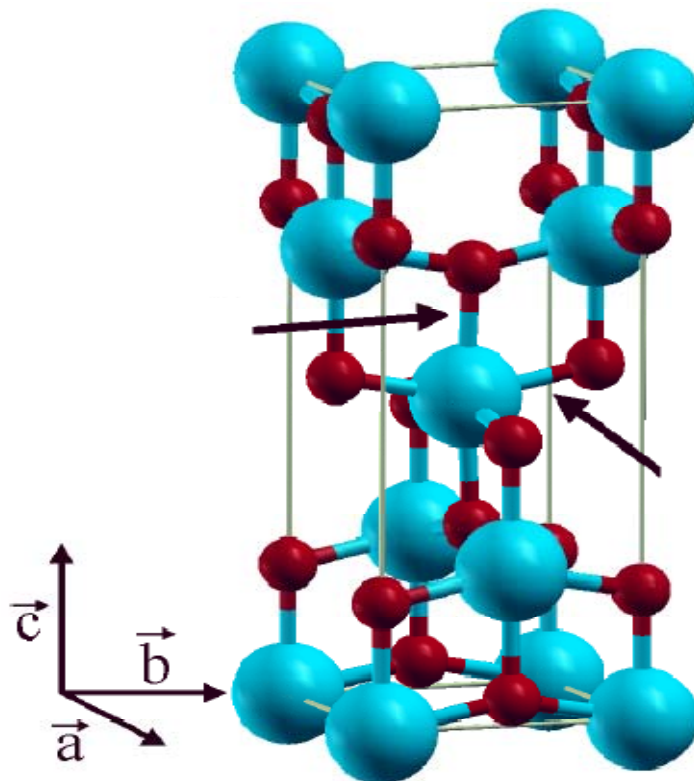
La phase brookite de  $\text{TiO}_2$  est moins symétrique que les phases rutile et anatase ce qui engendre des surfaces plus compliquées ayant une plus grande activité intrinsèque des sites acido-basiques de surface. Récemment certaines études ont examiné le comportement photocatalytique du  $\text{TiO}_2$ -pure brookite en couches minces préparées par le procédé sol-gel et ont conclu sur une excellente performance photocatalytique pour la dégradation du propanol-2 gazeux.

## 2. Diagramme d'équilibre titane-oxygène :

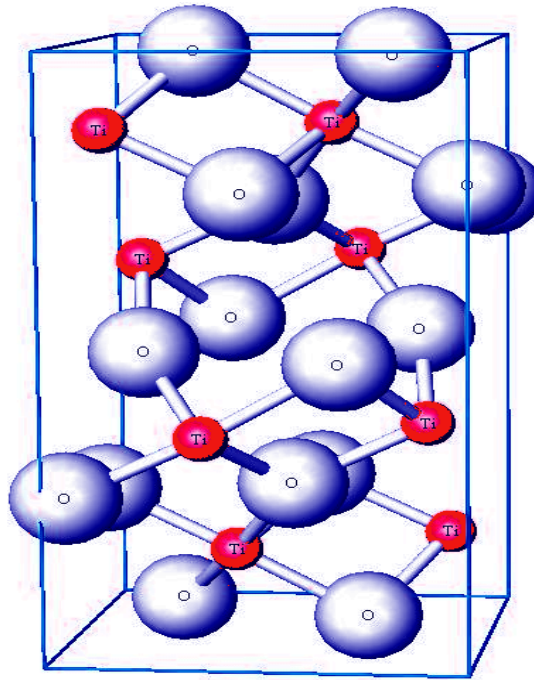
Comme le montre le diagramme de phase(figureII.5), le rutile est la structure la plus stable.Elle peut exister à la température inférieure à  $1870^\circ\text{C}$ , qui est la température de fusion de  $\text{TiO}_2$ .Ce pendant la structure anatase disparaît totalement à une température supérieur à  $700^\circ\text{C}$ , suite à la transformation irréversible anatase-rutile. Cette transformation peut avoir lieu à des températures inférieures ou supérieures à  $700^\circ\text{C}$  à savoir du type et du pourcentage d'impuretés que contient la matrice du  $\text{TiO}_2$ .Quand la stœchiométrie du dioxyde de titane varie de 0 à 2, nous observons la présence des phases suivantes :  $\text{Ti}$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ti}_3\text{O}_5$ ,  $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$  et  $\text{TiO}_2$ .



**Figure II.2.** Structure de la phase rutile de  $\text{TiO}_2$ . (Ti en bleu, O en rouge)[133].



**Figure II.3.** Structure de la phase anatase de  $\text{TiO}_2$ . (Ti en bleu, O en rouge)[133].



**Figure II.4.** Structure de la phase brookite de  $\text{TiO}_2$ . (Ti en rouge, O en bleu) [139].

### 3. Propriétés et applications du dioxyde de titane

#### 3.1. Structurales et thermodynamiques

L'oxyde de titane existe sous trois formes cristallines principales (tableau II.3). Une forme orthorhombique, la brookite, difficile à synthétiser en laboratoire et peu abondante, et deux formes tétraogonales : le rutile, phase thermodynamiquement stable, et l'anatase, forme métastable. La transformation anatase  $\rightarrow$  rutile a lieu suivant un processus de nucléation et de croissance et suit une loi du premier ordre avec une énergie d'activation d'environ  $377 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Cette cinétique dépend fortement de la présence d'impuretés au sein du matériau. La brookite apparaît comme forme intermédiaire avec un domaine de stabilité très étroit [141-142]. Le dioxyde de titane est très stable grâce à de très fortes liaisons entre les cations  $\text{Ti}^{+4}$ , tétravalents, et les anions  $\text{O}^{2-}$ , bivalents ; il est ainsi très inerte chimiquement. Il est insoluble dans tous les liquides à l'exception de l'acide sulfurique concentré et l'acide fluorhydrique.

Les propriétés physiques et thermodynamiques des différentes phases du dioxyde de titane sont regroupées dans le tableau II.3 suivant.

**Tableau II.3** : Comparaison des propriétés physiques et thermodynamiques des différentes phases du dioxyde de titane [5].

<i>Phase</i>	<i>Rutile</i>	<i>Anatase</i>	<i>Brookite</i>
<i>Système</i>	<i>quadratiqueP</i>	<i>quadratiqueI</i>	<i>orthorhombique Pbca</i>
<i>Symétrie</i>	$D_{4h}^{14}$	$D_{4h}^{19}$	$D_{2h}^{15}$
<i>Nombre de TiO<sub>2</sub> par maille</i>	2	4	8
<i>Paramètres de maille (nm)</i>	$a = 0,4594$ $b = 0,2958$	$a = 0,3777$ $b = 0,9501$	$a = 0,9184$ $b = 0,5447$ $c = 0,5145$
<i>Rayons atomique (nm)</i>	$r(Ti^{4+}) = 0,0605$ $r(O^{2-}) = 0,136$	$r(Ti^{4+}) = 0,0605$ $r(O^{2-}) = 0,136$	$r(Ti^{4+}) = 0,0605$ $r(O^{2-}) = 0,136$
<i>d (Ti<sup>4+</sup> - O<sup>2-</sup>) (nm)</i>	0,195 - 0,199	0,193 - 0,198	0,186 - 0,204
<i>Coordinance</i>	$[Ti^{4+}] = 6$ $[O^{2-}] = 3$	$[Ti^{4+}] = 6$ $[O^{2-}] = 3$	$[Ti^{4+}] = 6$ $[O^{2-}] = 3$
<i>Compacité</i>	0,705	0,645	0,655
<i>Masse volumique (g.cm<sup>-3</sup>)</i>	4,24	3,89	4,12
<i>Dureté (Mohs)</i>	6 – 6,5	5,5 – 6,0	5,5 – 6,0
<i>Indice de réfraction</i>	2,61-2,89	2,48-2,56	2.58-2,70
<i>Enthalpie de formation</i> $\Delta fH^\circ(298,15K) (kJ.mol^{-1})$	-944,50±0,96	-939,27±1,26	-941,00
<i>Entropies de formation</i> $\Delta fS^\circ(298,15K)(kJ.mol^{-1}.K^{-1})$	50,37±0,21	49,95±0,42	-

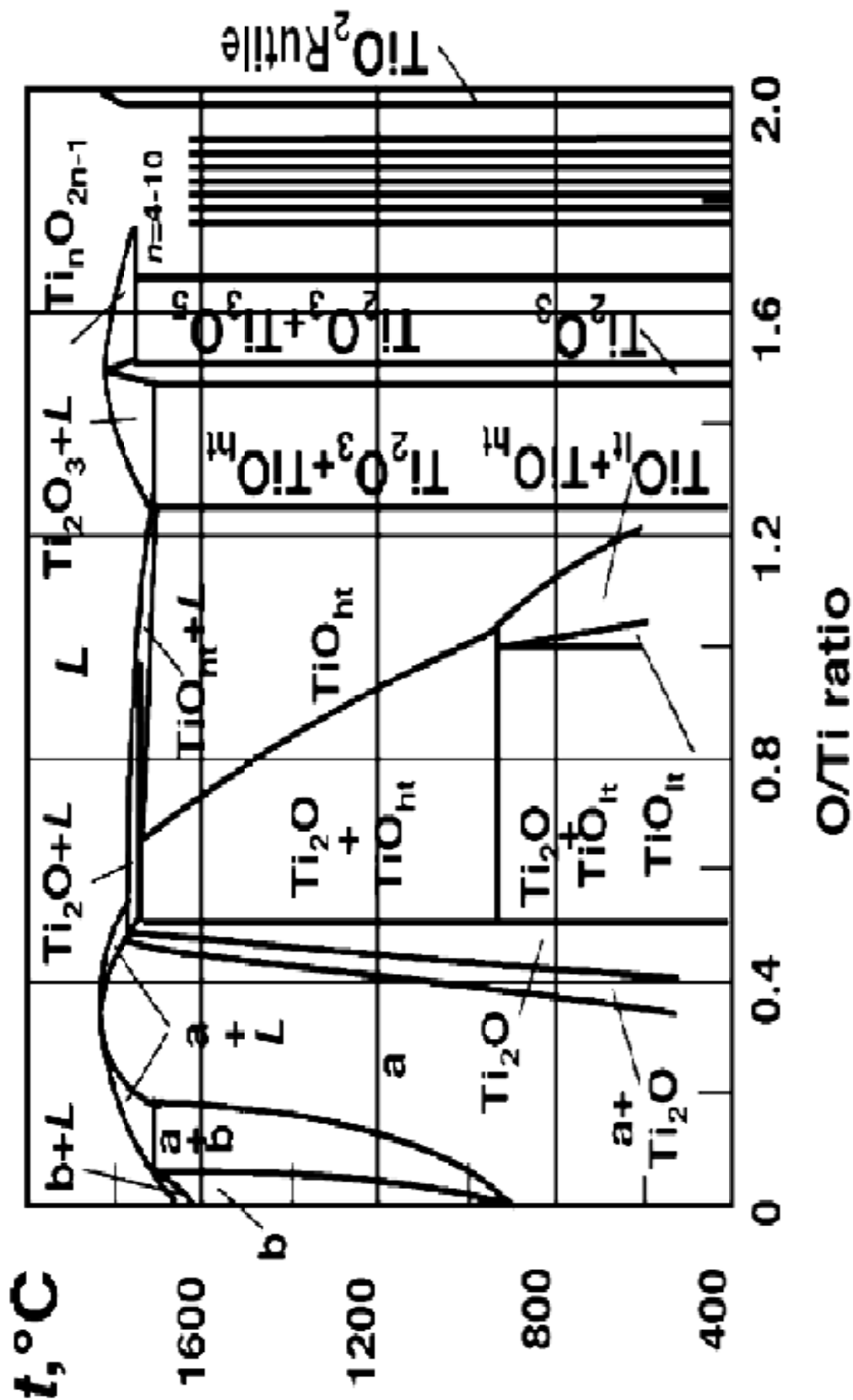


Figure II.5. Diagramme d'équilibre titane-oxygène [140]

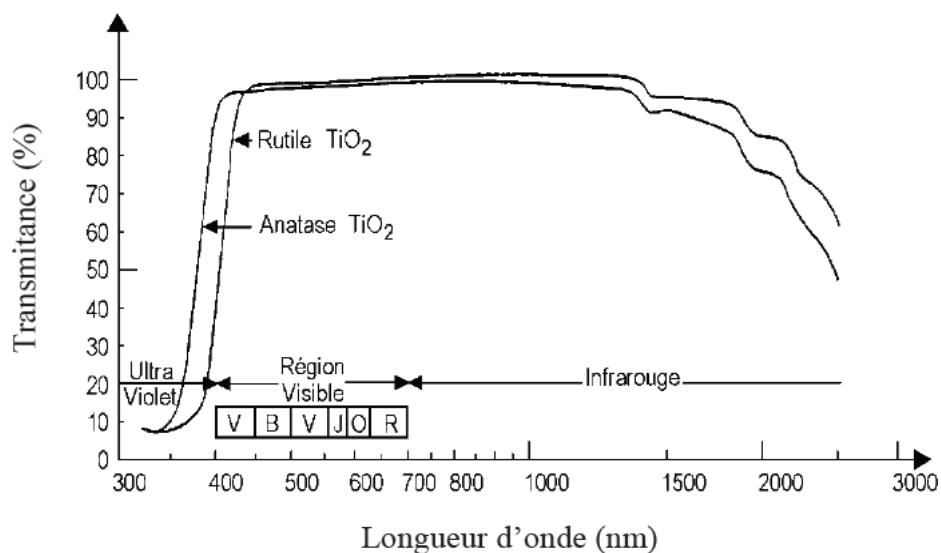
### 3.2. Optiques

Parmi les trois phases cristallines du  $\text{TiO}_2$ , le rutile a l'indice de réfraction le plus élevé (tableau II.4) :

**Tableau II.4:** Indices de réfraction des polymorphes de  $\text{TiO}_2$ , diamant et  $\text{ZnO}$ .

	<i>Rutile</i>	<i>Anatase</i>	<i>Brookite</i>	<i>Diamant</i>	<i>ZnO</i>
<i>Indice de réfraction</i>	2,61-2,89	2,48-2,56	2,58-2,70	2,45	2,2

Le  $\text{TiO}_2$  en poudre présente pour le spectre de la lumière visible un coefficient de diffusion élevé, 96% de la lumière est réfléchi (figure II.6) ce qui donne à l'œil humain l'impression de couleur blanche.



**Figure II.6.** Réflectance du dioxyde de titane [143].

Les différentes variétés de dioxyde de titane ont un indice de réfraction  $n$  élevé dans le visible. La relation empirique de Gladstone-Dale relie  $n$  à la densité massique  $\rho$  du  $\text{TiO}_2$  selon l'équation :

$$n = 1 + 0,4\rho$$

La variété rutile possède ainsi un indice de réfraction  $n$  proche de 2,75 plus élevé que celui de la variété anatase qui est proche de 2,52. Cette dépendance vis-à-vis de la

densité massique est liée à la densité de sites d'adsorption qui est plus importante dans les variétés denses.

Les revêtements de dioxyde de titane présentent des propriétés favorables pour le guidage optique, notamment pour amplifier des signaux dans des films dopés avec des ions de terre rare [144, 145] ou pour modifier l'indice de réfraction de la surface des verres [146, 147]. Les applications de  $\text{TiO}_2$  concernent également la conversion de l'énergie solaire [148] et les capteurs de gaz [149].

### 3.3. Electroniques

Le dioxyde de titane sous sa forme anatase a une bande interdite de 3,23 eV correspondant à la longueur d'onde 384 nm, et sous sa forme rutile a une bande interdite de 3,02 eV correspondant à la longueur d'onde 411 nm [150]. Le  $\text{TiO}_2$  est de ce fait un semi-conducteur reconnu pour son excellente activité photocatalytique [151, 5]. Les applications de  $\text{TiO}_2$  concernent également la microélectronique [152, 153], mais aussi pour son utilisation dans la fabrication de cellules photovoltaïques [143, 154].

### 3.4. Catalytiques

Les réactions photocatalytiques avec le  $\text{TiO}_2$ , sont limitées à des longueurs d'ondes inférieures à 400 nm, c'est-à-dire dans l'ultraviolet UV (figure II.7).

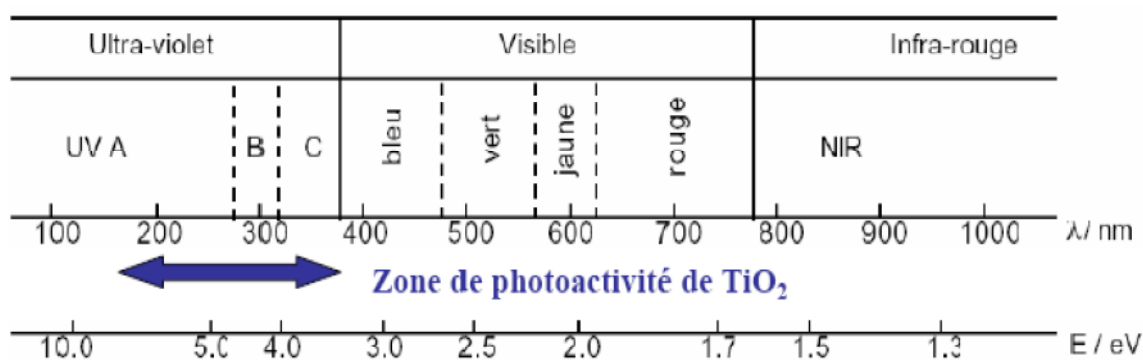
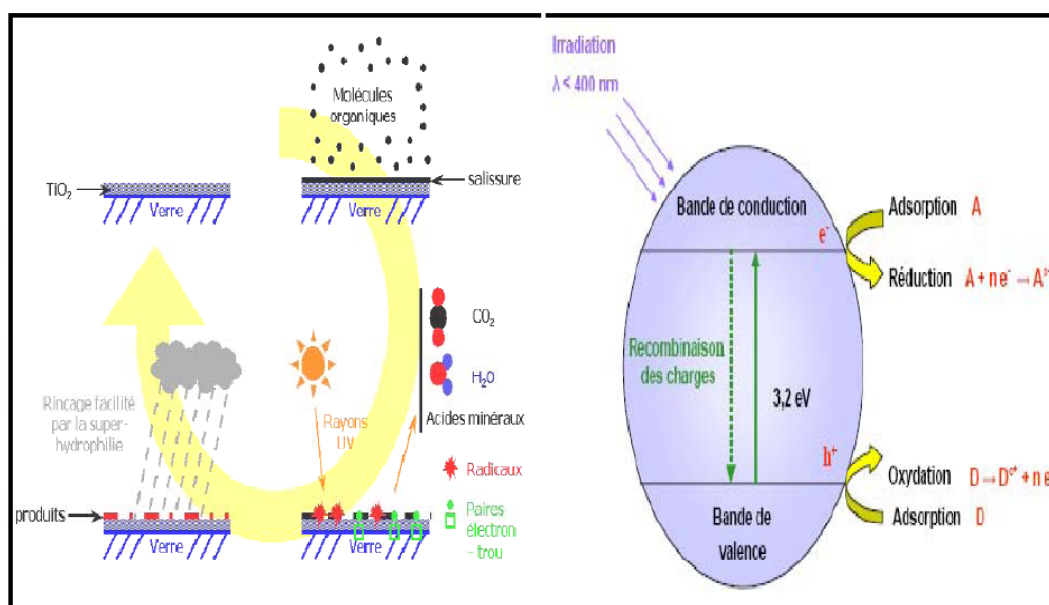


Figure II.7. Spectre de la lumière avec la zone d'action du  $\text{TiO}_2$  [155].

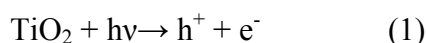
Des matériaux pouvant travailler dans le visible sont plus souhaitables en termes d'utilisation de la lumière naturelle. En effet, seulement 5% de la lumière solaire est utilisée dans le cas de l'anatase. Pour cette raison, le dopage de  $\text{TiO}_2$  a été étudié pour déplacer son gap dans le visible. Il a été montré que le dopage par différents métaux de transition comme

V, Cr, Mn, Fe et Ni, permet un décalage vers le visible de la bande d'adsorption du TiO<sub>2</sub>. Ce décalage dépend de la quantité de dopant introduite. L'efficacité dans le décalage est la suivante : V, Cr, Mn, Fe, Ni. Ceci permet d'utiliser la lumière solaire plus efficacement et ce jusqu'à 20% à 30% de mieux [156, 157].

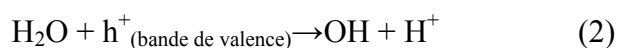


**Figure II.8.** Principe de la photocatalyse hétérogène avec le semi-conducteur TiO<sub>2</sub> [158].

Le processus photocatalytique repose sur l'excitation de TiO<sub>2</sub> par un rayonnement lumineux de longueur d'onde inférieure à 387 nm (figure II.8), ce qui correspond à une énergie supérieure ou égale à la largeur de la bande interdite (3,2 eV) [137] :



Un électron de la bande de valence est promu à la bande de conduction avec formation d'un trou positif (h<sup>+</sup>). Les trous réagissent avec l'eau et les polluants organiques adsorbés sur la surface de TiO<sub>2</sub>, suivant les réactions (2) et (3) :

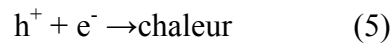


Les radicaux hydroxyles formés dans la réaction (2) participent également à la dégradation des polluants :





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

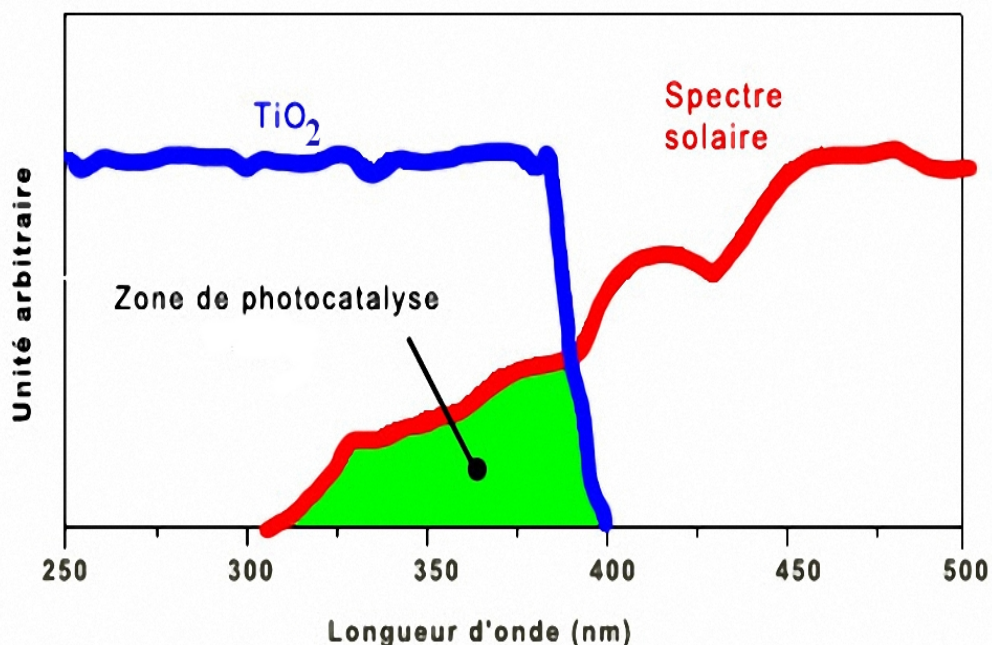


La vitesse de formation des paires électron-trou sous l'impact des photons réaction (1) dépend de l'intensité de la lumière d'incidence et des propriétés optiques et physiques du photocatalyseur.

D'un côté, la structure électronique et plus précisément le gap d'environ 3,1 eV de  $\text{TiO}_2$  engendrent sous irradiation UV la création de paires électron-trou dans le semiconducteur. De l'autre, la position relative de ces bandes d'énergie, propice à la séparation de ces paires électron-trou en présence d'eau, permet au  $\text{TiO}_2$  de jouer le rôle d'accepteur et/ou de donneur d'électrons. De ces deux processus découle un grand nombre d'applications dans les domaines de la photocatalyse hétérogène [159-161] et de la photohydrophilicité [162,163]. Une autre application, liée à la photoactivité, a pris son essor au début des années 90. Elle concerne le photovoltaïque avec les cellules solaires à colorant (ou cellules de Grätzel) [164-166]. Le rôle du dioxyde de titane n'est alors pas d'absorber la lumière mais de séparer les paires électron-trou en collectant les électrons photogénérés par le colorant.

#### ***4. Le dopage du dioxyde de titane***

Le dioxyde de titane possède de très bonnes propriétés semi-conductrices, ce qui a engendré un engouement important de la part des scientifiques pour des applications en photocatalyse, s'inscrivant dans des thématiques environnementales de dépollution de différents effluents gazeux et liquides [167]. Parmi les polymorphes du  $\text{TiO}_2$ , l'anatase est la phase la plus active photocatalytiquement [168-170]. Toutefois, cette activité se résume à



l'utilisation des rayonnements ultra-violets, qui représentent 3 à 5% de la lumière solaire atteignant la terre [171]. Actuellement, la lumière ultraviolette dans les procédés photocatalytiques est générée à partir de l'énergie électrique avec une efficacité de conversion généralement inférieure à 20% [172]. En outre, nous utilisons l'électricité générée par l'énergie de cette lumière pour la dégradation des polluants. L'utilisation efficace des photons dans l'ultra-violet n'excède pas les 5% [155, 173-175]. Par conséquent, moins de 1% de l'énergie électrique est utilisée dans un système photocatalytique avec les UV. D'un point de vue énergétique ces rayonnements ne sont pas rentables et par souci d'économie ils doivent être remplacés par une énergie écologique, abondante, et gratuite, qui est l'énergie solaire (visible), qui reste la seule alternative pour rentabiliser le procédé photocatalytique; pour atteindre cet objectif une nouvelle génération de photocatalyseurs actifs dans le visible s'impose.

**Figure II.9.** Comparaison du spectre solaire avec le spectre d'adsorption fondamentale du  $\text{TiO}_2$  [172].

C'est au début des années 80 que la deuxième génération de photocatalyseur actif à la fois dans l'UV (290-380 nm) et dans le visible (380-700 nm) commence à voir le jour, cela est possible grâce à l'effet du dopage qui déplace l'adsorption du  $\text{TiO}_2$  vers les grandes longueurs d'ondes « Redshift » (figure II.9), en introduisant des impuretés et des défauts dans la structure électronique dans la bande interdite, la nature de ces impuretés est primordiale. Les travaux d'Asahi et al. [176] en 2001, montrent la possibilité de réaliser cet objectif en effectuant un dopage anionique du  $\text{TiO}_2$ . A cet effet, deux approches principales ont été utilisées :

#### **4.1 Dopage cationique avec métaux de transition**

Le dopage avec les métaux de transition est l'une des plus importantes approches [177, 178] ; plusieurs travaux ont été réalisés sur différents métaux : Fer (III) [179, 180], Zirconium [181], Cérium [182], Manganèse, Chrome et Cobalt [183], Tungstène [184], Argent [185]. Ce type de dopage a montré à la fois des effets positifs et négatifs ; plusieurs auteurs rapportent que ce type de dopage cationique diminue le seuil énergétique du  $\text{TiO}_2$  en réduisant la largeur de bande interdite [186], mais la majorité des travaux adhèrent avec le fait que ce dopage, augmente la recombinaison des charges (électrons et trous) [187].

#### **4.2 Dopage anionique avec les non métaux**

C'est au début des années 1990 que le premier rapport sur le dopage anionique a été réalisé par Sato et al. [188] en utilisant de l'azote. Il a fallu attendre les travaux d'Asahi et al. en 2001 [176], qui a rapporté l'activité photocatalytique dans le visible suite au dopage à l'azote ; cette étude a stimulé la recherche afin de produire une seconde génération de  $\text{TiO}_2$ , qui soit à la fois active dans l'UV, et encore plus dans la région du visible ; l'engouement des scientifiques pour ce challenge se traduit par le nombre de publications croissant sur ce type de dopage. Les chercheurs en photocatalyse hétérogène considèrent que le dopage anionique est un prélude à une nouvelle génération de nanomatériaux photocatalytiques actifs sous rayonnement visible. L'activité photocatalytique dans le visible a été notée dans plusieurs études portant sur le dopage anionique du  $\text{TiO}_2$  : Azote N- $\text{TiO}_2$  [189-194], carbone C- $\text{TiO}_2$  [176, 195-198], soufre S- $\text{TiO}_2$  [199-201], fluor [202], et du chlore [203].

### **5. Matériaux du dopage**

### 5.1. La zirconite ou l'oxyde de zirconium ( $ZrO_2$ )

La zirconite est également l'un des matériaux céramiques de type oxyde les plus étudiés et est utilisé dans de nombreux domaines. Ces principales propriétés sont un fort indice de réfraction, une bonne conductivité ionique, un polymorphisme à température ambiante, une très bonne résistance mécanique et une très importante réfractarité. Il est également important de noter que contrairement à la silice, la zirconite n'existe pas sous forme amorphe et cristallise spontanément.

#### 5.1.1. Propriétés

$ZrO_2$  est un matériau utilisé, en plus de ses applications dans la microélectronique, dans le domaine médical comme revêtements d'implants dentaires ou de prothèses orthopédiques de part ses propriétés de résistance à la corrosion, sa haute dureté et sa bonne biocompatibilité [204].  $ZrO_2$  se distingue aussi par de bonnes propriétés de conductivité électrique et est employé comme électrolyte solide dans des piles à combustible [205]. Les aubes de turbines de centrales électriques sont recouvertes de  $ZrO_2$  car c'est un matériau réfractaire et qui présente une conductivité thermique faible [206]. Il est aussi employé dans les gainages de combustible pour réacteurs nucléaires ou dans les containers de stockage des déchets nucléaires radioactifs pour sa bonne résistance aux radiations nucléaires [207, 208].

#### 5.1.2. Structure cristalline

La zirconite existe à pression atmosphérique sous trois variétés polymorphiques, les phases: monoclinique, tétragonale et cubique (figure II.10). La forme naturelle de la zirconite (baddeleyite), stable à faible température est cristallisée dans le système monoclinique. A  $1170^\circ C$  elle se transforme en phase tétragonale et devient cubique à partir de  $2370^\circ C$ . Cette dernière forme est stable jusqu'à sa température de fusion qui est de  $2680^\circ C$ .

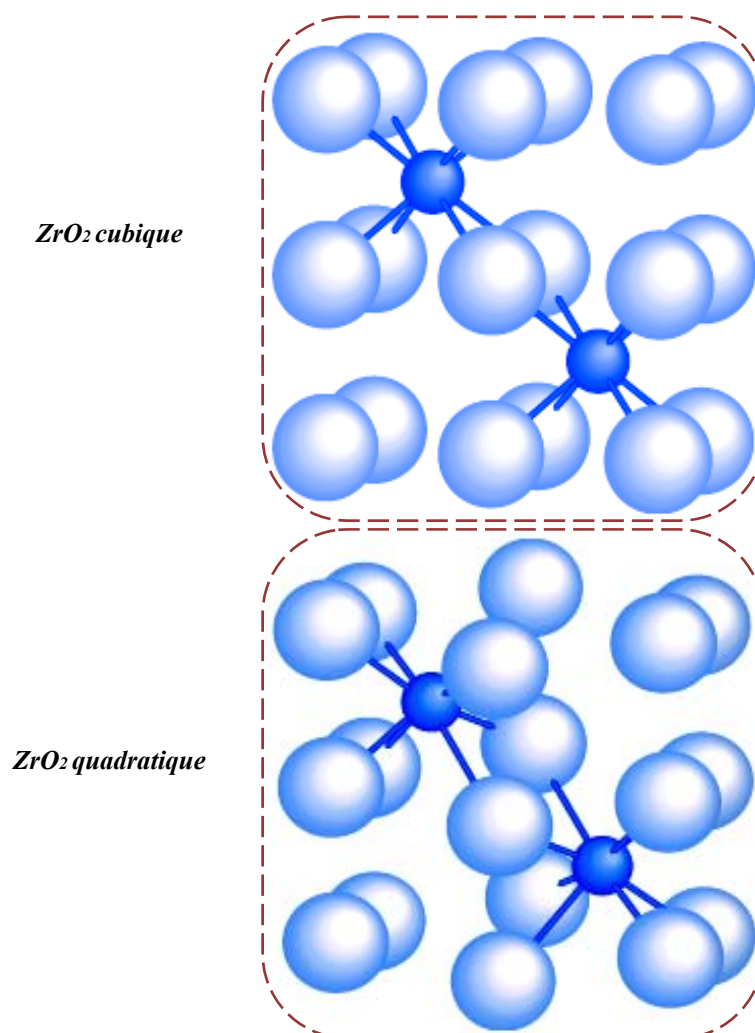
La phase cubique est de type fluorine et présente un ion  $Zr^{4+}$  au centre d'un cube parfait de huit anions oxyde, que l'on peut considérer comme la somme de deux tétraèdres réguliers identiques. La structure de la variété quadratique dérive de celle de la phase cubique et est obtenue par une distorsion du réseau de la fluorine, l'atome de zirconium est toujours en coordination 8 mais le cube anionique est cette fois déformé. Enfin, la structure

de la variété monoclinique correspond également à une déformation de la structure fluorine. Cette fois, l'atome de zirconium prend une coordinence de 7.

La transition de phase cubique vers quadratique est displacive avec un déplacement des atomes d'oxygène le long de l'axe  $c$ , ce qui n'induit que peu de contraintes au sein du matériau. Par contre la transition quadratique vers monoclinique est de type martensitique et s'accompagne d'une augmentation importante du volume spécifique de la maille (de 3 à 5%). Pour pallier cet inconvénient, la zircone peut être stabilisée à basse température dans sa phase quadratique ou cubique par l'ajout d'un dopant.

### 5.1.3. L'oxyde de titane dopé à l'oxyde de zirconium ( $TiO_2-ZrO_2$ ) :

La figure II.11 du diagramme des phases  $TiO_2-ZrO_2$  montre que le système équimolaire est liquide au-dessus de  $1700^\circ C$ . Selon T. Noguchi et M. Mizuno [209], la composition équimolaire est constituée de 3 phases - solution solide,  $ZrTiO_4$  contenant de faibles quantités de  $ZrO_2$  monoclinique et  $TiO_2$  tétragonal. Mais d'après M. Cancarevic [210], dans le système  $TiO_2-ZrO_2$ , deux modifications stables sont connues: la phase irrégulière à haute température (phase non ordonnée), et la phase régulière à l'ambiante avec une stœchiométrie variable.



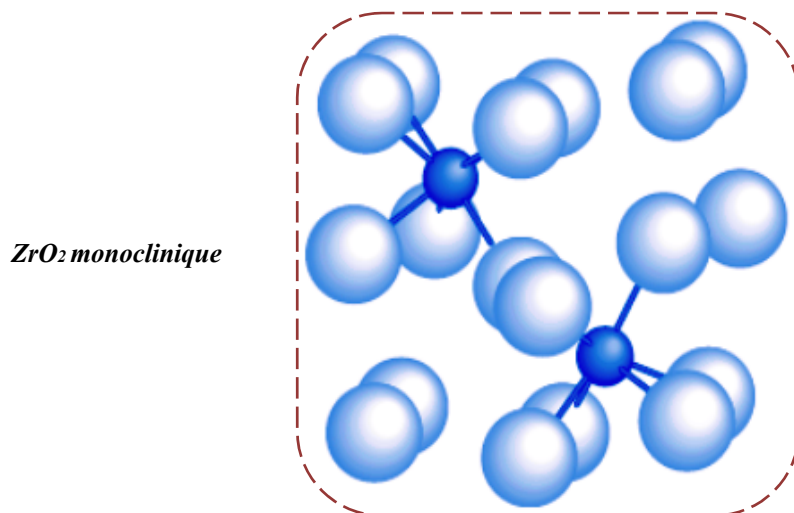


Figure II.10. Différentes structures cristalline des phases de la zircone ZrO<sub>2</sub>[209].

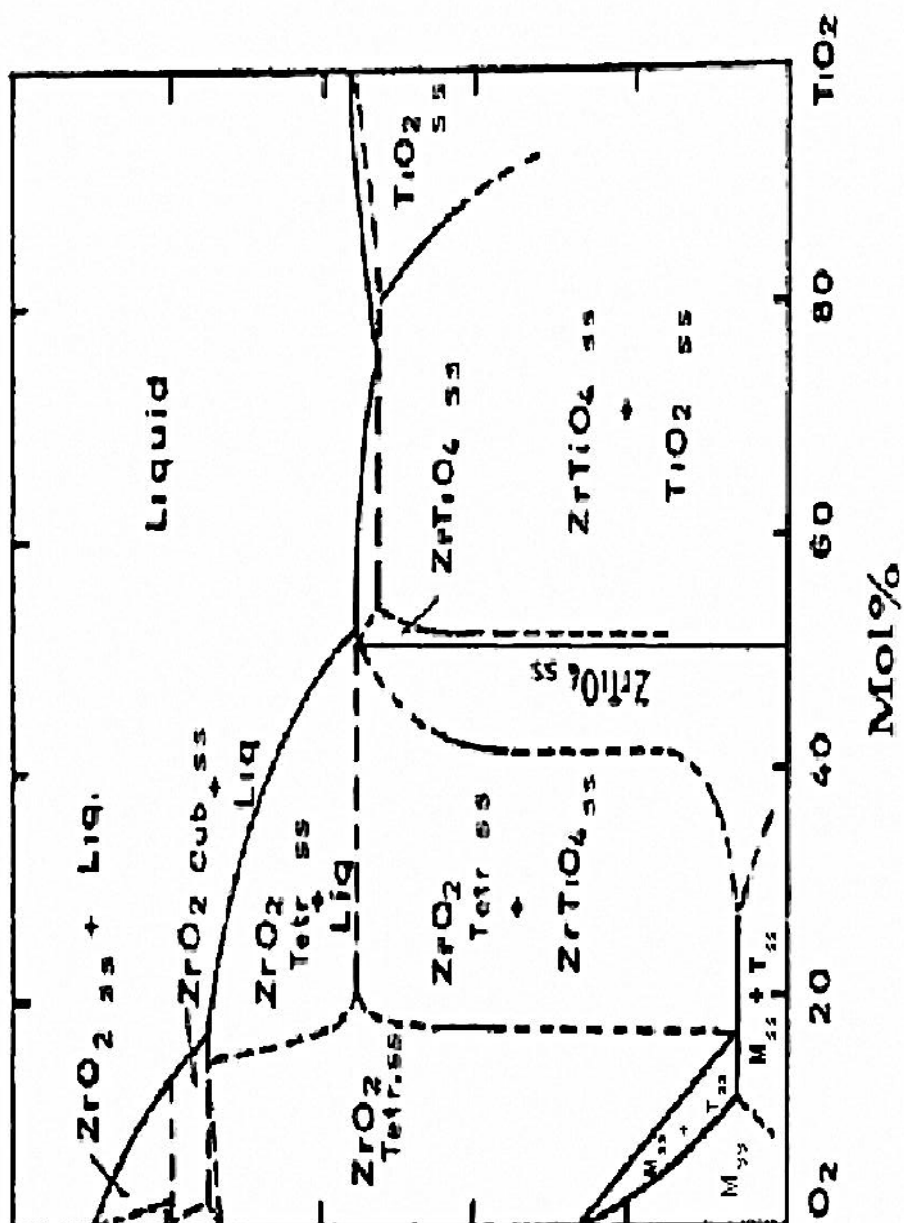


Figure II.11. Diagramme d'équilibre TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> [209]

## **5.2. L'oxyde de zinc (ZnO)**

### **5.2.1. Propriétés**

L'oxyde de zinc possède des propriétés électriques très intéressantes du point de vue de la microélectronique. Sa structure électronique a été largement étudiée [211-213]. L'oxyde de zinc est un semi-conducteur du groupe  $A^{II}B^{IV}$ , qui présente une bande interdite d'environ 3,3 eV, ce qui permet de le classer parmi les semi-conducteurs à large bande interdite [214]. Cette valeur de bande interdite peut varier suivant le mode de préparation et le taux de dopage, entre 3,30 eV et 3,39 eV [215,216].

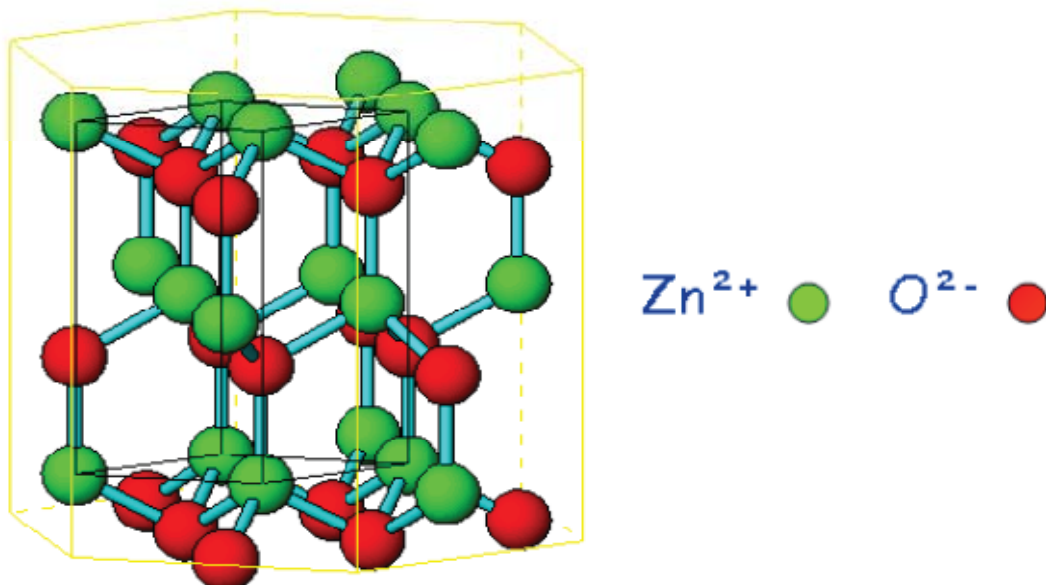
L'indice de réfraction ( $n$ ) est un paramètre important lorsque l'on désire fabriquer des systèmes optoélectroniques. La structure du cristal de ZnO est de type hexagonal compact, ce qui conduit à une anisotropie des propriétés physiques.

### **5.2.2. Structure cristalline**

On connaît actuellement trois phases cristallographiques différentes pour l'oxyde de zinc : la phase B4 (Wurtzite), la phase B3 (Blende) et la phase B1 (Rocksalt). La structure

Wurtzite (hexagonale) est la structure thermodynamiquement stable à température ambiante, la structure Blende (cubique) est observée lorsque ZnO est déposé sur certains substrats de symétrie cubiques, et la structure Rocksalt (NaCl) est obtenue lorsqu'une pression hydrostatique (10-15 GPa) est appliquée sur la structure Wurtzite. Cette dernière est une phase métastable qui peut persister à pression atmosphérique.

La Figure II.12 représente la maille primitive de la structure Wurtzite ZnO, les paramètres de maille sont  $a = 0,32498 \text{ \AA}$ ,  $c = 0,52066 \text{ \AA}$  et  $\beta = 120^\circ$  [217]. On peut décrire simplement la structure par deux réseaux de type hexagonal compact (HC) l'un de  $\text{Zn}^{2+}$  et l'autre d' $\text{O}^{2-}$ .



**Figure II.12.** Schéma de la maille primitive de la phase Wurtzite ZnO[217].

### 5.2.3. L'oxyde de titane dopé à l'oxyde de zinc ( $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ )

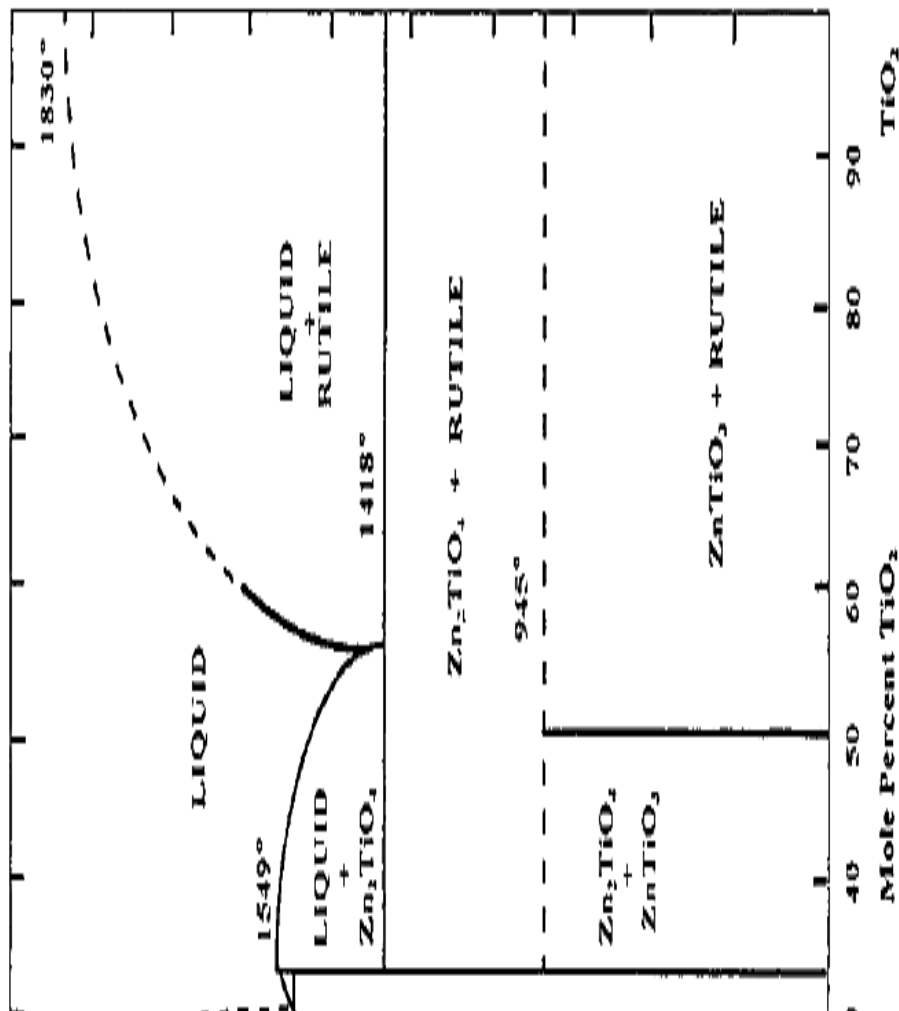
La figure II.13 du diagramme des phases  $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$  montre l'existence de trois composés:

- ✓  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  (cubique),



- ✓  $\text{ZnTiO}_3$  (hexagonale)
- ✓  $\text{Zn}_2\text{Ti}_3\text{O}_8$  (cubique).

Récemment, Li et coll. [218] ont signalé la formation d'une nouvelle phase  $\text{ZnTiO}_3$  à l'intérieur de la matrice de  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  ayant la même structure et même paramètre de réseau que cette dernière. Hou et coll. [219] ont étudié les comportements de la cristallisation du système Zn/Ti. Ils ont constaté que la phase cubique  $\text{Zn}_2\text{Ti}_3\text{O}_8$  apparaît à 600 °C et la transformation de cette dernière à la structure hexagonale  $\text{ZnTiO}_3$  se fait à 700 °C. Quand la température dépasse 900 °C, le  $\text{ZnTiO}_3$  se décompose en deux phases la phase cubique  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  et la phase rutile. La phase hexagonale  $\text{ZnTiO}_3$  a des propriétés électriques supérieures. Jin et coll. [220] ont étudié les comportements de transformation de phase dans les gels  $\text{TiO}_2$ -ZnO (moins de 10 % en poids), les températures de transformation du gel à l'anatase et de l'anatase au rutile augmentent avec l'augmentation de la teneur de  $\text{Zn}^{2+}$ . À 600°C, la phase de  $\text{ZnTiO}_3$  apparaît, son contenu augmente avec l'augmentation de la teneur en  $\text{Zn}^{2+}$ .



II.19. Diagramme d'équilibre TiO<sub>2</sub> - ZnO [221]

Dans ce chapitre, nous visons d'un part l'élaboration des couches minces d'oxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) dopées à l'oxyde de Zirconium ( $\text{ZrO}_2$ ) ou à l'oxyde de Zinc ( $\text{ZnO}$ ), obtenues par la voie Sol-Gel, et d'autre part les principes des différentes appareillages de caractérisation utilisés au cours de ce travail seront décrits.

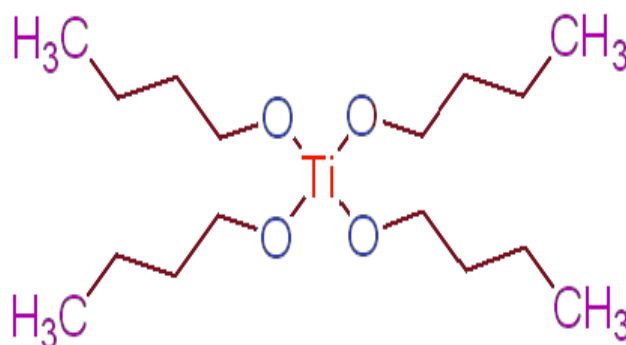
## 1. L'élaboration des couches minces

### 1.1. Préparation de la solution de trempage

#### 1.1.1. Le précurseur

La qualité des films élaborés par la voie sol-gel dépend étroitement des propriétés des précurseurs utilisés. Ils doivent avoir une bonne réactivité avec la surface sur laquelle ils réagissent. En d'autres termes, les précurseurs utilisés pour le dépôt doivent être réactifs entre eux. Pour permettre une saturation uniforme de la surface, les précurseurs doivent aussi être stables thermiquement à la température de dépôt. Une décomposition du précurseur peut être la source d'une saturation incomplète de la surface ou de l'introduction d'impuretés dans le film.

Le précurseur moléculaire métal-organique utilisé dans cette étude est le butoxyde de titane (IV) (Figure III.1). D'une manière générale, c'est l'un des précurseurs qui est utilisé pour le dépôt de  $\text{TiO}_2$  par la méthode sol-gel.



**Figure III.1.** Schéma de la structure moléculaire du butoxyde de titane (IV).

**Tableau III.1.** Propriétés du butoxyde de titane (IV).

<i>Formule</i>	$Ti(OCH_2CH_2CH_2CH_3)_4$
<i>Masse molaire</i>	340.32 g/mol
<i>Température d'ébullition</i>	206 °C
<i>Densité à 20°C</i>	1.00 g/ml
<i>Indice de réfraction</i>	1,491
<i>La forme</i>	Liquide
<i>La pureté</i>	≥ 97.0 %

### 1.1.2. Les réactifs utilisés

L'utilisation de réactifs chimiques très purs garantit à son tour la pureté des matériaux synthésés. La stœchiométrie des différents éléments chimiques peut être facilement contrôlée en mélangeant les différents précurseurs dans la solution initiale. La faible viscosité (en général) permet d'obtenir une bonne homogénéité à l'échelle moléculaire. Ces différentes propriétés font du procédé sol-gel une méthode de choix pour l'élaboration de matériaux amorphes ou cristallisés. L'incorporation des différents constituants se faisant dans la solution, il est très facile d'obtenir de nombreux types d'oxydes avec différents dopages.

Les réactifs que nous avons utilisés sont donnés dans le tableau III.2.

**Tableau III.2.** Propriétés des réactifs chimiques lors de la préparation des solutions.

<i>Réactifs</i>	<i>Formule</i>	<i>Masse molaire M (g/mol)</i>	<i>Température d'ébullition</i>	<i>Indice de réfraction</i>	<i>Densité à 25°C</i>	<i>pureté %</i>
<i>Oxychlorure de Zirconium</i>	ZrOCl <sub>2</sub> .8H <sub>2</sub> O	322.25	-	-	1,91 g/cm <sup>3</sup>	98
<i>L'oxyde de Zinc</i>	ZnO	81.4	-	-	0.6-0.7 g/cm <sup>3</sup>	96
<i>Ethanol</i>	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	46.07	78 °C	1.360	0.789 g/mL	≥99.5
<i>Butanol-1</i>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> OH	74.12	116-118 °C	1.399	0.81 g/mL	≥ 99
<i>Acide Chlorhydrique</i>	HCl	36.46	100 °C	1.005	1.17-1.18 g/mL	35%

### 1.1.3. Préparation de la solution d'oxyde de titane TiO<sub>2</sub>

Dans cette étude, nous utilisons comme alkoxyde de titane, le Tétrabutyl-Orthotitanate (de formule chimique Ti(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>)<sub>4</sub>). La procédure de préparation inclut la

dissolution du butanol (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH) comme dissolvant et d'acide acétique (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>) comme catalyseur, suivi de l'ajout d'eau distillée permettant de contrôler les réactions de polymérisation [222], puis d'alkoxyde [223,224]. Cette solution est transparente de couleur jaunâtre et légèrement visqueuse. Elle reste stable plus de six mois, stockée à la température ambiante en vase clos.

Une fois l'élaboration de la solution est complet, il est possible de préparer le matériau souhaité sous différentes formes, qu'elles soient en couches minces ou en poudre.

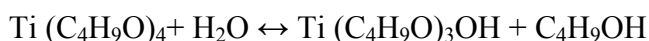
L'hydrolyse est réalisée grâce à l'humidité de l'air de la salle de préparation et à la température ambiante sous une agitation magnétique continue.

#### **1.1.4. Réaction de polycondensation**

La réaction chimique de polycondensation se fait en deux étapes :

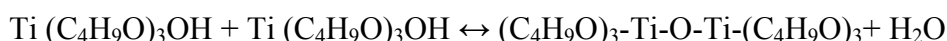
##### **1.1.4.1. Hydrolyse partielle**

Par hydrolyse de l'alkoxyde de Titane Ti-OR, il y a formation de fonction Titanol (Ti-OH) et d'un alcool R-OH. Cette réaction se fait en présence de l'alcool correspondant à l'alkoxyde de Titane, qui est le butanol (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH). Ce dernier permet d'homogénéiser la solution, car l'alkoxyde n'est pas miscible dans l'eau.



##### **1.1.4.2. Réaction de condensation**

Par la condensation de la molécule de Titanol Ti-OH, il se forme des liaisons Titoxane Ti-O-Ti. Ces liaisons Titane-Oxygène conduisent à la formation du Gel.



Lors de ces réactions de condensation, il peut y avoir formation de différents types de molécules :

- ✓ Ti-O-Ti.

- ✓ Ti-O-Ti-O-Ti.
- ✓ (Ti-O-Ti-O-Ti-O-Ti-O-Ti)<sub>n</sub>.

Par condensations successives ou polycondensation de ces différentes espèces de molécules, il se forme un réseau tridimensionnel (saturé de solvant et d'eau) appelé Gel. La densification du matériau obtenu se fait par évaporation du solvant piégé dans le gel. On obtient ainsi un xérogel de formule générale  $TiO_2$ . La cinétique de passage du Sol au xérogel est très variable. En effet, ce passage peut durer quelques minutes ou plusieurs semaines, le rôle de l'activation thermique est prépondérant. Notons cependant que le solvant doit s'évaporer très lentement afin d'éviter la fragmentation du xérogel le rendant fragile, cassant donc inutilisable. De plus, la fragilité de la couche mince est accrue lors de la densification, par traitement thermique, du matériau à cause du phénomène de retrait. Malgré toutes ces contraintes de synthèse, la méthode sol-gel permet d'obtenir des xérogels constitués d'un réseau inorganique, rigide et indéformable.

#### ***1.1.5. Préparation des solutions de dopage***

Les propriétés de certains matériaux oxydes peuvent être modifiées de façon importante en fonction de la présence ou non d'une petite quantité d'éléments dopants.

Pour réaliser le dopage, le procédé sol-gel est particulièrement bien adapté à la synthèse de matériaux dopés, en effet, un des avantages principaux du procédé sol-gel est la possibilité de dopage aisé des solutions élaborées. Le dopage en phase liquide favorise une bonne homogénéité à l'échelle moléculaire entre la matrice et le dopant qui peut être un précurseur alkoxyde ou un sel métallique (par exemple un chlorure ou un nitrate) [225,226].

Dans le cadre de notre travail les dopants utilisés sont l'oxychlorure de zirconium ( $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ) et l'oxyde de zinc.

##### ***1.1.5.1. Préparation de la solution de zirconium***

Lors de cette étude, la solution du dopage est constituée d'oxychlorure de zirconium ( $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ) sous forme de poudre. La procédure de préparation (figure III.2) inclut la dissolution d'oxychlorure de zirconium dans l'éthanol ( $CH_3CH_2OH$ ) comme catalyseur puis on y ajoute de l'eau distillée comme solvant permettant de contrôler les réactions de polymérisation. Cette réaction est réalisée à la température ambiante et

homogénéisée par agitation magnétique sous hotte pendant 4 heures puis on y ajoute du Butanol comme solvant (agité pendant 4 heures) Cette solution est transparente et légèrement visqueuse. Elle reste stable plus d'une année, stockée à la température ambiante en vase clos.

Une fois l'élaboration de la solution est terminée, il est possible de doper l'oxyde de titane  $\text{TiO}_2$  (figure III.4) et de préparer le matériau souhaité sous différentes formes, qu'elles soient en couches minces ou en poudre.

#### ***1.1.5.2. Préparation de la solution de zinc***

Lors de cette étude, la solution du dopage est constituée d'oxyde de zinc ( $\text{ZnO}$ ) sous forme de poudre (diamètre des particules :  $0.40 \mu\text{m}$ ). La procédure de préparation inclut la dissolution d'oxyde de zinc ( $\text{ZnO}$ ) dans l'acide Chlorhydrique ( $\text{HCl}$ ) comme catalyseur puis on y ajoute du Butanol ( $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ ) comme solvant (figure III.3). Cette réaction est réalisée à la température ambiante et homogénéisée par agitation magnétique sous hotte pendant 8 heures, cette solution est transparente et légèrement visqueuse. Elle reste stable plus d'une année, stockée à la température ambiante en vase clos.

Une fois l'élaboration de la solution est terminée, il est possible de doper l'oxyde de titane  $\text{TiO}_2$  (figure III.4) et de préparer le matériau souhaité sous différentes formes, qu'elles soient en couches minces ou en poudre.

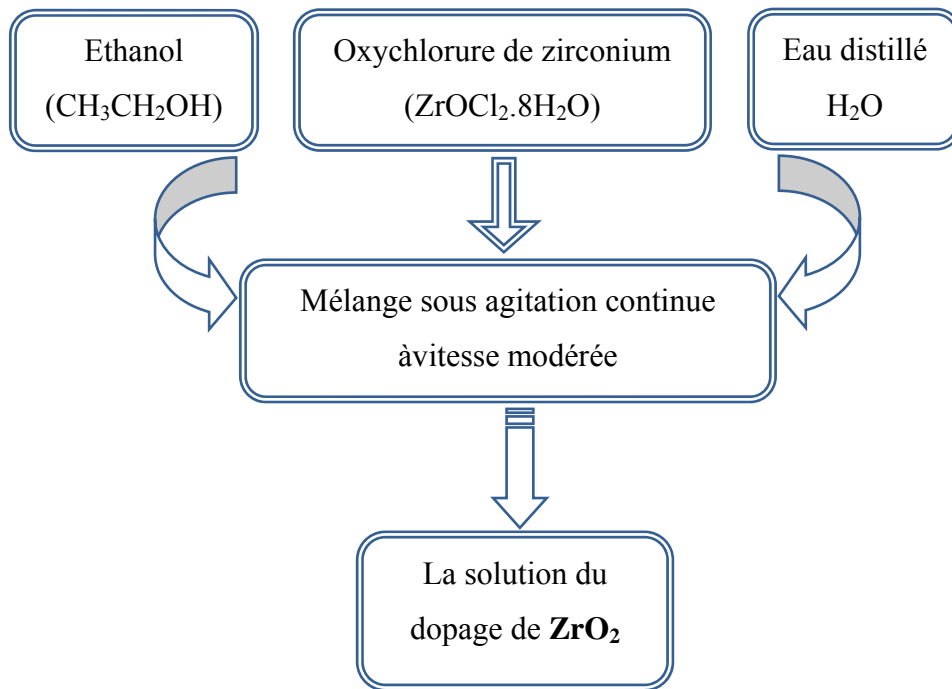
### ***1.2. Choix des substrats***

#### ***1.2.1. Les substrats de verre***

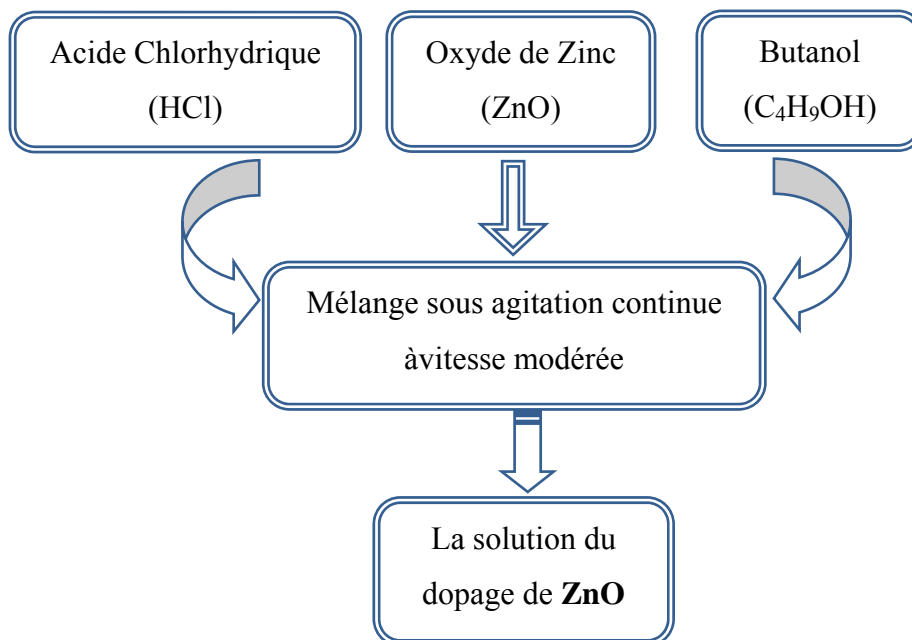
Les substrats sont des lames de verre industriel; dont l'indice de réfraction est de 1,513 pour une longueur d'onde de 632,8 nm. Cependant leur utilisation est limitée, car leur température de ramollissement est de  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ . D'autre part, ces substrats s'adaptent bien pour la caractérisation optique des couches minces. Les lames de verre ont les dimensions suivantes :  $26 \times 15 \times 1 \text{ mm}$ .

#### ***1.2.2. Les substrats de silicium***

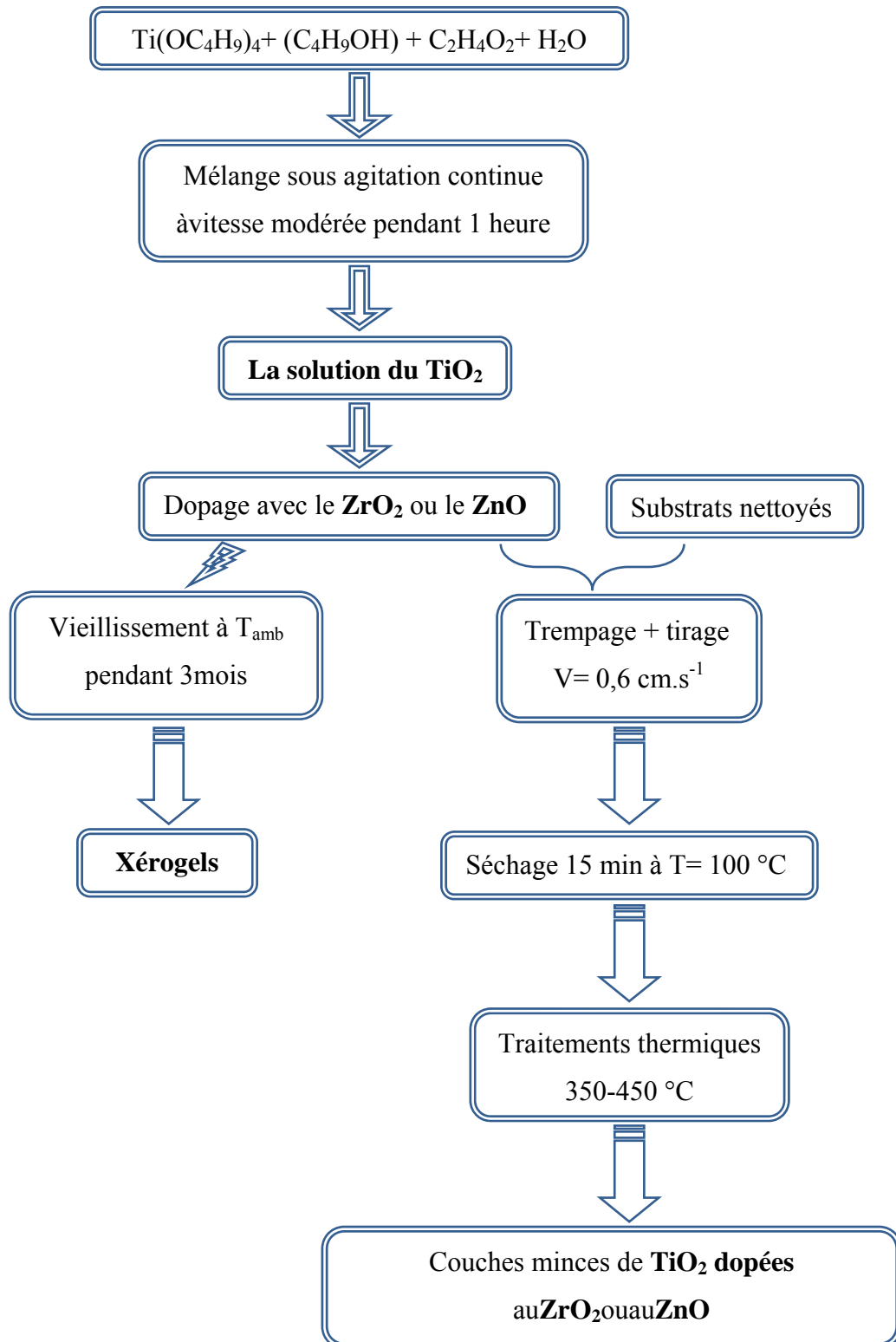
Les substrats de silicium sont adaptés pour la caractérisation optique dans le domaine de l'infrarouge, ou une résistivité élevée et une épaisseur relativement importante sont indispensables pour éviter, respectivement, l'adsorption due aux porteurs libres et les effets d'interférence.



**Figure III.2.** Organigramme représentant les différentes étapes de préparations de la solution de dopage ( $ZrO_2$ ).



**Figure III.3.** Organigramme représentant les différentes étapes de préparations de la solution de dopage ( $ZnO$ ).



**Figure III.4.** Différentes étapes de préparation des couches minces d'oxyde de titane TiO<sub>2</sub> dopées et non dopées au ZrO<sub>2</sub> ou au ZnO.



### 1.2.3. Les substrats d'ITO (Indium Thin Oxide)

Nous avons utilisé des substrats en ITO (Indium tin oxide) de couches transparentes conductrices de haut indice de réfraction. Ces substrats ont les mêmes dimensions que les substrats en verre.

### 1.3. Nettoyage des substrats

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

Pour effectuer l'étude des couches minces, nous avons utilisé des substrats en verre, en ITO et en silicium. Il est indispensable de passer ces derniers au nettoyage car leurs caractérisations sont très sensibles aux techniques de préparation de la surface.

Le procédé du nettoyage de la surface des substrats est comme suit :

- ✓ Les substrats sont coupés à l'aide d'un stylo à pointe en diamant ;
- ✓ Immersion dans un bain savonneux sous ultrasons pendant 10 minutes ;
- ✓ Rinçage à l'eau distillée et puis à l'acétone pendant 15 min ;
- ✓ Rinçage à l'eau distillée ;
- ✓ Lavage dans le méthanol à température ambiante dans un bain à l'Ultrason pour éliminer les traces de graisses et d'impuretés collées à la surface du substrat ensuite ils sont nettoyés dans un bain d'eau distillée à l'Ultrason.
- ✓ Nettoyage et séchage à l'aide d'un séchoir et au papier optique.

Les substrats réactifs à l'air " cas de silicium " sont préalablement décapés par voie chimique dans un bain d'acide fluorhydrique, afin d'éliminer la couche d'oxyde ainsi produite. Cette opération est réalisée juste avant le dépôt afin d'éviter la formation d'oxyde durant le stockage du substrat.

#### **1.4. Le dispositif d'élaboration par la méthode de trempage-tirage**

Dans cette partie, nous présentons la technique permettant l'élaboration des couches minces, ainsi que les différentes méthodes de caractérisation de leurs propriétés. Le dépôt des couches minces de TiO<sub>2</sub> sur un substrat de verre, de silicium, ou d'ITO par la voie sol-gel est réalisé grâce à un dispositif de trempage conçu et réalisé par notre équipe (figure III.5).

L'échantillon est soigneusement disposé au-dessus de la solution. Il est fixé par une pincette et descend à une vitesse constante; une fois le substrat immergé dans la solution, on laisse quelques minutes pour stabiliser et homogénéiser la solution. Et puis nous le remontons à une vitesse constante. La stabilité de la solution est primordiale pour éviter la formation de traces sur l'échantillon, traces qui sont généralement dues à la présence de petites vaguelettes. Nous laissons notre échantillon immobile hors de la solution pour permettre l'évaporation des solvants les plus volatils. La figure III.6 illustre les différentes étapes de la formation d'une couche mince par trempage-retrait.

#### **1.5. Optimisation des paramètres de dépôt**

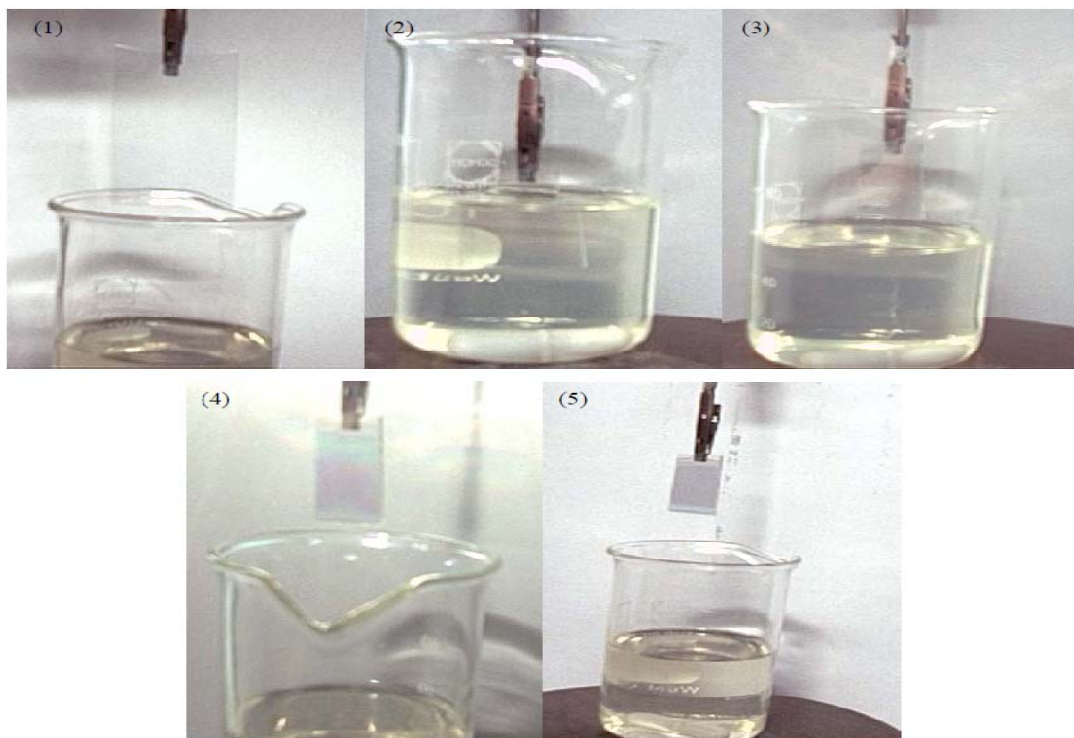
Afin d'obtenir des couches minces reproductibles et ayant une bonne adhérence, nous nous sommes attelé à étudier l'influence des différents paramètres agissant directement sur le dépôt de la couche mince. La mise au point des différents paramètres de dépôt a nécessité plusieurs essais.

Comme toute réaction chimique, la transition sol-gel est sensible à son environnement. Parmi les principaux facteurs contrôlant ce processus, nous pouvons citer : la nature du catalyseur, la concentration de la solution de dépôt, le PH de la solution, le taux d'humidité de l'air et la température de la salle de préparation.

La température de la salle est le premier paramètre à considérer. En effet, elle influe fortement sur les vitesses d'hydrolyse et de condensation dès la préparation du sol, plus elle est élevée et plus les cinétiques de réaction sont rapides. La concentration de la solution intervient de manière notable lors de la phase de condensation. En effet, plus elle est faible et plus les molécules aptes à se lier sont éloignées les unes des autres, ce qui retardera la réaction de condensation.



**Figure III.5.** Dispositif de dépôt des couches minces par dip-coating (conception et mise au point au laboratoire).



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

Les alkoxydes n'étant pas miscibles dans l'eau, il est impériaux de les mélanger avec un solvant organique. Alors il est préférable d'utiliser comme solvant l'alcool correspondant au ligand  $-(OR)$  de l'alkoxyde. Cette précaution nous évitera d'éventuelles réactions entre les différents composants susceptibles de modifier les cinétiques des réactions. De plus, les différentes réactions d'hydrolyse et de condensation produiront l'alcool correspondant au ligand  $-(OR)$  de l'alkoxyde. Ce qui servira à homogénéiser la solution de dépôt. La solution de départ est appelée Sol. Etant donné les mécanismes réactionnels mis en jeu lors de la gélification, il semble évident que le PH de la solution va jouer un rôle important dans l'évolution de ces réactions. En effet, les ions  $(H_3O)^+$  et  $(OH)^-$  n'ont pas la même influence sur les deux types de réactions :

- ✓ Le cation hydronium  $(H_3O)^+$  attiré par l'oxygène, facilitera la réaction d'hydrolyse en substituant des groupements  $-(OR)^-$  aux anions  $-(OH)^-$ .
- ✓ L'anion hydroxyle  $(OH)^-$  attiré par le titane électro-négatif, privilégiera la condensation (formation de liaisons  $Ti-O-Ti-O-Ti$ ).

## ***1.6. Dépôt, séchage et recuit des couches minces***

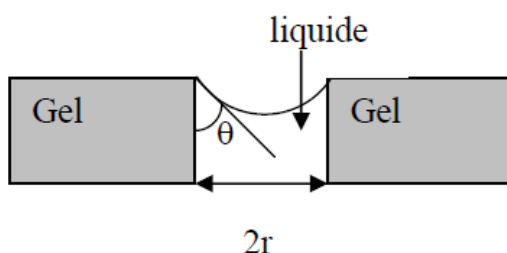
### ***1.6.1. Le dépôt des couches minces***

Les substrats (lame de verre, ITO ou silicium) soigneusement lavé et séché sont trempés dans la solution de dépôt aux conditions de la salle (à la température ambiante et le taux d'humidité égal 35%). Après 10 minutes de maintien dans la solution, nous les retirons de celle-ci avec une vitesse de tirage contrôlée ( $0,6 \text{ cm.s}^{-1}$ ), nous formons la couche mince sur le substrat.

### ***1.6.2. Le séchage des couches minces***

Le séchage de la couche mince déposée est une étape très importante dans la réalisation de matériaux de qualité ; elle correspond l'évaporation des solvants résiduels par diffusion à travers les pores. Celle-ci s'accompagne par un effondrement de la structure provenant des forces capillaires  $P$  induites à l'interface liquide-vapeur à l'intérieur des pores [227], comme l'illustre la figure III.7, où les forces capillaires sont données par la relation suivante :

$$P = \frac{2 \gamma \cos \theta}{r}$$



**Figure III.7.** Schéma de principe de l'apparition des contraintes lors du séchage

Où  $\theta$  est l'angle de mouillage,  $\gamma$  la tension superficielle du sol et  $r$  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 [228], 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. 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 de 15 minutes à 100 °C, après avoir attendu quelques minutes que les produits les plus volatils soient évaporés.

### **1.6.2. Le recuit des couches minces**

Le traitement thermique ou recuit est séparé de la phase de séchage ; cette phase est primordiale dans la formation du matériau. Le recuit a deux fonctions principales : l'élimination des espèces organiques présentes dans la solution de départ et la densification du matériau. C'est uniquement après ce 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. Dans notre étude les recuits sont réalisés à des températures comprises entre 350 °C et 450 °C. La seconde caractéristique du recuit est la contraction du matériau. Comme le séchage, ce phénomène est responsable de l'apparition de contraintes mécaniques dans le film mince déposé. La fermeture des pores va s'accélérer lors du recuit ; cette contraction s'accompagne d'une réduction du volume. Celle-ci s'opère dans le plan de la couche mince mais également

dans l'épaisseur. L'autre source de contrainte provenant des recuits est la possible différence de coefficients de dilatation thermique entre le matériau déposé sous forme de couche mince et le substrat. Le substrat, beaucoup plus épais que la couche, va alors imposer sa déformation à la couche mince, celle-ci étant fixée au substrat, des failles ou des craquelures destructives peuvent apparaître afin de relaxer le film. De tels défauts peuvent rendre les échantillons inutilisables pour leurs études ou leurs applications[229].

## **2. Les techniques de caractérisation**

### **2.1. La microscopie**

#### **2.1.1. Microscopie optique**

L'homogénéité de nos dépôts sol-gel a tout d'abord été examinée par microscopie optique. Ces observations ont été réalisées à l'aide d'un microscope optique à grand champ 1000 du type (ZEISS) équipé d'une caméra numérique permettant l'acquisition des images obtenues. Ce microscope optique permet d'obtenir une image à grossissement adapté à l'examen d'échantillons à relativement grande échelle ( $\times 100$ ). Dans le cas d'un dépôt en couche mince, des effets d'interférences optiques induits par les réflexions multiples aux interfaces film/air et film/substrat produisent des couleurs liées à l'épaisseur et à l'indice de réfraction du film. Un examen au microscope permet donc de visualiser d'éventuelles hétérogénéités de la couche (généralement liées à des variations d'épaisseur) par le biais de contrastes locaux en couleurs d'interférences.

#### **2.1.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)**

La morphologie de surface de nos échantillons a été observée par Microscopie Electronique à Balayage (MEB).

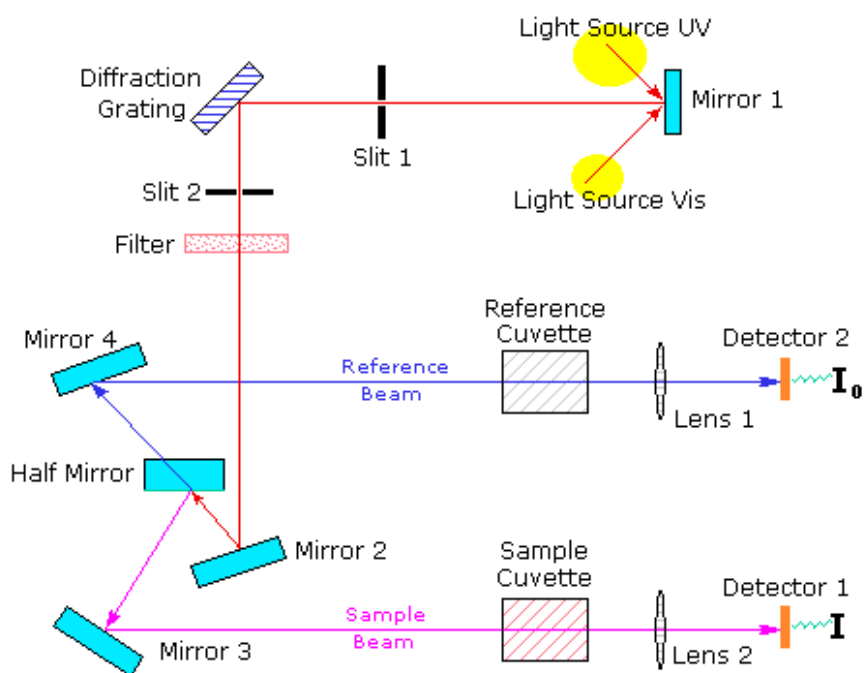
Nous avons utilisé un microscope TESCAN VEGA TS 5130 MM du Laboratoire Microstructure et Défauts de l'Université de Constantine. Il est couplé à un système d'analyse travaillant en énergie dispersive EDS qui fonctionne avec le logiciel RONTEC Edwin NT. Le Microscope Electronique à Balayage (MEB) est équipé du système EDX (Energie dispersive X) permettant de faire une étude qualitative et quantitative des différentes phases intermétalliques observées[230,231].

## 2.2. Caractérisations spectrométriques

### 2.2.1. Spectrométrie UV-Visible

La qualité optique des couches minces de TiO<sub>2</sub> dopée et non dopées déposées sur substrats vitreux transparent, ainsi que l'épaisseur de ces couches, ont été étudiées par spectrométrie UV-Visible en transmission. La spectrométrie UV-Visible permet la quantification des interactions entre un rayonnement électromagnétique et la matière dans une gamme d'excitation lumineuse s'étendant du proche UV (longueur d'onde supérieure à 200 nm) au proche infrarouge (longueur d'onde inférieure à 1100 nm). Dans cette gamme spectrale, l'adsorption du rayonnement par la matière entraîne la transition d'électrons depuis une orbitale moléculaire vers une autre d'énergie supérieure. Ces transitions électroniques se traduisent par des modifications de la lumière transmise et réfléchi par le matériau, lesquelles sont notamment responsables de la couleur des objets. Dans le cas de matériaux déposés en couches minces sur substrats transparents, la lumière transmise et réfléchi sera aussi modulée en intensité par des phénomènes interférentiels liés aux réflexions multiples aux interfaces couche/support et couche/air. La position et l'amplitude des franges d'interférences résultantes étant caractéristiques de l'épaisseur et de l'indice de réfraction des couches minces analysées, elles permettent la détermination de ces grandeurs. En exploitant ces courbes, il est possible d'estimer l'épaisseur du film, et de déterminer ses caractéristiques optiques ; le seuil d'absorption optique, le coefficient d'adsorption, la largeur de la bande interdite, l'indice de réfraction et la porosité.

Tout au long de cette étude, les spectres d'UV-Visible de nos échantillons sont obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre à double faisceau de type SHIMADZU (UV 3101 PC), dont le principe de fonctionnement est représenté sur le schéma de la figure III.8.



**Figure III.8.** Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau.

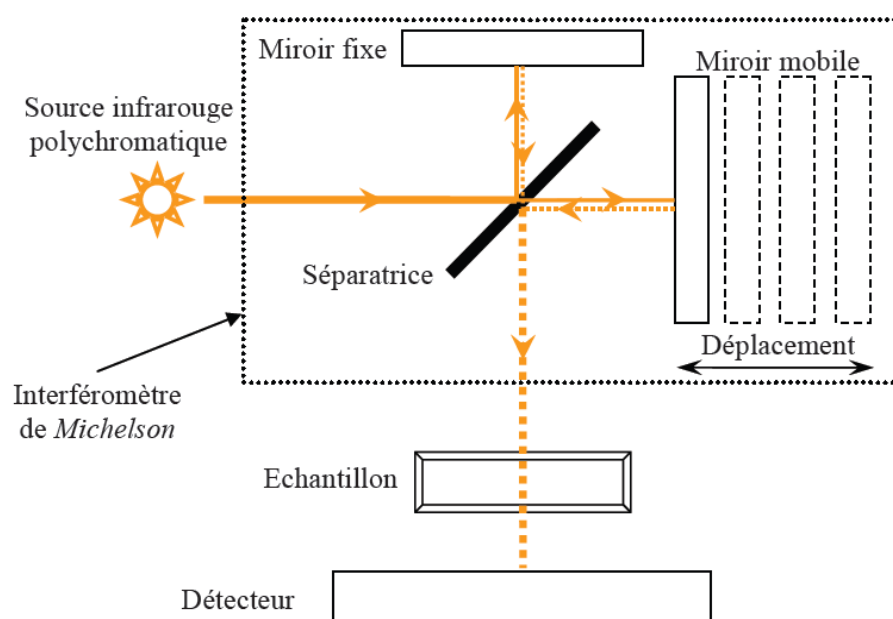
### 2.2.2. Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR, Fourier Transform Infra-Red) nous a permis d'analyser les propriétés chimiques de nos couches minces. Cette technique spectrométrique est basée sur l'interaction entre un rayonnement infrarouge et le matériau à analyser. Dans le cas présent, les spectres ont été analysés dans une gamme spectrale s'étendant de  $2,5 \mu\text{m}$  ( $3000 \text{ cm}^{-1}$ ) à  $40 \mu\text{m}$  ( $400 \text{ cm}^{-1}$ ). L'énergie des photons émis dans cette gamme n'est pas suffisante pour produire des transitions électroniques au sein des matériaux, mais elle peut induire l'excitation des liaisons chimiques entre les atomes. Ainsi, les photons infrarouges incidents seront absorbés lorsque l'énergie qu'ils véhiculent correspond à l'énergie d'excitation d'une liaison atomique du matériau, laquelle est fonction de l'environnement chimique des liaisons, de la masse des atomes mis en jeu ainsi que de la nature des liaisons (figure III.9). Par conséquent, à un matériau de composition chimique et de structure données va correspondre un ensemble de modes d'excitation permettant d'identifier les liaisons chimiques caractéristiques du matériau. Ces modes d'excitation peuvent être calculés à l'aide de la « théorie des groupes » et sont aussi répertoriés dans des tables, facilitant ainsi l'identification des liaisons chimiques.



Dans le cas présent, les mesures ont été réalisées en mode transmission. La mesure par FTIR en transmission consiste à relever l'intensité lumineuse transmise en fonction de la position du miroir mobile, dont le déplacement de faible amplitude est mesuré au moyen d'un faisceau laser.

On utilise un spectromètre IR à transformée de Fourier de type GENESIS II DTGS, piloté par ordinateur pour obtenir des spectres de vibration infrarouge, qui caractérisent les échantillons. Les traitements des spectres se font à l'aide du logiciel EZ-OMNIC.



**Figure III.9.** Principaux composants d'un spectromètre FTIR en mode transmission.

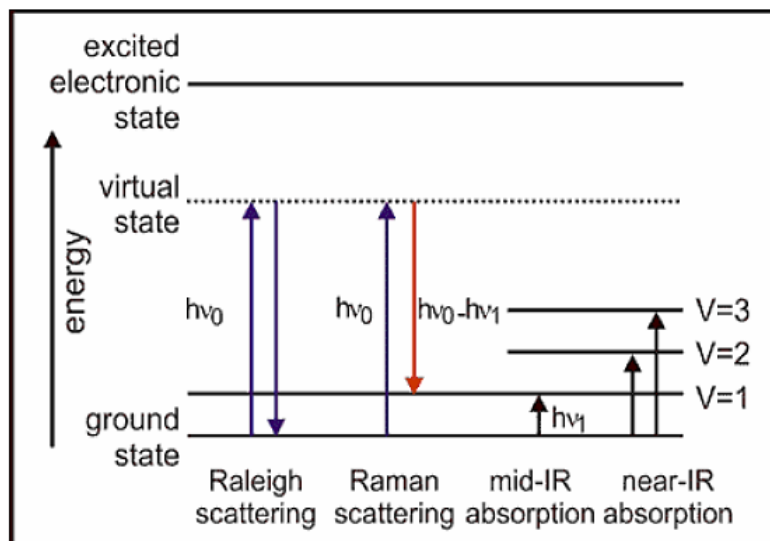
### 2.2.3. Spectrométrie Raman

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  $\nu_0$  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.

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

La figure III.10 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,  $h\nu_0$



**Figure III.10.** Diagramme des niveaux d'énergie pour différentes transitions en spectroscopie vibrationnelle.

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 interatomiques, 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).

Dans notre étude nous avons utilisé la rétro-diffusion ( $\mu$ -Raman). Le dispositif de Laboratoire Matériaux Optique Photonique et Systèmes CNRS UMR 7132, de l'Université de Metz est présenté sur la figure III.11.

#### 2.2.4. Spectrométrie X à sélection d'énergie (EDX, Energy Dispersive X-ray)

Le principe de la spectrométrie EDX est de coupler une analyse en énergie et une analyse quantitative des photons X émis afin de reporter la quantité de photons reçus au cours de l'analyse en fonction de leur énergie.



**Figure III.11.**Dispositif expérimental de la rétrodiffusion ( $\mu$ -Raman).

### 2.3. Diffraction des rayons X (DRX)

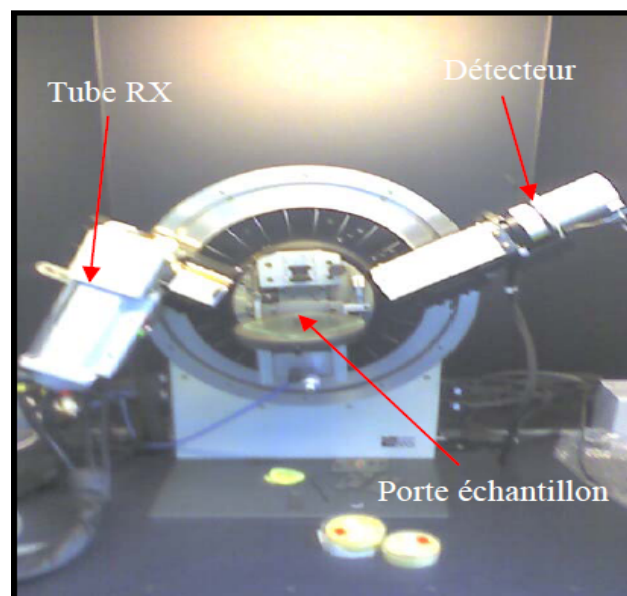
La diffraction des rayons X a été utilisée afin d'identifier les phases cristallines et calculer la taille des cristaux constituant les couches minces de  $\text{TiO}_2$  non dopées et dopées au  $\text{ZrO}_2$  ou au  $\text{ZnO}$ .

Les mesures DRX des poudres ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre **Bruker D8 Advance** (figure III.12). Les rayons-X ont été produits à partir d'une source de radiation  $\text{CuK}\alpha$ , ayant une longueur d'onde de  $1.542 \text{ \AA}$ , avec une tension d'accélération de  $30 \text{ kV}$  et un courant de  $40 \text{ mA}$ . La procédure d'identification du réseau cristallin est basée sur la méthode des poudres dans laquelle on suppose que la probabilité de trouver une famille de plans  $(hkl)$  en position de Bragg est identique à toute autre famille  $(h'k'l')$  ce qui est le cas dans un assemblage de cristaux fins ou dans un échantillon polycristallin.

Alors que les analyses des couches minces ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre **Brunkers Axs Advenced** (figure III.13). Les spectres de diffraction des rayons X ont été enregistrés avec une anticathode de cuivre ( $I = 30 \text{ mA}$  et  $V = 40 \text{ KV}$ ) en utilisant la radiation  $\text{K}\alpha$  du cuivre de longueur d'onde  $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ . Le balayage a été fait entre  $10^\circ < 2\theta < 70^\circ$ , avec un angle d'incidence  $\theta = 0.5^\circ$  et un pas de déplacement de  $0.05^\circ$  avec un temps de  $0.6 \text{ s}$ .



**Figure III.12.** Image d'un diffractomètre Bruker D8 Advance.



**Figure III.13.** Diffractomètre Brunkers Axs Advenced.

#### **2.4. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)**

Tout matériau soumis à un programme thermique subit des transformations qui absorbent ou libèrent de l'énergie. Autrement dit, à toute transformation est liée une variation d'enthalpie que l'on mesure par calorimétrie. Initialement, seule une différence de température

$\Delta T$  entre l'échantillon et la référence inerte était mesurée. L'évolution technologique a permis actuellement que l'on transforme ce  $\Delta T$  en une différence de flux thermique.

Nous avons utilisé un analyseur SETARAM DSC92 pour suivre l'évolution structurale des poudres, le cycle thermique appliqué consiste en un chauffage de l'ambiante jusqu'à la température 520°C, avec un maintien de 5 minutes à cette température et une vitesse de chauffage de 5 °C.min<sup>-1</sup>, suivi d'un refroidissement jusqu'à l'ambiante avec la même vitesse.

### **2.5. Profilo-mètre**

Nous avons utilisé un profilo-mètre (Dektak) pour mesurer le profil extérieur vertical d'un échantillon. Une micro aiguille est abaissée sur l'échantillon posé sur une estrade de haute précision. Le diamètre de cette estrade est 125 mm. L'estrade translate l'échantillon (selon une vitesse et une longueur précisées par l'utilisateur), faisant déplacer l'aiguille en haut et en bas verticalement au cours de son déplacement le long de la surface. Le mouvement vertical de l'aiguille est mesuré électriquement et converti en format numérique. Le profil topographique est visualisé sur écran et sauvegardé sur disque dur de l'ordinateur pour un traitement ultérieur.

Notre travail de recherche porte sur l'étude de l'élaboration et la caractérisation des couches minces nanostructurées d'oxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) non dopées et dopées avec l'oxyde de zirconium ( $\text{ZrO}_2$ ) ou avec l'oxyde de zinc ( $\text{ZnO}$ ).

Nous étudions en particulier les caractéristiques structurales, thermiques et optiques des couches minces de  $\text{TiO}_2$  dopées à l'oxyde de zinc ou à l'oxyde de zirconium. Nous recherchons les conditions optimales de préparation des couches minces.

Afin d'obtenir des couches minces ayant une bonne adhérence, nous évaluerons l'influence des paramètres tels que : l'humidité, la viscosité, la vitesse de retrait, la température du recuit et l'épaisseur de la couche (nombre de trempages). Nous présentons ensuite les résultats obtenus par les différentes techniques d'investigation, que nous avons utilisées lors de la caractérisation des xérogels et des couches minces.

## ***L'oxyde de Titane dopé à la Zircone ( $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ )***

### ***1. Caractérisation de la solution***

#### ***1.1. Influence de la viscosité***

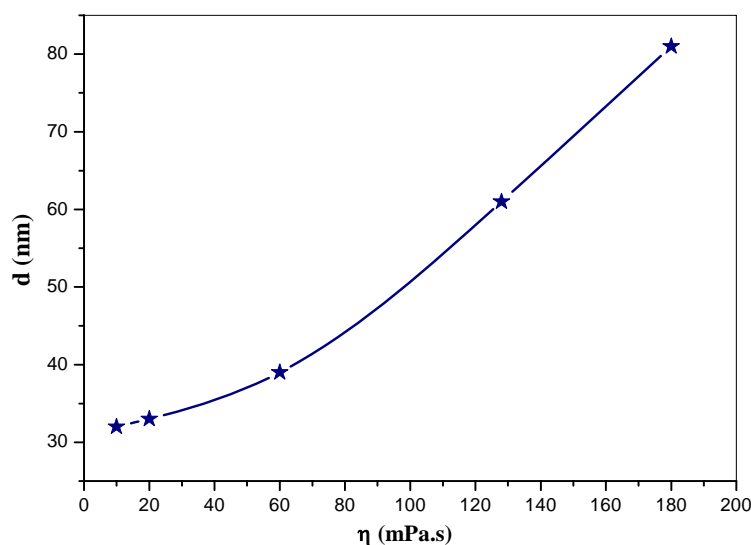
Cette partie est consacrée à étudier l'effet du vieillissement du sol et par la même occasion de sa viscosité sur l'épaisseur. Pour cela, cinq échantillons sont élaborés, successivement le jour, le lendemain, après sept jours, après 10 jours et après quatorze jours de la synthèse du sol, dans les mêmes conditions expérimentales : une vitesse de tirage de 0,6 cm/s, un prétraitement thermique à 400°C pendant 2 heures. La conservation du sol durant les 14 jours est faite à la température ambiante et la mesure de la viscosité est effectuée par un viscosimètre. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau IV.1.

La figure IV.1 montre une augmentation significative de l'épaisseur de la couche avec la viscosité. Elle passe d'une valeur de 32 nm d'épaisseur pour une viscosité de 10 mPa.s, le jour de la synthèse à une valeur de 81 nm pour 180 mPa.s de viscosité, 14 jours après. Cette évolution s'explique par l'avancement des réactions chimiques qui forment le réseau minéral. Elles favorisent ainsi la gélification du sol avec le temps, ce qui est en bon accord avec la littérature [75,76].

Une étude de l'influence des conditions de la conservation du sol sur la viscosité a été réalisée. Elle a montré que la conservation au froid du sol à limiter l'augmentation de l'épaisseur. Après une conservation à froid durant une semaine, la viscosité vaut environ 30 mPa.s et l'épaisseur à une valeur de l'ordre de 35 nm.

**Tableau IV.1:** Variation de l'épaisseur en fonction de la viscosité du sol utilisé pour l'élaboration.

	<i>L'âge de la solution</i>	$\eta$ en (mPa.s)	<i>L'épaisseur d (nm)</i>
<i>À T ambiante</i>	<i>0 jour</i>	<i>10</i>	<i>32</i>
	<i>1 jour</i>	<i>20</i>	<i>33</i>
	<i>7 jours</i>	<i>60</i>	<i>39</i>
	<i>10 jours</i>	<i>110</i>	<i>61</i>
	<i>14 jours</i>	<i>180</i>	<i>81</i>
<i>À T=4°C</i>	<i>7 jours</i>	<i>30</i>	<i>35</i>



**Figure IV.1.** Variation de l'épaisseur en fonction de la viscosité du sol utilisé pour l'élaboration.

## 2. Caractérisation des poudres(xérogels)

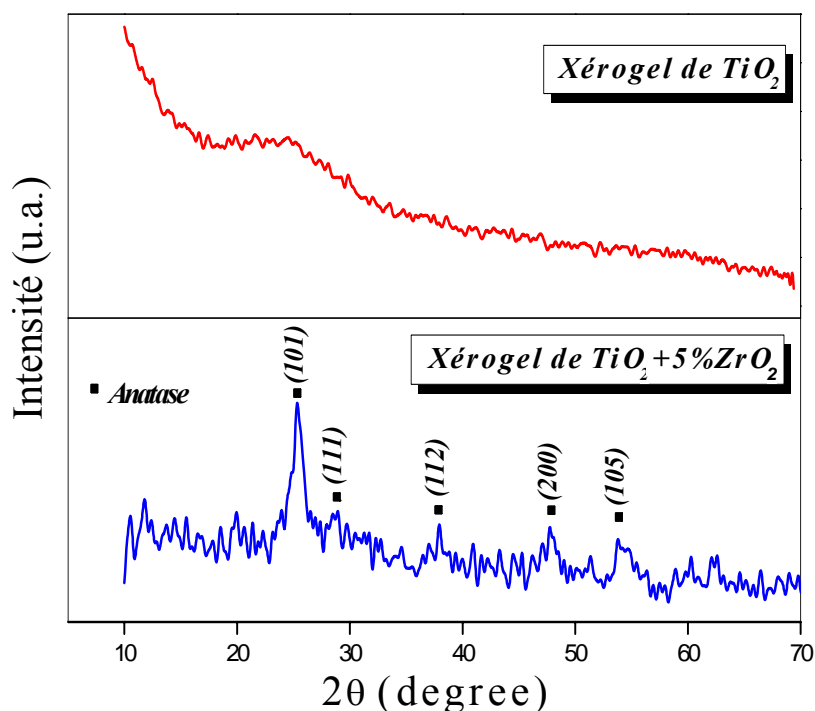
### 2.1. Diffraction des rayons X (XRD)

La figure IV.2 illustre l'évolution des spectres des rayons X des xérogels de  $\text{TiO}_2$  non dopé ainsi que celui dopé à 5% de  $\text{ZrO}_2$  et obtenue après un vieillissement de trois mois à la température ambiante. Nous remarquons que l'évolution du diagramme de diffraction

des rayons X correspondant au xérogel d'oxyde de titane non dopé, obtenu après l'évaporation des composés organiques montre que la structure de celui-ci est amorphe.

Nous savons que la cristallisation de la poudre de l'oxyde de titane dépend des conditions de travail. Dans le travail d'Ivanda et al. [232], l'excellente maîtrise du taux d'hydrolyse de Ti(IV) isopropoxide par une réaction d'estérification entre l'acide carboxylique (acétique, formique, oxalique) et l'alcool (éthanol, amyliques) ont été réalisés. Ils ont trouvé que la cristallisation de la poudre de  $\text{TiO}_2$  obtenue par voie sol-gel dépend de l'acide utilisé; pour l'acide acétique la poudre est amorphe quel que soit l'alcool utilisé (éthanol ou amyliques), mais pour l'acide formique ils ont trouvé qu'il y a avec la phase amorphe une quantité des nanoparticules d'anatase (la taille des grains est de 6 nm). Musé et al [233] ont obtenu une poudre de  $\text{TiO}_2$  cristallisée en deux phases : l'anatase et la brookite.

Lorsqu'on ajoute 5% de  $\text{ZrO}_2$  dans la solution du  $\text{TiO}_2$  nous trouvons qu'il y a avec la phase amorphe une structure cristalline à grande prédominance des nanoparticules d'anatase où le plus intense correspond au plan (101) avec une taille de 14,8 nm. Cela signifie que l'ajout de  $\text{ZrO}_2$  déclenche la cristallisation de l'oxyde de titane.



**Figure IV.2.** Diagramme de diffraction des rayons X des xérogels de  $\text{TiO}_2$  non dopé ainsi que celui dopé à 5%  $\text{ZrO}_2$ .



## 2.2. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

Afin de suivre l'évolution structurale en fonction de la température de recuit de la poudre de TiO<sub>2</sub> dopées à 5% de ZrO<sub>2</sub>, nous avons procédé à une analyse calorimétrique différentielle (DSC) de la poudre (xérogel) par balayage à faible vitesse (5°C.min<sup>-1</sup>) entre la température ambiante et 550 °C.

Les courbes d'analyse thermique DSC (figure IV.3) des xérogels de TiO<sub>2</sub> non dopé ainsi que celui dopé à 5% de ZrO<sub>2</sub> montrent :

✓ Un comportement similaire dans leur perte de poids. En général il a été attribué à l'élimination de l'eau et de l'alcool adsorbé, à la décomposition thermique du butanol ainsi que la carbonisation ou la combustion de l'acide et aussi à des résidus de matières organiques[234-236]provenant de la synthèse ce qui est représenté par un pic endothermique s'étalant de 50 à 250°C ;

✓ Un pic exothermiques'étalant de 290 à 455°C pour le xérogel de TiO<sub>2</sub>, qui correspond à la cristallisation de l'oxyde de titane [234-235,237] ; l'ajout de 5% de zirconium provoque un décalage du pic exothermique de l'oxyde de titane vers les basses températures et il devient dédoublé, alors il y a une accélération de la cristallisation de l'oxyde de titane par rapport à l'état non dopé.

## 3. Caractérisation des couches minces

### 3.1. L'épaisseur des couches minces

Un profilomètre est utilisé pour mesurer les épaisseursdes couches minces obtenues. Le tableau IV.2 montre que l'épaisseur mesurer croît avec l'augmentation de la température de recuit et le nombre de trempage (figure IV.4)

**Tableau IV.2:** Variation de l'épaisseur d mesuré en fonction de température de recuit et de nombre des trempages de TiO<sub>2</sub> dopées à 5% de ZrO<sub>2</sub>.

<i>L'épaisseur mesurée d (± 0.1) nm</i>					
<i>T (°C)</i>	<i>2 Trempages</i>	<i>3 Trempages</i>	<i>4 Trempages</i>	<i>6Trempages</i>	<i>8Trempages</i>
<i>350°C</i>	63	92	136	206	275
<i>400°C</i>	75	98	147	235	272
<i>450°C</i>	79	108	160	242	286

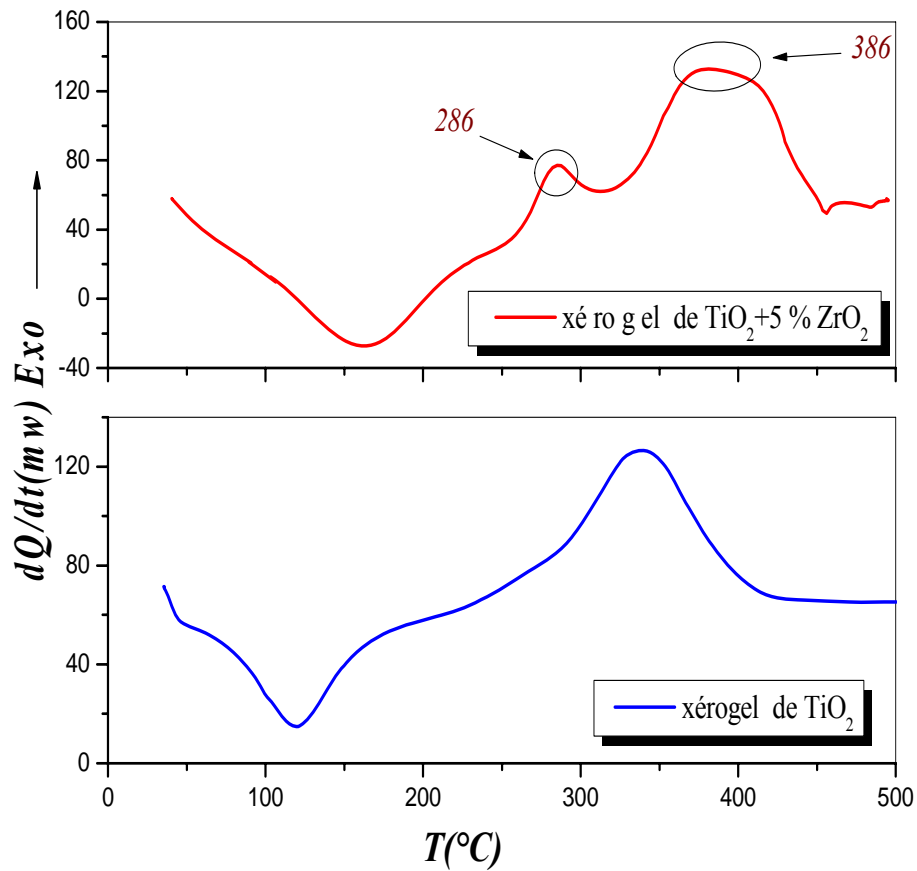


Figure IV.3. Courbe d'analyse thermique des xérogels

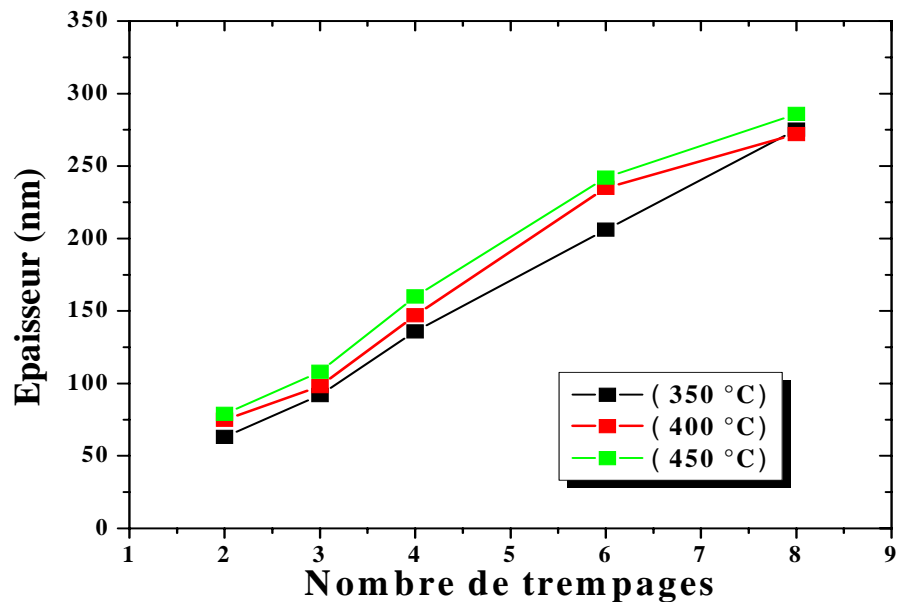


Figure IV.4. Variation de l'épaisseur  $d$  mesurée en fonction de la température de recuit et de nombre des trempages de  $\text{TiO}_2$  dopées à 5% de  $\text{ZrO}_2$ .

### 3.2. Etude de la vitesse de tirage

Une couche mince déposée par la méthode de dip-coating possède une épaisseur qui varie avec la vitesse de tirage à la puissance 2/3 selon Landau et Levich [98,100], à la puissance 1/2 selon Michels et al. [238, 105] ou même proportionnellement à la vitesse de tirage selon Hewak et al. [239]. Pour simplifier, l'épaisseur  $d$  dépend de la vitesse  $U$  d'après la relation suivante:

$$d = b.U^a$$

Soit

$$\ln(d) = a.\ln(U) + \ln(b)$$

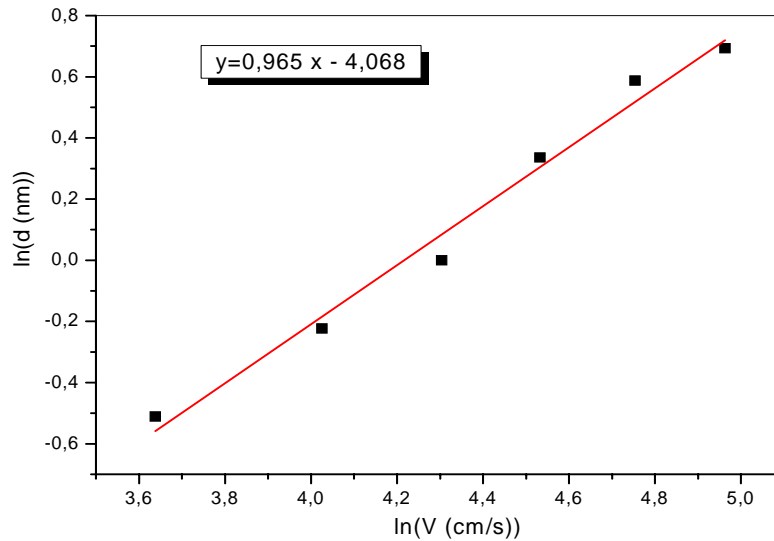
Nous avons ensuite fixé l'objectif de déterminer ce coefficient afin de valider l'un de ces différents modèles. Pour cela, nous avons préparé six échantillons à différentes vitesses de tirage variant de 0,6 cm.s<sup>-1</sup> à 2 cm.s<sup>-1</sup> et dans les mêmes conditions d'élaboration ; nous avons mesuré leurs épaisseurs par profilomètre et les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau IV.3.

Un sol d'une viscosité de 40 mPa.s à 21°C (âgé de 72 heures), avec un traitement thermique à 400°C. Les résultats obtenus par profilomètre sont donnés sur la figure IV.5. Cette courbe montre une augmentation linéaire de  $\ln(d)$  avec  $\ln(U)$ . Nous pouvons, par régression linéaire, en déduire pour  $a$  un coefficient de 0,965. Ils semblent donc que nous nous rapprochons plus des travaux effectués par Hewak et al. [239] montrant une variation proportionnelle de l'épaisseur en fonction de la vitesse de tirage à la puissance 1.

Cette comparaison montre que l'augmentation de la vitesse de tirage, lors de l'élaboration, entraîne une augmentation de l'épaisseur.

**Tableau IV.3:** Variation de l'épaisseur  $d$  mesurée en fonction de la vitesse de tirage des couches minces de TiO<sub>2</sub> dopées à 5% de ZrO<sub>2</sub>.

Vitesse (cm.s <sup>-1</sup> )	0.6	0.8	1	1.4	1.8	2
Epaisseur (± 0.1 nm)	38	56	74	93	116	143



**Figure IV.5.** Variation du logarithme de l'épaisseur en fonction du logarithme de la vitesse de tirage.

### 3.3. Diffraction des rayons X (XRD)

#### 3.3.1. Cristallisation

Afin d'assurer la qualité structurale des échantillons, nous avons effectué des mesures de diffraction des rayons X sur plusieurs échantillons. L'exploitation du spectre de diffraction des rayons X nous a permis de déterminer :

- ✓ La qualité cristalline,
- ✓ D'évaluer les contraintes,
- ✓ De mesurer la taille des grains, etc.

Les films ont été analysés par diffraction de rayons X (DRX) en incidence rasante.

Nous avons suivi l'évolution structurale des couches minces de  $\text{TiO}_2$  non dopées ainsi que ceux dopées à 5% de  $\text{ZrO}_2$  en fonction de la température de recuit, variant de  $350^\circ\text{C}$  à  $450^\circ\text{C}$  et de nombre de trempages (2, 4, 6, 8 trempages).

##### 3.3.1.1. L'influence de l'épaisseur

La figure IV.6 montre les diagrammes de diffraction des rayons X correspond aux couches minces de  $\text{TiO}_2$  dopées à 5% de  $\text{ZrO}_2$  et ayant subi un recuit à la température  $450^\circ\text{C}$  et pour différents nombres de trempages (2, 4, 6, 8 trempages). En analysant les spectres obtenus, nous remarquons la présence de plusieurs raies bien définies, ce qui prouve que les échantillons sont cristallisés. Les raies de diffraction sont celles

caractéristiques des phases anatase et brookite, par contre A. Kitiyanan et *al.* [240,241] B. Neppolian et *al.* [242] ont montré que l'oxyde de titane dans les mêmes conditions de travail que nous, se cristallise uniquement en phase anatase et ils ont trouvé que l'ajout de  $ZrO_2$  n'a pas contribué à aucun changement dans la morphologie.

On constate la variation de la largeur à mi-hauteur des raies de diffraction entre les échantillons. Cette variation s'explique en général par deux effets : la taille des cristallites ou les microdéformations dans le réseau.

On note sur le diagramme la présence de sept (7) raies de diffraction situées à  $2\theta(^{\circ})$  : 25.35, 30.41, 35.51, 48.21, 50.90, 54.78 et 60.76. Ces pics correspondent aux plans : (101), (112), (200), (105), (211) et (204) sont attribués à la phase anatase. Sauf la raie qui apparaît à  $30.41^{\circ}$  est attribuée au plan (111) de la phase brookite, de structure orthorhombique où les paramètres de maille sont :  $a = 0,546$  nm;  $b = 0,918$  nm etc =  $0,514$  nm. Nous constatons aussi une élévation rapide de l'intensité des pics en fonction de l'augmentation de l'épaisseur de la couche. Ce résultat traduit une augmentation du taux de cristallinité du matériau, qui s'accompagne d'une augmentation de la taille des grains. Donc l'intensité des raies caractéristiques d'anatase (101) et de brookite (111) augmentent au fur et à mesure que le nombre de trempages croît pour un recuit à  $450^{\circ}C$ .

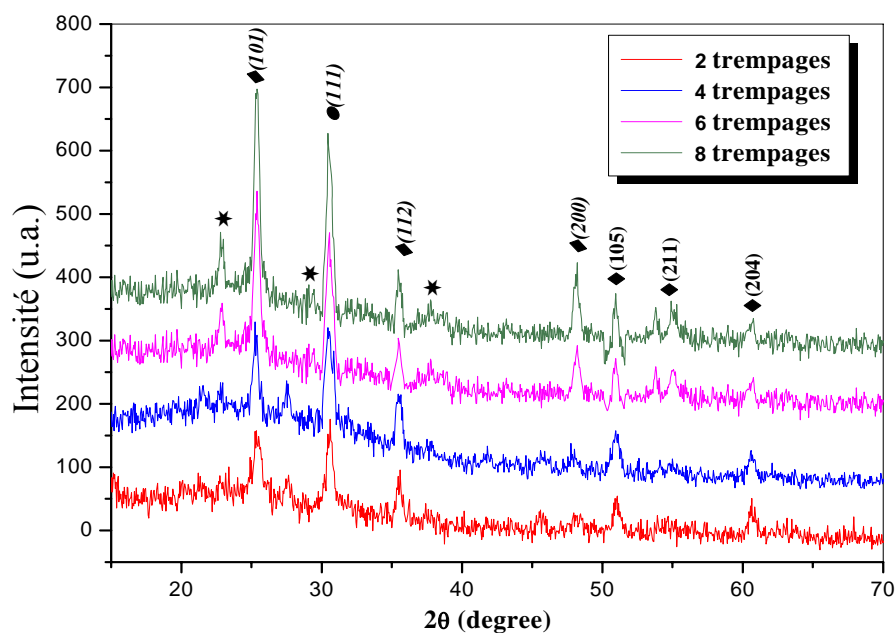
### **3.3.1.2. L'influence de la température de recuit :**

Les diagrammes de diffraction des rayons X (figure IV.7) indiquent l'évolution structurale des couches minces de  $TiO_2$  dopées à 5%  $ZrO_2$  en fonction de la température de recuit de  $350^{\circ}C$  à  $450^{\circ}C$ . Ils montrent que les couches minces cristallisent dans tout le domaine de température. Cette évolution se traduit par une augmentation de l'intensité diffractée par les plans (101) de l'anatase, couplée à une diminution de la largeur à mi-hauteur du pic correspondant, donc une augmentation de la taille de cristallite.

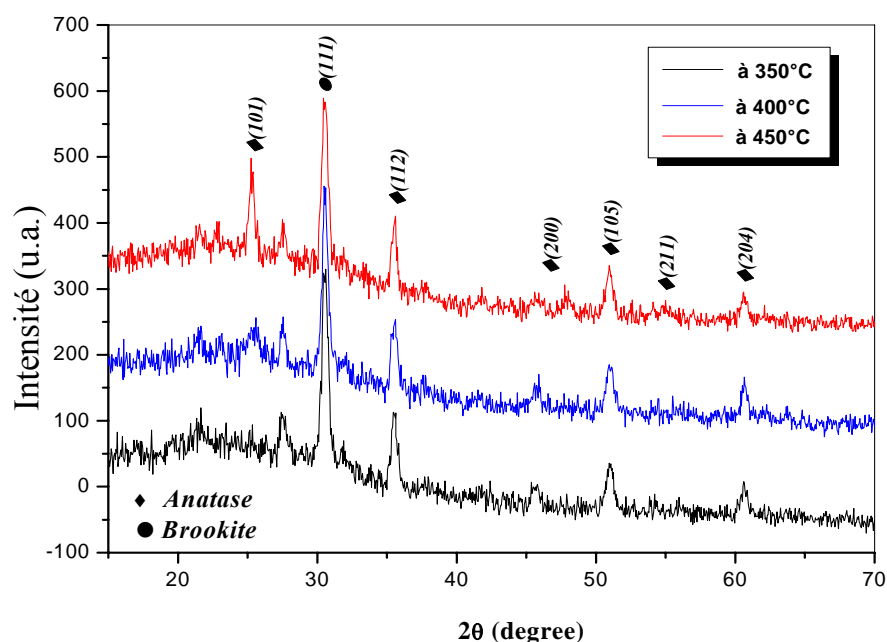
### **3.3.1.3. L'influence du dopant:**

Le dopage de  $TiO_2$  à 5% de  $ZrO_2$  mène pratiquement aux mêmes effets c.-à-d. les courbes (figure IV.8) ont la même allure par rapport à l'état non dopé, donc la cristallisation de la phase anatase et la phase brookite.

Nous remarquons que le diagramme de diffraction des rayons-X de l'état dopé se décale vers les grands angles par rapport à l'état non dopé ( $\text{TiO}_2$  pur).

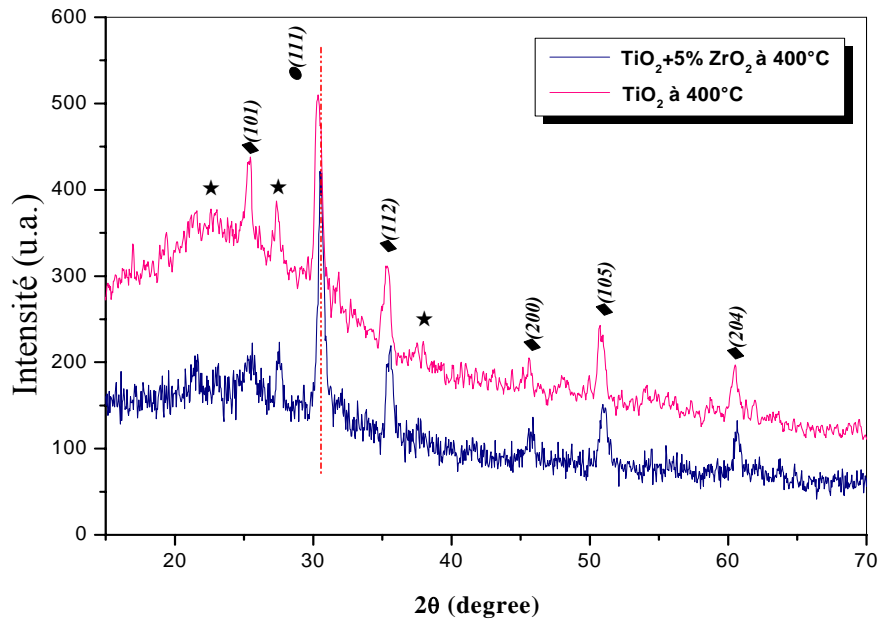


**Figure IV.6.** Diagramme de diffraction des rayons X des différents nombres de trempages de  $\text{TiO}_2$  dopées à 5% de  $\text{ZrO}_2$ . ★: substrat, ◆: anatase, ●: brookite



**Figure IV.7.** Diagramme de diffraction des rayons X des couches minces de  $\text{TiO}_2$  dopées à 5% de  $\text{ZrO}_2$  traitées à différentes température de recuit pour 2 trempages.

◆: anatase, ●: brookite



**Figure IV.8.** Diagramme de diffraction des rayons X des couches minces de  $\text{TiO}_2$  non dopées et dopées à 5% de  $\text{ZrO}_2$  traitées à  $400^\circ\text{C}$  pour 2 trempages.

★ : substrat, ◆ : anatase, ● : brookite

### 3.3.2. Croissance cristalline

Les spectres de diffraction, nous ont permis de déterminer la structure ainsi que la taille des nano-cristaux de l'oxyde de titane dopé à 5% de  $\text{ZrO}_2$ . Cette dernière est calculée à partir de l'équation de Scherrer [243] :

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Où :

- ✓ D (nm) : Taille apparente des cristallites;
- ✓ K est une constante égale à 0,94 ;
- ✓  $\lambda$  (nm): Longueur d'onde de la raie  $\kappa\alpha$  du cuivre ( $\lambda=1.542\text{\AA}$ ) ;
- ✓  $\beta$  est la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction ;
- ✓  $\theta$  l'angle de diffraction.

Les valeurs calculées de la taille des grains ainsi que les plans réticulaires sont données dans le tableau IV.4.

**Tableau IV.4** : Taille des grains et identification des pics de diffraction des couches minces.

		<i>Temps de maintien et T de recuit</i>	<i>Phase</i>	<i>(hkl)</i>	<i>d (nm)</i>
<i>Xérogel</i>	<i>TiO<sub>2</sub></i>	<i>3 mois à T<sub>amb</sub></i>	Amorphe		
			Anatase	(101)	14,8
<i>Même épaisseur</i>	<i>TiO<sub>2</sub> +5%ZrO<sub>2</sub></i>	<i>2 heures à 350°C</i>	Anatase	(101)	8,58
			Brookite	(111)	17,50
			Anatase	(112)	16,66
			Anatase	(200)	14,74
			Anatase	(105)	16,33
			Anatase	(101)	10,09
		<i>2 heures à 400°C</i>	Brookite	(111)	17,61
			Anatase	(112)	17,27
			Anatase	(200)	15,57
			Anatase	(105)	18,71
			Anatase	(101)	13,92
			Brookite	(111)	18,06
	<i>2 heures à 450°C</i>	Anatase	(112)	19,09	
		Anatase	(200)	18,63	
		Anatase	(105)	20,56	
		Anatase	(101)	09.21	
		Brookite	(111)	16.37	
		Anatase	(112)	13.78	
<i>TiO<sub>2</sub></i>	<i>2 heures à 400°C</i>	Anatase	(200)	16.05	
Anatase		(105)	18.24		

Le tableau IV.4 présente les tailles de grains calculées à différentes températures de recuit. Nous constatons que la taille des cristallites croît en fonction de la température de recuit.

Les figures IV.9 et IV.10 représentent l'évolution de la taille moyenne des cristallites D composant les couches minces en fonction de la température de recuit et pour un temps de maintien de 2 heures.

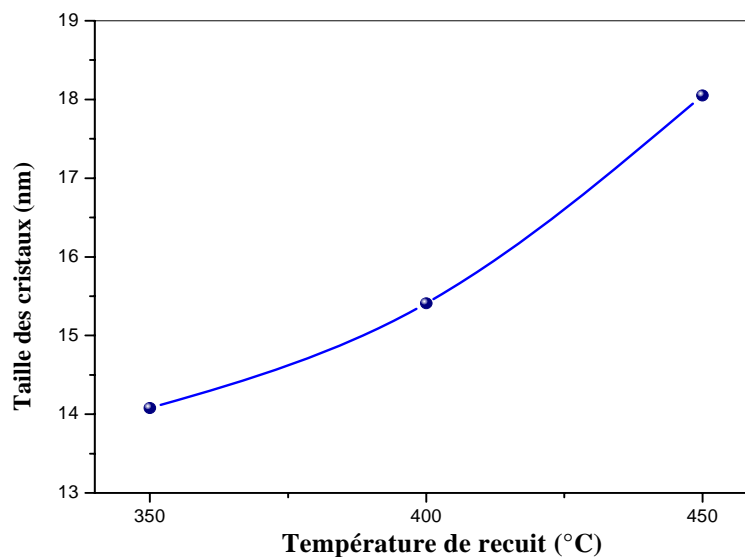
Cette évolution peut être interprétée par la loi d'Arrhénius :

$$D = D_0 \exp(-E_a/k_b T),$$

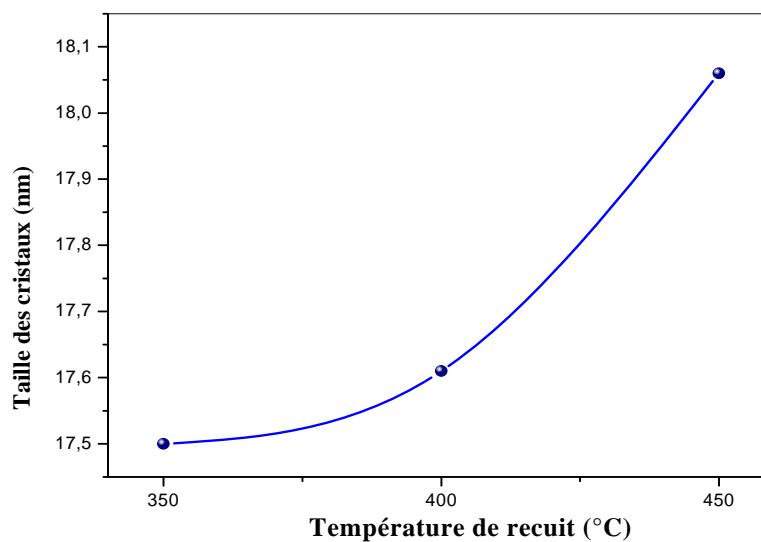
Où :

- ✓  $E_a$  est l'énergie d'activation de cristallisation ;
- ✓  $k_b$  la constante de Boltzmann ;
- ✓  $D_0$  le facteur préexponentiel.





**Figure IV.9.** Evolution de la taille des cristaux de l'anatase en fonction de la température de recuit.



**Figure IV.10.** Evolution de la taille des cristaux de la brookite en fonction de la température de recuit.

La taille  $D$  tend vers l'infini pour des températures élevées. Cette loi d'évolution de la taille moyenne des cristallites en fonction de l'inverse de la température de recuit a été adoptée par plusieurs auteurs [244,245]. Les figures IV.11 et IV.12 permettent d'estimer les valeurs des énergies d'activation de cristallisation des phases anatase et brookite et nous trouvons comme valeur  $E_a = 0,096$  eV pour la cristallisation de l'anatase et  $E_a = 0,012$  eV pour la cristallisation de la brookite.

### 3.3.3. Effets de la microdéformation

Les spectres de diffraction des rayons X ont été exploités pour déterminer la taille des grains  $D$ , la densité des dislocations  $\delta$ , le nombre de cristallites  $N$  par unité de surface et la microdéformation  $\varepsilon$  dans nos films. L'exploitation des pics de diffraction pour la détermination de ces paramètres a été largement utilisée, les grandeurs tel que la densité des dislocations; le nombre des cristallites par unité de surface et la microdéformation sont nouvellement introduites par Ray et al. [246].

La densité de dislocations  $\delta$ , le nombre de cristallites  $N$  par unité de surface et lamicrodéformation  $\varepsilon$  ont été calculés à partir des formules suivantes [247] :

✓ La densité de dislocations :

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

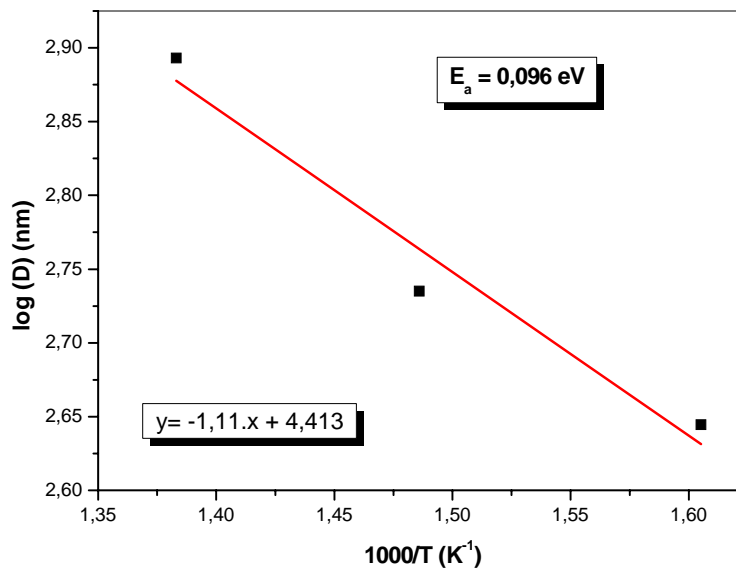
✓ Le nombre de cristallites :

$$N = \frac{d}{D^3}$$

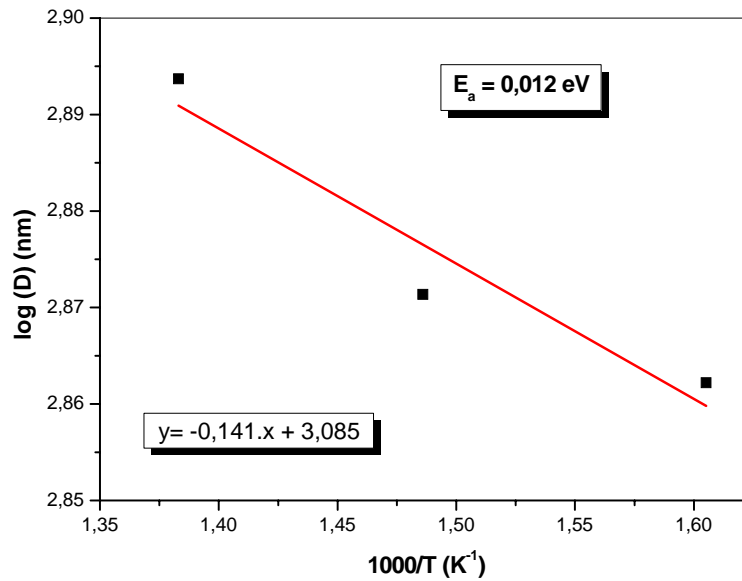
✓ Lamicrodéformation :

$$\varepsilon = \frac{\Delta(2\theta) \cdot \cos \theta}{4}$$

Où  $d$  est l'épaisseur du film.



**Figure IV.11** : Tracé de  $\log(D)$  en fonction de l'inverse de la température  $1000/T$



**Figure IV.12 :** Tracé de  $\log(D)$  en fonction de l'inverse de la température  $1000/T$ .

En réalité la microdéformation  $\varepsilon$  ainsi calculée est une grandeur sans unité, qui est proportionnelle aux contraintes structurales bien connues causées par la distorsion du réseau. Généralement, les contraintes dans les films sont calculées à partir du décalage  $\Delta d$  de l'inter-plan par rapport à sa valeur  $d_0$  dans le monocristallin. Ce décalage est estimé à partir de la position (décalage) du pic de diffraction. Cette méthode exige la connaissance des constantes d'élasticité  $C_{ij}$  de chaque plan. Généralement, ces constantes ne sont pas disponibles. Dans la littérature, les autres approches de l'estimation de la microdéformation de film comme étant le rapport  $\varepsilon = \Delta d / d_0$

Les paramètres structuraux calculés sont présentés dans le tableau IV.5.

Il est intéressant de noter que la taille des grains augmente et les défauts comme la densité de dislocation et la microdéformation diminuent au fur et à mesure que l'épaisseur de nos films augmente. Comme nous remarquons que la variation des microdéformations est en parfaite corrélation avec celle de la densité de dislocations  $\delta$ . Lorsque ces derniers augmentent, nous constatons la diminution de la taille des grains. L'élévation de la température de recuits provoque la recristallisation des nanoparticules. En effet, les étapes de nucléation, de coalescence et de croissance deviennent stables ce qui cause la diminution de la microdéformation dans le réseau du film formé.

**Tableau IV.5** : Paramètres structuraux des couches minces.

<i>Température de recuit T (°C)</i>	<i>Phase</i>	<i>Taille du grain (de cristallite)D (nm)</i>	<i>Densité de dislocation(10<sup>-4</sup> traits/nm<sup>2</sup>)</i>	<i>Nombre de cristallites /unité de surfaceN(10<sup>-3</sup> nm<sup>-2</sup>)</i>	<i>Microdéformation ε (10<sup>-4</sup>)</i>
<b>350</b>	Anatase	8,58	135,84	99,74	3,11
	Brookite	17,50	32,65	11,76	3,89
	Anatase	16,66	36,03	13,62	4,52
	Anatase	14,74	46,03	19,67	6,69
	Anatase	16,33	37,50	14,47	7,53
<b>400</b>	Anatase	10,09	98,22	73,01	3,07
	Brookite	17,61	32,25	13,73	3,82
	Anatase	17,27	33,53	14,56	4,44
	Anatase	15,57	41,25	19,87	6,37
	Anatase	18,71	28,57	11,45	7,58
<b>450</b>	Anatase	13,92	51,61	29,29	2,98
	Brookite	18,06	30,66	13,41	3,74
	Anatase	19,09	27,44	11,36	4,38
	Anatase	18,63	28,81	12,22	6,34
	Anatase	20,56	23,66	9,09	7,47

### 3.4. Analyse des spectres Raman

Des études par spectrométrie Raman ont été réalisées afin de valider et renforcer les conclusions tirées des études faites par la diffraction des rayons X.

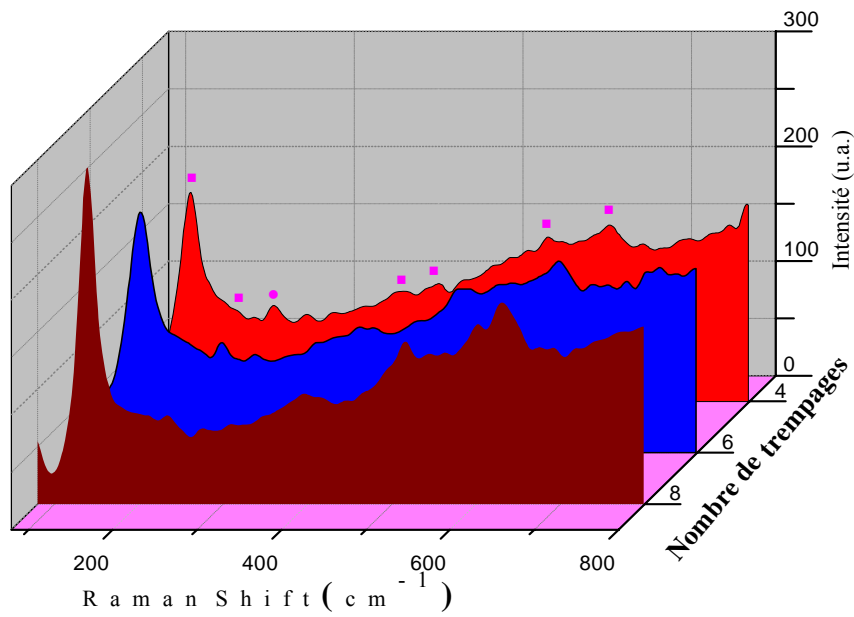
L'intérêt de l'étude structurale par spectrométrie Raman est d'observer l'évolution des différentes espèces qui entrent en jeu au cours de la cristallisation. Les spectres Raman de TiO<sub>2</sub> ont été intensivement étudiés par plusieurs chercheurs. Felske et Plieth [248] ont étudié les spectres Raman des films d'oxyde de titane formés électro chimiquement sur des électrodes de Ti. Par contre, Turković et al. [249,250] ont étudié des films de TiO<sub>2</sub> traités thermiquement. Musié et al. [233] ont pour leur part étudié les nanoparticules de TiO<sub>2</sub> sous forme d'une poudre, Kelly et al. [251] ont étudié les nanoparticules de TiO<sub>2</sub> sous forme d'un aérogel.

Dans ce travail, nous allons étudier les spectres expérimentaux de diffusion Raman des couches minces de TiO<sub>2</sub> dopées à 5% de ZrO<sub>2</sub>, obtenues à différents trempages (différentes épaisseurs) et traitées à une température de recuit 450°C pendant deux heures.

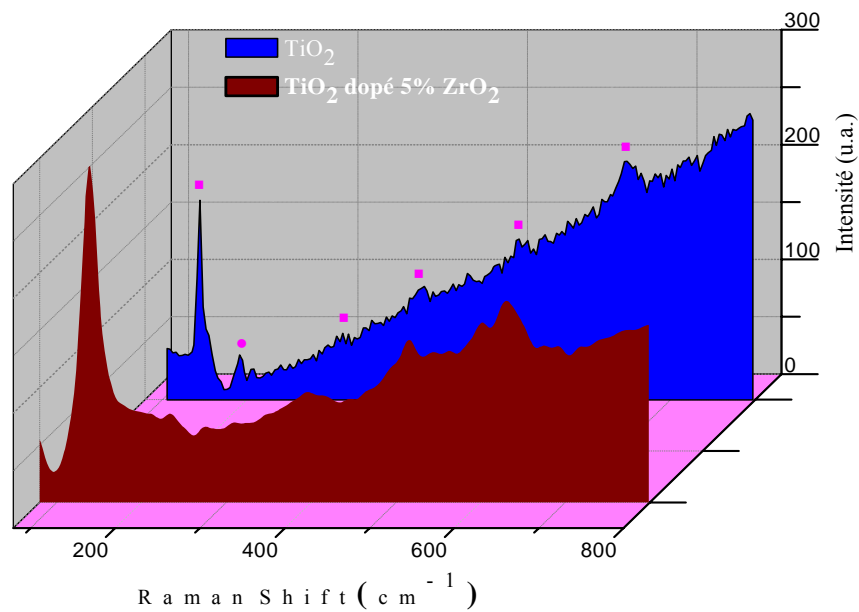
La figure IV.13 illustre la superposition des spectres Raman des échantillons de 4, 6 et 8 trempages déposées et traitées à 450 °C. Ces derniers montrent l'influence de l'épaisseur sur la formation des phases. Les spectres exhibent les mêmes phénomènes que ceux observés sur les diagrammes des rayons X. Les spectres montrent une série de sept bandes de vibration repérées vers 138, 202, 234, 396, 515, 602, 630 cm<sup>-1</sup>. Où les cinq bandes : 138 cm<sup>-1</sup> (forte), 202 cm<sup>-1</sup> (faible), 515 cm<sup>-1</sup> (faible), 602cm<sup>-1</sup> (faible) et 630cm<sup>-1</sup> (moyen), correspondant aux modes de vibrations E<sub>g</sub> et la bande : 234 cm<sup>-1</sup> correspond au mode de vibration B<sub>1g</sub>. Ces vibrations sont attribuées à la présence de la phase anatase. Par contre la bande de vibration située à 234 cm<sup>-1</sup> correspond à la phase brookite. Ce qui est en bon accord avec la littérature [252-256] sauf pour le pic qui correspond à la phase brookite. Ces spectres montrent aussi une élévation de l'intensité des pics lorsque l'épaisseur de la couche augmente. Donc ces bandes deviennent de plus en plus intenses et mieux définies, ce qui implique une augmentation de la cristallinité du matériau et de la taille des grains.

La figure IV.14 illustre la superposition des spectres Raman des couches minces, 4 trempages déposées et traitées à 450 °C, de TiO<sub>2</sub> non dopées et dopées au ZrO<sub>2</sub>. Nous observons que les spectres ont la même allure quel que soit l'état. Les échantillons sont caractérisés par les mêmes bandes de vibration, de l'état dopé, cités précédemment des phases : anatase et brookite.

Nous observons un décalage du pic le plus intense (anatase) vers les petites longueurs d'ondes pour les couches minces de TiO<sub>2</sub> dopées au ZrO<sub>2</sub> par rapport à celles de TiO<sub>2</sub> non dopées. Ce phénomène peut être lié à l'effet de confinement de la phase anatase. Nous pouvons conclure aussi que les résultats de spectroscopie Raman confirment les résultats obtenus par la diffraction des rayons X.



**Figure IV.13.** Spectres Raman des couches minces de  $\text{TiO}_2$  dopées à 5% de  $\text{ZrO}_2$  obtenues à la température  $450^\circ\text{C}$  et pour différents nombres de trempages. ■: anatase, ●: brookite



**Figure IV.14.** Spectres Raman des couches minces de  $\text{TiO}_2$  non dopées et dopées à 5% de  $\text{ZrO}_2$ , traitées à  $450^\circ\text{C}$  pour 4 trempages. ■: anatase, ●: brookite

### 3.5. Analyse des Spectres infrarouge (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (FTIR) est utilisée pour comprendre le comportement du matériau provoqué par des traitements thermiques.

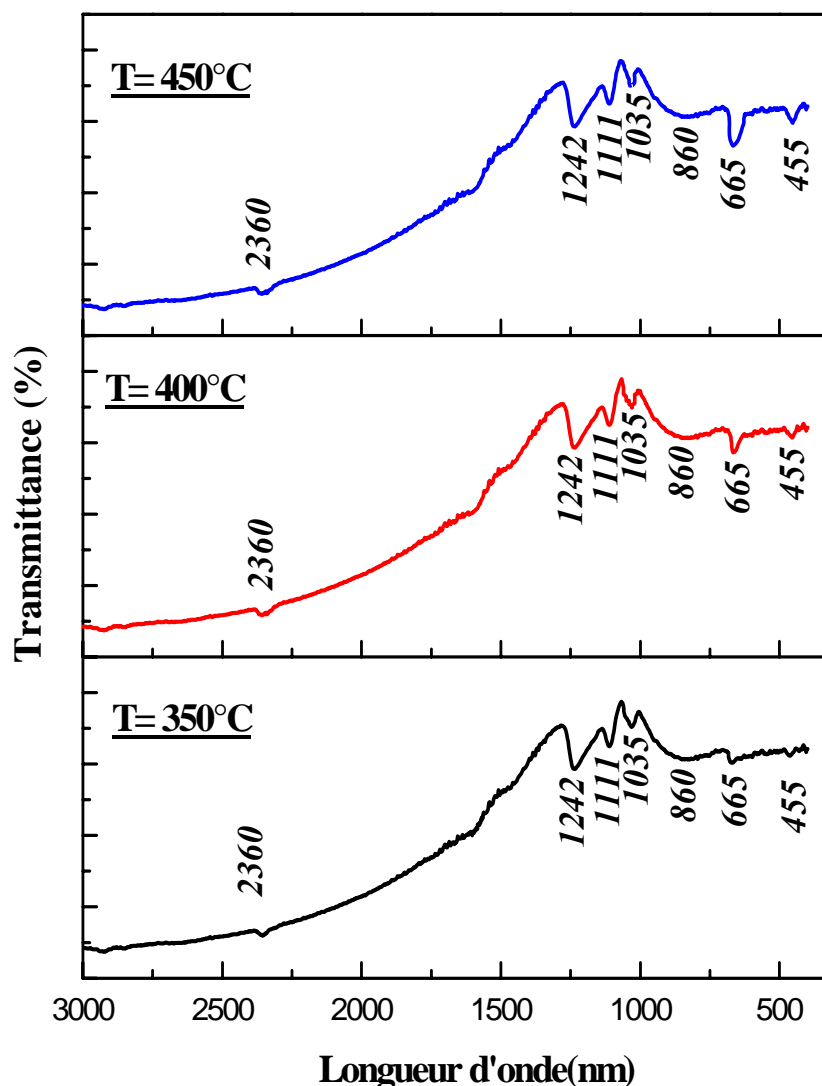
La plus part des fréquences de vibration des liaisons chimiques se trouvent dans le domaine Infra Rouge (IR) du rayonnement électromagnétique. Ainsi si on irradie une molécule par une onde électromagnétique dans ce domaine, il y aura une absorption de l'énergie incidente à chaque fois que la fréquence de celle-ci sera égale à une des fréquences de vibration de la liaison.

Les spectres de transmission pour l'IR sont obtenus par un balayage systématique, le nombre d'onde variant de 400 à 3000  $\text{cm}^{-1}$ , et chaque fréquence absorbée caractérise un mode de vibration d'un type de liaison.

En effet de manière générale le domaine haute fréquence correspond aux vibrations de l'eau et des molécules organiques, alors que les molécules organométalliques vibrent dans le domaine des basses fréquences.

La figure IV.15 montre les spectres infrarouges des couches minces de  $\text{TiO}_2$  dopées à 5%  $\text{ZrO}_2$  et déposées sur des substrats de silicium, obtenues pour différentes températures de recuit pendant 2 heures. Les spectres présentent une première bande située au voisinage de  $2360 \text{ cm}^{-1}$  qui est attribuée aux vibrations de déformation des groupements hydroxyles O-H de la molécule d'eau (due à la présence d'eau  $\text{H}_2\text{O}$  qui n'était pas complètement évaporé lors de recuit), les autres pics à  $1242 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1111 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1035 \text{ cm}^{-1}$  et  $860 \text{ cm}^{-1}$  caractérisent les vibrations des liaisons Ti-OH et une bande à  $665 \text{ cm}^{-1}$  correspond aux modes de vibration des liaisons du squelette Ti-O-Ti et enfin une bande à  $455 \text{ cm}^{-1}$  de la liaison O-Ti-O, ces deux derniers correspondent à la cristallisation du dioxyde de titane, ce qui est en bon accord avec la littérature [257-262].

Nous constatons que l'intensité des bandes de vibrations situées au voisinage de  $665 \text{ cm}^{-1}$  et de  $455 \text{ cm}^{-1}$  augmente en fonction de l'élévation de la température de recuit. Ceci implique que le nombre des liaisons Ti-O-Ti et O-Ti-O caractéristique de la cristallisation du dioxyde de titane, croît aussi.



**Figure IV.15.** Spectres Infrarouge des couches minces de  $\text{TiO}_2$  dopées à 5% de  $\text{ZrO}_2$  pour 4 trempages et traitées à différentes températures de recuit.

### 3.6. Observation de l'état de surface des films













#### 3.6.1. Microscopie optique

Nous pouvons conclure que l'augmentation de l'épaisseur et la température de recuit des couches minces influent sur la structure et la couleur des couches minces, ce qui conduit aux changements de l'indice de réfraction et de la porosité. Le changement de couleur est illustré dans le tableau IV.6. Cette variation de couleurs est liée aux effets d'interférences optiques induites par des variations d'épaisseur.

D'après le tableau IV.6, nous constatons que quel que soit la température de recuit, la couleur change en fonction du nombre de trempages (en fonction de l'épaisseur).



**Tableau IV.6 :** Variation de la couleur des couches minces d'oxyde de titane dopées au ZrO<sub>2</sub> en fonction de la température de recuits et du nombre de trempages (différentes épaisseurs).

<i>Température de recuit</i>	<i>Nombres de trempages</i>			
	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>6</b>	<b>8</b>
<b>350°C</b>				
<b>400°C</b>				
<b>450°C</b>				

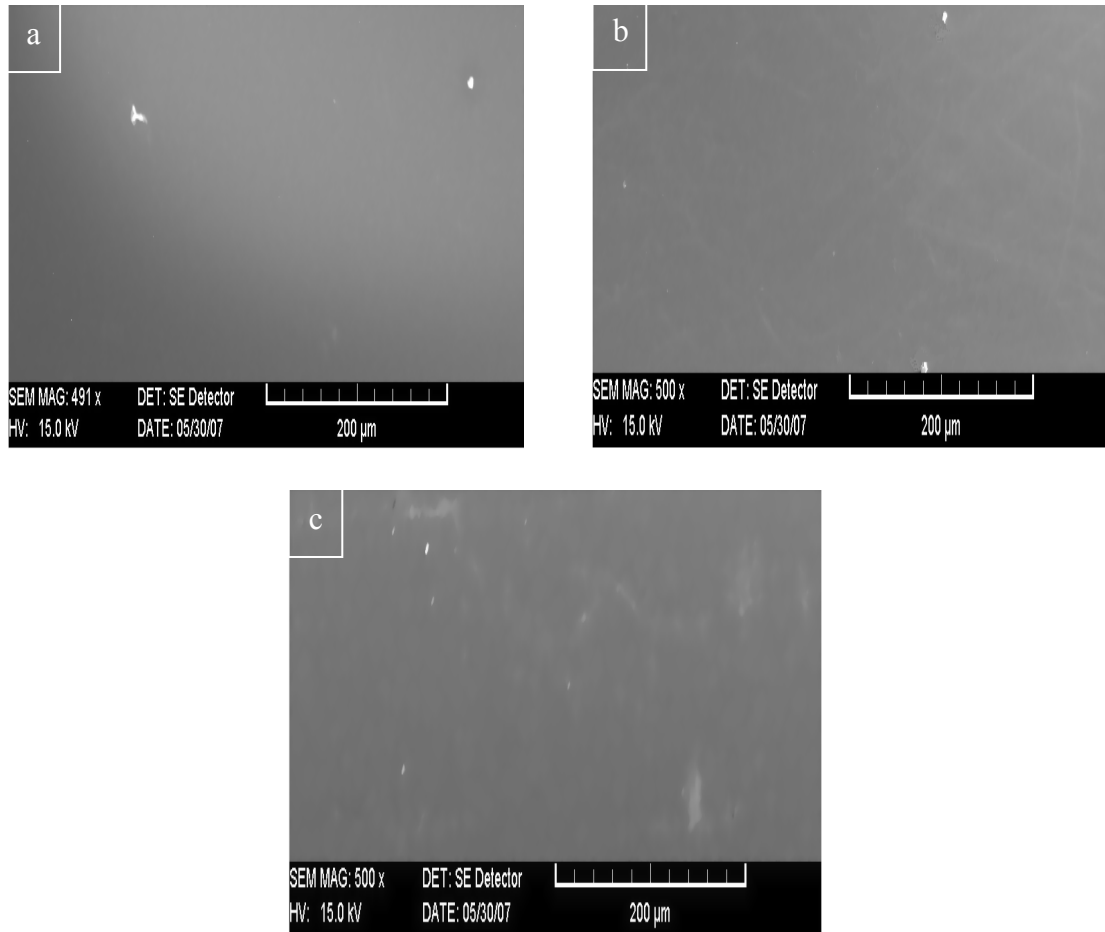
### 3.6.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Nous avons synthétisé des films minces de TiO<sub>2</sub> dopées à 5% de ZrO<sub>2</sub> par utilisation de 6 cycles trempage/tirage/séchage. Le recuit thermique ne se fait qu'après obtention de la dernière couche, à différentes températures : 350, 400, 450°C. Les échantillons obtenus ont été observés par microscopie électronique à balayage (MEB) afin d'étudier leurs aspects de surface.

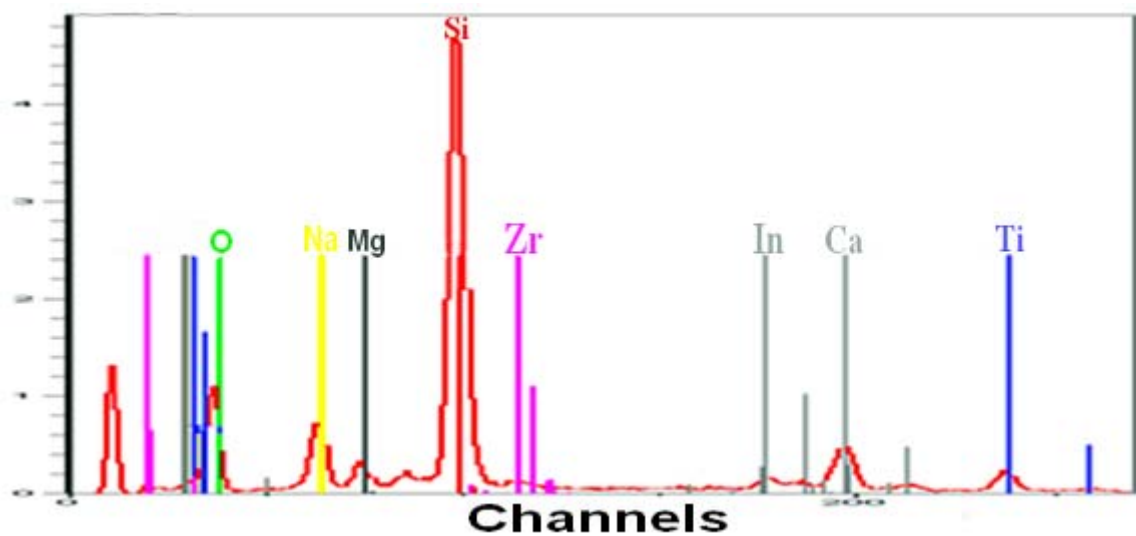
Nous avons observé au microscope électronique à balayage l'évolution de la morphologie des couches minces déposées sur des substrats en ITO. Les micrographies (figure IV.16) montrent que les couches minces sont homogènes et présentent un état de surface sans craquelure et surtout exempts de fissuration sur toute la surface de l'échantillon quel que soit la température de recuit. Ces observations traduisent le fait que les contraintes introduites par la température lors de la cristallisation ne sont pas importantes au point de détériorer la continuité de surface des couches minces.

### 3.7. Analyse du Spectre (EDX)

Une série d'analyses a été réalisée sur différentes zones du film en plus d'une analyse globale permettant de vérifier l'homogénéité de la composition chimique de la couche mince du TiO<sub>2</sub> dopée au ZrO<sub>2</sub>. La figure IV.17 présente le résultat de la quantification des éléments présents. Nous notons la présence de titane, de zirconium (Zr) ainsi que d'oxygène (O) qui sont attribuées à la couche mince déposée. Alors que les autres éléments comme Si, In, Ca, Na et Mg sont les constituants du substrat d'ITO.



**Figure IV.16.** Image du MEB des couches minces de TiO<sub>2</sub> dopées au ZrO<sub>2</sub> obtenues pour 6 trempages et différentes température du recuits (a) 350°C (b) 400° et (c) 450°C.



**Figure IV.17.** Courbe de l'analyse X du MEB de couche mince de TiO<sub>2</sub> dopée au ZrO<sub>2</sub>

La composition chimique de film analysé est résumée dans le tableau IV.7.

**Tableau IV.7:** composition élémentaire (% at.) de couche mince de TiO<sub>2</sub> dopée au ZrO<sub>2</sub>; déposé sur un substrat en ITO et traité à 450°C.

	Les éléments de la couche			Les éléments du substrat					Total
	Ti	Zr	O	Na	Mg	Si	Ca	In	
% at.	8,17	1,23	40,13	2,03	3,15	37,83	3,07	4,39	100

### 3.8. Caractérisations par spectrométrie UV-Visible en transmission

#### 3.8.1. Analyse des Spectres de transmittance

Nous savons que l'oxyde de titane présente pour le spectre de la lumière visible un coefficient de diffusion élevé sans zone d'absorption, et que 96 % de l'énergie lumineuse incidente sera réfléchi. De même, il est bien établi que le TiO<sub>2</sub> est insensible à la lumière visible, à cause de sa large bande interdite, qui ne lui permet d'absorber que dans le proche ultraviolet.

Pour notre part, nous avons suivi l'évolution de transmittance T, des couches minces, en fonction de la longueur d'onde. La transmittance T étant définie comme le rapport de l'intensité transmise à l'intensité incidente. Les courbes T (λ) obtenues sont appelées spectres de transmission. De plus, l'exploitation de ce type de spectre nous permet d'accéder à la détermination de l'épaisseur des films, ainsi qu'à certaines autres caractérisations optiques : seuil d'absorption optique, le gap optique, l'indice de réfraction et la porosité du matériau.

La figure IV.18 regroupe les spectres de transmission des couches minces de TiO<sub>2</sub> dopées à 5% de ZrO<sub>2</sub> dans une gamme de 300 à 800 nm. Les films sont obtenus à différentes températures de recuits allant de 350 à 450 °C et pour différents nombres de trempages : 3, 4, 6 et 8 trempages. Les courbes montrent l'influence de l'épaisseur et la température sur les propriétés optiques des couches minces. L'allure générale des spectres est presque identique, ils sont composés de deux régions :

✓ Une région caractérisée par une forte absorption située à  $\lambda < 380$  nm, cette absorption est due à la transition électronique inter bande, ce qui justifie son utilisation pour la détermination du gap optique des films.

✓ Une région d'une grande transmittance, elle est de l'ordre de 60 à 95 % pour l'ensemble des films sur une large gamme de longueur d'onde de 380 à 800 nm. Cette transparence élevée est l'une des propriétés qui explique l'intérêt porté aux couches minces de TiO<sub>2</sub> dopées et non dopées.

Il faut noter la présence des franges d'interférences dans la région de forte transparence. Ces franges sont dues aux réflexions multiples aux niveaux des interfaces film/substrat et film/air. La présence de telles franges traduit le fait que nos films sont suffisamment épais d'une part et présentent un aspect plus lisse à la surface libre d'autre part. Si la surface des films est rugueuse, à l'interface film/air les rayonnements subissent une diffusion dans plusieurs directions au lieu d'une réflexion. Oh et al. [263], Kim et al. [264] montrent que les franges de fluctuation sont dues à l'interférence de couleur et à l'augmentation de l'épaisseur des couches minces.

Les couches minces obtenues sont caractérisées par des spectres optiques très proches. Ces derniers montrent que nos films sont transparents dans le visible et opaques dans l'ultra-violet. Nous remarquons aussi que l'augmentation des nombres de trempages conduit à un décalage des bandes de fluctuation vers les basses longueurs d'onde. Ces dernières sont une conséquence due aux augmentations des nanoparticules en nombres et en tailles. Lorsque les épaisseurs sont prépondérantes, nous observons que l'amplitude des spectres d'interférence et le nombre de franges de fluctuation augmentent avec le nombre des trempages, qui apparaissent dans l'intervalle de longueur d'onde 350–800 nm. Ces dernières sont dues à l'augmentation de l'indice de réfraction et de l'épaisseur des couches minces. Ces amplitudes sont d'autant plus importantes dans le cas des couches minces de 6 et 8 trempages (figure IV.18).

La figure IV.19 regroupe les spectres de transmission de 8 trempages (même épaisseur) de TiO<sub>2</sub> dopées à 5% de ZrO<sub>2</sub> obtenus à différentes températures de recuits allant de 350 à 450 °C. Les courbes montrent l'influence de la température de recuits sur les propriétés optiques des couches minces. L'allure générale des spectres est presque identique, mais nous observons que l'amplitude des franges d'interférences augmente au

fur et à mesure que la température de recuit augmente. Ces dernières sont dues à l'augmentation de l'indice de réfraction et de l'épaisseur des couches minces.

Alors que la figure IV.20 illustre les spectres de transmission de 8 trempages (même épaisseur) de TiO<sub>2</sub> non dopées, ainsi que celles dopées à 5% de ZrO<sub>2</sub> et traitées à différentes températures de recuit (350°C et 450°C). Nous remarquons un décalage des spectres de transmittance de l'état dopé par rapport à celle non dopé vers le domaine d'infrarouge <350 nm (dans le domaine des faibles longueurs d'onde), ainsi qu'une augmentation de l'amplitude des franges d'interférences ceci implique une augmentation du gap optique.

### 3.8.2. L'indice de réfraction ( $n$ ) et la densité massique $\rho$

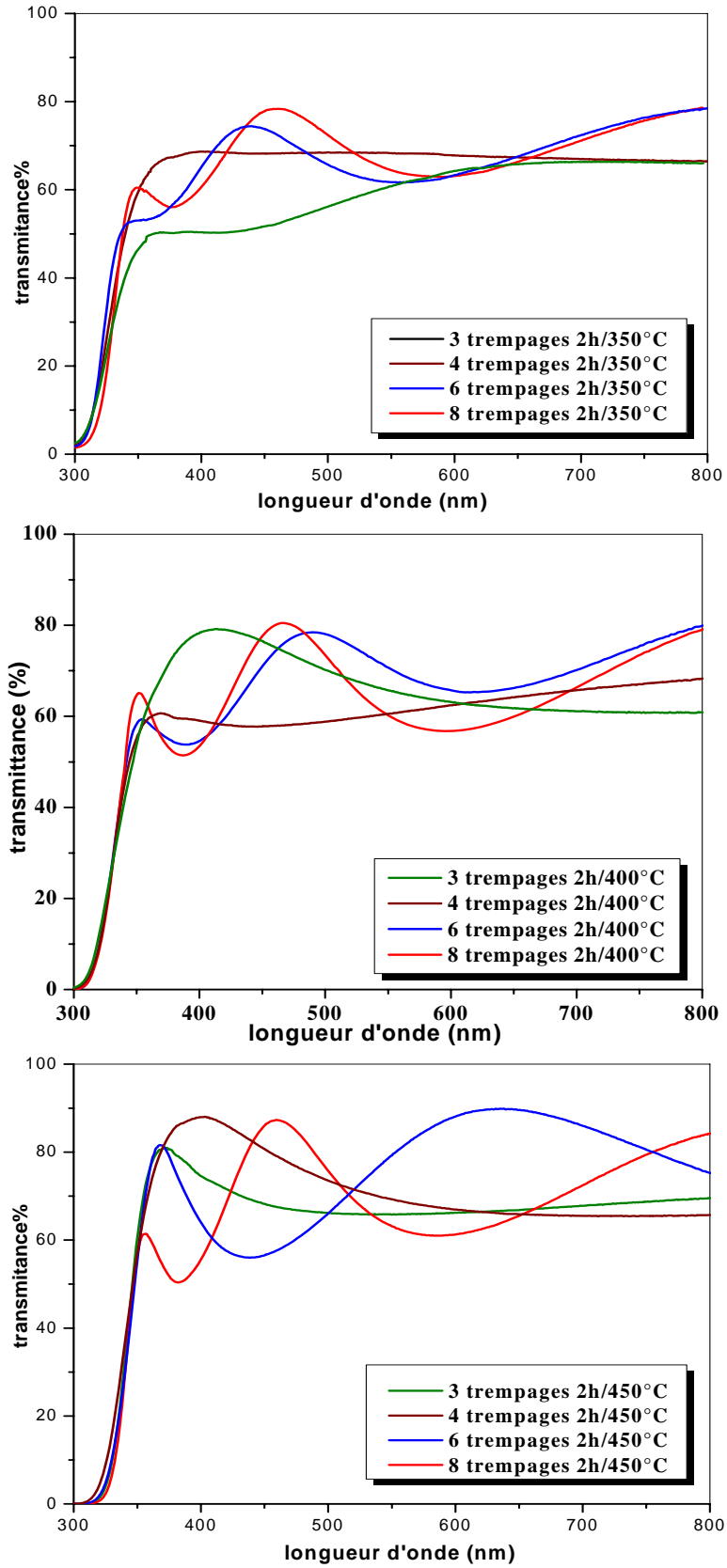
L'oxyde de titane est un matériau transparent, dont l'indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2,5 (phase anatase) [265]. Alors que, sous la forme de couche mince, son indice de réfraction varie en fonction des conditions d'élaboration. L'indice de réfraction à une valeur qui varie entre 1,9 et 2,5 selon les auteurs [263-267].

Les indices de réfraction des couches minces de TiO<sub>2</sub> dopées à 5% de ZrO<sub>2</sub> ont été calculés à partir du spectre de transmittance mesuré. La méthode d'évaluation utilisée est basée sur l'analyse du spectre de la transmittance d'une couche mince faiblement absorbante déposée sur un substrat non-absorbant [268]. L'indice de réfraction  $n(\lambda)$  sur l'intervalle spectral est calculé en utilisant les extrémités,

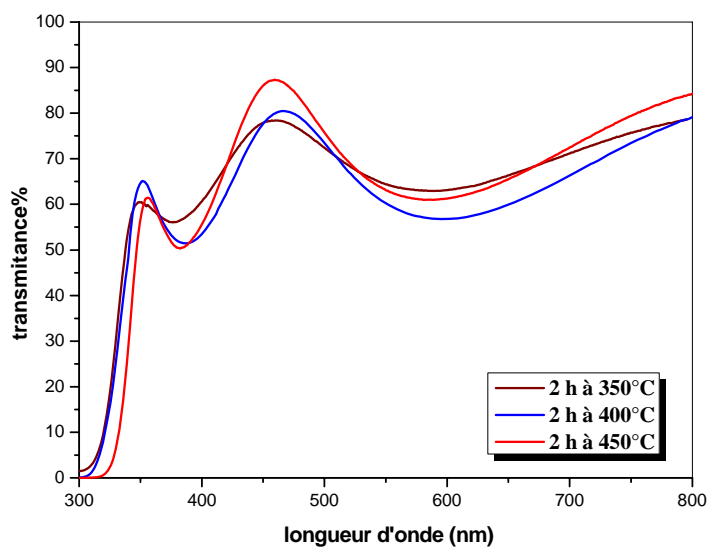
$$n(\lambda) = \sqrt{S + \sqrt{S^2 - n_o^2(\lambda)n_s^2(\lambda)}}$$

$$S = \frac{1}{2} \left( n_o^2(\lambda) + n_s^2(\lambda) \right) + 2n_o n_s \frac{T_{\max}(\lambda) - T_{\min}(\lambda)}{T_{\max}(\lambda) \times T_{\min}(\lambda)}$$

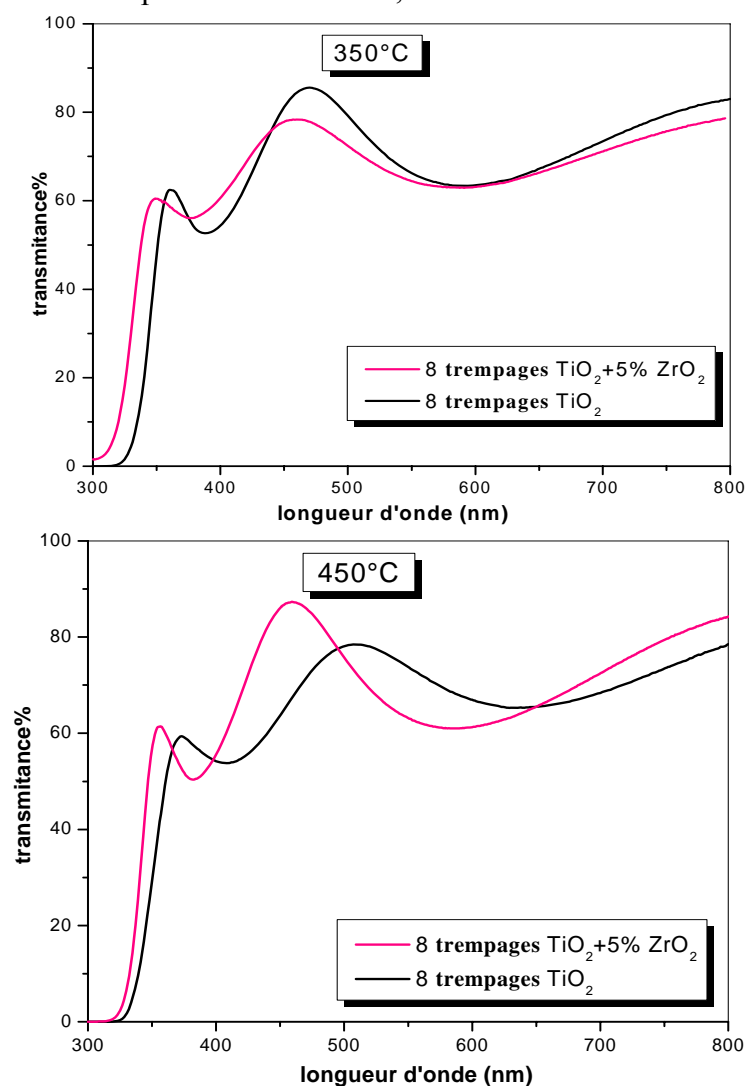
Où  $n_o$  est l'indice de réfraction de l'air,  $n_s$  est l'indice de réfraction du substrat,  $T_{\max}$  est la transmission maximale,  $T_{\min}$  est le minimum adjacent. L'épaisseur des couches minces a été ajustée de façon à donner la meilleure correspondance avec les spectres mesurés.



**Figure IV.18.** Courbes de transmissions de différentes couches minces de TiO<sub>2</sub> dopées au ZrO<sub>2</sub> ettraitées pendant 2h à 350°C, 400°C et 450°C



**Figure IV.19.** Courbes de transmissions de 8 trempages de  $\text{TiO}_2$  dopées au  $\text{ZrO}_2$  ettraitées pendant 2h à 350°C, 400°C et 450°C



**Figure IV.20.** Comparaison entre l'état de  $\text{TiO}_2$  dopé à 5% de  $\text{ZrO}_2$  et non dopé, traités pendant 2h à 350°C et à 450°C

La relation empirique de Gladstone-Dale relie  $n$  à la densité massique  $\rho$  du  $\text{TiO}_2$  selon l'équation :

$$n = 1 + 0,4\rho$$

Cette dépendance vis-à-vis de la densité massique est liée à la densité de sites d'absorption qui est plus importante dans les variétés denses.

Les valeurs calculées de l'indice de réfraction ( $n$ ) et de la densité  $\rho$  de nos couches minces obtenues à différents nombres de trempages et différentes températures de recuit, sont illustrées sur la figure IV.21 et le tableau IV.8 suivant.

On constate que l'indice de réfraction ainsi que la densité massique des couches minces d'oxyde de titane dopées avec le zirconium augmente en fonction de l'augmentation de la température de recuit et du nombre de trempages d'une part, et ceux-ci peuvent être liés à la cristallisation, la destruction des pores et à la densification du film associé, ainsi qu'à l'élimination des composés organiques.

### 3.8.3. La porosité ( $p$ ) des couches minces

Nous supposons que les couches minces déposées sont homogènes. La porosité des couches minces est calculée à partir de l'équation suivante [269].

$$\text{Porosité} = \left( 1 - \frac{\frac{2}{n} - 1}{\frac{2}{n_d} - 1} \right) \times 100 (\%)$$

Où  $n_d$  est l'indice de réfraction de l'anatase sans pores ( $n_d = 2,52$ ) [270], et  $n$  l'indice de réfraction des couches minces poreuses.

Les valeurs calculées de la porosité ( $p$ ) des couches minces obtenues à différents nombres de trempages et différentes températures de recuit, sont illustrées sur la figure IV.22 et le tableau IV.9.



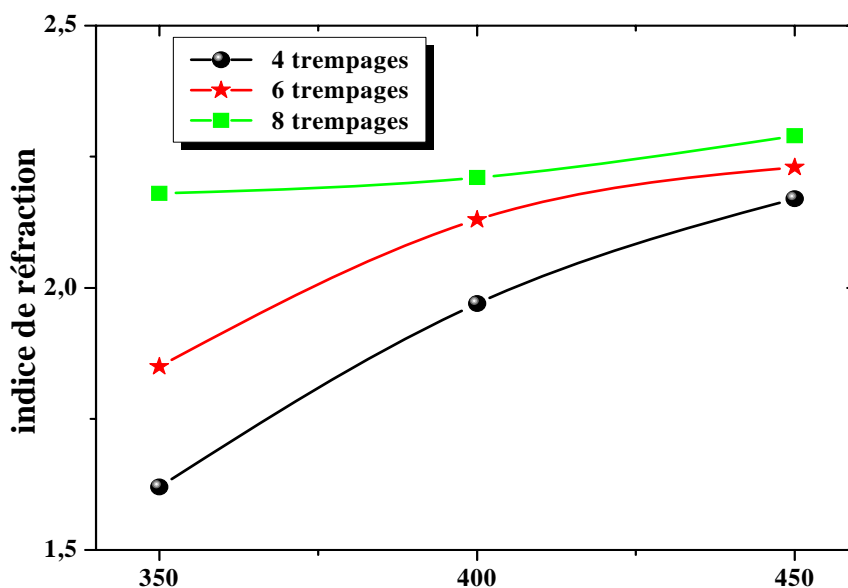


Figure IV.21. Variation de l'indice de réfraction (n) calculé en fonction de température de recuit et le nombre de trempages.

Tableau IV.8: Variation de l'indice de réfraction (n) et la densité massique en fonction des températures de recuit des couches minces de TiO<sub>2</sub> dopées à 5% de ZrO<sub>2</sub>

T (°C)	4 Trempages		6 Trempages		8 Trempages	
	n	ρ	n	ρ	n	ρ
350°C	1,62	1,55	2,13	2,83	2,18	2,95
400°C	1,91	2,28	2,18	2,95	2,21	3,03
450°C	2,17	2,93	2,23	3,08	2,29	3,23

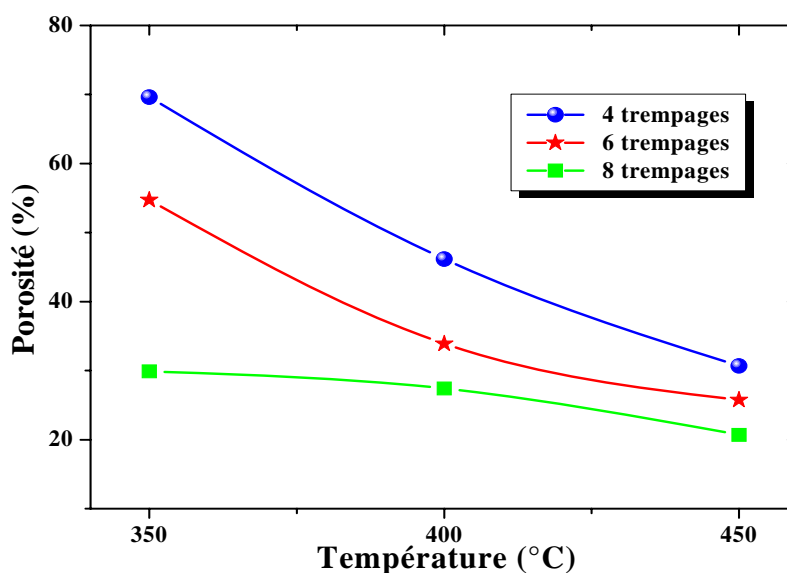


Figure IV.22. Variation de la porosité (p) calculé en fonction des températures de recuit et le nombre de trempages.

**Tableau IV.9:** Variation de la porosité (p) en fonction des températures de recuit des couches minces de TiO<sub>2</sub> dopées à 5% de ZrO<sub>2</sub>

<i>T</i> (°C)	<i>La porosité p (%)</i>		
	<b>4 Trempages</b>	<b>6 Trempages</b>	<b>8 Trempages</b>
<b>350°C</b>	69,3	33,9	29,7
<b>400°C</b>	50,3	29,9	27,4
<b>450°C</b>	30,7	25,7	20,7

On constate que la porosité des couches minces d'oxyde de titane dopées au zirconium diminue en fonction de l'augmentation de la température de recuit qui est dues à la cristallisation et à la destruction des pores.

#### 3.8.4. Gap optique des couches minces

Dans le domaine UV, la diminution abrupte de la transmittance des films est due à l'absorption fondamentale de la lumière. Elle correspond à des transitions entre les bandes, par exemple l'excitation d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction. Au-delà du seuil d'absorption fondamentale, le coefficient d'absorption suit une variation avec l'énergie.

La détermination du gap optique est basée sur le modèle relié au coefficient d'absorption  $\alpha$  par [271, 137]:

$$(\alpha h\nu)^2 = A \left( h\nu - E_g \right)$$

Où :

$\alpha$  : Le coefficient d'absorption,

$h\nu$  : L'énergie des photons,

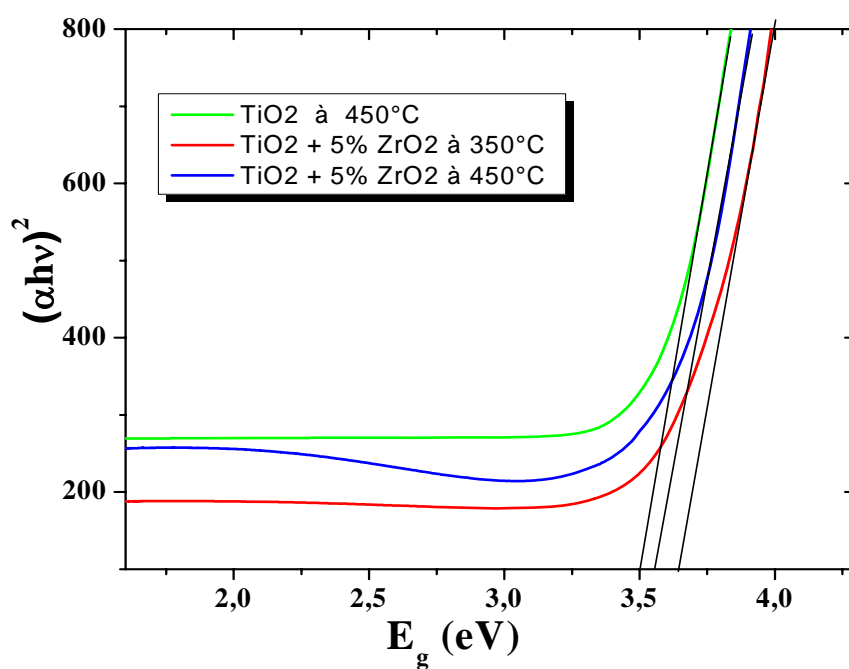
$E_g$  : Gap optique exprimé en eV,

A : Constante qui ne dépend pas de l'énergie,

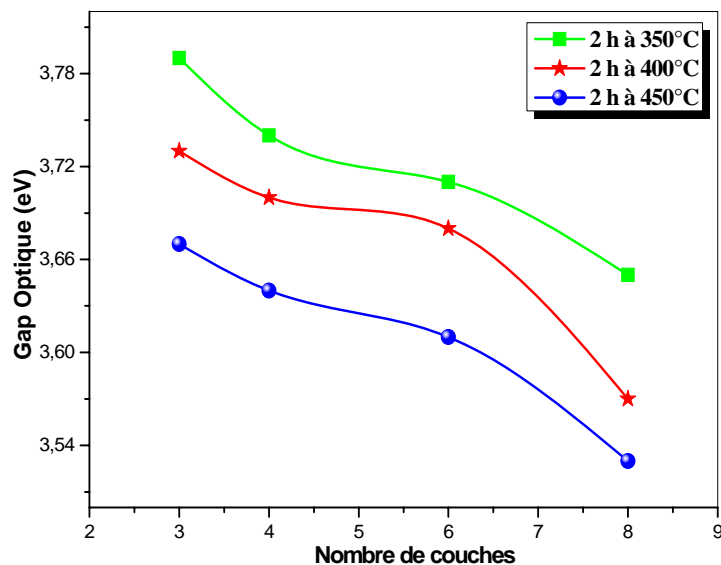
En traçant  $(\alpha hv)^2$  en fonction de  $hv$ , on peut déterminer par extrapolation jusqu'à  $(\alpha hv)^2 = 0$ , la valeur du gap optique  $E_g$ .

Les valeurs de la bande interdite des couches minces de  $TiO_2$  dopées au  $ZrO_2$  (figure IV.23) sont de l'ordre de 3,65 eV et 3,54 eV pour des recuits à 350°C et 450°C respectivement. Nous remarquons sur la figure IV.24 une diminution de la bande interdite au fur et à mesure que la température de recuit ou le nombre de trempage augmente (tableau IV.10). Cette diminution peut être corrélée avec la taille de grains qui croît avec la température. Lorsque cette dernière augmente les défauts et les impuretés tendent à disparaître, ce qui provoque une réorganisation de la structure.

Nous constatons que le dopage à l'oxyde de zirconium provoque une augmentation de la bande interdite par rapports à celle de  $TiO_2$  non dopé qui est de l'ordre de 3,50eV alors que celle d'oxyde de zirconium est de l'ordre de 5eV.



**Figure IV.23.** Détermination du gap d'énergie par l'extrapolation à partir de la variation de  $(\alpha hv)^2$  en fonction de  $hv$ .



**Figure IV.24.** Variation du gap optique calculé en fonction des températures de recuit et de nombre de trempages.

**Tableau IV.10:** Variation du gap optique  $E_g$  en fonction de la température de recuit et le nombre des trempages de  $\text{TiO}_2$  dopées à 5% de  $\text{ZrO}_2$

<i>Le Gap Optique (eV)</i>				
<i>T (°C)</i>	<i>3 Trempages</i>	<i>4 Trempages</i>	<i>6 Trempages</i>	<i>8 Trempages</i>
<i>350°C</i>	3,79	3,74	3,71	3,65
<i>400°C</i>	3,73	3,70	3,68	3,59
<i>450°C</i>	3,67	3,63	3,61	3,54

### 3.8.5. L'épaisseur calculée

A partir des courbes expérimentales de la transmittance (figure IV.18), nous tirons les constantes physiques ( $T, \lambda, n, p$ ) [263,264] afin de calculer les épaisseurs et les indices de  $d$  d'après la relation suivante :

$$d = \lambda_1 \lambda_2 / 2 (\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)$$

Où :

$\lambda_1$  et  $\lambda_2$  : les longueurs d'ondes de deux maxima consécutifs.

$n_1$  et  $n_2$  : sont Les indices de réfraction de la couche pour les longueurs d'onde  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  sont obtenus de la relation

$$n_{1,2} = 2S [N + (N^2 - S^2)^{1/2}]^{1/2}$$

S : indice de réfraction du substrat.

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

$$N_{1,2} = 2S \cdot \left[ \frac{(T_M - T_m)}{T_M T_m} \right] + \left[ \frac{S^2 + 1}{2} \right]$$

Où :

$T_M$  et  $T_m$  : sont respectivement les transmissions du maxima et de minima.

Le tableau IV.11 regroupe les épaisseurs calculées à partir des spectres de transmissions des couches minces de  $\text{TiO}_2$  dopées à 5% de  $\text{ZrO}_2$ , nous constatons que l'épaisseur croît avec l'augmentation de la température de recuit et le nombre de trempage.

**Tableau IV.11:** Variation de l'épaisseur  $d$  calculé en fonction de température de recuit et de nombre des trempages de  $\text{TiO}_2$  dopées à 5% de  $\text{ZrO}_2$ .

	<i>L'épaisseur calculée (nm)</i>		
<i>T (°C)</i>	<i>4 Trempages</i>	<i>6 Trempages</i>	<i>8 Trempages</i>
<i>350°C</i>	127	194	268
<i>400°C</i>	139	216	274
<i>450°C</i>	158	233	289

## *L'oxyde de Titane dopé à l'oxyde de Zinc*

### *(TiO<sub>2</sub>-ZnO)*

#### *1. Caractérisation de la solution*

##### *1.1. Influence de la viscosité*

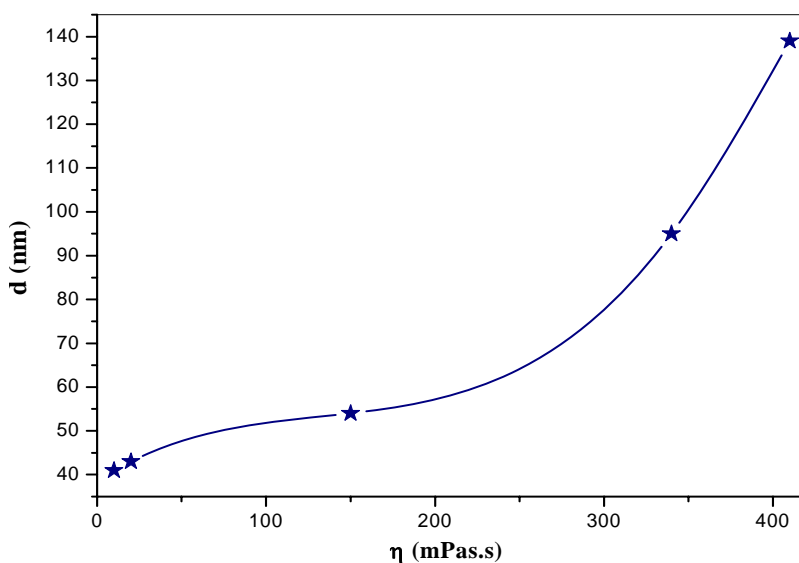
Cette partie est consacrée à étudier l'effet du vieillissement du sol et par la même occasion de sa viscosité sur l'épaisseur. Pour cela, cinq échantillons sont élaborées, successivement le jour, le lendemain, après sept jours, après 10 jours et après quatorze jours de la synthèse du sol, dans les mêmes conditions expérimentales : une vitesse de tirage de 0,6 cm/s, un prétraitement thermique à 400°C pendant 2 heures. La conservation du sol durant les 14 jours est faite à la température ambiante et la mesure de la viscosité est effectuée par un viscosimètre. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau IV.12.

Ce tableau montre une augmentation significative de l'épaisseur de la couche avec la viscosité. Elle passe d'une valeur de 41 nm d'épaisseur pour une viscosité de 10 mPa.s, le jour de la synthèse à une valeur de 139 nm pour 410 mPa.s de viscosité, 14 jours après. Cette évolution s'explique par l'avancement des réactions chimiques qui forment le réseau minéral. Elles favorisent ainsi la gélification du sol avec le temps.

Une étude de l'influence des conditions de la conservation du sol sur la viscosité a été réalisée. Elle a montré que la conservation au froid aide à limiter l'augmentation de l'épaisseur. Après une conservation à froid durant une semaine, la viscosité vaut environ 30 mPa.s et l'épaisseur à une valeur de l'ordre de 45 nm.

**Tableau VI.12:** Variation de l'épaisseur en fonction de la viscosité du sol utilisé pour l'élaboration.

	<i>L'âge de la solution</i>	<i>η en (mPa.s)</i>	<i>L'épaisseur d (nm)</i>
<i>À T ambiante</i>	<i>0 jour</i>	<i>10</i>	<i>41</i>
	<i>1 jour</i>	<i>20</i>	<i>43</i>
	<i>7 jours</i>	<i>150</i>	<i>54</i>
	<i>10 jours</i>	<i>340</i>	<i>95</i>
	<i>14 jours</i>	<i>410</i>	<i>139</i>
<i>À T=4°C</i>	<i>7 jours</i>	<i>30</i>	<i>45</i>



**Figure IV.25.** Variation de l'épaisseur en fonction de la viscosité du sol utilisé pour l'élaboration.

## 2. Caractérisation des poudres (xérogels)

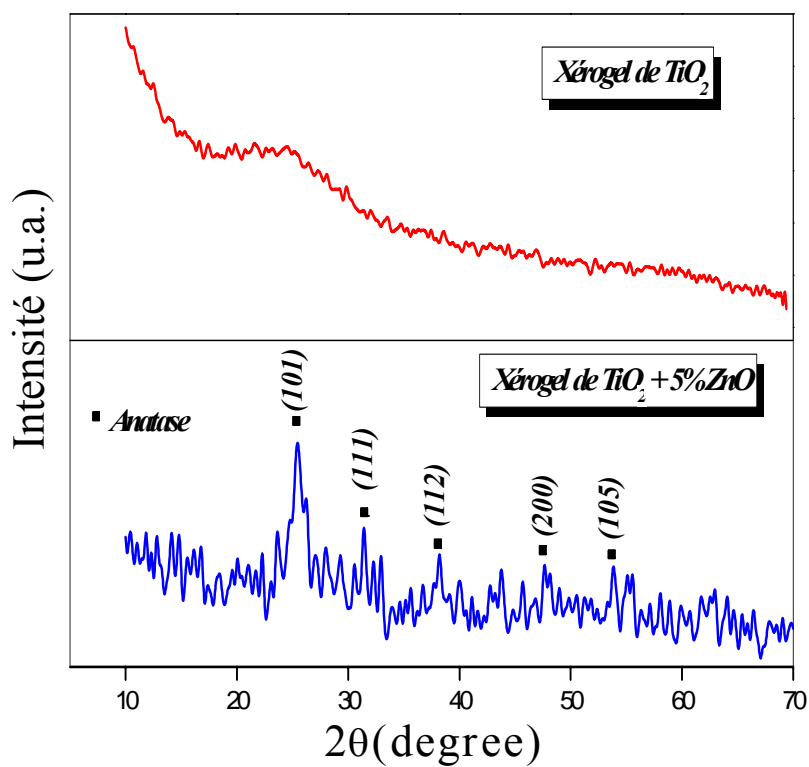
### 2.1. Diffraction des rayons X (XRD)

La figure IV.26 montre l'évolution des spectres des rayons X des xérogels de  $\text{TiO}_2$  non dopé ainsi que celui dopé à 5% de  $\text{ZnO}$  obtenue après un vieillissement de trois mois à la température ambiante. Cette figure illustre l'évolution du diagramme de diffraction des rayons X du xérogel d'oxyde de titane non dopé obtenu après vieillissement, nous constatons dans ce cas que la structure est amorphe. Mais lorsqu'on ajoute 5% de  $\text{ZnO}$  nous obtenons en plus de la phase amorphe une formation de la structure cristalline avec une grande prédominance des nanoparticules d'anatase où le pic le plus intense correspond au plan (101). Cela signifie que l'ajout d'une petite quantité de  $\text{ZnO}$  favorise la déclenche de la cristallisation de l'anatase, comme dans le cas du  $\text{ZrO}_2$ .

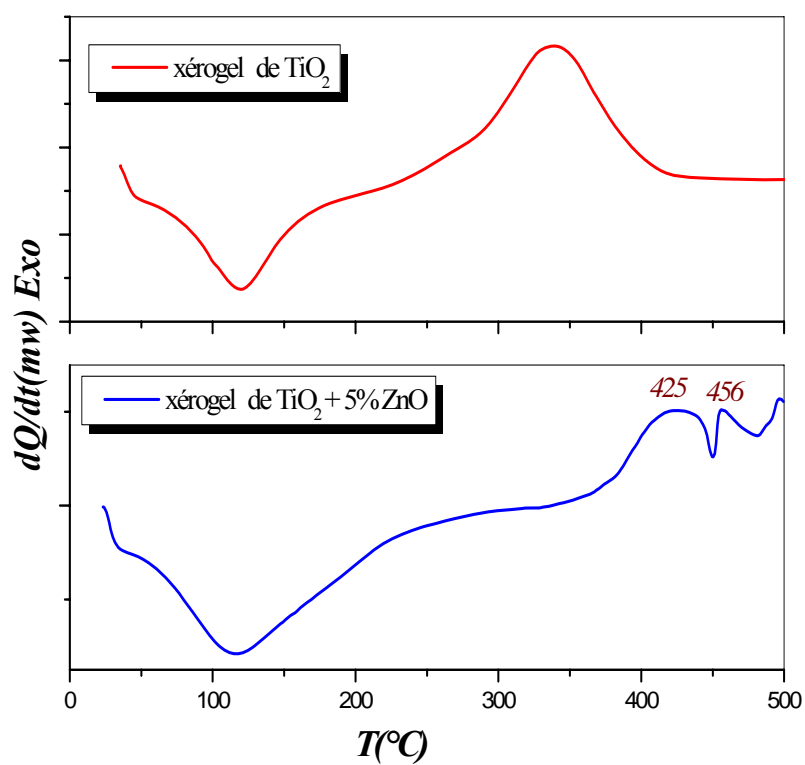
### 2.2. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

Afin de suivre l'évolution structurale en fonction de la température de recuit de la poudre de  $\text{TiO}_2$  dopées à 5% de  $\text{ZnO}$ . Nous avons procédé à une analyse calorimétrique différentielle (DSC) de la poudre (xérogel) par balayage à faible vitesse ( $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) entre la température ambiante et  $550^\circ\text{C}$ .

Les courbes d'analyse thermique DSC (figure IV.27) des xérogels de  $\text{TiO}_2$  non dopé ainsi que celui dopé à 5% de  $\text{ZnO}$  montrent :



**Figure IV.26.** Diagramme de diffraction des rayons X des xérogels de TiO<sub>2</sub> non dopé ainsi que celui dopé à 5% ZnO.



**Figure IV.27.** Courbe d'analyse thermique des xérogels



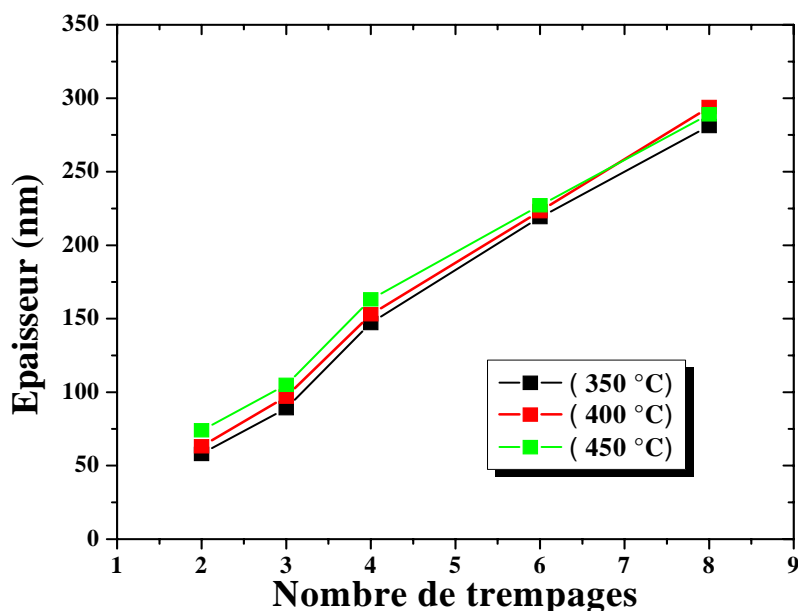
✓ Un comportement similaire dans leur perte de poids. En général il a été attribué à l'élimination de l'eau et de l'alcool adsorbé, à la décomposition thermique du butanol ainsi que la carbonisation ou la combustion de l'acide et aussi à des résidus de matières organiques[234-236]provenant de la synthèse ce qui est représenté par un pic endothermique s'étalant de 50 à 250°C ;

✓ Un pic exothermique pour le xérogel de TiO<sub>2</sub>, qui correspond à la cristallisation de l'oxyde de titane [237]; l'ajout de 5% de zinc provoque un décalage du pic exothermique de l'oxyde de titane vers les hautes températures de 290 à 481°C et il devient dédoublé, alors que l'ajout de ZnO provoque un retard de la cristallisation de l'oxyde de titane par rapport à l'état non dopé.

### 3. Caractérisation des couches minces

#### 3.1. L'épaisseur des couches minces

Un profil mètre est utilisé pour mesurer les épaisseurs de nos couches minces obtenues. Le tableau IV.13 montre que l'épaisseur croît avec l'augmentation de la température de recuit et le nombre de trempage (figure IV.28).



**Figure IV.28.** Variation de l'épaisseur  $d$  mesurée en fonction de température de recuit et de nombre des trempages de TiO<sub>2</sub> dopées à 5% de ZnO.

**Tableau VI.13:** Variation de l'épaisseur  $d$  mesuré en fonction de température de recuit et de nombre des trempages de  $\text{TiO}_2$  dopées à 5% de  $\text{ZnO}$ .

$T$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	<i>L'épaisseur <math>d</math> (<math>\pm 0.1</math>) nm</i>				
	<i>2 Trempages</i>	<i>3 Trempages</i>	<i>4 Trempages</i>	<i>6 Trempages</i>	<i>8 Trempages</i>
<b>350°C</b>	58	89	147	219	281
<b>400°C</b>	63	97	153	223	294
<b>450°C</b>	74	105	163	227	289

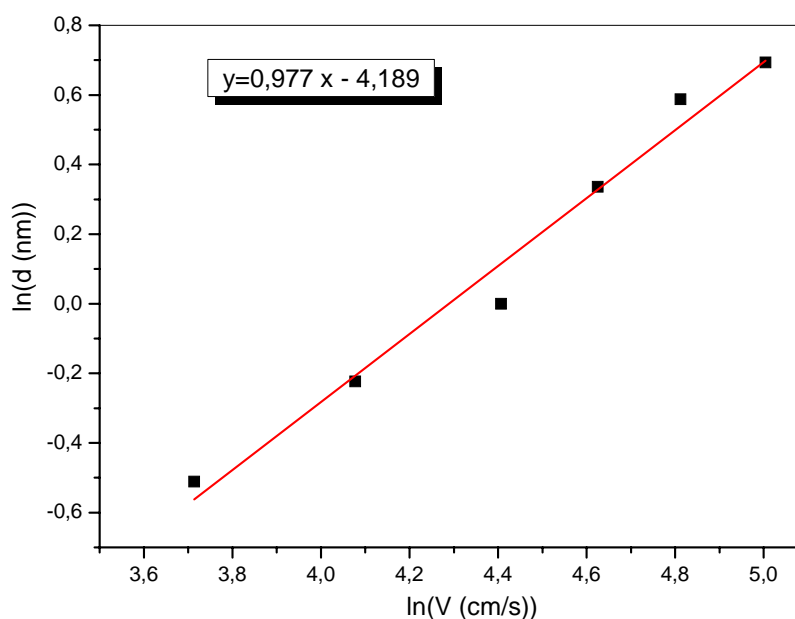
### 3.2. Etude de la vitesse de tirage

Nous avons préparé six échantillons à différentes vitesses de tirage allant de  $0,6 \text{ cm.s}^{-1}$  à  $2 \text{ cm.s}^{-1}$  et dans les mêmes conditions d'élaboration.

Un sol d'une viscosité de  $45 \text{ mPa.s}$  à  $21^{\circ}\text{C}$  (âgé de 72 heures), avec un traitement thermique à  $400^{\circ}\text{C}$ . Les résultats obtenus par profilomètre sont représentés sur la figure IV.29. Cette courbe montre une augmentation linéaire de  $\ln(d)$  avec  $\ln(U)$ . Nous pouvons, par régression linéaire, en déduire pour un coefficient ( $a$ ) égale à  $0,977$ . Ce dernier est proche à celui obtenu dans les travaux effectués par Hewak et al., montrant une variation de l'épaisseur en fonction de la vitesse de tirage à la puissance 1. Cette simple comparaison montre que l'augmentation de la vitesse de tirage, lors de l'élaboration, entraîne à une augmentation de l'épaisseur des couches minces de  $\text{TiO}_2$  dopées avec l'oxyde de zinc.

**Tableau VI.14:** Variation de l'épaisseur  $d$  mesuré en fonction de la vitesse de tirage des couches minces de  $\text{TiO}_2$  dopées à 5% de  $\text{ZnO}$ .

<i>Vitesse (<math>\text{cm.s}^{-1}</math>)</i>	<b>0.6</b>	<b>0.8</b>	<b>1</b>	<b>1.4</b>	<b>1.8</b>	<b>2</b>
<i>Epaisseur (<math>\pm 0.1</math> nm)</i>	<b>41</b>	<b>59</b>	<b>82</b>	<b>102</b>	<b>123</b>	<b>149</b>



**Figure IV.29.** Variation du logarithme de l'épaisseur en fonction du logarithme de la vitesse de tirage.

### 3.3. Diffraction des rayons X (XRD)

#### 3.3.1. Cristallisation

##### 3.3.1.1. L'influence de la température de recuit

Les films ont été analysés par diffraction de rayons X en incidence rasante pour l'identification des structures. Nous avons suivi l'évolution structurale des couches minces de  $\text{TiO}_2$  non dopées ainsi que ceux dopées à 5% de ZnO en fonction de la température de recuit variant de  $350^\circ\text{C}$  à  $450^\circ\text{C}$ .

En analysant les spectres obtenus, nous remarquons la présence de plusieurs raies, ce qui prouve que les échantillons ont subi une cristallisation. Ces raies de diffraction sont celles caractéristiques des phases anatase et brookite, par contre J. Tian et al. [272, 273] et Z.M. Shi et al. [274] ont montré que l'oxyde de titane dans les mêmes conditions de travail, se cristallise en phase anatase et ils ont trouvé que l'ajout de ZnO n'a pas contribué à aucun changement dans la morphologie de l'oxyde de titane.

Les diagrammes de diffraction des rayons X (figure IV.30) illustrent l'évolution structurale des couches minces de  $\text{TiO}_2$  dopées à 5% ZnO en fonction de la température de recuit de  $350^\circ\text{C}$  à  $450^\circ\text{C}$ . Nous notons la présence des raies de diffraction situées à  $2\theta(^{\circ})$  : 25.50, 30.62, 35.48, 48.28 et 63.01. Les pics situés à 25.50, 35.48, 48.28 et 63.01° et

60.76° sont attribués à la diffraction par divers plans réticulaires de la phase anatase correspondant respectivement aux plans : (101), (112), (200) et (105). Alors que la raie qui apparaît à 30.62° est attribuée au plan (111) de la phase brookite.

Nous constatons une évolution des raies qui est traduite par une augmentation de l'intensité diffractée des plans (101) de l'anatase et (111) de brookite couplée à une diminution de la largeur à mi-hauteur du pic. Dans notre cas, l'élargissement est expliqué par la taille moyenne des cristallites. Les couches minces sont cristallisées dans tout le domaine de température, qui se traduit par une augmentation de la taille de cristallite.

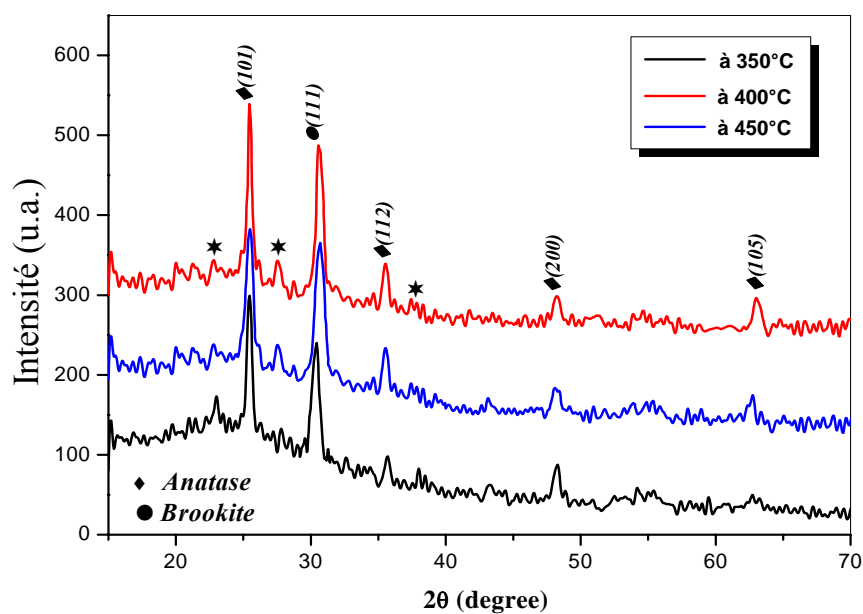
### **3.3.1.2. L'influence du dopant**

La comparaison entre l'état dopé et non dopé montre que le dopage de TiO<sub>2</sub> à 5% de ZnO mène pratiquement aux mêmes résultats c-à-d la formation des phases anatase et brookite. La figure IV.31 montre que les pics caractéristiques correspondent à la cristallisation des phases anatase et brookite de l'état dopé se décalent vers les grands angles par rapport à l'état non dopé (TiO<sub>2</sub> pur).

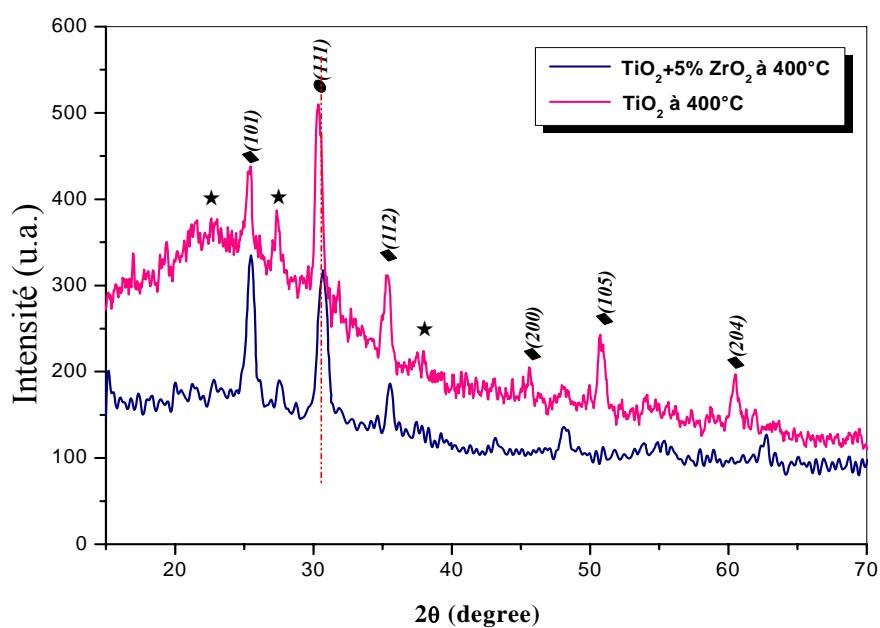
### **3.3.2. Croissance cristalline**

Les spectres de diffraction, nous ont permis de déterminer la structure ainsi que la taille des nano-cristaux de l'oxyde de titane dopé à 5% de ZnO. Cette dernière est calculée à partir de l'équation de Scherrer. Les valeurs calculées de la taille des grains sont données dans le tableau IV.15.

Les figures IV.32 et IV.33 représentent l'évolution de la taille moyenne des cristallites D (l'anatase et la brookite) en fonction de la température de recuit pendant un maintien de 2 heures. La taille a été estimée à partir de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction de la phase anatase et la phase brookite. Nous constatons qu'au fur et à mesure que la température de recuit augmente, la taille des cristallites croît en fonction de celle-ci et ceci quel que soit la structure (anatase ou brookite).



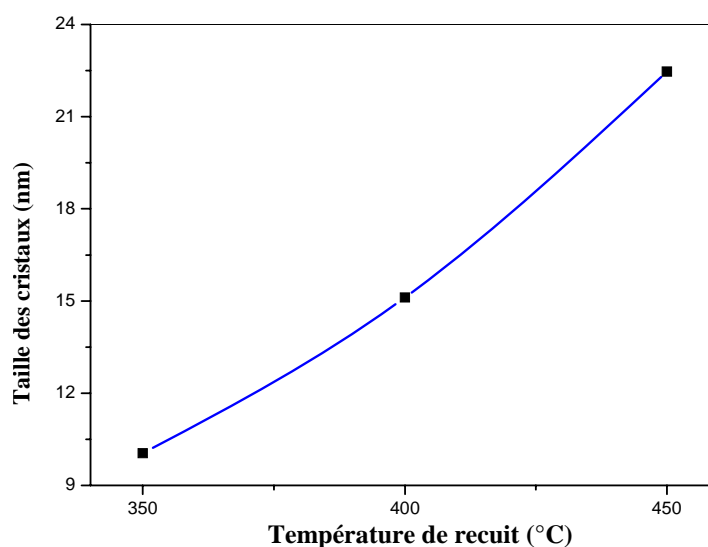
**Figure IV.30.** Diagramme de diffraction des rayons X des couches minces de  $\text{TiO}_2$  dopées à 5% de ZnO traitées à différentes température de recuit pour 2 trempages. ★ : substrat, ♦ : anatase, ● : brookite



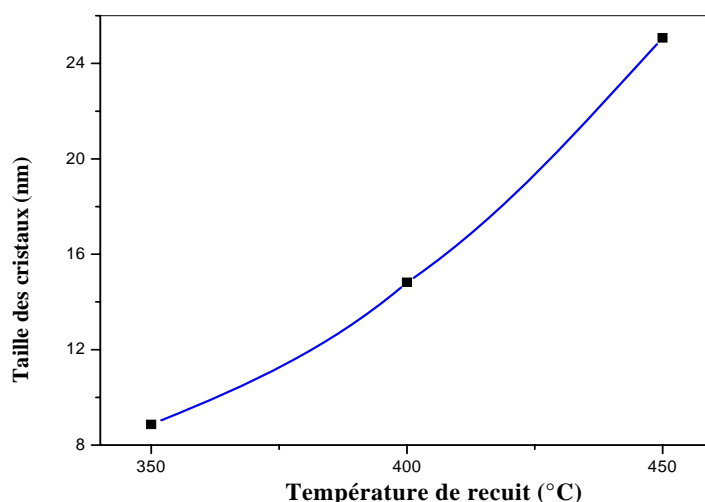
**Figure IV.31.** Diagramme de diffraction des rayons X des couches minces de  $\text{TiO}_2$  non dopées et dopées à 5% de ZnO traitées à  $400^\circ\text{C}$  pour 2 trempages. ★ : substrat, ♦ : anatase, ● : brookite

**Tableau VI.15** : Taille des grains et identification des pics de diffraction des couches minces.

		Temps de maintien et T de recuit	Phase	(hkl)	d (nm)
Xérogel	TiO <sub>2</sub>	3 mois à T <sub>amb</sub>	Amorphe		
			Anatase	(101)	7,23
Même épaisseur	TiO <sub>2</sub> +5%ZnO	2 heures à 350°C	Anatase	(101)	8,61
			Brookite	(111)	8,87
			Anatase	(112)	8,81
			Anatase	(200)	9,88
			Anatase	(105)	12,87
			Anatase	(101)	8,97
		2 heures à 400°C	Brookite	(111)	14,82
			Anatase	(112)	12,75
			Anatase	(200)	17,04
			Anatase	(105)	21,69
			Anatase	(101)	10,77
			Brookite	(111)	25,07
		2 heures à 450°C	Anatase	(112)	29,48
			Anatase	(200)	25,86
	Anatase		(105)	23,76	
	Anatase		(101)	09,21	
	Brookite		(111)	16,37	
TiO <sub>2</sub>	2 heures à 400°C	Anatase	(112)	13,78	
Anatase		(200)	16,05		
Anatase		(105)	18,24		
Anatase		(101)	09,21		

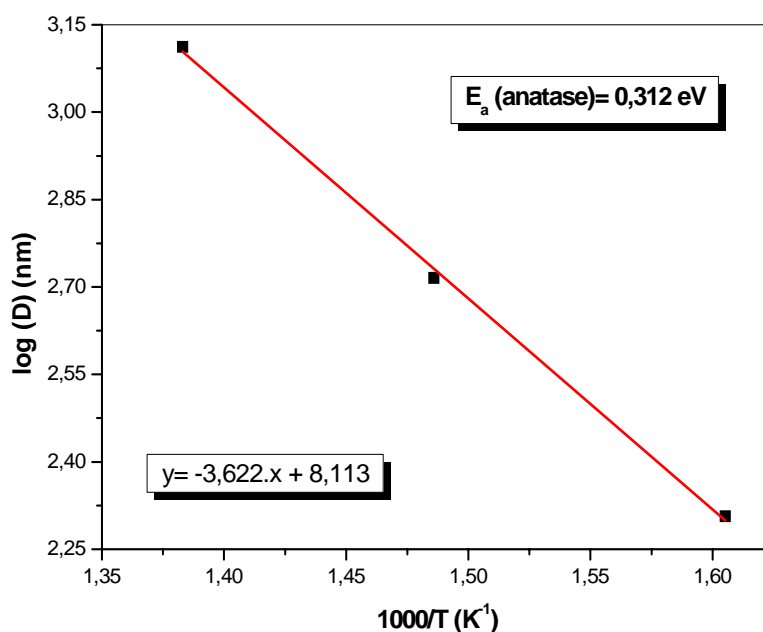


**Figure IV.32.** Evolution de la taille des cristaux de l'anatase en fonction de la température de recuit

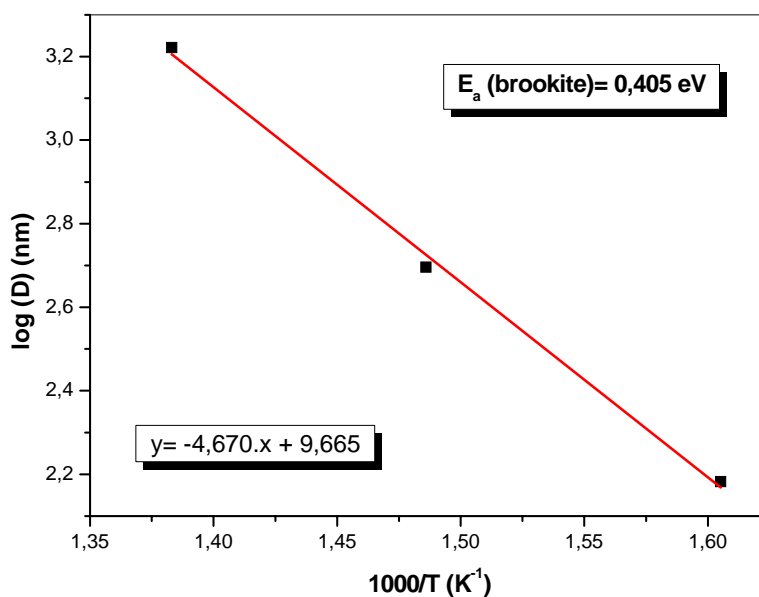


**Figure IV.33.** Evolution de la taille des cristaux de la brookite en fonction de la température de recuit.

Cette évolution est interprétée en termes de loi d'Arrhénius. La taille  $D$  tend vers l'infini pour des températures élevées. Cette loi d'évolution de la taille moyenne des cristallites en fonction de l'inverse de la température de recuit a été adoptée par plusieurs auteurs [250,251]. Les figures 11 et 12 permet d'estimer les valeurs des énergies d'activation de cristallisation des phases anatase et brookite et nous trouvons comme valeur  $E_a = 0,312$  eV pour la cristallisation de l'anatase et  $E_a = 0,405$  eV pour la cristallisation de la brookite.



**Figure IV.34.** Tracé de  $\log (D)$  en fonction de l'inverse de la température  $1000/T$ .



**Figure IV.35.** Tracé de  $\log(D)$  en fonction de l'inverse de la température  $1000/T$ .

### 3.3.3. Effets de la microdéformation

A partir des mêmes relations utilisées dans la partie de  $\text{TiO}_2$  dopé au  $\text{ZrO}_2$  nous avons calculé les paramètres structuraux qui sont présentés dans le tableau suivant :

**Tableau VI.16 :** Paramètres structuraux des couches minces.

Température de recuit $T$ (°C)	Phase	Taille du grain (de cristallite) $D$ (nm)	Densité de dislocations $\delta$ ( $10^{-4}$ traits/nm <sup>2</sup> )	Nombre de cristallites /unité de surface $N$ ( $10^{-3}$ nm <sup>-2</sup> )	microdéformation $\varepsilon$ ( $10^{-4}$ )
350	Anatase	8,61	134,89	92,44	7,53
	Brookite	8,87	127,10	84,54	6,36
	Anatase	8,81	128,84	86,28	4,42
	Anatase	9,88	102,44	61,18	3,81
	Anatase	12,87	60,37	27,68	3,11
400	Anatase	8,97	124,28	73,22	7,48
	Brookite	14,82	45,53	20,89	6,27
	Anatase	12,75	61,51	32,81	4,14
	Anatase	17,04	34,44	13,74	3,62
	Anatase	21,69	21,26	6,66	2,98
450	Anatase	10,77	86,21	60,04	6,23
	Brookite	25,07	15,91	4,76	5,77
	Anatase	29,48	11,51	2,93	4,10
	Anatase	25,86	14,95	4,34	3,53
	Anatase	23,76	17,71	5,59	2,14



Il est intéressant de noter que la taille des grains augmente et les défauts comme la densité de dislocation et la microdéformation diminuent au fur et à mesure que l'épaisseur de nos films augmente. Comme nous remarquons que la variation de la microdéformation est en parfaite corrélation avec celle de la densité de dislocations  $\delta$ . Lorsque ces derniers augmentent, nous constatons la diminution de la taille des grains. L'élévation de la température de recuits provoque la recristallisation des nanoparticules. En effet, les étapes de nucléation, de coalescence et de croissance deviennent stables ce qui cause la diminution de la microdéformation dans le réseau du film formé.

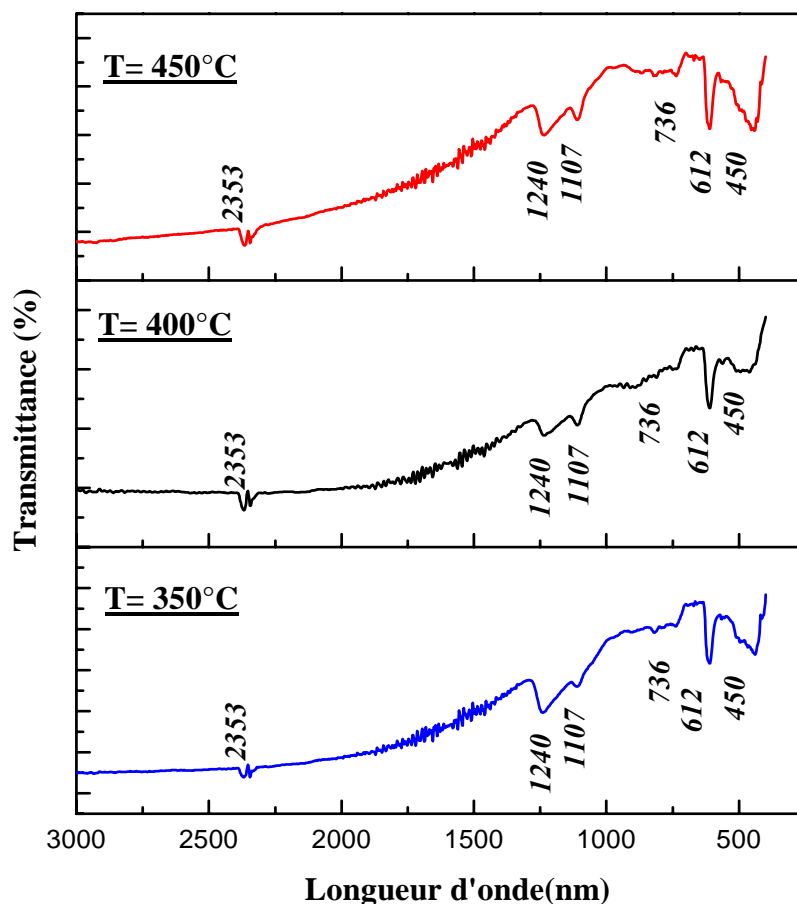
### 3.4. Analyse des Spectres infrarouge (FTIR)

Les spectres de transmission pour l'IR sont obtenus par un balayage systématique, le nombre d'onde variant de 400 à 3000  $\text{cm}^{-1}$ , et chaque fréquence absorbée caractérise un mode de vibration d'un type de liaison.

La figure IV.36 montre les spectres infrarouges des couches minces de  $\text{TiO}_2$  dopées à 5% ZnOet déposées sur des substrats de silicium, obtenues pour différentes températures de recuit (350, 400, 450°C) pendant un maintien de 2 heures.

Les spectres présentent une première bande située au voisinage de 2353  $\text{cm}^{-1}$  qui est attribuée aux vibrations de déformation des groupements hydroxyles O-H de la molécule d'eau, les autres pics à 1240  $\text{cm}^{-1}$ , 1107  $\text{cm}^{-1}$  et 736  $\text{cm}^{-1}$  caractérisent les vibrations des liaisons Ti-OH et une bande à 612  $\text{cm}^{-1}$  correspond aux modes de vibration des liaisons du squelette Ti-O-Ti de la phase anatase du dioxyde de titane et enfin une bande à 450  $\text{cm}^{-1}$  de la liaison O-Ti-O qui correspond à la cristallisation de la phase anatase, ce qui est en bon accord avec la littérature [257-262, 273].

Nous constatons que l'intensité des bandes de vibrations situées au voisinage de 612  $\text{cm}^{-1}$  et de 450  $\text{cm}^{-1}$  augmente en fonction de l'élévation de la température de recuit. Ceci implique que le nombre des liaisons Ti-O-Ti et O-Ti-O caractéristique de la cristallisation du dioxyde de titane, croît aussi.



**Figure IV.36.** Spectres Infrarouge des couches minces de TiO<sub>2</sub> dopées à 5% de ZnO pour 4 trempages et traité à différentes températures de recuit.






### 3.5. Observation de l'état de surface des films

#### 3.5.1. Microscopie optique

D'après le tableau IV.16, nous constatons que quel que soit la température de recuit, la couleur change en fonction du nombre de trempages (c. à. d en fonction de l'épaisseur).

Nous pouvons conclure que l'augmentation de l'épaisseur et la température de recuit des couches minces influent sur la structure et la couleur des couches, ce qui conduit aux changements de l'indice de réfraction et de la porosité de ce dernier. Le changement de couleur en fonction de la température de recuit et de nombre de trempage est illustré dans le tableau IV.14. Cette variation de couleurs est liée aux effets d'interférences optiques induites par des variations d'épaisseur.

**Tableau VI.16** : Variation de la couleur des couches minces d'oxyde de titane dopée ZnO en fonction de la température de recuits et du nombre de trempages.

<i>Température de recuit</i>	<i>Nombres de trempages</i>			
	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>6</b>	<b>8</b>
<b>350°C</b>				
<b>400°C</b>				
<b>450°C</b>				

### 3.5.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

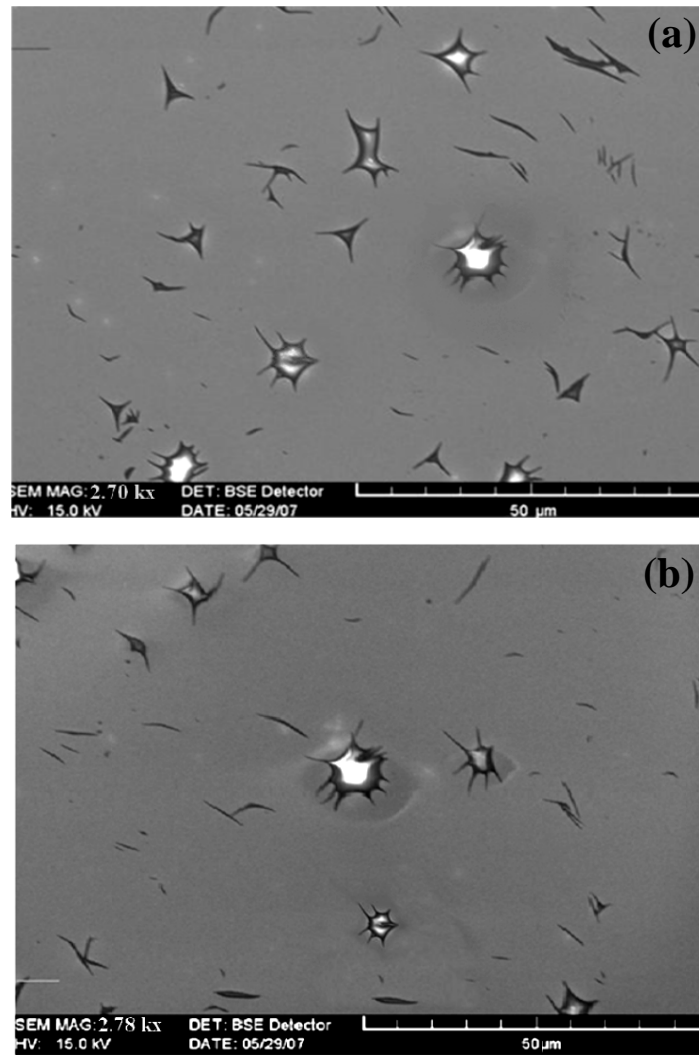
Les échantillons obtenus ont été observés par microscopie électronique à balayage (MEB) afin d'étudier leurs aspects de surface.

Les micrographies (figure IV.37) montrent que les couches minces sont homogènes et présentent un état de surface sans craquelure et surtout exempts de fissuration sur toute la surface de l'échantillon quel que soit la température de recuit. Ces observations traduisent le fait que les contraintes introduites par la température lors de la cristallisation ne sont pas si importantes au point de détériorer la continuité de surface des couches minces. Un des aspects liés à la morphologie de la surface est la porosité où les images du MEB des couches minces de TiO<sub>2</sub> dopées au ZnO illustrent la croissance des différentes structures des pores dans les films. Nous observons aussi que la quantité des pores ainsi que la porosité diminue avec l'augmentation de la température de recuit.

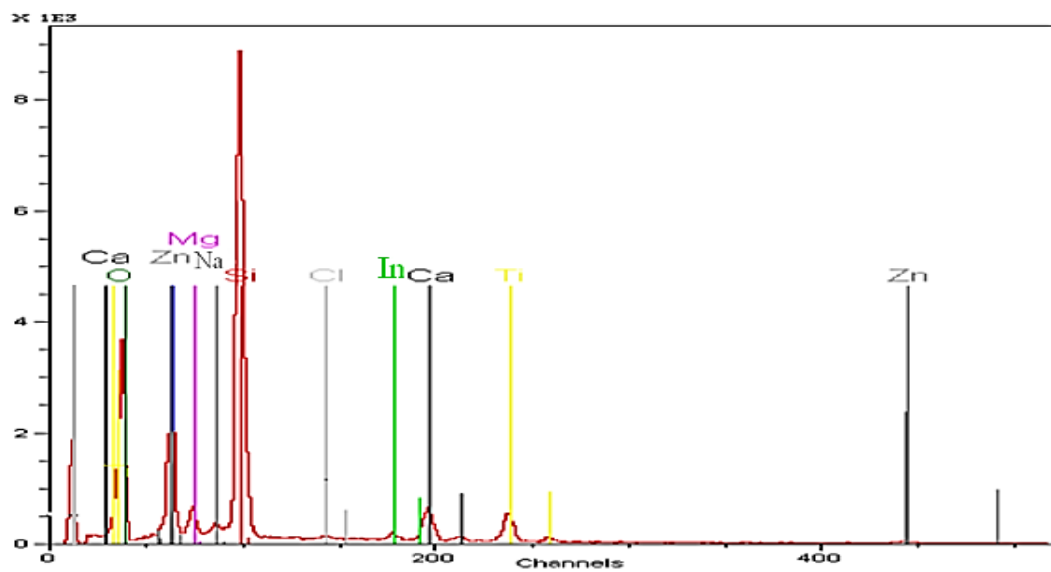
### 3.6. Analyse du Spectre (EDX)

Une série d'analyses a été réalisée sur différentes zones du film en plus d'une analyse globale permettant de vérifier l'homogénéité de la composition chimique de la couche mince du TiO<sub>2</sub> dopée au ZnO. La figure IV.38 présente le résultat de la quantification des éléments présents. Nous notons la présence de titane, de zinc (Zn) ainsi que d'oxygène (O) qui sont attribuées à la couche mince déposée. Alors que les autres éléments comme Si, In, Ca, Na et Mg sont les constituants du substrat d'ITO.

Les compositions chimiques de film mince analysé sont résumées dans le tableau IV.17.



**Figure IV.37.** Image du MEB des couches minces de  $\text{TiO}_2$  dopées au ZnO obtenues pour 6 trempages et à différentes température du recuits (a)  $350^\circ\text{C}$  et (b)  $450^\circ\text{C}$ .



**Figure IV.38.** Courbes de l'analyse X du MEB de couches mince de  $\text{TiO}_2$  dopée au ZnO

**Tableau VI.17:** composition élémentaire (% at.) de couche mince de TiO<sub>2</sub> dopée au ZnO ; déposé sur l'ITO et traité à 450°C.

	Les éléments de la couche			Les éléments du substrat					Total
	Ti	Zn	O	Na	Mg	Si	Ca	In	
% at.	7,94	1,09	39,48	2,19	3,06	39,17	2,65	4,42	100

### 3.7. Caractérisations par spectrométrie UV-Visible en transmission

#### 3.7.1. Analyse des Spectres de transmittance

La figure IV.39 regroupe les spectres de transmission des couches minces de TiO<sub>2</sub> dopées à 5% de ZnO dans une gamme de 300 à 800 nm. Nos films sont obtenus à différentes températures de recuits allant de 350 à 450 °C et pour différents nombres de trempages : 3, 4, 6 et 8 trempages. Ces courbes montrent l'influence de l'épaisseur et la température sur les propriétés optiques des couches minces. L'allure générale des spectres est presque identique, ils sont composés de deux régions :

- ✓ Une région caractérisée par une forte absorption située à  $\lambda < 380$  nm, cette absorption est due à la transition électronique inter bande.
- ✓ Une région d'une grande transmittance, elle est de l'ordre de 50 à 95 % pour l'ensemble des films sur une large gamme de longueur d'onde de 380 à 800 nm.

Il faut noter la présence des franges d'interférences dans la région de forte transparence. Ces franges sont dues aux réflexions multiples aux niveaux des interfaces film/substrat et film/air. La présence de telles franges traduit le fait que nos films sont suffisamment épais d'une part et présentent un aspect plus lisse à la surface libre d'autre part. Si la surface des films est rugueuse, à l'interface film/air les rayonnements subissent une diffusion dans plusieurs directions au lieu d'une réflexion. Oh et al. [44], Kim et al. [47] montrent que les franges de fluctuation sont dues à l'interférence de couleur et à l'augmentation de l'épaisseur des couches minces.

Les couches minces sont caractérisées par des spectres optiques très proches. Ils montrent que les films obtenus sont transparents dans le visible et opaques dans l'ultra-violet. Nous remarquons aussi que l'augmentation des nombres de trempages conduit à un

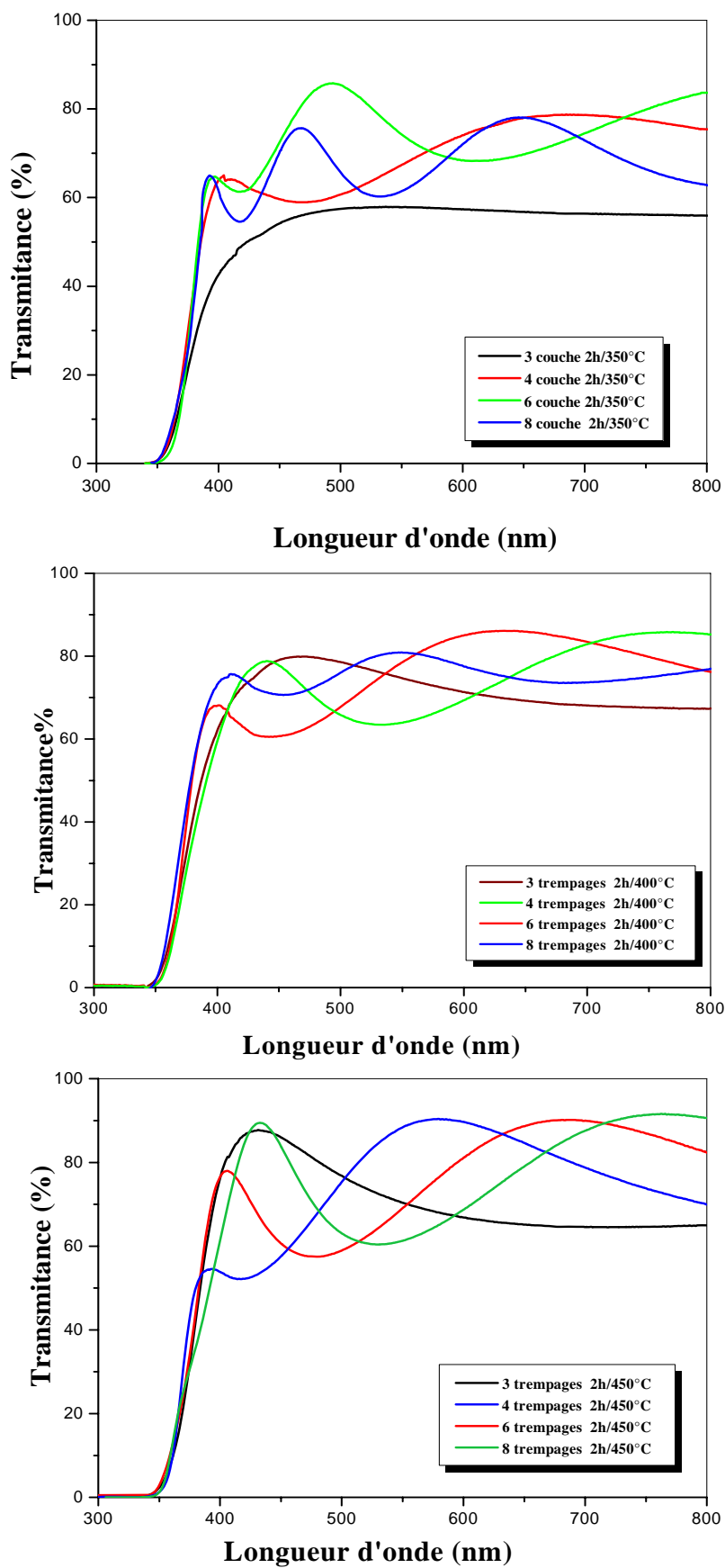
décalage des bandes de fluctuation vers les basses longueurs d'onde. Ces dernières sont une conséquence due aux augmentations des nanoparticules en nombres et en tailles. Lorsque les épaisseurs sont prépondérantes, nous observons que l'amplitude des spectres d'interférence et le nombre de franges de fluctuation augmentent avec le nombre des trempages déposées, qui apparaissent dans l'intervalle de longueur d'onde 350–800 nm. Ces dernières sont dues à l'augmentation de l'indice de réfraction et de l'épaisseur des couches minces. Ces amplitudes sont d'autant plus importantes dans le cas des couches minces de 6 et 8 trempages (figure IV.39).

La figure IV.40 regroupe les spectres de transmission de 8 trempages (même épaisseur) de TiO<sub>2</sub> dopées à 5% de ZnO obtenus à différentes températures de recuits allant de 350 à 450 °C. Ces courbes montrent l'influence de la température de recuits sur les propriétés optiques des couches minces. L'allure générale des spectres est presque identique, mais nous observons que l'amplitude des franges d'interférences augmente au fur et à mesure que la température de recuit augmente. Ces dernières sont dues à l'augmentation de l'indice de réfraction et de l'épaisseur des couches minces. Alors que la figure IV.41 illustre les spectres de transmission de 8 trempages (même épaisseur) de TiO<sub>2</sub> non dopées ainsi que celles dopées à 5% de ZnO et traitées à deux températures de recuit (350°C et 450°C). Nous remarquons un décalage des spectres de transmittance de l'état dopé vers les grandes longueurs d'onde par rapport à celui non dopé ainsi qu'une augmentation de l'amplitude des franges d'interférences ce qui implique une diminution du gap optique.

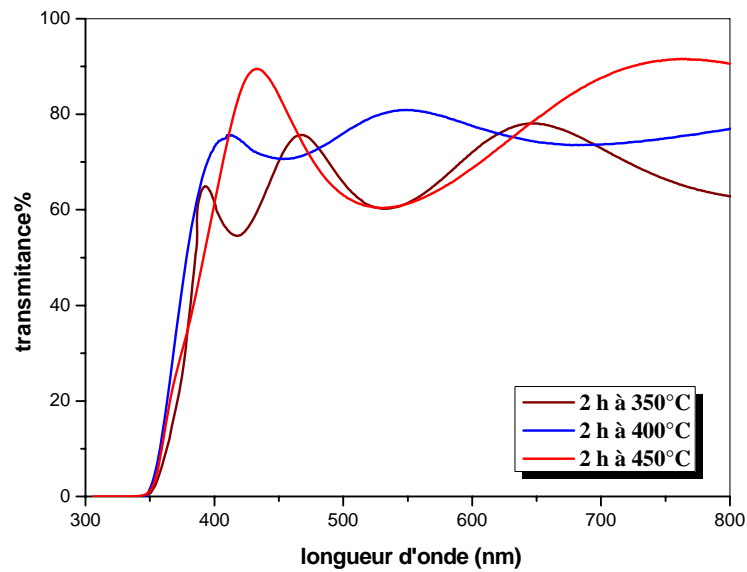
### ***3.7.2. L'indice de réfraction ( $n$ ) et la densité massique $\rho$***

Les indices de réfraction des couches minces de TiO<sub>2</sub> dopées à 5% de ZnO ont été calculés à partir du spectre de transmittance mesuré.

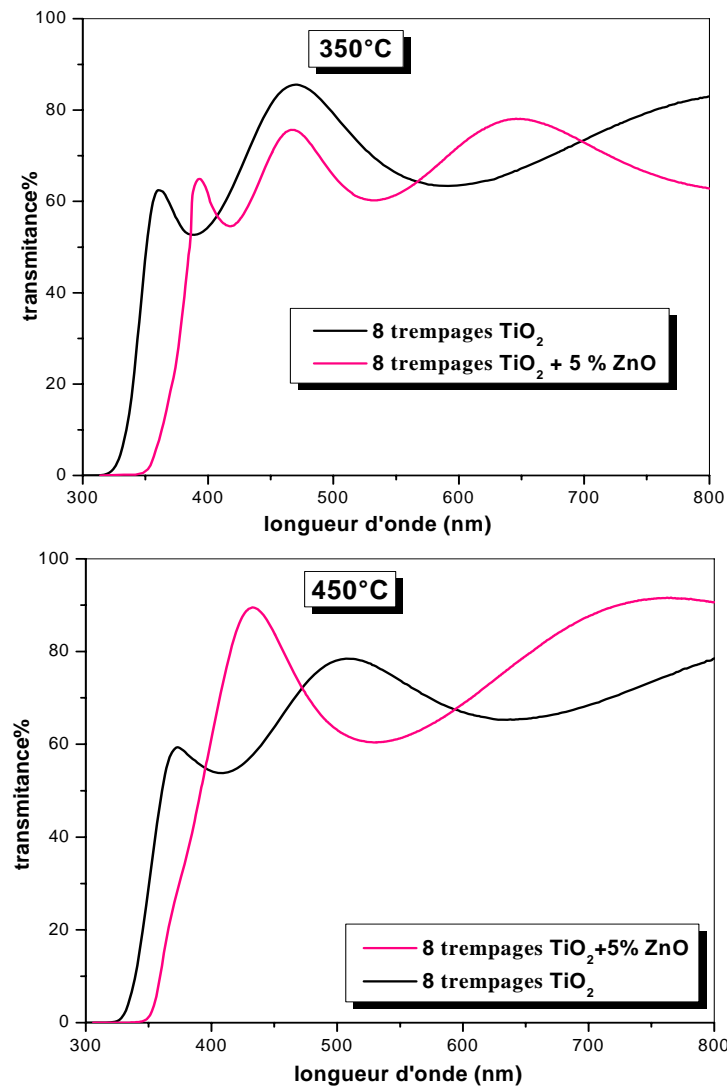
Les valeurs calculées de l'indice de réfraction ( $n$ ) et de la densité  $\rho$  de nos couches minces obtenues à différents nombres de couches et différentes températures de recuit, sont illustrées sur la figure IV.39 et le tableau IV.18 suivant.



**Figure IV.36.** Courbes de transmissions de différentes couches minces de TiO<sub>2</sub> dopées au ZnO et traitées 2h à 350°C, 400°C et 450°C



**Figure IV.37.** Courbes de transmissions de 8 trempages de  $\text{TiO}_2$  dopées au ZnO et traitées 2h à  $350^\circ\text{C}$ ,  $400^\circ\text{C}$  et  $450^\circ\text{C}$



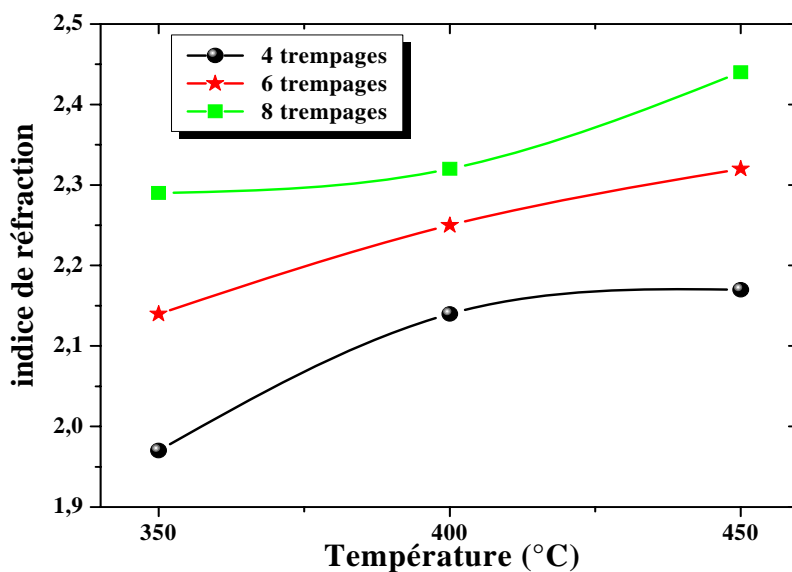
**Figure IV.38.** Comparaison des courbes de transmittance entre l'état de  $\text{TiO}_2$  dopé à 5% de ZnO et celui non dopé



**Tableau VI.18:** Variation de l'indice de réfraction ( $n$ ) et la densité massique en fonction destempératures de recuit des couches minces de TiO<sub>2</sub> dopées à 5% de ZnO.

$T$ (°C)	4 Trempages		6 Trempages		8 Trempages	
	$n$	$\rho$	$n$	$\rho$	$n$	$\rho$
350°C	1,97	2,43	2,17	2,93	2,29	3,23
400°C	2,14	2,85	2,25	3,13	2,32	3,30
450°C	2,17	2,93	2,32	3,30	2,44	3,60

Nous constatons que l'indice de réfraction des couches minces d'oxyde de titane dopées avec le ZnO augmente en fonction de l'augmentation de la température de recuit et du nombre de trempages. Ce phénomène peut être lié à la cristallisation, la destruction des pores et à la densification du film associé, ainsi qu'à l'élimination des composés organiques.



**Figure IV.39.** Variation de l'indice de réfraction ( $n$ ) calculé en fonction des températures de recuit et le nombre de trempages.

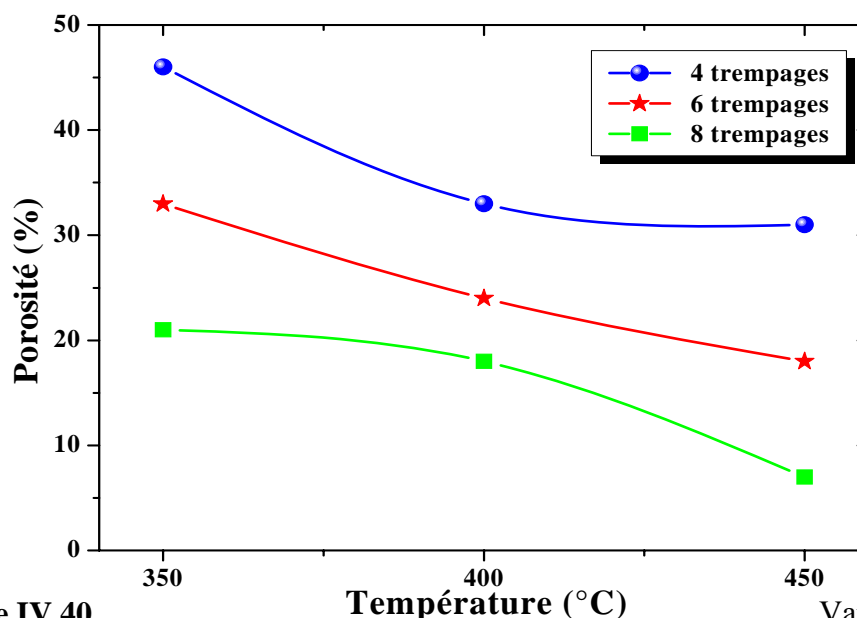
### 3.7.3. La porosité ( $p$ ) des couches minces

Les valeurs calculées de la porosité ( $p$ ) des couches minces obtenues à différents nombres de trempages et différentes températures de recuit, sont illustrées sur la figure IV.40 et le tableau IV.19.

**Tableau VI.19:** Variation de la porosité (p) en fonction des températures de recuit des couches minces de TiO<sub>2</sub> dopées à 5% de ZnO

T (°C)	La porosité p (%)		
	4 Trempages	6 Trempages	8 Trempages
350°C	46,2	30,7	20,7
400°C	33,1	24,1	18,1
450°C	30,7	18,1	7,4

Nous constatons que la porosité des couches minces d'oxyde de titane dopées avec le ZnO diminue au fur et à mesure que la température de recuit et du nombre de trempages augmentent. Ceci est en accord avec les micrographies MEB (figure IV.37) obtenue. Les pores diminuent lorsque la température de recuit et l'épaisseur.



**Figure IV.40.** Variation de la porosité (p) calculé en fonction de la température de recuit et le nombre de trempages.

### 3.7.4. Gap optique des couches minces

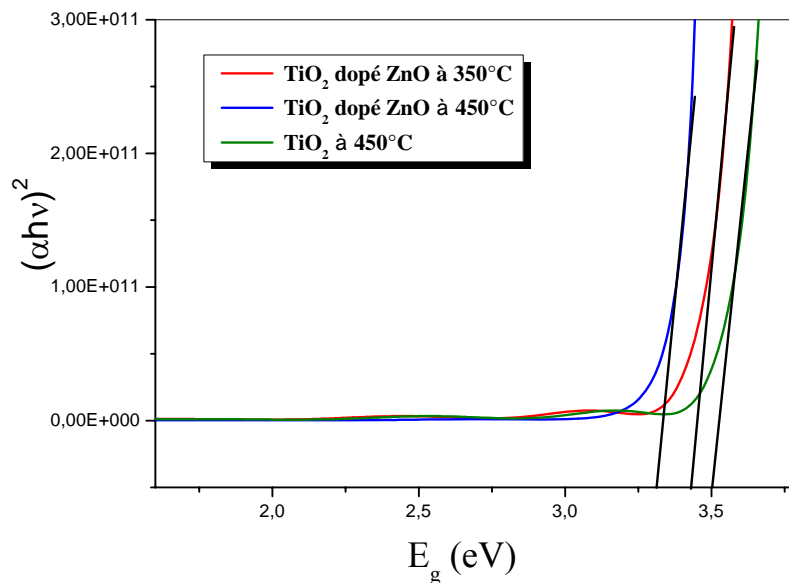
La détermination du gap optique est basée sur le modèle relié au coefficient d'absorption  $\alpha$  par :

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)$$

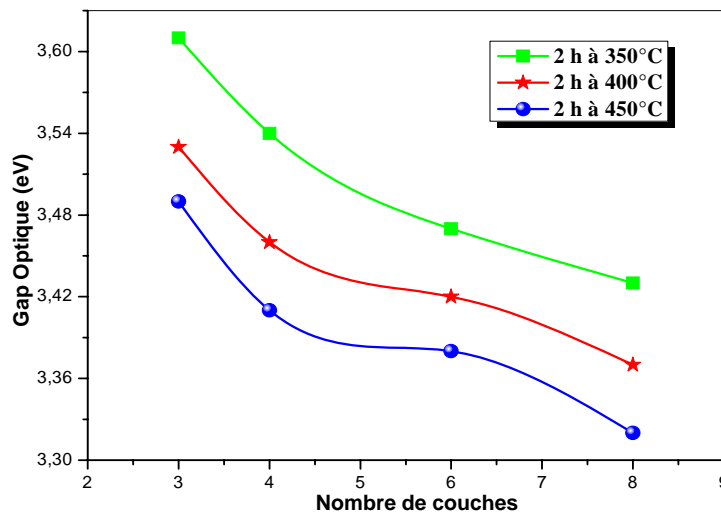
Les valeurs de la bande interdite des couches minces de TiO<sub>2</sub> dopées au ZnO est illustré sur la figure IV.41. Elles sont de l'ordre de 3,43 eV et 3,32 eV pour des recuits à

350°C et 450°C respectivement. Nous remarquons sur la figure IV.42, la diminution de la bande interdite au fur et à mesure que la température de recuit ou le nombre de trempage augmentent (tableau IV.20). Cette diminution peut être corrélée avec la taille de grains qui croît avec la température. Lorsque la température de recuit augmente les défauts et les impuretés tendent à disparaître et provoquent une réorganisation de la structure.

Nous constatons que le dopage avec l'oxyde de zinc provoque une diminution de la bande interdite par rapport à celle de TiO<sub>2</sub> non dopé (3,50 eV) celle-ci est due au gap optique d'oxyde de zinc et qui est de l'ordre de 3,2 eV.



**Figure IV.41.** Détermination du gap d'énergie par l'extrapolation à partir de la variation de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$ .



**Figure IV.42.** Variation du gap optique calculé en fonction des températures de recuit et de nombre de trempages.

**Tableau VI.20:** Variation du gap optique  $E_g$  en fonction de la température de recuit et de nombre des trempages minces de  $\text{TiO}_2$  dopées à 5% de  $\text{ZnO}$

<i>Le Gap Optique (eV)</i>				
<i>T (°C)</i>	<b>3 Trempages</b>	<b>4 Trempages</b>	<b>6 Trempages</b>	<b>8 Trempages</b>
<i>350°C</i>	3,61	3,54	3,47	3,43
<i>400°C</i>	3,53	3,46	3,42	3,37
<i>450°C</i>	3,49	3,41	3,38	3,32

### 3.2.4. L'épaisseur calculée

D'après la méthode des franges d'interférence, nous tirons les constantes physiques ( $T, \lambda, n, s$ ) utilisées pour le calcul des épaisseurs et de l'indice de réfraction à partir des courbes expérimentales figure IV.36, Le tableau IV.21 regroupe les épaisseurs calculées à partir des spectres de transmissions des couches minces de  $\text{TiO}_2$  dopées à 5% de  $\text{ZnO}$ , nous constatons que l'épaisseur croît avec l'augmentation de la température de recuit et le nombre de trempage.

**Tableau VI.21:** Variation de l'épaisseur  $d$  calculé en fonction de température de recuit et denombre des trempages de  $\text{TiO}_2$  dopées à 5% de  $\text{ZnO}$ .

<i>L'épaisseur d (nm)</i>			
<i>T (°C)</i>	<b>4 Trempages</b>	<b>6 Trempages</b>	<b>8 Trempages</b>
<i>350°C</i>	153	219	281
<i>400°C</i>	147	223	285
<i>450°C</i>	163	227	294

## ***Influence du dopant sur les propriétés physique d'oxyde titane( $TiO_2$ )***

### ***1. Comparaison entre les propriétés des solutions***

#### ***1.1. La viscosité***

Le tableau IV.22 montre une augmentation significative de l'épaisseur des couches avec la viscosité de la solution. Après 14 jours de la synthèse et pour un dopage avec le  $ZrO_2$ , l'épaisseur de la couche passe d'une valeur de 32 nm, avec une viscosité de 10 mPa.s, à une valeur de 81 nm pour 180 mPa.s de viscosité. Par contre pour un dopage avec le ZnO l'épaisseur de la couche passe d'une valeur de 41 nm, avec une viscosité de 10 mPa.s, à une valeur de 95 nm pour 340 mPa.s de viscosité.

Nous remarquons que la solution de  $TiO_2$  dopée au ZnO devient plus visqueuse que celle dopée au  $ZrO_2$  au cours du temps. Cette évolution s'explique par l'avancement des réactions de polycondensations qui forment le réseau minéral. Elles favorisent ainsi la gélification du sol avec le temps.

**Tableau VI.22:** Variation de l'épaisseur en fonction de la viscosité du sol utilisé pour l'élaboration.

<i>L'âge de la solution</i>	<i><math>\eta</math> en (mPa.s)</i>		<i>L'épaisseur d (nm)</i>	
	<i><math>TiO_2 + 5\% ZrO_2</math></i>	<i><math>TiO_2 + 5\% ZnO</math></i>	<i><math>TiO_2 + 5\% ZrO_2</math></i>	<i><math>TiO_2 + 5\% ZnO</math></i>
<i>0 jour</i>	<i>10</i>	<i>10</i>	<i>32</i>	<i>41</i>
<i>1 jour</i>	<i>20</i>	<i>20</i>	<i>33</i>	<i>43</i>
<i>7 jours</i>	<i>60</i>	<i>150</i>	<i>39</i>	<i>54</i>
<i>10 jours</i>	<i>110</i>	<i>340</i>	<i>61</i>	<i>95</i>
<i>14 jours</i>	<i>180</i>	<i>410</i>	<i>81</i>	<i>139</i>

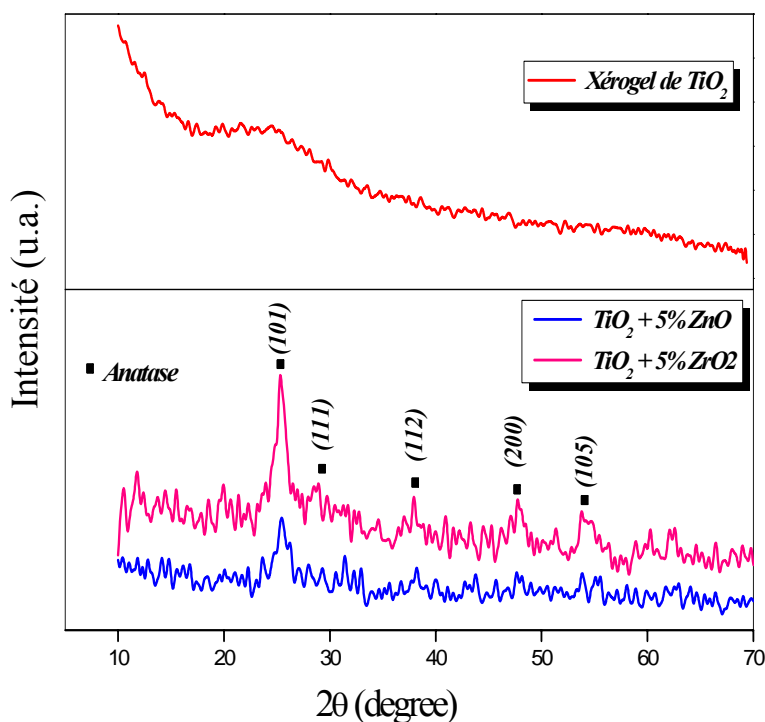
## 2. Comparaison entre les propriétés des poudres (xérogels)

### 2.1. Diffraction des rayons X

La figure IV.43 montre l'évolution des spectres des rayons X des xérogels de  $\text{TiO}_2$  non dopé ainsi que celui dopé à 5% de  $\text{ZrO}_2$  et 5% de  $\text{ZnO}$  obtenues dans les mêmes conditions de travail et après un vieillissement de trois mois à la température ambiante.

Les spectres montrent que l'ajout 5% de  $\text{ZrO}_2$  ou 5% de  $\text{ZnO}$  provoque en plus de la phase amorphe, la formation de la structure cristalline avec une grande prédominance des nanoparticules d'anatase où le pic le plus intense correspond au plan (101). Cela signifie que l'ajout de ces oxydes ( $\text{ZrO}_2$  ou  $\text{ZnO}$ ) déclenche la cristallisation de la phase anatase de l'oxyde de titane.

Nous constatons aussi une élévation rapide de l'intensité des pics en fonction de la nature du dopant. Les pics correspondant à l'état dopé avec le  $\text{ZrO}_2$  sont plus intenses que celui de l'état dopé avec le  $\text{ZnO}$ . Cette évolution se traduit par une augmentation de l'intensité diffractée par les plans (101) de l'anatase, couplée à une diminution de la largeur à mi-hauteur du pic correspondant, qui se traduit par une augmentation de la taille de cristallite.



**Figure IV.43.** Diagramme de diffraction des rayons X des xérogels de  $\text{TiO}_2$  non dopé ainsi que celui dopé avec 5%  $\text{ZrO}_2$  et 5% de  $\text{ZnO}$ .

## 2.2. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

Les courbes d'analyse thermique DSC (figure IV.44) des xérogels de  $\text{TiO}_2$  non dopé ainsi que ceux dopés avec 5% de  $\text{ZrO}_2$  et 5% de  $\text{ZnO}$  montrent :

✓ Nous observons un pic endothermique s'étalant de 50 à 250°C qui présente un comportement similaire dans leur perte de poids. En général il est attribué à l'élimination de l'eau, à la décomposition thermique du butanol, à la carbonisation de l'acide et aussi aux résidus de matières organiques provenant de la synthèse;

✓ L'ajout de 5% de zirconium provoque un décalage du pic exothermique vers les basses températures. Il correspond à la cristallisation de l'oxyde de titane. Donc un dopage avec le  $\text{ZrO}_2$  mène à une accélération de la cristallisation de l'oxyde de titane par rapport à l'état non dopé ;

✓ Par contre l'ajout de 5% d'oxyde de zinc provoque un décalage du pic exothermique vers les hautes températures. Il correspond donc à la cristallisation de l'oxyde de titane. Donc un dopage avec le  $\text{ZnO}$  provoque un retard de la cristallisation de l'oxyde de titane par rapport à l'état non dopé ;

✓ Cette analyse montre qu'un recuit à une température égale ou supérieure à 286°C (425°C) est largement suffisant pour la cristallisation de l'oxyde de titane des couches minces dopées avec le  $\text{ZrO}_2$  (couches dopées avec le  $\text{ZnO}$ ).

## 3. Comparaison entre les propriétés des Couches minces

### 3.1. Diffraction des rayons X (XRD)

#### 3.1.1. Cristallisation

La figure IV.45 montre les diagrammes de diffraction des rayons X des couches minces de  $\text{TiO}_2$  non dopées ainsi que celle dopées avec 5% de  $\text{ZrO}_2$  et 5% de  $\text{ZnO}$  et ayant subi un recuit à la température 400 °C pendant 2h. Les spectres correspondant au  $\text{TiO}_2$  avec l'oxyde de zirconium ou de zinc ont la même allure que l'état non dopé. La figure IV.45 montre que les diagrammes de diffraction des rayons-X de l'état dopé se décalent vers les grands angles par rapport à l'état non dopé.

En analysant ces spectres obtenus, nous remarquons la présence de plusieurs raies, ces dernières que les raies de diffraction sont celles caractéristiques des phases anatase et brookite et ceci quel que soit l'état de  $\text{TiO}_2$  dopé ou non. Nous constatons aussi une

élévation de l'intensité des pics en fonction de la nature du dopant. Les raies du spectre de l'état dopé avec l'oxyde de zirconium sont plus intenses que celles de l'état dopé avec l'oxyde de zinc. Cette évolution se traduit par une augmentation de l'intensité diffractée du plan (111) de la brookite, couplée à une diminution de la largeur à mi-hauteur du pic correspondant, qui se traduit par une augmentation de la taille de cette dernière.

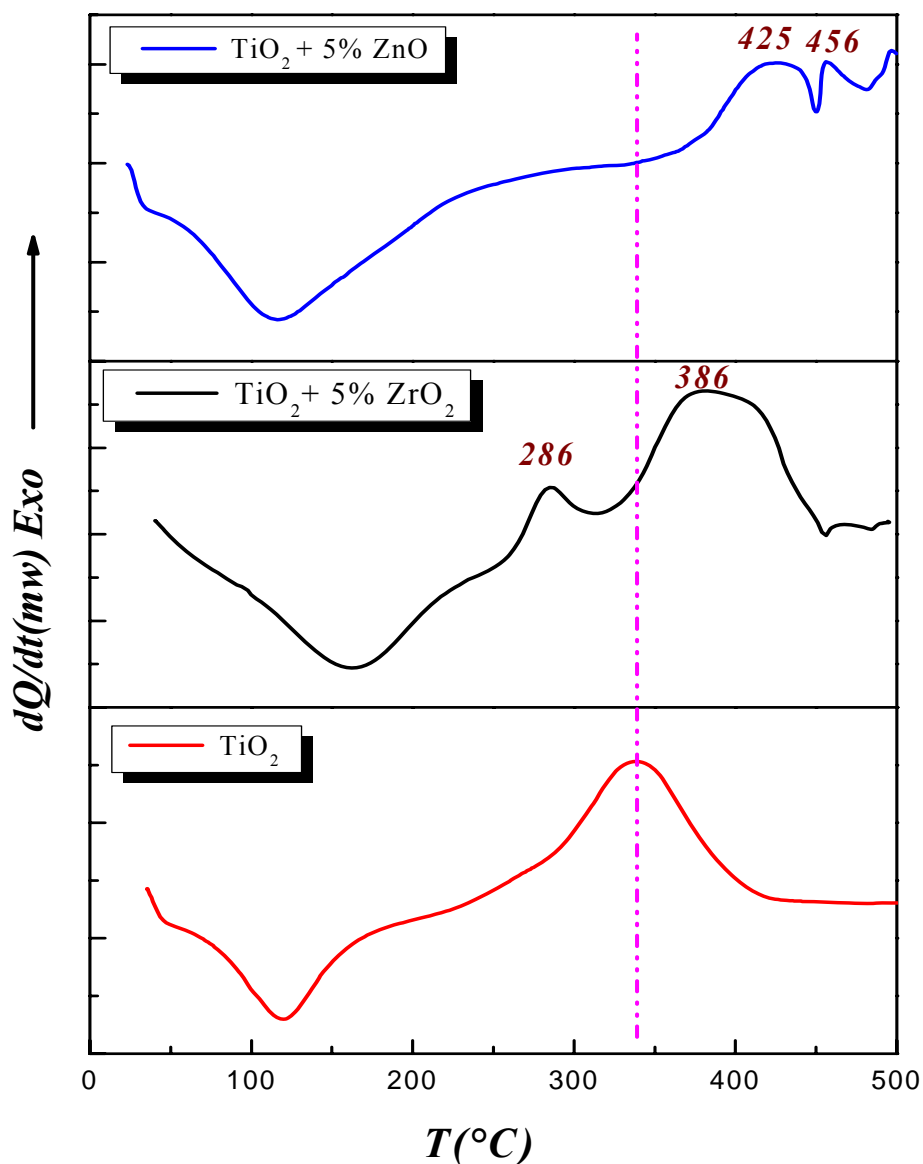
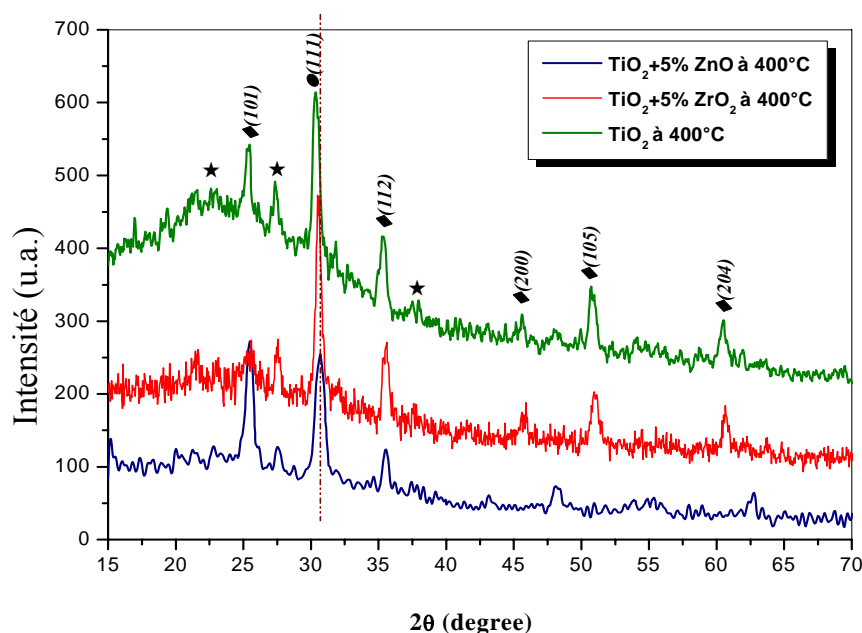


Figure IV.44. Courbe d'analyse thermique des xérogels





**Figure IV.45.** Diagramme de diffraction des rayons X des couches minces de  $\text{TiO}_2$  non dopées et dopées à 5% de  $\text{ZrO}_2$  et 5% de  $\text{ZnO}$ , traitées à  $400^\circ\text{C}$  pour 2 trempages.

★ : substrat, ◆ : anatase, ● : brookite

### 3.1.2. Croissance cristalline et effets de contrainte

Le tableau IV.23 représente les paramètres calculés tels que : la taille de grains, la densité de dislocations  $\delta$ , le nombre de cristallites  $N$  par unité de surface et les contraintes  $\varepsilon$  à différentes températures de recuit et pour les deux types de dopant. Nous constatons que quel que soit la nature du dopant ( $\text{ZrO}_2$  ou  $\text{ZnO}$ ), la taille des cristallites croît en fonction de la température de recuit.

Il est intéressant de noter que la taille des grains augmente et les défauts comme la densité de dislocation et les contraintes diminuent au fur et à mesure que la température de recuit augmente. Cela peut être dû à l'amélioration de la cristallinité des films.

Nous remarquons aussi que les couches minces de  $\text{TiO}_2$  dopées au  $\text{ZrO}_2$  contiennent moins de défaut par rapport à celles dopées au  $\text{ZnO}$ .

Comme nous remarquons que la variation des contraintes est en parfaite corrélation avec celle de la densité de dislocations  $\delta$ . Lorsque ces derniers augmentent, nous constatons la diminution de la taille des grains. L'élévation de la température de recuits provoque la recristallisation des nanoparticules. En effet, les étapes de nucléation, de

coalescence et de croissance deviennent stables ce qui cause la diminution des contraintes dans le réseau du film formé.

**Tableau VI.23:** comparaison entre les paramètres structuraux des couches minces de TiO<sub>2</sub> dopées avec le ZrO<sub>2</sub> et le ZnO.

<i>T</i> (°C)	<i>Phase</i>	<i>D</i> (nm)		$\delta$ ( $10^4$ traits/nm <sup>2</sup> )		<i>N</i> ( $10^3$ nm <sup>-2</sup> )		$\varepsilon$ ( $10^4$ )	
		TiO <sub>2</sub> dopé ZrO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub> dopé ZnO	TiO <sub>2</sub> dopé ZrO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub> dopé ZnO	TiO <sub>2</sub> dopé ZrO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub> dopé ZnO	TiO <sub>2</sub> dopé ZrO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub> dopé ZnO
<b>350</b>	<i>Anatase</i>	8,58	8,61	135,84	134,89	99,74	92,44	3,11	7,53
	<i>Brookite</i>	17,50	8,87	32,65	127,10	11,76	84,54	3,89	6,36
	<i>Anatase</i>	16,66	8,81	36,03	128,84	13,62	86,28	4,52	4,42
	<i>Anatase</i>	14,74	9,88	46,03	102,44	19,67	61,18	6,69	3,81
	<i>Anatase</i>	16,33	12,87	37,50	60,37	14,47	27,68	7,53	3,11
<b>400</b>	<i>Anatase</i>	10,09	8,97	98,22	124,28	73,01	73,22	3,07	7,48
	<i>Brookite</i>	17,61	14,82	32,25	45,53	13,73	20,89	3,82	6,27
	<i>Anatase</i>	17,27	12,75	33,53	61,52	14,56	32,81	4,44	4,14
	<i>Anatase</i>	15,57	17,04	41,25	34,44	19,87	13,74	6,37	3,62
	<i>Anatase</i>	18,71	21,69	28,57	21,26	11,45	6,66	7,58	2,98
<b>450</b>	<i>Anatase</i>	13,92	10,77	51,61	86,21	29,29	60,04	2,98	6,23
	<i>Brookite</i>	18,06	25,07	30,66	15,91	13,41	4,76	3,74	5,77
	<i>Anatase</i>	19,09	29,48	27,44	11,51	11,36	2,93	4,38	4,10
	<i>Anatase</i>	18,63	25,86	28,81	14,95	12,22	4,34	6,34	3,53
	<i>Anatase</i>	20,56	23,76	23,66	17,71	9,09	5,59	7,47	2,14

Les valeurs des énergies d'activation de cristallisation des phases anatase et brookite sont énumérées dans le tableau IV.24. Nous constatons que les énergies d'activation des échantillons dopés au ZrO<sub>2</sub> sont inférieures à celles des échantillons dopés au ZnO. Ceci implique que pour un même taux de dopage, la formation des phases anatase et brookite nécessite moins d'énergie dans le cas du dopage au ZrO<sub>2</sub> que dans le cas du dopage au ZnO.

**Tableau VI.24:** comparaison entre les énergies d'activation des couches minces de TiO<sub>2</sub> dopées au ZrO<sub>2</sub> et au ZnO.

	<i>TiO<sub>2</sub>dopé ZnO</i>	<i>TiO<sub>2</sub>dopé ZrO<sub>2</sub></i>
<i>E<sub>a</sub>(Anatase)(eV)</i>	0.312	0.096
<i>E<sub>a</sub>(Brookite) (eV)</i>	0.405	0.012

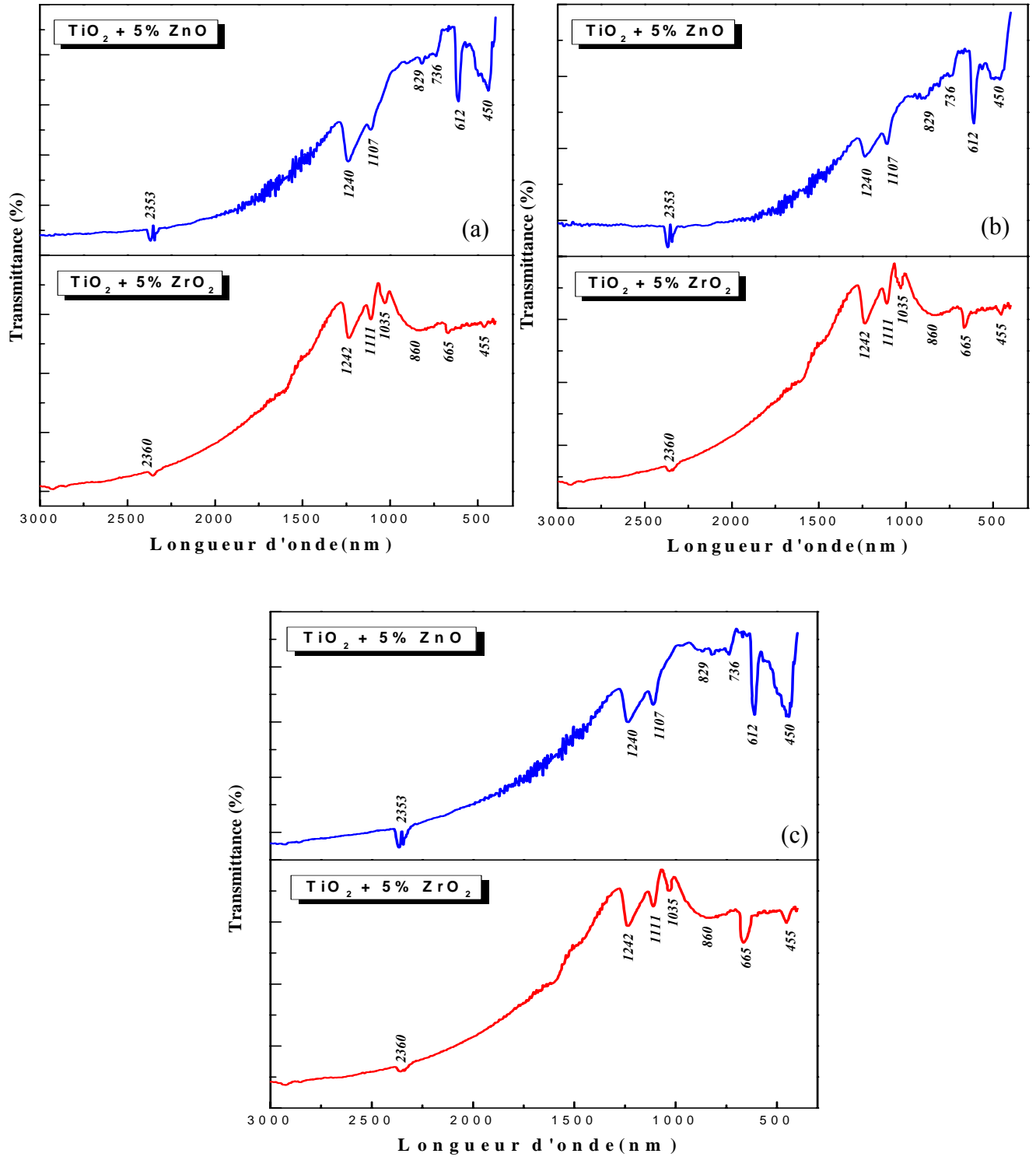
### 3.2. Analyse des Spectres infrarouge (FTIR)

La figure IV.46 illustre les spectres infrarouges des couches minces de TiO<sub>2</sub> dopées à 5% de ZrO<sub>2</sub>, 5% de ZnO et déposées sur des substrats en silicium obtenues pour différentes températures de recuit pendant 2 heures. Ces spectres présentent la même allure et comportent toujours un léger décalage des bandes caractéristiques : une première bande située au voisinage de 2360 cm<sup>-1</sup> (2353 cm<sup>-1</sup>) pour un dopage au ZrO<sub>2</sub> (au ZnO), qui est attribuée aux vibrations de déformation des groupements hydroxyles O-H de la molécule d'eau. Alors que les autres pics de l'état dopé au ZrO<sub>2</sub> sont situés à 1242 cm<sup>-1</sup>, 1111 cm<sup>-1</sup>, 1035 cm<sup>-1</sup> et 860 cm<sup>-1</sup> (à la place de 1240 cm<sup>-1</sup>, 1107 cm<sup>-1</sup> et 736 cm<sup>-1</sup> pour l'état dopé au ZnO) caractérisent les vibrations des liaisons Ti-OH et une bande à 665 cm<sup>-1</sup> au lieu de 612 cm<sup>-1</sup> correspond aux modes de vibration des liaisons du squelette Ti-O-Ti de l'oxyde de titane et enfin une bande à 455 cm<sup>-1</sup> au lieu de 450 cm<sup>-1</sup> de la liaison O-Ti-O qui correspond à la cristallisation de l'oxyde de titane.

### 3. Comparaison des propriétés optiques des couches minces

La figure IV.47 regroupe les spectres de transmission des couches minces de TiO<sub>2</sub> dopées à 5% de ZrO<sub>2</sub> et 5% de ZnO dans une gamme de longueur d'onde de 300 à 800 nm. Les films sont obtenus à différentes températures de recuits, pour 8 trempages. Ces courbes montrent l'influence du dopage et de la température de recuit sur les propriétés optiques des couches minces.

L'allure générale des spectres est identique. Nous observons que l'amplitude des franges d'interférences augmente au fur et à mesure que la température de recuit augmente. Ces dernières sont dues à l'augmentation de l'indice de réfraction et de l'épaisseur des couches minces. Les paramètres optiques calculés sont donnés dans le tableau IV.25. Il illustre bien l'influence de ces paramètres sur le comportement optique des couches minces.



**Figure IV.46.** Spectres Infrarouge des couches minces de  $\text{TiO}_2$  dopées à 5% de  $\text{ZrO}_2$  et 5% de  $\text{ZnO}$  pour 4 trempages extraites à différentes températures de recuit (a) à 350°C, (b) à 400°C et (c) à 450°C.

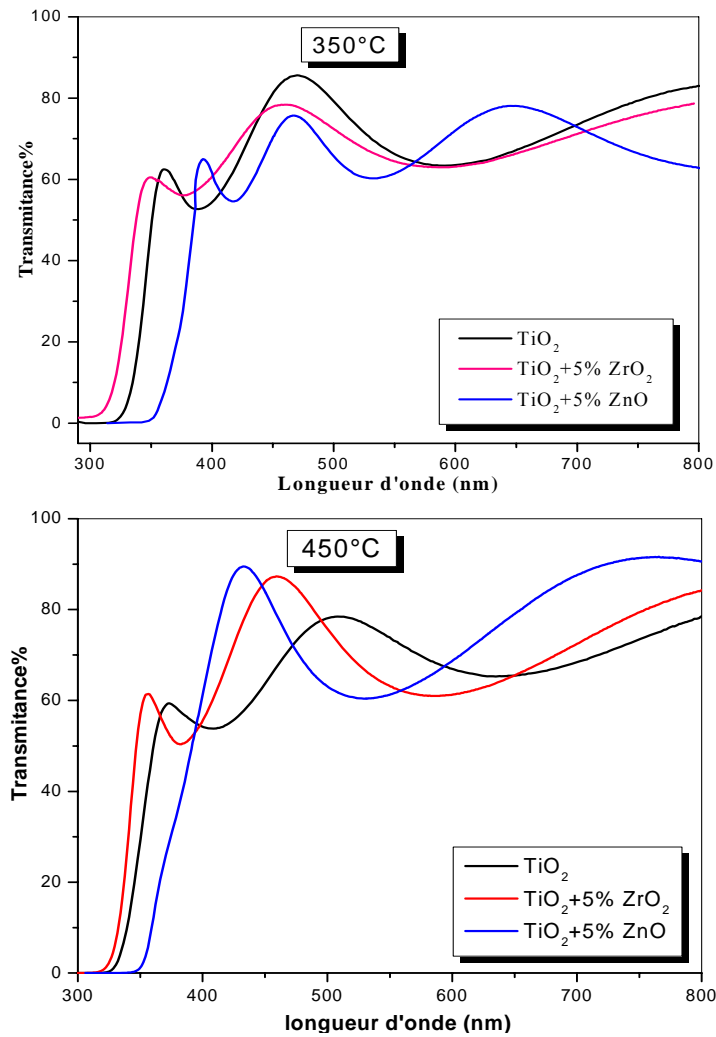
Le tableau montre que l'indice de réfraction ainsi que la densité massique des couches minces d'oxyde de titane dopées au  $ZrO_2$  ou au  $ZnO$  augmente en fonction de l'augmentation de la température de recuit et du nombre de trempages par contre la porosité diminue. Nous remarquons un décalage des spectres de transmittance de l'état dopé par 5% de  $ZnO$  vers les grandes longueurs d'onde donc il y a une diminution du gap optique. Par contre un dopage avec un 5% de  $ZrO_2$  mène à un décalage vers les petites longueurs d'onde donc il y a une augmentation du gap optique.

On peut conclure que le gap optique des couches minces d'oxyde de titane ( $TiO_2$ ) qui est de l'ordre de 3,5eV, est affecté par le type du dopant (figure IV.48), lorsque ce dernier a un gap optique supérieur de celui de  $TiO_2$ , comme le  $ZrO_2$  son gap est de l'ordre de 5eV, on remarque une augmentation ; par contre lorsque le gap est inférieur à celui de  $TiO_2$ , comme le  $ZnO$  son gap est de l'ordre de 3,2eV, on constate une diminution du gap des couches minces.

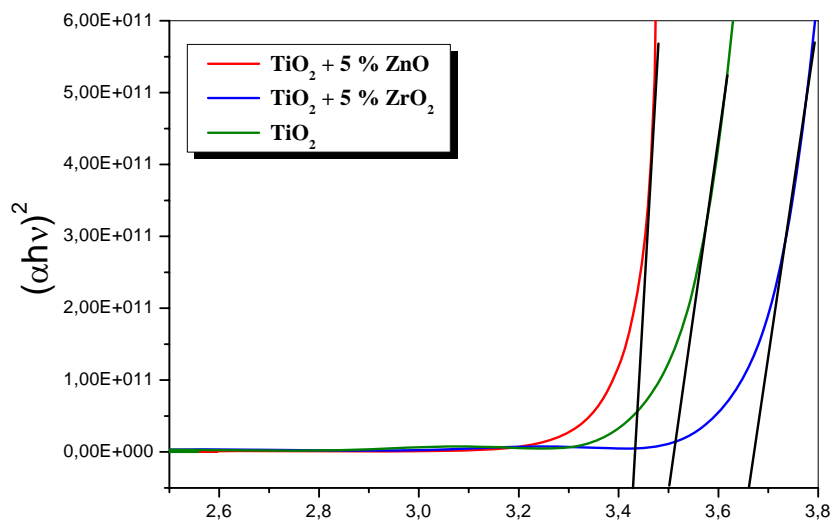
Nous remarquons dans le tableau IV.26 une diminution de la bande interdite au fur et à mesure que la température de recuit ou le nombre de trempage augmente, cette diminution peut être corrélée avec la taille de grains, qui croît avec la température. Lorsque cette dernière augmente les défauts et les impuretés tendent à disparaître ce qui provoque une réorganisation de la structure pour les deux systèmes.

**Tableau VI.25:** Variation de l'indice de réfraction (n), la densité massique et la porosité des couches minces de  $TiO_2$  non dopées et dopées avec 5% de  $ZrO_2$  ou 5% de  $ZnO$  en fonction de la température de recuit et du nombre de trempages.

<i>T</i> (°C)	<i>Couches de</i>	4 Trempages			6 Trempages			8 Trempages		
		<i>n</i>	$\rho$	<i>P</i>	<i>n</i>	$\rho$	<i>P</i>	<i>n</i>	$\rho$	<i>P</i>
350°C	$TiO_2$	1,92	2,3	49,8	2,15	2,88	36,3	2,19	2,98	29,1
	$TiO_2 : ZrO_2$	1,62	1,55	69,3	2,13	2,83	33,9	2,18	2,95	29,7
	$TiO_2 : ZnO$	1,97	2,43	46,2	2,17	2,93	30,7	2,29	3,23	20,7
400°C	$TiO_2$	2,11	2,78	35,5	2,21	3,03	27,4	2,25	3,13	24,1
	$TiO_2 : ZrO_2$	1,91	2,28	50,3	2,18	2,95	29,9	2,21	3,03	27,4
	$TiO_2 : ZnO$	2,14	2,85	33,1	2,25	3,13	24,1	2,32	3,30	18,1
450°C	$TiO_2$	2,15	2,88	36,3	2,29	3,23	20,7	2,37	3,43	13,7
	$TiO_2 : ZrO_2$	2,17	2,93	30,7	2,23	3,08	25,7	2,29	3,23	20,7
	$TiO_2 : ZnO$	2,17	2,93	30,7	2,32	3,30	18,1	2,44	3,60	7,4



**Figure IV.47.** Comparaison entre les courbes de transmissions des couches minces de TiO<sub>2</sub> non dopées et dopées à 5% de ZrO<sub>2</sub> et 5% de ZnO, traitées à 350°C et à 450°C pendant 2h.



**Figure IV.48.** Détermination du gap  $E_g$  (eV) d'énergie par l'extrapolation à partir de la variation de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$ .

**Tableau VI.26:** Variation du gap optique  $E_g$  en fonction des températures de recuit et de nombre de trempage de l'état de  $\text{TiO}_2$  dopés avec le  $\text{ZrO}_2$  et le  $\text{ZnO}$ .

		<i>Le Gap Optique (eV)</i>			
<i>T (°C)</i>	<i>Dopant</i>	<i>3 Trempages</i>	<i>4 Trempages</i>	<i>6 Trempages</i>	<i>8 Trempages</i>
<i>350°C</i>	$\text{ZrO}_2$	3,79	3,74	3,71	3,65
	$\text{ZnO}$	3,61	3,54	3,47	3,43
<i>400°C</i>	$\text{ZrO}_2$	3,73	3,70	3,68	3,59
	$\text{ZnO}$	3,53	3,46	3,42	3,37
<i>450°C</i>	$\text{ZrO}_2$	3,67	3,63	3,61	3,54
	$\text{ZnO}$	3,49	3,41	3,38	3,32

## ***Conclusions Générales***

**D**ans cette étude, les propriétés optiques, structurales et thermiques des couches minces d'oxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) non dopées et dopées avec l'oxyde de zirconium ( $\text{ZrO}_2$ ) et l'oxyde de zinc ( $\text{ZnO}$ ), réalisées par voie sol-gel ont été étudiées. Nous avons mis en évidence l'influence de la viscosité, de la vitesse de retrait, l'épaisseur et de la température de recuit sur les propriétés physiques des couches minces obtenues.

Dans un premier temps, nous avons préparé les deux solutions. Ces dernières sont homogènes et stables dans le temps, nous remarquons que la solution de  $\text{TiO}_2$  dopée au  $\text{ZnO}$  devient plus visqueuse que celle dopée au  $\text{ZrO}_2$  au cours du temps. Cette évolution s'explique par l'avancement des réactions chimiques qui forment le réseau minéral.

L'analyse calorimétrique différentielle (DSC) illustre la cristallisation des xérogels de  $\text{TiO}_2$  non dopé ainsi que ceux dopés à 5% de  $\text{ZrO}_2$  et 5% de  $\text{ZnO}$ . Elle montre qu'un recuit à une température égal ou supérieur à  $286^\circ\text{C}$  est largement suffisant pour la cristallisation de l'oxyde de titane dopé au  $\text{ZrO}_2$ , par contre il faut un recuit égal ou supérieur à  $425^\circ\text{C}$  pour la cristallisation de l'oxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) dopé au  $\text{ZnO}$ .

Les spectres des rayons X des xérogels montrent que l'ajout de 5% de  $\text{ZrO}_2$  ou 5% de  $\text{ZnO}$  provoque en plus de la phase amorphe, la formation de la structure cristalline avec une grande prédominance des nanoparticules d'anatase où le pic le plus intense correspond au plan (101). Cela signifie que l'ajout de ces oxydes ( $\text{ZrO}_2$  ou  $\text{ZnO}$ ) déclenche la cristallisation de l'oxyde de titane.

Par contre l'analyse par diffraction X des couches minces élaborées montre que les couches minces cristallisent dans les structures anatase et brookite et ceci quel que soit l'état de  $\text{TiO}_2$  dopé ou non. Nous constatons aussi une élévation de l'intensité des pics en fonction de la nature du dopant, de l'augmentation de l'épaisseur et de la température de recuit, couplée à une diminution de la largeur à mi-hauteur du pic correspondant, qui se traduit par une augmentation de la taille de grain de cette dernière.



Les spectres Raman confirment les résultats obtenus par la diffraction des rayons X, ils montrent une série des bandes de vibration correspond à la cristallisation des phases anatase et brookite.

Les couches minces de  $\text{TiO}_2$  dopées au  $\text{ZrO}_2$  contiennent moins de défaut par rapport à celles de dopées au  $\text{ZnO}$ . Il est intéressant de noter que la taille des grains augmente et les défauts comme la densité de dislocation et les contraintes diminuent au fur et à mesure que la température de recuit augmente. Nous remarquons aussi que la variation des contraintes est en parfaite corrélation avec celle de la densité de dislocations  $\delta$ . Lorsque ces dernières augmentent, elles provoquent la diminution de la taille des grains. La croissance de la température de recuit cause la recristallisation des nanoparticules. En effet, les étapes de nucléation, de croissance et de coalescence deviennent stables ce qui cause la diminution des contraintes dans le réseau du film formé.

Nous constatons que dans le cas du dopage au  $\text{ZrO}_2$ , la formation des phases anatase et brookite nécessite moins d'énergie d'activation que dans le cas du dopage au  $\text{ZnO}$ , ce qui provoque une cristallisation de l'oxyde de titane à des basses températures ce qui est en bon accord avec les résultats obtenus par la DSC.

Les spectres de transmission des couches minces d'oxyde de titane indiquent que les films minces d'oxyde de titane sont transparents dans le visible et opaques dans l'UV. Le calcul de l'indice de réfraction et la densité des couches minces de  $\text{TiO}_2$  dopées et non dopées à partir des spectres de transmittance montre une augmentation de ces derniers en fonction de la température de recuit et de l'épaisseur. Alors que, la porosité et le gap optique diminuent.

On peut conclure que le gap optique des couches minces d'oxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) qui est de l'ordre de 3,50 eV, est affecté par le type du dopant. Lorsque ce dernier a un gap optique supérieur de celui de  $\text{TiO}_2$ , comme le  $\text{ZrO}_2$  qui est de l'ordre de 5eV, nous remarquons une augmentation du gap de  $\text{TiO}_2$  ; par contre lorsque le gap est inférieur à celui de  $\text{TiO}_2$ , comme dans le cas de celui de  $\text{ZnO}$  qui est de l'ordre de 3,2eV, nous constatons une diminution du gap de l'oxyde de titane. Donc l'incorporation du dopant peut provoquer la diminution soit l'augmentation du gap optique.

Les résultats obtenus ont permis de montrer qu'il était possible de modifier des films de dioxyde de titane en y insérant un dopant. Ceci laisse espérer l'obtention dans le

## *Conclusions Générales*

---

proche avenir des couchesminces qui pouvait être adaptées à certaines applications telles que :la photocatalyse, l'électrochimie, les guides ondes, les fibres optiques, les cellules solaires...etc.

- [1] M. Ebelmen, Compt. Rendus Acad. Sci., 21 (1845) 502.
- [2] M. Grätzel; J. Photochem. Photobiol. C, 4 (2003) 145.
- [3] R. Mechiakh, F. Meriche, R. Kremer, R. Bensaha, B. Boudine et A. Boudrioua, Journal of Optical Materials, 30 (2007) 645.
- [4] J. Phalippou, C. R. Chimie, 5 (2002) 855.
- [5] K. Rajeshwar, Journal of Applied Electrochemistry, 25 (1995) 1067.
- [6] G. Marci, V. Augugliaro, M.J. Lopez-Munoz, C. Martin, L. Palmisano, V. Rives, J Phys Chem B, 105 (2001) 1033.
- [7] C.C. Hsu, N.L. Wu J Photochem Photobiol A: Chem, 172 (2005) 269.
- [8] D.K. Zhang, Y.C. Liu, Y.L. Liu, H. Yang J Physica B, 351 (2004) 178.
- [9] M-T. Wang, T-H. Wang, J. Y-M. Lee, Microelectron. Reliability 45 (2005) 969.
- [10] H.D.E. Harrison, N.T. McLamed, E.C. Subbaro, J. Electrochem. Soc 110 (1963) 23.
- [11] C.H. Lee, C.W. Ching Materials Chemistry and Physics, 47 (1997) 193
- [12] J.D. Ferguson, A.R. Yoder, A.W. Weimer, S.M. and George, Appl. Surf. Sci., 226 (2004) 393.
- [13] M. Olea, I. Sack, V. Balcaen, G.B. Marin, H. Poelman, K. Eufinger, D. Poelman, R. De Gryse, J.S. Paul, B.F. Sels, P.A. Jacobs, Applied Catalysis A: General, 318 (2007), 37
- [14] W. Zhang, S. Zhu, Li Y, F. Wang, J Vacuum 82 (2008)328.
- [15] J.G. Yu, G.H. Wang, B. Chen, M.H. Zhou, Appl. Catal. B 69 (2007) 171.
- [16] A.A. Aal, M.A. Barakat, R.M. Mohamed, Appl. Surf. Sci. 254 (2008) 4577.
- [17] Pere Rocai Cabarrocas, Thèse de Doctorat, Paris VII (1988).
- [18] [http://fr.wikipedia.org/wiki/couche\\_mince](http://fr.wikipedia.org/wiki/couche_mince).
- [19] K. Badeker. Ann. Phys. Leipzig (1907) 22.
- [20] L. A. Goodman, RCA Rev. 35 (1974) 613.
- [21] Barnes, Phys. Rev. 38 (1931) 338.
- [22] K.B. Blodgett, Phys. Rev. 55 (1939) 391.

- [23] P. Moriarty, Nanostructured materials, Rep. Prog. Phys. 64 (2001) 297.
- [24] S.C. Tjong, H. Chen, Mat. Sci. Eng. R 45 (2004) 1.
- [25] I. Berbezier, A. Ronda, A. Portavoce, J. Phys.:Condens. Matter 14 (2002) 8283.
- [26] C. Teichert, Phys. Rep. 365 (2002) 335.
- [27] J. Stangl, V. Holy, G. Bauer, Rev. Mod.Phys. 76 (2004) 725.
- [28] Hari Singh Nalwa (Eds), San Diego: Academic Press Vol. 3, 2002.
- [29] D.P. Norton, Mat. Sci. Eng. R 43(2004) 139.
- [30] M. Dawber, K.M. Rabe, J.F. Scott, Rev. Mod. Phys. 77 (2005) 1083.
- [31] R.M. Waser, Solid State & Materials Science 1(1996) 706.
- [32] B.D. Terris, T. Thomson, J.Phys. D: Appl. Phys. 38 (2005) 199.
- [33] Nanotechnology: shaping the world atom by atom, National Science and Technology Council, Committee on Technology, 1999, <http://www.nano.gov/press.htm>.
- [34] Nanoscience and nanotechnologies: opportunities and uncertainties, The Royal Society & The Royal Academy of Engineering, 2004.
- [35] J.V. Barth, G. Constantini, K. Kern, Nature 437(2005) 671.
- [36] P.M. Mendes, Y. Chen, R.E. Palmer, K. Nikitin, D. Fitzmaurice, J.A. Preece, J. Phys.: Condens. Matter 15 (2003) 3047.
- [37] A.I. Kingon, J.P. Maria, S.K. Streiffer, Nature 406 (2000) 1032.
- [38] C.J. Forst, C.R. Ashman, K. Schwarz, P.E. Bloch, Nature 427 (2004) 53.
- [39] M. Houssa, L. Pantisano, L.-Å. Ragnarsson, R. Degraeve, T. Schram, G. Pourtois, S. De Gendt, G. Groeseneken, M.M. Heyns, Mat. Sci. Eng. R 51 (2006) 37.
- [40] S.J. Wang, C.K. Ong, S.Y. Xu, P. Chen, W.C. Tjui, J.W. Chai, A.C.H. Huan, W.J. Yoo, J.S. Lim, W. Feng, W.K. Choi, Appl. Phys. Lett. 78 (2001) 1604.
- [41] C. Weisbuch, B. Vinter, Quantum semiconductor structures, fundamentals and applications, San Diego: Academic Press, 1991.
- [42] E.W. Plummer, Ismail, R. Matzdorf, A.V. Melechko, J.P. Pierce, J. Zhang, Surfaces, Surf. Sci. 500 (2002) 1.
- [43] F. Rosei, J. Phys.: Condens. Matter 16(2004) 1373.

- [44] Hari Singh Nalwa (Eds), Nanomaterials and magnetic thin films, Handbook of Thin Film Materials, Academic Press, Vol. 5, 2002.
- [45] P.M. Petroff, A. Lorke, A. Imamoglu, Phys. Today 54 (2001) 46.
- [46] F. Sánchez, U. Lüders, G. Herranz, I.C. Infante, J. Fontcuberta, M.V. Garcia-Cuenca, C. Ferrater, M. Varela, Nanotechnology 16 (2005) 190.
- [47] F. Flory, L. Escoubas, Quantum Electr. 28 (2004) 89.
- [48] T. Kanki, H. Tanaka, T. Kawai, Phys. Rev. B 64 (2001) 224418.
- [49] T. Kanki, R.W. Li, Y. Naitoh, H. Tanaka, T. Matsumoto, T. Kawai, Appl. Phys. Lett. 83 (2001) 1184.
- [50] J. Zhang, H. Tanaka, T. Kanki, J.H. Choi, T. Kawai, Phys. Rev B 64 (2001) 184404.
- [51] O. Guise, J.T. Yates, Jr. And J. Levy, Appl. Phys. Lett. 87 (2005) 171902.
- [52] J.R.R. Bortoleto, H.R. Guitierrez, M.A. Cotta, J. Bettini, L.P. Cardoso, Appl. Phys. Lett 82 (2003) 3523.
- [53] S.U. Hong, J.S. Kim, J.H. Lee, H.S. Kwack, W.S. Han, D.K. Oh, J. Cryst. Growth 286 (2006) 18.
- [54] F. Sánchez, G. Herranz, I.C. Infante, J. Fontcuberta, M.V. Garcia-Cuenca, C. Ferrater, M. Varela, Appl. Phys. Lett. 85 (2004) 1981.
- [55] M. Vopsaroiu, G.V. Fernandez, M.J. Thwaites, J. Anguita, P.J. Grundy, K. O'Grady, J. Phys. D: Appl. Phys. 38 (2005) 490.
- [56] F. Liu, P.J. Cao, H.R. Zhang, J.Q. Li, H.J. Gao, Nanotechnology 15 (2004) 949.
- [57] Z.L. Wang, J. Phys.: Condens. Matter 16 (2004) 829.
- [58] K.L. Choy, Prog. in Mat. Sci. 48 (2003) 57.
- [59] J.R. Arthur, Surf. Sci. 500 (2002) 189.
- [60] S.A. Chambers, Surf. Sci. Rep. 39 (2000) 105.
- [61] J.C. Miller, Laser ablation and desorption, Academic Press, San Diego, 1998.
- [62] T.P. Niesen, M.R. De Guire, Review, Sol. State Ionics 151 (2002) 61.
- [63] P. Peshev, I. Stambolava, S. Vassilev, P. Stefanov, V. Blaskov, K. Starbova, N. Starbov, Mat. Sci. Eng. B 97 (2003) 106.

- [64] H. Chen, Y. Nie, L. Wang, J. Zhang, F. Dong, Q. Dai, H. Lu, S. Gao, D. Li, S. Kan, G. Zou, *Nanotechnology* 17 (2006) 3144.
- [65] H. Dislich, P. Hinz, *J. Non-Cryst.Solids*, 48 (1982) 11.
- [66] D.C. Bradley, R.C.Merhotra and D.P. Gaur; « Metal Alkoxides », Academic Press, New York, (1978).
- [67] D.C. Bradley, R.C. Mehrotra, D.P.Gaur, *Metal Alkoxides*, Academic Press, London,(1978).
- [68] C.J.Brinker, K.D.Keefer, D.W.Schaefer, and C.S.Ashley, *J. Non crystalline Solids*, 48 (1982) 47.
- [69] Ebelmen, M., *Compt. Rendus Acad. Sci.*, 19 (1844) 398.
- [70] Scriven, L. E., *Better Ceramics through Chemistry III*, C.J. Brinker, Editor., *Mat. Res. Soc.:* Pittsburgh. p. 717, 1988.
- [71] Schroeder, H., *Physics of Thin Films*, E.G. Hass, Editor, Academic Press, New York. (1969) 87.
- [72] H. Dislich, E. Hussmann, *Thin Solid Films*, 77 (1981) 129.
- [73] Schmidt, H., *Better Ceramics Through Chemistry*. Elsevier, New York ed. D.E.C. Eds. C. J. Brinker, and D. R. Ulrich. 397, 1984.
- [74] C.J. Brinker, Sherrer G.W., *Sol-Gel Science, the Physic and Chemistry Sol-GelProcessing*, Academic Press, San Diego, 1989.
- [75] J. Livage, P. Barboux, M. Navabi, P. Judeinstein, *Solid State Ionics*, 135 (1989), 131.
- [76] H. Cattey, Thèse, Université de Franche-Comté, Besançon, 1997.
- [77] E. R. Pohl, F. D. Osterholtz, *Molecular Characterisation of Composites Interfaces*, New York, 1985.
- [78] R. K. Iler, *The Chemistry of Silica*, Wiley, New York, 1979.
- [79] K. D. Keefer, D.E. Clark C.J. Brinker, *Better Ceramics Through Chemistry*, D. R. Ulrich, North-Holland, New York, 1984.
- [80] B. Mandelbrodt, *The fractal geometry of nature*, San Francisco: Freeman, 1982.
- [81] A. Lecomte, Thèse, Application de la diffusion des rayons X à l'étude de séparations de phase amorphes et aux procédés sol-gel, Limoges, France, 1988.

- [82] T.A. Witten, L.M. Sander, *Phys. Rev. Lett.* 47 (1981) 1400.
- [83] N. Olivi-Tran, A. Lecomte, P. Lenormand, A. Dager, *J. Phys.: Condens. Matter*, 12 (2000) 7547.
- [84] J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol-gel science, the physics and chemistry of sol-gel processing*, Academic Press, 1990.
- [85] M. Fallet, S. Permpoon, J. Deschanvres and M. Langlet; *J. Mater. Sci.*;41, (2006) 2915.
- [86] N. Negishi and K. Takeuchi; *J. Sol-gel Sci. Tech.*; 22 (2001) 23.
- [87] T. Yoko, L. Hu, H. Kozuka and S. Sakka; *Thin Sol. Films*; 283 (1996) 188.
- [88] J. Yu, X. Zhao, J. C. Yu, G. Zhong, J. Han and Q. Zhao; *J. Mat. Sci. Lett.* 20 (2001) 1745.
- [89] J. Yu, X. Zhao and Q. Zhao; *Thin Sol. Films*; 379 (2000) 7.
- [90] V. Sholin, A.J. Breeze, I.E. Anderson, Y. Sahoo, D. Reddy, et al., *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 12 (2008) 1706.
- [91] S. Liu, L.L. Hench, *Chemical processing of advanced materials*, ed. J.W.a. Sons, New York.953.
- [92] M. Kato, K. Sakai-Kato, T. Toyo'oka, *Journal of separation science*, 28 (2005) 1893.
- [93] C. Urlacher, C. Marco de Lucas, E. Bernstein, B. Jacquier, et J. Mugnier, *Optical Materials*, 12(1999) 19.
- [94] H. Bi, W. Cai, et L. Zhang, *Materials Research Bulletin*, 35(2000) 1495.
- [95] J.M. E. Vanagas, M. Mazilu, P. Riblet, B. Hönerlage, S. Juodkazis, F. Paille, J.C. Plenet, J.G. Dumas, M. Petrauskas and J. Vaitkus, *Journal of Applied Physics*, 81 (1997) 3586.
- [96] A. García-Murillo, C. Le Luyer, C. Dujardin, C. Pedrini, et J. Mugnier, *Optical Materials*, 16(2001) 39.
- [97] M.J. Lochhead, K.L. Bray, *Chemistry of Materials*, 7 (1995) 572.
- [98] C. J. Brinker, A. J. Hurd, G. C. Frye, P. R. Shunkand, C. S. Ashley. *J. Ceram.Soc. Japan*, 99 (1991) 862.
- [99] D. Meyerhofer. *J. Appl. Phys.*, 49(1978) 3993.
- [100] L.D. Landau, B. Levich, *Acta Physicochim.* 17 (1942) 42.
- [101] C. J. Brinker et A. J. Hurd. *Thin solid films*, 4 (1994) 1231.

- [102] C. J. Brinker and G. W. Scherer. Sol Gel Science, Academic Press, San Diego, (1990).
- [103] L. C. Klein, editeur. Sol-gel optics: Processing and applications. Kluxer Academic Publishers, London, 1994.
- [104] R. P. Spiers, C. V. Subbaraman, et W. L. Wilkinson. Chem. Eng. Sci., 29(1974) 389.
- [105] A. F. Michels, T. Manegotto, et F. Horowitz. Appl. Opt., 43(2004) 820.
- [106] L. L. Hench and D. R. Ulrich, Science of Ceramic Chemical Processing, édité par L. L. Hench, D. R. Ulrich., John Wiley, New York, Chap.24, p.224, 1986
- [107] Dossier Technique Sol-Gel Technologie et [www.solgel.com](http://www.solgel.com)
- [108] C. Gallet, Y. Bertaud, M. Lerbs, M. Kermarrec, C. Zeller, « La lettre de l'agence Rhône-Alpes pour la maîtrise des matériaux »
- [109] H. Kozuka, M. Kajimura, T. Hirano and K. Katamaya, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 19 (2000) 205.
- [110] A. Mehner, W. Datchary, N. Bleil and H.-W. Zoch, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 36 (2005) 25.
- [111] B.Y. Ahn, S.I. Seok, S.I. Hong, J.S. Oh, H.K. Jung, W.J. Chung, Optical Materials, 28(2006) 374.
- [112] J. Livage, revue verre, vol 5, n°6, « Les procédés sol-gel », 2000 <http://www.institutduverre.fr/vol%206-5/livage.pdf>
- [113]. Market Research Report (AVM016E) Sol-Gel Processing of Ceramics and Glass auprès de BCC Research ([www.bccresearch.com](http://www.bccresearch.com)).
- [114] M.Latroche, L. Brohan, R.Marchand, M. Tournoux; J. Solid State Chem. ; 81 (1989) 78.
- [115] R. Marchand, L. Brohan, M. Tournoux; Mat. Res. Bull. ; 15 (1980)1129.
- [116] T. P.Feist, O. K. Davies; J. Solid State Chem.; 101 (1992) 275.
- [117] J. Akimoto, Y. Gotoh, N. Nonose, T. Kumagai, K. Aoki, H. Akei; J. Solid State Chem. ; 113 (1994) 27.
- [118] T. E. Weirich, M. Winterer, S. Seifried, H. Hahn, H. Fuess; Ultramicroscopy ; 81 (2000)263.
- [119] JCPDS ref. 21-1272 ; Nat. Bur. Stand. (US) Monogr ; 25 (1969).



- [120] E. P. Maegher, G. A. Lager; *Canadian Mineralogist* ; 17 (1979) 77.
- [121] R. J. Swope, J. R. Smyth, A. C. Larson; *American Mineralogist* ; 80 (1995) 448.
- [122] K. Bendeliani ; *Geochem. Int.*; 3 (1966) 387.
- [123] P. Y. Simons, F. Dachille; *Acta Crystal.* ; 23 (1967) 334.
- [124] N. A. Dubrovinskaia, L. S. Dubrovinsky, R. Ahuja, V. B. Prokopenko, V. Dmitriev, H. P. Weber, J. M. Osorio-Guillen, B. Johansson; *Phys. Rev. Lett.* ; 87 (2001) 275.
- [125] L. S. Dubrovinsky, N. A. Dubrovinskaia, V. Swamy, J. Muscat, N. M. Harrison, R. Ahuja, B. Holm, B. Johansson; *Nature*; 410 (2001) 653.
- [126] M. Mattesini, J. S. Almeida, L. Dubrovinsky, N. Dubrovinskaia, B. Johansson, R. Ahuja; *Physical Review B*; 70 (2004) 212101.
- [127] [Http://www.sfc.fr/Donnees/mine/tio2/textio2.htm](http://www.sfc.fr/Donnees/mine/tio2/textio2.htm).
- [128] M. Grätzel, *Comments Inorg. Chem.* 12 (1991) 93.
- [129] J. F. Marucco and B. Poumellec, *J. Phys. Chem. Solids*, 46 (1985) 709.
- [130] W. Göpel, J. A. Anderson, D. Franckel, M. J. Aehrig, K. Phillips, J. A. Schäffer and G. Rucker, *Surface science*, 139 (1984) 333.
- [131] R. C. Weast and M. J. Astle, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca-Raton, Florida, 63<sup>ème</sup> édition, (1982-1983)
- [132] L. B. Lin, S. D. Mo and D. L. Lin, *J. Phys. Chem. Solids*, 54 (1993) 907.
- [133] X. Bokhimi, A. Morales, M. Aguilar, J. A. Toledo-Antonio, and F. Pedraza, *International Journal of Hydrogen Energy*, 26(2001) 1279.
- [134] V. Eliet, Thèse de l'Université de Paris 11, 1996.
- [135] L. Kavan, M. Gratzel, S. E. Gilbert, C. Klemenz, H. J. Scheel, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 6716.
- [136] H. Berger, H. Tang, F. Levy. *J. Crystal. Growth.* 103 (1993) 108.
- [137] H. Tang, K. Prasad, R. Sanjines, P.E. Schmid, F. Levy. *J. App. Phys.* 75 (1994) 2042.
- [138] Z. Pintier, these de doctorat, Lyon(2002).93
- [139] M.P. Dradham, J.B. Joshi, absorption of NO<sub>x</sub> Gases in Aqueous NaOH solutions: selectivity and optimization, *AIChE Journal*, 45 (1999) 38.

- [140] G. V. Samsonov, *The Oxide Handbook*, IFI/Plenum Press, New York, 1982.
- [141] Zhang, H. and Banfield, J.F., *J.Phys.Chem.B*, 104 (2000) 3481.
- [142] Chrétien, A. and Freundlich, W.Masson et Cie, 9(1963) 1.
- [143] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, *Chem. Rev.*, 95 (1995) 69.
- [144] M. Bathat, J. Mugnier and C. Bovier, *Mater. Chem. Phys.*, 32 (1992) 203.
- [145] P. P. Hermann and D. Wildmann, *IEEE J. Quant. Electron*, 19 (1983) 1735.
- [146] J. Szczyrbowski, G. Bräuer, M. Ruske, H. Schilling and A. Zmelty, *Thin solid films*, 351 (1999) 254.
- [147] J. Szczyrbowski, G. Bräuer, M. Ruske, J. Bartella, J. Schroeder and A. Zmelty, *Surface and coatings technology*, 112 (1999) 261.
- [148] T. Maruyama and T. Nishimoto, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30 (1991) 1634.
- [149] T. Y. Tien, H. L. Dtdler and E. F. Gibson, *American ceramic society bulletin*, 54 (1975) 280.
- [150] A. Fujishima, K. Hoshimoto, W. Toshiya, BKC Inc., 1999. Japon.
- [151] M. Grätzel, CRC press: Boca Raton Fl., 1989.
- [152] P. Alexandrov, J. Koprinarova and D. Todorov, *Vacuum*, 47 (1996) 1333.
- [153] T. W. Kim, M. Jung and H. J. Kim, *Applied physic letters*, 64 (1994) 1407.
- [154] U. Bach, D. Lupo, P. Comte, J.E. Moser, *Nature*, 395 (1998) 583.
- [155] T. Mills, S. Leunte. *Journal of photochemistry and photobiology*, 108 (1997) 1.
- [156] M. Anpo, P. Tundo, P. Anastas, Eds.; *In Green Chemistry*; Oxford University Press, 2000.
- [157] L. Zang, W. Macyk, C. Lange, W. F. Maier, C. Antonius, D. Meissner, H. Kisch, *Chem. Eur. J.* 6 (2000) 379.
- [158] A. Danion, thèse de Doctorat, L'école centrale de Lyon (2004).
- [159] A. Fujishima, T. N. Rao, D. A. Tryk; *J. Photochem. Photobiol. C* ; 1 (2000) 1.
- [160] A. L. Linsebigler, G. Lu, J. T. Yates; *Chem. Rev.*; 95 (1995) 735.
- [161] J. M. Herrmann; *Catalysis Today*; 53 (1999) 115.

- [162] A. Fujishima, K. Hashimoto, H. Watanabe; *TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: Fundamentals and Applications*; BKC Inc. (Tokyo, Japan) (1997).
- [163] R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi, T. Watanabe; *Nature* ; 388 (1997) 431.
- [164] M. Grätzel; *Nature*; 414 (2001) 338.
- [165] A. Hagfeldt, M. Grätzel; *Chem. Rev.*; 95 (1995) 49.
- [166] B. Oregan, M. Grätzel; *Nature* ; 353 (1991) 737.
- [167] D. Li, H. Haneda, S. Hishita, and N. Ohashi, *Chem. Mater.*, 17 (2005) 2596.
- [168] R.J. Gonzalez, R. Zallen, and H. Berger, *Phys. Rev.* 55 (1997) 7014.
- [169] H. Kominami, S.Y. Murakami, J.I. Kato and B. Ohtani, *J. Phys.Chem.*, 106 (2002) 10501.
- [170] Ohtani, B., Zang, S.W., Nishimoto, S., and Kaguja, T., *J. Photochem. Photobiol A* 64 (1992) 223.
- [171] N. Serpone, *J. Phys. Chem.* 110 (2006) 24287.
- [172] H. Taoda, , *Book on Photocatalysis Nikan Kougyou*, Tokyo, 2002, 124.
- [173] W. Choi , A. Termin, and M.R. Hoffmann, *J. Phys. Chem. B*, 98 (1994) 13669.
- [174] D. Li, and H. Haneda, *Chemosphere* 51 (2003) 129.
- [175] D. Li, and H. Haneda, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 171 (2003) 155.
- [176] R. Asahi , T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki et al., *Science*. 293 (2001) 269.
- [177] X.H. Wang, J.G. Li, H. Kamiyama, Y. Moriyoshi et al., *J.Phys.Chem. B*, 110 (2006) 6804
- [178] J.F. Zhu, Z.G. Deng, F. Chen, J.L. Zhang, et al., *Appl. Catal. B: Environ.*, 62 (2006) 329.
- [179] Z. Ambrus, N. Balázs, T. Alapi, N. Wittman et al., *Applied Catalysis B: Environmental*, 81(2008) 27.
- [180] C.Y. Wang, R. Pagel, J. K. Dohrmann, and D. W. Bahnemann, *C. R. Chimie*, 9 (2006)761.

- [181] Lukác, J., Klementová, M., Bezdicka, P., Bakardjieva, S., et al., *Applied Catalysis B: Environmental*, 74 (2007) 83.
- [182] C. Fan, P. Xue, and Y. Sun, *Journal of Rare Earths*, 24(2006) 309.
- [183] E. B. Gracien, J. Shen, , X.R. Sun, D. Liu et al., *Thin Solid Films*,. 515 (2007) 5287.
- [184] C. Garzella, E. Bontempi, L.E. Depero, A. Vomiero, et al., *Sensors Actuators B*, 93 (2003) 495.
- [185] H.E. Chao, Y.U. Yun, H.U. Xingfang, and A. Larbot, *Journal of the European Ceramic Society*, 23 (2003) 1457.
- [186] H. Yamashita, M. Harada, J. Misaka, M. Takeuchi, et al., *J. Synchrotron Radiat.*, 8 (2001) 569.
- [187] A. Di Paola, G. Marci, L. Palmisano, M. Schiavello, et al., *J. Phys. Chem. B*, 106 (2002) 637.
- [188] S. Sato, *Chemical Physics Letters*, 123 (1986) 126.
- [189] T. Morikawa, R. Asahi, T. Ohwaki, K. Aoki, et al., *Japanese Journal of Applied Physics Part 2: Letters*, 40 (2001) 561.
- [190] T. Lindgren, J. M. Mwabora, E. Avendano, J. Jonsson, et al., *J. Phys. Chem. A*, 107 (2003) 5709.
- [191] H. Irie, Y. Watanabe and K. Hashimoto, *J. Phys. Chem. B*, 107 (2003) 5483.
- [192] O. Diwald, T. L. Thompson, T. Zubkov, E. G. Goralski et al., *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 6004.
- [193] S. W. Yang and L. Gao, *J. Am. Ceram. Soc.*, 87 (2004) 1803.
- [194] C. Di Valentin, G. Pacchioni, and A. Selloni, *Phys. ReV. B*, 70 (2004) 8511.
- [195] S. Sakthivel, and H. Kisch, *Angew. Chem.*, 115 (2003) 5057.
- [196] S. U. M. Khan, M. Al-Shahry and W. B. Ingler, *Science*, 297 (2002) 2243.
- [197] H. Irie, Y. Watanabe, and K. Hashimoto, *Chem. Lett.*, 32 (2003) 772.
- [198] K. Noworyta, and J. Augustynski, *Electrochem. Solid.-State. Lett.*, 7 (2004) 31.
- [199] T. Umebayashi, T. Yamaki, S. Tanaka, K. Asai, *Chem. Lett.*, 32 (2003) 330.
- [200] T. Umebayashi, T. Yamaki, H. Itoh, and K. Asai, *Appl. Phys. Lett.*, 81 (2002) 454.

- [201] T. Umebayashi, T. Yamaki, S. Yamamoto, A. Miyashita et al., *J. Appl. Phys.*, 93 (2003) 5156.
- [202] S.J. L. Dong-Gen Huang, L. Jun Min, D. Zhi, and P. Leslie, *Journal of Photochemistry and Photobiology : A(Chemistry)*, 184 (2006) 282.
- [203] H. Yun, J. Li, H.B. Chen, and C.J. Lin, *Electrochimica Acta*, 52 (2007) 6679.
- [204] Y. Han, Y. Yan, C. Lu, *Thin Solid Films*, 519 (2009) 1577.
- [205] C. Haering, A. Roosen, H. Schischl, M. Schnoller, *Solid State Ionics*, 176 (2005) 261.
- [206] A. G. Evans, D. R. Clarke, C. G. Levi, *Journal of the European Ceramic Society*, 28 (2008) 1405.
- [207] C. Degueldre, Ch. Hellwig, *Journal of Nuclear Materials*, 320 (2003) 96.
- [208] B. Schuster, M. Lang, R. Klein, C. Trautmann, R. Neumann, A. Benyagoub, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 267 (2009) 964.
- [209] T. Noguchi, M. Mizuno, *Bul. Chem. Soc. of Japan*, 41 (1968) 2895.
- [210] M. Cancarevic, M. Zinkevich, F. Aldinger, *J. Cer. Soc. of Japan*, 114 (2006) 937.
- [211] R.T. Girard, O. Tjernberg, G. Chiaia, S. Söderholm, U.O. Karlsson, C. Wigren, H. Nylen, I. Lindau, *Surface Science*, 373 (1997) 409.
- [212] K. Ozawa, K. Sawada, Y. Shirotori, K. Edamoto, M. Nakatake, *Physical Review B*, 68 (2003) 125417.
- [213] W. Gopel, J. Pollmann, I. Ivanov, B. Reihl, *Physical Review B*, 26 (1982) 3144.
- [214] V. Srikant, D. R. Clarke, *J. App. Phys.*, 83 (1998) 5447
- [215] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, Ch.-H. Fischer, *App. Phys. Lett.*, 80 (2002) 3518.
- [216] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z.H. Gu. T.Z. Fahidy, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 31 (1998) 71.
- [217] International Centre of Diffraction Data, Powder Diffraction File, JCPDS File N° 00-036-1451.
- [218] C.F. Li, Y. Bando, M. Nakamura, N. Kimizuka, H. Kito, *Mater. Res. Bull.* 35 (2000) 351.

- [219] L. Hou, Yu-Dong Hou, Man-Kang Zhu, Jianlan Tang, Jing-Bing Liu, Hao Wang, Hui Yan, *Mater. Lett.* 59 (2005) 197.
- [220] Lina Jin, Zhiming Shi, Long Yan, *J. Synth. Cryst.* 36 (2007) 631.
- [221] F. H. Dulin and D. E. Rase, Phase equilibria in the system ZnO-TiO<sub>2</sub>. I. *Am. Ceramic Soc.* 43 (1960)125.
- [222] C. Legrand–Buscema et al, *Thin Solid Films* 418 (2002) 79.
- [223] R. Mechiakh, R. Bensaha, *M. J. Condensed. Mater.* 7 (2006) 54.
- [224] S. Rabaste, Thèse de doctorat, Université de Lyon, France (2003).
- [225] M. Nogami, M. Tomozawa, *Journal of the American Ceramic Society*, 69 (1986) 99.
- [226] M. Yamane, S. Aso, S. Okano, T. Sakaino, *Journal of Materials Science*, 14 (1979) 607.
- [227] G. W. Scherer, *J. Non-Cryst. Solids*, 121 (1990) 104,
- [228] A. Othmani, Thèse de doctorat, Lyon (1994).
- [229] L.C. Klein, *Sol-gel Optics: Processing and applications*, Kluwer academic publishers, London (1994).
- [230] GN-MEBA Groupe and F. Brisset, *Microscopie électronique à balayage et microanalyses*.
- [231] J. Goldstein, D. E. Newbury, D. C. Joy, C. E. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. C. Sawyer and J. R. Michael, *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis* (Springer, 2003).
- [232]M. Ivanda et al, *Journal of Molecular structure*, 480 (1999) 645.
- [233] S. Musé et al, *Materials Sciences and engineering*, 47 (1997) 33.
- [234] R. Pérez-Hernandez, A. Gomez-Cortes, J. Arenas-Alatorre, S. Rojas, R. Mariscal, J.L.G. Fierro, G. Diaz, *Catal. Today* 107/108 (2005) 149.
- [235] J.P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B*, 45(1992) 13244.
- [236] I.A. Montoya, T. Viveros, J.M. Dominguez, L.A. Channels, I. Schifter, *Catal. Lett.* 15 (1992) 207.
- [237] R. Mechiakh, Thèse de doctorat, Mentouri Constantine (2006).
- [238] B. E. Yoldas et T. W. O'Keefe. *Appl. Optics*, 18 (1979) 3133.

- [239] D. W. Hewak et J. W. Y. Lit. *Can. J. Phys*, 66 (1988) 861.
- [240] Athapol Kitiyanan et Susumu Yoshikawa, *Journal of Materials Letters* 59 (2005) 4038.
- [241] A. Kitiyanan et al., *Composites Science and Technology* 66 (2006) 1259.
- [242] B. Neppolian et al., *Journal of Applied Catalysis A: General* 333 (2007) 264.
- [243] B.D. Cullity *Elements of X-Ray Diffraction*, 2nd ed., Addison-Wesley, Reading, MA, (1978) 102.
- [244] H. Yang, C. Huang, A. Tang, X. Zhang, W. Yang, *Materials Research Bulletin* 40 (2005) 1690.
- [245] S. Saitzek, thèse de l'université du Sud de Toulon Var (2003).
- [246] S. Ray, R. Banerjee, A. K. Baraua, *Jpn. J. of Appl. Phys.* 19 (1980) 1889.
- [247] S. Prabakar, M. Dhanam, *Journal of Crystal Growth* 285 (2005) 41.
- [248] A. Felske, W.J. Plieth, *Electrochim. Acta*, 34 (1989) 75.
- [249] A. Turković, M. Ivanda, A. Drasner, V. Vranesa, M. Persen, *Thin Solid Films* 198 (1991) 199.
- [250] A. Turković, M. Ivanda, J. Tudorić-Ghemo, N. Godinović and I. Sorić, in *Non-Stoichiometry in Semiconductors*. In: H.-L. Hwang and C. Schwab, Editors, Elsevier Sci. Publ. B.V. (1992) 307
- [251] S. Kelly, F. H. Pollak, and M. Tomkiewicz, "Raman spectroscopy as a morphological probe for TiO<sub>2</sub> aerogels," *Journal of Physical Chemistry B*, 101 (1997) 2730.
- [252] M.D. Hernandez-Alonso et al., *Thin Solid Films* 502 (2006) 125.
- [253] Y. Djaoued, S. Badilescu, Ashrit, D. Bersani, P.P. Lottici, J. Robichaud, *J. of Sol-Gel Science and Technology*, 24 (2002) 255.
- [254] S. Balaji, Y. Djaoued, J. Robichaud. *J. Raman Spectrosc*, 37 (2006) 1416.
- [255] U. Balachandran, N.G. Eror. *J. Solid State Chem.* 42 (1982) 276.
- [256] T. Ohsaka, S. Yanaoka, O. Shimomura, *Solid State Commun*, 30 (1979) 345.
- [257] M.-H. Liao et al. / *Journal of Solid State Chemistry* 179 (2006) 2020.
- [258] Y. Xie, X. Liu, A. Huang, C. Ding, P.K. Chu, *Biomaterials* 26 (2005) 6129.
- [259] Mc. Devitt and al, *Spectrochimica. Act.* 20 (1964) 799.

- [260] S. Music, M. Gotic, M. Ivanda, S. Popovic, A. Turkovic, R. Trojko, A. Sekulic, and K. Furic, *Mater. Sci. Eng. B*, 47 (1997) 33.
- [261] M. Ocana, V. Fornes, and J.V. Serna, *J. Solid State Chem.* 75 (1988) 364.
- [262] Y. Djaoued, S. Badilescu, P.V. Ashrit *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 24 (2002) 247.
- [263] S.h. Oh, D.J. Kim, S.H. Hahn, E.J. Kim, *Mater. Lett.* 57 (2003) 4115.
- [264] D.J. Kim, S.H. Hahn, S.H. Oh, E.J. Kim, *J. Mater. Lett.* 57 (2002) 355.
- [265] J. Dans, P. Ten Bruggengate, A. Eucken, G. Joos, W.A. Roth, *Landolt-Börnstein* 6 II/8, Springer Verlag, Berlin (1965) 145.
- [266] T. Nishide, M. Sato, H. Hara, *J. Mater. Sci.* 35 (2000) 465.
- [267] T. Nishide, F. Mizukam. *J. Ceram. Soc.* 100 (1992) 1122.
- [268] J.C. Manificier, J. Gasiot, J.P. Fillard, *J. Phys. E* 9 (1976) 1002.
- [269] B.E. Yoldas, P.W. Partlow, *Thin Solid Films*, 129 (1985) 1.
- [270] W.D. Kingery, H.K. Bowen, D.R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, Wiley, NY, (1976).
- [271] X. K. Zhao, J. H. Fendler, *J. Phys. Chem.*, 95 (1991) 3716.
- [272] Z.M. Shi, L.N. Jin, *Journal of Non-Crystalline Solids* 355 (2009) 213.
- [273] J. Tian, *Surface & Coatings Technology* 204 (2009) 723.



# تحضير و دراسة الشرائح الرقيقة لأكسيد التيتان ( $TiO_2$ ) المطعمة بأكسيد الزنك ( $ZnO$ ) أو بأكسيد الزركونيوم ( $ZrO_2$ ) بواسطة طريقة Sol-gel

## ملخص :

الهدف من هذا العمل هو التحضير و الدراسة للشرائح الرقيقة لأكسيد التيتان ( $TiO_2$ ) المطعمة بأكسيد الزنك ( $ZnO$ ) أو بأكسيد الزركونيوم ( $ZrO_2$ ) بواسطة طريقة Sol-gel و المثبتة على أنواع مختلفة من الأوساط منها الزجاج, السيليكون و ITO أخذين بعين الاعتبار تأثير اللزوجة, السمك و درجة حرارة التلدين على الخصائص الضوئية, البنيوية و الحرارية للشرائح الرقيقة و للمساحيق. من أجل هذا استعملت عدة تقنيات للتحليل: DSC, DRX, EDX, Spectroscopie, Raman, FTIR, UV-Visible, Profilo-mètre, Viscoso-mètre, MEB و Microscope optique.

النتائج المتحصل عليها من التحليل الحراري التفاضلي DSC بينت أن تطعيم أكسيد التيتان بأكسيد الزركونيوم أدى إلى تسريع تبلور  $TiO_2$  حيث بدأ هذا الأخير عند درجة 286°م عوضا عن 338°م بالنسبة للحالة الغير مطعمة. أما التطعيم بأكسيد الزنك فقد أدى إلى تأخير التبلور إلى 425°م. أما تحليل حيود الأشعة السينية للمساحيق فقد بين أن إضافة 5 % من  $ZrO_2$  أو من  $ZnO$  يخلق بالإضافة إلى البنية لا بلورية تكون الطور البلوري anatase.

فيما يخص الشرائح الرقيقة فقد تبلورت في البنيتين anatase و brookite مهما كان نوع المطعم و لقد أكد تحليل Raman هذه النتائج. و لقد تبين لنا أن تشكل الطورين anatase و brookite يحتاج إلى طاقة تفعيل أقل في حالة التطعيم ب  $ZrO_2$  بدلا عن التطعيم ب  $ZnO$ . كما وجدنا أن الشرائح الرقيقة لأكسيد التيتان المطعمة ب  $ZrO_2$  تحتوي على عيوب أقل مقارنة بالشرائح الرقيقة المطعمة ب  $ZnO$ , كما أن حجم البلورات يزداد عكس العيوب التي تنخفض قيمتها كلما ارتفعت درجة حرارة التلدين للشرائح.

أطياف الانبعاث للشرائح الرقيقة لأكسيد التيتان المطعمة أو لا تبين أن شرائحنا شفافة عند المرئي وشبه شفافة في المجال البنفسجي, حساب قرينة الانكسار و الكثافة لشرائح  $TiO_2$  المطعمة أو لا بين أنهما يرتفعان بدلالة درجة حرارة التلدين و سمك الشرائح. غير أن المسامية و الفجوة (gap) ينخفضان.

الكلمات المفتاحية : شرائح رقيقة,  $TiO_2$ , Sol-Gel,  $TiO_2$  مطعم  $ZnO$ ,  $TiO_2$  مطعم  $ZrO_2$ , anatase, brookite.

# **Development and characterization of titanium oxide (TiO<sub>2</sub>) thin films un-doped and doped with ZrO<sub>2</sub> and ZnO, obtained by Sol-Gel process**

## **ABSTRACT:**

This work consists to the development and the characterization of thin films of titanium oxide (TiO<sub>2</sub>) doped and un-doped with zirconium oxide (ZrO<sub>2</sub>) or zincoxide (ZnO) prepared by sol-gel dip-coating technique and deposited on various substrates (glass, silicon and ITO). We highlighted the influence of viscosity, thickness and temperature of annealing on the optical, thermic and structural properties of thin films and xerogels. For that, various techniques of investigation were used: DSC, DRX, EDX, Spectroscopy Raman, FTIR, UV-Visible, Profilometer, Viscoso-meter, MEB and optical Microscope.

The DSC results obtained showsthat doping TiO<sub>2</sub>with ZrO<sub>2</sub> leads to an acceleration of titanium oxide crystallization, itstart from 286°C instead of 338°C for un-doped TiO<sub>2</sub>, but a doping of TiO<sub>2</sub>byZnO causes a delay of the temperature crystallization until 425°C.The DRX of the xerogels shows that the addition of 5% of ZrO<sub>2</sub> or 5% of ZnO causes in addition to the amorphous phase, the formation of anatase nanoparticles.The thin films obtained crystallize in anatase and brookite structures whatever thetype of doping agentand the Raman spectra confirm these results. The formation of anatase and brookite phases requires less energy of activation in the case of doping in ZrO<sub>2</sub> than in the case of doping in ZnO. The thin films of TiO<sub>2</sub> doped in ZrO<sub>2</sub> contain fewer defects compared to those doped in ZnO, and grain sizes increases and the defects like the density of dislocation and the constraints decrease as the temperature of annealing increases.

The spectra of transmission of un-doped or doped titanium oxide thin films indicate that they are transparent in visible and opaque ones in UV. The calculation of the refraction index and the thin films density of un-doped and doped TiO<sub>2</sub> show an increase according to the annealing temperature and the thickness,whereas, porosity and band gap decrease.

**KEY WORDS:** Sol-Gel, thin Films, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>-doped TiO<sub>2</sub>, ZnO-dopedTiO<sub>2</sub>, anatase, brookite.

## RESUME:

Ce travail consiste à l'élaboration et la caractérisation des couches minces d'oxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) dopées et non dopées avec l'oxyde de zirconium ( $\text{ZrO}_2$ ) ou l'oxyde de zinc ( $\text{ZnO}$ ) préparées par voie sol-gel déposées sur différents substrats (verre, silicium et ITO). Nous avons mis en évidence l'influence de la viscosité, de l'épaisseur et de la température de recuit sur les propriétés optiques, structurales et thermiques des couches minces et des xérogels. Pour cela, diverses techniques d'investigation ont été utilisées : DSC, DRX, EDX, Spectroscopie Raman, FTIR, UV-Visible, Profilo-mètre, Viscoso-mètre, MEB et Microscope optique.

Les résultats obtenus par la DSC montrent qu'un dopage de  $\text{TiO}_2$  au  $\text{ZrO}_2$  mène à une accélération de la cristallisation de l'oxyde de titane et qu'elles cristallisent à partir de  $286^\circ\text{C}$  au lieu de  $338^\circ\text{C}$  pour le  $\text{TiO}_2$  non dopée, par contre un dopage de  $\text{TiO}_2$  au  $\text{ZnO}$  provoque un retard de la température de cristallisation jusqu'au  $425^\circ\text{C}$ . La DRX des xérogels montrent que l'ajout de 5% de  $\text{ZrO}_2$  ou 5 % de  $\text{ZnO}$  provoque en plus de la phase amorphe, la formation des nanoparticules d'anatase. Les couches minces obtenues cristallisent dans les structures anatase et brookite et ceci quelque soit le type de dopant et les spectres Raman confirment ces résultats. La formation des phases anatase et brookite nécessite moins d'énergie d'activation dans le cas du dopage au  $\text{ZrO}_2$  que dans le cas du dopage au  $\text{ZnO}$ . Les couches minces de  $\text{TiO}_2$  dopées au  $\text{ZrO}_2$  contiennent moins de défaut par rapport à celles dopées au  $\text{ZnO}$ , et la taille des grains augmente et les défauts comme la densité de dislocation et les contraintes diminuent au fur et à mesure que la température de recuit des films augmente.

Les spectres de transmission des couches minces d'oxyde de titane dopées et non dopées indiquent que ces derniers sont transparents dans le visible et opaques dans l'UV. Le calcul de l'indice de réfraction et la densité des couches minces de  $\text{TiO}_2$  dopées et non dopées à partir des spectres de transmittance montre une augmentation de ces derniers en fonction de la température de recuit et de l'épaisseur. Alors que, la porosité et le gap optique diminuent

**MOTS CLES :** Sol-Gel, Couches minces,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  dopé  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  dopé  $\text{ZnO}$ , anatase, brookite.