

*REPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE*

*MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE*

**UNIVERSITÉ CONSTANTINE 1  
FACULTÉ DES SCIENCES EXACTES  
DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE**

N° d'ordre : .....

Série : .....

**THÈSE**

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

**PHYSIQUE**

**SPÉCIALITE : SCIENCES DES MATÉRIAUX**

**OPTION : CÉRAMIQUES**

**THÈME :**

**ÉLABORATION ET CARACTÉRISATION DES SYSTÈMES [SiO<sub>2</sub>/(TiO<sub>2</sub>  
non dopé)] ET [SiO<sub>2</sub>/(TiO<sub>2</sub> dopé Ni)] OBTENUS PAR VOIE SOL-GEL**

**Par :**

**HICHEM SEDRATI**

**Soutenue le : 23 Juin 2014**

**Devant le jury :**

**Président : Ali BOUDJADA Prof. Université Constantine 1**

**Rapporteur : Rabah BENSABA Prof. Université Constantine 1**

**Examineurs : Abdelhamid BOUBERTAKH Prof. Université Constantine 1**

**Mohamed Yacine DEBILI Prof. Université Annaba**

**Djamel Eddine MEKKI Prof. Université Annaba**

**Patrice MISKA M.C. Université de Lorraine**

## **REMERCIEMENTS**

*Ce travail a été réalisé au sein de l'équipe Optocéramique, Laboratoire de Céramiques, département de Physique, Faculté des Sciences Exactes, Université Constantine 1.*

*Je tiens tout d'abord à exprimer mes sincères remerciements ainsi que ma profonde reconnaissance à Monsieur **Rabah BENSAHA**, Professeur au département de physique de l'Université Constantine 1, de m'avoir accueilli dans son équipe, d'avoir accepté de diriger mes recherches et de réaliser mon travail dans les meilleures conditions. Je lui adresse ma gratitude pour sa disponibilité, ses conseils, son encouragement, sa patience et son amabilité.*

*Je remercie vivement Monsieur **Ali BOUDJADA**, Professeur à l'Université Constantine 1, d'avoir accepté de présider le jury.*

*Je remercie aussi Monsieur **Mohamed Yacine DEBILI**, Professeur à l'Université de Annaba d'avoir accepté de juger ce travail.*

*J'adresse ma profonde gratitude à Monsieur **Abdelhamid BOUBERTAKH**, Professeur à l'Université Constantine 1, d'avoir accepté de faire partie du jury et d'examiner ce travail.*

*Je remercie également Monsieur **Djamel Eddine MEKKI**, Professeur à l'Université de Annaba d'avoir accepté d'être examinateur de ma thèse.*

*J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur **Patrice MISKA**, Maître de conférence à l'Institut Jean Lamour de l'Université de Lorraine, d'avoir accepté de faire partie du jury et d'examiner mon travail.*

*Je tiens tout particulièrement à remercier Monsieur **Houcine AKKARI** Maître de conférence à l'Université de Skikda pour m'avoir aidé, en tant que chimiste, lors de la réalisation de ce travail.*

*Je remercie aussi mes collègues **Hassane AYADI** et **Hanene BENSOUYAD** qui m'ont encouragé et assisté lors de la réalisation de cette thèse avec beaucoup de gentillesse. Je joins à ces derniers Heider DEHDOUH, Mohamed Cherif BENAHCOUR, Badreddine TOUBAL, M<sup>me</sup> Dounia ADNANE, Manel Brahim et Fouzia ABBAS avec qui j'ai eu la chance de partager de bons moments au sein du laboratoire.*

*Mes pensées vont également à **Sylvie Robert**, ingénieur d'études en caractérisation rayon X à l'Institut Jean LAMOUR de l'Université de Lorraine, qui m'a aidé dans la réalisation de la partie Diffraction des rayons X (DRX) et surtout pour ses conseils qui m'ont été d'une grande utilité.*

*Je n'oublie pas non plus de remercier **Dr. Messaoud BOUMAOUR**, pour m'avoir accueilli dans l'Unité de Développement des Technologies de Silicium (UDTS) et pour les facilités que j'ai pu en procurer. Je remercie également Messieurs Faouzi KEZZOULA et Hamid MENARI chercheurs au sein de cette unité pour l'aide qui m'ont apporté.*

*Je profite de cette occasion pour adresser mes sincères remerciements et ma profonde gratitude à Monsieur **Omar KHALFELLAH**, Professeur à l'Université Constantine 1, qui a contribué dans ce travail en me faisant profiter du Microscope Electronique à Balayage (MEB) pour caractériser mes échantillons au sein de son laboratoire : Laboratoire des Microstructures et Défauts dans les Matériaux.*

*Que Monsieur **Abderrahmane BOUABELLOU**, Professeur à l'université Constantine 1, trouve ici l'expression de ma gratitude pour m'avoir fait profiter de la spectroscopie m-lines en utilisant le prisme Metricon coupleur-2010/M se trouvant dans son laboratoire : Laboratoire des Couches Minces et interfaces*

# TABLE DES MATIÈRES

## TABLE DES MATIERES

<b>INTRODUCTION GÉNÉRALE</b> .....	11
<b>CHAPITRE I : LE PROCEDE SOL-GEL</b>	
I.1. Le système sol-gel.....	15
I.2. Paramètres influençant la cinétique des réactions.....	15
I.2.1. la température .....	16
I.2.2. Type et concentration en alcoxyde .....	16
I.2.3. Le solvant .....	17
I.2.4. Le pH du sol .....	17
I.3. Mécanismes réactionnels.....	18
I.3.1. L'hydrolyse.....	18
I.3.1.1. La catalyse acide .....	18
I.3.1.1. la catalyse basique .....	19
I.3.2. La condensation.....	19
I.3.2.1. L'alcoxolation.....	19
I.3.2.2. L'oxolation.....	20
I.3.3. La transition sol-gel.....	20
I.4. Les principes physico-chimiques.....	21
I.4.1. Influence des précurseurs.....	22
I.4.2. Influence du catalyseur.....	22

I.4.3. Influence de l'eau.....	23
I.4.4. Influence du solvant.....	24
I.5. Le vieillissement des gels.....	25
I.6. Les différentes techniques de dépôt.....	27
I.6.1. Le spin-coating ou centrifugation.....	28
I.6.2. Le roll-coating ou l'enduction laminaire.....	29
I.6.3. Le spray-coating ou l'aérosol-gel.....	29
I.6.4. Le dip-coating ou trempage-tirage.....	30
I.6.5. Autres techniques de dépôt.....	32
I.6.5.1. Spray pyrolyse .....	32
I.6.5.2. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD) .....	32
I.6.5.3. Pulvérisation cathodique ou sputtering .....	34
I.6.5.4. Dépôt par ablation laser.....	34
I.7. Avantages et inconvénients du procédé sol-gel .....	35
I.7. 1. Avantages .....	35
I.7. 2. Inconvénients.....	36
I.8. Avantages de la technique de dépôt utilisée .....	36
I.8.1. Avantages.....	36
I.8.2. Inconvénients.....	36
 <b>CHAPITRE II : LES MATERIAUX ETUDIÉS</b>	
II.1. Le dioxyde de titane TiO <sub>2</sub> .....	38
II.1.1. Les différentes structures et propriétés du dioxyde de titane.....	38

II.1.1.1. Le rutile.....	39
II.1.1.2. L'anatase.....	40
II.1.1.3. La brookite .....	41
II.1.2. Applications du dioxyde de titane .....	42
II.1.2.1. Application TiO <sub>2</sub> dans le guidage optique .....	42
II.1.2.2. Application photocatalytique du TiO <sub>2</sub> .....	44
II.3.3. Application photovoltaïque du TiO <sub>2</sub> .....	46
II.3.3.1. Cellules sensibilisées à colorant à l'état liquide (DSSC) .....	46
II.3.3.2. Cellules sensibilisées à colorant à l'état solide (SSDSSC) .....	47
II.2. Le dioxyde de silicium SiO <sub>2</sub> .....	48
II.2.1. Les différentes structures de la silice (SiO <sub>2</sub> ) .....	49
II.2.1.1. Le quartz.....	50
II.2.1.2. La Cristobalite.....	51
II.2.1.3. La Tridymite.....	51
II.2.2. Dépendance de la structure de la silice sur la température.....	53
II.2.3. Diagramme de phase de la silice .....	54
II.2.4. Domaine d'application de la silice.....	54
II.2.5. Systèmes de couches minces alternées.....	55
II.3. Le Nickel (Ni) .....	57
 <b>CHAPITRE III : ÉLABORATION, METHODES EXPÉRIMENTALES ET TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION</b>	
III.1. L'élaboration des couches minces.....	59

III.1.1. Préparation de la solution de trempage.....	59
III.1.1.1. Les réactifs mis en œuvre lors de la synthèse.....	59
III.1.1.2. Préparation de la solution d'oxyde de Silice SiO <sub>2</sub> .....	60
III.1.1.3. Préparation de la solution d'oxyde de titane TiO <sub>2</sub> .....	61
III.1.1.4. Préparation de la solution de dopage .....	63
III.1.1.4. 1. Le dopage cationique.....	63
III.1.1.4. 2. Le dopage anionique.....	64
III.1.2. Choix des substrats.....	65
III.1.2.1. Les substrats de verre.....	65
III.1.2.2. Les substrats de silicium.....	65
III.1.3. Nettoyage des substrats.....	65
III.1.3.1. Le nettoyage des substrats de verre .....	65
III.1.3.2. Le nettoyage des substrats de silicium .....	66
III.1.4. Le dispositif d'élaboration des couches minces.....	66
III.1.5. Procédure de fabrication des multibicouches.....	67
III.1.6. Le traitement thermique des multibicouches.....	68
III.1.6.1. Le séchage.....	68
III.1.6.1.1. Contraintes mécaniques .....	69
III.1.6.1.2. Relaxation .....	70
III.1.6.2. Le recuit .....	70
III.2. Les techniques de caractérisation.....	75
III.2.1. Diffraction des rayons X (DRX) .....	75

III.2.2. Spectrométrie Raman.....	76
III.2.3. Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) .....	78
III.2.4. Microscopie électronique à balayage (MEB) .....	79
III.2.5. Spectrophotométrie UV-Visible.....	79
III.2.6. Photoluminescence.....	80
III.2.7. Spectroscopie de lignes noires (m-lines) .....	81
III.2.8. Spectroscopie de masse à ionisation secondaires (SIMS) .....	83

## CHAPITRE IV : RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

### Partie 1. Élaboration des systèmes $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ :

<b>Cas du dioxyde de Titane (<math>\text{TiO}_2</math>) non dopé .....</b>	<b>85</b>
IV.1. Les multibicouches du Système S(1) .....	85
IV.1.1. Propriétés structurales .....	85
IV.1.1.1. Diffraction des rayons X (DRX) .....	85
IV.1.1.1.1. Influence de la vitesse de tirage.....	85
IV.1.1.1.2. Influence du nombre de bicouches.....	86
IV.1.1.1.3. Influence de la température de recuit.....	87
IV.1.1.1.4. Croissance des cristallines et l'effet de la microdéformation.....	89
IV.1.1.2. Spectroscopie Raman .....	89
IV.1.1.2.1. Influence du nombre de bicouches.....	89
IV.1.1.2.2. Influence de la température de recuit.....	90
IV.1.1.3. Microscopie électronique à balayage (MEB) .....	92
IV.1.1.4. Spectroscopie Infrarouge.....	95

IV.1.1.4.1. Influence de la température de recuit.....	95
IV.1.1.4.2. Influence du nombre de bicouches .....	96
IV.1.1.5. Spectroscopie de Masse d'ions secondaire (SIMS) .....	96
IV.1.2. Propriétés optiques .....	97
IV.1.2.1. Spectrophotométrie UV-Vis-IR.....	97
IV.1.2.1.1. Influence de la température de recuit.....	97
IV.1.2.1.2. Influence du nombre de bicouches.....	98
IV.2. Les multibicouches du Système 2 (S2) .....	100
IV.2.1. Propriétés structurales .....	100
IV.2.1.1. Diffraction des rayons X (DRX) .....	100
IV.2.1.1.1. Influence de la vitesse de tirage.....	101
IV.2.1.1.2. Influence du nombre de bicouches.....	101
IV.2.1.1.3. Influence de la température de recuit et le temps de maintien.....	102
IV.2.1.1.4. Croissance cristalline et l'effet de la microdéformation.....	104
IV.2.1.2. Spectroscopie Raman.....	105
IV.2.1.2.1. Influence de la vitesse de tirage.....	105
IV.2.1.2.2. Influence du nombre de bicouches.....	106
IV.2.1.2.3. Influence de la température de recuit et le temps de maintien.....	107
IV.2.2. Propriétés optiques.....	109
IV.2.2.1. Spectrophotométrie UV-Vis-IR.....	109
IV.2.2.1.1. Influence de la vitesse de tirage, la température de recuit et le temps de maintien.....	109

IV.2.2.1.2. Influence du nombre de bicouches.....	110
IV.2.2.2. Photoluminescence.....	112
<b>Partie 2. Élaboration des système SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> :</b>	
<b>Cas du dioxyde de Titane (TiO<sub>2</sub>) dopé au Nickel.....</b>	
IV.1. . Influence du Nickel sur la viscosité de la solution de TiO <sub>2</sub> .....	115
IV.2. Les Systèmes [SiO <sub>2</sub> /(Ni:TiO <sub>2</sub> )] <sub>S2</sub> .....	116
IV.2.1. Propriétés structurales.....	116
IV.2.1.1. Diffraction des rayons X (DRX) .....	116
IV.2.1.1.1. Influence de la température de recuit global.....	116
IV.2.1.1.2. Influence du temps de maintien global.....	117
IV.2.1.1.3. Influence du dopage.....	119
IV.2.1.2. Spectroscopie Raman.....	120
IV.2.1.2.1. Influence de la température de recuit et du temps de maintien global.....	120
IV.2.1.2.2. Influence du dopage.....	122
IV.2.1.3. Croissance cristalline et l'effet de la microdéformation.....	124
IV.2.1.3.1. Diffraction des rayons X (DRX) .....	124
IV.2.1.3.2. Spectroscopie Raman.....	125
IV.2.2. Propriétés optiques .....	126
IV.2.2.1. Spectrophotométrie UV-Vis-NIR.....	126
IV.2.2.1.1. Influence de la température de recuit global.....	126
IV.2.2.1.2. Influence du temps de maintien global.....	127

IV.2.2.1.3. Influence du dopage.....	128
IV.2.2.2. Photoluminescence.....	130
IV.2.2.3. Spectroscopie des lignes noires (m-lines) .....	131
<b>CONCLUSION GÉNÉRALE</b> .....	135
<b>RÉFÉRENCES</b> .....	139

# INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les matériaux élaborés sous forme de couches minces possèdent des propriétés physico-chimiques différentes de celles des matériaux massifs. Ces différences se résument dans la nature chimique, la morphologie et la structure cristallographique du film. Ce type de matériaux offre un grand intérêt dans plusieurs domaines d'application notamment dans le domaine optique, tels que les couches antireflet, cellules solaires, les miroirs de Bragg, les filtres optiques et les guides d'ondes [1-3].

La silice est le premier matériau qui a été synthétisé par voie sol-gel. En effet, en 1845 le chimiste français Jacques Joseph Ebelmen était le premier qui a synthétisé un verre de silice par voie sol-gel [4]. Il a fallu attendre l'année 1939 pour que l'allemand Schott Glaswerke arrive à élaborer des couches minces de silice par voie sol-gel [5]. Le dioxyde de silicium  $\text{SiO}_2$  est un matériau diélectrique transparent d'indice de réfraction égal à 1,45 dans la gamme spectral 600-800 nm, qui est déjà utilisé pour élaborer l'empilement de couches minces. Ce matériau est de grand intérêt dans de nombreuses applications optiques [6-10], à cause de ses diverses propriétés : semi-conducteur, électronique et optoélectronique [11].

Durant les trente dernières années le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) a été largement utilisé dans le domaine optique. En effet, le  $\text{TiO}_2$  possède un indice de réfraction égal à 2,3 et un large gap optique (3,2 eV) ; ce qui a fait de ce matériau un semi-conducteur insensible à la lumière visible car il absorbe le rayonnement près de la région ultraviolet [12]. Parmi les diverses applications dans lesquelles les couches minces  $\text{TiO}_2$  sont utilisées on compte les cellules solaires [13], les systèmes photocatalytiques [14] et les systèmes électrochromes [15].

Au sein de notre laboratoire, plusieurs travaux ont été effectués sur le  $\text{TiO}_2$ , le  $\text{ZrO}_2$  et le  $\text{ZnO}$ . Parmi eux, on compte l'étude de la corrélation entre les propriétés optiques et structurales des couches minces de  $\text{TiO}_2$  non dopée ainsi que leurs effets sur le guidage d'onde [16,17]. En plus de ces travaux, nous mentionnons l'étude de l'effet du  $\text{ZrO}_2$  et du  $\text{ZnO}$  comme dopants sur les propriétés structurales, optiques et thermiques des couches minces de  $\text{TiO}_2$  [18,19]. En revanche, la présente étude consiste à étudier l'influence des couches minces de  $\text{TiO}_2$  non dopées et dopées au Nickel sur les propriétés structurales et optiques des systèmes ( $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ ).

Ces systèmes ( $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ ) sont des structures de miroir de Bragg, qui se composent d'une alternance de couches minces de deux oxydes différents avec deux indices de réfraction différents ; le  $\text{TiO}_2$  possède un haut indice alors que le  $\text{SiO}_2$  a un bas indice [20]. Leur principe de fonctionnement repose sur deux conditions majeures, qui sont la différence

d'indice de réfraction et le nombre d'alternance (bicouches). Ces deux paramètres ont un effet direct sur le coefficient de réflexion puisque plus sont importants plus la réflectivité du système élaboré est grande ce qui rend les miroirs de Bragg très attractif pour être utilisés dans plusieurs domaines d'application tels que les microcavités optiques, les guides d'onde et les cellules solaires.

Dans ce contexte, des études ont été réalisées pour la fabrication et l'amélioration de tels dispositifs par la voie sol-gel en utilisant la technique dip-coating. Kozhukharov et al. [21] ont confirmé que l'augmentation du nombre de bicouches de 5 à 9 permet l'obtention d'un système  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  avec un coefficient de réflexion compris entre 80 % et 90%, alors que Rabaste et al. [22] ont constaté que l'élévation du nombre de celles-ci de 3 à 5 donne un système  $(\text{SiO}_2/\text{TiO}_2)$  avec un coefficient de réflexion allant de 75% à 90%.

A cet égard, ce présent travail s'inscrit dans la continuité des études qui ont été menées sur les systèmes  $(\text{SiO}_2/\text{TiO}_2)$  ainsi que les travaux effectués au sein de notre équipe. En plus des études faites ces dernières années sur ces systèmes  $(\text{SiO}_2/\text{TiO}_2)$ , nous avons, d'une part, étudié l'influence du Nickel sur les propriétés structurales et optiques de ces systèmes, en dopant uniquement les couches minces de  $\text{TiO}_2$  à 2 % at. Ni et 5 % at. Ni. Et d'autre part, élaborer des systèmes  $(\text{SiO}_2/\text{TiO}_2)$ , composés de 5 bicouches en un moins de temps avec un coefficient de réflexion supérieur à 98%.

Il est à noter, que l'insertion du Nickel dans la matrice de  $\text{TiO}_2$  diminue le coefficient de transmission et la taille des grains, et augmente l'indice de réfraction [23]. Par contre, l'augmentation du taux de Nickel déplace les spectres de transmission et de luminescence vers la région des grandes longueurs d'ondes ; ceci est peut être attribué à la localisation d'un niveau de piégeage à proximité de la bande de valence ou la bande de conduction [24].

Dans ce travail, nous avons choisi la méthode sol-gel pour synthétiser les systèmes  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ , en utilisant la technique trempage-tirage. Le manuscrit est constitué de quatre chapitres, en plus de l'introduction et la conclusion et bien entendu d'une liste de références, constituant le support bibliographique de la thèse.

Le premier chapitre décrit les principes généraux relatifs au procédé sol-gel, les paramètres influençant les cinétiques des réactions et les mécanismes réactionnels. Aussi, dans ce chapitre nous exposerons les différentes méthodes d'élaboration des couches minces, et les différentes techniques de dépôt. Nous présentons également les inconvénients et les avantages du procédé ainsi que la technique de dépôt utilisée.

Le second chapitre est consacré aux matériaux utilisés. Celui-ci est scindé en trois parties. La première concerne le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ), ces différentes structures ainsi que son domaine d'application. Alors que la seconde partie, traite le dioxyde de silicium ( $\text{SiO}_2$ ), ces structures ainsi que ses d'applications. Et enfin la dernière partie concerne le Nickel comme dopant.

Le troisième chapitre comporte, d'une part, la préparation des solutions ainsi que les procédures et méthodes d'élaboration des systèmes  $[\text{SiO}_2/(\text{TiO}_2 \text{ non dopé})]_{S1}$ ,  $[\text{SiO}_2/(\text{TiO}_2 \text{ non dopé})]_{S2}$  et  $[\text{SiO}_2/(\text{Ni}:\text{TiO}_2)]_{S2}$ , et d'autre part les différentes techniques de caractérisation que nous avons utilisé lors de notre étude : la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie Raman, la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la spectrophotométrie UV-Vis-IR, la Photoluminescence (PL), la spectroscopie de lignes noires (m-lines) et la spectroscopie de masse à ionisation secondaire (SIMS).

Enfin le quatrième chapitre est constitué de deux parties. Dans la première nous étudions les propriétés structurales et optiques des systèmes  $[\text{SiO}_2/(\text{TiO}_2 \text{ non dopé})]_{S1}$  et  $[\text{SiO}_2/(\text{TiO}_2 \text{ non dopé})]_{S2}$ , alors que la deuxième partie de ce chapitre est affectée à l'étude de l'influence de l'insertion du Nickel dans la matrice de  $\text{TiO}_2$  sur les propriétés structurales et optiques du système  $[\text{SiO}_2/(\text{Ni}:\text{TiO}_2)]_{S2}$ .

# CHAPITRE I

## LE PROCÉDÉ SOL-GEL

Le procédé sol-gel est une méthode d'élaboration d'oxydes utilisant les intermédiaires réactionnels "sol-gel". Elle permet la synthèse d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (monolithes, films minces, fibres, poudres). Cette grande diversité a rendu ce procédé très attractif dans plusieurs domaines d'applications : les couches optiques et protectrices [25], les membranes [26], les matériaux ferroélectriques [27], les matériaux électro-optiques [28], les capteurs [29], les guides d'ondes optiques [30]. Elle présente, en outre, l'avantage d'utiliser la chimie douce et de pouvoir conduire à des matériaux purs et stœchiométriques.

Ce chapitre est consacré à la présentation des différentes réactions physico-chimiques du procédé sol-gel associé à la formation du gel et qui mènent à la génération du matériau désiré. Nous exposerons, aussi, la technique de dépôt utilisée dans ce travail.

### I.1. Le système sol-gel

Dans la figure I.1, les principales étapes de synthèse d'un matériau par voie sol-gel sont comme suit [31]:

- A. La dissolution partielle des alkoxydes métalliques dans un solvant. L'ajout d'eau favorise l'hydrolyse et les réactions de polymérisation;
- B. La formation d'oligomères et des polymères en solution;
- C. L'obtention d'un gel résultant de l'augmentation de la viscosité pendant un temps de gélification " $t_{gel}$ ";
- D. Le vieillissement du gel: Lorsque " $t_{gel}$ " augmente et devient plus important, le gel devient plus dense conséquence d'une "synérèse" (expulsion du solvant).

Enfin, le séchage du matériau conduit à différentes formations de :

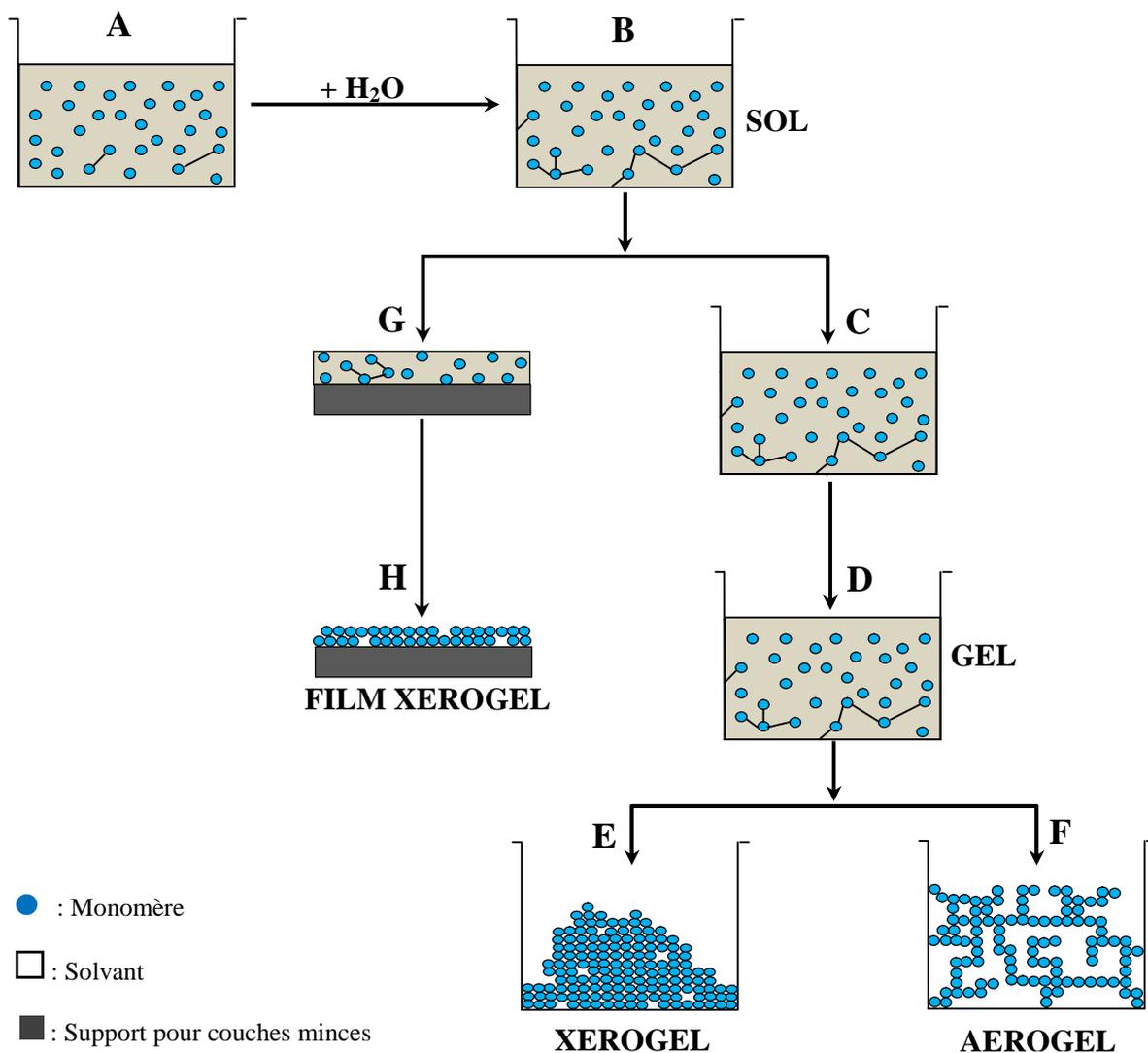
- Xérogel (E): C'est un gel qui durcit en se compactant après un séchage dans des conditions douce, (formation des verres et céramiques denses);
- Aérogel (F); C'est un gel très peu compact où le solvant peut être évaporé dans des conditions supercritiques dont la vitesse d'évaporation est importante et constante;
- Films Xérogel (G et H): C'est une étape dont il est possible de répandre le sol sur une surface pour former les films Xérogels en couches minces.

### I.2. Paramètres influençant la cinétique des réactions

La structure finale et les propriétés d'un gel sont déterminées par les réactions d'hydrolyse et de condensation des précurseurs. Seules quelques caractéristiques pourront être

modifiées au cours du dépôt, du séchage et du recuit. Autrement dit, les caractéristiques du gel obtenu en résultent des cinétiques relatives à l'hydrolyse et à la condensation. Les vitesses de réaction dépendent de plusieurs paramètres, dont il faudra tenir compte lors de la mise en œuvre du procédé tels que:

**I.2.1. la température :** Elle est l'un des plus importants facteurs affectant la vitesse des réactions d'hydrolyse et de condensation lors de la préparation du sol. Plus la température est élevée plus les réactions chimiques sont rapides.



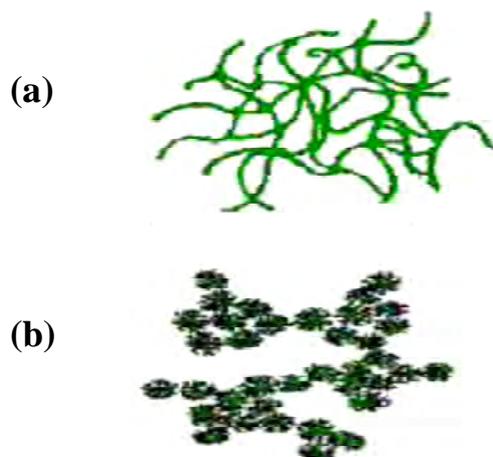
*Figure I.1. Principales étapes de synthèse d'un matériau par voie sol-gel [31]*

**I.2.2. Type et concentration en alkoxyde :** Ce choix dépend de la réactivité d'un alkoxyde (ou précurseur) et du type d'échantillon à élaborer. Afin de ne pas retarder les réactions, il faut que la concentration de l'alkoxyde dans le sol soit importante, car plus elle est faible plus les

molécules aptes à se lier sont éloignées les unes des autres [32].

**I.2.3. Le solvant** : Les alkoxydes sont en général difficilement hydrolysable dans l'eau. Il est donc nécessaire de les mélanger dans un solvant commun avec l'eau en présence d'un catalyseur. Et afin d'éviter d'éventuelles réactions entre les différents composants, susceptibles de modifier les cinétiques de réaction, il est préférable d'utiliser comme solvant l'alcool correspondant au ligand -OR de l'alkoxyde. Le sol de départ est donc généralement une solution alcoolique [33].

**I.2.4. Le pH du sol (choix du catalyseur)** : Compte tenu des mécanismes qui contribuent à la gélification, il semble évident que le pH va jouer un rôle important dans l'évolution des réactions. Le cation  $H_3O^+$ , attiré par l'oxygène, favorise l'hydrolyse puisqu'il facilite la substitution des groupes -OR par  $OH^-$ , tandis que l'anion  $OH^-$ , attiré par le métal (M) électronégatif, favorise la condensation en privilégiant la formation de liaison M-O-M. En résumé, un milieu acide favorise l'hydrolyse, alors qu'un milieu basique accélère la condensation [34].



**Figure I.2.** Différents assemblages possibles des amas polymériques suivant le type de catalyse : (a) Catalyse acide et (b) Catalyse basique [34]

Une catalyse acide (figure I.2.a) favorise l'hydrolyse et conduit à la formation de fibres longitudinales, alors qu'une catalyse basique (figure I.2.b) génère une augmentation de la condensation qui mène à des amas caractérisés par une forme sphérique.

La catalyse agit donc directement sur la forme du matériau élaboré. Ce facteur interviendra également de façon importante sur la porosité du matériau final, ce qui conditionnera partiellement les propriétés physiques [34].

### I.3. Mécanismes réactionnels

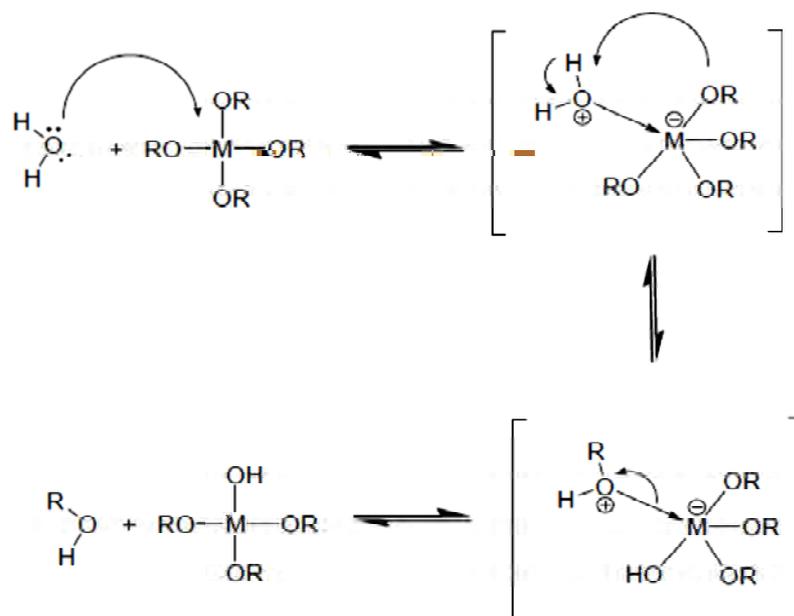
Le mécanisme chimique de transformation se décompose en deux étapes [35] :

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

#### I.3.1. L'hydrolyse

La figure I.3 montre le mécanisme d'hydrolyse des alkoxydes métalliques  $M(OR)_n$ . L'hydrolyse est une substitution d'un ligand  $-OR$  par un ligand  $-OH$  accompagnée, à la fois, d'une consommation d'eau et une libération d'alcool. Au cours de cette étape, on crée la fonctionnalité du précurseur vis-à-vis de la polycondensation [36].

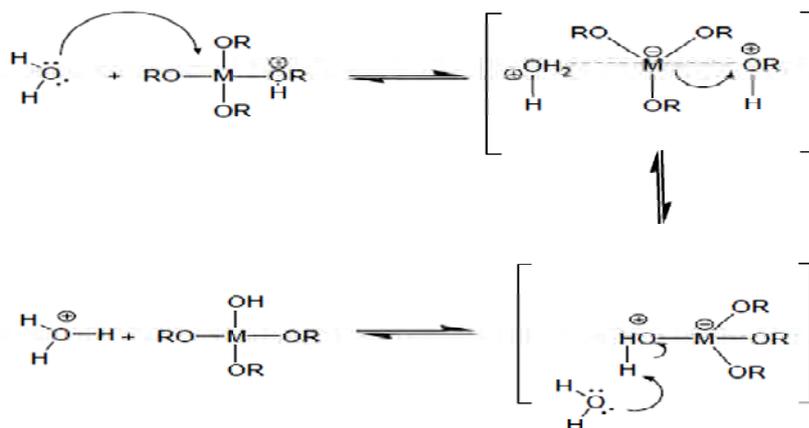
La réaction d'hydrolyse est facilitée par l'ajout d'un catalyseur, acide ou basique, de nature organique ou inorganique.



**Figure I.3.** Mécanisme d'hydrolyse des alkoxydes métalliques  $M(OR)_n$  (milieu neutre, sans catalyseur) [36]

##### I.3.1.1. La catalyse acide

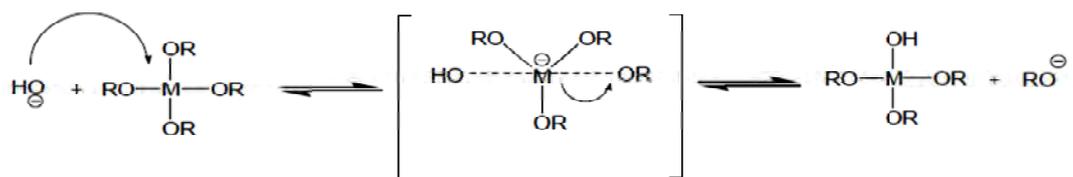
Dans le cas de la catalyse acide (Figure I.4), un groupe alkoxyde est facilement protoné. La densité électronique du centre métallique est diminuée ce qui le rend plus électrophile. La protonation augmente ainsi le caractère nucléofuge du groupe partant [37].



*Figure I.4. Mécanisme d'hydrolyse par catalyse acide des alkoxydes métalliques [36]*

### I.3.1.2. la catalyse basique

Pour les catalyses basiques (Figure I.5), l'ion hydroxyde remplace l'eau comme agent nucléophile car il est plus réactif.



*Figure I.5. Mécanisme d'hydrolyse par catalyse basique des alkoxydes métalliques  $M(OR)_n$  [36]*

### I.3.2. La condensation

Lors de l'hydrolyse, le groupe hydroxyle formé est meilleur nucléophile que le groupe alkoxyde. A cet effet, le groupe hydroxyle réagit par substitution nucléophile avec un mécanisme analogue à l'hydrolyse. Il va se former un pont "métalloxane" (M-O-M) avec une augmentation provisoire de la coordinence du métal [38]. Dans ce cas, deux mécanismes entrent en concurrence: l'alcoxolation et l'oxolation.

#### I.3.2.1. L'alcoxolation

Le mécanisme d'alcoxolation des alkoxydes métalliques  $M(OR)_n$  est présenté dans la figure I.6. Cette réaction se produit entre deux alkoxydes métalliques dont l'un deux est partiellement hydrolysé. En outre, l'alcoxolation est favorisée lorsque le rapport molaire  $H_2O$ /alkoxyde de la formulation de départ est inférieur à l'unité. Son mécanisme réactionnel est semblable à celui de l'hydrolyse.

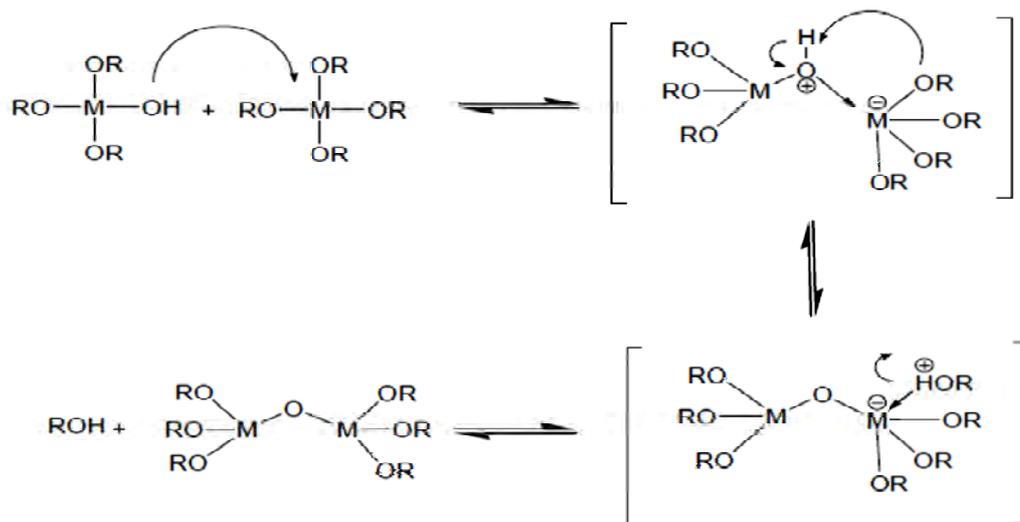


Figure I.6. Mécanisme d'alcoylation des alkoxydes métalliques  $M(OR)_n$  [36]

### I.3.2.2. L'oxolation

La figure I.7 illustre le mécanisme d'oxolation des alkoxydes métalliques  $M(OR)_n$ . Ce mécanisme se produit entre deux alkoxydes partiellement hydrolysés. Ce mécanisme est semblable à celui de l'alcoylation à l'exception que le groupe partant est une molécule d'eau.

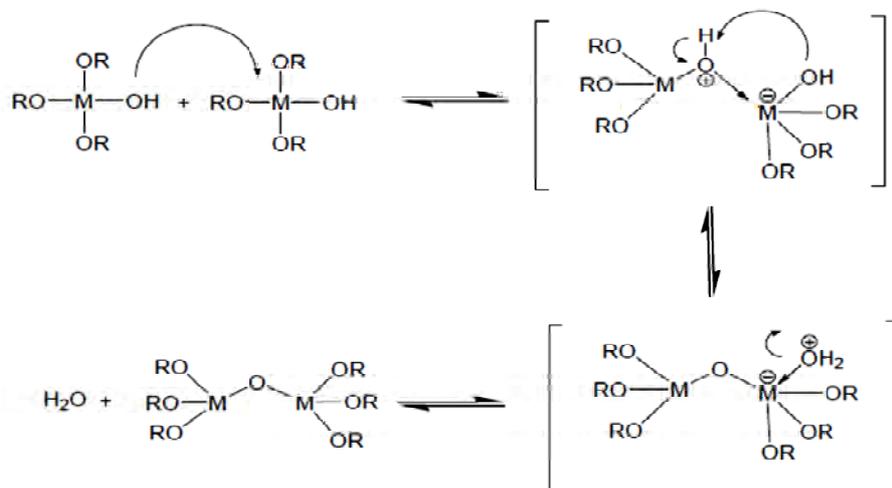
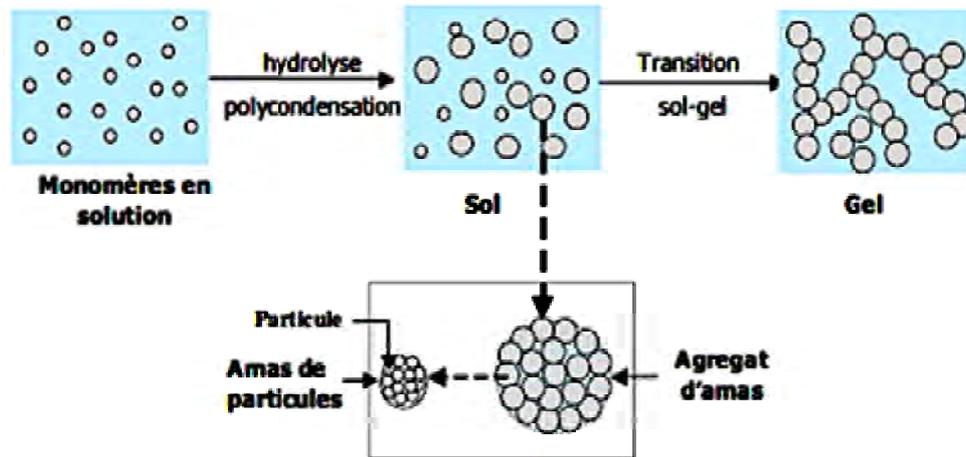


Figure I.7. Mécanisme d'oxolation des alkoxydes métalliques  $M(OR)_n$  [36]

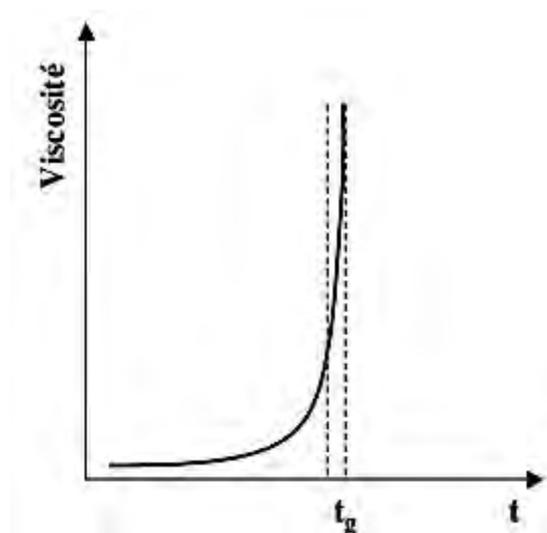
### I.3.3. La transition sol-gel

Le schéma généralement adopté pour la gélification est celui des monomères qui s'agglomèrent par condensation pour former des particules puis des amas de particules, dont la taille croît avec le temps, et enfin des agrégats (figure I.8).



*Figure I.8. Schématisation des étapes de formation de gel [39]*

Cette évolution structurale, s'accompagne de modifications du comportement rhéologique de la solution. Lorsque l'un de ces amas atteint la dimension du contenant réactionnel, la viscosité devient infinie et le sol ne s'écoule plus si on renverse le récipient qui le contient. C'est à ce moment précis qu'on considère que le gel est formé. Cet instant caractérise le temps de gélification ( $t_{gel}$ ) (figure I.9).



*Figure I.9. Schéma de l'évolution de la viscosité d'un gel au cours de la transition sol-gel ( $t_g$ ) [39]*

#### I.4. Les principes physico-chimiques

Les principes physico-chimiques intervenant dans l'obtention d'un sol-gel à partir d'une solution de départ sont :

- ✓ Un ou plusieurs précurseur (s) ;
- ✓ Un solvant (en général un alcool) ;
- ✓ Un catalyseur (acide, basique, ou des ions fluor) ;
- ✓ De l'eau.

#### I.4.1. Influence du précurseur

Dans le procédé sol-gel on utilise souvent les alkoxydes métalliques connus par leur formule  $M(OR)_n$  où M désigne un métal de valence n et R une chaîne alkyle de type  $(-C_nH_{2n+1})$ . Ils peuvent avoir une très grande pureté et présentent une solubilité élevée dans une grande variété de solvants organiques. La concentration du sol en précurseur influence de façon significative les mécanismes réactionnels gérant le processus sol-gel et en particulier les réactions de condensation.

#### I.4.2. Influence du catalyseur

Les catalyses des réactions d'hydrolyse et de condensation sont en générale acides, basiques ou agents nucléophiles.

Selon le type de catalyseur, la réaction va être activée de différentes manières. Ceci s'exprime par des vitesses de réaction et de gélification du milieu différent. De même, la morphologie du matériau final sera spécifique à la voie de synthèse utilisée. Le Tableau I.1 présente les temps de gélification de la solution de TEOS en fonction du catalyseur employé :

**Tableau I.1.** Temps de gélification d'une solution de TEOS en fonction du catalyseur [40]

Catalyseur	Mole d'acide ou de base par mole de TEOS	PH initial	Temps de gel (heure)
HF	0.05	1.90	12
HCl	0.05	< 0.05	92
HNO <sub>3</sub>	0.05	< 0.05	100
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.05	< 0.05	106
CH <sub>3</sub> COOH	0.05	3.70	72
NH <sub>4</sub> OH	0.05	9.95	107
Sans catalyseur	-	5.00	1000

Il s'est avéré que les vitesses de réaction d'hydrolyse et de condensation, en présence d'acide ou de base, varient en fonction de la concentration du catalyseur, donc du pH [40]. La figure I.9 montre que la réaction d'hydrolyse est rapide en cas de forte concentration du catalyseur acide ou basique tandis que la réaction de condensation est plus rapide en cas de pH neutre.

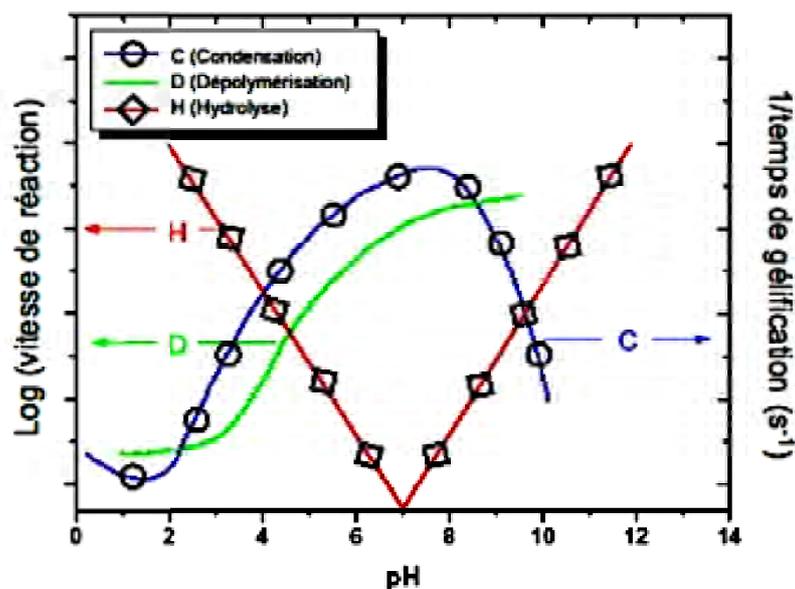
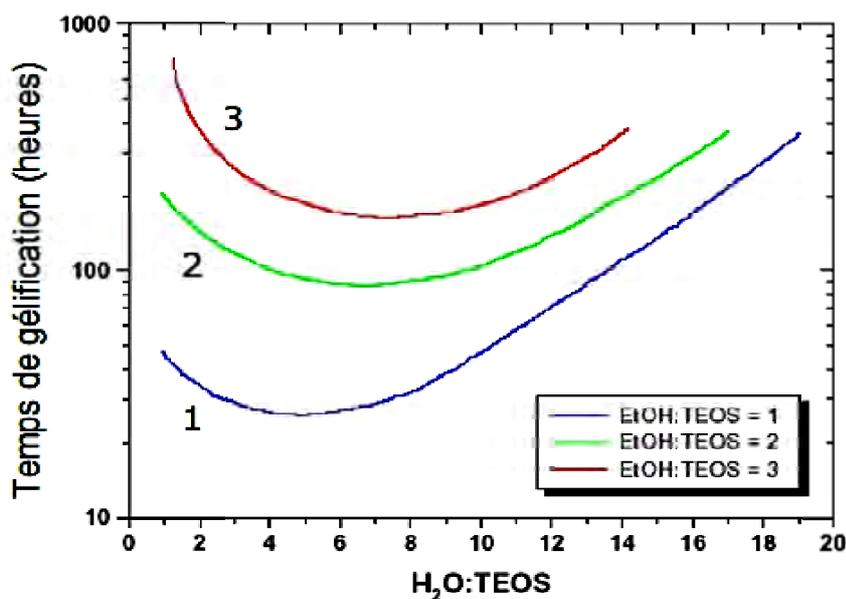


Figure I.9. Evolution des vitesses de réaction en fonction du pH [40]

#### I.4.3. Influence de l'eau

L'eau peut jouer un rôle important dans la cinétique de réaction et dans la morphologie finale du matériau. La vitesse de réaction est du premier ordre par rapport à la concentration en eau sous condition acide et d'un ordre zéro sous catalyse basique [41].

L. C. Klein [42] a montré que la concentration en eau a un effet sur la cinétique du procédé sol-gel, sous catalyse acide comme l'illustre la figure I.10. D'après cette dernière, le temps de gélification diminue avant d'augmenter ensuite en fonction de la quantité d'eau introduite. J. Livage [43] a confirmé que les structures changeaient en fonction de la concentration en eau. Il a montré qu'une faible concentration en eau ( $H_2O/TEOS < 2$ ) favorise une structure de réseau linéaire, et les fortes concentrations ( $H_2O/TEOS > 2$ ) conduisent à une structure ramifiée et réticulée. F. Brunet [44] a étudié par RMN haute résolution du  $^{29}Si$  la formation des différentes espèces au cours de l'hydrolyse et de la condensation, en variant le rapport  $w = H_2O/Si$  à pH constant. Il a montré que pour un rapport  $w = H_2O/Si = 0.5$ , à pH = 3, l'hydrolyse était très difficile et il n'y a pas apparition d'espèces complètement hydrolysées. Ces dernières n'apparaissent que pour un rapport supérieur à l'unité ( $w > 1$ ). Il a aussi montré que pour un excès d'eau correspondant à un rapport  $w = H_2O/Si = 8$ , l'hydrolyse est rapide et complète, tandis que la condensation est plus lente et difficile. Les structures obtenues sont fortement branchées, cycliques ou cages.



**Figure I.10.** Influence de l'eau et de l'éthanol sur la vitesse de gélification d'une solution de TEOS sous catalyse acide [42]

#### I.4.4. Influence du solvant

Artaki [45] a étudié l'influence du solvant sur les vitesses de réaction et la nature des particules synthétisées sans catalyseur. Il les a classés en trois catégories :

- ✓ Les solvants protiques et polaires (méthanol, formamide).
- ✓ Les solvants aprotiques et polaires (diméthylformamide, acétonitrile).
- ✓ Les solvants aprotiques et apolaires (dioxane).

**Tableau I.2.** Densité d'une phase silicique après séchage à 210°C et le temps de gélification à température ambiante dans différents solvants à un pH de 6 [45]

Solvant	Densité (g/cm <sup>3</sup> )	Temps de gel (h)	Type
Méthanol	1.3	8	Polaire-protique
Formamide	0.8	6	Polaire-protique
Diméthyl formamide	1.5	28	Polaire-aprotique
Acétonitrile	1.7	23	Polaire-aprotique
Dioxane	1.6	41	Apolaire-protique

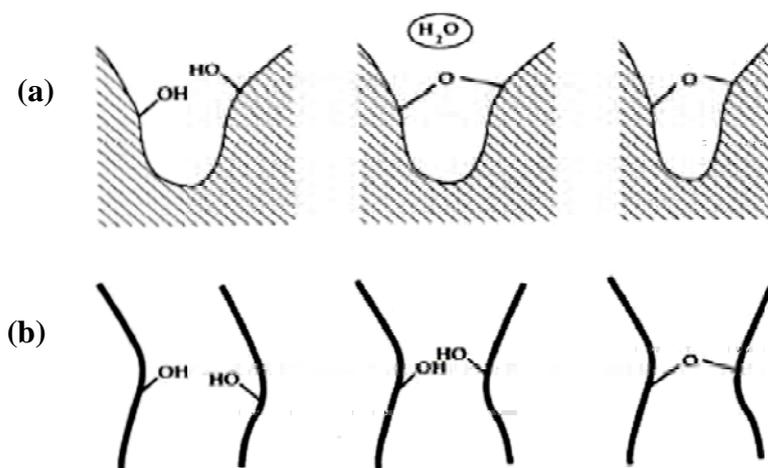
Le tableau I.2 illustre la densité d'une phase silicique et le temps de gélification dans différents solvants. Artaki [45] a montré que les solvants polaires et protiques favorisent la formation de la phase silice. Cet auteur a confirmé, dans son étude, que dans un milieu acide la stabilité des solvants polaires et protiques est favorisée lorsque ces derniers forment des

liaisons d'hydrogènes avec les intermédiaires des réactions, alors qu'en milieu basique ils empêchent la réactivité des nucléophiles en les protonant. Dans ce cas, il est convenable d'utiliser des solvants aprotiques polaires puisqu'ils conduisent à des réactifs solvatés et stabilisent l'état de transition des charges notamment les ions catalyseurs. Les solvants aprotiques apolaires sont de mauvais solvants car ils ne stabilisent pas les intermédiaires réactionnels et provoquent une mauvaise solvation des catalyseurs.

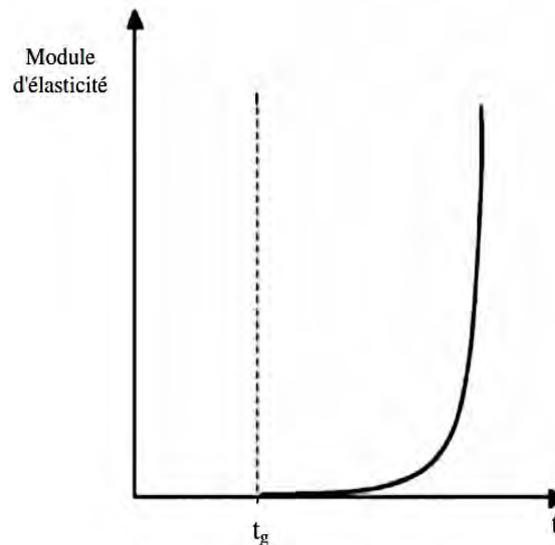
Artaki [45] a également montré que la morphologie des réseaux créés dépend du type du solvant utilisé. Les solvants polaires donnent des structures de silice plus linéaires et les solvants apolaires des structures plus denses et sphériques. Ces différences de morphologies s'expliquent par une réactivité plus grande au cœur du réseau qu'en périphérie où le solvant diminue la réactivité ce qui peut être expliqué par les porosités résiduelles plus importantes observées après le séchage.

### I.5. Le vieillissement des gels

Au cours de la transition sol-gel, le gel contient encore une fraction non négligeable de groupements réactifs M-OH voisins qui peuvent condenser entre eux. La flexibilité des chaînes de silice favorise également la condensation entre groupements initialement éloignés (figure I.11). La formation de ces nouveaux ponts siloxanes augmente le degré de réticulation du gel ainsi que son module d'élasticité (figure I.12). Cette réticulation s'accompagne d'une contraction du réseau solide et d'une expulsion du liquide interstitiel. Ce phénomène est appelé "synérèse" [39].



**Figure I.11.** Représentation des phénomènes de synérèse :  
 a) condensation entre groupements réactifs proches,  
 b) condensation entre groupements réactifs initialement éloignés [39]



**Figure I.12.** Représentation de l'évolution du module d'élasticité durant le vieillissement

Un autre mécanisme, dit mûrissement d'Ostwald (Eq. I.1), se manifeste au cours de la phase de vieillissement et participe aux transformations structurales des gels. Il s'agit de phénomènes de dissolution-reprécipitation de la silice. Plus les particules sont petites plus elles sont instables et solubles.

$$s = s_0 \cdot \exp\left(\frac{2 \cdot \gamma_{SL} \cdot V_m}{rRT}\right) \quad (\text{I. 1})$$

Avec :

$s_0$  : solubilité d'une surface solide plane ( $\text{mol.l}^{-1}$ );

$\gamma_{SL}$  : tension de surface solide-liquide ( $\text{N.m}^{-1}$ );

$V_m$  : volume molaire de la phase solide ( $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ );

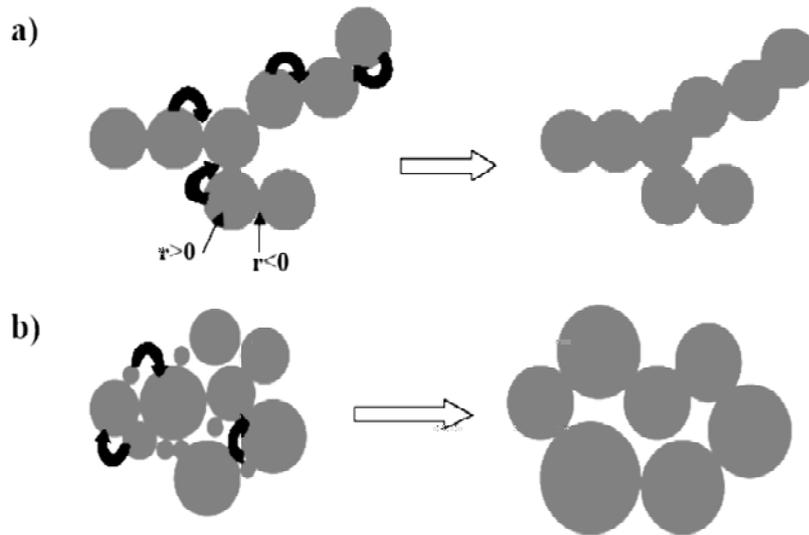
T : température (K);

R : constante des gaz parfaits ( $8,314 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ );

r : rayon de la particule supposée être sphérique (m).

Deux mécanismes de dissolution-reprécipitation sont possibles et sont illustrés dans la figure I.13:

- La dissolution de la surface des particules et sa reprécipitation au niveau des jonctions interparticulaires (figure I.13.a).
- La dissolution des particules de petites tailles et leur reprécipitation au sein des plus grosses (figure I.13.b).



**Figure I.13.** Mécanismes de dissolution-reprécipitation au cours du vieillissement: (a) dissolution de la surface des particules et reprécipitation dans les régions interparticulaires. (b) dissolution des petites particules et reprécipitation dans les grosses particules [36]

Au cours de la phase de vieillissement, la structure des gels peut être significativement modifiée. Les phénomènes de synérèse engendrent un retrait et donc une densification du réseau solide. En raison de la poursuite des réactions d'hydrolyse et de condensation, la connectivité de la structure augmente et la taille des particules élémentaires et des agrégats évolue. La distribution des tailles des pores, la surface spécifique ainsi que la perméabilité des gels sont ainsi modifiées. Par ailleurs, les propriétés mécaniques du gel sont renforcées suite à l'augmentation de son degré de réticulation [39,46].

## I.6. Les différentes techniques de dépôt

L'utilisation de solutions aptes à subir une transition sol-gel décrites précédemment permet l'élaboration de couches minces nanométriques. Cette variation d'épaisseur est possible grâce à la souplesse du procédé. L'élaboration de couches minces par la voie sol-gel permet la fabrication de :

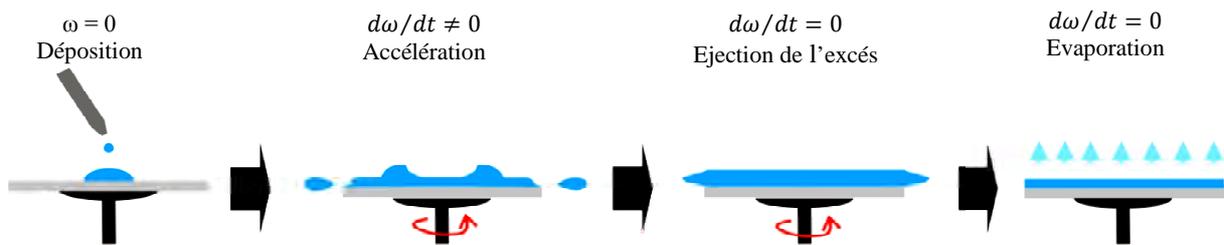
- ✓ Films protecteurs et films antireflets;
- ✓ Films conducteurs (Oxydes Transparents Conducteurs).

Plusieurs méthodes ont été développées pour le dépôt des couches minces sur un substrat donné. Le choix de la méthode de dépôt dépend des caractéristiques du substrat telles que sa géométrie ou sa taille. Les méthodes présentées dans cette section sont les plus utilisées industriellement et aux laboratoires [47].

### I.6.1. Le spin-coating ou centrifugation

Cette méthode a l'avantage d'être facilement mise en œuvre et elle consiste à centrifuger une solution déposée en excès sur un substrat. Elle donne d'excellents résultats sur les substrats plans de petites surfaces (quelques  $\text{cm}^2$ ) [48]. Cette technique de dépôt se subdivise selon le schéma illustré dans la figure I.14 :

- le dépôt de la solution;
- le début de la rotation : la phase d'accélération provoque l'écoulement du liquide vers l'extérieur du support;
- la rotation à vitesse constante permet l'éjection de l'excès de liquide sous forme de gouttelettes et la diminution de l'épaisseur du film de façon uniforme;
- l'évaporation des solvants les plus volatils qui accentue la diminution de l'épaisseur du film déposé.



**Figure I.14.** Dépôt de couches minces par centrifugation : les quatre étapes du dépôt ( $\omega$  : Représente la vitesse de rotation du substrat) [49]

En contrôlant les paramètres de rotation, il est possible de calculer l'épaisseur du film déposé. L'épaisseur est alors donnée par l'équation suivante (Eq. I.2) [50]:

$$h = c. \left( \frac{3\eta e}{2\rho\omega^2} \right)^{1/3} \quad (\text{I. 2})$$

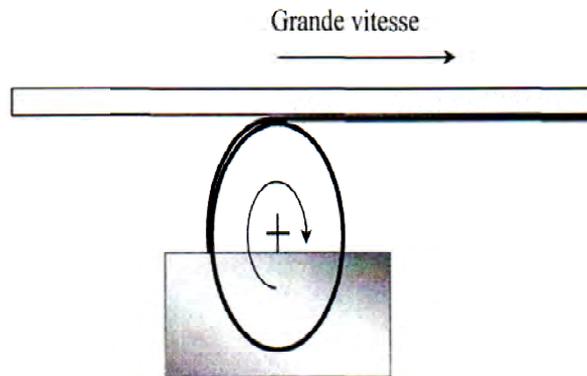
Avec :

- e : la vitesse d'évaporation;
- $\eta$ : la viscosité de la solution;
- $\omega$  : la vitesse de rotation;
- $\rho$ : la densité de la solution.

Il est donc possible pour une solution donnée, de maîtriser l'épaisseur des films en fixant la vitesse de rotation.

### I.6.2. Le roll-coating ou l'enduction laminaire

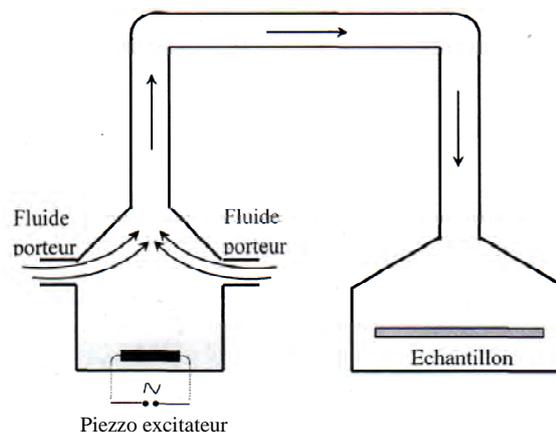
On fait défiler le substrat sur un rouleau, dont une partie baigne dans la solution (figure I.15). Ce procédé permet le traitement de grandes surfaces, ce qui conduit à son utilisation dans le domaine industriel.



*Figure I.15. Dépôt de couches minces par Enduction laminaire*

### I.6.3. Le spray-coating ou l'aérosol-gel

Ce procédé consiste à générer un brouillard de solution et à l'amener jusqu'au support où il se dépose (figure I.16).

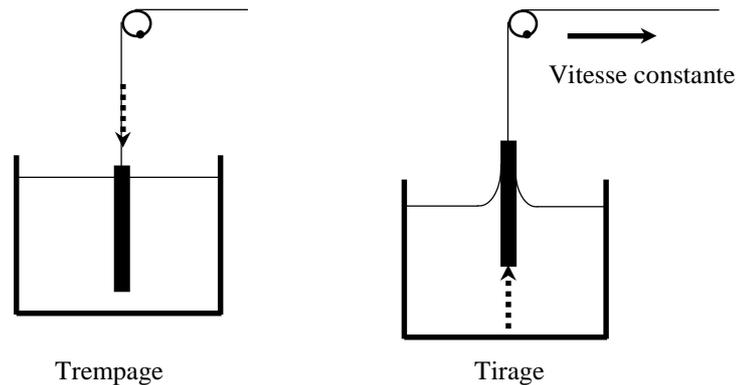


*Figure I.16. Dépôt de couches minces par spray-coating ou d'Aérosol-gel [51]*

Cette technique est intéressante pour recouvrir des objets à surfaces complexes. Cependant son utilisation est plus difficile à mettre en œuvre pour des grandes surfaces. Pour cette raison, une variante consiste à utiliser un pistolet de peinture (ou aérographe) pour le dépôt. Les conditions d'utilisation sont, dans ce cas, proches d'une cabine de peinture pour les carrosseries.

#### I.6.4. Le dip-coating ou trempage-tirage

La technique dip-coating ou trempage-tirage consiste à immerger le substrat dans la solution contenant le "sol" et à le retirer dans des conditions contrôlées et stables pour obtenir un film d'épaisseur régulière (figure I.17). Lors de la remontée, le liquide va s'écouler sur le substrat. A la fin de l'écoulement, le substrat est recouvert d'une couche uniforme et poreuse [52].



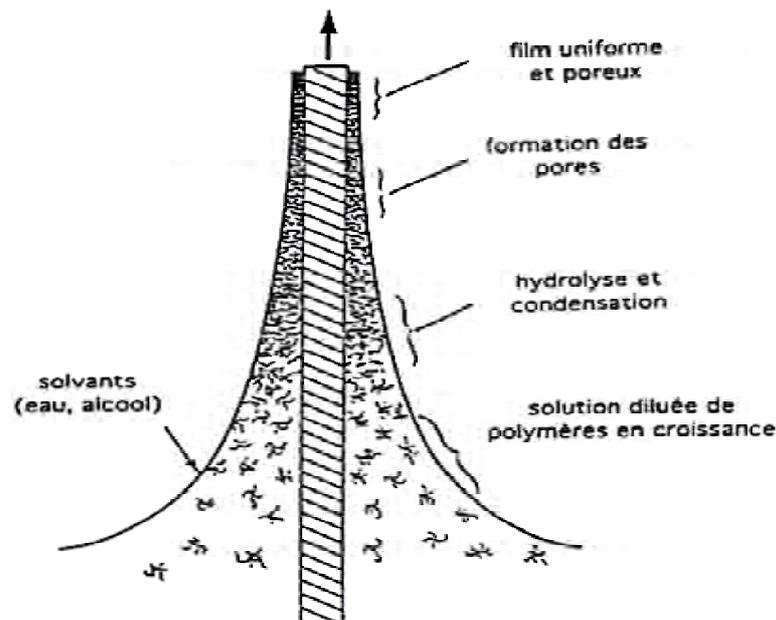
*Figure I.17. Dépôt de couches minces par dip-coating : le substrat est trempé dans la solution et tiré à vitesse constante*

La figure I.18 montre les changements structuraux du film déposé par dip-coating. Les changements sont produits par le drainage de la solution, l'évaporation des solvants, la condensation et les forces capillaires [53]. Tous ces phénomènes physico-chimiques ont lieu simultanément.

La figure I.19 en rappelle les principaux aspects. Lors de son retrait, le substrat entraîne une partie du sol sous forme d'un film 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 gravitation. La position de cette ligne détermine l'épaisseur du film déposé. Elle résulte de six forces :

- La viscosité du sol et la pression;
- Les forces de traction et de gravitation;
- La résultante des forces de tension superficielle;
- Le gradient de tension de surface.



**Figure I.18.** Schéma illustrant la formation de la couche par la méthode dip-coating [54]

Il est possible, en principe, d'ajuster certains paramètres pour obtenir l'épaisseur désirée ( $h$ ). En présence d'un liquide Newtonien de viscosité ( $\eta$ ) élevée et d'une vitesse de tirage du substrat ( $v_0$ ) importantes pour minimiser la courbure du ménisque, l'épaisseur ( $h$ ) du film déposé est donnée par la relation (Eq. I.3) [55]:

$$h = 0.8 \sqrt{\frac{\eta v_0}{\rho g}} \quad (\text{I. 3})$$

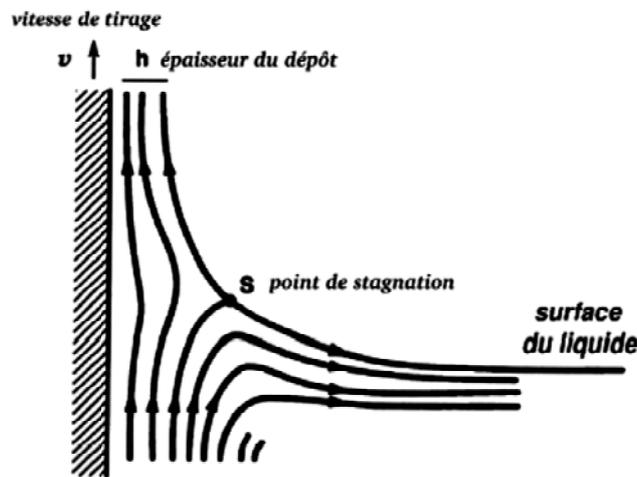
Où :  $\rho$  est la densité,  $g$  la constante de gravité.

Quand la vitesse de tirage du substrat et la viscosité sont faibles, qui est souvent le cas dans le procédé sol-gel, on tient compte de la tension de surface  $\gamma_{lv}$  (Eq. I.4) [56] :

$$h = 0.94 \frac{(\eta v_0)^{2/3}}{\gamma_{lv}^{1/6} (\rho g)^{1/2}} \quad (\text{I. 4})$$

Il suffit donc de diminuer la vitesse de tirage du substrat pour obtenir une plus faible épaisseur du film déposé. Cette variation de la vitesse peut être éventuellement couplée à une dilution de la solution pour diminuer la concentration et ainsi, abaisser la quantité de matière emportée par le liquide. Lors de notre étude, nous avons utilisé la vitesse de tirage qui est

de l'ordre de 10 cm/min. Cette dernière, nous permet l'élaboration de couches minces dont les épaisseurs sont de quelques dizaines de nanomètres [57].



*Figure I.19. Aspect physique du dépôt de la couche par "dip-coating"[54]*

### I.6.5. Autres techniques de dépôt

Plusieurs méthodes ont été développées pour le dépôt des couches minces sur un substrat donné. Ayant chacune des caractéristiques propres, le choix de la méthode de dépôt dépend des caractéristiques du substrat tel que sa géométrie ou sa taille.

#### I.6.5.1. Spray pyrolyse

Une solution de deux ou plusieurs composés réactifs vaporisés puis projetée à l'aide d'un atomiseur sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation thermique de la réaction chimique entre les composés réactifs et le substrat. L'expérience peut être réalisée soit à l'air soit sous atmosphère contrôlée.

#### I.6.5.2. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

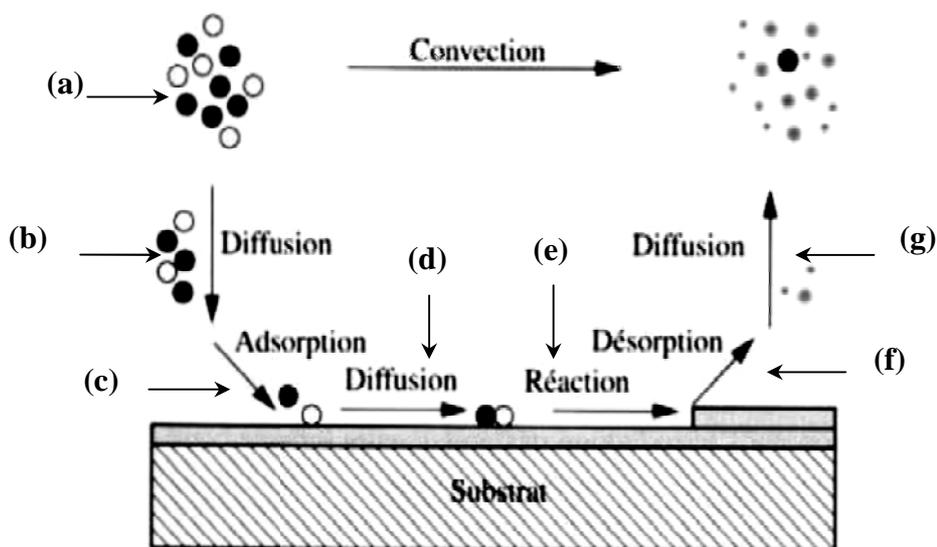
La technique CVD consiste à élaborer un matériau sous forme de couche mince, en transportant en phase vapeur des molécules et en les faisant réagir sur (ou au voisinage) d'une surface.

Cette réaction chimique fournit comme produit solide le matériau désiré. Les autres produits de réaction doivent être gazeux afin d'être éliminés hors du réacteur. Les molécules contenant les éléments du matériau à déposer sont appelées précurseurs et la pièce sur la surface de laquelle la réaction chimique doit avoir lieu est appelée substrat.

Le précurseur est transporté jusqu'au substrat sous forme de vapeur, généralement par un gaz inerte dit gaz vecteur. La décomposition au-dessus du substrat est généralement obtenue par activation thermique. La température du substrat fournit l'énergie d'activation nécessaire pour déclencher la réaction chimique et favorise, lorsqu'elle est suffisamment élevée, la diffusion dans ce substrat des atomes apportées à la surface. Cette diffusion à l'état solide entraîne une modification des produits de réaction et assure généralement une bonne adhérence du revêtement.

Cette technique permet d'obtenir des couches d'épaisseur variable pratiquement pour tous les métaux, alliages ou composés métalliques sur des matériaux conducteurs ou isolants. La figure I.20 illustre les différentes étapes du procédé CVD [58]:

- a) transport du précurseur au-dessus du substrat ;
- b) diffusion du précurseur vers la surface du substrat ;
- c) adsorption du précurseur sur la surface du substrat ;
- d) diffusion des espèces sur la surface du substrat ;
- e) réaction de surface : formation du matériau et des espèces gazeuses ;
- f) désorption des espèces produites ;
- g) diffusion des résidus gazeux à travers la couche limite.



**Figure I.20.** Illustration des diverses étapes du procédé CVD [58]

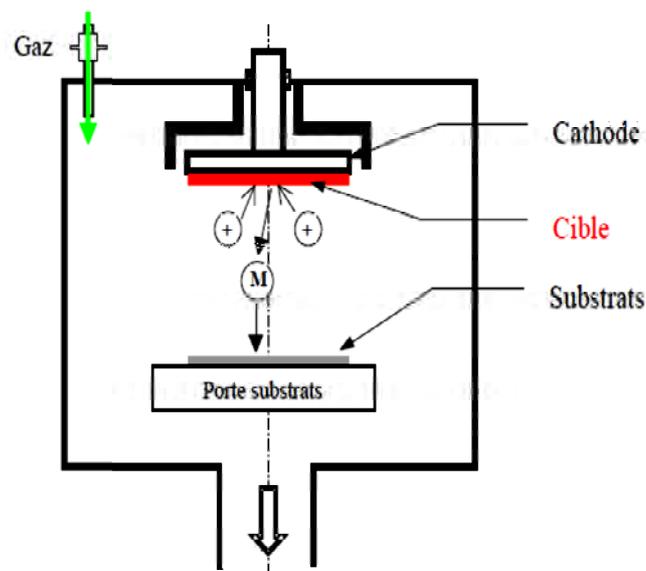
L'avantage principal de cette technique est la rapidité de mise en œuvre pour l'obtention des couches minces à des températures relativement basses alors que son principal

inconvenient est la lourdeur des équipements, ce qui rend la synthèse des couches minces assez onéreuse. De plus, on ne peut traiter que des petites surfaces de l'ordre du centimètre carré.

### I.6.5.3. Pulvérisation cathodique (sputtering)

La pulvérisation est un procédé par lequel on introduit dans une chambre, où règne un vide secondaire, une cible (matériau à déposer) et un substrat. La cible est bombardée par des cations, qui sont créés par l'introduction dans la chambre d'un gaz (en général de l'argon) sous une pression comprise entre  $10^{-3}$  et  $10^{-1}$  Torr. Les atomes arrachés à la cible se déposent sur le substrat. Son principe est exhibé dans la figure I.21.

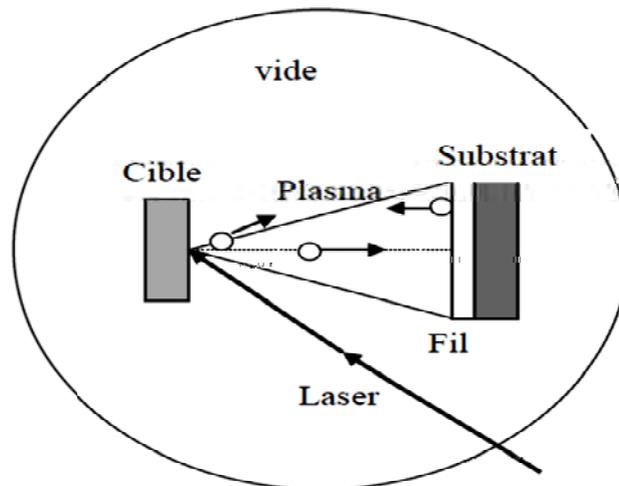
Cette technique permet l'obtention des couches minces stœchiométriques, ayant une faible résistivité électrique et de transmission énergétique moyenne dans le visible. Elle a les mêmes inconvénients que la technique CVD.



**Figure I.21.** Schéma d'une installation de pulvérisation [59]

### I.6.5.4. Dépôt par ablation laser

Un laser pulsé vient bombarder le matériau cible constitué du matériau à déposer. Lorsque sa densité de puissance est suffisamment élevée, une certaine quantité de matière est éjectée de la cible, perpendiculairement à sa surface, et va se déposer sur un substrat chauffé placé en face [59]. Son principe est schématisé sur la figure I.22.



*Figure 1.22. Principe de l'ablation laser [59]*

## I.7. Avantages et inconvénients du procédé sol-gel

Comme dans n'importe quelle technique d'élaboration de couches minces, la méthode sol-gel présente aussi des avantages et des inconvénients :

### I.7.1. Avantages

- La haute qualité optique, le contrôle de la composition et de la microstructure du matériau utilisé dans des applications diverses;
- Les films obtenus par voie sol-gel présentent une grande homogénéité de composition, car les précurseurs sont dispersés en solution;
- La méthode sol-gel offre la possibilité d'introduire des dopants (oxydes de métaux de transition, de terres rares, nanoparticules,.....) sous la forme de composés solubles de type organométallique ou de sels inorganiques;
- Les températures généralement utilisées dans ce procédé sont plus basses que celles utilisées dans les autres méthodes;
- Le procédé sol-gel permet le dépôt de films de composition et d'épaisseur différentes et l'utilisation de substrats de nature diverse ;
- Taille et forme de l'objet quelconque;
- Simple et faible coût;
- Indépendance du solvant ou des propriétés de la solution;
- Atmosphère facilement contrôlable.

### **I.7.2. Inconvénients**

- La toxicité de certains précurseurs;
- Réactivité des précurseurs vis-à-vis de l'humidité;
- Temps de procédé souvent long;
- Grande quantité de la solution est nécessaire;
- problème de contamination;
- Revêtement sur les deux côtés du substrat.

## **I.8. Avantages et inconvénients de la technique de dépôt utilisée**

### **I.8.1. Avantages**

En plus des avantages du procédé sol-gel, la technique trempage-tirage présente d'autres avantages importants que nous décrivons ci-dessous :

- Taille et forme de l'objet quelconque;
- Simple et faible coût;
- Indépendance du solvant ou des propriétés de la solution;
- Atmosphère facilement contrôlable.

### **I.8.2. Inconvénients**

Malgré les avantages qui caractérisent la technique de dépôt utilisée, on compte quelques inconvénients:

- Grande quantité de la solution est nécessaire;
- problème de contamination;
- Revêtement sur les deux côtés du substrat.

En résumé, Nous avons présenté dans ce chapitre le procédé sol-gel ainsi que l'influence des différents paramètres intervenant dans ce procédé. Nous avons reporté plusieurs études de la littérature mettant en évidence l'influence du catalyseur utilisé, le solvant ainsi que la concentration en eau dans le milieu sur la structure du réseau obtenu.

Nous avons, aussi, présenté les différentes techniques de dépôt qui servent à obtenir des couches minces nanométriques ainsi que les avantages et les inconvénients de la technique dip-coating choisie.

## CHAPITRE II

# LES MATÉRIAUX ÉTUDIÉS

Le présent chapitre est consacré à l'étude des propriétés physico-chimiques des matériaux utilisés dans l'élaboration des multibicouches [ $\text{SiO}_2/(\text{TiO}_2$  non dopé)] et [ $\text{SiO}_2/(\text{TiO}_2$  dopé Nickel)]. Ainsi, nous nous pencherons sur les caractéristiques les plus importantes qui conduisent à des dispositifs susceptibles d'être applicables dans de nombreux domaines notamment dans les domaines des miroirs de Bragg, le solaire et les guides d'ondes.

Dans ce chapitre, nous présentons d'une part de façon exhaustive les propriétés du dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) ainsi que ceux du dioxyde de silice ( $\text{SiO}_2$ ), et d'autre part, en montrant leurs différentes structures cristallines aussi que leurs principales applications. En plus de l'examen de ces deux oxydes utilisés, nous aborderons celle du Nickel utilisé comme dopant dans le  $\text{TiO}_2$  et enfin sur les études des multibicouches  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  ainsi que leurs applications.

## II.1. Le dioxyde de titane $\text{TiO}_2$

Grace aux fortes liaisons entre les cations  $\text{Ti}^{+4}$  tétravalents et les anions  $\text{O}^{-2}$  bivalents, le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) est très stable et très inerte chimiquement. L'insolubilité dans tous les liquides, la résistance aux acides (l'exception de l'acide sulfurique concentré et l'acide fluorhydrique) et la capacité d'absorption dans le proche UV ont fait du  $\text{TiO}_2$  un très bon candidat dans plusieurs domaines d'application tels que les peintures (pigments blancs) [60], les produits cosmétiques (écrans solaires) [61], les revêtements anticorrosion [62] ainsi que d'autres applications.

Le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) se trouve à l'état naturel sous trois principales structures cristallines: le rutile, l'anatase et la brookite. Dans le rutile, les ions  $\text{O}^{-2}$  forment un empilement hexagonal compact déformé, alors que dans l'anatase ils forment un empilement cubique compact déformé. Dans les deux structures, les cations  $\text{Ti}^{+4}$  occupent la moitié des sites octaédriques [63].

### II.1.1. Les différentes structures et propriétés du dioxyde de titane

Bien qu'ils aient des structures différentes le rutile, l'anatase et la brookite ont la même chimie. La longueur moyenne des liaisons Ti-O dans le rutile est de  $1.969 \text{ \AA}$  [64], dans l'anatase elle est de  $1.93 \text{ \AA}$  [65] et ayant tous les deux un système cristallin quadratique. Par contre, la brookite, a un système cristallin orthorhombique avec une structure plus complexe [66].

Les caractéristiques ainsi que les paramètres des différentes structures du dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) sont répertoriés dans le tableau II.1. D'après ce celui-ci, la phase anatase est la moins compacte. La comparaison des volumes d'espace occupés par unité montre que dans les

trois structures la compacité diminue, dont les valeurs sont: 0.705, 0.655 et 0.645 correspondant à la phase rutile, brookite et anatase respectivement [67].

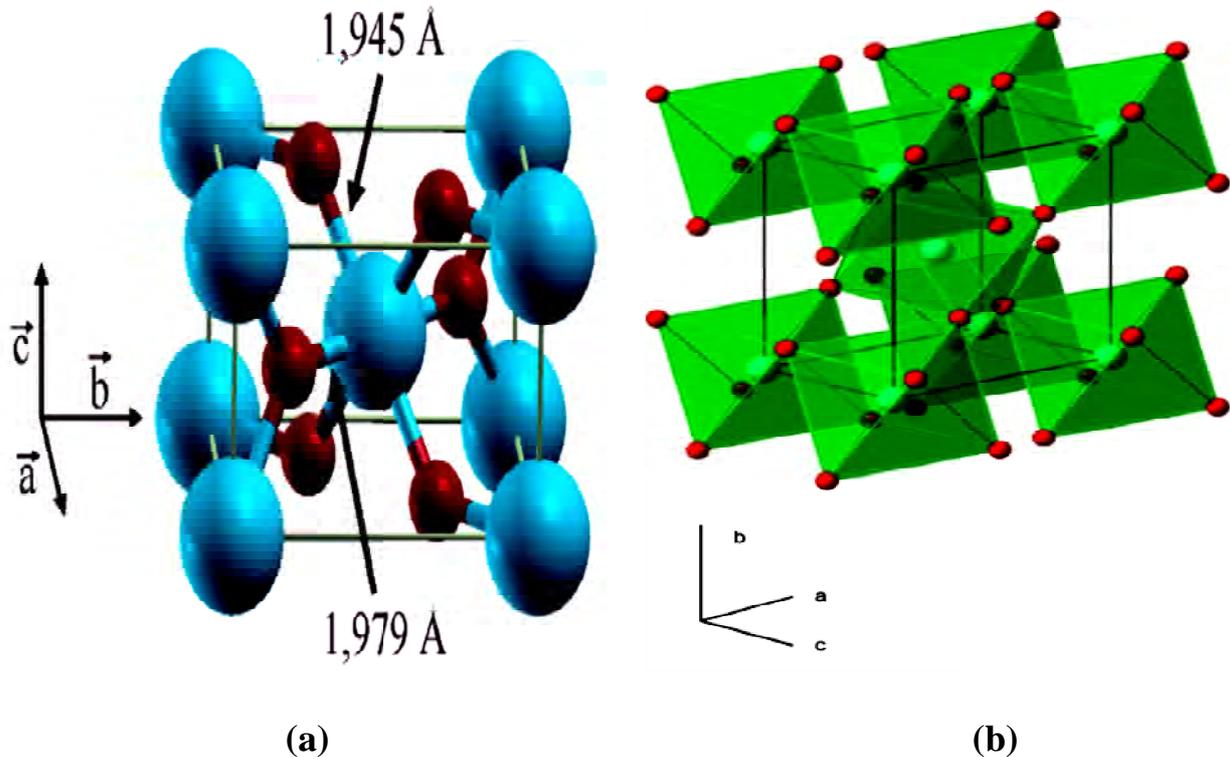
**Tableau II.1.** Caractéristiques des différentes structures de  $TiO_2$  [68].

	Anatase	Rutile	Brookite
Système cristallin	Quadratique	Quadratique	Orthorhombique
Taille moyenne du cristal ( $\mu\text{m}$ )	0.14- 0.17	0.17- 0.24	/
Couleur	Bleu	Bleu à crème	Brun foncé au noir verdâtre
Paramètres de maille ( $\text{\AA}$ )	a = b = 3.784 c = 9.515	a = b = 4.594 c = 2.959	a = 9.184 b = 5.447 c = 5.145
Nombre de motif par maille	4	2	8
Longueur de liaison (Ti-O) ( $\text{\AA}$ )	1.937 (4) 1.965 (2)	1.949 (4) 1.980 (2)	1,87 ~ 2.04 (6)
Angle de liaison	77.7° 92.6°	81.2° 90°	77°~105°
Rayon atomique ( $\text{\AA}$ )	$r(\text{Ti}^{4+}) = 0.605$ $r(\text{O}^{2-}) = 1.36$	$r(\text{Ti}^{4+}) = 0.605$ $r(\text{O}^{2-}) = 1.36$	$r(\text{Ti}^{4+}) = 0.605$ $r(\text{O}^{2-}) = 1.36$
Coordinance	$[\text{Ti}^{4+}] = 6$ $[\text{O}^{2-}] = 3$	$[\text{Ti}^{4+}] = 6$ $[\text{O}^{2-}] = 3$	$[\text{Ti}^{4+}] = 6$ $[\text{O}^{2-}] = 3$
Compacité	0.645	0.705	0.655
Masse volumique ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	3.89	4.24	4.12
Masse moléculaire relative	79.9	79.9	79.9
Volume d'espace par unité formulaire $TiO_2$ ( $\text{\AA}^3$ )	31.0	34.1	32.2
Indice de réfraction	2.48 - 2.56	2.61 - 2.89	2.58 - 2.70
Largeur de la bande interdite $E_g$ (eV)	3.2	3.0	-

### II.1.1.1. Le rutile

La figure II.1 montre la maille élémentaire ainsi que l'enchaînement des octaèdres du rutile. À haute température, le rutile est la forme du  $TiO_2$  la plus stable [69]. Il a une maille élémentaire quadratique, et se décrit comme un empilement hexagonal compact d'atomes d'oxygène dont un site octaédrique sur deux est occupé par l'ion  $Ti^{4+}$ .

Le rutile est un isolant avec une bande interdite d'environ 3.0 eV [70]. La structure de la phase rutile est caractérisée par l'emplacement de chaque atome de titane au centre d'un octaèdre légèrement distordu d'atomes d'oxygène avec quatre liaisons équatoriales Ti–O courtes (1,945 Å) et deux liaisons apicales longues (1,979 Å).

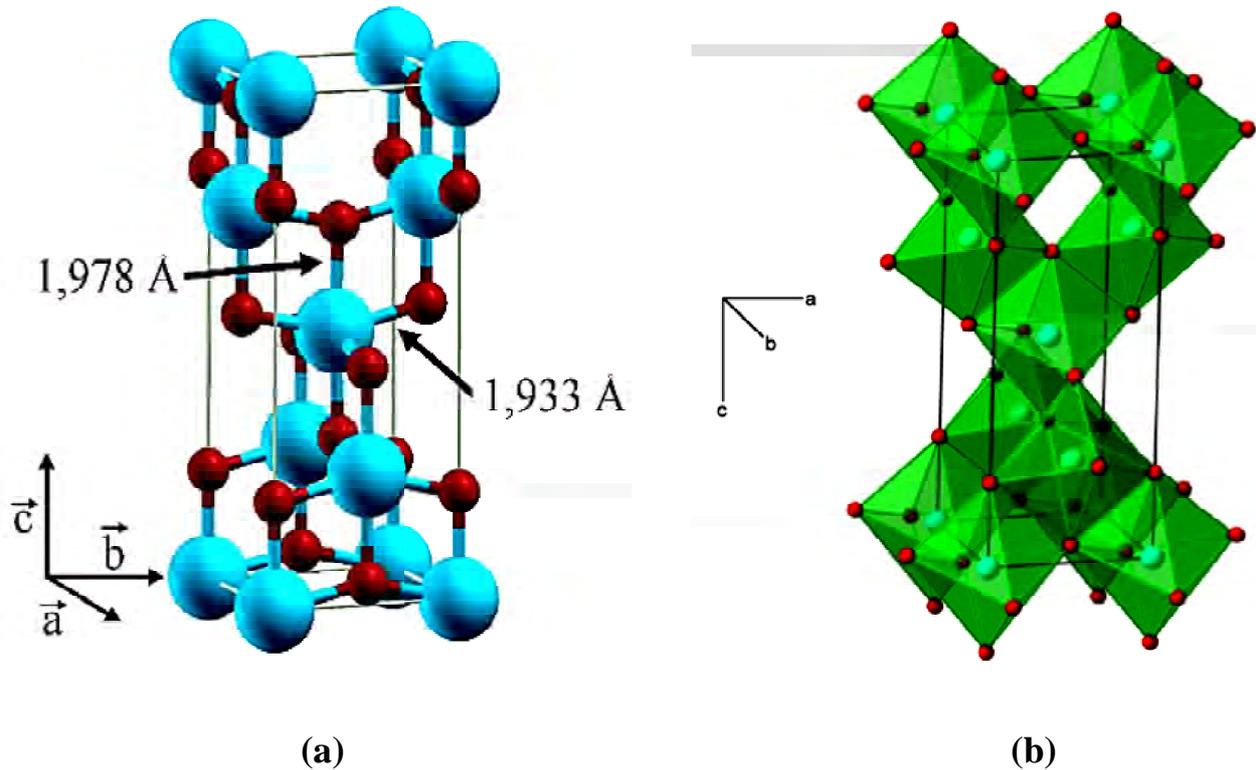


**Figure II.1.** Structure cristalline de rutile : a) maille élémentaire (Ti : bleu, O : rouge) et b) enchaînement des octaèdres [67,71]

### II.1.1.2. L'anatase

La figure II.2 montre la maille élémentaire et l'enchaînement des octaèdres de l'anatase. La structure de la maille de la phase anatase est plus complexe que celle de la phase rutile. Elle a une structure quadratique 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 (1,933 Å) et deux liaisons apicales longues (1,978 Å) pour chaque atome de titane.

Cette structure consiste également en un arrangement d'octaèdres distordus d'atomes d'oxygènes centrés sur des atomes de titane. Les atomes d'oxygène sont trivalents avec deux liaisons courtes et une liaison longue. Elle est également un isolant avec une bande interdite d'environ 3,2 eV [70]. La structure de la phase anatase est formée à des températures plus basses que celles du rutile et de la brookite.



**Figure II.2.** Structure cristalline de l'anatase: (a) maille élémentaire (Ti : bleu, O : rouge) et (b) enchaînement des octaèdres [67,71]

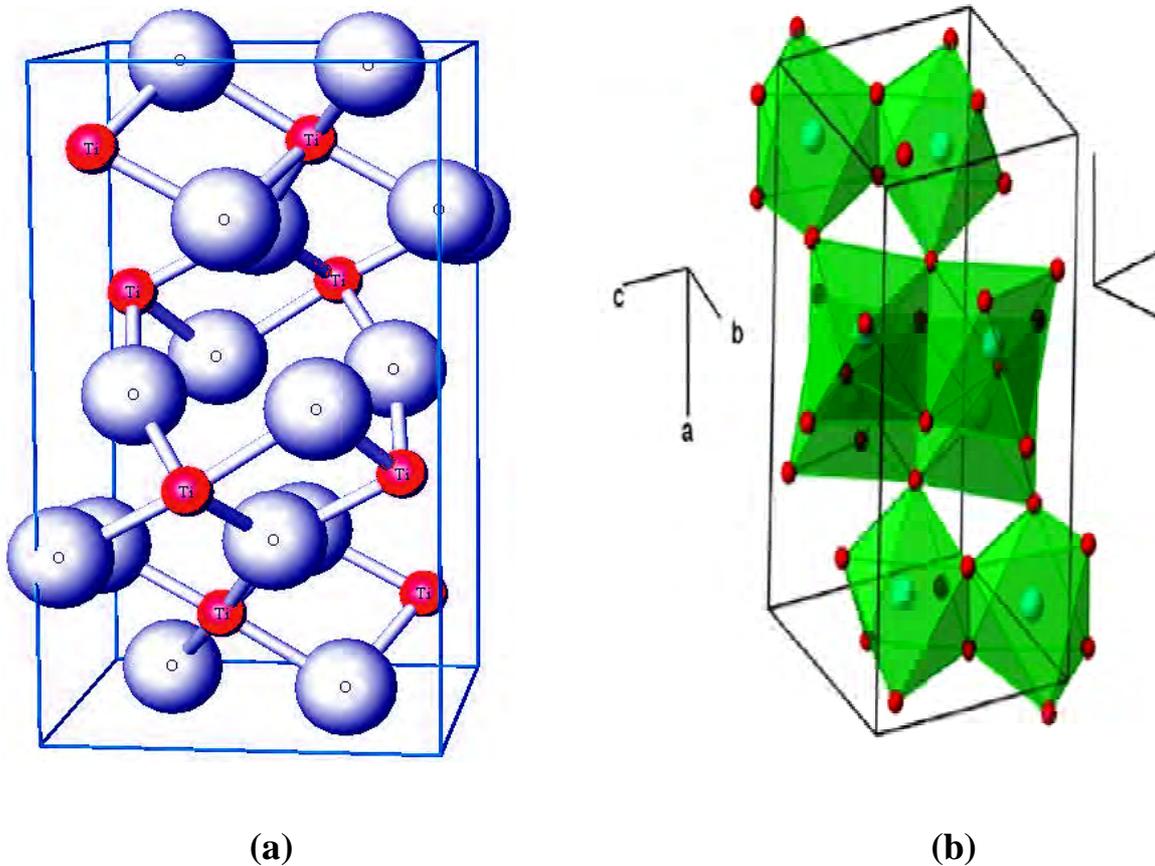
Pour inhiber ou promouvoir la transition anatase-rutile, la température de transformation doit dépendre du processus de préparation, du recuit, de la pression, du dopage et de la porosité [72]. L'anatase se transforme en rutile à des températures élevées. Des calculs thermodynamiques ont confirmés que la phase rutile est plus stable que la forme anatase [73]. Cette différence de stabilité signifie que la transition anatase-rutile est un processus irréversible.

L'étude menée par Kim *et al* [74] a confirmé que plus la taille des grains est petite plus la température de transition anatase-rutile est basse. Lorsque la taille des grains favorable à la formation du rutile est dépassée, la phase anatase peut toujours subsister étant donné que la température reste trop basse pour que la transformation de phase se produise complètement. En outre, Gibb *et al* [75] ont aussi montré que plus la taille des cristaux est petite, plus la vitesse de transition anatase-rutile est grande. Au-delà de 700°C, la vitesse de la transformation anatase-rutile est suffisamment grande pour n'avoir que la phase rutile.

### II.1.1.3. La brookite

La figure II.3 montre la maille élémentaire et l'enchaînement des octaèdres de la phase brookite. La structure de la phase brookite est orthorhombique plus complexe que celle l'anatase

et le rutile. Ding *et al* [76] ont montré que la brookite se transforme en rutile plus rapidement que l'anatase. Dans ce cas, aux environs de 500°C, le rutile apparaît et se forme en quantité de plus en plus grande au fur et à mesure que la température croît. Dès sa formation, il a une taille de grain de l'ordre de 30 nm, supérieure à celle de l'anatase ou de la brookite. Au-delà de 700°C, l'anatase et la brookite sont totalement transformés en rutile. Zhu *et al.* [77] ont confirmé que l'anatase est stable pour une taille inférieure à 4,9 nm, la brookite pour une taille comprise entre 4,9 et 30 nm et le rutile pour une taille supérieure à 30 nm.



**Figure II.3.** Structure cristalline de la brookite : a) maille élémentaire (Ti : bleu, O : rouge) et b) enchaînement des octaèdres [67,71]

## II.1.2. Applications du dioxyde de titane

### II.1.2.1. Application $\text{TiO}_2$ dans le guidage optique

Le tableau II.2 expose les valeurs de l'indice de réfraction des trois phases cristallines du  $\text{TiO}_2$  : anatase, rutile et brookite. Il est clair que la phase rutile a l'indice de réfraction le plus élevé.

**Tableau II.2.** Indices de réfraction des différentes phases de  $TiO_2$  [78]

Phase	Rutile	Anatase	Brookite
Indice de réfraction	2.61-2.89	2.48-2.56	2.58-2.70

Ces qualités, ont fait du dioxyde de titane ( $TiO_2$ ) un matériau dont les propriétés sont favorables pour le guidage optique afin de déterminer l'indice de réfraction des couches minces déposées et leurs épaisseurs. La figure II.6 présente le schéma de propagation d'un rayon lumineux dans un guide d'onde planaire.

Un guide d'ondes électromagnétique est un milieu diélectrique limité par deux autres milieux d'indice de réfraction plus faible. On dit qu'un guide est plan lorsque les interfaces entre les milieux (substrat/film/air) sont planes. Généralement on représente un guide d'ondes planaire par un film diélectrique d'épaisseur  $h$  et d'indice  $n_f$  limité, de part et d'autre, par un substrat  $n_s$  et un superstrat (en général l'air) d'indice  $n_c$ . On note ici que  $n_s$  et  $n_c$  doivent être inférieurs à  $n_f$ .

Les lois de Descartes prévoient que la propagation d'un rayon lumineux dans un film diélectrique subit des réflexions, partielles ou totales, aux interfaces avec les milieux extérieurs selon les valeurs relatives des indices de réfraction et selon les angles d'incidence.

Dans ce contexte, on dit qu'il y a propagation guidée lorsqu'un rayon lumineux subit des réflexions totales qui le confinent à l'intérieur du guide et que l'onde électromagnétique sinusoïdale associée se retrouve en phase avec elle-même après un trajet A-B-C, ce qui se traduit par la relation (Eq.II.1):

$$k \cdot n_f \cdot \sin \theta \cdot h - \phi_{23} - \phi_{21} = m\pi \quad (m \text{ entier}) \quad (\text{II.1})$$

Avec la condition  $n_f \geq n_s \geq n_c$

Les quantités  $\Phi_{23}$  et  $\Phi_{21}$  représentent les déphasages dus à la réflexion aux interfaces guide-substrat et air-guide. La relation (I.1) met en évidence le fait que la propagation lumineuse ne peut se faire que pour des modes discrets (pour certaines valeurs de l'angle  $\theta$  seulement).

La constante de propagation  $\beta$  de l'onde sinusoïdale associée à un rayon lumineux est proportionnelle à la composante longitudinale du vecteur d'onde  $\vec{k}$  (selon la direction de propagation  $z$ ) (Eq. II.2 et 3):

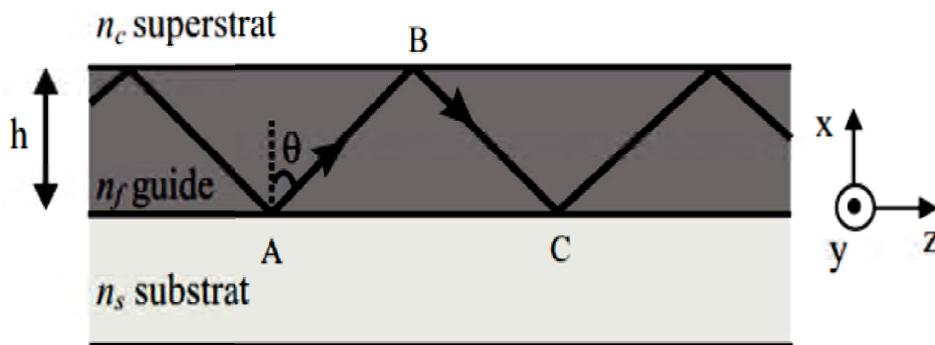
$$\beta = k \cdot n_f \cdot \sin \theta \quad (\text{II.2})$$

Avec:

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{\omega}{c} \quad (\text{II.3})$$

On définit la quantité  $n_f \cdot \sin\theta$  comme étant l'indice effectif du guide pour le mode propagatif considéré (Eq. II.4):

$$n_e = n_f \cdot \sin\theta = \frac{\beta}{k} \quad (\text{II.4})$$



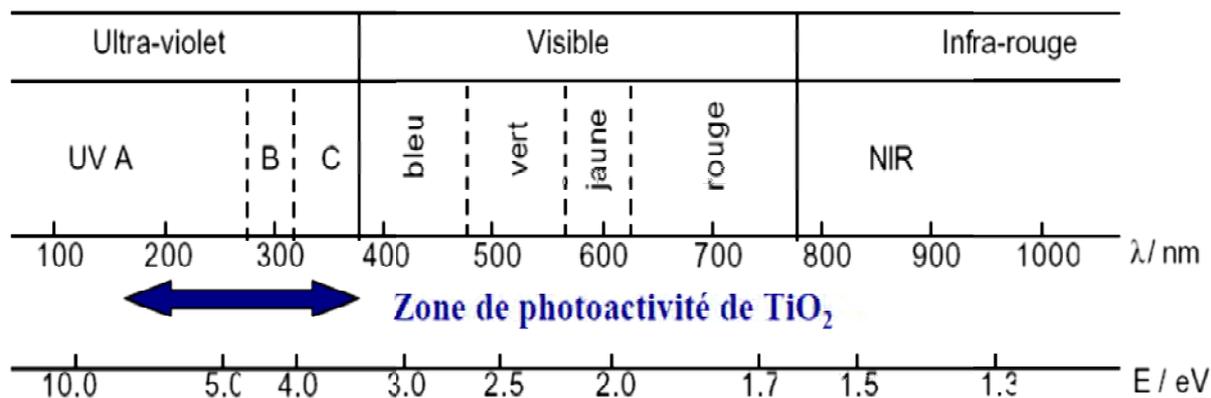
**Figure II.6.** Schéma de propagation d'un rayon lumineux dans un guide optique planaire [79]

### II.1.2.2. Application photocatalytique du TiO<sub>2</sub>

Serpone *et al.* [80] ont défini la photocatalyse comme une augmentation de la vitesse d'une réaction chimique impliquant des réactifs adsorbés sous l'action de la lumière en présence d'une substance appelée photocatalyseur qui absorbe un quanta de lumière. Le photocatalyseur est impliqué dans la transformation chimique des réactifs adsorbés, mais en ressort inaltéré. Le processus photocatalytique repose sur l'excitation de TiO<sub>2</sub> par un rayonnement lumineux de longueur d'onde inférieure à 387 nm, ce qui correspond à une énergie supérieure ou égale à la largeur de la bande interdite (3,2 eV) [81] (Eq. II.5).

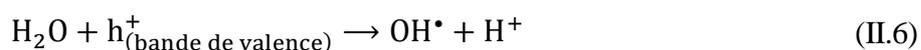


C'est-à-dire la région UV est la zone d'action du dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>). La figure II.7 montre le spectre de la lumière avec la zone d'action du TiO<sub>2</sub>.



**Figure II.7.** Spectre de la lumière avec la zone d'action du  $\text{TiO}_2$  [82]

Un trou positif ( $h^+$ ) se forme après qu'un électron de la bande de valence se déplace vers la bande de conduction. Ainsi les trous générés réagissent avec l'eau et les polluants organiques adsorbés sur la surface du  $\text{TiO}_2$  suivant les réactions (Eq. II. 6 et 7) :



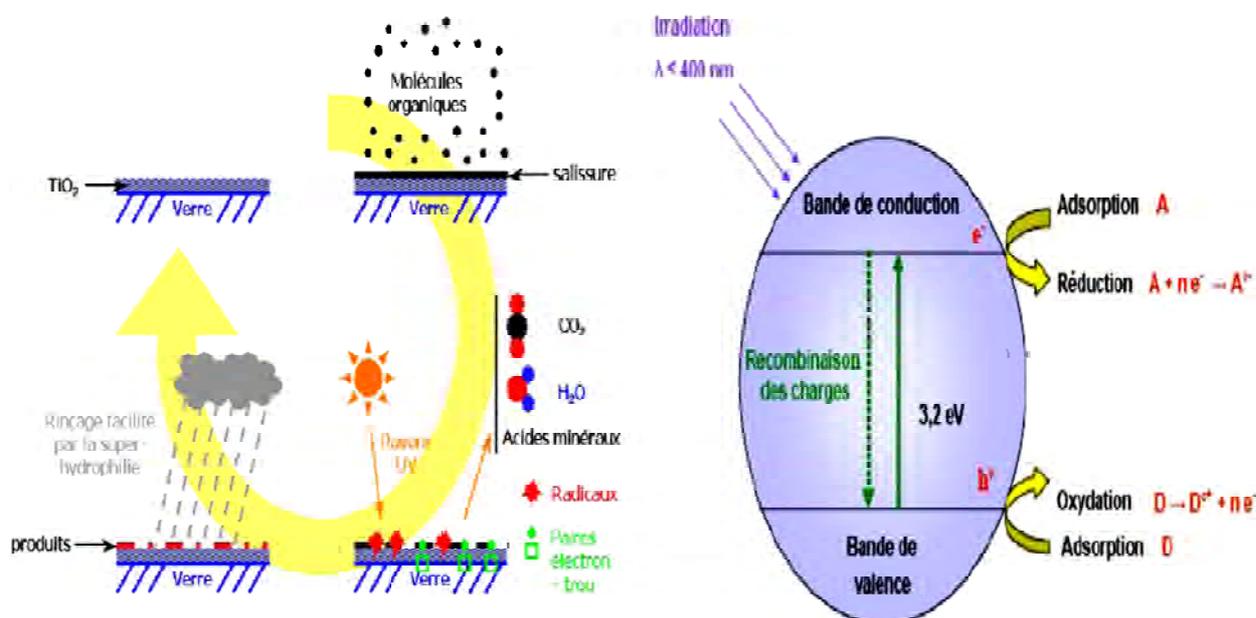
Les radicaux hydroxyles ( $\text{OH}^\bullet$ ) formés dans la réaction (Eq. II.6) participent également à la dégradation des polluants (Eq. II.8):



En résumé, le processus de photocatalyse peut être représenté par les cinq étapes suivantes:

1. Diffusion des molécules réactives, dispersées dans le fluide, vers la surface du catalyseur irradié;
2. Adsorption des molécules réactives et transfert des charges photogénérées ( $e^-$  et  $h^+$ ) à la surface de la particule;
3. Production de paires-électron/trou;
4. Réactions d'oxydation et de réduction ;
5. Désorption des produits de réaction ( $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ ).

La figure II.8 schématise les différentes étapes représentant le processus de photocatalyse.



**Figure II. 8.** Schéma de principe du mode d'action d'une particule de  $\text{TiO}_2$  anatase activée [83]

Les facteurs comme la cristallinité [84], la taille des cristallites [85] et le taux de dopage ionique [86] ont une influence sur la vitesse de diffusion des paires (électron-trou) ainsi que leur taux de recombinaison. Ces facteurs structuraux ont également une influence sur l'activité photocatalytique.

### II.1.2.3. Application photovoltaïque du $\text{TiO}_2$

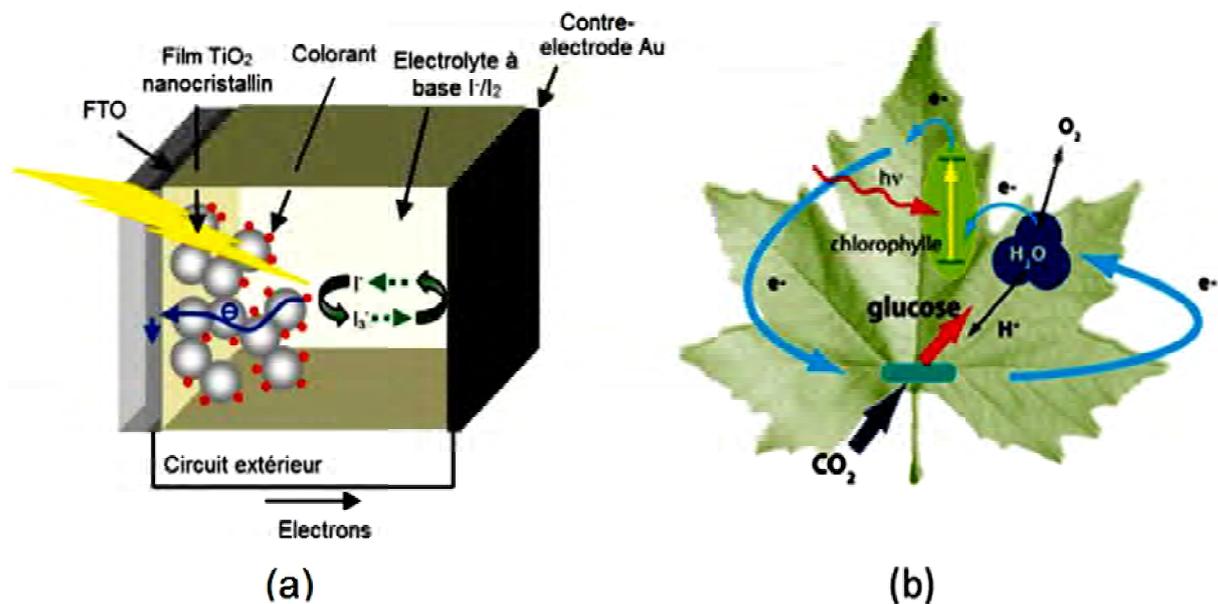
Au début des années 90, Brian O'Regan et Michael Grätzel [87] ont été les premiers à introduire les composants à base de matériaux organiques dans les cellules hybrides sensibilisées à colorant, ou dye-sensitized solar cells (DSSC), dont le rendement a dépassé de 12%. Dès lors, les cellules sensibilisées à colorant, DSSC, n'ont cessé de se développer et l'utilisation des oxydes semi-conducteurs inorganiques à large bande interdite ( $\text{TiO}_2$ , etc.) nanostructurés a connu un grand essor.

#### II.1.2.3.1. Cellules sensibilisées à colorant à l'état liquide (DSSC)

La structure d'une cellule sensibilisée typique est représentée sur la Figure II.9.a. Elle se compose d'une monocouche d'un colorant métallo-organique ou organique greffé à la surface

d'un oxyde semi-conducteur nanostructuré sous forme d'une couche poreuse de plusieurs microns d'épaisseur. Le système est alors rempli par un électrolyte liquide contenant un couple d'oxydo-réduction, enfermé entre deux électrodes dont l'une est transparente.

Le principe de fonctionnement des cellules sensibilisées basées sur le dioxyde de titane  $\text{TiO}_2$  comme semi-conducteur est inspiré du phénomène de photosynthèse (figure II.9.b), où plusieurs molécules pigmentées jouent le rôle d'antennes réceptrices de rayonnement et transfèrent l'excitation vers un centre actif. La conversion photovoltaïque dans ce type de cellules, est initiée par l'absorption des photons incidents par le colorant, qui les font passer de leur état d'énergie fondamentale à un état électroniquement excité, ce qui permet d'injecter les électrons dans la bande de conduction du dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ). Après injection, les électrons circulent dans les couches poreuses  $\text{TiO}_2$  vers l'électrode transparente conductrice FTO (Fluorinated Tin Oxyde). Par Ailleurs, la régénération du colorant est effectuée par l'électrolyte liquide qui reçoit les électrons de l'autre côté de la cellule après la circulation des électrons dans le circuit extérieur [88].

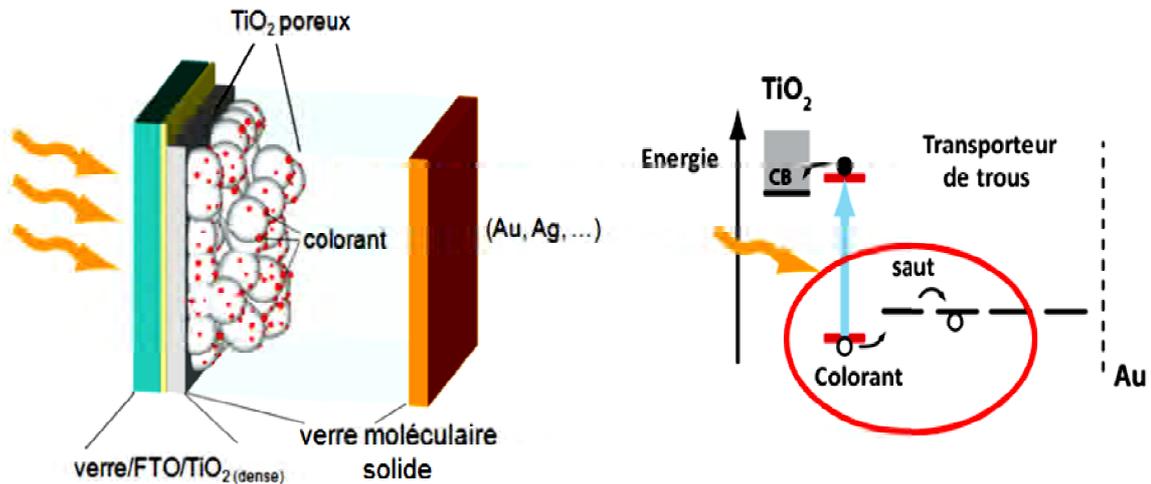


**Figure II. 9.** (a) Schéma de principe d'une cellule solaire à colorant et (b) illustration schématique du principe de la photosynthèse [89]

#### II.1.2.3.2. Cellules sensibilisées à colorant à l'état solide (SSDSSC)

Le principe de fonctionnement d'une cellule DSSC solide est illustré sur la figure II.10. Les cellules DSSC solides, appelées aussi solid-state dye-sensitized solar cells (SSDSSC), sont

similaires aux cellules sensibilisées classiques à l'état liquide dont une couche mésoporeuse de  $\text{TiO}_2$  sensibilisée est infiltrée par l'électrolyte, qui est dans ce cas solide. La photoexcitation du colorant adsorbé sur la couche mésoporeuse de  $\text{TiO}_2$  est suivie de l'injection d'électrons dans la bande de conduction du  $\text{TiO}_2$  tandis que le colorant doit être régénéré à l'interface avec le conducteur de trous moléculaires.



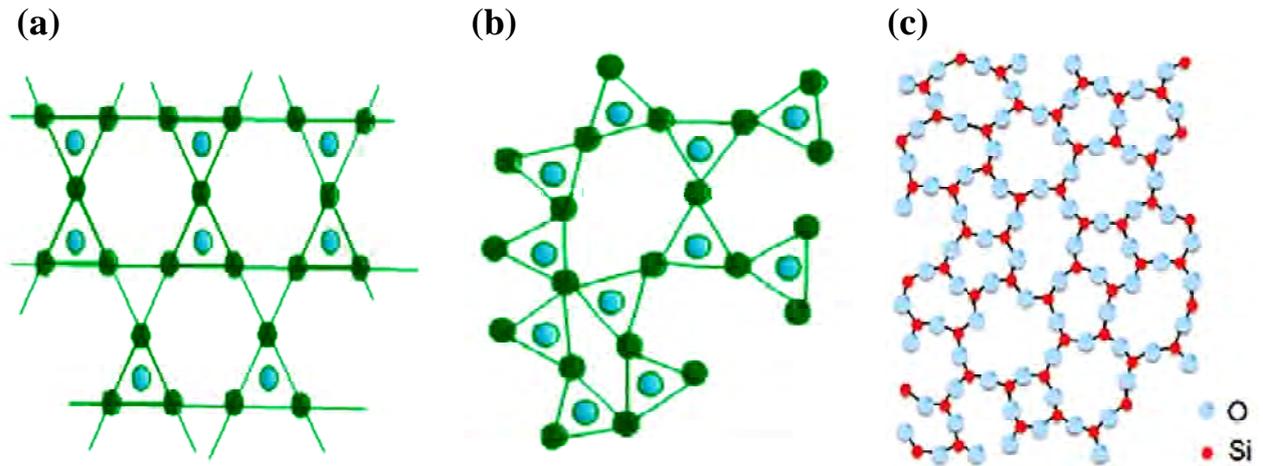
*Figure II.10. Schéma d'une cellule sensibilisée à colorant à base d'un transporteur de trous solide [89]*

## II.2. Le dioxyde de silicium $\text{SiO}_2$

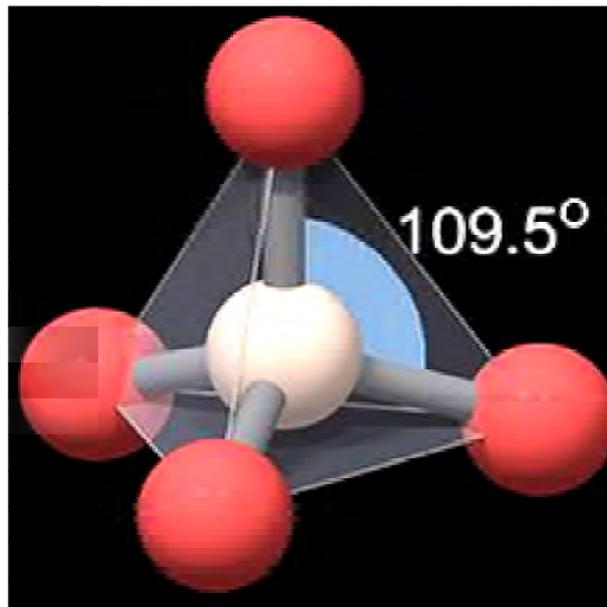
La silice ( $\text{SiO}_2$ ) est l'oxyde le plus répandu sur la surface de la terre et elle est le principal composé du silicium (Si). Dans les conditions normales de température et de pression, la silice est un solide qui se trouve sous divers variétés allotropiques : cristalline, vitreuse et amorphe (figure II.11).

La silice est le premier matériau qui a été synthétisé par voie sol-gel. En 1845, le chimiste français Jacques Joseph Ebelmen été le premier à élaborer un verre de silice par voie sol-gel. Selon ses résultats un éther silicique se transforme en une masse solide transparente qui n'est autre que de la silice. Il a fallu attendre l'année 1939 pour que l'allemand Schott Glaswerke arrive à élaborer des couches minces de silice par voie sol-gel.

Le bloc de construction de base dans presque toutes les variétés de la silice est l'unité  $\text{SiO}_4$ , dans lequel un atome de silicium central est entouré de quatre atomes d'oxygène constituant, ainsi, les sommets d'un tétraèdre dont l'angle des liaisons centrales O-Si-O est de  $109.5^\circ$  (figure II.12) avec une distance de l'oxygène au silicium d'environ 0.161 nm pour tous les atomes d'oxygène [90].



**Figure II.11.** Représentation plane du réseau de la silice : (a) cristalline, (b) amorphe (Si : bleu et O : vert) [91] et (c) vitreuse [92]



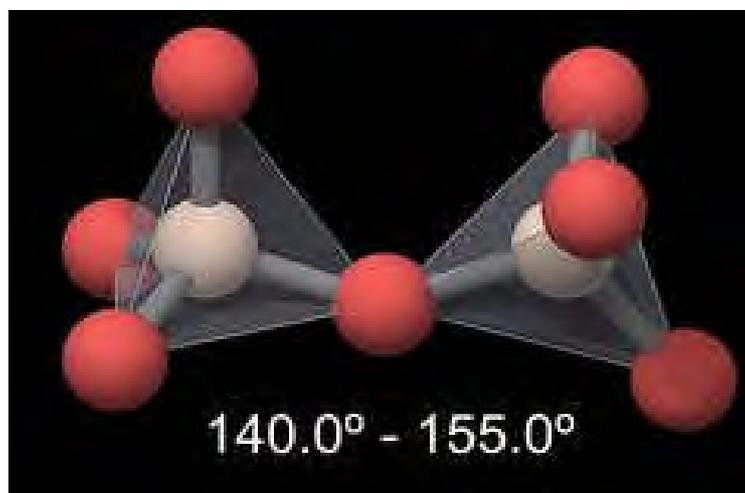
**Figure II.12.** Structure de la silice (Si : blanc et O : rouge) [93]

### II.2.1. Les différentes structures et propriétés de la silice (SiO<sub>2</sub>)

La silice, ou SiO<sub>2</sub>, se produit dans pas moins de 13 différentes variétés structurales, dont on compte parmi elles, les structures cristallines suivantes : Quartz-( $\alpha$  et  $\beta$ ), Cristobalite-( $\alpha$  et  $\beta$ ), tridymite-( $\alpha$  et  $\beta$ ), Moganites, Ceosite et Kealite. Dans cette partie nous nous concentrons sur les trois variétés les plus connues : Quartz, Cristobalite et Tridymite.

### II.2.1.1. Le quartz

Le quartz appartient au groupe des silicates, dont les tétraèdres sont associés dans les trois plans de l'espace. L'ion  $\text{Si}^{4+}$  de rayon ionique  $0.39 \text{ \AA}$ , est entouré de quatre atomes d'oxygène de rayon ionique  $0.66 \text{ \AA}$ , disposés au sommet d'un tétraèdre, qui est lié à ses quatre voisins par ses atomes d'oxygène. L'angle de la liaison Si-O-Si reliant deux tétraèdres n'est pas droit, mais forme un angle de  $144^\circ$  (figure II. 13). Dans d'autres variétés de silice, cet angle est différent, tandis que les angles à l'intérieur du tétraèdre  $\text{SiO}_4$  (définies par la liaison O-Si-O) restent essentiellement les mêmes. Dans le tableau II.3 on trouve les angles et les distances pour les trois principales variétés de silice.



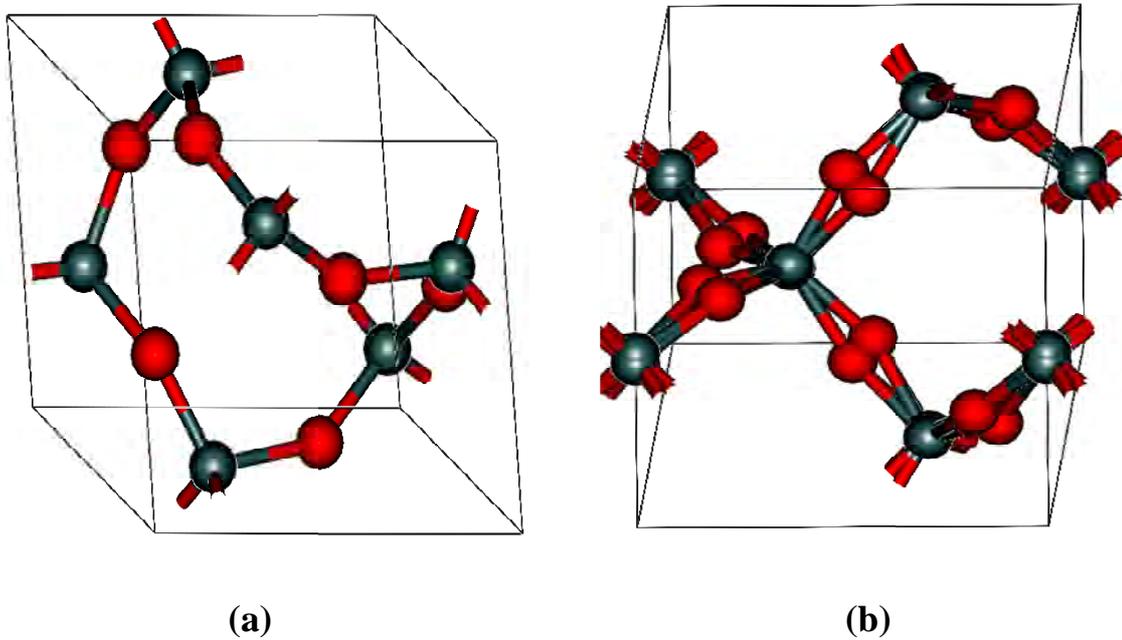
*Figure II.13. Angle de la liaison Si-O-Si dans le quartz [93]*

Selon la pression et la température le quartz peut avoir deux formes polymorphes ayant la même formule chimique, mais de structure cristalline différentes; c'est le cas du quartz alpha et bêta. Le quartz- $\alpha$  (figure II.14.a) est trigonale et stable à basse température ( $<573^\circ\text{C}$ ). Alors que, le quartz- $\beta$  (figure II.14.b) est hexagonale.

C'est une variété de silice ( $\text{SiO}_2$ ) obtenue à haute température dont sa structure cristalline similaire à celle du quartz. A des pressions normales le quartz subit une transition vers le quartz- $\beta$ , lorsque la température atteint  $573^\circ\text{C}$ . Sous ces conditions les positions des atomes, dans le réseau cristallin, sont légèrement décalés tout en gardant le voisinage de chaque atome et aucun des liaisons chimiques dans la structure ne se fragmentent pour que ce changement se produise.

Les positions relatives des atomes dans les tétraèdres  $\text{SiO}_4$  restent presque identiques et les tétraèdres ne sont pas déformés. Au lieu de cela, les tétraèdres  $\text{SiO}_4$  sont légèrement tordus de

façon à ce qu'on obtient une structure cristalline caractérisée par une symétrie hexagonale [38]. Les données structurales récapitulatives et les paramètres de réseau du quartz sont assignés dans le tableau II.3.



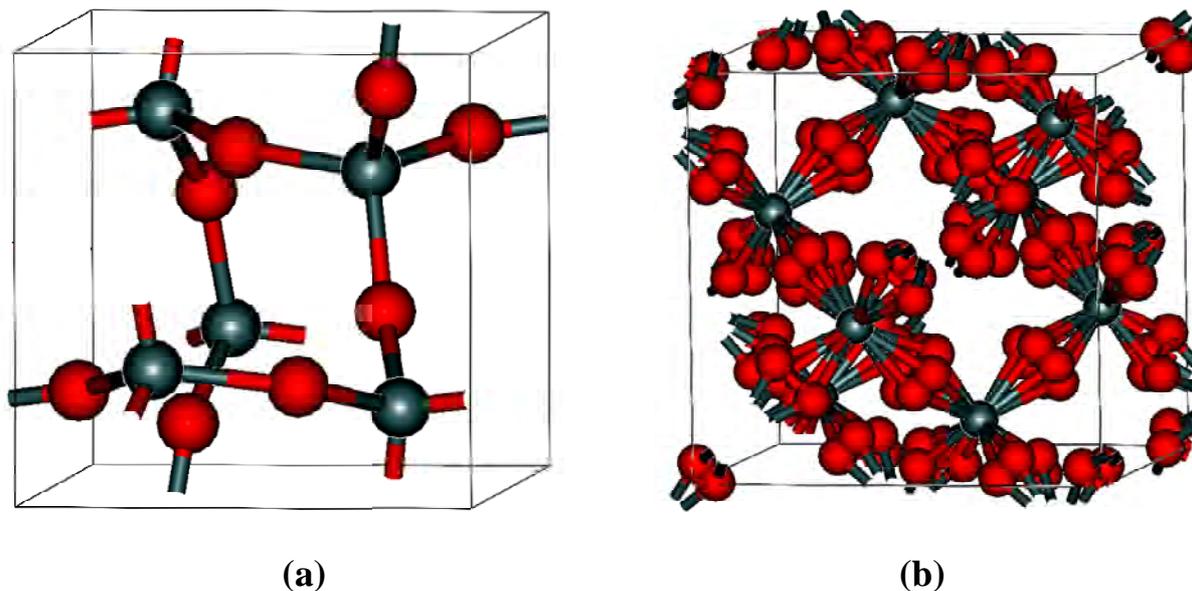
**Figure II.14.** La structure cristalline du Quartz (maille élémentaire):  
(a) Quartz- $\alpha$  et (b) Quartz- $\beta$  [92]

### II.2.1.2. La Cristobalite

La cristobalite est un minéral composé de dioxyde de silicium de formule  $\text{SiO}_2$  et elle est stable seulement au-dessus de  $1470^\circ\text{C}$ , mais elle peut cristalliser et persister dans un état métastable à des températures plus basses [36]. Elle est un polymorphe de la silice qui peut avoir deux formes distinctes: la cristobalite alpha et beta. La cristobalite- $\alpha$  (figure II.15.a) est quadratique et sa structure est très proche de la cristobalite- $\beta$ . Cette dernière (figure II.15.b) est cubique. Elle a une structure qui se rapproche de celle du diamant. Les atomes de silicium occupent les sites des atomes de carbone et les oxygènes sont à égale distance des atomes de silicium [94].

### II.2.1.3. La Tridymite

La tridymite- $\alpha$  (figure II.16.a) est une phase métastable ayant un système cristallin orthorhombique et elle existe jusqu'à  $117^\circ\text{C}$ , tandis que celle de la tridymite- $\beta$  (figure II.16.b) est hexagonale et son domaine d'existence est compris entre  $117$  à  $163^\circ\text{C}$ , à pression atmosphérique.



**Figure II.15.** Structure cristalline de la Cristobalite (maille élémentaire):  
(a) Cristobalite- $\alpha$  et (b) Cristobalite- $\beta$  [92]

**Tableau II.3.** Les propriétés physiques, chimiques et cristallographiques des différentes structures de la silice [92,93]

Propriétés		Structure					
		Quartz		Cristobalite		Tridymite	
		$\alpha$	$\beta$	$\alpha$	$\beta$	$\alpha$	$\beta$
Physiques	Couleur	incolore	incolore	incolore	incolore	incolore	incolore
	Densité	2.65	2.65	2.33	2.33	2.35	2.35
	Masse volumique ( $\text{g.cm}^{-3}$ )	2.648	2.533	2.334	2,205	2.265	2.183
	Indice de réfraction	1.544-1.553	1.53-1.54	1.485-1.487	1.479	1.471-1.488	1.469-1.473
Chimiques	Formule	$\text{SiO}_2$	$\text{SiO}_2$	$\text{SiO}_2$	$\text{SiO}_2$	$\text{SiO}_2$	$\text{SiO}_2$
	Stabilité	stable	instable	métastable	instable	métastable	instable
	Distance Si-O (nm)	0.161	0.162	0.158 - 0.169	0.151	0.154-0.171	0.153-0.155
	Angle Si-O-Si ( $^\circ$ )	$144^\circ$	$153^\circ$	$147^\circ$	$151^\circ$	$140^\circ$	$180^\circ$
Cristallographiques	Système cristallin	trigonale	hexagonale	quadratique	cubique	Ortho-rhombique	hexagonale
	Paramètres de maille (Å)	a = 4,9133 c = 5,4053	a = 4,9977 c = 7,55	a = 4,969 c = 6,926	a = 7,126	a = 8.73 b = 5.05 c = 8.28	a = 5,05 c = 8.28



Au cours de la transition  $\alpha \rightarrow \beta$  les atomes dans le réseau cristallin se déplacent légèrement les uns aux autres sans qu'ils changent leurs positions à l'intérieur du réseau cristallin. Ceci est dû au fait que les transitions  $\alpha \rightarrow \beta$  ne sont basés que sur les modifications des angles et les longueurs des liaisons chimiques. Cette transition de phase ne nécessite que des déplacements relatifs des atomes sans la nécessité de briser les liaisons chimiques. Parce que les liaisons angulaires Si-O-Si se redressent, les polymorphes de silice à haute température possèdent tous une symétrie plus élevée que ceux à faible température [93].

### II.2.3. Diagramme de phase de la silice

La figure II.17 montre le diagramme de phase de la silice y compris les conditions de température et de pression dans lesquelles les polymorphes de  $\text{SiO}_2$  sont stables. Comme nous pouvons le voir, le quartz- $\alpha$  se transforme en quartz- $\beta$  à  $573^\circ\text{C}$  sous des pressions normales mais la température de transition augmente rapidement avec la pression. A une pression de 2 GPa le quartz- $\beta$  se forme à environ  $1000^\circ\text{C}$ . L'élévation de la température augmente les vibrations des atomes de sorte qu'ils ont besoin de plus de place mais la pression externe comprime le réseau cristallin et contrecarre l'effet de la température.

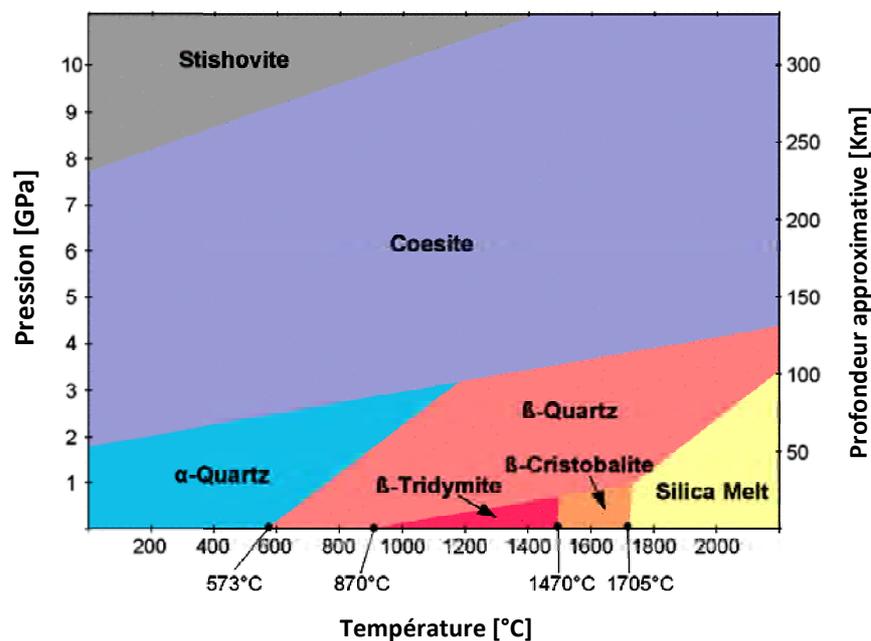


Figure II.17. Diagramme de phase de la silice [96]

### II.2.4. Domaine d'application de la silice

On a pu voir que la première tentative à élaborer des couches minces de  $\text{SiO}_2$  (silice) par voie sol-gel a été réalisée par l'allemand Schott Glaswerke pour des revêtements sur vitrage. Par

la suite, le dioxyde de silicium ( $\text{SiO}_2$ ) élaboré par la voie sol-gel a connu un grand intérêt dans plusieurs domaines en vue de ces capacités optiques remarquables. Le dioxyde de silicium  $\text{SiO}_2$  est un matériau diélectrique transparent d'indice de réfraction égal à 1,45 dans la région spectrale du visible comprise entre 600 et 800 nm. Parmi les grandes applications du  $\text{SiO}_2$  est l'énergie solaire photovoltaïque qui provient de la transformation directe d'une partie du rayonnement solaire en énergie électrique. Les cellules photovoltaïques les plus répandues constituent de semiconducteurs et en particulier celles qui utilisent le Silicium (Si) cristallin.

Les revêtements protecteurs de verres ophtalmiques sont constitués de particules nanométriques de silice dispersées dans une matrice organo-silicée élaborée par le procédé sol-gel pour protéger les verres en polycarbonate contre les rayures. La couche obtenue est suffisamment dure pour résister à l'abrasion et suffisamment souple pour suivre les déformations du substrat en polycarbonate.

En outre, les propriétés optiques du dioxyde de silicium ( $\text{SiO}_2$ ), obtenues par voie sol-gel, l'ont permis à être utilisé dans plusieurs domaines d'applications tels que les revêtements anticorrosion [97], les films antireflet [98], les films hydrophiliques [99], les guides d'onde planaires [100], filtres optiques [101] et les couches diélectriques [102].

### II.2.5. Systèmes de couches minces alternées

Les couches minces alternées du dioxyde de silicium ( $\text{SiO}_2$ ) et du dioxyde de titane  $\text{TiO}_2$  ont été utilisées dans la fabrication de dispositifs multicouches pour des applications telles que : les microcavités optiques [22], les cellules solaires [103], les revêtements anti-réflexion, ainsi que les guides d'onde planaires. Parmi les applications des couches alternées  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  on trouve les miroirs de Bragg. Les miroirs (réflecteurs) de Bragg sont constitués d'alternance périodique de multicouches de deux matériaux diélectriques avec haut et bas indices de réfraction (figure II.19) [104]. La différence d'indice de réfraction et le nombre de bicouches sont les paramètres les plus importants. Des couches alternées telles que:  $\text{Si}/\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  et  $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$  sont souvent choisis, en raison de la différence dans leurs indices de réfraction [105-107]. Lors de notre étude, nous nous penchons à élaborer des couches minces alternées (multibicouches)  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  avec les couches de  $\text{TiO}_2$  non dopé et dopé au Ni.

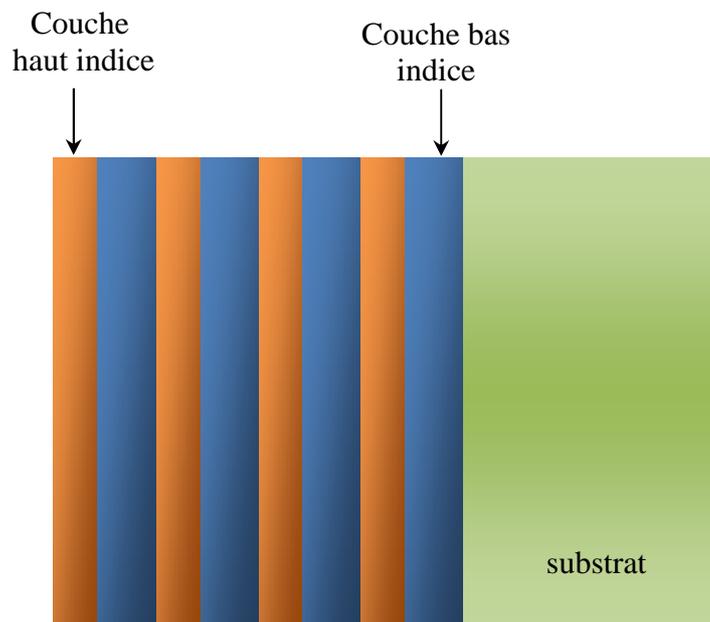
La réflectivité d'un miroir de Bragg, dépend directement de la différence des indices de réfraction des matériaux utilisés et du nombre de doublets de couches minces déposées. Ainsi le coefficient de réflexion d'un miroir de Bragg est donné par l'équation (Eq. II.9) [108] :

$$R_{max} = \left( \frac{1 - \frac{n_s}{n_0} \left( \frac{n_h}{n_b} \right)^{2p}}{1 + \frac{n_s}{n_0} \left( \frac{n_h}{n_b} \right)^{2p}} \right)^2 \quad (\text{II. 9})$$

D'où :

- $n_s$  est l'indice du substrat;
- $n_0$  est l'indice du milieu ambiant;
- $n_h$  et  $n_b$  sont, respectivement, les indices des matériaux haut (h) et bas (b) indices;
- $p$  est le nombre de bicouches.

Rabaste *et al.* [103] ont constaté que le réflecteurs de Bragg  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  composé de 60 couches, dans lequel chaque couche a été recuit à  $900^\circ\text{C}/2\text{sec}$ , permet l'obtention de films avec un coefficient de réflexion supérieure à 90%. Alors que Kozhukharov *et al.* [21] ont effectué des réflecteurs  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  par dip-coating dont la réflexion est comprise entre 80% et 90% pour les échantillons constitués de 9 bicouches, dans lequel chacune des couches minces a été recuite à  $500^\circ\text{C}/10\text{min}$ . Biswas *et al.* [109] ont réalisé des Bragg  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  par spin-coating composé de 13 bicouches dans lequel chacune des couches a été recuite à  $450^\circ\text{C}/10\text{min}$  avec un coefficient de réflexion d'environ 80%.

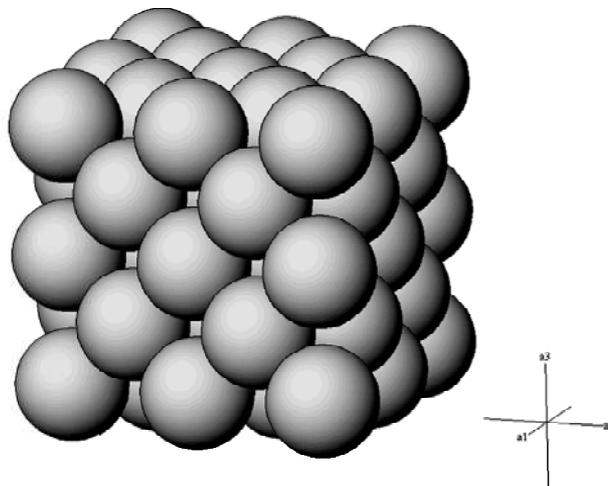


**Figure II. 19.** Schéma d'un miroir de Bragg constitué par l'empilement de couches minces d'indices de réfraction différents

### II.3. Le Nickel (Ni)

Le Nickel (Ni) est un élément chimique, appartenant à la famille des métaux de transition, ayant une structure cubique à faces centrés (figure II.20) dont les paramètres de mailles sont :  $a = b = c = 3.5238 \text{ \AA}$  et  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  [110]. Généralement, les métaux de transition ont une forte densité et une température de fusion élevée. Le Nickel, par exemple, a une masse volumique de  $8.91 \text{ g/cm}^3$  (à  $25^\circ\text{C}$ ) et une température de fusion de  $1455^\circ\text{C}$  [111]. Ces propriétés proviennent de la capacité des électrons de la couche "d" de se délocaliser dans le réseau métallique [112].

L'insertion du Nickel, comme dopant, induit un décalage du gap vers le rouge dans le seuil d'absorption [113], qui est attribué à une transition électronique entre le niveau électronique "d" du métal et la bande de conduction (BC) du matériau dopé (exemple : les métaux de transition) [114] et permet l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption dans la région du visible dû à la formation d'un niveau énergétique dans le gap correspondant aux impuretés métalliques [115].



*Figure II.20. La maille élémentaire du Nickel*

## CHAPITRE III

# ÉLABORATIONS, MÉTHODES EXPÉRIMENTALES ET TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION

Ce chapitre est assigné à la préparation des solutions du trempage du dioxyde de silicium ( $\text{SiO}_2$ ) et du dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) non-dopé et dopé au Nickel, ainsi qu'à l'élaboration des systèmes  $\text{SiO}_2/(\text{TiO}_2 \text{ non-dopés})$  et  $\text{SiO}_2/(\text{Ni}:\text{TiO}_2)$ , obtenues par la voie Sol-Gel. Il est aussi consacré à décrire les différentes techniques de caractérisation des échantillons obtenus.

### III.1. L'élaboration des couches minces

En général, les couches minces utilisées dans les applications optiques sont polycristallines, car leur état est métastable. D'un point de vue microscopique, elles se composent de grains cristallins enrichis par des défauts, qui sont séparés par des zones dotées par des impuretés. Les dimensions des grains cristallins sont du même ordre de grandeur que l'épaisseur de la couche mince [116]. La microstructure des couches minces est extrêmement sensible aux propriétés physico-chimiques des matériaux, avec lesquels sont constituées, et à la nature du substrat sur lesquels sont déposées.

#### III.1.1. Préparation de la solution de trempage

##### III.1.1.1. Les réactifs mis en œuvre lors de la synthèse

Dans cette étude, les précurseurs moléculaires métal-organiques utilisés dans l'élaboration des solutions de trempage de  $\text{SiO}_2$  et  $\text{TiO}_2$  sont : l'alcoxyde de silicium (Tetraethyl-orthosilicate, TEOS) et l'alcoxyde de titanium (Tetrabutyl-orthotitanate, TBOT), respectivement (figure III.1.a) et (figure III.1.b).

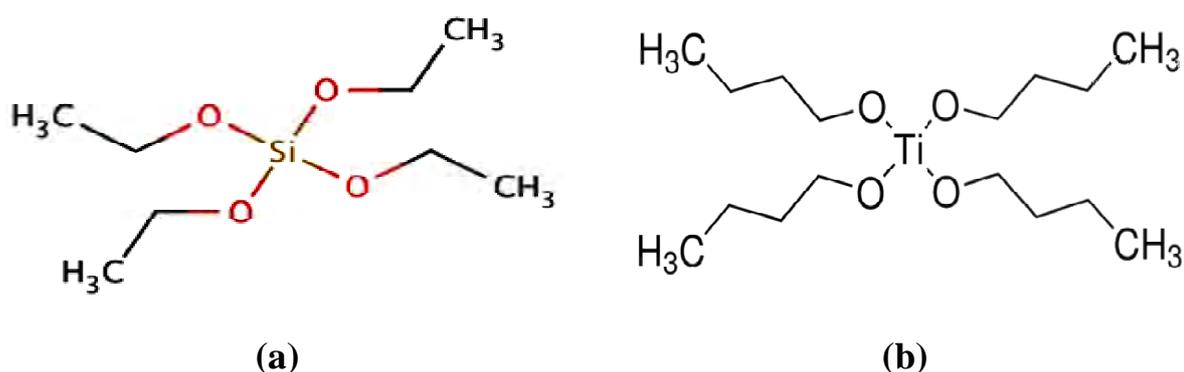


Figure III.1. Schéma de la structure moléculaire de :  
(a) Tetraethyl-orthosilicate (TEOS) et (b) Tetrabutyl-orthotitanate (TBOT)

Les propriétés physico-chimiques des alcoxydes utilisés lors de notre étude sont assignées dans le tableau III.1.

**Tableau III.1.** Propriétés physico-chimiques de : Tetraethyl-orthosilicate (TEOS) et Tetrabutyl-orthotitanate (TBOT)

<b>Formule</b>	$Ti(C_4H_9O)_4$	$Si(C_2H_5O)_4$
<b>Appellation</b>	Tetrabutyl-orthotitanate	Tetraethyl-orthosilicate
<b>Abréviation</b>	TBOT	TEOS
<b>Masse molaire</b>	340.32 g/mol	280.33 g/mol
<b>Température d'ébullition</b>	206 °C	168°C
<b>Densité à 20°C</b>	1.00 g/ml	0.93 g/ml
<b>Indice de réfraction</b>	1,491	1,382
<b>La forme</b>	Liquide	Liquide
<b>La pureté</b>	97.0 %	98.0 %

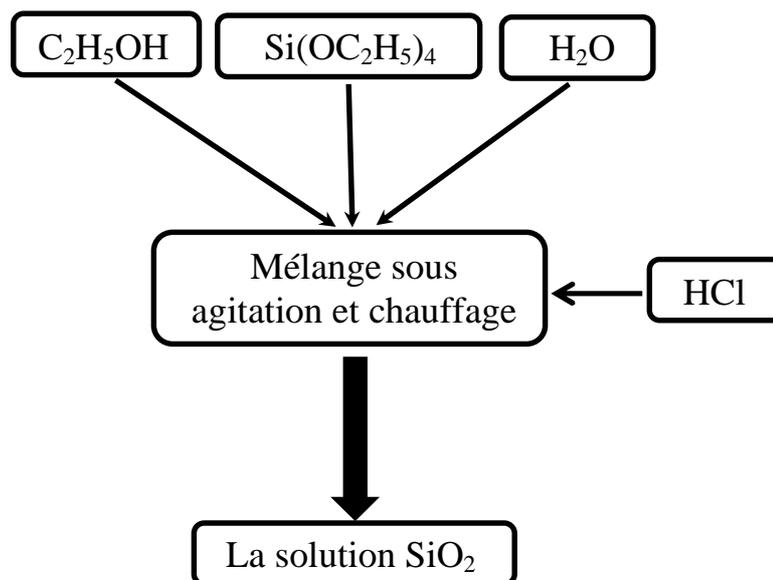
Lors d'une réaction chimique dans le procédé sol-gel, le solvant et le catalyseur sont des réactifs dont la concentration diminue au cours du temps et leurs atomes se réarrangent pour former d'autres molécules. Les réactifs utilisés au cours de la préparation des solutions sont : l'éthanol, le butanol, l'acide chlorhydrique, l'acide acétique et l'acétate de Nickel pour le dopage. 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

Réactifs	Formule	Masse molaire M (g/mol)	Température d'ébullition (°C)	Indice de réfraction	Densité à 25°C (g/ml)	pureté %
Ethanol	$C_2H_5OH$	46.07	78	1.360	0.789	≥ 99.5
Butanol-1	$C_4H_9OH$	74.12	116-118	1.399	0.81	≥ 99.0
Acide Chlorhydrique	HCl	36.46	100	1.005	1.17-1.18	35.0
Acide Acétique	$CH_3COOH$	60,05	117-118	1,372	1.049	99.0-100
Acétate de Nickel	$Ni(C_2H_3O_2)_2, 4H_2O$	248.46	-	-	1.798	99.0

### III.1.1.2. Préparation de la solution d'oxyde de Silice $SiO_2$

Le sol de  $SiO_2$  est synthétisé à partir du tetraethyl-orthosilicate (TEOS ; 98.0% (GC), Fluka-Chemika). Le TEOS est mélangé avec de l'éthanol comme solvant, de l'eau ultra-pure ( $H_2O$ ) pour l'hydrolyse et quelques gouttes d'acide chlorhydrique comme catalyseur (figure III.2). Le TEOS, l'éthanol et l'eau sont mélangés dans les proportions molaires 1:23:3.2 respectivement. Le sol de silice obtenu est très stable: il reste claire et limpide pendant plusieurs mois, voire plus d'une année si on le conserve à 6°C [117].

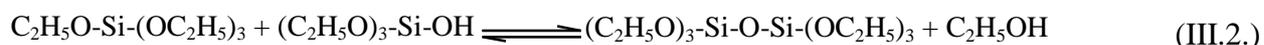


*Figure III.2. Organigramme représentant les différentes étapes de préparation de la solution de SiO<sub>2</sub>*

En sachant que l'alkoxyde de Silice Si-OR (TEOS) est difficilement hydrolysable, on opte à agiter et chauffer la solution initiale à une température ne dépassant pas la température d'ébullition du solvant utilisé (éthanol) qui sert à dissoudre l'alkoxyde. La réaction d'hydrolyse du tetraethyl-orthosilicate permet la formation de la fonction Silanol (Si-OH) et un alcool R-OH (Eq. III.1.) [57].



Les réactions de condensation de la silice font apparaître des liaisons siloxanes (Si-O-Si) caractéristiques des squelettes de matériaux organiques "sol-gel" (Eq. III.2 et 3) [57]:

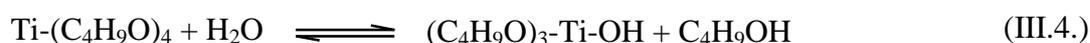


### III.1.1.3. Préparation de la solution d'oxyde de titane TiO<sub>2</sub>

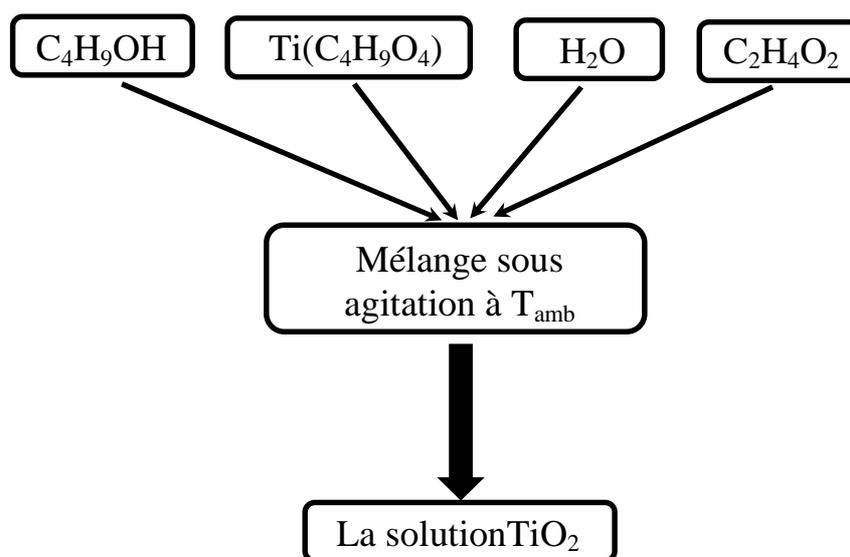
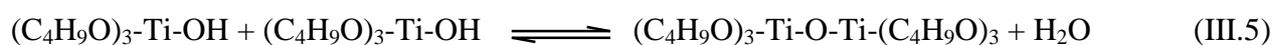
Dans cette étude, nous utilisons comme alkoxyde de titane, le Tétrabutyl-Orthotitanate (TBOT 99.5%, Reidel-de Haën). La figure III.3 illustre la procédure de préparation incluant la

dissolution du butanol comme solvant et d'acide acétique comme catalyseur, suivi de l'ajout d'eau distillée, permettant de contrôler les réactions de polymérisation [118,119], puis l'alkoxyde [120,121]. Cette solution est transparente de couleur jaunâtre et légèrement visqueuse. Elle reste stable plus d'une année, stockée à la température ambiante en vase clos.

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. 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 ( $C_4H_9OH$ ). Ce dernier permet d'homogénéiser la solution, car l'alkoxyde n'est pas miscible dans l'eau (Eq. III.4.) :



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 (Eq. III.5 et 6.) :



**Figure III.3.** Organigramme représentant les différentes étapes de préparation de la solution de  $TiO_2$

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

- Ti-O-Ti et Ti-O-Ti-O-Ti;
- (Ti-O-Ti-O-Ti-O-Ti-O-Ti)<sub>n</sub>.

#### III.1.1.4. Préparation de la solution de dopage

La comparaison entre les propriétés des multibicouches SiO<sub>2</sub>/(TiO<sub>2</sub> non dopé) et SiO<sub>2</sub>/(TiO<sub>2</sub> dopé Ni) a fait l'un des objets de cette étude. L'insertion d'éléments dopants (métaux, semi-conducteurs et colorants) dans la matrice des oxydes modifie de façon significative leurs propriétés. Pour cela, le procédé sol-gel semble bien adapté à l'élaboration de tels matériaux, car c'est l'un des avantages majeurs de ce procédé.

Améliorer les propriétés optiques et structurales des multibicouches SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> (ou miroirs de Bragg), nous a amené à exploiter les caractéristiques distinctives du TiO<sub>2</sub> dopé. Le dopage du TiO<sub>2</sub> avec des métaux permet la modification de son gap en créant de nouveaux états dans la bande interdite [122]. Le couplage du TiO<sub>2</sub> à des colorants organiques ou inorganiques améliore son activité optique dans la région visible [123,124]. Pour améliorer les transferts de charges entre le TiO<sub>2</sub> et le dispositif global il suffit de modifier la surface du TiO<sub>2</sub> avec d'autres semi-conducteurs [125]. La modification des propriétés du TiO<sub>2</sub> surgit selon le type de dopage :

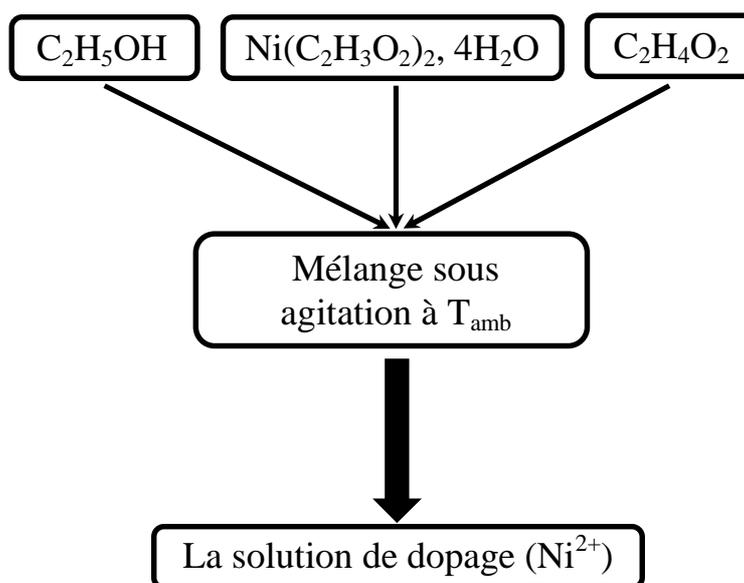
##### III.1.1.4.1. Le dopage cationique

Le dopage cationique est caractérisé par le remplacement de l'ion Ti<sup>4+</sup>. Des dopages avec les ions métalliques (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zr, Sn, W...ect) ont été cités dans la littérature [126]. Dans un dopage cationique, le dopant et sa concentration :

- Modifient le taux de recombinaison des charges [122] et la taille des cristaux [127] ;
- Forment un niveau électronique occupé dans la bande interdite du TiO<sub>2</sub> et varient sa position [113] ;
- Montrent un décalage du gap vers le rouge dans le seuil d'absorption [113,122,126], qui est attribué à une transition électronique entre le niveau électronique "d" du métal et la BC du TiO<sub>2</sub> [114] ;
- Permettent l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption dans la région du visible dû à la formation d'un niveau énergétique dans le gap correspondant aux impuretés métalliques [115].

### III.1.1.4.2. Le dopage anionique

Le dopage anionique est distingué par le remplacement de l'ion  $O^{2-}$ . Le dopage de  $TiO_2$  a été réalisé avec plusieurs hétéroatomes (B, C, N, O, F, S, Cl, Br..ect) par différentes méthodes d'élaboration [128-1130]. Il a été trouvé que le dopage avec des hétéroéléments introduisent de nouveaux états, proches de la BV ou de la BC du gap de  $TiO_2$ , produisant ainsi une diminution de celui-ci [131-133] et entraînent un décalage de la bande d'absorption vers les grandes longueurs d'ondes [134-136].



**Figure III.4.** Organigramme représentant les différentes étapes de préparations de la solution de dopage (Nickel)

Autrement dit, le dopage cationique du  $TiO_2$  semble très prometteur, dans notre étude, puisque non seulement il diminue le gap et décale la bande d'absorption vers la région du visible. Mais, il permet la formation d'autres niveaux énergétiques et ceci dans le but d'améliorer les performances de l'application de ce matériau, lors de son emploi pour la réalisation des miroirs de Bragg. Ces derniers, peuvent être utilisés dans différentes applications tels que le photovoltaïque, les microcavités optiques et les guides d'ondes.

Les différentes étapes de préparation de la solution de dopage sont illustrées dans la figure III.4. Le dopage de  $TiO_2$  avec du nickel ( $Ni:TiO_2$ ) nécessite la dissolution de l'acétate de nickel (99.0% Sigma-Aldrich) avec quelques gouttes d'éthanol et de l'acide acétique. Ainsi, la solution de Ni obtenue est utilisée pour doper le  $TiO_2$ , selon les concentrations suivantes : 2% at. et 5% at.. La solution obtenue est transparente de couleur verdâtre.

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

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

Les substrats de verre sur lesquels les couches ont été déposées sont des lames de microscope ( $76 \times 26$ ) mm<sup>2</sup>; dont l'indice de réfraction est de 1.513 pour une longueur d'onde de 632.8 nm. Comme, nous réalisons des multibicouches SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>, ces substrats présentent l'avantage d'être de même nature que les couches minces de SiO<sub>2</sub>; ils s'adaptent bien pour la caractérisation optique des couches minces.

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

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

### **III.1.3. Nettoyage des substrats**

Afin d'obtenir des dépôts de bonne qualité, la propreté et l'état du substrat s'avèrent très importantes : il faut, par conséquent, éliminer toute trace de graisse, de poussière et vérifier 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 ainsi qu'à son homogénéité. Le processus du nettoyage des substrats (verre et silicium) utilisés dans les différents dépôts des films SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> souhaitées se résume comme suit:

#### **III.1.3.1. Le nettoyage des substrats de verre**

Les substrats, la lame de verre suivent les étapes de nettoyage suivant :

- Lavage avec un détergeant ;
- Rinçage avec de l'eau ;
- Lavage dans l'eau distillée dans un bain à l'Ultrason ;
- Lavage dans le méthanol dans un bain à l'Ultrason pour éliminer les traces de graisses et les impuretés collées à la surface ;
- Rinçage à l'eau ultra-pure puis les immergés dans un bain contenant de l'éthanol ;
- Nettoyage et séchage à l'aide d'un séchoir ;
- Une fois ce processus achevé, nos substrats, de verre, seront prêt pour le dépôt des films.

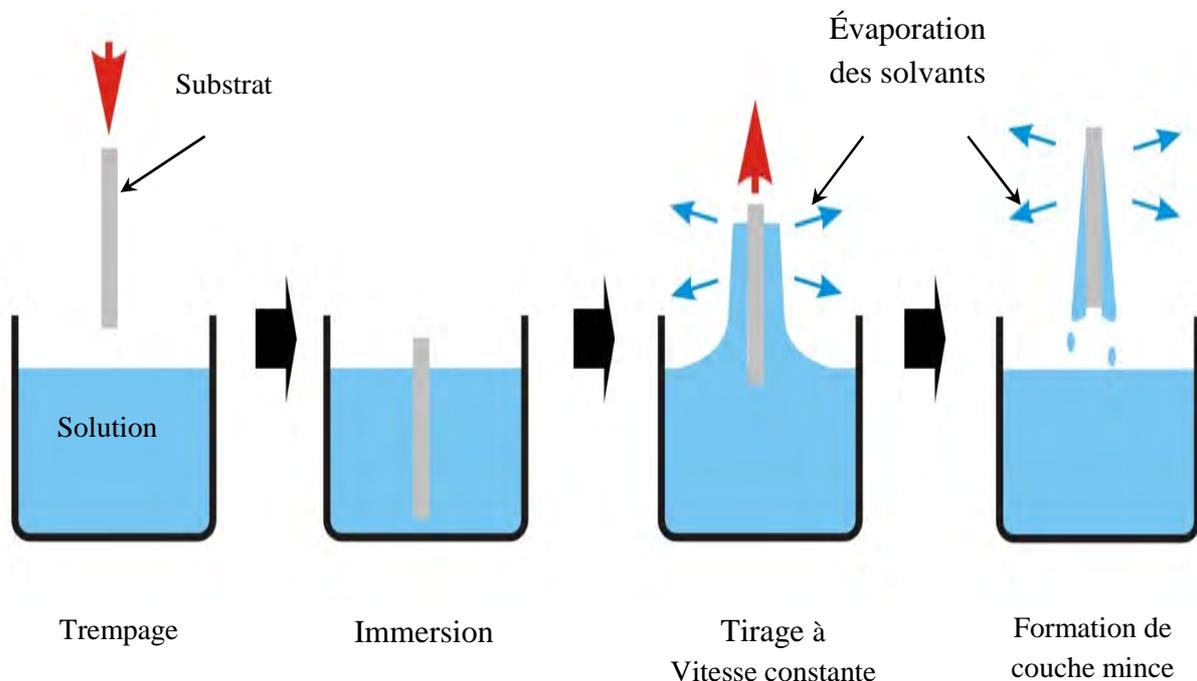
### III.1.3.2. Le nettoyage des substrats de silicium

Nous avons aussi utilisé des substrats en silicium mono (111), afin de réaliser des dépôts de couches minces. Le procédé de nettoyage se résume à décaper le substrat, avec du HF dilué 10% pendant 2 minutes, pour éliminer la couche d'oxyde juste avant chaque utilisation, puis le rincer à l'eau ultra-pure et le sécher à l'aide d'un séchoir.

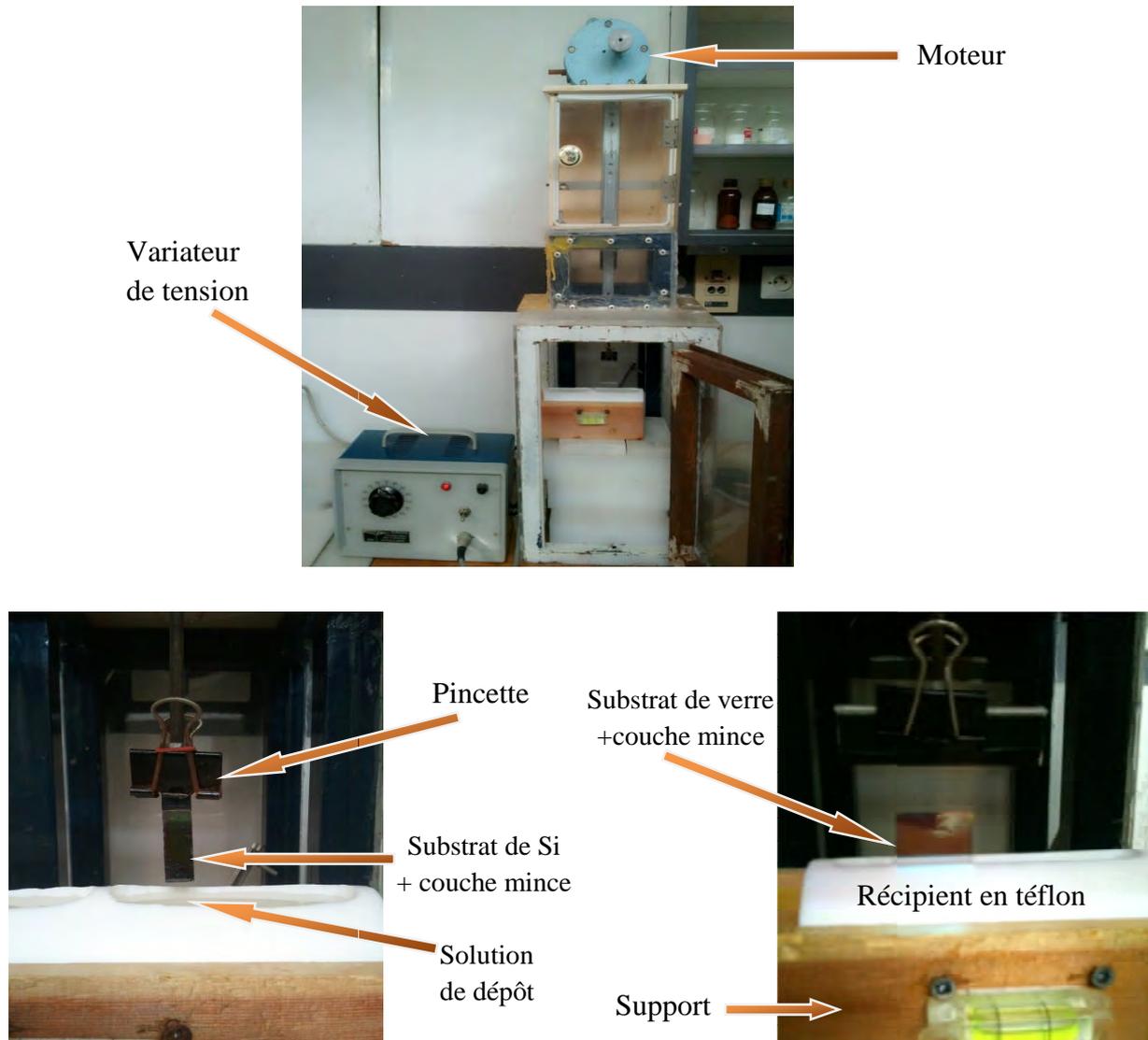
### III.1.4. Le dispositif d'élaboration des couches minces

Afin d'élaborer des couches minces, nous avons utilisé la technique trempage-Tirage. Cette dernière est basée sur le principe d'immerger le substrat dans la solution préparée au préalable puis le retirer avec une vitesse constante après deux minutes de maintien dans le sol. On ne retire le substrat que si la solution est stable, afin éviter la formation de vaguelettes. Nous laissons notre échantillon immobile hors de la solution pour permettre l'évaporation des solvants les plus volatils.

Comme nous pouvons le voir, la figure III.5 illustre les différentes étapes de la formation d'une couche mince par trempage-retrait. Dans notre cas, un dispositif approprié a été réalisé et conçu au sein de notre laboratoire (figure III.6).



*Figure III.5. Les différentes étapes de la formation d'une couche mince par la méthode de trempage-tirage (dip-coating)*

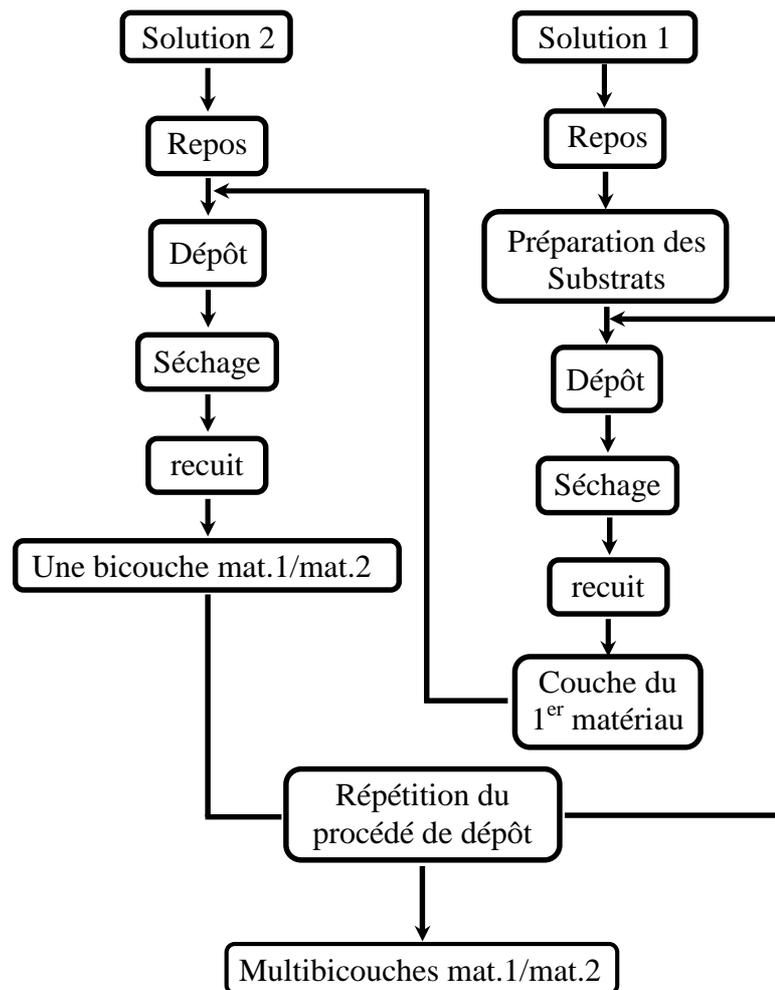


*Figure III.6. Dispositif de dépôt des couches minces*

### III.1.5. Procédure de fabrication des multibicouches

En générale la réalisation d'un film mince par le procédé sol-gel nécessite trois étapes essentielles : le dépôt du sol, le séchage et le recuit. Pour le cas de l'élaboration d'un film constitué de plusieurs couches minces alternées (bicouches) six étapes s'avèrent indispensable : le dépôt du 1<sup>er</sup> sol et le séchage suivi par le recuit, ensuite le dépôt du 2<sup>ème</sup> sol et le séchage et enfin le recuit. Pour plus de détails, à une vitesse constante de tirage, la solution du premier matériau est déposée sur un substrat de verre, ou de silicium (111), en tant que couche mince

inférieure, et ensuite le substrat est séché pour permettre l'évaporation des solvants les plus volatils. Une fois le séchage terminé, l'échantillon subit un recuit à une température donnée. La solution du deuxième matériau est déposée, sur la couche mince du premier matériau, en tant que couche supérieure formant ainsi une bicouche mat.1/mat.2. Après ce deuxième dépôt, l'échantillon subira un autre séchage et recuit à la même température. Ce processus est répété jusqu'à l'obtention d'un film constitué de plusieurs bicouches (figure III.7).



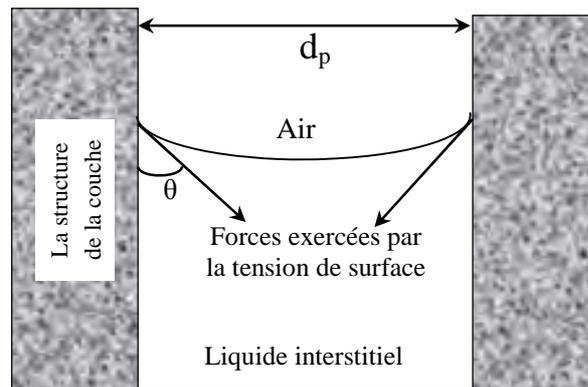
*Figure III.7. Organigramme représentant les différentes étapes du processus d'élaboration des multibicouches*

### III.1.6. Le traitement thermique des multibicouches

#### III.1.6.1. Le séchage

Après chaque dépôt, chaque couche mince obtenue subit un séchage. Ce dernier présente une étape très importante dans l'obtention de films multibicouches de bonne qualité. Lors du séchage le solvant interstitiel, situé à l'intérieur des pores, s'évapore alors qu'une interface

liquide-vapeur apparaît au niveau de la surface d'évaporation. Cela génère des tensions capillaires  $P_{cap}$  qui sont inversement proportionnel à la taille des pores (figure III.8). Par ailleurs, plus le diamètre des pores est faible plus ces forces capillaires sont importantes et peuvent détruire les pores allant même jusqu'à l'effondrement de la structure [137]. Lors de notre étude, le séchage des couches élaborées s'effectue à 100°C pendant 10 minutes.



**Figure III.8.** Schéma de principe de l'apparition des contraintes lors du séchage

Ces forces sont données par l'équation de Laplace-Young (Eq. III.7):

$$P_{cap} = -\frac{2\gamma_{LV}}{r_m} = -\frac{4\gamma_{LV} \cos \theta}{d_p} \quad (\text{III.7})$$

Avec :

- $\theta$  : Angle de mouillage (rad) ;
- $\gamma_{LV}$  : La tension de surface liquide-vapeur ( $\text{N.m}^{-2}$ ) ;
- $r_m$  : Le rayon du ménisque (m) ;
- $d_p$  : Le diamètre des pores, qui est supposé cylindrique (m).

Si avant la fin du processus d'évaporation les pores se renferment complètement, des fissures peuvent apparaître au cours du séchage. Ces fissures sont attribuées à deux mécanismes ; qui sont:

#### III.1.6.1.1. Contraintes mécaniques

Selon la loi de Darcy (J) (Eq. III.8), les contraintes mécaniques générées sont dues, d'une part, à un gradient de pression dont la surface du gel est soumise à une contrainte mécanique ( $\sigma$ ) qui augmente si la perméabilité du milieu diminue (Eq. III.9), et d'autre part, celles-ci

deviennent importantes avec la vitesse d'évaporation. Alors qu'au cours du séchage les gels risquent de se fissurer sous l'effet de ces contraintes.

$$J = -\frac{D}{\eta} \cdot \nabla P \quad (\text{III.8})$$

Avec :

- J : Le flux de liquide à travers le milieu poreux ( $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ) ;
- D : La perméabilité du milieu poreux ( $\text{m}^2$ ) ;
- $\eta$  : La viscosité du liquide ( $\text{Pa}\cdot\text{s}$ ) ;
- $\nabla P$  : gradient de pression dans la phase liquide ( $\text{N}\cdot\text{m}^{-3}$ ).

$$\sigma \approx l \cdot \eta \cdot \frac{J}{D} \quad (\text{III.9})$$

D'où :

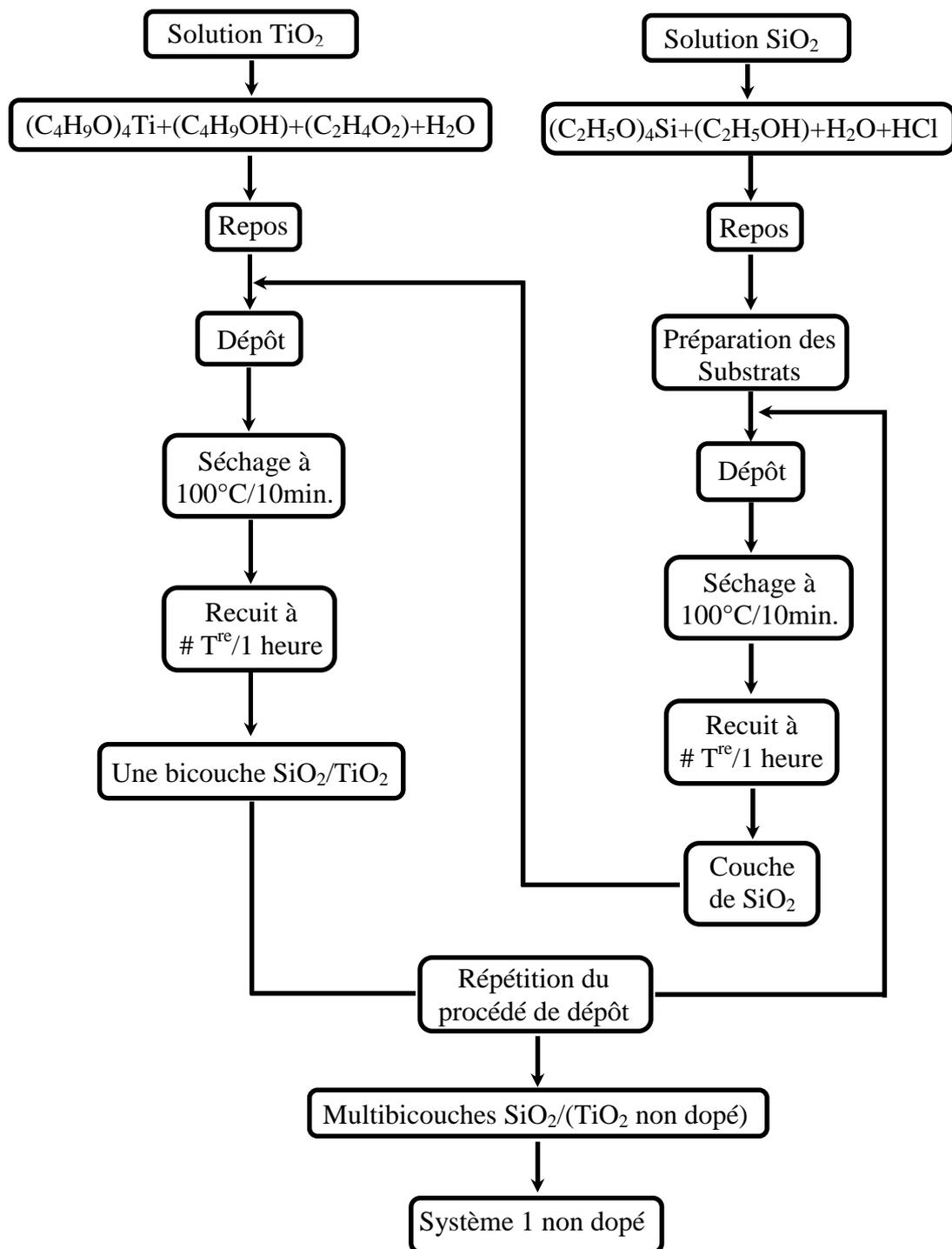
- $\sigma$  : Contrainte créée par le gradient de pression ( $\text{N}\cdot\text{m}^2$ ) ;
- l : dimension caractéristique du gel (m).

#### III.1.6.1.2. Relaxation

Au cours de l'évaporation du solvant, le film se densifie et donc les tensions capillaires peuvent être compensées. Autrement dit, la rigidité et la résistance à la compression augmentent jusqu'à satisfaire cette compensation. Dans ce cas, il existe des pores vides qui ne se sont pas détruits et qui peuvent servir d'éventuelle évacuation pour les solvants emprisonnés au cœur du gel. La couche externe du gel se trouve alors relaxée et les risques de fissuration sont alors importants [138].

#### III.1.6.2. Le recuit

L'obtention d'un bon matériau nécessite l'élimination des espèces organiques présentes dans la solution de départ ainsi que la densification du film. Pour cela, le recuit de l'échantillon réalisé est une étape indispensable pour la transformation du matériau, qui constitue la couche mince. L'une des spécificités essentielles du recuit est l'élimination des groupements organiques Alkyles (-OR-) qui n'ont pas été éliminés au cours du séchage. Lors du recuit, la fermeture des pores s'accélère et le matériau subit des contractions. Ces dernières sont responsables de l'apparition des contraintes mécaniques dans le film déposé.



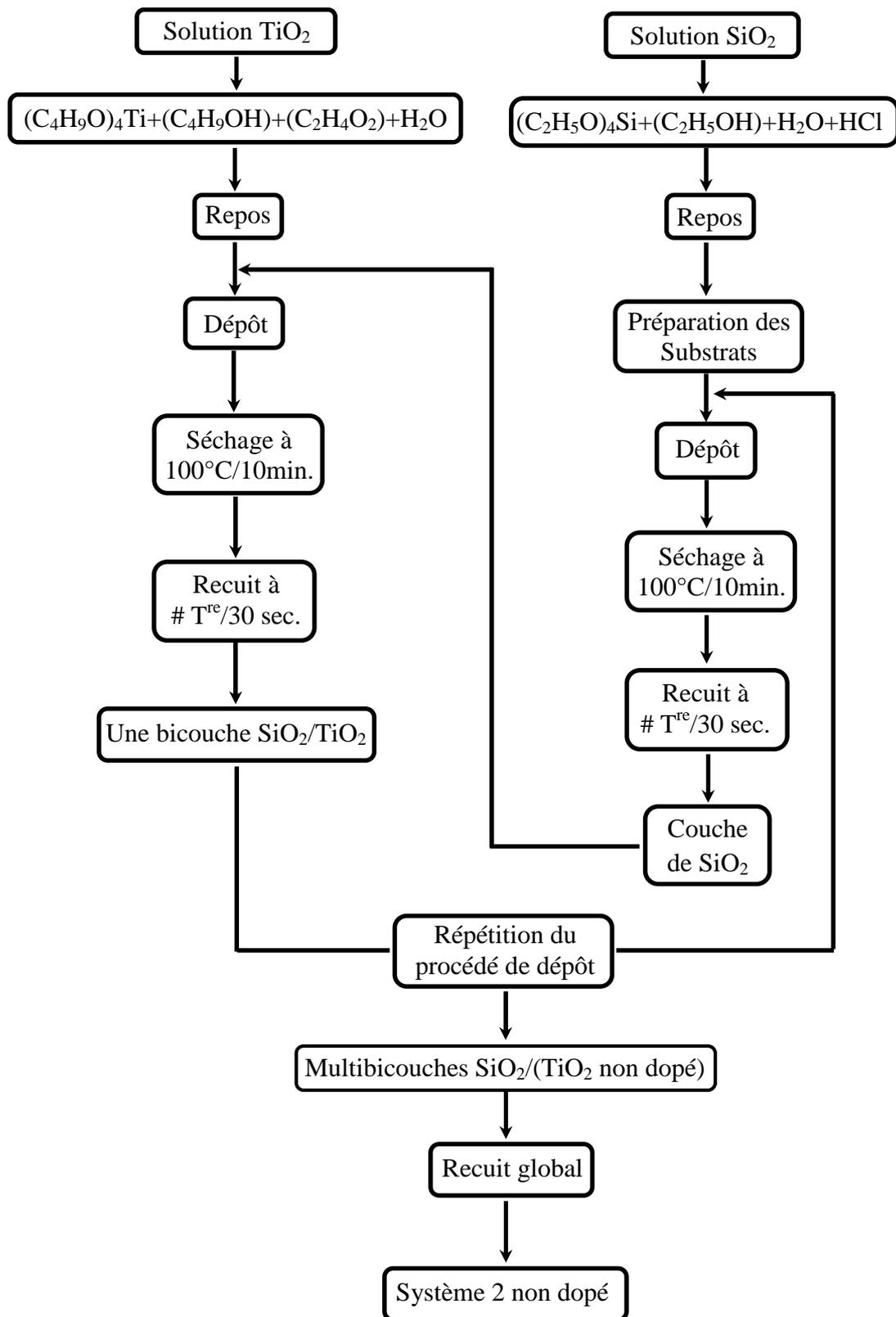
**Figure III.9.** Organigramme représentant le processus de fabrication des multibicouches du Système (S1)

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

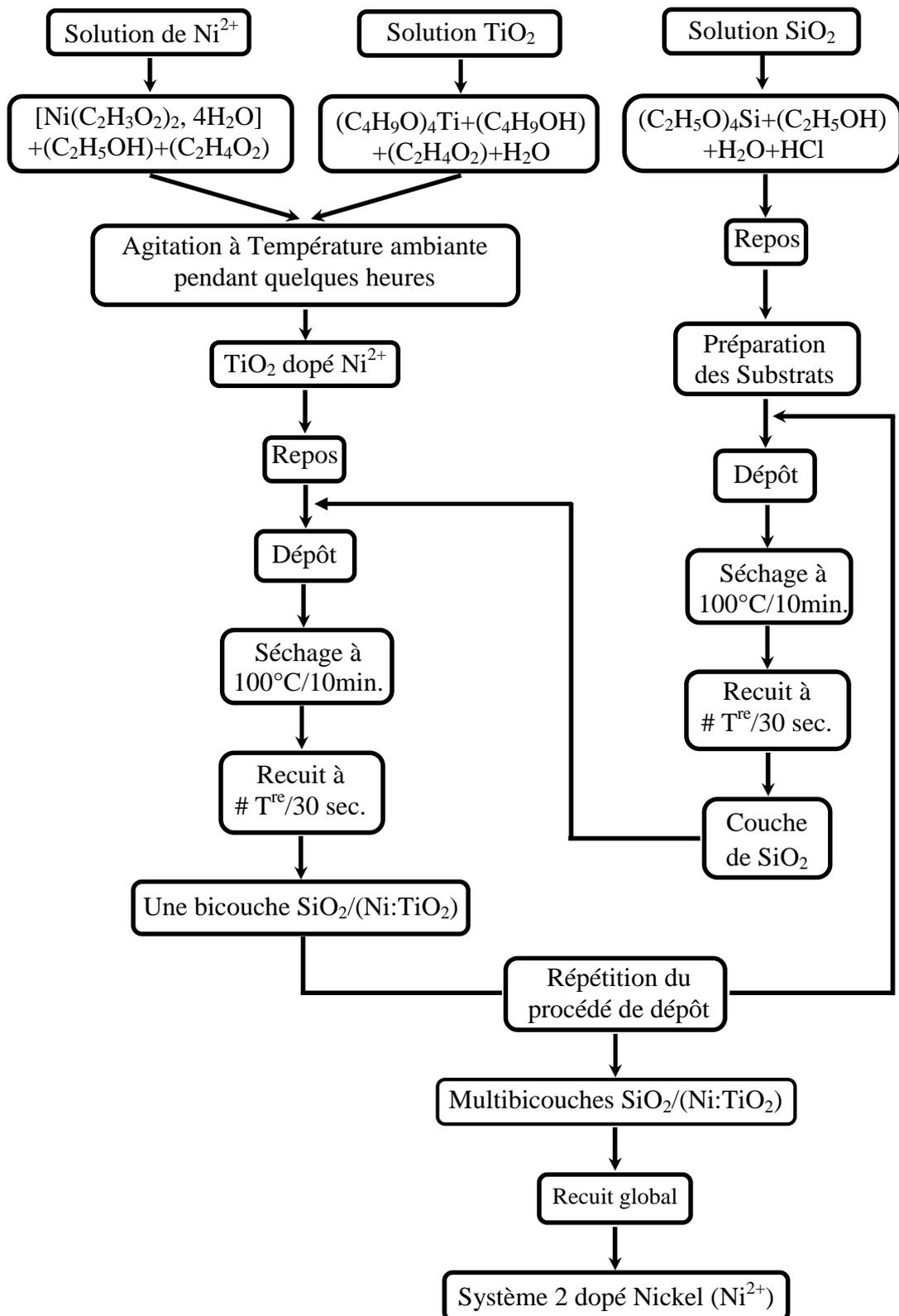
substrat. Le substrat, beaucoup plus épais que la couche, va alors imposer sa déformation à la couche mince, celle-ci étant fixée au substrat, des failles ou des craquelures destructives peuvent apparaître afin de relaxer le film. De tels défauts peuvent rendre les échantillons inutilisables pour leurs études ou leurs applications [118,139].

Dans notre travail, plusieurs paramètres ont été optimisés : la vitesse de tirage, le recuit, le nombre de bicouches ainsi que le dopage ; et ce afin d'obtenir un matériau de qualité ayant des propriétés optiques et structurales optimales pour des applications multiples telles que : les microcavités optiques, les guides d'onde et les cellules solaires. Notre objectif principal était de réduire le temps de réalisation du dispositif (miroir de Bragg) souhaité et de contrôler la position de la bande d'arrêt. Cependant, deux types de systèmes ont été mis en œuvre selon le temps de réalisation, ce qui peut être effectué par deux types de recuit :

1. Le Système 1 (S1), l'échantillon est retiré à une vitesse constante et séché à 100°C pendant 10 minutes, ensuite il est subit un recuit à différentes températures pendant 1 heure. Il est important de mentionner, chaque fois qu'on dépose une couche mince sur une autre, l'ensemble des deux couches est traité à la même température pendant 1 heure ; ceci implique l'augmentation du temps de réalisation d'un échantillon (S1) de plusieurs heures voir 18 heures pour un échantillon de 5 (cinq) bicouches SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> (figure III. 9) ;
2. Le Système 2 (S2), se distingue de l'autre système (S1) par le mode opératoire du traitement thermique appliqué au système S2. Il est différent de celui appliqué au système S1. Après que le premier dépôt soit séché à 100°C pendant 10 minutes, la première couche mince (SiO<sub>2</sub>) réalisée subit un recuit pendant un temps de maintien très court par rapport à celui appliqué au système S1. Ensuite, un deuxième dépôt (TiO<sub>2</sub>) est effectué et séché puis traité dans les mêmes conditions que le premier dépôt. Ce processus est répété jusqu'à l'obtention du système S2 constitué de plusieurs bicouches SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>. Une fois le système S2 réalisé, il subit un recuit d'homogénéisation à la même température de recuit pendant 10 et 20 minutes. Cette méthode d'élaboration, nous a permis d'obtenir un échantillon de 5 (cinq) bicouches avec un temps de réalisation de 6 fois moins que celui utilisé lors de la réalisation du système (S1) non dopé. Le système (S2) non dopé et dopé au Nickel est illustré dans les figures III.10 et III.11 respectivement.



**Figure III.10.** Organigramme représentant le processus de fabrication des multibicouches du Système (S2) non dopé



**Figure III.11.** Organigramme représentant le processus de fabrication des multicouches du Système (S2) dopé au Nickel

## III.2. Les techniques de caractérisation

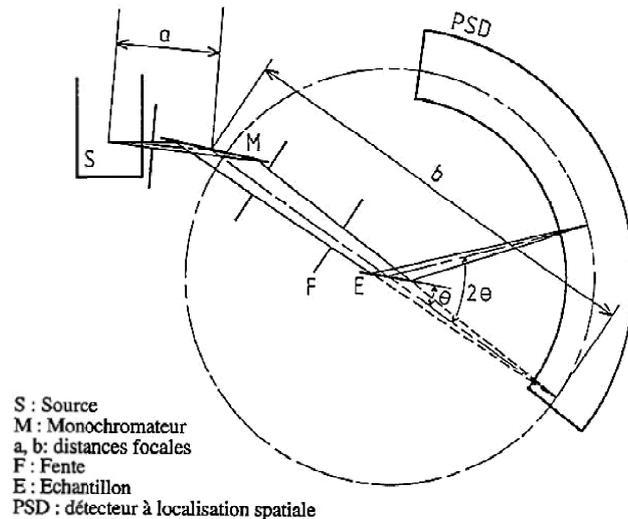
### III.2.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X a été utilisée afin d'identifier les phases cristallines et calculer la taille des cristaux constituant les films des deux systèmes (S1 et S2) distingués. Les diagrammes des rayons X des couches minces obtenues dépendent des types de recuit et du  $\text{TiO}_2$  non dopé ou dopé au Nickel.

Les échantillons du Système (S1) ont été caractérisés par la diffraction des rayons X rasante au sein du Centre de Développement des Technologies Avancées (CDTA), Alger. La diffraction (DRX) a été réalisée par un diffractomètre de type "Brukers Axs Advenced". Les spectres de diffraction ont été enregistrés avec une anticathode de Cuivre ( $I = 30 \text{ mA}$  et  $V = 40 \text{ KV}$ ) en utilisant la radiation  $K\alpha$  du cuivre ( $\text{Cu}K\alpha$ ) de longueur d'onde  $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ . Le balayage a été effectué dans la plage angulaire  $10^\circ < 2\theta < 95^\circ$  avec un pas de déplacement  $0,05^\circ/\text{s}$  et l'angle d'incidence est  $\theta = 0,5^\circ$ .

Alors que les échantillons du Système (S2) ont été aussi analysés, par la diffraction des rayons X rasante, mais avec un autre diffractomètre de type "INEL CPS120" (Institut Jean Lamour, Université de Nancy, France). Les spectres de diffraction ont été enregistrés avec une anode de Cobalt ( $I = 20 \text{ mA}$  et  $V = 35 \text{ KV}$ ) en utilisant la radiation  $K\alpha$  du Cobalt de longueur d'onde  $\lambda = 1,78897 \text{ \AA}$ . Le balayage a été réalisé dans la plage angulaire  $0^\circ < 2\theta < 115^\circ$  selon un angle d'incidence équivalant à  $\theta = 1^\circ$  dont le temps d'acquisition pour chaque balayage est de 15 minutes. En plus de l'utilisation de la radiation  $\text{Co}K\alpha$ , le diffractomètre "INEL CPS120", figure III. 11, est constitué par :

- Un miroir courbe focalisant ;
- Un détecteur INEL multicanaux (4096 canaux), d'ouverture angulaire de  $120^\circ$  coïncidant avec le cercle goniométrique et placé verticalement. Les erreurs de linéarité du compteur (dus à l'enregistrement) des angles de diffraction sont corrigées par une calibration préalable avec un standard  $\text{Y}_2\text{O}_3$  ;
- L'échantillon plan, est placé au centre du cercle goniométrique, par un réglage préalable de la hauteur de celui-ci, en amenant l'échantillon ( $\theta = 0$ ) à une hauteur telle que l'intensité du faisceau direct soit réduite de moitié. L'échantillon peut être animé d'un mouvement rotatif afin de minimiser le problème d'orientation préférentielle des cristallites. L'angle d'incidence du faisceau est variable et est réglé de façon à explorer plus ou moins profondément l'échantillon.



*Figure III.11. Schéma descriptif du diffractomètre INEL CPS120 CoKa*

### III.2.2. Spectrométrie Raman

La spectroscopie Raman est basée sur le phénomène de diffusion inélastique de la lumière. Lorsqu'une molécule est exposée à une radiation électromagnétique, de fréquence  $\nu_0$ , une partie de la lumière est absorbée et l'autre partie est diffusée :

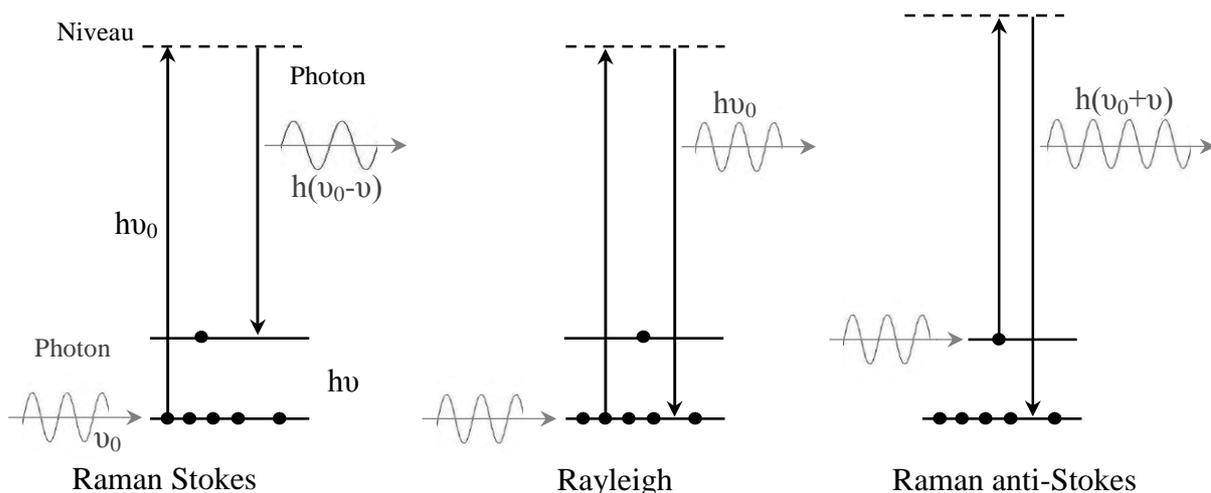
- Soit à la même fréquence que la radiation incidente, c'est le cas de la diffusion Rayleigh ou diffusion élastique ;
- Soit à une fréquence différente, c'est le cas de la diffusion Raman ou diffusion inélastique.

L'utilisation de la spectroscopie Raman dans l'analyse des différents états de la matière permet l'obtention de relatives informations étendues:

- Identification de phases ou de composés chimiques ainsi que le type de liaison;
- Caractérisation des matériaux ;
- Détermination de la structure moléculaire ;
- Étude des systèmes amorphes et cristallins.

La figure III.12 ci-dessous illustre les deux mécanismes de diffusion Raman pour deux niveaux d'énergie séparés par une énergie ( $h\nu$ ). Si la fréquence ( $\nu_{\text{diff.}}$ ) du photon diffusé est inférieure à celle du photon incident ( $\nu_0$ ): on parle de la diffusion Stokes.

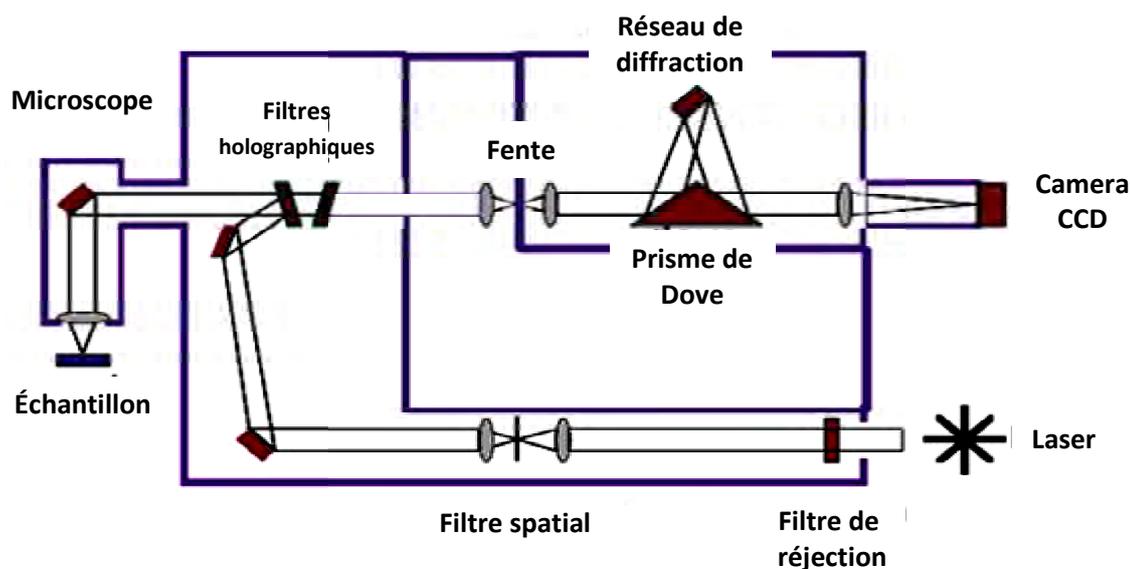
Si la fréquence ( $\nu_{\text{diff.}}$ ) du photon diffusé est supérieure à celle du photon incident ( $\nu_0$ ): on parle de la diffusion anti-Stokes.



**Figure III.12.** Illustration des mécanismes de la diffusion Raman

Dans notre étude les spectres Raman ont été obtenus à température ambiante en utilisant un spectromètre Raman LabRam-HR Horiba Jobin-Yvon équipé d'un détecteur CCD refroidi avec de l'azote liquide. La longueur d'onde du laser est de 532 nm d'émission à  $\text{Ar}^+$ . L'irradiation laser a été maintenue assez basse pour éviter tout effet de chauffage de l'échantillon.

Les analyses ont été effectuées au sein de l'institut Jean Lamour de l'Université de Nancy. La figure III.13 illustre un schéma descriptif représentant les différents composants d'un spectromètre Raman.

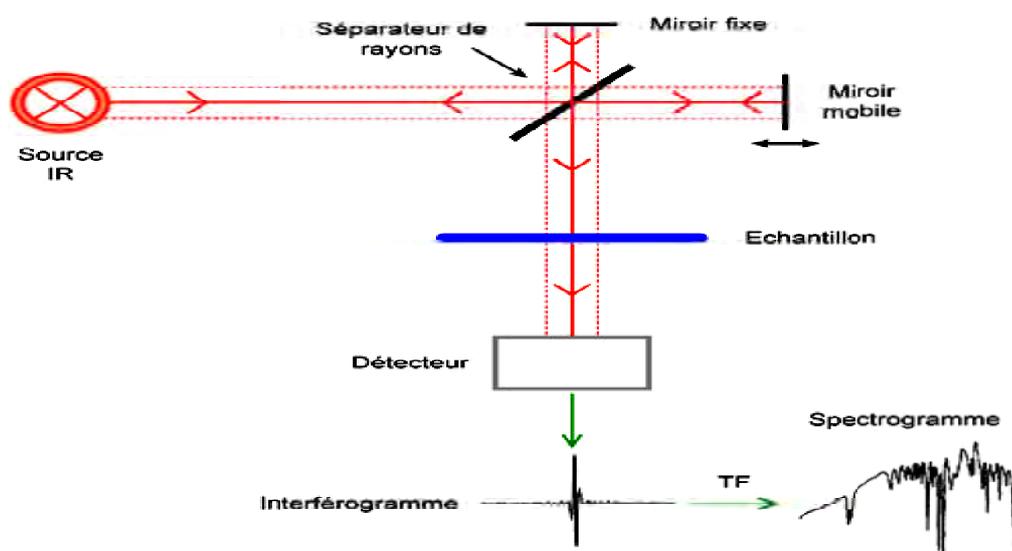


**Figure III.13.** Schéma représentatif d'un spectromètre Raman [140]

### III.2.3. Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR : Fourier Transform Infrared) consiste à déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans une molécule [141]. En effet, l'expérience montre que certaines fréquences de vibration, dites "fréquences de groupes", sont caractéristiques de la présence d'un groupement chimique dans la molécule étudiée. La théorie mécanique des vibrations permet de prévoir l'existence des fréquences de groupe à partir des ordres de grandeur des différents types de constante de force [142]. Ainsi, la spectroscopie infrarouge est un moyen de caractérisation pour identifier des groupements moléculaires et obtenir de nombreuses informations microscopiques sur leur confirmation et leurs éventuelles interactions [143].

Le champ électrique induit par l'onde électromagnétique peut interagir avec un moment dipolaire d'une entité moléculaire présente dans le matériau. Lorsque la fréquence de champ coïncide avec la fréquence de vibration d'un mode propre de la molécule, l'interaction créée engendre la vibration de certaines liaisons et l'absorption de l'énergie de l'onde excitatrice correspondante. La fréquence à laquelle est absorbé le rayonnement dépend de la nature des liaisons, de la masse des atomes concernés et de l'environnement proche du groupement considéré. La figure III.14 illustre l'essentiel des composants d'un spectromètre FTIR en mode transmission. Les mesures sont réalisées en transmission totale avec une incidence normale à l'aide d'un spectromètre "Thermo-Nicolet Nexus 670", dans une gamme de nombres d'onde de  $4000$  à  $400\text{ cm}^{-1}$  avec une résolution de  $4\text{ cm}^{-1}$  et 32 balayages par spectre.



*Figure III.14. Schéma de principe de l'analyse par spectroscopie infrarouge en mode transmission [144]*

### III.2.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)

L'état de surface des différents systèmes réalisés a été observé par Microscopie Electronique à Balayage (MEB). L'étude micrographique et l'état de surface de nos échantillons ont été réalisés grâce à un microscope électronique à balayage de type TESCAN VEGA TS 5130 MM du Laboratoire des Microstructure et Défauts dans les matériaux de l'Université de Constantine 1. La figure III.15 illustre le principe de fonctionnement du MEB.

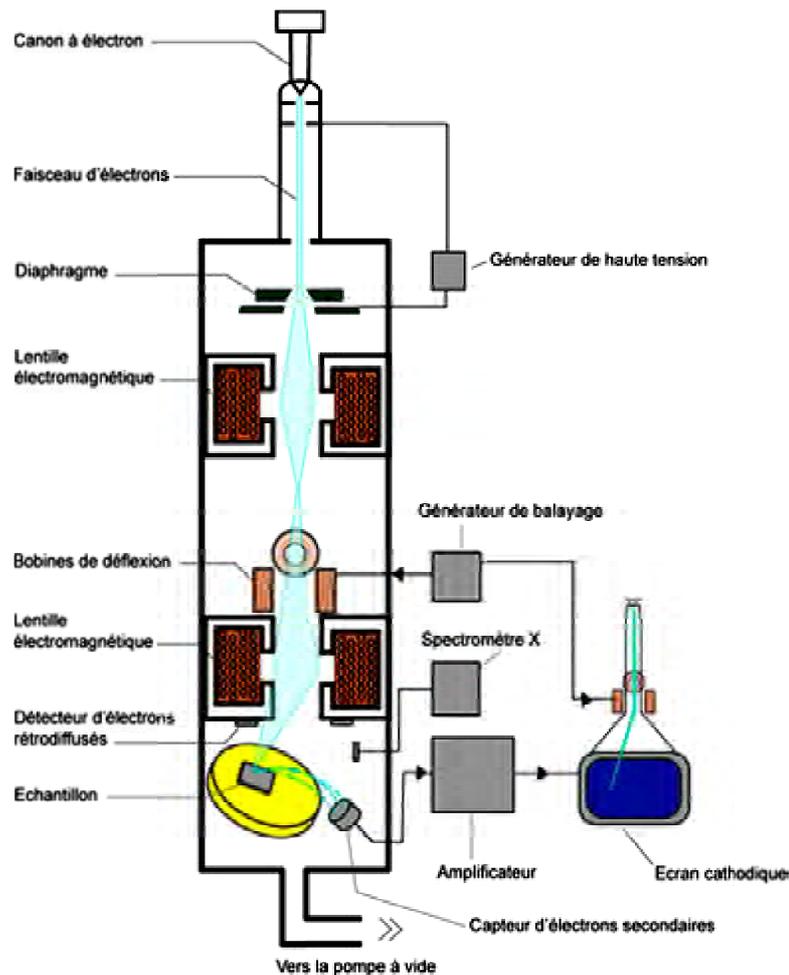
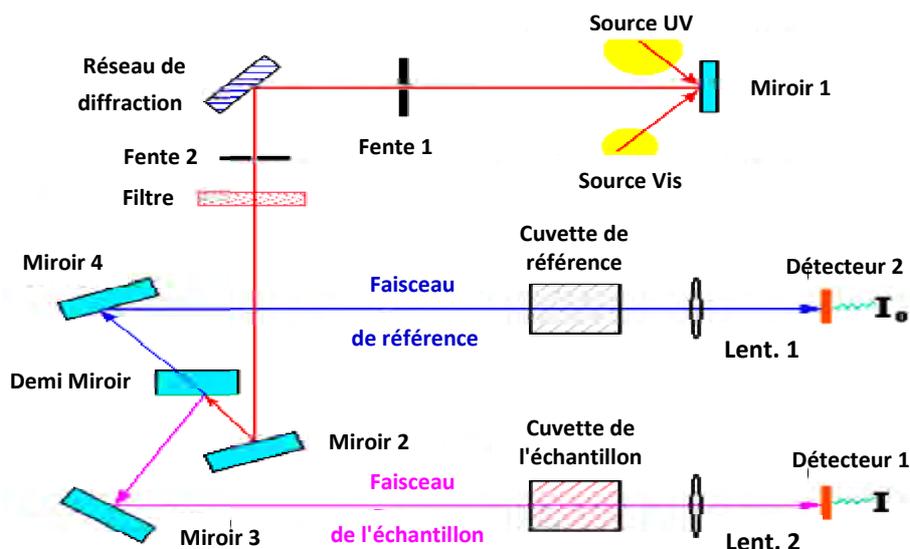


Figure III.15. Schéma du microscope électronique à balayage [145]

### III.2.5. Spectrophotométrie UV-Visible

La qualité optique des multibicouches  $\text{SiO}_2/(\text{TiO}_2 \text{ non-dopé ou dopé})$  déposées sur des substrats de verre transparent, 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'absorption 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 réfléchie par le matériau. Dans le cas de matériaux déposés en couches minces sur substrats transparents, la lumière transmise et réfléchie sera aussi modulée en intensité par des phénomènes interférentiels liés aux réflexions multiples aux interfaces film/support et film/air [118].



**Figure III.16.** Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau [146]

Tout au long de cette étude, les spectres d'UV-Visible de nos échantillons ont été 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.16.

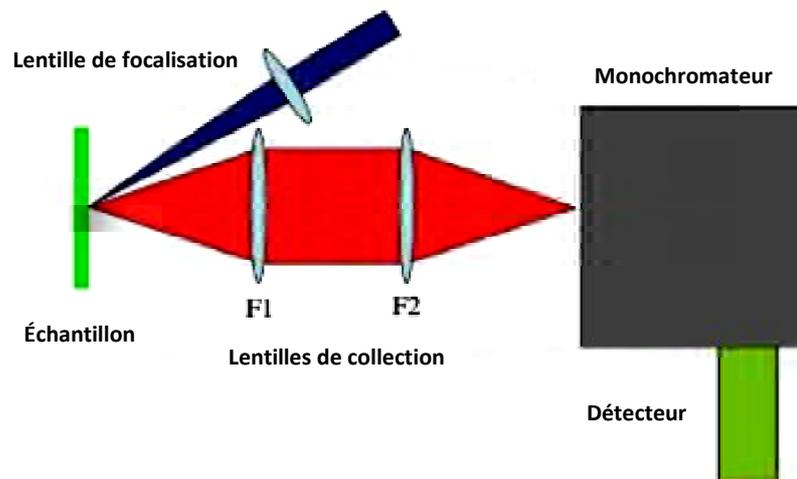
SHIMADZU UV-3101PC UV-VIS-NIR est un spectrophotomètre à double faisceau, apportant des solutions dans l'analyse des films, des poudres, des revêtements, des matières plastiques et des liquides. Il contient deux ensembles de trois réseaux pour couvrir la gamme de longueurs d'onde de l'ultraviolet à l'infrarouge proche ( $190 \text{ nm} < \lambda < 3200 \text{ nm}$ ). Les données sont acquises à travers trois modes de base: balayage de longueur d'onde, quantitatifs et de la numérisation du temps, avec le logiciel permettant le contrôle de tous les paramètres d'acquisition et formats de stockage.

### III.2.6. Photoluminescence

Le principe de la détection repose sur un scintillateur, chargé d'émettre des photons au passage d'une particule. Pour cela il utilise le principe de la photoluminescence (figure III.17).

La photoluminescence est un processus pendant lequel un composé chimique absorbe une particule, et passe à un état d'énergie supérieur. Puis il réémet un photon afin de retourner à un état d'énergie stable. La période entre l'absorption et l'émission est en général de l'ordre des 10 nanosecondes ( $10^{-9}$  secondes). Les différents états d'énergie et les transitions entre eux sont régis par les lois de la physique quantique. Dans notre travail, les échantillons analysés sont des miroirs de Bragg  $\text{SiO}_2/(\text{TiO}_2 \text{ non-dopé et dopé})$  déposés sur des substrats de verre, le photon est émis au passage d'un muon, puis transformé en signal électrique par le photomultiplicateur vers lequel il est conduit par un guide de lumière.

Les spectres de photoluminescence (PL) ont été obtenus en excitant les échantillons avec lampe Hg d'une longueur d'onde de 313 nm. Le signal reçu a été enregistré à l'aide d'un spectromètre TRIAX 190 Jobin-Yvon. Les analyses ont été effectuées au sein de l'institut Jean Lamour de l'Université de Nancy.



*Figure III.17. Schéma de base d'un montage de spectroscopie de photoluminescence [147]*

### III.2.7. Spectroscopie de lignes noires (m-lines) [148]

La spectroscopie des lignes noires (spectroscopie m-lines) peut être utilisée pour la caractérisation optogéométrique des films guidant; elle permet la définition des deux paramètres caractéristiques d'une couche mince, en la considérant comme un guide d'onde planaire: l'indice de réfraction et l'épaisseur.

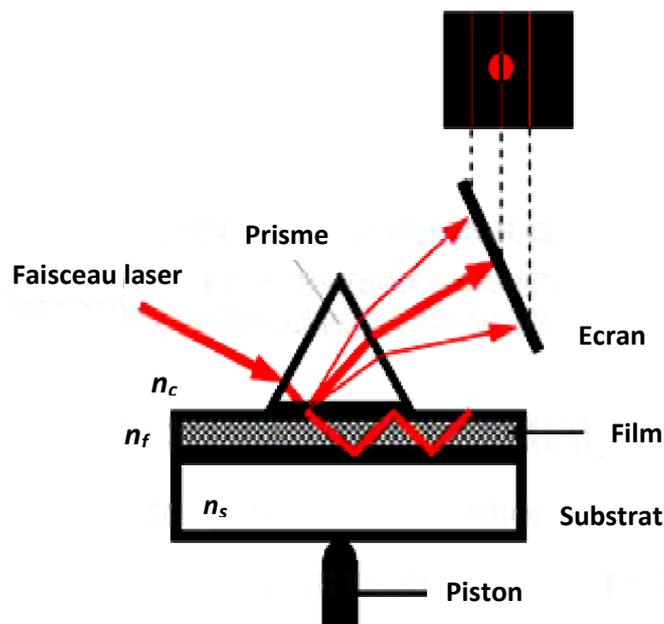
La technique m-lines est basée sur le couplage optique entre un prisme à indice de réfraction élevé et le film à caractériser. Pour ce type de couplage, on utilise un prisme d'indice de réfraction  $n$ , supérieur à l'indice de réfraction du film " $n_f$ ". Lorsqu'on envoie un faisceau laser

convergent sur la surface d'entrée, celui-ci est réfléchi aux différentes interfaces. Pour certains angles d'incidence " $\theta_i$ ", on assiste à un transfert d'énergie de l'onde incidente vers le guide, par l'intermédiaire d'ondes évanescentes créées dans le gap situé entre le prisme et le film. Il y a alors excitation des modes guidés dans le film. Désormais une partie de l'onde incidente se propage dans le film et la réflexion à l'interface prisme-guide (ou prisme-air) est frustrée. Si l'on observe sur un écran la lumière réfléchi divergente (en sortie du prisme), on voit alors une ligne noire représentative de cette perte.

Le principe expérimental de la spectroscopie de lignes noires est présenté sur la figure III.18. La pression exercée sur le substrat est réglée de façon à optimiser l'épaisseur du gap d'air pour pouvoir obtenir une onde évanescente sans déformer le guide et déplacer les modes. La détermination expérimentale des angles d'incidence " $\theta_i$ " pour lesquels on observe une ligne noire permet de trouver l'indice effectif " $n_e$ " (Eq. III.10):

$$n_e = n_f \cdot \sin \theta_i \quad (\text{III.10})$$

Lors de ce travail la spectroscopie des lignes noires, m-lines, a été effectuée au sein du Laboratoire des Couches Minces et interfaces de l'université Constantine 1 en utilisant un prisme Metricon coupleur-2010/M équipé d'He-Ne laser fonctionnant à une longueur d'onde de 632.8 nm.

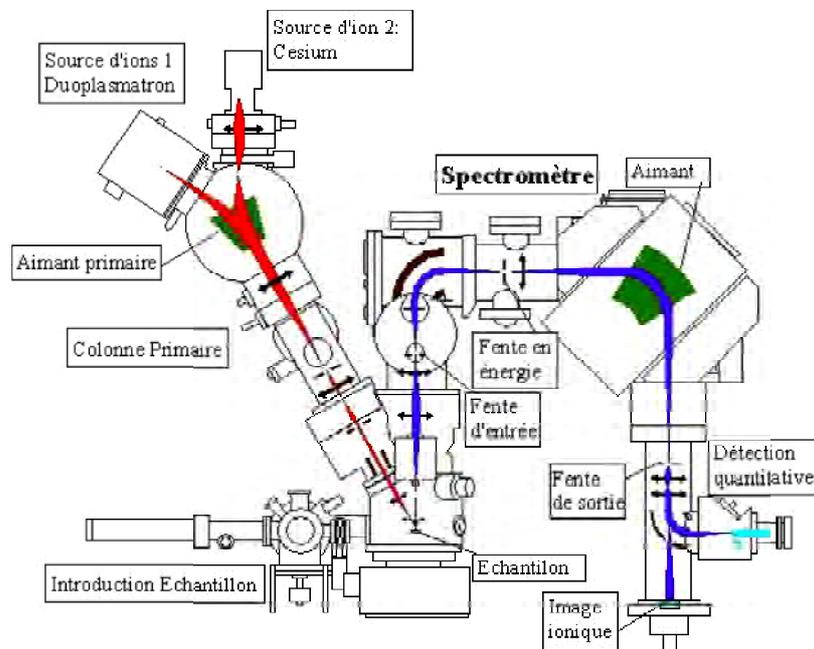


**Figure III.18.** Illustration schématique du couplage prisme-film pour les mesures m-lines

### III.2.8. Spectroscopie de Masse à Ionisation Secondaires (SIMS)

L'analyse SIMS des matériaux est basée sur le bombardement de la surface par un faisceau d'ions primaires qui provoque une pulvérisation et, l'extraction, le transport, le filtrage et la détection des ions formés au cours de la pulvérisation. Cette technique permet d'obtenir différentes informations sur les matériaux tels que les images ioniques la répartition des éléments, le spectre de masse et les profils de répartition en profondeur des éléments.

Dans notre étude les profils de profondeur SIMS ont été effectués au sein de l'unité de développement de silicium (UDTS) et obtenus par les ions primaires  $\text{Cs}^+$  d'une source d'énergie +10 keV en utilisant une microsonde ionique "Cameca IMS-4FE7" (figure III.19).



*Figure III.19. Schéma de base d'un montage d'un Spectromètre de masse à ionisation secondaire [149]*

En résumé, Nous avons présenté dans ce chapitre l'élaboration des systèmes et les méthodes de caractérisation. Nous avons aussi exposé, d'une part, l'élaboration des solutions de  $\text{TiO}_2$  de  $\text{SiO}_2$  ainsi que celle du dopage, et d'autre part, nous avons décrit les différentes méthodes d'obtention des multicouches.

## CHAPITRE IV

# RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Le présent chapitre est consacré à la caractérisation structurale et optique des systèmes  $[\text{SiO}_2/(\text{TiO}_2 \text{ non dopé})]_{\text{S1}}$ ,  $[\text{SiO}_2/(\text{TiO}_2 \text{ non dopé})]_{\text{S2}}$  et  $[\text{SiO}_2/(\text{Ni}:\text{TiO}_2)]_{\text{S2}}$  élaborés par la voie sol-gel. Il est scindé en deux parties; la première partie prend en considération l'étude des systèmes  $[\text{SiO}_2/(\text{TiO}_2 \text{ non dopé})]_{\text{S1}}$  et  $[\text{SiO}_2/(\text{TiO}_2 \text{ non dopé})]_{\text{S2}}$ , tandis que la seconde partie aborde celle du système  $[\text{SiO}_2/(\text{Ni}:\text{TiO}_2)]_{\text{S2}}$ .

## **Partie 1. Élaboration des systèmes $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ :**

### **Cas du dioxyde de Titane ( $\text{TiO}_2$ ) non dopé**

Dans cette partie, nous allons étudier l'influence de la vitesse de tirage, le nombre de bicouches, la température et le temps de maintien sur les propriétés structurales et optiques des systèmes  $[\text{SiO}_2/(\text{TiO}_2 \text{ non dopé})]_{\text{S1}}$  et  $[\text{SiO}_2/(\text{TiO}_2 \text{ non dopé})]_{\text{S2}}$ .

#### **IV.1. Les multibicouches du Système (S1)**

Les multibicouches du système  $[\text{SiO}_2/(\text{TiO}_2 \text{ non dopé})]_{\text{S1}}$  ont été traitées à différentes températures de recuit pendant différents temps d'accumulation, vitesses de tirage et nombres de bicouches.

##### **IV.1.1. Propriétés structurales**

###### **IV.1.1. 1. Diffraction des rayons X (DRX)**

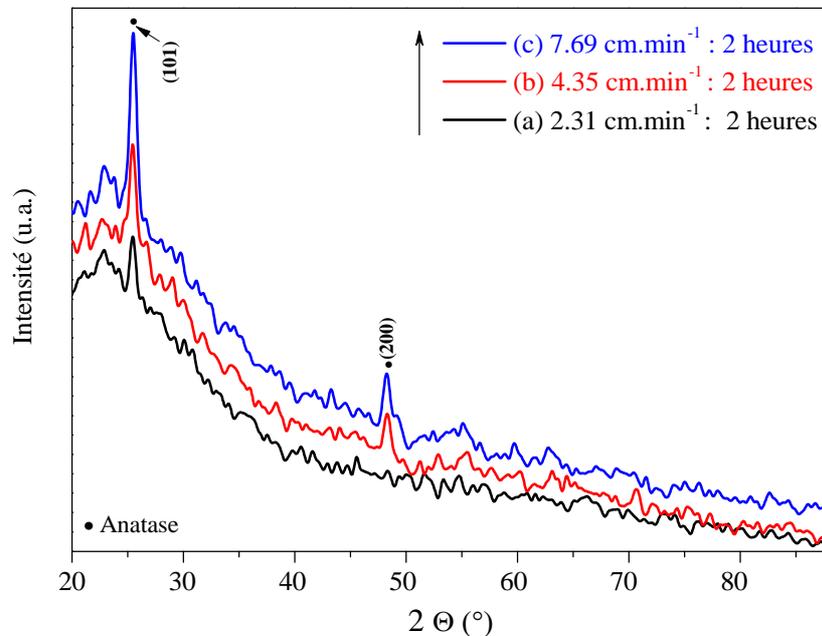
Afin d'étudier les paramètres de dépôts sur la structure des échantillons obtenus par voie sol-gel, nous avons utilisé la diffraction des rayons X (DRX) en incidence rasante en utilisant la radiation  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ). Le balayage a été effectué dans la plage angulaire  $10^\circ < 2\theta < 95^\circ$  avec un pas de déplacement  $0,05^\circ/\text{s}$  dont l'angle d'incidence est  $\theta = 0,5^\circ$ .

###### **IV.1.1.1.1. Influence de la vitesse de tirage**

La figure IV.1 montre les diagrammes de diffraction des rayons X correspondant à une bicouche  $[\text{SiO}_2/(\text{TiO}_2 \text{ non dopé})]_{\text{S1}}$  pour les vitesses de tirage 2.31, 4.35 et 7.69  $\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$ . Les couches déposées ont subi le même recuit à  $450^\circ\text{C}$ , pendant un temps de maintien de 2 heures. D'après les diagrammes obtenus, nous observons la présence de deux raies de diffraction situés à  $2\theta(^\circ)$  : 25.45 et 48.83 correspondant, respectivement, aux plans (101) et (200) de la phase anatase du dioxyde de titane.

Nous pouvons conclure que la vitesse de tirage influe sur les raies de diffraction. Au fur et à mesure que celle-ci augmente, nous observons un élargissement et une intensification

des pics de diffraction. Ces deux phénomènes sont attribués à l'augmentation de l'épaisseur des films. Par contre, l'augmentation de la largeur à mi-hauteur (FWHM) de  $0.35^\circ$  à  $0.70^\circ$  se traduit par une diminution de la taille des grains de 24.31 à 12.15 nm, sous l'effet ascendant des microdéformations de  $8.64 \times 10^{-2}$  à  $17.20 \times 10^{-2}$ .



**Figure IV.1.** Diagrammes de diffraction des rayons X d'une bicouche  $[\text{SiO}_2/(\text{TiO}_2 \text{ non dopé})]_{\text{S1}}$  traitée à  $450^\circ\text{C}$  pour différentes vitesses de tirage : (a)  $2.31 \text{ cm.min}^{-1}$ , (b)  $4.35 \text{ cm.min}^{-1}$  et (c)  $7.69 \text{ cm.min}^{-1}$

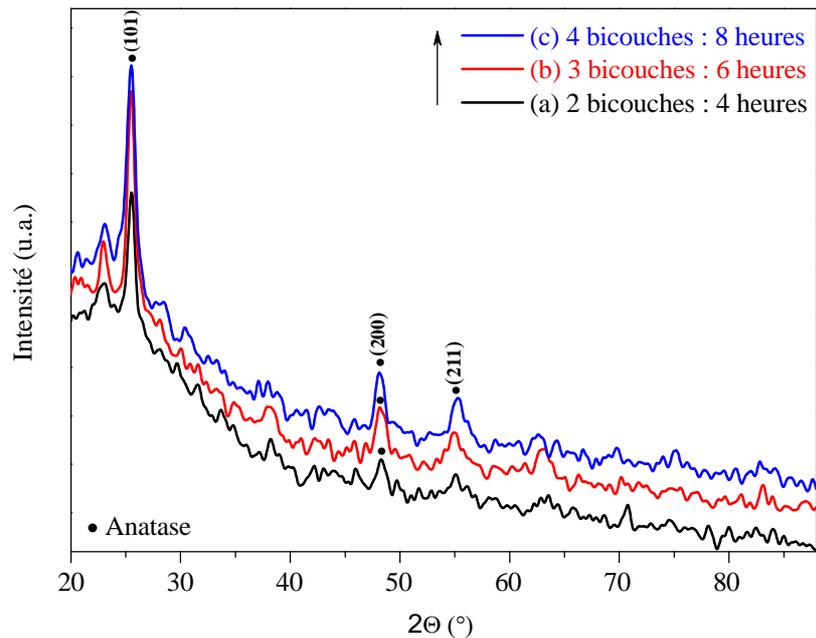
#### IV.1.1.1.2. Influence du nombre de bicouches

L'influence du nombre de bicouches est illustrée dans les figures IV. 2 et IV. 3. La figure IV. 2 montre les diagrammes de diffraction des rayons X correspondant à 2, 3 et 4 bicouches obtenues à la vitesse de tirage  $2.31 \text{ cm.min}^{-1}$  et traitées à  $450^\circ\text{C}$  pendant un temps d'accumulation de 4, 6 et 8 heures, respectivement. Cette figure montre la présence des plans (101), (200) et (211) de la phase anatase.

En revanche, la figure IV.3 montre les diagrammes de DRX de 4 et 6 bicouches  $[\text{SiO}_2/(\text{TiO}_2 \text{ non dopé})]_{\text{S1}}$  obtenus à la vitesse de tirage  $7.69 \text{ cm.min}^{-1}$  et traitées à  $500^\circ\text{C}$  pendant un temps d'accumulation de 8 et 12 heures, respectivement. Ces diagrammes montrent la présence la phase anatase du dioxyde de titane.

Nous constatons sur la figure IV.3.a, que les films cristallisent dans la phase anatase, dont les raies correspondent aux plans : (101), (004), (200), (211) et (204). De même, la figure

IV.3.b indique la présence de la phase anatase uniquement dont nous remarquons la présence des même raies de diffraction qui correspondent aux plans: (101), (004), (200), (211) et (204). Nous remarquons, par ailleurs, que l'augmentation du nombre de bicouche intensifie le pic anatase (101) et provoque une diminution de sa largeur à mi-hauteur de  $0.73^\circ$  (4 bicouches) à  $0.66^\circ$  (6 bicouches), ceci implique que dans ce cas, la taille des grains de la phase anatase croît en fonction de l'épaisseur [150].



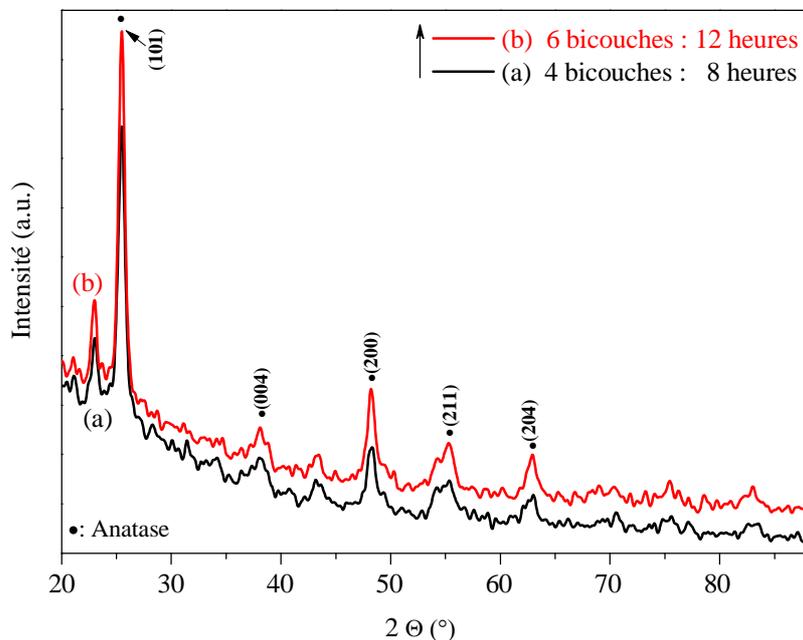
**Figure IV.2.** Diagramme de diffraction des rayons X d'une bicouche  $[\text{SiO}_2/(\text{TiO}_2 \text{ non dopé})]_{\text{S1}}$  traitée à  $450^\circ\text{C}$  et obtenue à  $2.31 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$  pour différents nombre de bicouches : (a) 2 bicouches, (b) 3 bicouches et (c) 4 bicouches

#### IV.1.1.1.3. Influence de la température de recuit

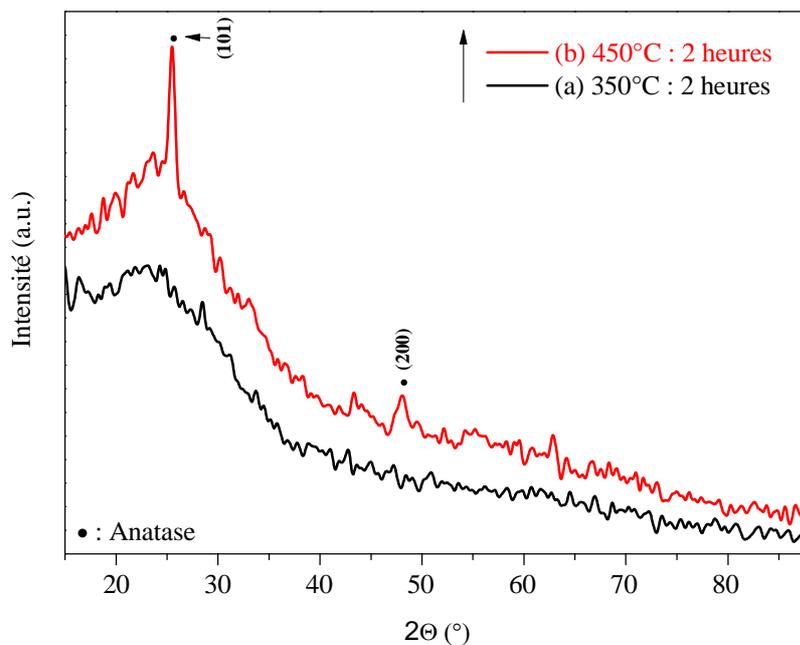
La figure IV.4 montre les diagrammes de diffraction des rayons X correspondant à une bicouche  $[\text{SiO}_2/(\text{TiO}_2 \text{ non dopé})]_{\text{S1}}$  obtenue à la vitesse de tirage  $2.31 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$  et traitée à  $350^\circ\text{C}$  et à  $450^\circ\text{C}$  pendant un temps d'accumulation de 2 heures.

La figure IV.4.a montre qu'une bicouche  $[\text{SiO}_2/(\text{TiO}_2 \text{ non dopé})]_{\text{S1}}$  traitée à  $350^\circ\text{C}$  a une structure amorphe. Mais lorsqu'elle subit un traitement thermique à  $450^\circ\text{C}$  (figure IV.4.b), nous constatons qu'elle se cristallise selon la phase anatase du dioxyde de titane. Donc, cette température de traitement permet l'obtention d'une structure cristalline, dont nous remarquons la présence de deux raies de diffraction situées à  $2\theta(^{\circ})$ : 25.50 et 48.05

correspondant, respectivement, aux raies (101) et (200) de la phase anatase de l'oxyde de titane.



**Figure IV.3.** Diagramme de diffraction des rayons X d'une bicouche  $[\text{SiO}_2/(\text{TiO}_2 \text{ non dopé})]_{S1}$  traitée à  $500^\circ\text{C}$  et tirées à  $7.69 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$  pour différents nombre de bicouches : (a) 4 bicouches et (b) 6 bicouches



**Figure IV.4.** Diagramme de diffraction des rayons X d'une bicouche  $[\text{SiO}_2/(\text{TiO}_2 \text{ non dopé})]_{S1}$  traitée à  $350^\circ\text{C}$  et  $450^\circ\text{C}$  et tirée à  $2.31 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$

#### IV.1.1.1.4. Croissance des cristallites et l'effet de la microdéformation

La taille des grains (cristallites) des systèmes  $[\text{SiO}_2/(\text{TiO}_2 \text{ non dopé})]_{\text{S1}}$  a été calculée à partir des spectres de diffraction (DRX) en utilisant l'équation de Scherrer (Eq. IV.1) [151] :

$$D = \frac{0.94 \times \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (\text{IV.1})$$

Où :

- ✓ D (nm) est la taille apparente des cristallites;
- ✓  $K = 0,94$  est une constante correspondant à la radiation  $\text{CuK}\alpha$ ;
- ✓  $\lambda$  (nm) est la longueur d'onde de la raie  $\text{K}\alpha$  du Cuivre ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ) ;
- ✓  $\beta$  est la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction;
- ✓  $\theta$  est l'angle de diffraction.

Les spectres de diffraction des rayons X peuvent, aussi, être exploités pour déterminer les microdéformations ( $\varepsilon$ ) dans nos films. Ces microdéformations ( $\varepsilon$ ) ont été calculées à partir de la formule suivante [152] :

$$\varepsilon = \frac{\beta \cdot \cos\theta}{4} \quad (\text{IV.2})$$

Les valeurs calculées de la largeur à mi-hauteur ( $\beta$ ), taille des grains (D) et les microdéformations ( $\varepsilon$ ) correspondant au plan (101) de la phase anatase sont répertoriés dans le tableau IV.1. D'après ce dernier, la taille des grains des films composés d'une bicouche  $[\text{SiO}_2/(\text{TiO}_2 \text{ non dopé})]_{\text{S1}}$  traitée à  $450^\circ\text{C}$  décroît de 24.31 à 12.15 nm, lorsque la vitesse de tirage augmente de 2.31 à  $7.69 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$ , respectivement.

En outre, les valeurs de la taille des grains des échantillons composés de 2, 3 et 4 bicouches obtenus à la vitesse de tirage  $2.31 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$  et traités à  $450^\circ\text{C}$  pendant un temps d'accumulation de 4, 6 et 8 heures sont : 12.33, 11.19 et 8.86 nm, respectivement. Cette décroissance est attribuée à l'élévation des microdéformations ( $\varepsilon$ ).

#### IV.1.1.2. Spectroscopie Raman

##### IV.1.1.2.1. Influence du nombre de bicouches

La figure IV.5 illustre les spectres Raman, dans la gamme de  $100$  à  $900 \text{ cm}^{-1}$ , des échantillons composés de 2, 3 et 4 bicouches du système  $[\text{SiO}_2/(\text{TiO}_2 \text{ non dopé})]_{\text{S1}}$  traités à  $450^\circ\text{C}$  pendant un temps d'accumulation de 4, 6 et 8 heures, respectivement. Les couches

minces étant déposées sur des substrats en verre. Les spectres de la figure IV. 5 montrent l'influence du nombre de bicouches sur la formation de la phase anatase.

Pour l'échantillon de 2 bicouches, figure IV.5.a, le spectre illustre le mode de vibrations symétriques ( $A_{1g} + 2 B_{1g} + 3 E_g$ ) de la phase anatase. Nous observons que le pic le plus intense correspondant à cette phase est situé autour de  $143.2 \text{ cm}^{-1}$  ( $E_g$ ). Ce mode est dû aux vibrations O-Ti-O et les autres pics de faibles intensité sont situés autour de:  $197.3 \text{ cm}^{-1}$  ( $E_g$ ),  $397.5 \text{ cm}^{-1}$  ( $B_{1g}$ ),  $516.7 \text{ cm}^{-1}$  ( $A_{1g}+B_{1g}$ ) et  $637.3 \text{ cm}^{-1}$  ( $E_g$ ). Ces résultats sont en bon accord avec ceux de la littérature [153-156].

Par contre, les spectres Raman de 3 (figure IV.5.b) et 4 bicouches (figure IV.5.c) affichent une augmentation significative de toutes les bandes. Comme nous pouvons le constater, la bande la plus intense est située autour de  $143.2 \text{ cm}^{-1}$  et les autres bandes de faible intensité sont situées autour de 196, 397, 517 et  $638 \text{ cm}^{-1}$ . En outre, la valeur de la largeur à mi-hauteur FWHM du pic intense d'anatase ( $143,2 \text{ cm}^{-1}$ ) augmente de 16,96 à  $18,55 \text{ cm}^{-1}$  avec l'augmentation du nombre de bicouches de 3 à 4 ; ce qui provoque la diminution de la taille des grains. Cette diminution est attribuée sans doute à l'augmentation des microdéformations (tableau IV.1). Ces résultats sont en bon accord avec ceux des rayons X.

**Tableau IV.1.** Tableau illustrant la largeur à mi-hauteur ( $\beta$ ), la taille des grains ( $D$ ) et les microdéformations ( $\varepsilon$ ) du pic anatase (101) du système  $[\text{SiO}_2/(\text{TiO}_2 \text{ non dopé})]_{S1}$ .

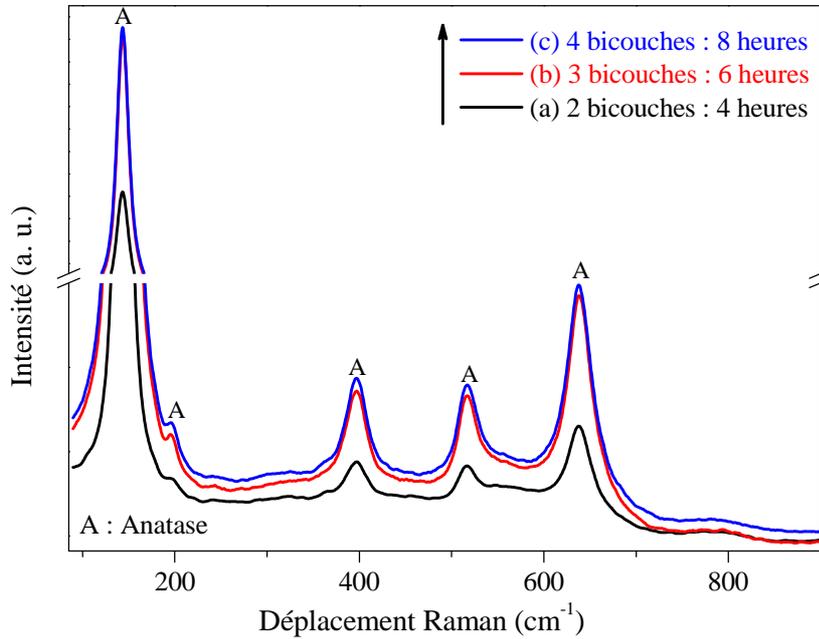
En fonction de	Vit. tirage ( $\text{cm.min}^{-1}$ )	Nomb. bicouches	T <sup>re</sup> recuit ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\beta$ ( $^{\circ}$ )	D (nm)	$\varepsilon$ ( $\times 10^{-2}$ )
Vitesse de tirage	2.31	1	450	0.35	24.31	8.64
	4.35			0.56	15.19	13.82
	7.69			0.70	12.15	17.20
Nombre de bicouches	2.31	2	450	0.69	12.33	18.54
		3		0.76	11.19	20.60
		4		0.96	8.86	21.76

#### IV.1.1.2.2. Influence de la température de recuit

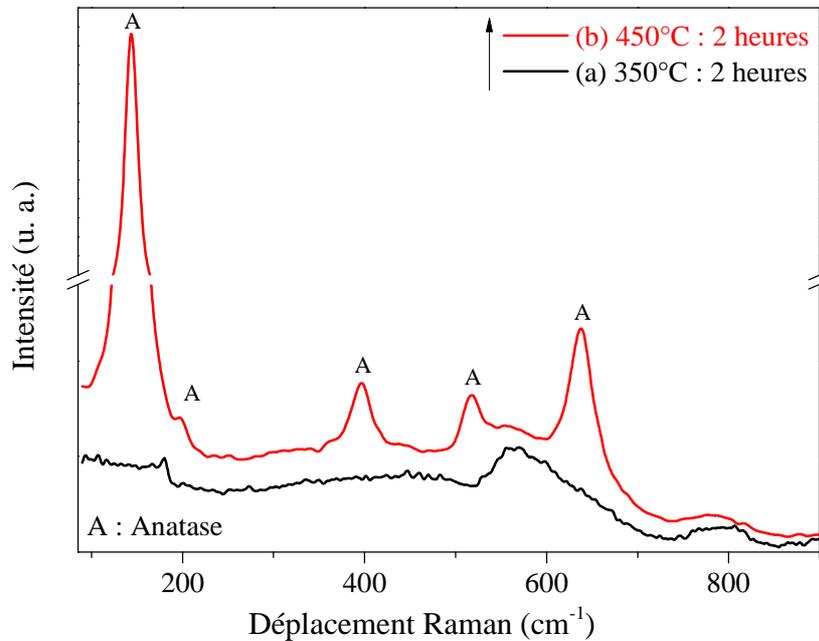
La figure IV.6 illustre les spectres Raman des échantillons composés d'une bicouche  $[\text{SiO}_2/(\text{TiO}_2 \text{ non dopé})]_{S1}$  obtenues à la vitesse de tirage  $2.31 \text{ cm.min}^{-1}$ , traités à  $350^{\circ}\text{C}$  et  $450^{\circ}\text{C}$  pendant un temps d'accumulation de 2 heures.

Le spectre obtenu pour une bicouche du système  $[\text{SiO}_2/(\text{TiO}_2 \text{ non dopé})]_{S1}$  traitée à  $350^{\circ}\text{C}$  pendant un temps d'accumulation de 2 heures (figure IV.6.a) montre que le film est amorphe, alors que celui traité à  $450^{\circ}\text{C}$  (figure IV. 6.b), indique la présence de la phase anatase du dioxyde de titane. Cette dernière se compose d'une série de cinq bandes de

vibration repérées autour de  $143.2\text{ cm}^{-1}$  ( $E_g$ ),  $197.3\text{ cm}^{-1}$  ( $E_g$ ),  $397.5\text{ cm}^{-1}$  ( $B_{1g}$ ),  $516.7\text{ cm}^{-1}$  ( $A_{1g} + B_{1g}$ ) et  $637.3\text{ cm}^{-1}$  ( $E_g$ ). Ce résultat confirme celui obtenu par DRX.



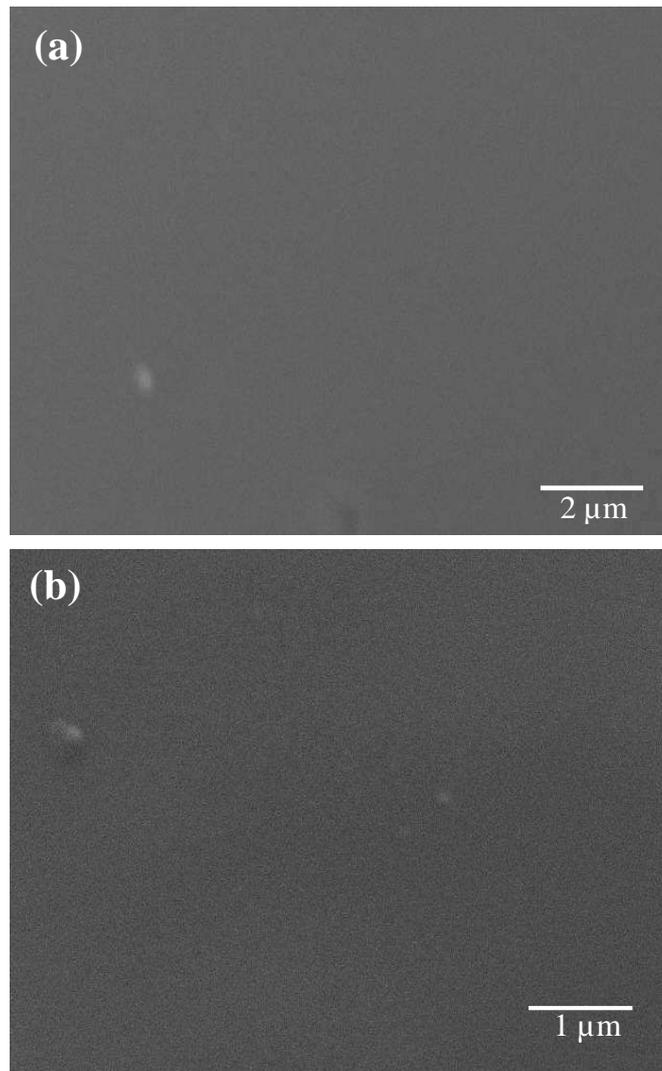
**Figure IV.5.** Spectres Raman du système  $[\text{SiO}_2/(\text{TiO}_2 \text{ non dopé})]_{S1}$  obtenu à  $2.31\text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$  et traité à  $450^\circ\text{C}$  pour: (a) 2 bicouches, (b) 3 bicouches et (c) 4 bicouches



**Figure IV.6.** Spectres Raman d'une bicouche  $[\text{SiO}_2/(\text{TiO}_2 \text{ non dopé})]_{S1}$  obtenus à  $2.31\text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$  pour: (a)  $350^\circ\text{C}$  et (b)  $450^\circ\text{C}$

### IV.1.1.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les micrographies MEB de la figure IV.7 montrent l'état de surface du système  $[\text{SiO}_2/\text{TiO}_2 \text{ non dopé}]_{\text{S1}}$ . La figure IV.7.a illustre la micrographie de 4 bicouches acquises à la vitesse de tirage  $2.31 \text{ cm.min}^{-1}$  et traitées à  $450^\circ\text{C}$ , tandis que la figure IV.7.b représente celle de 8 bicouches, obtenues à la vitesse de tirage  $7.96 \text{ cm.min}^{-1}$  et traitées à  $500^\circ\text{C}$ .

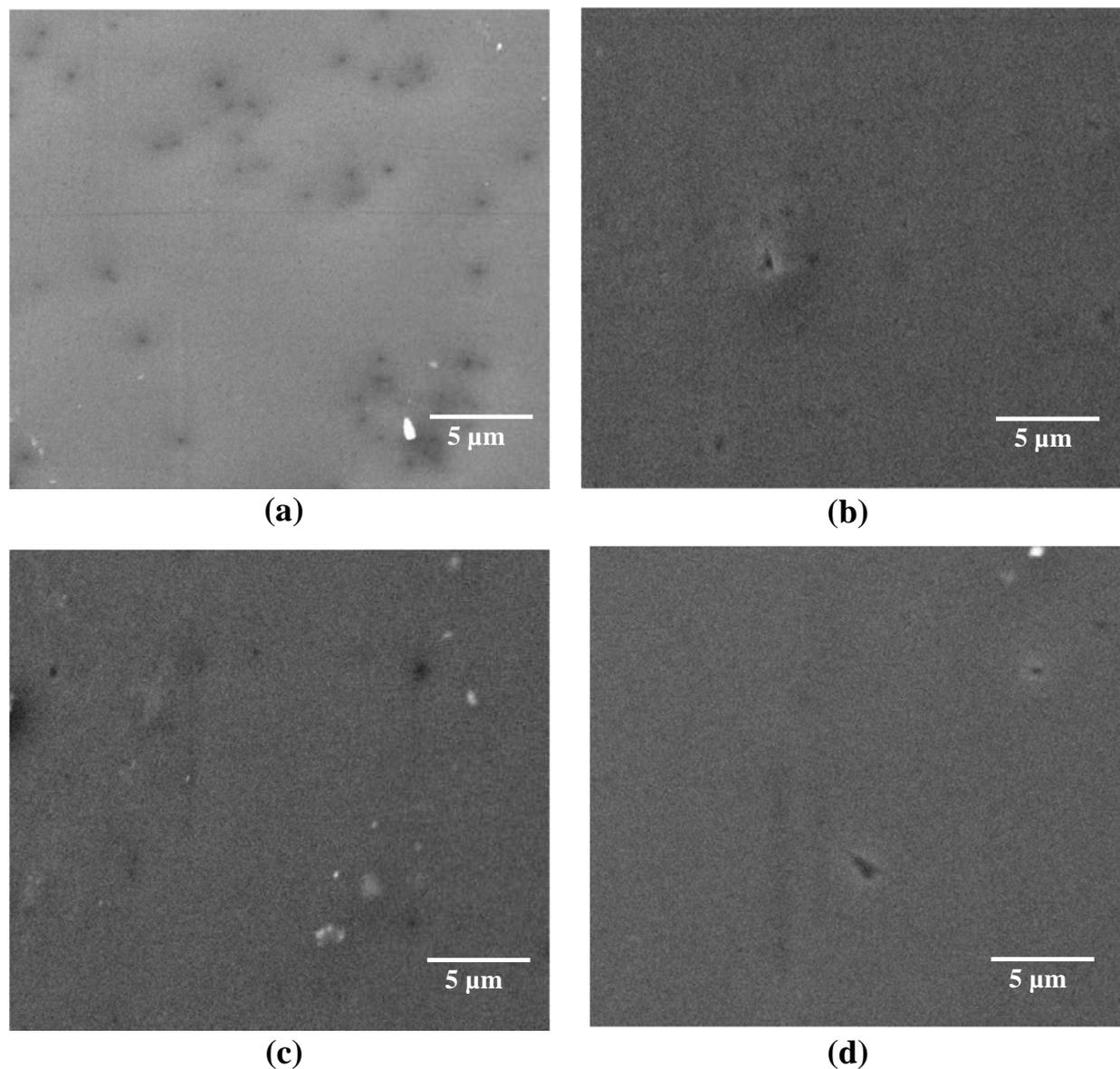


**Figure IV. 7.** Micrographies MEB de l'état de surface et la morphologie des multibicouches du système  $[\text{SiO}_2/\text{TiO}_2 \text{ non dopé}]_{\text{S1}}$ :

- (a) 4 bicouches obtenues à  $2.31 \text{ cm.min}^{-1}$  et traitées à  $450^\circ\text{C}$   
(b) 8 bicouches obtenues à  $7.69 \text{ cm.min}^{-1}$  et traitées à  $500^\circ\text{C}$

Ces micrographies montrent l'évolution de la morphologie des bicouches déposées sur des substrats en verre. Les bicouches sont homogènes et présentent un état de surface sans craquelure; surtout exempts de fissuration sur toute la surface de l'échantillon.

La figure IV. 8 montre les micrographies MEB de 1, 2, 3 et 4 bicouches  $[\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  non dopé] $_{\text{S1}}$ , traitées à  $450^\circ\text{C}$  pendant un temps d'accumulation de 2, 4, 6 et 8 heures, respectivement, à la vitesse de tirage  $2.31 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$ . Ces micrographies décrivent l'aspect de surface en fonction du nombre de bicouches.



**Figure IV.8.** Micrographies MEB illustrant la morphologie de la surface du système  $[\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  non dopé] $_{\text{S1}}$  obtenues à  $2.31 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$  et traitées à  $450^\circ\text{C}$ :  
(a) 1 bicouche, (b) 2 bicouches, (c) 3 bicouches et (d) 4 bicouches

Il est à noter que selon les micrographies représentées dans les figures IV.8.a, IV.8.b, IV.8.c et IV.8.d les surfaces des échantillons sont aussi homogènes et exemptes de fissurations, présentant ainsi un état de surface sans craquelures. D'après la figure IV.8, nous constatons que les films renferment des pores. Ils se réduisent en fonction de l'augmentation

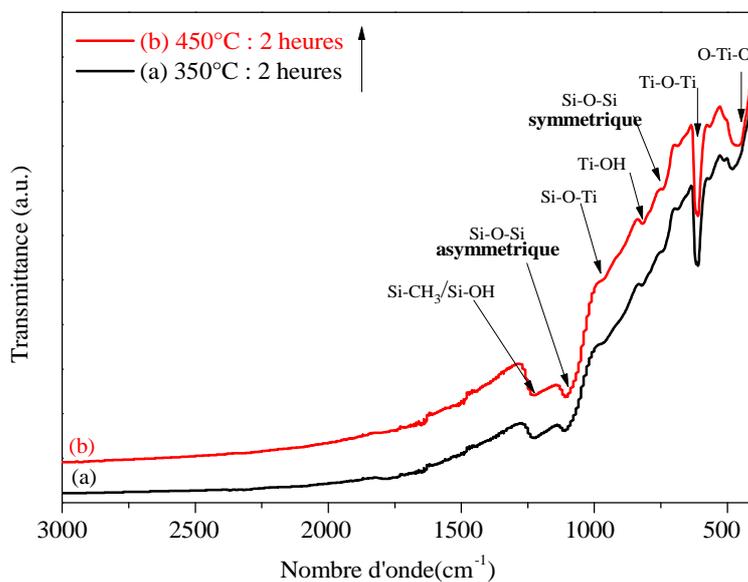
du nombre de bicouches. Cette réduction est probablement due à la densification des films et le temps de l'accumulation de recuit.

#### IV.1.1.4. Spectroscopie Infrarouge

##### IV.1.1.4.1. Influence de la température de recuit

La figure IV.10 illustre les spectres infrarouges d'une bicouche  $[\text{SiO}_2/(\text{TiO}_2 \text{ non dopé})]_{\text{Si}}$ , déposées sur des substrats de silicium (111) à la vitesse de tirage  $2.31 \text{ cm.min}^{-1}$  et ayant subi un recuit à différentes températures:  $350^\circ\text{C}$  et  $450^\circ\text{C}$ .

Cette figure montre que les bandes situées autour de  $1230 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1110 \text{ cm}^{-1}$ ,  $822 \text{ cm}^{-1}$ ,  $735 \text{ cm}^{-1}$ ,  $611 \text{ cm}^{-1}$ ,  $569 \text{ cm}^{-1}$  et  $481 \text{ cm}^{-1}$  sont affectés, respectivement, aux vibrations des liaisons Si-CH<sub>3</sub> et/ou Si-OH, Si-O-Si asymétrique, Ti-OH, Si-O-Si symétrique, Ti-O-Ti, O-Ti-O et Ti-O. Il est à noter que l'intensité de la bande située autour de  $959 \text{ cm}^{-1}$  diminue avec l'augmentation de la température de recuit et elle est attribuée à la bande Si-O-Ti, ce qui est en bon accord avec la littérature [157-160].

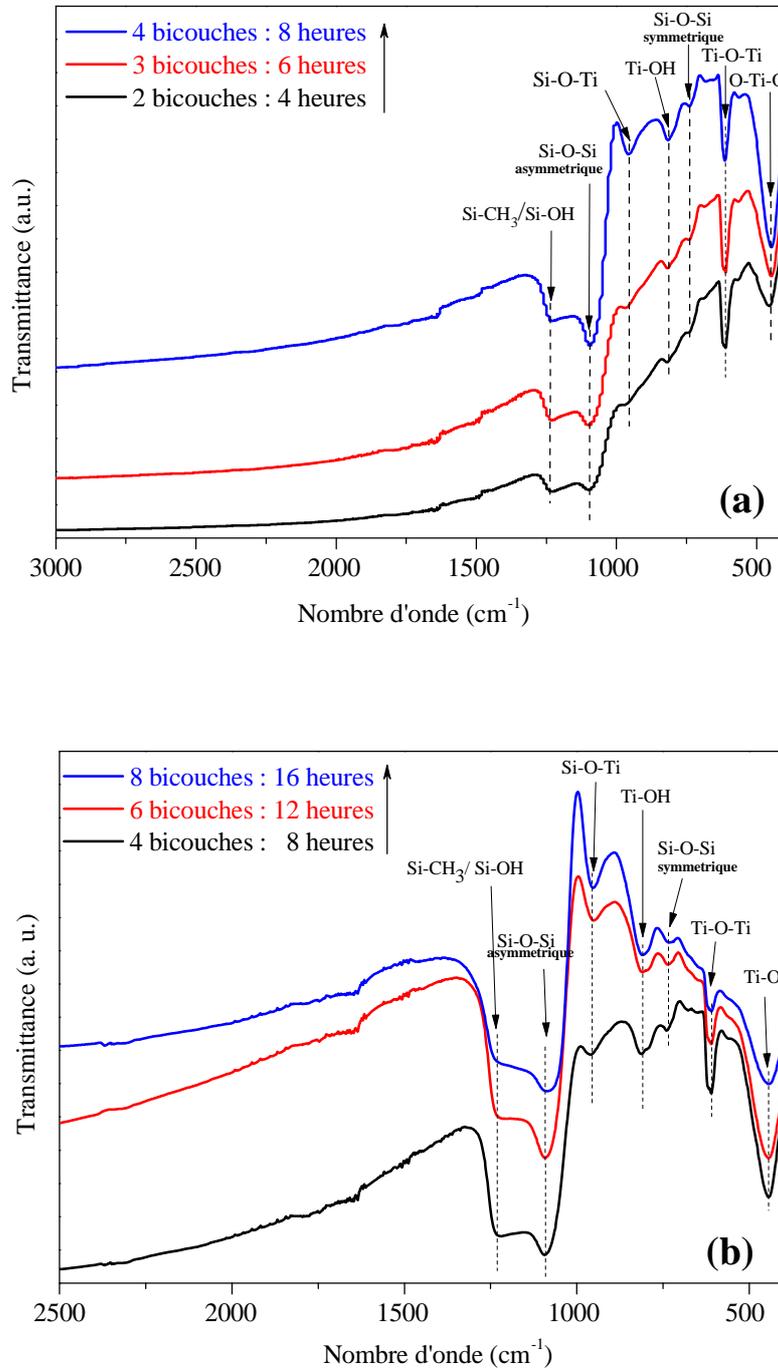


**Figure IV.10.** Spectres IR d'une bicouche  $[\text{SiO}_2/(\text{TiO}_2 \text{ non dopé})]_{\text{Si}}$  obtenue à  $2.31 \text{ cm.min}^{-1}$  et traitée à : (a)  $350^\circ\text{C}$  et (b)  $450^\circ\text{C}$

##### IV.1.1.4.2. Influence du nombre de bicouches

La figure IV.9 illustre les spectres infrarouges de différents nombres de bicouches  $[\text{SiO}_2/(\text{TiO}_2 \text{ non dopé})]_{\text{Si}}$  déposées sur des substrats en silicium (111). La figure IV.9.a

représente les spectres infrarouge de 2, 3 et 4 bicouches, acquises à la vitesse de tirage  $2.31 \text{ cm.min}^{-1}$  et ayant subi un recuit à  $450^\circ\text{C}$ . Alors que, la figure IV.9.b, montrent les spectres infrarouge de 4, 6 et 8 bicouches obtenus à la vitesse de tirage  $7.69 \text{ cm.min}^{-1}$  et traitées à  $500^\circ\text{C}$ .

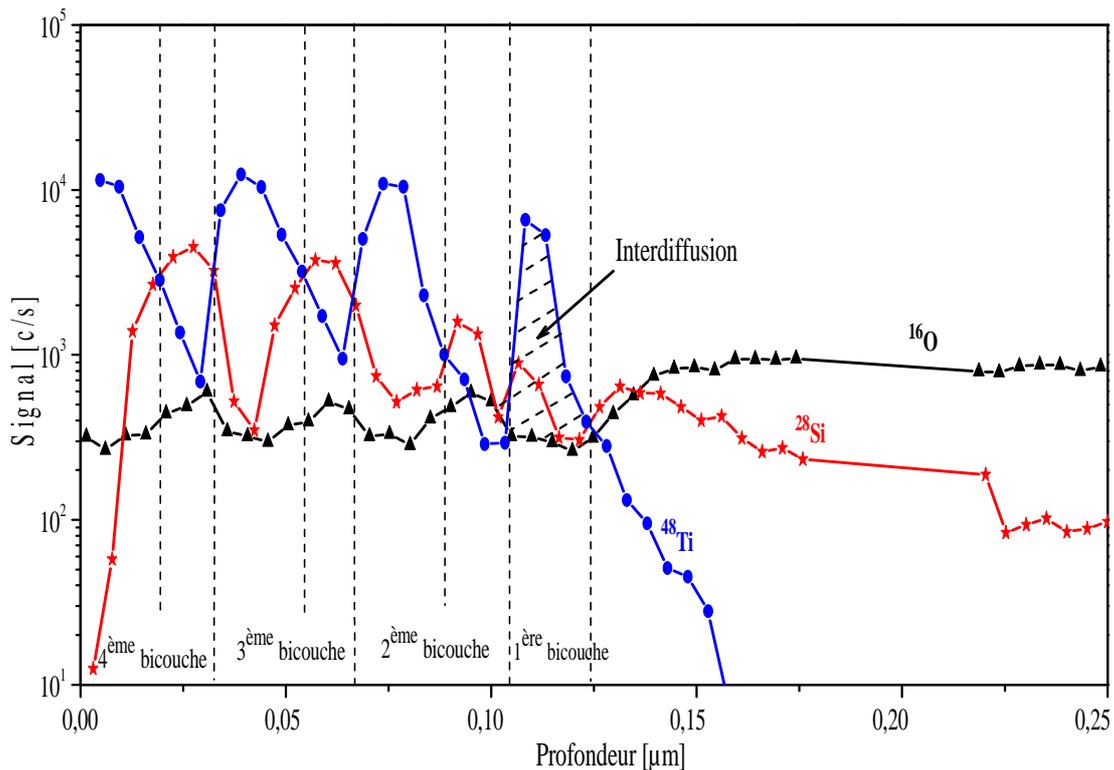


**Figure IV.9.** Spectres IR du système  $[\text{SiO}_2/(\text{TiO}_2 \text{ non dopé})]_{\text{SI}}$ :  
 (a) 2, 3 et 4 bicouches obtenues à  $2.31 \text{ cm.min}^{-1}$  et traitées à  $450^\circ\text{C}$   
 (b) 4, 6 et 8 bicouches obtenues à  $7.69 \text{ cm.min}^{-1}$  et traitées à  $500^\circ\text{C}$

En générale, la figure IV.9 exhibe des pics situés autour de 1230, 1100, 959, 818, 739, 610 et 449  $\text{cm}^{-1}$  qui sont attribués, respectivement, à la présence des bandes Si-CH<sub>3</sub>/Si-OH, Si-O-Si asymétrique, Si-O-Ti, Ti-OH, Si-O-Si symétrique, Ti-O-Ti et O-Ti-O [157-160]. Nous constatons que l'intensité des bandes des différentes vibrations croît avec l'augmentation du nombre de bicouches et ceci quelle que soit la vitesse de tirage et la température de recuit.

#### IV.1.1.5. Spectroscopie de Masse d'ions secondaire (SIMS)

L'apparition de la bande Si-O-Ti implique la formation de la structure SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>. La présence de cette structure est confirmée par l'analyse SIMS. La figure IV.11 illustre la composition élémentaire et le profil en profondeur de l'échantillon composé de 4 bicouches acquises à la vitesse de tirage 2.31  $\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$ .

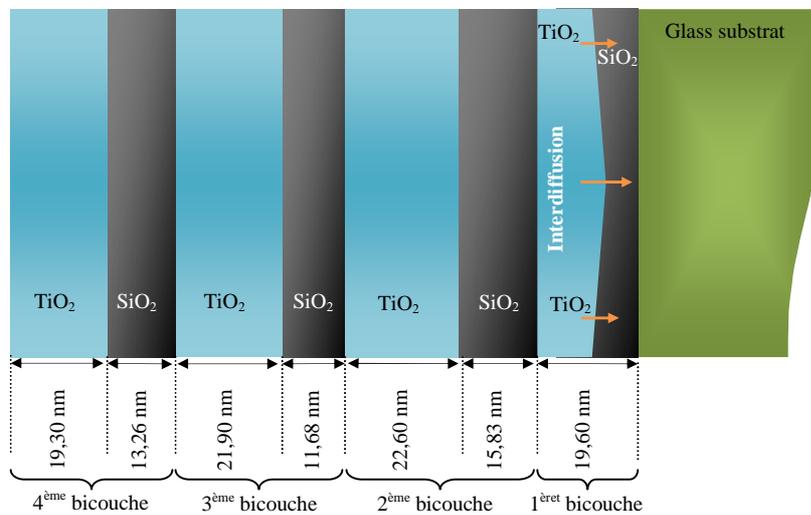


**Figure IV.11.** Profils de profondeur SIMS de 4 bicouches obtenues à 450°C

Le film est constitué des trois principaux éléments: <sup>48</sup>Ti, <sup>28</sup>Si et <sup>16</sup>O. Nous déduisons d'après la figure IV.11, que les couches sont homogènes en tenant compte que la largeur à mi-hauteur (FWHM) correspond à l'épaisseur de la couche [161]. L'alternance des couches le

long du film est apparente, sauf au niveau de la première bicouche où nous pouvons constater l'interdiffusion d'espèces entre la couche de silice et la couche de titane. Ce phénomène forme ainsi une couche, qui conduit probablement à la formation de la structure  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  sous l'effet de l'augmentation du temps d'accumulation et/ou le nombre de bicouches.

Les épaisseurs des différentes couches déposées de l'échantillon composé de 4 bicouches, obtenu à la vitesse de tirage  $2.31 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$  et traité à la température  $450^\circ\text{C}$ , sont présentées sur la figure IV.12. Nous pouvons conclure que les couches sont homogènes et les épaisseurs de chacune des couches minces de  $\text{SiO}_2$  et celles de  $\text{TiO}_2$  ont respectivement le même ordre de grandeur.



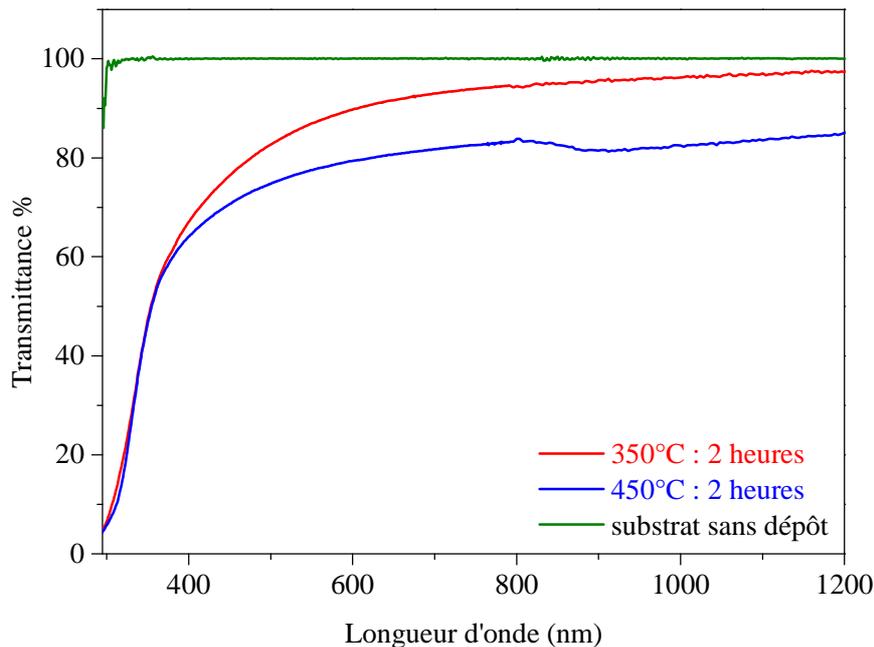
**Figure IV.12.** Schéma représentatif d'un échantillon de 4 bicouches indiquant l'épaisseur de chaque couche

## IV.1.2. Propriétés optiques

### IV.1.2.1. Spectrophotométrie UV-Vis-IR

#### IV.1.2.1.1. Influence de la température de recuit

La figure IV.13 affiche les spectres UV-VIS-IR, d'une bicouche du système  $[\text{SiO}_2/(\text{TiO}_2 \text{ non dopé})]_{\text{S1}}$  obtenue à la vitesse de tirage  $2.31 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$ , traitée à deux températures de recuit:  $350^\circ\text{C}$  et  $450^\circ\text{C}$  pendant un temps d'accumulation de 2 heures. D'après cette figure, nous observons que l'élévation de la température de recuit provoque une diminution de la transmission des films élaborés. Elle est due probablement à la densification des films sous l'effet de la température de traitement.



**Figure IV.13.** Spectres de transmission d'une bicouche de  $[\text{SiO}_2/(\text{TiO}_2 \text{ non dopé})]_{\text{S1}}$  obtenue à  $2.31 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$  et traitée à  $350^\circ\text{C}$  et  $450^\circ\text{C}$

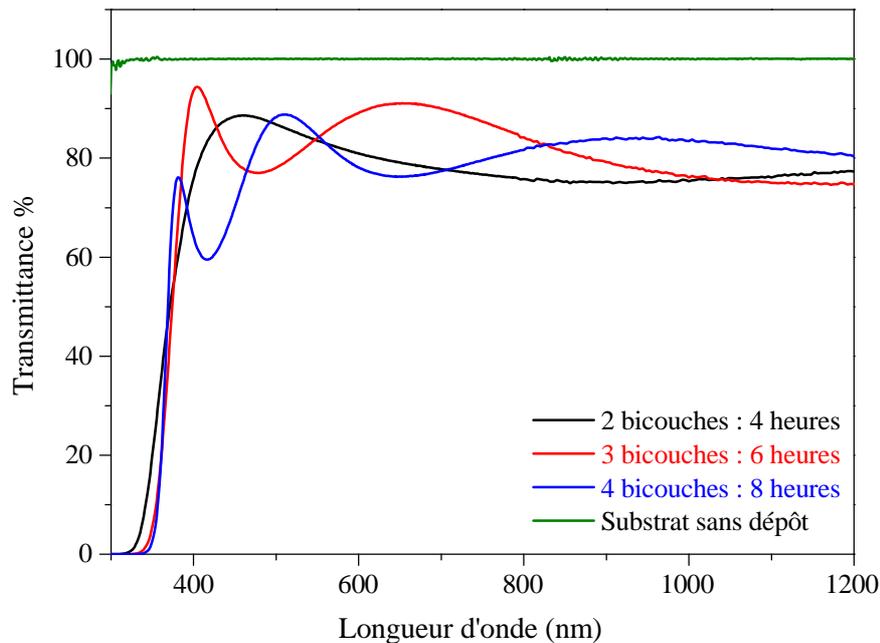
#### IV.1.2.1.2. Influence du nombre de bicouches

Les spectres UV-Vis-IR montrent que nos films sont transparents dans le domaine visible et opaques dans le domaine de l'ultraviolet quel que soit le nombre de bicouches. La figure IV.14 regroupe les spectres de transmission de 2, 3 et 4 bicouches du système  $[\text{SiO}_2/(\text{TiO}_2 \text{ non dopé})]_{\text{S1}}$  obtenues à la vitesse de tirage  $2.31 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$  et traitées à  $450^\circ\text{C}$  pendant 4, 6 et 8 heures, respectivement. Nous observons, que le nombre de bicouches influe sur les propriétés optiques des films réalisés.

Le coefficient de transmission varie de 50% à 95% pour les longueurs d'onde supérieures à 360 nm. On a également constaté la présence de franges d'interférence qui sont dues aux réflexions multiples au niveau des interfaces films/substrat et film/air. La survenue de ces franges signifie que nos films sont suffisamment épais. L'augmentation du nombre de bicouches conduit à un accroissement du nombre des franges des films ce qui induit le décalage des spectres de transmissions vers les grandes longueurs d'onde.

La figure IV.15 illustre les spectres UV-Vis-NIR de 4, 6 et 8 bicouches du système  $[\text{SiO}_2/(\text{TiO}_2 \text{ non dopé})]_{\text{S1}}$  obtenues à la vitesse de tirage  $7.69 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$  et traitées à  $500^\circ\text{C}$

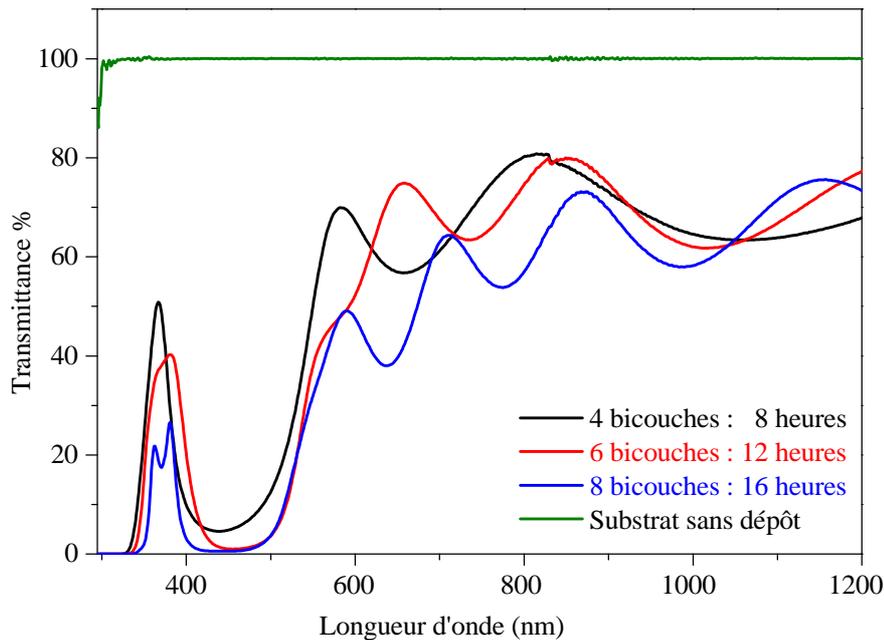
pendant un temps d'accumulation de 8, 12 et 16 heures, respectivement. La présence de la bande interdite est due au confinement de la lumière à l'intérieur du film. Dans cette figure, nous distinguons trois régions caractérisées par : une bande d'absorption située à une longueur d'onde inférieure à 366 nm, une bande d'arrêt dans la région 366-600 nm et une zone de franges d'interférence au-delà de 600 nm.



**Figure IV.14.** Spectres de transmission de 2, 3 et 4 bicouches de  $[\text{SiO}_2/(\text{TiO}_2 \text{ non dopé})]_{s1}$  obtenues à  $2.31 \text{ cm.min}^{-1}$  et traitée à  $450^\circ\text{C}$

Nous constatons que l'augmentation du nombre de bicouches décale les courbes de transmission vers les grandes longueurs d'ondes et diminue le coefficient de transmission. Les valeurs de ce dernier sont  $\sim 4.58$ ,  $0.98$  et  $0.55\%$  correspondant respectivement à 4, 6 et 8 bicouches. En outre, la bande interdite s'élargit en fonction de l'augmentation du nombre de bicouches, dont les valeurs de celles-ci sont 157, 161 et 168 nm. Aussi, nous remarquons que l'augmentation de la vitesse de tirage et le nombre de bicouches causent la création des bandes interdites. Elles sont appliquées dans plusieurs domaines tels que : les miroirs de Bragg, les lasers, les guides d'ondes, les cellules solaires, etc.

En contre partie, le temps nécessaire pour réaliser de tels dispositifs est très long puisque l'obtention d'un échantillon de 8 bicouches nécessite deux jours d'élaboration, sans oublier le problème de la température et du temps de maintien qui devient trop long, causant la détérioration des couches minces.



**Figure IV.15.** Spectres de transmission de 4, 6 et 8 bicouches de  $[\text{SiO}_2/(\text{TiO}_2 \text{ non dopé})]_{S1}$  obtenues à  $7.69 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$  et traitée à  $500^\circ\text{C}$

## IV.2. Les multibicouches du Système (S2)

Pour surmonter les inconvénients qui surgissent lors de la réalisation des films du système (S1), nous avons mis en œuvre une méthode de traitement thermique caractérisée par un traitement court de chaque couche déposée, pendant une trentaine de secondes. Et une fois la réalisation de l'échantillon désiré est achevée, on procède à un recuit global d'une durée de 10 ou 20 minutes.

Les propriétés structurales et optiques des multibicouches  $\text{SiO}_2/(\text{TiO}_2 \text{ non dopé})$  du système (S2) ont été étudiées suite à un traitement thermique de 30 secondes puis un recuit final pendant 10 ou 20 minutes, à deux températures de recuit, à différentes vitesses de tirage et pour deux nombre de bicouches. Dans cette partie du chapitre IV,  $[\text{SiO}_2/(\text{TiO}_2 \text{ non dopé})]_{S2}$  est une formule symbolisant les multibicouches  $\text{SiO}_2/(\text{TiO}_2 \text{ non dopé})$  du système (S2).

### IV.2.1. Propriétés structurales

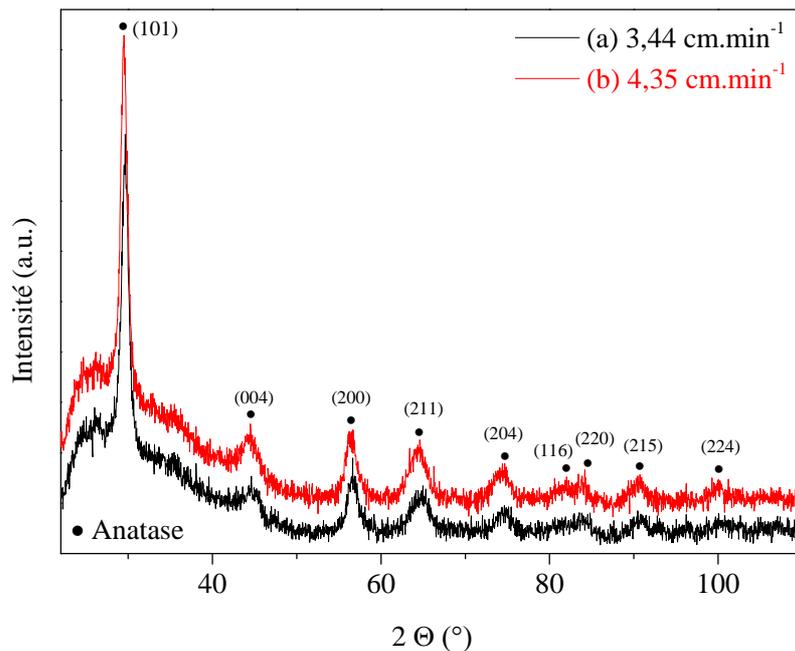
#### IV.2.1.1. Diffraction des rayons X (DRX)

Comme il a été évoqué au chapitre III, les échantillons du système S(2) ont été analysés par DRX rasante en utilisant la radiation  $\text{CoK}\alpha$  ( $\lambda_{\text{Co}}=1.78897 \text{ \AA}$ ). Les résultats

enregistrés concernent l'influence des conditions opératoires et des traitements sur les propriétés structurales des films obtenus.

#### IV.2.1.1.1. Influence de la vitesse de tirage

La figure IV.16 montre les diagrammes de diffraction (DRX) correspondant à cinq (5) bicouches  $[\text{SiO}_2/(\text{TiO}_2 \text{ non dopé})]_{\text{S}2}$  obtenues à  $3.44 \text{ cm.min}^{-1}$  (figure IV.16.a) et  $4.35 \text{ cm.min}^{-1}$  (figure IV.16.b). Chaque couche déposée est traitée à  $550^\circ\text{C}$  pendant 30 secondes puis le système subi un recuit global à la même température pendant 10 minutes. D'après ces diagrammes, les plans caractérisant la phase anatase sont : (101), (004), (200), (211), (204), (116), (220), (215) et (224). Nous remarquons que l'augmentation de la vitesse de tirage fait croître l'intensité du pic (101) et l'élargit, ce qui est dû à l'augmentation de l'épaisseur des films, autrement dit la quantité de matière.

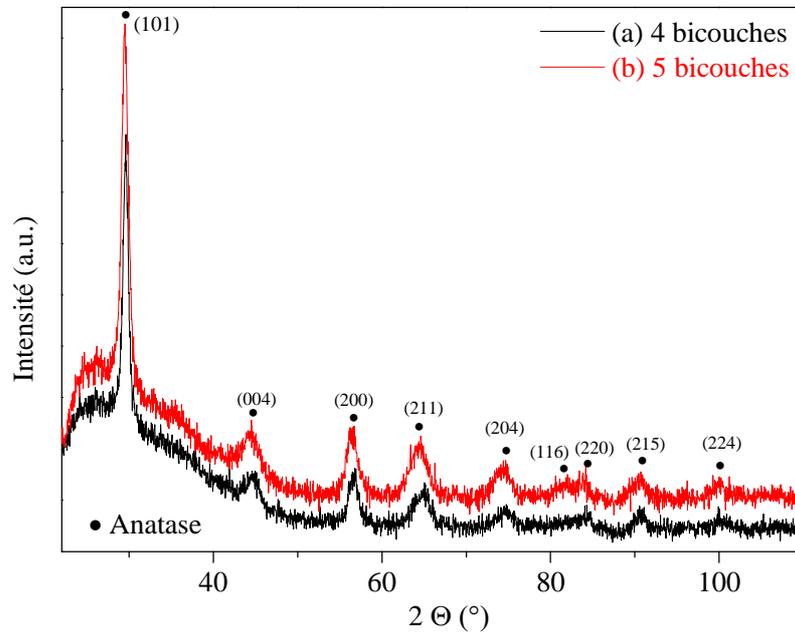


**Figure IV.16.** Diagramme de diffraction des rayons X de 5 bicouches  $[\text{SiO}_2/(\text{TiO}_2 \text{ non dopé})]_{\text{S}2}$  traitées à  $550^\circ\text{C}$  pendant 10 minutes à: (a)  $3.44 \text{ cm.min}^{-1}$  et (b)  $4.35 \text{ cm.min}^{-1}$

#### IV.2.1.1.2. Influence du nombre de bicouches

La figure IV.17 montre l'influence du nombre de bicouches sur les propriétés structurales de 4 et 5 bicouches  $[\text{SiO}_2/(\text{TiO}_2 \text{ non dopé})]_{\text{S}2}$ , acquises à la vitesse de tirage  $4.35 \text{ cm.min}^{-1}$ , et ayant subi un recuit global à  $550^\circ\text{C}$  pendant 10 minutes. Celle-ci indique la présence des plans : (101), (004), (200), (211), (204), (220), (215) et (224) de la phase

anatase, et ceci quel que soit le nombre de bicouches. En outre, l'augmentation du nombre de bicouches intensifie et élargisse les pics, en particulier le pic (101).

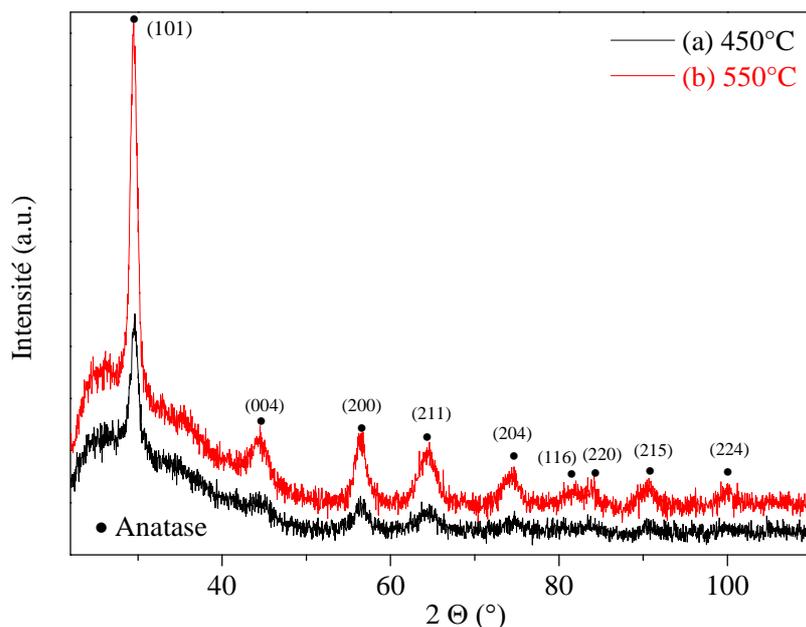


**Figure IV.17.** Diagramme de diffraction des rayons X du système  $[\text{SiO}_2/(\text{TiO}_2 \text{ non dopé})]_{S2}$  obtenues à  $4.35 \text{ cm.min}^{-1}$  traitées à  $550^\circ\text{C}$  pendant 10 minutes: (a) 4 bicouches et (b) 5 bicouches

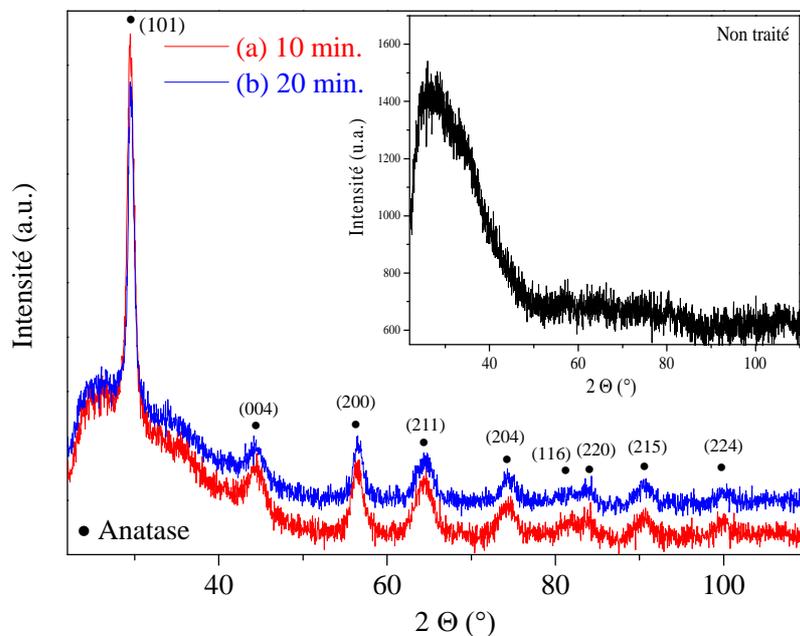
#### IV.2.1.1.3. Influence de la température de recuit et le temps de maintien

L'influence de la température de recuit sur la structure cristalline de 5 bicouches  $[\text{SiO}_2/(\text{TiO}_2 \text{ non dopé})]_{S2}$  obtenues à la vitesse de tirage de  $4.35 \text{ cm.min}^{-1}$  et ayant subi un recuit global de  $450^\circ\text{C}$  et  $550^\circ\text{C}$  pendant 10 minutes est illustrée dans la figure IV.18. Cette dernière montre que le film se cristallise selon la phase anatase, dont les plans correspondant sont: (101), (004), (200), (211), (204), (220), (215) et (224). Nous observons uniquement la présence de la phase anatase et ceci quel que soit la température de recuit global.

Les diagrammes de diffraction de la figure IV.19 exhibe l'influence du temps de recuit sur 5 bicouches  $[\text{SiO}_2/(\text{TiO}_2 \text{ non dopé})]_{S2}$  obtenus à  $4.35 \text{ cm.min}^{-1}$  et ayant subi un recuit global à  $550^\circ\text{C}$  pendant 10 et 20 minutes. Elle affiche la présence des plans (101), (004), (200), (211), (204), (116), (220), (215) et (224) correspondant à la phase anatase de l'oxyde de titane quel que soit le temps de recuit. Alors que les échantillons n'ayant pas subi un recuit global sont amorphes.



**Figure IV.18.** Diagramme de diffraction des rayons X de 5 bicouches de  $[\text{SiO}_2/(\text{TiO}_2 \text{ non dopé})]_{\text{S}2}$  obtenues à  $4.35 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$  et traitées pendant 10 minutes à deux températures de recuit : (a)  $450^\circ\text{C}$  et (b)  $550^\circ\text{C}$



**Figure IV.19.** Diagramme de diffraction des rayons X de 5 bicouches  $[\text{SiO}_2/(\text{TiO}_2 \text{ non dopé})]_{\text{S}2}$  obtenus à  $4.35 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$  et traitée à  $550^\circ\text{C}$  pendant : 10 et 20 minutes

#### IV.2.1.1.4. Croissance cristalline et l'effet de la microdéformation

Comme nous pouvons le constater, les pics de diffraction s'intensifient en fonction de la vitesse de tirage, le nombre de bicouches, la température de recuit et le temps de recuit. Nous remarquons que l'augmentation des paramètres de travail (vitesse de tirage, température de recuit, temps de recuit et nombres de bicouches) causent le rétrécissement des pics de diffraction, ceci implique la croissance de la taille de grain et la diminution des microdéformations à l'intérieur des films.

La taille des grains (cristallites) du système  $[\text{SiO}_2/(\text{TiO}_2 \text{ non dopé})]_{\text{S}2}$  a été calculée à partir des diagrammes de diffraction (DRX) en utilisant l'équation de Scherrer [151] :

$$D = \frac{0.89 \times \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (\text{IV. 3})$$

D'où :

- ✓ D (nm) est la taille apparente des cristallites, " $\beta$ " est la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction et " $\theta$ " est l'angle de diffraction;
- ✓  $K = 0,89$  est une constante correspondant à la radiation  $\text{Co}\alpha$ ;
- ✓  $\lambda$  (nm): Longueur d'onde de la raie  $\alpha$  du Cobalt ( $\lambda=1.78897 \text{ \AA}$ ).

Les spectres de diffraction des rayons X peuvent, aussi, être exploités pour déterminer les microdéformations ( $\epsilon$ ) des films. Ces dernières ont été calculées à partir de l'équation IV.2. Les valeurs calculées de la largeur à mi-hauteur ( $\beta$ ), la taille des grains (D) et les microdéformations ( $\epsilon$ ) correspondant au plan (101) de la phase anatase sont assignés dans le tableau IV.2.

D'après les résultats de la taille des grains et des microdéformations calculées, nous pouvons noter que l'élévation de la vitesse de tirage et de la température de recuit accroissent la taille des grains et diminuent les microdéformations à l'intérieur des films. Il est clair que l'élévation de la température de recuit provoque la recristallisation des nanoparticules d'anatase.

En effet, les étapes de nucléation, de coalescence et de croissance deviennent stables ce qui provoque l'annihilation des microdéformations dans le réseau du film. Par contre, nous observons que la taille des grains diminue en fonction du temps de recuit.

**Tableau IV.2.** Tableau illustrant la Largeur à mi-hauteur ( $\beta$ ), la taille des grains ( $D$ ) et les microdéformations ( $\varepsilon$ ) du système  $[\text{SiO}_2/(\text{TiO}_2 \text{ non dopé})]_{\text{S}_2}$ .

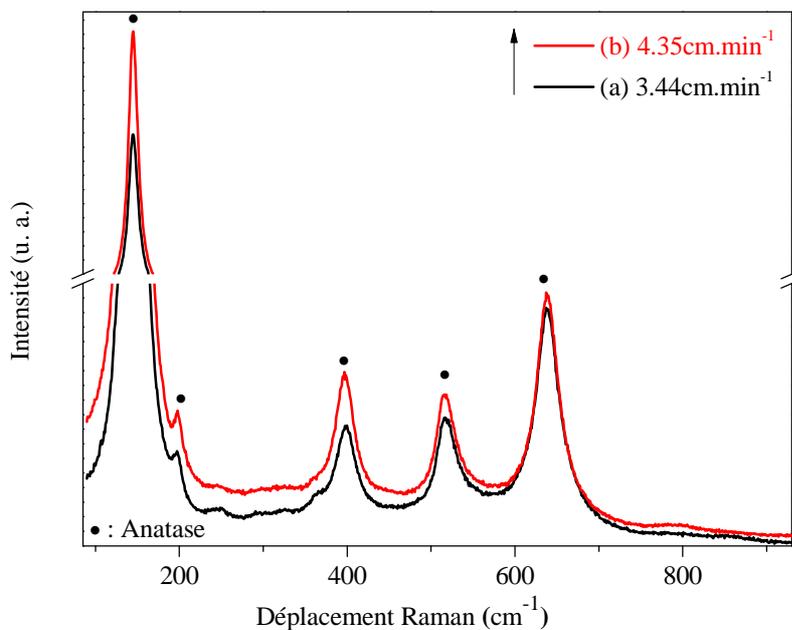
En fonction de	Vitesse tirage ( $\text{cm.min}^{-1}$ )	Nomb. bicouches	T <sup>re</sup> recuit (°C)	Temps de maintien (min.)	$\beta$ (°)	D <sub>x</sub> (nm)	$\varepsilon$ ( $\times 10^{-2}$ )
Vitesse de tirage	3.44	5	550	10	1.02	16.14	24.65
	4.35				0.95	17.33	22.96
Température de recuit	4.35	5	450	10	1.09	15.11	26.35
			550		0.95	17.33	22.96
Temps de maintien	4.35	5	550	10	0.95	17.33	22.96
				20	0.83	19.84	20.06
Nombre de bicouches	4.35	4	550	10	0.78	21.11	18.85
		5			0.95	17.33	22.96

### IV.2.1.2. Spectroscopie Raman

Les études par spectrométrie Raman ont été réalisées pour valider et renforcer les conclusions tirées lors des études effectuées par la diffraction des rayons X.

#### IV.2.1.2.1. Influence de la vitesse de tirage

La figure IV.20 affiche la superposition des spectres Raman de 5 bicouches du système  $[\text{SiO}_2/(\text{TiO}_2 \text{ non dopé})]_{\text{S}_2}$ . Il a subi un recuit global à la température 550°C pendant 10 minutes et déposées sur des substrats de verre, à deux vitesses de tirage : 3.44  $\text{cm.min}^{-1}$  (figure IV.20.a) et 4.35  $\text{cm.min}^{-1}$  (figure IV.20.b).



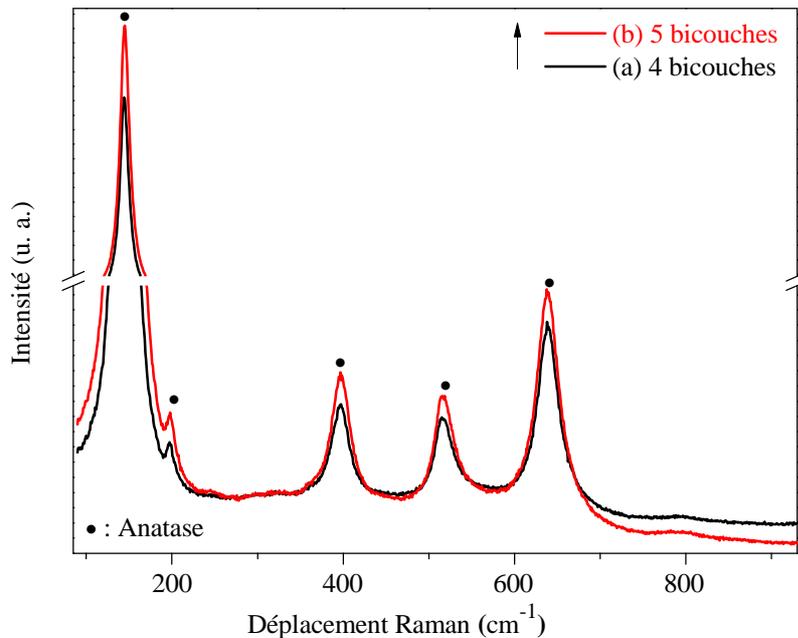
**Figure IV.20.** Spectres Raman de 5 bicouches  $[\text{SiO}_2/(\text{TiO}_2 \text{ non dopé})]_{\text{S}_2}$  traitées à 550°C pendant 10 minutes et obtenus à : (a) 3.44  $\text{cm.min}^{-1}$  et (b) 4.35  $\text{cm.min}^{-1}$

Ces spectres montrent l'influence de la vitesse de tirage sur les 5 bicouches du système  $[\text{SiO}_2/(\text{TiO}_2 \text{ non dopé})]_{\text{S}2}$ . La figure IV.20 montre une série de bandes de vibration repérées autour de  $145 \text{ cm}^{-1}$  ( $E_g$ ),  $198 \text{ cm}^{-1}$  ( $E_g$ ),  $396 \text{ cm}^{-1}$  ( $B_{1g}$ ),  $515 \text{ cm}^{-1}$  ( $A_{1g}+B_{1g}$ ),  $637 \text{ cm}^{-1}$  ( $E_g$ ). Ces vibrations sont attribuées à la phase anatase.

Les spectres montrent aussi une élévation de l'intensité et un élargissement des pics lorsque la vitesse de tirage augmente, ce qui implique une augmentation de la cristallinité du matériau avec une diminution de la taille des grains. Il est à noter que les résultats obtenus par spectroscopie Raman sont en bon accord avec ceux de la diffraction des rayons X.

#### IV.2.1.2.2. Influence du nombre de bicouches

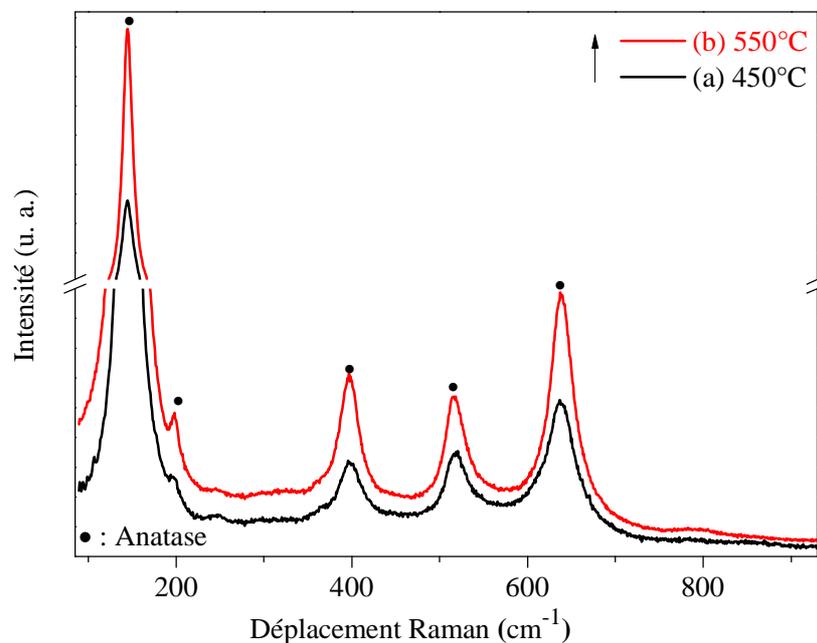
Les figures IV.21.a et IV.21.b exposent la superposition des spectres Raman de 4 et 5 bicouches du système  $[\text{SiO}_2/(\text{TiO}_2 \text{ non dopé})]_{\text{S}2}$ , respectivement, obtenues à  $4.35 \text{ cm.min}^{-1}$  et ayant subi un recuit global à la température  $550^\circ\text{C}$  pendant 10 minutes. D'après ces spectres, nous notons que l'augmentation du nombre de bicouches provoque, d'une part, l'apparition des bandes de vibrations de la phase anatase autour de  $145 \text{ cm}^{-1}$  ( $E_g$ ),  $198 \text{ cm}^{-1}$  ( $E_g$ ),  $396 \text{ cm}^{-1}$  ( $B_{1g}$ ),  $515 \text{ cm}^{-1}$  ( $A_{1g}+B_{1g}$ ),  $637 \text{ cm}^{-1}$  ( $E_g$ ), et d'autre part, elle intensifie et élargie les bandes de vibration; ce qui provoque une diminution de la taille des grains.



**Figure IV.21.** Spectres Raman du système  $[\text{SiO}_2/(\text{TiO}_2 \text{ non dopé})]_{\text{S}2}$  obtenus à  $4.35 \text{ cm.min}^{-1}$  et traités à  $550^\circ\text{C}$  pendant 10 minutes : (a) 4 bicouches et (b) 5 bicouches

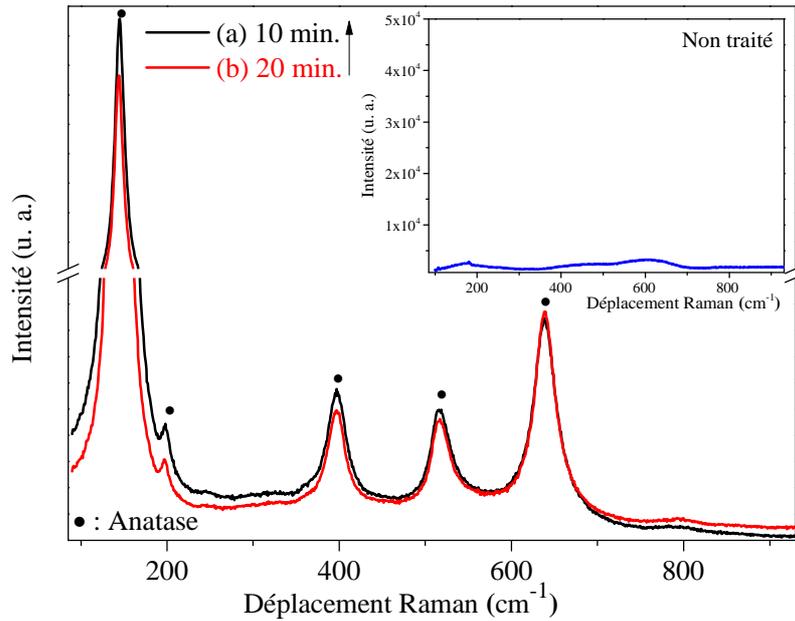
### IV.2.1.2.3. Influence de la température de recuit et le temps de maintien

La figure IV.22 expose la superposition des spectres Raman de 5 bicouches du système  $[\text{SiO}_2/(\text{TiO}_2 \text{ non dopé})]_{\text{S}2}$  obtenues à la vitesse de tirage  $4.35 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$  et ayant subi un recuit global à  $450^\circ\text{C}$  (figure IV.22.a) et à  $550^\circ\text{C}$  (figure IV.22.b) pendant 10 minutes. Les spectres obtenus affichent l'influence de l'augmentation de la température de recuit sur la formation des phases des films. Nous constatons la présence des bandes de vibrations de la phase anatase autour de  $145 \text{ cm}^{-1}$  ( $E_g$ ),  $198 \text{ cm}^{-1}$  ( $E_g$ ),  $396 \text{ cm}^{-1}$  ( $B_{1g}$ ),  $515 \text{ cm}^{-1}$  ( $A_{1g}+B_{1g}$ ),  $637 \text{ cm}^{-1}$  ( $E_g$ ). L'élévation de la température de recuit intensifie et rétrécit les bandes de vibration; ce qui cause une augmentation de la taille des grains.



**Figure IV.22.** Spectres Raman de 5 bicouches de  $[\text{SiO}_2/(\text{TiO}_2 \text{ non dopé})]_{\text{S}2}$  obtenus à  $4.35 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$  et traitées à : (a)  $450^\circ\text{C}$  et (b)  $550^\circ\text{C}$ , pendant 10 minutes

La figure IV.23 illustre les spectres Raman de 5 bicouches  $[\text{SiO}_2/(\text{TiO}_2 \text{ non dopé})]_{\text{S}2}$  obtenues à la vitesse de tirage  $4.35 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$  et ayant subi un recuit global à  $550^\circ\text{C}$  pendant deux temps de maintien: 10 minutes (figure IV.23.a) et 20 minutes (figure IV.23.b). Nous constatons, d'après ces figures, que les bandes de vibration situées aux alentours de:  $145 \text{ cm}^{-1}$  ( $E_g$ ),  $197 \text{ cm}^{-1}$  ( $E_g$ ),  $398 \text{ cm}^{-1}$  ( $B_{1g}$ ),  $517 \text{ cm}^{-1}$  ( $A_{1g}+B_{1g}$ ),  $638 \text{ cm}^{-1}$  ( $E_g$ ), correspondent à la phase anatase.



**Figure IV.23.** Spectres Raman de 5 bicouches  $[\text{SiO}_2/(\text{TiO}_2 \text{ non dopé})]_{\text{S}2}$  obtenus à  $4.35 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$  et traitées à  $550^\circ\text{C}$  pendant : (a) 10 minutes et (b) 20 minutes

Il est à noter, également, que l'augmentation du temps de maintien diminue l'intensité et rétrécit les différentes bandes. Ceci s'explique par le fait que le temps de maintien influe sur la taille des grains. En ce qui concerne les échantillons n'ayant pas subi un recuit global, nous remarquons que leurs structures sont amorphes, ceci est conforté par les résultats de diffraction illustré dans la figure IV.19.

La taille des grains et la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic intense des spectres Raman sont reliées par la formule suivante (Eq. IV.4) [162]:

$$\beta_R = A_1 \cdot e^{-\left(\frac{D_R - x_0}{t_1}\right)} + y_0 \quad (\text{IV.4})$$

Avec  $D_R$  la taille des grains en nanomètre, ( $\beta_R$  (nm)) la largeur à mi-hauteur de la bande intense  $145 \text{ cm}^{-1}$  ( $E_g$ ),  $y_0 = 12.7468$ ,  $x_0 = 16.6998$ ,  $A_1 = 12.4878$  et  $t_1 = 0.2361$ .

Le tableau IV.3 englobe les valeurs calculées de la taille des grains ( $D_R$ ), à partir du pic le plus intense du spectre Raman. La taille des grains calculée croît en fonction de l'élévation de la température de recuit, le temps de maintien et la vitesse de tirage, tandis qu'elle diminue au fur et à mesure que le nombre de bicouches augmente. Par ailleurs, nous

constatons que les valeurs de la taille des grains, répertoriées dans les tableaux IV.2 et IV.3, montrent une fois encore que les résultats obtenues par DRX et Raman sont en bon accord.

**Tableau IV.3.** Tableau illustrant la largeur à mi-hauteur ( $\beta$ ) et la taille des grains ( $D_R$ ) des systèmes  $[\text{SiO}_2/(\text{TiO}_2 \text{ non dopé})]_{S2}$  calculées à partir des spectres Raman.

En fonction de	Vitesse tirage (cm.min <sup>-1</sup> )	Nbre de bicouches	T <sup>re</sup> recuit (°C)	Temps de maintien (min.)	$\beta$ (cm <sup>-1</sup> )	D <sub>R</sub> (nm) Raman
Vitesse de tirage	3.44	5	550	10	16.38	17.93
	4.35				15.61	18.17
Température de recuit	4.35	5	450	10	18.49	17.48
			550		15.61	18.17
Temps de maintien	4.35	5	550	10	15.61	18.17
				20	14.24	18.82
Nombre de bicouches	4.35	4	550	10	14.48	18.67
		5			15.61	18.17

## IV.2.2. Propriétés optiques

### IV.2.2.1. Spectrophotométrie UV-Vis-IR

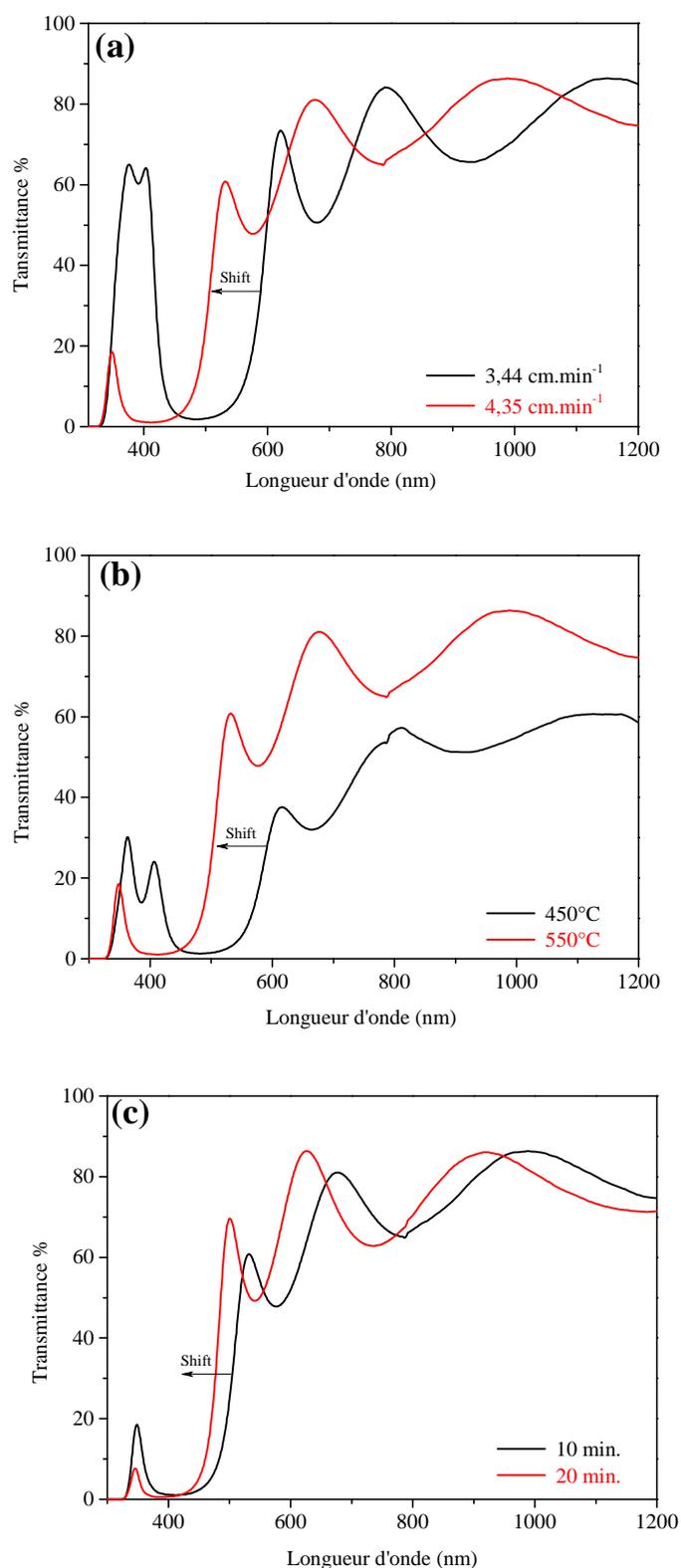
Dans cette partie, nous allons suivre l'évolution de la transmittance (T%), de nos échantillons, en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$ (nm).

#### V.2.2.1.1. Influence de la vitesse de tirage, la température de recuit et le temps de maintien

La figure IV.24 illustre l'influence de la vitesse de tirage, la température de recuit et le temps de maintien sur la transmittance du  $[\text{SiO}_2/(\text{TiO}_2 \text{ non dopé})]_{S2}$ . L'allure générale des spectres est quasi identique et ils sont composés de deux régions :

- Une région caractérisée par une zone selective, dite bande d'arrêt, située à  $\lambda < 600$  nm dont le coefficient de transmission est moins de 1% dans la gamme spectrale de la présence de cette bande d'arrêt. Ceci justifie l'emploi de nos produits dans le domaine des Miroirs de Bragg;
- Une région onduleuse caractérisée par un nombre de frange d'inférence ascendant en fonction de la vitesse de tirage, la température de recuit et le temps de maintien. Cette zone ne satisfait pas les conditions de Bragg.

Nous remarquons un décalage vers les petites longueurs d'onde (blue-shift) du centre de la bande interdite ( $\lambda_{\text{cent}}$ ) de 485 à 412 nm, de 482 à 412 nm et de 412 à 384 nm. Ceci est attribué à l'augmentation de la vitesse de tirage (figure IV.24.a), la température de recuit (figure IV.24.b) et le temps de maintien (figure IV.24.c), respectivement.



**Figure IV.24.** Spectre de transmissions de 5 bicouches de  $[\text{SiO}_2/(\text{TiO}_2 \text{ non dopé})]_{\text{S}_2}$ :  
 (a) Traitée à 550°C pendant 10 minutes et obtenus à deux vitesses 3,44 et 4,35  $\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$   
 (b) Obtenus à 4,35  $\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$  et traitées à 450°C et 500°C pendant 10 minutes  
 (c) Obtenus à 4,35  $\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$  et traitée à 550°C pendant 10 et 20 minutes

Comme nous pouvons le voir dans le tableau IV.4, le coefficient de transmission T% diminue de 1.86% à 1.06% (figure IV.24.a), de 1.29% à 1.06% (figure IV.24.b) et de 1.06% à 0.53% (figure IV.24.c). La diminution de celui-ci est la conséquence des conditions opératoires (l'élévation de la vitesse de tirage de 3.44 à 4.35 cm.min<sup>-1</sup>, la température de recuit de 450°C à 550°C et le temps de maintien de 10 à 20 minutes, respectivement). Par contre, la largeur de la bande d'arrêt se rétrécit en passant de 170 à 144 nm (figure IV.24.a), de 158 à 144 nm (figure IV.24.b) et de 144 à 123 nm (figure IV.24.c) sous l'effet de l'augmentation de la vitesse de tirage, la température de recuit et le temps de maintien, respectivement.

Il est à observer que le décalage de la bande d'arrêt vers les petites longueurs d'ondes peut être lié à la croissance de la taille des grains. Il est à remarquer, également, que les franges d'interférence varient en fonction des paramètres opératoires. Ces dernières indiquent que nos films sont suffisamment épais.

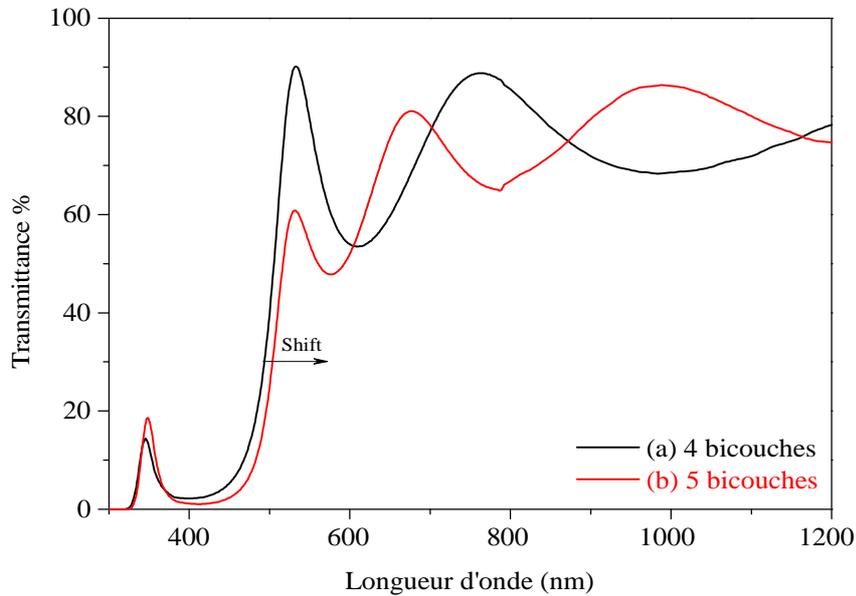
**Tableau IV.4.** Tableau illustrant la largeur de la bande interdite ( $w$ ), le coefficient de transmission (T%), le centre de la bande interdite ( $\lambda_{cent}$ ) et les tailles des grains ( $D_x$ ) et ( $D_R$ ) du système  $[SiO_2/(TiO_2 \text{ non dopé})]_{S_2}$ .

En fonction de :		Bande d'arrêt			Taille des grains	
		Largeur (nm)	T%	$\lambda_{cent}$ (nm)	$D_x$ (nm)	$D_R$ (nm)
Vitesse de tirage (cm.min <sup>-1</sup> )	3.44	170	1.86	485	16.14	17.93
	4.35	144	1.06	412	17.33	18.17
Température de recuit (°C)	450	158	1.29	482	15.11	17.48
	550	144	1.06	412	17.33	18.17
Temps de maintien (min.)	10	144	1.06	412	17.33	18.17
	20	123	0.53	384	19.84	18.82
Nombre de Bicouches	4	147	2.21	400	21.11	18.67
	5	144	1.06	412	17.33	18.17

#### IV.2.2.1.2. Influence du nombre de bicouches

La figure IV.25 illustre la superposition des spectres de transmission de 4 bicouches (figure IV.25.a) et 5 bicouches (figure IV.25.b) obtenues à la vitesse de tirage 4.35 cm.min<sup>-1</sup>, et ayant subi un recuit global à 550°C pendant 10 minutes. Ces derniers expriment l'influence du nombre de bicouches sur les propriétés optiques. L'augmentation du nombre de bicouches provoque la diminution du coefficient de transmission de la bande interdite de 2.21% à 1.06% et rétrécit sa largeur de 147 à 144 nm. Contrairement à l'élévation de la vitesse de tirage (figure IV.24.a), de la température de recuit (figure IV.24.b) et du temps de maintien (figure IV.24.c), l'augmentation du nombre de bicouches fait décaler les courbes de transmission vers les grandes longueurs d'onde (red-shift), étant donné que le centre de la bande d'arrêt ( $\lambda_{cent}$ ) se déplace de 400 nm (figure IV.25.a) à 412 nm (figure IV.25.b).

De manière analogue, ce décalage (red-shift) peut être lié à la diminution de la taille des grains. Il est à noter que les franges d'interférence augmentent avec l'élévation du nombre de bicouches, ce qui veut dire que les films élaborés sont suffisamment épais.



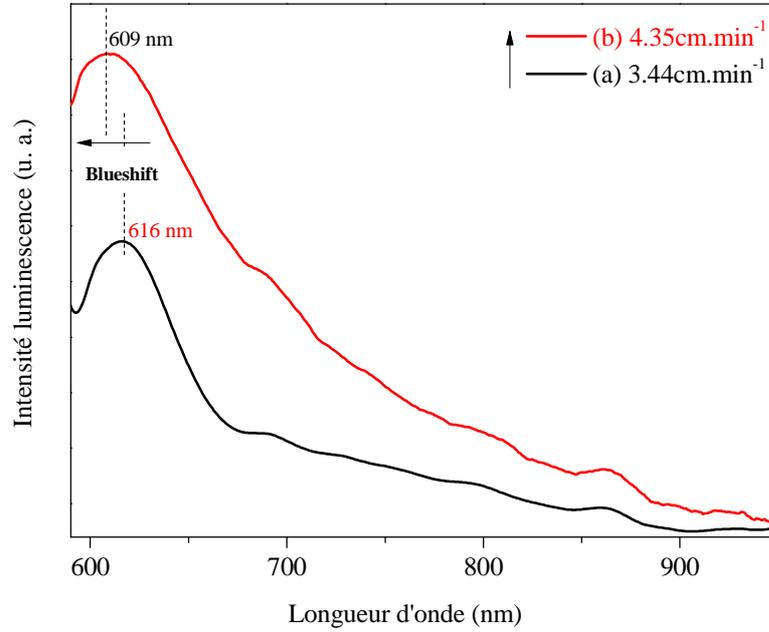
**Figure IV.25.** Spectre de transmissions de 4 et 5 bicouches de  $[\text{SiO}_2/(\text{TiO}_2 \text{ non dopé})]_{\text{S}2}$  obtenus à  $4.35 \text{ cm.min}^{-1}$  et traitées à  $550^\circ\text{C}$  pendant 20 minutes

#### IV.2.2.2. Photoluminescence

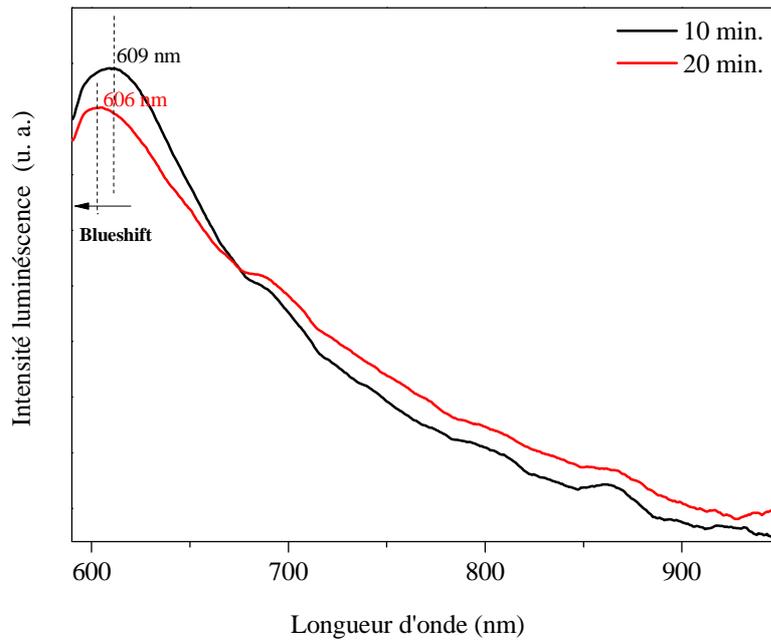
Dans cette partie, nous allons suivre l'évolution de la photoluminescence (PL), des échantillons en fonction de la longueur d'onde  $\lambda(\text{nm})$ .

La figure IV.26 illustre l'influence de la vitesse de tirage sur la photoluminescence (PL) du système  $[\text{SiO}_2/(\text{TiO}_2 \text{ non dopé})]_{\text{S}2}$ , traité à  $550^\circ\text{C}$  pendant 10 minutes. L'augmentation de la vitesse de  $3.44 \text{ cm.min}^{-1}$  (figure IV.26.a) à  $4.35 \text{ cm.min}^{-1}$  (figure IV.26.b) cause l'apparition de deux bandes d'émission intenses situées autour de 616 et 609 nm avec un décalage vers les petites longueurs d'onde (blue-shift). Ce dernier est probablement attribué au confinement quantique, ainsi qu'à l'augmentation de la taille des grains, alors que la figure IV.27 montre l'effet du temps de maintien sur l'intensité de la photoluminescence de 5 bicouches  $[\text{SiO}_2/(\text{TiO}_2 \text{ non dopé})]_{\text{S}2}$  obtenues à  $4.35 \text{ cm.min}^{-1}$  et traitées à la température de recuit  $550^\circ\text{C}$ . L'augmentation du temps de maintien de 10 minutes (figure IV.27.a) à 20 minutes (figure IV.27.b) provoque un déplacement des bandes d'émission vers les petites longueurs d'onde (blue-shift) de 609 à 608 nm accompagné d'une diminution de l'intensité de

la photoluminescence. Dans ce cas, le décalage des bandes d'émission et la diminution de la PL peuvent être, à la fois, liés à l'augmentation de la taille des grains et à la diminution des défauts sous l'effet de l'élévation du temps de maintien.



**Figure IV.26.** Spectres de Photoluminescence de 5 bicouches  $[\text{SiO}_2/(\text{TiO}_2 \text{ non dopé})]_{\text{S}_2}$  traitées à  $550^\circ\text{C}$  pendant 10 minutes et obtenues à : (a)  $3.44 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$  et (b)  $4.35 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$



**Figure IV.27.** Spectre de Photoluminescence de 5 bicouches  $[\text{SiO}_2/(\text{TiO}_2 \text{ non dopé})]_{\text{S}_2}$  obtenues à  $4.35 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$  et traitées à  $550^\circ\text{C}$  pendant : (a) 10 minutes et (b) 20 minutes

Il est à noter que le déplacement des bandes d'émission de la photoluminescence (PL) sous l'influence de la vitesse de tirage et le temps de maintien confirme le même phénomène observé dans l'analyse UV-Vis-IR, où nous avons remarqué que les spectres de transmission sont décalés aussi vers les petites longueurs d'onde.

En résumé, dans cette partie, nous avons développé deux méthodes d'élaboration des multibicouches  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ . Elles, nous ont permis, d'une part de mettre en œuvre deux systèmes,  $[\text{SiO}_2/(\text{TiO}_2 \text{ non dopé})]_{S1}$  et  $[\text{SiO}_2/(\text{TiO}_2 \text{ non dopé})]_{S2}$  distincts, et d'autre part, de réduire le temps d'élaboration de tels dispositifs. La seconde technique d'élaboration des systèmes S2 et/ou systèmes S1 permet d'avoir ces systèmes avec un temps d'au moins six fois plus court que ceux obtenus avec la première méthode d'élaboration. La réduction du temps d'élaboration des échantillons, nous fait éviter beaucoup de problèmes tels que les chocs thermiques et il permet l'obtention de films de très bonne qualité.

Nous avons pu constater que le décalage des spectres de transmittance et de photoluminescence est lié à la variation de la taille des grains. L'optimisation des paramètres opératoires, nous a permis de choisir :  $4.35 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$  la vitesse de tirage optimale ;  $550^\circ\text{C}$  la température de recuit et 5 bicouches le nombre de dépôt. Par conséquent, ces conditions de travail seront utilisées dans la suite de notre étude.

## **Partie 2. Élaboration des systèmes $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ :**

### **Cas du dioxyde de Titane ( $\text{TiO}_2$ ) dopé au Nickel**

Cette partie est consacrée à l'étude de l'influence du dioxyde de titane dopé au Nickel ( $\text{Ni}:\text{TiO}_2$ ) sur les propriétés structurales et optiques des multibicouches  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  du système  $[\text{SiO}_2/(\text{Ni}:\text{TiO}_2)]_{S2}$  obtenues par trempage-tirage (dip-coating).

Afin de doper la solution de  $\text{TiO}_2$ , nous avons utilisé l'acétate de Nickel (99,0% Sigma-Aldrich), qui a été dissous avec quelques gouttes d'éthanol et d'acide acétique. La solution obtenue est agitée et chauffée à  $60^\circ\text{C}$  pendant 2 heures, et après un court temps de repos, le mélange est utilisée pour doper la solution de  $\text{TiO}_2$ , suivant deux taux: 2% at. Ni et 5% at. Ni. Le sol  $\text{Ni}:\text{TiO}_2$  obtenu est agité à température ambiante pendant 8 heures afin de l'homogénéiser. La solution finale est de couleur verdâtre.

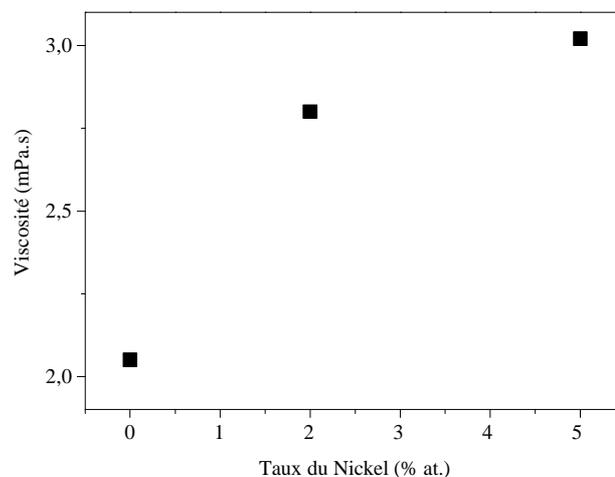
L'insertion des ions métalliques (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zr, Sn, W.. etc) dans la matrice de  $\text{TiO}_2$  affecte ses propriétés structurales et optiques [126]. En outre, le dopage de

TiO<sub>2</sub> avec des ions métalliques modifie le taux de recombinaison des charges [122], diminue la taille de grain [127], augmente la largeur de la bande interdite de TiO<sub>2</sub> et varie sa position spectrale [113]. En plus, l'utilisation d'ions métalliques comme dopant provoque un décalage des spectres de transmission et de photoluminescence vers le rouge [113,122,126,139], qui est attribué à la transition électronique entre le niveau électronique métallique "d" et la bande de conduction de TiO<sub>2</sub>, et génère une nouvelle bande d'absorption dans la région visible en raison de la formation d'un niveau d'énergie dans la bande interdite correspondant aux impuretés métalliques [115].

Devi *et al.* [163] ont montré que l'insertion du Nickel dans la matrice de TiO<sub>2</sub> diminue le coefficient de transmission et la taille des grains. Alors que, Kim *et al* [24] ont constaté que l'augmentation du taux de celui-ci déplace les spectres de transmission et de luminescence vers la région des grandes longueurs d'ondes et modifie l'indice optique; ce qui peut être expliqué par la localisation d'un niveau de piégeage à proximité de la bande de valence ou de la bande de conduction.

#### IV.1. L'influence du Nickel sur la viscosité de la solution de TiO<sub>2</sub>

La figure IV.28 illustre la variation de la viscosité de la solution de TiO<sub>2</sub> en fonction du taux du Nickel. Nous observons que l'insertion du Nickel, comme dopant, augmente la viscosité du sol TiO<sub>2</sub>, dont les valeurs de celle-ci sont 2.05, 2.80 et 3.02 mPa.s correspondant au TiO<sub>2</sub> non dopé, à 2% at. Ni:TiO<sub>2</sub> et 5% at. Ni:TiO<sub>2</sub>, respectivement. L'accroissement de la viscosité en fonction du taux de Ni contribue à la croissance de l'épaisseur des films élaborés.



**Figure IV.28.** Variation de la viscosité de la solution Ni:TiO<sub>2</sub> en fonction du taux du dopage au Nickel

La viscosité de la solution ( $\eta$ ), l'épaisseur des couches déposées ( $d$ ), ainsi que la vitesse de tirage ( $U$ ) sont liées par la relation suivante (Eq. IV.5) [164,165]:

$$d = c \cdot \left( \frac{\eta U}{\rho g} \right)^{1/2} \quad (\text{IV. 5})$$

Avec:

- ✓  $c$  est une constante, elle égale à 0,8 pour un liquide considéré comme newtonien;
- ✓  $\eta$  est la viscosité du sol en  $\text{Kg.m}^{-1}.\text{sec}^{-1}$ ;
- ✓  $U$  est la vitesse de tirage en  $\text{m.sec}^{-1}$ ;
- ✓  $\rho$  est la densité de la solution en  $\text{Kg.m}^{-3}$  et " $g$ " est la constante de gravité en  $\text{N.kg}^{-1}$ .

Dans cette partie, nous avons procédé uniquement au dopage des couches minces de  $\text{TiO}_2$  au Nickel, afin d'améliorer la synthèse des systèmes  $\text{SiO}_2/(\text{Ni}:\text{TiO}_2)$  et leurs propriétés optiques, pour d'éventuelles applications tels que : les miroirs de Bragg, les microcavités optiques, les couches hautement réfléchissantes dans le domaine du solaire et les guides d'ondes. Donc, les systèmes  $\text{SiO}_2/(\text{Ni}:\text{TiO}_2)$  sont préparés selon les conditions de l'élaboration du système (S2).

## IV.2. Les multibicouches $[\text{SiO}_2/(\text{Ni}:\text{TiO}_2)]_{\text{S2}}$ du Systèmes (S2)

Les propriétés structurales et optiques de 5 bicouches du système  $[\text{SiO}_2/(\text{TiO}_2 \text{ dopé Ni}]_{\text{S2}}$  en fonction de la vitesse de tirage, la température de recuit, le temps de maintien et le taux de dopage ont été étudiées. Pour cela, chaque couche mince déposée est traitée à  $450^\circ\text{C}$  ou  $550^\circ\text{C}$  pendant 30 secondes, puis tout le système obtenu subit un recuit global à  $450^\circ\text{C}$  ou  $550^\circ\text{C}$  pendant 10 ou 20 minutes. Les systèmes sont obtenus à la vitesse de tirage  $3.44 \text{ cm.min}^{-1}$  ou  $4.35 \text{ cm.min}^{-1}$  et à deux taux de Nickel (2% at. et 5% at.).

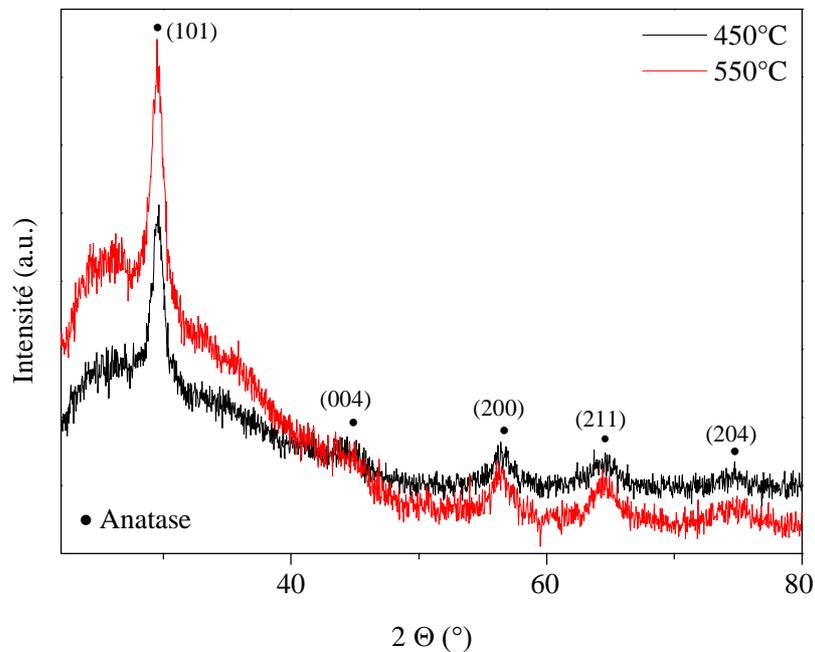
### IV.2.1. Propriétés structurales

#### IV.2.1.1. Diffraction des rayons X (DRX)

Les échantillons du système  $[\text{SiO}_2/(\text{Ni}:\text{TiO}_2)]_{\text{S2}}$  ont été analysés par DRX rasante en utilisant la radiation  $\text{CoK}\alpha$  ( $\lambda_{\text{Co}}=1.78897 \text{ \AA}$ ). Les résultats obtenus montrent l'influence de la température de recuit global, le temps de maintien global et le taux de dopage sur la structure du système.

#### IV.2.1.1.1. Influence de la température de recuit global

L'influence de la température de recuit sur la structure du système  $[\text{SiO}_2/(\text{Ni}:\text{TiO}_2)]_{\text{S}_2}$ , dopés à 2 at.% Ni et traitées à 450°C et 550°C est illustrée sur la figure IV.29. D'après cette dernière, nous observons que qu'elle soit le température de recuit, que le système  $[\text{SiO}_2/(2\% \text{ Ni}:\text{TiO}_2)]_{\text{S}_2}$  ayant subi un recuit global pendant 20 minutes, se cristallise selon la phase anatase dont les plans correspondant à celles-ci sont: (101), (004), (200), (211) et (204). Il est à noter que l'élévation de la température de 450°C à 550°C intensifie les pics de diffraction et fait réduire la largeur à mi-hauteur ( $\beta_x$ ) du pic le plus intense (101) de 1.42° à 1.14°. Cette dernière indique que la taille des grains calculée croit de 11.60 à 14.45 nm respectivement, indiquant ainsi l'amélioration de la cristallisation de la phase anatase [151].



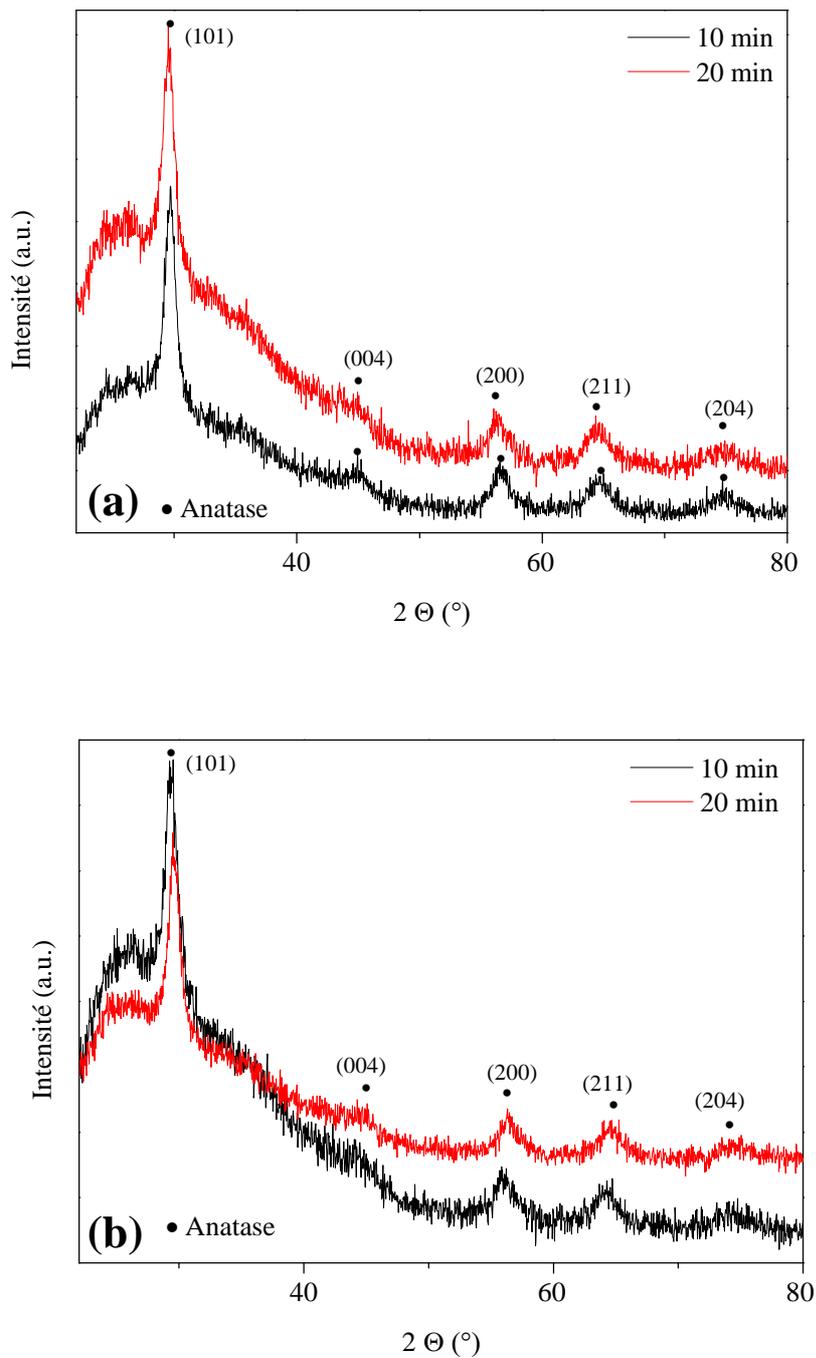
**Figure IV.29.** Diagramme de diffraction des rayons X de 5 bicouches  $[\text{SiO}_2/(\text{Ni}:\text{TiO}_2)]_{\text{S}_2}$  dopées 2 at.% Ni, obtenues à  $4.35 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$  et traitées à :450 et 550°C pendant 20 minutes

#### IV.2.1.1.2. Influence du temps de maintien global

La figure IV.30 représente l'influence de l'élévation du temps de maintien global de 10 à 20 minutes sur les propriétés structurales des systèmes  $[\text{SiO}_2/(\text{Ni}:\text{TiO}_2)]_{\text{S}_2}$ , traités à 550°C, dopées à 2% at. Ni (figure IV.30.a) et dopées 5% at. Ni (figure IV.30.b).

La figure V.30 montre la présence de plusieurs raies, qui sont attribués à la cristallisation de la phase anatase, et ceci quels que soient le temps de maintien global et le

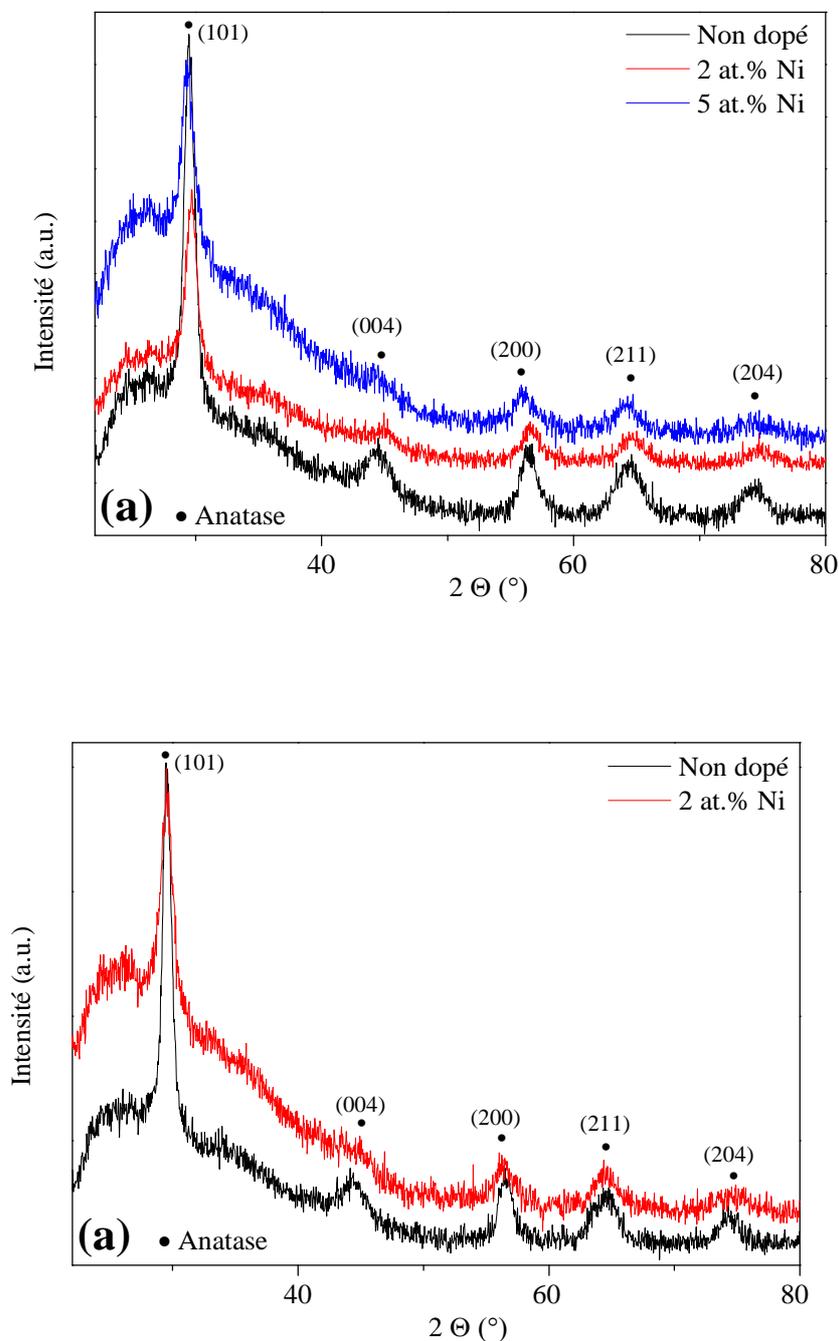
taux de dopage. Nous constatons que le dopage à 2% at. Ni (figure IV.30.a) et à 5% at. Ni (figure IV.30.b) cause la diminution de la largeur à mi-hauteur ( $\beta_x$ ) du pic le plus intense (101) de  $1.40^\circ$  à  $1.14^\circ$  (2% at. Ni) et de  $1.72^\circ$  à  $1.18^\circ$  (5% at. Ni), provoquant ainsi la même influence que la température de recuit global sur la structure du système.



**Figure IV.30.** Diagrammes de diffraction des rayons X de 5 bicouches  $[\text{SiO}_2/(\text{Ni}:\text{TiO}_2)]_{s2}$  obtenues à  $4.35 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$ , traitées à  $550^\circ\text{C}$  pendant 10 et 20 minutes :  
(a) dopées à 2% at. Ni et (b) dopées à 5% at. Ni

### IV.2.1.1.3. Influence du dopage

La figure IV.31 montre les diagrammes des systèmes  $[\text{SiO}_2/(\text{Ni}:\text{TiO}_2)]_{S2}$ , dopés à deux taux de Ni et traitées à  $550^\circ\text{C}$  pendant 10 et 20 minutes.



**Figure IV.31.** Diagrammes de diffraction des rayons X de 5 bicouches  $[\text{SiO}_2/(\text{Ni}:\text{TiO}_2)]_{S2}$  obtenues à  $4.35 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$  et traitées à  $550^\circ\text{C}$  pendant:

- (a) 10 min. pour les cas : non dopées, dopées 2% at. Ni et dopées 5% at. Ni  
(b) 20 min. pour les cas : non dopées et dopées 2% at. Ni

D'après cette figure nous observons la présence des raies suivant : (101), (004), (200), (211) et (204) qui sont attribuées à la phase anatase et ceux-ci quels que soient le taux de dopage et le temps de maintien global.

Nous notons que lorsque le temps de maintien global est de 10 minutes (figure IV.31.a) le pic correspondant au plan (101) devient moins intense et sa largeur à mi-hauteur ( $\beta_x$ ) s'élargisse en fonction de l'élévation du taux de dopage. Les valeurs de ( $\beta_x$ ) sont :  $0.95^\circ$ ,  $1.40^\circ$  et  $1.72^\circ$  correspondant aux systèmes  $[\text{SiO}_2/(\text{TiO}_2 \text{ non dopé})]_{\text{S}_2}$ ,  $[\text{SiO}_2/(2\% \text{ at. Ni:TiO}_2)]_{\text{S}_2}$  et  $[\text{SiO}_2/(5\% \text{ at. Ni:TiO}_2)]_{\text{S}_2}$ , respectivement.

Nous remarquons aussi, pour un temps de maintien global de 20 minutes (figure IV.31.b), que l'intensité de celui-ci décroît en fonction l'accroissement du taux de dopage et sa largeur à mi-hauteur ( $\beta_x$ ) s'agrandisse de  $0.88^\circ$  à  $1.14^\circ$  correspondant aux systèmes  $[\text{SiO}_2/(\text{TiO}_2 \text{ non dopé})]_{\text{S}_2}$  et  $[\text{SiO}_2/(2\% \text{ at. Ni:TiO}_2)]_{\text{S}_2}$ , respectivement. Par conséquent, nous relevons d'après le tableau IV.5, que la taille des grains calculée décroît de 18.71 à 9.57 nm, et ceci quels que soient le taux de dopage et le temps de maintien global. Cette diminution est probablement attribuée à l'augmentation des microdéformations ( $\epsilon$ ) provoquées par l'insertion du Nickel dans la matrice du dioxyde de titane.

En conclusion, les systèmes  $[\text{SiO}_2/(\text{Ni:TiO}_2)]_{\text{S}_2}$  se cristallisent uniquement selon la phase anatase, et ceux-ci quels que soient la température de recuit, le temps de maintien et le taux de dopage. Nous remarquons que l'augmentation de la température de recuit ainsi que le temps de maintien provoque la croissance de la taille des grains, alors que l'élévation du taux de dopage provoque l'effet contraire c'est-à-dire la diminution de celle-ci.

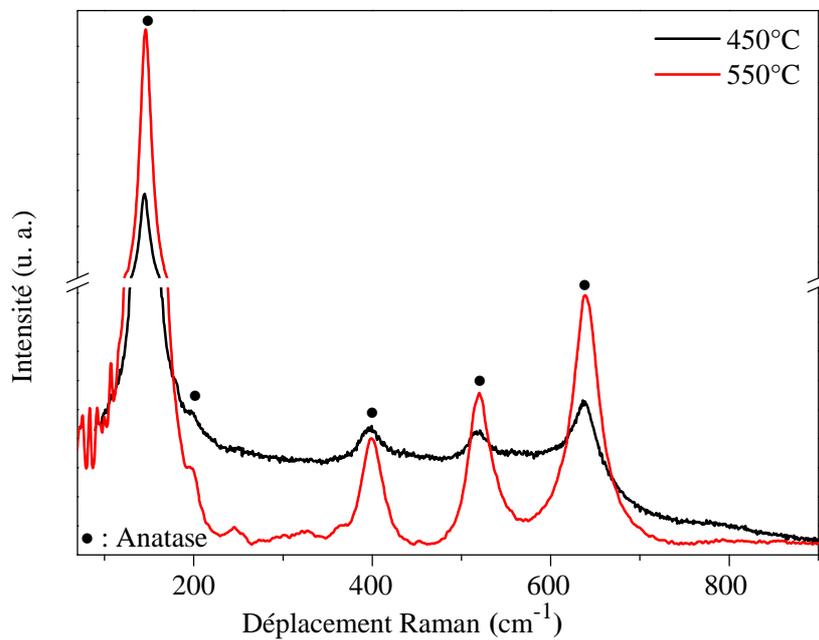
#### **IV.2.1.2. Spectroscopie Raman**

Nous avons aussi analysé les mêmes échantillons par Spectroscopie Raman, au sein du Laboratoire de Céramiques à l'Université Constantine 1, en utilisant une source laser de longueur d'onde 532 nm d'un micro-Raman SENTERRA BRUKER, équipé d'un microscope INFINITY 1, Olympus U-TV1X-2 T7 TOKYO JAPAN. Les résultats obtenus concernent l'influence de la température de recuit, le temps de recuit et le taux de dopage sur la structure du système  $[\text{SiO}_2/(\text{Ni:TiO}_2)]_{\text{S}_2}$ .

##### **IV.2.1.2.1. Influence de la température de recuit et du temps de maintien global**

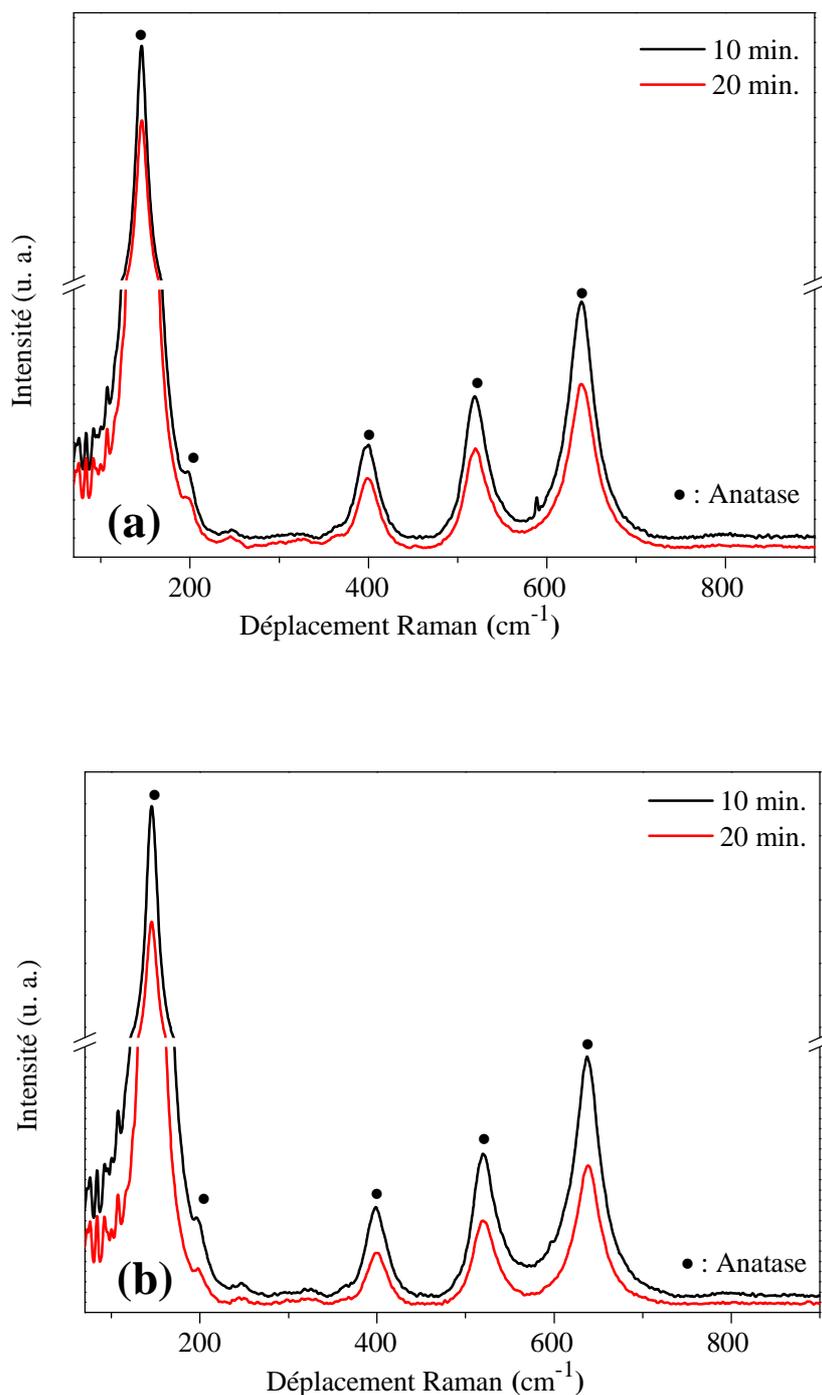
La figure IV.32 montre les spectres Raman du système  $[\text{SiO}_2/(\text{Ni:TiO}_2)]_{\text{S}_2}$ , dopé à 2 at.% Ni et traités à deux température de recuit :  $450^\circ\text{C}$  et  $550^\circ\text{C}$ . La figure IV.32.a illustre le

système  $[\text{SiO}_2/(\text{Ni}:\text{TiO}_2)]_{\text{S}2}$  ayant subi un recuit global de  $450^\circ\text{C}$  et  $550^\circ\text{C}$  pendant 20 minutes. Il est à observer que l'élévation de la température de recuit de  $450^\circ\text{C}$  à  $550^\circ\text{C}$  intensifie les bandes de vibration, de la phase anatase, situées autour de  $145\text{ cm}^{-1}$  ( $E_g$ ),  $198\text{ cm}^{-1}$  ( $E_g$ ),  $396\text{ cm}^{-1}$  ( $B_{1g}$ ),  $515\text{ cm}^{-1}$  ( $A_{1g}+B_{1g}$ ) et  $637\text{ cm}^{-1}$  ( $E_g$ ) et provoque la diminution de la largeur à mi-hauteur ( $\beta_R$ ) de la bandes la plus intense située autour de  $145\text{ cm}^{-1}$  ( $E_g$ ). D'après la relation (IV.4), la diminution de ( $\beta_R$ ) de  $22.26$  à  $18.19\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à l'augmentation de la taille des grains.



**Figure IV. 32.** Spectres Raman de 5 bicouches  $[\text{SiO}_2/(\text{Ni}:\text{TiO}_2)]_{\text{S}2}$  obtenues à  $4.35\text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$ , dopées à 2% at. Ni et traitée pendant 20 minutes à  $450^\circ\text{C}$  et  $550^\circ\text{C}$

La figure IV.33 illustre les spectres Raman des systèmes  $[\text{SiO}_2/(\text{Ni}:\text{TiO}_2)]_{\text{S}2}$ , traités à  $550^\circ\text{C}$  pendant un temps de maintien global de 10 et 20 minutes, et dopés à 2% at. Ni (figure IV.33.a) et 5% at. Ni (figure IV.33.b). Nous remarquons la présence des bandes de vibration situées autour de  $145\text{ cm}^{-1}$  ( $E_g$ ),  $198\text{ cm}^{-1}$  ( $E_g$ ),  $396\text{ cm}^{-1}$  ( $B_{1g}$ ),  $515\text{ cm}^{-1}$  ( $A_{1g}+B_{1g}$ ),  $637\text{ cm}^{-1}$  ( $E_g$ ) de la phase anatase, et ceux-ci quels que soient le taux de dopage et le temps de maintien global. Nous observons que l'accroissement du temps de maintien global provoque la diminution de l'intensité des bandes et fait décroître ( $\beta_R$ ), selon le tableau IV.6, de  $19.41$  à  $18.19\text{ cm}^{-1}$  (2% at. Ni) et de  $19.87$  à  $17.35\text{ cm}^{-1}$  (5% at. Ni).

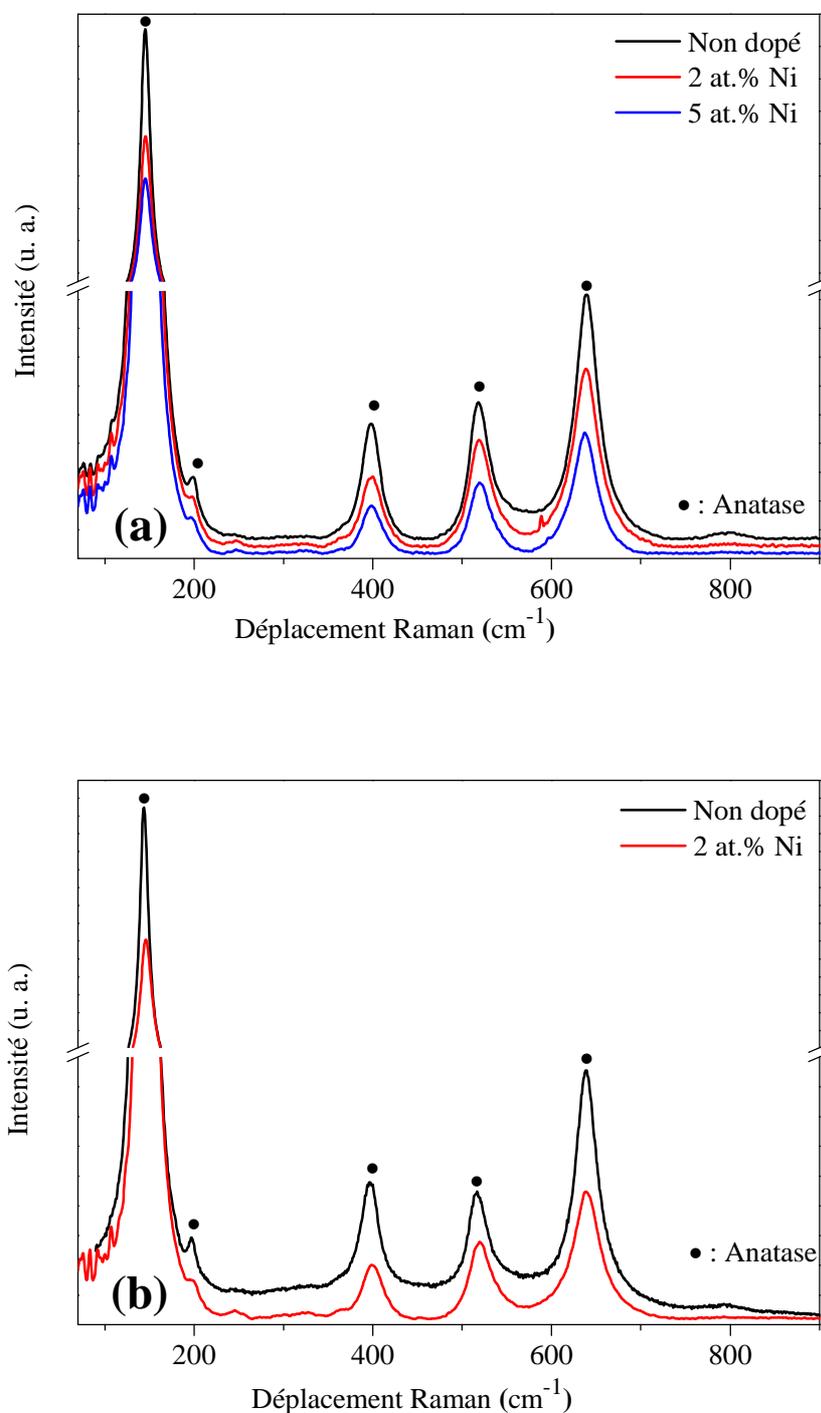


**Figure IV. 33.** Spectres Raman de 5 bicouches  $[\text{SiO}_2/(\text{Ni}:\text{TiO}_2)]_{\text{S}_2}$  obtenues à  $4.35 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$ , traitées à  $550^\circ\text{C}$  pendant : 10 et 20 minutes et dopées à : (a) 2% at. Ni et (b) 5% at. Ni

#### IV.2.1.2.2. Influence du dopage

La figure IV.34 montre les spectres Raman du système  $[\text{SiO}_2/(\text{Ni}:\text{TiO}_2)]_{\text{S}_2}$ , traité à  $550^\circ\text{C}$  pendant 10 minutes (figure IV.34.a) et 20 minutes (figure IV.34.b). Ces figures

confirment la présence des bandes situées autour de  $145\text{ cm}^{-1}$  ( $E_g$ ),  $198\text{ cm}^{-1}$  ( $E_g$ ),  $396\text{ cm}^{-1}$  ( $B_{1g}$ ),  $515\text{ cm}^{-1}$  ( $A_{1g}+B_{1g}$ ),  $637\text{ cm}^{-1}$  ( $E_g$ ) de la phase anatase, quels que soient le taux de dopage et le temps de maintien global.



**Figure IV.34.** Spectres Raman de 5 bicouches  $[\text{SiO}_2/(\text{Ni}:\text{TiO}_2)]_{\text{S}_2}$ , obtenues  $4.35\text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$  traitées à  $550^\circ\text{C}$  pendant: (a) 10 min. pour les cas : non dopées, dopées 2 at.% Ni et dopées 5 at.% Ni, et (b) 20 min. pour les cas : non dopées et dopées 2 at.% Ni

Il est à noter que l'augmentation du taux de dopage diminue l'intensité des bandes de vibration du système  $[\text{SiO}_2/(\text{Ni}:\text{TiO}_2)]_{\text{S}_2}$ , traité à  $550^\circ\text{C}$  pendant un temps maintien global de 10 minutes (figure IV. 34.a). Aussi, nous pouvons observer que la largeur à mi-hauteur ( $\beta_{\text{R}}$ ) de la bande la plus intense située autour de  $145\text{ cm}^{-1}$  ( $E_{\text{g}}$ ) croît selon les valeurs suivantes :  $15.61$ ,  $197.41$  et  $19.87\text{ cm}^{-1}$  (tableau IV.5) correspondant respectivement aux systèmes  $[\text{SiO}_2/(\text{TiO}_2\text{ non dopé})]_{\text{S}_2}$ ,  $[\text{SiO}_2/(2\% \text{ at. Ni}:\text{TiO}_2)]_{\text{S}_2}$  et  $[\text{SiO}_2/(5\% \text{ at. Ni}:\text{TiO}_2)]_{\text{S}_2}$ . Alors que, l'intensité des bandes de vibration du système  $[\text{SiO}_2/(\text{Ni}:\text{TiO}_2)]_{\text{S}_2}$ , traité à  $550^\circ\text{C}$  pendant un temps de maintien global de 20 minutes, diminue en fonction de la croissance du taux de dopage (figure IV.34.b). D'après les résultats de calcul figurant dans le tableau IV.5, nous notons que la largeur à mi-hauteur ( $\beta_{\text{R}}$ ) de la bande la plus intense située autour de  $145\text{ cm}^{-1}$  ( $E_{\text{g}}$ ), accroît de  $14.24$  à  $18.19\text{ cm}^{-1}$  correspondant respectivement aux systèmes  $[\text{SiO}_2/(\text{TiO}_2\text{ non dopé})]_{\text{S}_2}$  et  $[\text{SiO}_2/(2\% \text{ at. Ni}:\text{TiO}_2)]_{\text{S}_2}$ .

En résumé, nous constatons, d'une part la présence des bandes de vibration situées autour de  $145\text{ cm}^{-1}$  ( $E_{\text{g}}$ ),  $198\text{ cm}^{-1}$  ( $E_{\text{g}}$ ),  $396\text{ cm}^{-1}$  ( $B_{1\text{g}}$ ),  $515\text{ cm}^{-1}$  ( $A_{1\text{g}}+B_{1\text{g}}$ ),  $637\text{ cm}^{-1}$  ( $E_{\text{g}}$ ) de la phase anatase, quels que soient les conditions de travail, et d'autre part, la largeur à mi-hauteur ( $\beta_{\text{R}}$ ) de la bande la plus intense située autour de  $145\text{ cm}^{-1}$  ( $E_{\text{g}}$ ), qui diminue de  $22.26$  à  $17.35\text{ cm}^{-1}$  en fonction de l'accroissement de la température de recuit et le temps de maintien global. Par contre, elle augmente de  $14.24$  à  $19.87\text{ cm}^{-1}$  avec l'élévation du taux de dopage. Par ailleurs, les résultats obtenus par la spectroscopie Raman sont en bon accord avec ceux obtenus par diffraction des rayons X (DRX).

### IV.2.1.3. Croissance cristalline et l'effet de la microdéformation

Dans cette partie, nous allons étudier l'influence de la taille des grains sur les propriétés structurales et optiques du système  $[\text{SiO}_2/(\text{Ni}:\text{TiO}_2)]$ . Nous avons calculé celle-ci à partir des diagrammes de diffraction, selon l'équation de Scherrer [151] et des spectres de spectroscopie Raman d'après la formule de Mathews *et al.* [162].

#### IV.2.1.3.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La taille des grains (cristallites) des échantillons a été calculée à partir des diagrammes de diffraction (DRX) en utilisant l'Eq. IV.3. Les diagrammes de diffraction des rayons X peuvent être, aussi, exploités pour déterminer les microdéformations ( $\epsilon$ ). Ces dernières sont calculées à partir de l'Eq. IV.2. D'après les résultats du tableau IV.5, nous notons que la largeur à mi-hauteur ( $\beta_{\text{X}}$ ) du pic le plus intense (101) diminue avec l'élévation de la

température de recuit et le temps de maintien global et ceci quel que soit le taux de dopage; ce qui provoque la croissance de la taille des grains de 9.57 à 14.45 nm. Cette croissance peut être liée à la diminution des microdéformations ( $\epsilon$ ) dans les échantillons. En revanche, l'accroissement du taux de dopage provoque l'augmentation de ( $\beta_X$ ) induisant ainsi la décroissance de la taille des grains de 18.71 à 9.57 nm, quel que soit le temps de maintien global. Ceci peut être expliqué par l'augmentation des microdéformations dans les échantillons sous l'effet de l'insertion du Nickel et de la température de recuit.

#### IV.2.1.3.2. Spectroscopie Raman

Aussi nous avons calculé la taille des grains et la largeur à mi-hauteur ( $\beta_R$ ) de la bande la plus intense à partir des spectres Raman en utilisant l'Eq. IV.4. Les résultats de celles-ci sont aussi répertoriés dans le tableau IV.5. D'après ce dernier, nous notons que la largeur à mi-hauteur ( $\beta_R$ ) de la bande la plus intense ( $E_g$ ), qui est située autour de  $145 \text{ cm}^{-1}$  diminue avec l'augmentation de la température de recuit et le temps de maintien global. Cette décroissance implique une croissance de la taille des grains. En outre, lorsque ( $\beta_R$ ) augmente en fonction de l'augmentation du taux de dopage, et ceci quel que soit le temps de maintien global ; ce qui suppose que la taille des grains diminue.

Par conséquent, les résultats de calcul obtenus à partir les diagrammes de diffraction des rayons X et les spectres de spectroscopie Raman confirment, d'une part, que la taille des grains croît avec l'élévation de la température de recuit et le temps de maintien global quel que soit le taux de dopage, et d'autre part elle décroît en fonction de l'accroissement du taux de dopage, et ceci quel que soit le temps de maintien global. Nous déduisons, que les résultats obtenus par diffraction des rayons X et par Raman sont en bon accord.

**Tableau IV.5.** Tableau illustrant la largeur à mi-hauteur ( $\beta_X, \beta_R$ ), la taille des grains ( $D_X, D_R$ ) et les microdéformations ( $\epsilon$ ) du pic (101) de :  $[\text{SiO}_2/(\text{TiO}_2 \text{ non dopé})]_{S2}$  et  $[\text{SiO}_2/(\text{Ni}:\text{TiO}_2)]_{S2}$ .

En fonction de	Échantillon	DRX				Raman	
		$\beta_X$ (°)	$D_X$ (nm)	$\epsilon$ ( $\times 10^{-2}$ )	$\beta_R$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$D_R$ (nm)	
Recuit (°C)	5/5, 4.35 $\text{cm} \cdot \text{min}^{-1}$ , 20 min., 2% Ni	450	1.42	11.60	23.69	22.26	16.76
		550	1.14	14.45	27.56	18.19	16.89
Temps de recuit global (min.)	5/5, 4.35 $\text{cm} \cdot \text{min}^{-1}$ , 550°C, 2% Ni	10	1.40	11.76	23.20	19.41	16.85
		20	1.14	14.45	27.56	18.19	16.89
	5/5, 4.35 $\text{cm} \cdot \text{min}^{-1}$ , 550°C, 5% Ni	10	1.72	9.57	29.01	19.87	16.89
		20	1.18	13.96	23.45	17.35	16.93
Dopage (at.% Ni)	5/5, 4.35 $\text{cm} \cdot \text{min}^{-1}$ , 550°C, 10 min.	0	0.95	17.33	22.97	15.61	17.05
		2	1.40	11.76	23.20	19.41	16.85
		5	1.72	9.57	29.01	19.87	16.83
	5/5, 4.35 $\text{cm} \cdot \text{min}^{-1}$ , 550°C, 20 min.	0	0.88	18.71	20.06	14.24	17.20
		2	1.14	14.45	27.56	18.19	16.89

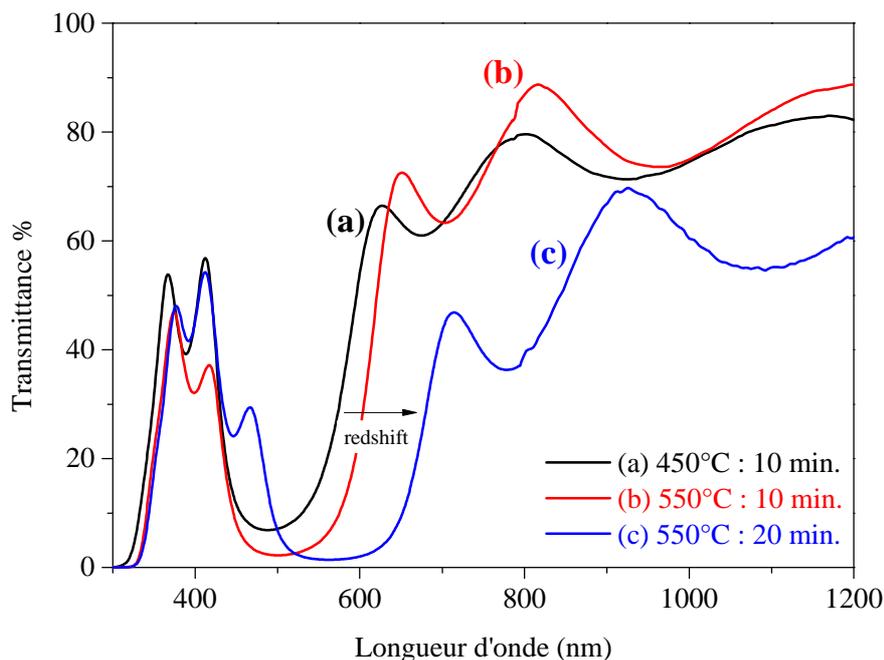
## IV.2.2. Propriétés optiques

### IV.2.2.1. Spectrophotométrie UV-Vis-NIR

Dans cette partie, nous allons suivre l'évolution des spectres de la transmittance (T%), de nos échantillons, en fonction de la longueur d'onde ( $\lambda$ (nm)) dans la gamme spectral 300-1200 nm.

#### IV.2.2.1.1. Influence de la température de recuit global

La figure IV.35 illustre les spectres de transmission du système  $[\text{SiO}_2/(\text{Ni}:\text{TiO}_2)]_{\text{S}_2}$ , dopé à 2 at.% Ni et traité à deux températures de recuit 450°C et 550°C, pendant deux temps de maintien global de 10 et 20 minutes. Nous observons, d'après cette figure, que la température de recuit ainsi que le temps de maintien global contribuent à l'élargissement de la largeur de la bande d'arrêt, et décalent son centre vers les grandes longueurs d'ondes (red-shift) et diminuent le coefficient de transmission.



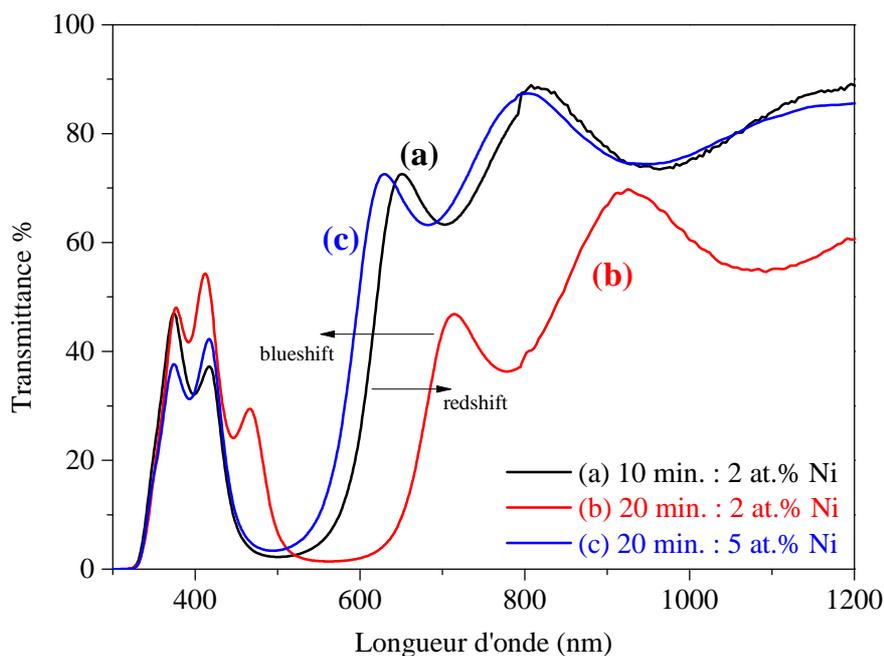
**Figure IV.35.** Spectre de transmissions de 5 bicouches  $[\text{SiO}_2/(\text{Ni}:\text{TiO}_2)]_{\text{S}_2}$  obtenues à  $4.35 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$ , dopées à 2 at.% Ni et traitée: (a) à 450°C pendant 10 min., (b) à 550°C pendant 10 min. et (c) à 550°C pendant 20min.

Selon le tableau IV.6, lorsque le temps de maintien global est de 10 minutes, le coefficient de transmission (T%) diminue de 6.89% à 2.26%, la largeur de la bande d'arrêt ( $w$ ) s'agrandisse de 143.60 à 172.01 nm et son centre ( $\lambda_{\text{cent}}$ ) se déplace de 488 à 500 nm en

fonction de l'augmentation de la température de recuit de 450°C (figure IV.35.a) à 550°C (figure IV.35.b). De même, nous observons les mêmes effets, lorsque nous augmentons le temps de maintien global de 10 minutes (figure IV.35.b) à 20 minutes (figure IV.35.c), pour la température de recuit de 550°C, nous remarquons que le coefficient de transmission (T) diminue de 2.26% à 1.46%, et que la largeur de la bande d'arrêt (w) s'élargisse de 172.01 à 185.30 nm et son centre ( $\lambda_{\text{cent}}$ ) se décale de 500 à 562 nm. Il est à constater que l'élargissement de la bande d'arrêt (w) ainsi que le décalage de son centre ( $\lambda_{\text{cent}}$ ) vers les grandes longueurs d'onde (red-shift) peut être liés à la décroissance de la taille des grains.

#### IV.2.2.1.2. Influence du temps de maintien global

L'influence du temps de maintien global sur la transmission des systèmes  $[\text{SiO}_2/(\text{Ni}:\text{TiO}_2)]_{\text{S}_2}$ , dopés à deux taux de dopage (2% at. Ni et 5% at. Ni) et traités à 550°C pendant deux temps de maintien de 10 et 20 minutes, est présenté dans figure IV.36.



**Figure IV.36.** Spectres de transmissions de 5 bicouches  $[\text{SiO}_2/(\text{Ni}:\text{TiO}_2)]_{\text{S}_2}$ , obtenues à  $4.35 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$  et traitées à 550°C pendant: (a) 10 min. dopées 2% at. Ni, (b) 20 min. dopées 2% at. Ni et (c) 20 min. dopées 5% at. Ni

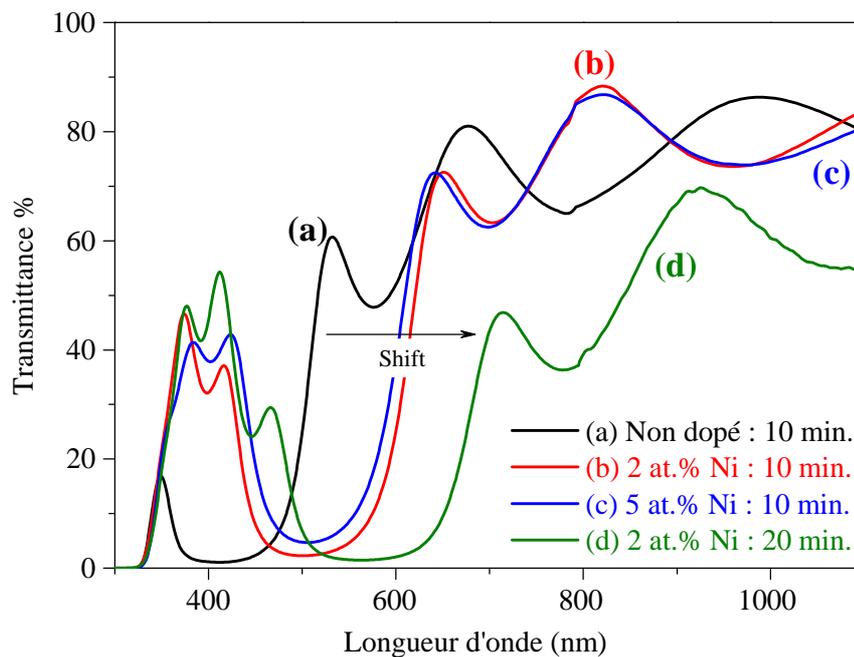
Nous remarquons, que lorsque nous élevons le temps de maintien global de 10 minutes (figure IV.36.a) à 20 minutes (figure IV.36.b), pour un taux de dopage de 2% at. Ni, le coefficient de transmission (T) diminue de 2.26% à 1.46%, la largeur de la bande d'arrêt (w) s'accroît de 172.01 à 185.30 nm et son centre ( $\lambda_{\text{cent}}$ ) se décale de 500 à 562 nm (red-shift). Par

contre, lorsque nous varions le taux de dopage de 2% at. Ni (figure IV.36.b) à 5% at. Ni (figure IV.36.c), pour un temps de maintien global de 20 minutes, le coefficient de transmission (T) croît de 1.46% à 3.39%, la largeur de la bande d'arrêt (w) diminue de 185.30 à 145.14 nm et son centre ( $\lambda_{\text{cent}}$ ) se déplace de 562 à 494 nm (blue-shift).

D'après le tableau IV.6, nous constatons que le décalage du centre de la bande d'arrêt vers les grandes longueurs d'onde peut être attribué à la croissance de la taille des grains tandis que la décroissance de celle-ci peut être liée au déplacement vers les petites longueurs d'onde.

#### IV.2.2.1.3. Influence du dopage

La figure IV.37 montre les spectres de transmission des systèmes  $[\text{SiO}_2/(\text{Ni}:\text{TiO}_2)]_{\text{S}_2}$ , traités à 550°C pendant deux temps de maintien de 10 et 20 minutes et dopés à deux taux de dopage (2 at.% Ni et 5 at.% Ni).



**Figure IV.37.** Spectres de transmissions de 5 bicouches  $[\text{SiO}_2/(\text{Ni}:\text{TiO}_2)]_{\text{S}_2}$  obtenues à  $4.35 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$  traitées à 550°C pendant : (a) 10 min. non dopées, (b) 10 min. dopées 2% at. Ni, (c) 10 min. dopées 5% at. Ni et (d) 20 min. dopée 2 at.% Ni

Selon cette figure, lorsque le temps de maintien global est de 10 minutes, le coefficient de transmission s'élève de 1.06% à 2.26%, la largeur de la bande d'arrêt augmente de 144.00 à

172.10 nm et son centre se décale de 412 à 500 nm (red-shift) correspondant respectivement au  $\text{TiO}_2$  non dopé (figure IV.37.a), dopé à 2% at. Ni (figure IV.37.b). Par contre, l'augmentation du taux de dopage de 2% at. Ni (figure IV.37.b) à 5% at. Ni (figure IV.37.c), augmente le coefficient de transmission de 2.26% à 4.70%, diminue la largeur de la bande d'arrêt de 172.10 à 145.14 nm et décale son centre de 500 à 506 nm (red-shift).

Comme nous pouvons le remarquer, lorsque nous augmentons le temps de maintien global de 10 minutes (figure IV.37.b) à 20 minutes (figure IV.37.d), pour un taux de dopage de 2% at. Ni, le coefficient de transmission diminue de 2.26% à 1.46%, la largeur de la bande d'arrêt s'élargit de 172.10 à 185.30 nm et son centre se décale de 500 à 562 nm (red-shift). Le décalage vers les grandes longueurs d'onde s'explique probablement par l'augmentation de la taille des grains. Par contre, dans le cas de l'augmentation du taux du dopage, pour un temps de maintien global de 10 minutes, nous notons que le centre de la bande d'arrêt se décale vers les grandes longueurs d'onde (red-shift). Ce décalage est éventuellement accompagné d'une diminution de la taille des grains.

En résumé, Le décalage vers les petites ou vers les grandes longueurs d'onde est liés, respectivement, à la diminution ou à l'augmentation de la taille des grains et ceci, quels que soient la température de recuit et le taux de dopage, pour un temps de maintien global de 20 minutes. Par contre, lorsque celui-ci est de 10 minutes, nous observons que l'accroissement du taux du dopage contribue à la décroissance de la taille des grains et le déplacement de la bande s'opère vers les grandes longueurs d'onde.

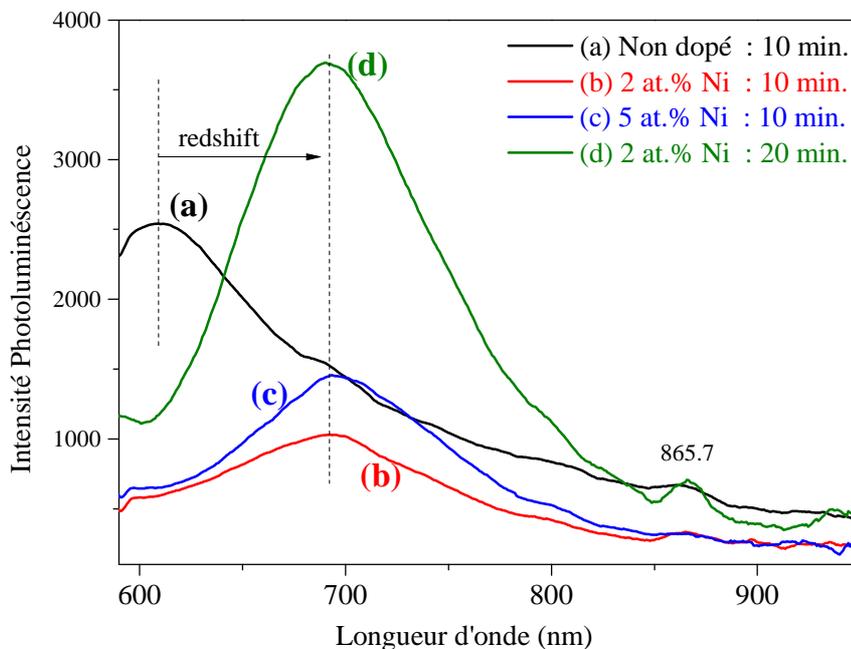
**Tableau IV.6.** Tableau illustrant la largeur de la bande interdite ( $w$ ), le coefficient de transmission ( $T\%$ ), le centre de la bande interdite ( $\lambda_{cent}$ ) et la taille des grains ( $D_x$ ), des systèmes  $[\text{SiO}_2/(\text{TiO}_2 \text{ non dopé})]_{S2}$  et  $[\text{SiO}_2/(\text{Ni}:\text{TiO}_2)]_{S2}$

En fonction de		Bande d'arrêt				Taille des grains
		Échantillon	$w$ (nm)	$T\%$	$\lambda_{cent}$ (nm)	$D_x$ (nm)
Recuit ( $^{\circ}\text{C}$ )	5/5, 4.35 cm.min <sup>-1</sup> , 10 min., 2% Ni	450	143.60	6.89	488	/
		550	172.01	2.26	500	11.76
	5/5, 4.35 cm.min <sup>-1</sup> , 20 min., 2% Ni	550	185.30	1.46	562	14.45
Temps de recuit global (min.)	5/5, 4.35 cm.min <sup>-1</sup> , 550 $^{\circ}\text{C}$ , 2% Ni	10	172.01	2.26	500	11.76
		20	185.30	1.46	562	14.45
	5/5, 4.35 cm.min <sup>-1</sup> , 550 $^{\circ}\text{C}$ , 5% Ni	20	145.14	3.39	494	13.96
Taux de dopage (% at.)	5/5, 4.35 cm.min <sup>-1</sup> , 550 $^{\circ}\text{C}$ , 10 min.	0	144.00	1.06	412	17.33
		2	172.01	2.26	500	11.76
		5	145.14	4.70	506	9.57
	5/5, 4.35 cm.min <sup>-1</sup> , 550 $^{\circ}\text{C}$ , 20 min.	2	185.30	1.46	562	14.45

Il faut noter, pour un temps de maintien global de 20 minutes, que l'élargissement ou le rétrécissement de la bande d'arrêt, ainsi que l'élévation ou la diminution du coefficient de transmission sont associés, respectivement, à la croissance ou à la décroissance de la taille des grains et ceci quels que soient la température de recuit et le taux de Nickel.

#### IV.2.2.2. Photoluminescence

Nous allons suivre l'évolution de la photoluminescence (PL), des échantillons, en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$ (nm) dans une gamme spectral de 590-950 nm. La figure IV.38 montre les spectres de photoluminescence des systèmes  $[\text{SiO}_2/(\text{TiO}_2 \text{ non dopé})]_{\text{S}_2}$  et  $[\text{SiO}_2/(\text{Ni}:\text{TiO}_2)]_{\text{S}_2}$  traités à  $550^\circ\text{C}$  pendant deux temps de maintien global de 10 et 20 minutes et dopés à deux taux de dopage 2% at. Ni et 5% at. Ni.



**Figure IV.38.** Spectre de Photoluminescence de 5 bicouches  $[\text{SiO}_2/(\text{Ni}:\text{TiO}_2)]_{\text{S}_2}$  obtenues à  $4.35 \text{ cm}.\text{min}^{-1}$ , traitées à  $550^\circ\text{C}$  pendant : (a) 10 min. non dopées, (b) 10 min. dopées 2% at. Ni, (c) 10 min. dopées 5% at. Ni et (d) 20 min. dopée 2 at.% Ni

Pour un temps de maintien global de 10 minutes, nous constatons que l'élévation du taux de Nickel fait décaler les spectres de Photoluminescence vers les grandes longueurs d'onde (red-shift), dont les positions du pic d'émission intense sont situés à 609 nm (figure IV.38.a), à 693 nm (figure IV.38.b) et à 694 nm (figure IV.38.c) correspondant respectivement aux systèmes  $[\text{SiO}_2/(\text{TiO}_2 \text{ non dopé})]_{\text{S}_2}$ ,  $[\text{SiO}_2/(2 \text{ at.}\% \text{ Ni}:\text{TiO}_2)]_{\text{S}_2}$  et  $[\text{SiO}_2/(5 \text{ at.}\% \text{ Ni}:\text{TiO}_2)]_{\text{S}_2}$ . Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par UV-Vis-IR. Nous

notons aussi que l'accroissement du taux de dopage provoque le décalage de ces pics, qui s'accompagnent par une diminution de l'intensité des bandes d'émission. Ce phénomène est dû probablement, d'une part, à l'induction d'un nouveau niveau de piégeage dans la région du gap et d'autre à la diminution du taux de recombinaison électron-trou [24,113,122]. D'après le tableau IV.5, nous pensons que le décalage ainsi que la diminution de l'intensité des bandes d'émission peuvent être liés à la diminution de la taille des grains.

En ce qui concerne les échantillons dopés à 2% at. Ni et traités à 550°C puis maintenu pendant 10 minutes (figure IV.38.b) et 20 minutes (figure IV.38.d). L'accroissement du temps de maintien intensifie la bande d'émission et provoque l'apparition d'une deuxième bande d'émission située autour de 865.7 nm. Cela peut être attribué à l'augmentation du taux de recombinaison du taux électron trou et à la diminution des microdéformations (tableau IV.5), conduisant ainsi la réduction des défauts tels que les joints de grains et les pores.

#### IV.2.2.3. Spectroscopie des lignes noires (m-lines)

La figure IV. 39 illustre les spectres m-lines des systèmes  $[\text{SiO}_2/\text{TiO}_2 \text{ non dopé}]_{\text{S2}}$  et  $[\text{SiO}_2/\text{Ni}:\text{TiO}_2]_{\text{S2}}$  obtenus à la vitesse  $4.35 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$  et traités à 550°C pendant 10 minutes. Les modes obtenus sont déterminées par l'équation suivante (Eq. III.10):

$$n_e = n_f \sin \theta_i$$

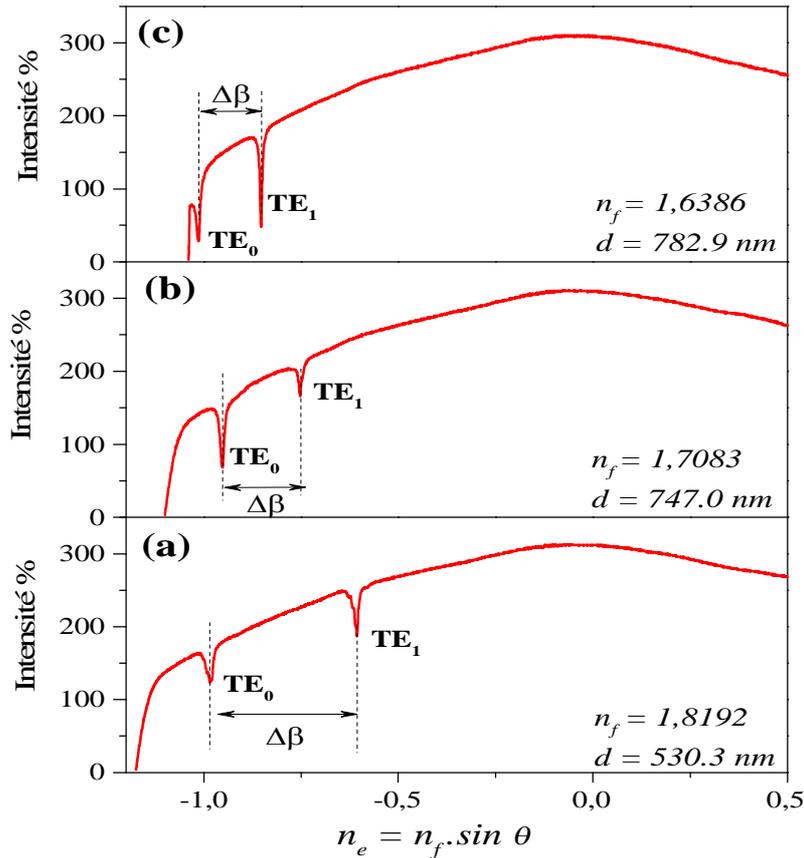
Où " $n_e$ " est l'indice effectif du mode,  $n_f$  est l'indice du films (système) et " $\theta_i$ " est l'angle d'incidence.

De la position angulaire du mode guidé TE, nous pouvons déduire les indices effectifs correspondants. Ces valeurs sont ainsi utilisées pour calculer les différents paramètres du système : indice de réfraction ( $n_f$ ) et l'épaisseur ( $d$ ), en se basant sur la méthode des moindres carrés largement discuté par Kersten [166].

**Tableau IV. 7.** Tableau illustrant l'indice de réfraction du système ( $n_f$ ), l'épaisseur  $d(\text{nm})$  et la viscosité du  $\text{TiO}_2$  en fonction du taux de Nickel

Échantillon	polarisation	$m$	$n_f$	$d$ (nm)	$\eta_{\text{TiO}_2}$ (mPa.s)
[SiO <sub>2</sub> /(TiO <sub>2</sub> non dopé)] <sub>S2</sub>	TE	0	1.8192	530.3	2.05
	TE	1			
[SiO <sub>2</sub> /(2% at. Ni:TiO <sub>2</sub> )] <sub>S2</sub>	TE	0	1.7083	747.0	2.80
	TE	1			
[SiO <sub>2</sub> /(5% at. Ni:TiO <sub>2</sub> )] <sub>S2</sub>	TE	0	1.6386	782.9	3.02
	TE	1			

D'après le tableau IV.7, l'indice de réfraction et l'épaisseur du système  $[\text{SiO}_2/(\text{TiO}_2 \text{ non dopé})]_{\text{S}_2}$  sont :  $n_f = 1.8192$  et  $d = 530.3$  nm. Alors que ceux ( $n_f, d(\text{nm})$ ) des systèmes  $[\text{SiO}_2/(2\% \text{ at. Ni:TiO}_2)]_{\text{S}_2}$  et  $[\text{SiO}_2/(5\% \text{ at. Ni:TiO}_2)]_{\text{S}_2}$  sont 1.7083 (747.0 nm) et 1.6386 (782.9 nm), respectivement.



**Figure IV. 39.** Spectres m-lines des systèmes  $[\text{SiO}_2/(\text{Ni:TiO}_2)]_{\text{S}_2}$  obtenus à  $4.35 \text{ cm.min}^{-1}$ , et traités à  $550^\circ\text{C}$  pendant 10 minutes:  
(a)  $\text{TiO}_2$  non dopé, (b) 2% at. Ni:TiO<sub>2</sub> et (c) 5% at. Ni:TiO<sub>2</sub>

D'après la figure IV.39, nous observons l'excitation de deux modes guidés de polarisation électrique transverse ( $\text{TE}_0$  et  $\text{TE}_1$ ). Comme nous pouvons le constater l'augmentation du taux de Nickel diminue l'indice de réfraction du système " $n_f$ " et augmente l'épaisseur " $d$  (nm)". Cet effet est peut être attribué à la conséquence du Ni sur la viscosité de la solution du  $\text{TiO}_2$  (figure IV.28). En effet, l'augmentation de celle-ci provoque l'accroissement de l'épaisseur des films. En outre, nous observons que les deux modes  $\text{TE}_0$  et  $\text{TE}_1$  se rapprochent les uns des autres, au fur et à mesure que le pourcentage du Ni s'accroît. Ceci suggère que le dopage du  $\text{TiO}_2$  au Nickel améliore les propriétés de guidage des

systèmes en diminuant les pertes. Autrement dit, il diminue la rugosité moyenne des surfaces des films [167].

En résumé, les propriétés structurales et optiques des systèmes  $[\text{SiO}_2/(\text{TiO}_2 \text{ non dopé})]_{s_2}$  et  $[\text{SiO}_2/(\text{Ni}:\text{TiO}_2)]_{s_2}$  ont été étudiées. Les résultats obtenus par la DRX et Raman sont en bon accord, présentant uniquement la formation de la phase anatase. Le dopage au Nickel diminue la taille des grains et le coefficient de transmission, décale le centre de la bande interdite vers les grandes longueurs d'ondes et élargisse celle-ci. Les résultats obtenus par photoluminescence et spectrophotométrie UV-Vis-IR sont aussi en bon accord. Sous l'influence du temps de maintien global, le Nickel permet l'apparition d'une nouvelle bande d'émission située autour de 865.7 nm. L'insertion du Nickel dans la matrice du  $\text{TiO}_2$  et son recrudescence provoque l'augmentation de l'épaisseur des systèmes de 530 à 783 nm, tout en diminuant leurs indices de réfraction de 1.81 à 1.64. Il provoque l'existence de deux modes  $\text{TE}_0$  et  $\text{TE}_1$  dans les systèmes  $[\text{SiO}_2/(\text{TiO}_2 \text{ non dopé})]_{s_2}$  et  $[\text{SiO}_2/(\text{Ni}:\text{TiO}_2)]_{s_2}$ .

# CONCLUSION GÉNÉRALE

Dans cette étude, l'influence de la vitesse de tirage, le nombre de bicouches, la température de recuit, le temps de maintien et le taux de dopage sur les propriétés structurales et optiques des systèmes  $[\text{SiO}_2/\text{TiO}_2 \text{ non dopé}]_{\text{S1}}$ ,  $[\text{SiO}_2/\text{TiO}_2 \text{ non dopé}]_{\text{S2}}$  et  $[\text{SiO}_2/\text{Ni}:\text{TiO}_2]_{\text{S2}}$  réalisés par voie sol-gel ont été étudiés.

L'analyse par la diffraction des rayons X montre que le  $\text{TiO}_2$  participant à la formation du système  $[\text{SiO}_2/\text{TiO}_2 \text{ non dopé}]_{\text{S1}}$ , dont chaque couche est traité à  $450^\circ\text{C}$  et  $550^\circ\text{C}$  pendant 1 heure, cristallise selon la phase anatase. De même, lorsque la vitesse de tirage passe de  $2.31$  à  $7.69 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$ , il se cristallise uniquement selon la phase anatase. En revanche, le  $\text{TiO}_2$  dans les systèmes  $[\text{SiO}_2/\text{TiO}_2 \text{ non dopé}]_{\text{S2}}$  et  $[\text{SiO}_2/\text{Ni}:\text{TiO}_2]_{\text{S2}}$ , traité dans les même conditions, se cristallise uniquement dans la phase anatase, quels que soient la vitesse de tirage, le nombre de bicouches et le pourcentage de dopage. En outre, les systèmes  $[\text{SiO}_2/\text{TiO}_2 \text{ non dopé}]_{\text{S2}}$  et  $[\text{SiO}_2/\text{Ni}:\text{TiO}_2]_{\text{S2}}$  qui sont traités à  $450^\circ\text{C}$  ou  $550^\circ\text{C}$  mais maintenus chaque fois pendant 30 seconds, jusqu'à la formation du système, ont une structure amorphes et ceci quels que soient les conditions opératoires.

Selon le nombre de bicouches et la vitesse de tirage, nous constatons que la taille des grains calculée à partir des diagrammes de diffraction du système  $[\text{SiO}_2/\text{TiO}_2 \text{ non dopé}]_{\text{S1}}$  varie de  $24.31$  à  $8.86 \text{ nm}$ . Cette diminution peut être attribuée à l'accroissement des microdéformations qui change de  $8.64 \times 10^{-2}$  à  $21.76 \times 10^{-2}$ . En revanche, la taille des grains des systèmes  $[\text{SiO}_2/\text{TiO}_2 \text{ non dopé}]_{\text{S2}}$  et  $[\text{SiO}_2/\text{Ni}:\text{TiO}_2]_{\text{S2}}$  croît en fonction de l'augmentation de la vitesse de tirage, la température de recuit et le temps de maintien global. Mais, elle diminue, lorsque le nombre de bicouches et le taux de dopage augmentent.

La spectroscopie Raman confirme les résultats obtenus par la diffraction des rayons X puisqu'elle montre la présence d'une série de bandes de vibrations correspondant à la cristallisation de la phase anatase.

Les spectres de transmission du système  $[\text{SiO}_2/\text{TiO}_2 \text{ non dopé}]_{\text{S1}}$  traité à  $550^\circ\text{C}$  et obtenu à la vitesse de tirage  $7.69 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$ , montrent que l'élévation du nombre de bicouches provoque une diminution du coefficient de transmission de  $4.58\%$  à  $0.55\%$  ainsi qu'une augmentation de la largeur de la bande d'arrêt de  $157$  à  $168 \text{ nm}$  et il décale son centre vers les grandes longueurs d'onde. Alors que les spectres de transmission correspondant au système  $[\text{SiO}_2/\text{TiO}_2 \text{ non dopé}]_{\text{S2}}$  montrent l'influence de l'élévation de la vitesse de tirage, la température de recuit, le temps de maintien global et le nombre de bicouche sur le coefficient

de transmission. Ce dernier diminue de 2.21% à 0.53% et la largeur de la bande d'arrêt décroît de 170 à 123 nm.

Dans le même contexte, l'analyse du système  $[\text{SiO}_2/\text{Ni}:\text{TiO}_2]_{\text{S}2}$  par spectrophotométrie UV-Vis-IR montre que le coefficient de transmission varie de 6.89% à 1.46% et la largeur de la bande d'arrêt décroît de 143.60 à 185.30 nm, quels que soient la température de recuit et le temps de maintien global. Alors qu'en augmentant le pourcentage de dopage, nous constatons que celui-ci s'élève de 1.46% à 4.70% et la largeur de la bande d'arrêt décroît de 185.30 à 145.14 nm.

Le décalage du centre de la bande d'arrêt du système  $[\text{SiO}_2/\text{TiO}_2 \text{ non dopé}]_{\text{S}1}$  vers les grandes longueurs d'onde (red-shift) est dû à la décroissance de la taille des grains. De même, pour le système  $[\text{SiO}_2/\text{TiO}_2 \text{ non dopé}]_{\text{S}2}$  la décroissance de la taille des grains provoque le décalage de la bande d'arrêt vers les grandes longueurs d'onde (red-shift), et ceci quels que soient la vitesse de tirage, la température de recuit et le temps de recuit. En revanche, en fonction de l'augmentation du nombre de bicouches la croissance de la taille des grains cause le décalage vers les petites longueurs d'onde (blue-shift).

Contrairement au système  $[\text{SiO}_2/\text{TiO}_2 \text{ non dopé}]_{\text{S}2}$ , et en fonction de l'élévation de la température de recuit et le temps de maintien global, la croissance de la taille des grains du système  $[\text{SiO}_2/(\text{Ni}:\text{TiO}_2)]_{\text{S}2}$  cause le décalage du centre de la bande d'arrêt vers les grande longueur d'onde(red-shift), alors que le décalage vers les petites longueurs d'onde (blue-shift) est provoqué par la décroissance de la taille des grains sous l'effet de l'augmentation du taux du Nickel de 2% at. Ni à 5% at. Ni. Nous constatons, par ailleurs, que l'insertion du Nickel dans la matrice du  $\text{TiO}_2$  inverse le décalage du centre de la bande d'arrêt.

L'analyse par Photoluminescence (PL) confirme les résultats obtenus par UV-Vis-IR et montre que l'élévation du taux de dopage fait décaler les spectres de photoluminescence vers les grandes longueurs d'onde.

La spectroscopie des lignes noires (m-lines), du système  $[\text{SiO}_2/\text{Ni}:\text{TiO}_2]_{\text{S}2}$  obtenu à  $4.35 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$ , traité à  $550^\circ\text{C}$  pendant 10 minutes, montre que l'insertion du Nickel dans la matrice de  $\text{TiO}_2$  augmente l'épaisseur du film, diminue l'indice de réfraction et les pertes. Ce phénomène est probablement attribué à la diminution de la taille des grains de l'anatase, qui varie de 17.33 à 9.57 nm.

Nous concluons que, contrairement au système (S1), la méthode d'élaboration du système (S2), nous a permis de minimiser le temps de réalisation du système  $[\text{SiO}_2/\text{TiO}_2]_{\text{S}2}$  à

## Conclusion générale

---

5 bicouches en un temps 6 fois moins court. Ainsi, le système  $[\text{SiO}_2/\text{TiO}_2]_{S2}$  à 5 bicouches obtenu à la vitesse de tirage de  $4.35 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$ , traité à la température  $550^\circ\text{C}$  pendant 20 minutes et dopé à 2% at. Ni semble un très bon candidat pour des applications optiques telles que : le domaine des microcavités optiques et les guides d'ondes.

En perspective, nous envisageons doper les couches minces de  $\text{TiO}_2$  au Néodyme (Nd) afin de les utiliser dans le domaine du solaire.

# RÉFÉRENCES

- [1] D. P. Partlow and T.W. O’Keeffe, *Applied. Optics.* 29 (1990) 1526.
- [2] A. Brunilk, H. Cztemastek, K. Zakrzewska and M. Jachimowski, *Thin Solid Films* 199 (1991) 45.
- [3] L. Yang, S. S. Saavedra, N. R. Armstrong and J. Hayes, *Analytical. Chem.* 66 (1994) 1254.
- [4] M. Ebelmen, *Compt. Rendus Acad. Sci.*, 21 (1845) 502.
- [5] W. Geffcken, E. Berger; Deutches reichspatent 736411, assigned to Jenaer Glaswerk Schott & Gen., Jena, May 6 (1939).
- [6] E. M. Fishman, M. C. Abello, O. F. Gorriz and L. A. Arrúa, *Applied Catalysis A: General*, 319 (2007) 111.
- [7] H. R. Phillip, *Solid State Commun.*, 4 (1966) 73.
- [8] D. L. Griscom; *J. NonCryst. Solids*, 24 (1977) 155.
- [9] Y. N. Xu and W. Y. Ching, *Phys. Rev. B*, 44 (1991) 11048.
- [10] Y. J. Kim, D. W. Shin; *Journal of Ceramic Processing Research*, 3(3) (2002) 186.
- [11] R. A. Higgins, "Properties of Engineering Materials", ELBS, London (1985).
- [12] Y. Pas and A. Heller, *J. Mater. Res.* 12 (1997) 2759.
- [13] K. Hara, T. Hariguchi, T. Kinoshita, K. Sayama and H. Arakawa, *Solar Energy Mater. Solar Cell.* 70 (2001) 151.
- [14] V. A. Sakha, I. M. Arabatzis, I. K. Konstantinou, A. D. Dimou, T. A. Albanis and P. Falaras, *Appl. Catal. B: Environ.* 49 (2004) 195.
- [15] Y. Tachibana, H. Ohsaki, A. Hayashi, A. Mitsui and Y. Hayashi, *Vacuum* 59 (2000) 836.
- [16] R. Mechiakh, F. Meriche, R. Kremer, R. Bensaha, B. Boudine and A. Boudrioua, *Optical Materials*, 30(4) (2007) 645-651.
- [17] R. Mechiakh and R. Bensaha, *Comptes Rendus Physique*, 7(3-4) (2006) 464-470.
- [18] H. Bensouyad, H. Sedrati, H. Dehdouh, M. Brahimi, F. Abbas, H. Akkari and R. Bensaha, *Thin Solid Films*, 519(1) (2010) 96-100.
- [19] H. Bensouyad, D. Adnane, H. Dehdouh, B. Toubal, M. Brahimi, H. Sedrati and R. Bensaha, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 59(3) (2011) 546-552.
- [20] T. Sakaguchi, F. Koyama and K. Iga, *Electron. Lett.*, 24(15) (1988) 928.
- [21] V. Kozhukharov, C. Trapalis, B. Samuneva and E. Kirilova, *Journal Materials Science Letter*, 11 (1992) 1206.
- [22] S. Rabaste, J. Bellessa, A. Brioude, C. Bovier, J.C. Plenet, R. Brenier, O. Marty, J. Mugnier and J. Dumas, *Thin Solid Films*, 416 (2002) 242-247.

- [23] L. G. Devi, N. Kottam, S. G. Kumar and K. E. Rajashekhar, *Cent. Eur. J. Chem.*, 8(1) (2010) 142-148.
- [24] D. H. Kim, H. S. Park, S. J. Kim and K. S. Lee, *Catalysis Letters*, 100 (2005) 49-52.
- [25] T. Tawara, I. Suemune and H. Kumano. *Physica E*, 13 (2002) 403.
- [26] C. Yu and L. C. Klein, *Am. Ceram. Soc.*, 75(9) (1992) 338.
- [27] G. H. Haertling, *Vue. Sci. Technoi. A*, 9(3) (1991) 414.
- [28] G. Brambilla, P. Gerontopoulos and D. Neri. *Ener. Niici.* 17 (1970) 217.
- [29] G. Yi and M. Sayer. *Ceram. Bull.*, 70(7) (1991) 1173.
- [30] M. Ferrari. R. Campostrini. G. Carturan, and M. Montagna. *Phyl. Magazine B*, 65 (1992) 251.
- [31] Sébastien Sallard, Thèse de doctorat, Ecole Normale Supérieure de Cachan (2004).
- [32] Y. Kagaruma. *Phys. Rev. B*, 38(14) (1988) 9797.
- [33] D. Gallagher and T.A. Ring, *Chimia*, 43 (1989) 298-304.
- [34] L. Xu, K. Chen, J. Zhu, H. Chen, H. Huang, J. Xu and X. Huang, *Superlattices and Microstructures*, 29 (2001) 67.
- [35] C. J. Brinker and G. W. Sherrer, "Sol-gel Science: the Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing", Academic Press. San Diego, California, USA (1989).
- [36] Katarzyna Raulin-Woznica, Thèse de doctorat, Université des sciences et technologies de Lille (2008)
- [37] E. R. Pohl, F. D. Osterholtz, G. Kruna and H. Ishida, "Molecular Characterization of Composites Interfaces" Plenum. New York (1985).
- [38] R. E. Timms, *Journal of Chemical Society A*, (1971) 1969-1974.
- [39] Yacine Masmoudi, Thèse de doctorat, Ecole des mines de Paris (2006).
- [40] E. J. A. Pope and J. D. Mackenzie, *Journal of Non-Cryst. Solids*, 87 (1986) 185-198.
- [41] R. Aelion, A. Loebel and F. Eirich, *J. Am. Chem. Soc.*, 72 (1950) 5705-5712.
- [42] L. C. Klein, *Ann. Rev. Mater. Sci.* 15 (1985) 227-248.
- [43] J. Livage and C. Sanchez, *J. Non-Cryst. Solids* 145 (1992) 11-19.
- [44] F. Brunet, P. Lux and J. Virlet, *New J. Chem.* 18 (1994) 1059-1064.
- [45] I. Artaki, T. W. Zerda and J. Jonas, *J. Non-Cryst. Sol.* 81 (1986) 381-395
- [46] C. J. Brinker and G.W. Scherer, "Sol-gel science: The Physics and chemistry of sol-gel processing, chapter 5: Gelation", Académie Press. (1990) 303-355.
- [47] Sébastien Rabaste, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon (2002).

- [48] C. J. Brinker, A. J. Hurd, G.C. Frye, P.R. Shunkand and C.S. Ashley, *J. Ceram. Soc. Japan*, 99 (1991) 862.
- [49] D. E. Bornside, C. W. Macosko and L.E. Scriven, *J. Imaging Technol.*, 13 (1987) 122.
- [2650] D. Meyerhofer, *J. of Appl. Phys.*, 49 (1978) 3993.
- [51] M. Langlet, D. Walz, P. Marage and J.C. Joubert, *Thin Solid Films*, 238 (1994) 218.
- [52] C. J. Brinker and A. J. Hurd, *Thin solid films*, 4 (1994) 1231.
- [53] C. J. Brinker, A. J. Hurd and K. J. Ward, "Fundamentals of Sol-Gel thin films formation", Machenzie and Ulrich, Wiley New York (1988).
- [54] C. J. Brinker, G. C. Frye, A. J. Hurd and C. S. Ashley, *Thin Solid Films*, 201 (1991) 97.
- [55] G. W. Sherer, *Journal of Am. Ceram. Soc.*, 73 (1990) 3.
- [56] R. P. Spiers, C. V. Subbaraman and W. L. Wilkinson, *Chem. Eng. Sciences*, 29 (1974) 389.
- [57] K. Raulin-Woznica, Thèse de doctorat, Université des sciences et technologies de Lille (2008).
- [58] Maria Magdalena Şovar, Thèse de doctorat, Inst. Nat. Polytechnique de Toulouse (2006).
- [59] Stéphane LIEBUS, Thèse de doctorat, Université de Limoge (2003).
- [60] L. Demilecamps et H. André, *Le projet PICADA, Travaux*, N° 821 Science et industrie (2005) 69-73.
- [61] D. R. Sambandan and D. Ratner, *Journal of American Academy of Dermatology* 64 (2011) 748-758.
- [62] P. Ngaotrakanwivat, T. Tatsuma, S. Saitoh, Y. Ohko and R. Fujisawa, *Phys. Chem.*, 5(2003) 3234-3237.
- [63] Christos SARANTOPOULOS, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique De Toulouse (2007).
- [64] G. Li Puma and P. L. Yue, *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002) 5594.
- [65] F. Thevenet, O. Guaitella, E. Puzenat, J. M. Herrmann, A. Rousseau and C. Guillard, *Catalysis Today*, 122 (2007) 186.
- [66] H. Lachheb, E. Puzenat, A. Houas, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard and J. M. Herrmann, *Applied Catalysis B: Environmental* 39 (2002) 75.
- [67] Z. Yang, D. Choi, S. Kerisit, K. M. Rosso, D. Wang, J. Zhang, G. Graff and J. Liu, *Journal of Power Sources* 192 (2009) 588-598.
- [68] S. D. Mo and W. Y. Ching, *Physical Review B*, 51(19) (1995) 13023-13032.

- [69] V. A. Lozovskii, S. S. Novoselvo, V. A. Svetlichny, V. A. Ryzhkov and V. Y. U. Simachev, *thermal-engineering*, 35(8) (1988) 442-444.
- [70] L. Kavan, M. Gratzel, S. E. Gilbert, C. Klemenz and H. J. Scheel, *J. Am. Chem. Soc.*, 118 (1996) 6716-6723.
- [71] Hadrien PERRON, Thèse de doctorat, Université Paris 11, Orsay (2007).
- [72] Houssam FAKHOURI, Thèse de doctorat, Université Pierre Et Marie Curie (2012).
- [73] S. J. Smith, R. Stevens, S. Liu, G. Li, A. Navrotsky, J. Boerio-Goates and B. F. Woodfield, *American Mineralogist*, 94 (2009) 236.
- [74] C. S. Kim, I. M. Kwon, B. K. Moon, J. H. Jeong, B. C. Choi, J. H. Kim, H. Choi, S. S. Yi, D. H. Yoo, K. S. Hong, J. H. Park and H. S. Lee, *Materials Science and Engineering C*, 27 (2007) 1343.
- [75] J. F. B. Amy and A. Gribb, *American Mineralogist*, 82 (1997) 717.
- [76] X. Z. Ding and X. H. Liu, *Journal Mater. Res.* 13 (1998) 2556.
- [77] K. R. Zhu, M. S. Zhang, J. M. Hong and Z. Yin, *Materials Science and Engineering A*, 403 (2005) 87.
- [78] M. Grätzel, CRC press:Boca Raton, FL (1989).
- [79] Abdesselam HOCINI, Thèse de doctorat, Université Constantine 1 (2008).
- [80] N. Serpone and V. Emeline, *International Journal of photoenergy*, 4 (2002) 91.
- [81] H. Tang, K. Prasad, R. Sanjines, P. E. Schmid and F. Levy, *Journal of Applied Physics* 75 (1994) 2042.
- [82] A. Mills and S. Lehnert, *Journal of photochemistry and photobiology*, 108 (1997) 1-35.
- [83] Anne Danion, Thèse de Doctorat, L'école centrale de Lyon (2004).
- [84] M. Maeda and T. Watanabe, *Surface and Coatings Technology* 201 (2007) 9309.
- [85] C. B. Almquist and P. Biswas, *Journal of Catalysis* 212 (2002) 145.
- [86] W. Choi, A. Termin and M. R. Hoffmann, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 13669.
- [87] B. O'Regan and M. Grätzel, *Nature*, 33 (1991) 737-740.
- [88] M. Grätzel, *Nature*, 414 (2001) 338-344.
- [89] Hussein Mulhem, Thèse de doctorat, Université de Limoges (2011).
- [90] A. Nukui and H. Nakazawa, *American Mineralogist*, 63 (1978) 1252-1259.
- [91] [http://en.wikipedia.org/wiki/Silicon\\_dioxide#cite\\_note-Wiberg.26Holleman-11](http://en.wikipedia.org/wiki/Silicon_dioxide#cite_note-Wiberg.26Holleman-11)
- [92] J. Szczyrbowski, G. Bräuer, M. Ruske, J. Bartella, J. Schroeder and A. Zmelty, *Surface and coatings technology*, 112 (1999) 261-266.
- [93] [http://www.quartzpage.de/gen\\_struct.html](http://www.quartzpage.de/gen_struct.html)

- [94] Y. Dusausoy, cours de minéralogie : Les silicates (1981).
- [95] P. J. Heaney, D. R. Veblen and J. E. Post, *American Mineralogist*, 79 (1994) 452-460.
- [96] Hans-Rudolph Wenk and Andrei Bulakh, "Minerals: Their Constitution and Origin", Cambridge University Press, Cambridge (2003).
- [97] M. Guglielmi, *Journal of Sol-Gel Science and technology*, 8 (1997) 443.
- [98] T. Muromachi, T. Tsujino, K. Kamitani and K. Maeda, *J. of Sol-Gel Science and technology*, 40 (2006) 267-272.
- [99] M. Nakamura, M. Kobayashi, N. Kuzuya, T. Komatsu, T. Mochizuka, *Thin Solid Films* 502 (2006) 121-124.
- [100] S. Juodkazis, E. Bernstein, J.C. Plenet, C. Bovier, J. Dumas, J. Mugnier and J. V. Vaitkus, *Thin Solid Films* 322 (1998) 238.
- [101] D. S. Hinczewski, M. Hinczewski, F. Z. Tepehan and G. G. Tepehan, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 87 (2005) 181.
- [102] S. Rabaste, J. Bellessa, A. Broude, C. Bovier, J. C. Plenet, R. Brenier, O. Marty, J. Mugnier and J. Dumas, *Thin Solid Films*, 416 (2002) 242.
- [103] M. Z. Shvarts, O. I. Chosta, I. V. Kochnev, V. M. Lantratov and V. M. Andreev, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 68 (2001) 105-122.
- [104] K. Jiang, A. Zakutayev, J. Stower, M. D. Anderson, J. Tate, D. H. McIntyre, D. C. Johnson and D. A. Keszler, *Solid State Sciences*, 11 (2009) 1692-1699.
- [105] D. Kundu, P. K. Biswas and D. Ganguli, *Journal of Non-Crystal Solids*, 110 (1989) 13.
- [106] Q. Zhang, X. Li, J. Shen, G. Wu, J. Wang and L. Chen, *Materials Let.*, 45 (2000) 311.
- [107] M. Grün, P. Miska, X. Devaux, H. Rinnert and M. Vergnat, *Optical Materials*, 33 (2011) 1248-1251.
- [108] M. Born and E. Wolf, "Principles of Optics", 6<sup>th</sup> ed. Pergamon Press, Oxford (1980).
- [109] P. K. Biswas, D. Kundu and D. Ganguli, *J. of Materials Science Letter*, 6 (1987) 1481.
- [110] F.W. von Batchelder and R.F. Raeuchle, *Acta Crystallographica*, 7 (1954) 464.
- [111] <http://fr.wikipedia.org/wiki/Nickel>
- [112] <http://www.futura-sciences.com/magazines/matiere/infos/dico/d/chimie-metal-transition-4685/>
- [113] T. Umebayashi, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 63 (2002) 1909-1920.
- [114] Pardis SIMON, thèse de doctorat, UNIVERSITE PARIS SUD XI, (2011).
- [115] M. Anpo, *Journal of Catalysis*, 216 (2003) 505-516.
- [116] S. Ismat Shah and D. Glocker, "Handbook of Thin Film Process Technology", Institute of Physics Publishing Bristol & Philadelphia (1995).

- [117] H. Sedrati, R. Bensaha, M. Brahimi, H. Dehdouh, H. Bensouyad, F. Abbas, B. Toubal, *MSAIJ*, 9(3) (2013) 113-118.
- [57] K. Raulin-Woznica, Thèse de doctorat, Université des sciences et technologies de Lille (2008).
- [118] Hanene Bensouyad, Thèse de doctorat, Université Constantine 1 (2011).
- [119] C. Legrand–Buscema, C. Malibert and S. Bach, *Thin Solid Films* 418 (2002) 79.
- [120] R. Mechiakh, R. Bensaha, M. J. Condensed. Mater. 7 (2006) 54.
- [121] S. Rabaste, Thèse de doctorat, Université de Lyon, France (2003).
- [122] W. Choi, A. Termin, and M. R. Hoffmann, *The Journal of Physical Chemistry*, 98 (1994) 13669-13679.
- [123] M. Grätzel, "Photoelectrochemical cells," *Nature*, 414 (2001) 338-344.
- [124] A. Hagfeldt and M. Grätzel, *Chemical Reviews*, 95 (1995) 49-68.
- [125] Q. Shen, *J. of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 164 (2004) 75-80.
- [126] Y. Wang, *Thin Solid Films*, 349 (1999) 120-125.
- [127] F. B. Li, X. Z. Li and M. F. Hou, *Applied Catalysis B: Environmental*, 48 (2004) 185-194.
- [128] C. Burda, Y. Lou, X. Chen, A. C. S. Samia, J. Stout and J. L. Gole, *Nano letters*, 3 (2003) 1049-1051.
- [129] R. Nakamura, T. Tanaka, and Y. Nakato, *The Journal of Physical Chemistry B*, 108 (2004) 10617-10620.
- [130] O. Diwald, T. L. Thompson, E. G. Goralski, S. D. Walck and J. T. Yates, *The Journal of Physical Chemistry B*, 108 (2004) 52-57.
- [131] Y. Nakano, T. Morikawa, T. Ohwaki, and Y. Taga, *Applied Phys. Let.*, 87 (2005) 052111.
- [132] C. Di Valentin, G. Pacchioni and A. Selloni, *Phys. Rev. B*, 70 (2004) 1-4.
- [133] T. Umebayashi, T. Yamaki, H. Itoh and K. Asai, *Applied. Phys. Let.*, 81 (2002) 454.
- [134] H. Irie, Y. Watanabe, and K. Hashimoto *Chemistry Letters*, 32 (2003) 772-773.
- [135] J. C. Yu, J. Yu, W. Ho, Z. Jiang and L. Zhang, *Chem. of Materials*, 14 (2002) 3808-3816.
- [136] T. Ohno, *Applied Catalysis A: General*, 265 (2004) 115121.
- [137] G. W. Scherer, *J. Non-Cryst. Solids*, 121 (1990) 104.
- [138] J. D. Wright and N. A. J. M. Sommerdijk, "Sol-Gel Materials Chemistry and Applications", Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam (2001).

- [139] L. C. Klein, "Sol-gel Optics: Processing and applications", Kluwer academic publishers, London (1994).
- [140] N. Begum, A. S. Bhatti, F. Jabeen, S. Rubini and F. Martelli, "Nanotechnology and Nanomaterials: Nanowires", Chapitre 13, Intech (2010).
- [141] J. M. BROWN, "Molecular Spectroscopy", Oxford University Press (1998).
- [142] J. L. MCHALE, "Molecular Spectroscopy", Prentice Hall (1999).
- [143] J. B. Lambert, H. F. Shurvell, D. A. Lightner and R. G. Cooks, "Organic Structural Spectroscopy", Prentice-Hall Inc. (1998).
- [144] <http://mathias.borella.fr/2-1-La-spectroscopie-infrarouge.html>
- [145] <http://www.cea.fr/technologies/les-microscopes/le-microscope-electronique-a-balayage-meb>
- [146] <http://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/virttxtjml/spectrpy/uv-vis/uvspec.htm>
- [147] <http://www.lpa.ens.fr/spip/spip.php?article226>
- [148] Françoise PAILLE, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard-Lyon 1 (1997).
- [149] [http://fr.wikipedia.org/wiki/Spectrom%C3%A9trie\\_de\\_masse\\_%C3%A0\\_ionisation\\_secondaire](http://fr.wikipedia.org/wiki/Spectrom%C3%A9trie_de_masse_%C3%A0_ionisation_secondaire)
- [150] H. Bensouyad, D. Adnane, H. Dehdouh, B. Toubal, M. Brahimi, H. Sedrati and R. Bensaha, Journal of sol-gel science and technology, 95(3) (2011) 546-552.
- [151] B. D. Cullity Elements of X-Ray Diffraction, 2<sup>nd</sup> edition, Addison-Wesley, Reading, MA, (1978) 102.
- [152] S. Prabahar, M. Dhanam, Journal of Crystals 285 (2005) 41.
- [153] T. Ohsaka, J. Phys. Soc. Jpn. 48 (1980) 1661
- [154] Rajini P. Antony, Tom Mathews, Arup Dasgupta, S. Dash, A.K. Tyagi, Baldev Raj, Journal of Solid State Chemistry, 184 (2011) 624-632.
- [155] M. Z. Hu, P. Lai, M. S. Bhuiya, C. Tsouris, B. Gu, M. Paranthaman, J. Gabitto, L. Harrison, J. Mater. Sci. 44 (2009) 2820-2827.
- [156] T. Ohsaka, F. Izumi and Y. Fujiki, J. Raman Spectrosc., 7 (1978) 321.
- [157] A. N. Murashkevich, A. S. Lavistskayas, T. I. Barannikova, Journal of Applied Spectroscopy, 75(5) (2008) 730.
- [158] T. Oh, K. S. Oh, K. Lee and C. K. Choi, Thin Solid Films, 468 (2004) 316.
- [159] R. M. Almeida, J. Sol-Gel Sci. Technol., 13 (1998) 51.
- [160] Z. Jiwei, Y. Tao, Z. Liangying and Y. Xi, Ceram. Int., 25 (1999) 667.
- [161] J. Jasieniak, C. Sada, A. Chiasera, M. Ferrari, A. Martucci and P. Mulvaney, Advanced Functional Materials, 18 (2008) 3772.

- [162] N. R. Mathews, E. R. Morales, M. A. Cortes-Jacome and J. A. Toledo Antonio, *Solar Energy* 83 (2009) 1499-1508.
- [163] L. G. Devi, N. Kottam, S. G. Kumar and K. E. Rajashekhar, *Cent. Eur. J. Chem.*, 8(1) (2010) 142-148.
- [164] R. P. Spiers, C. V. Subbaraman and W. L. Wilkinson, *Chem. Eng. Sci.*, 29(1974) 389.
- [165] A. F. Michels, T. Manegotto and F. Horowitz, *Appl. Opt.*, 43(2004) 820.
- [166] R. Th. Kersten, *Opt. Commun.* 9 (1973) 427-431.
- [167] T. Touam, L. Znaidi, D. Vrel, I. N. Kuznetsova, O. Brinza, A. Fischer and A. Boudrioua, *Coatings*, 3 (2013) 49-58.

# RÉSUMÉS

## إعداد وتحديد خواص الأنظمة $[(\text{TiO}_2)/\text{SiO}_2]$ غير المطعم و $[(\text{Ni})\text{TiO}_2)/\text{SiO}_2]$ المطعم بالنيكل (Sol-Gel) المحصّل عليها من طريقة Sol-Gel

### ملخص :

إنّ الهدف الرئيسي من هذا العمل يتمحور حول دراسة خواص وتطوير النظم  $[(\text{TiO}_2)/\text{SiO}_2]$  غير مطعم و  $[(\text{Ni})\text{TiO}_2)/\text{SiO}_2]$  المطعم بالنيكل التي أنتجت بطريقة sol-gel باستعمال تقنية dip-coating. يتجلى في هذا العمل تأثير سرعة السحب، ودرجة الحرارة للتلدن وزمن التلدن وعدد الطبقات الثنائية وتركيز التطعيم على الخصائص البنيوية والبصرية لهذه الأنظمة. ولهذا السبب، استخدمت تقنيات التحليل المختلفة التالية: إنعراج الأشعة السينية (DRX) والتحليل الطيفي Raman و FTIR و MEB و SIMS و UV-Vis-IR و Photoluminescence و m-lines.

لقد أظهرت النتائج التي تُحصّل عليها من DRX و Raman أنّ أنظمتنا تتبلور في بنية anatase فقط، وهذا بغضّ النظر عن الشروط العملية، مشيرة في الوقت نفسه إلى وجود توافق بين هذه النتائج. من الملاحظ أنّ حجم بلورات النظام  $[(\text{TiO}_2)/\text{SiO}_2]$  غير المطعم  $s_1$  يتناقص مع زيادة سرعة السحب وعدد الطبقات الثنائية. وبالمقابل فإنّ حجم بلورات النظامين  $[(\text{TiO}_2)/\text{SiO}_2]$  غير مطعم  $s_2$  و  $[(\text{Ni})\text{TiO}_2)/\text{SiO}_2]$  مطعم بالنيكل  $s_2$  يزيد مع ارتفاع سرعة السحب ودرجة حرارة وزمن التلدن في حين أنه يتناقص مع زيادة عدد الطبقات الثنائية وتركيز التطعيم.

من خلال نتائج التحليل الطيفي النفاذي، في المجال فوق البنفسجي والمرئي وتحت الأحمر، نلاحظ أنّ معامل النفاذية وعرض حزمة المنع للنظام  $[(\text{TiO}_2)/\text{SiO}_2]$  غير المطعم  $s_2$  ينخفضان وهذا مهما تكن الزيادة في سرعة السحب ودرجة حرارة وزمن التلدن وعدد الطبقات الثنائية. وفي ما يخصّ أطراف النفاذية الخاصة بالنظام  $[(\text{Ni})\text{TiO}_2)/\text{SiO}_2]$  المطعم بالنيكل  $s_2$  فإنّ عرض حزمة المنع يتناقص مع زيادة تركيز التطعيم بالنيكل وبتزايد مع الزيادة في درجة الحرارة وزمن التلدن من جهة. ومن جهة أخرى، فإنّ ارتفاع هذين الأخيرين يؤديان إلى نقصان معامل النفاذية في حين أنّ تركيز التطعيم يزيده. تجدر الإشارة إلى أنّ الإزاحة نحو الأحمر تُعزى إلى نمو حجم البلورات وهذا تحت تأثير الزيادة في تركيز النيكول (Ni) بينما الإزاحة نحو الأزرق تُعزى إلى تناقص حجم البلورات تبعا للزيادة في درجة الحرارة وزمن التلدن. هذه الإزاحة تؤكد نتائج المحصلة من Photoluminescence (PL).

إنّ التحليل الطيفي للخطوط السوداء (m-lines) الخاص بالنظام  $[(\text{Ni})\text{TiO}_2)/\text{SiO}_2]$  المطعم بالنيكل  $s_2$  يظهر أنّ إضافة النيكول (Ni) في مصفوفة ثاني أكسيد التيتانيوم ( $\text{TiO}_2$ ) يزيد في السماكة ويخفض، من جهة، قرينة الإنكسار ومن جهة أخرى فهو يقلل من الخسائر بالإضافة إلى أنّه يسمح بالحصول على نمطين من الاستقطاب الكهربائي هما  $TE_0$  و  $TE_1$ .

كلمات مفتاحية : Sol-Gel ،  $[(\text{TiO}_2)/\text{SiO}_2]$  غير مطعم  $s_2$  ،  $[(\text{Ni})\text{TiO}_2)/\text{SiO}_2]$  مطعم بالنيكل  $s_2$  ، النيكول (Ni) ، anatase ، PL ، m-lines.

# **Elaboration and characterization of [SiO<sub>2</sub>/(undoped TiO<sub>2</sub>)] and [SiO<sub>2</sub>/(Ni doped TiO<sub>2</sub>)] systems obtained by the Sol-Gel process**

## **Abstract:**

This work is devoted to the elaboration and characterization of [SiO<sub>2</sub>/(TiO<sub>2</sub> undoped)] and [SiO<sub>2</sub>/(TiO<sub>2</sub> doped Ni)] systems, obtained by the sol-gel process. In this study, we have shown the influence of the drawing speed, the annealing temperature, holding time, the number of bilayers and the doping level on the optical and structural properties of these systems. For this reason, various investigative techniques were used: XRD, Raman spectroscopy, FTIR, SEM, SIMS, UV-Vis-IR, photoluminescence and m-lines.

The results obtained by X-ray and Raman show that the systems crystallize only in anatase phase whatever is the operating conditions. We observe a decrease of the [SiO<sub>2</sub>/(undoped TiO<sub>2</sub>)]<sub>S1</sub> system grain size according to the elevation of both steeping speed and number of bilayers. By cons, grain sizes of [SiO<sub>2</sub>/(undoped TiO<sub>2</sub>)]<sub>S2</sub> and [SiO<sub>2</sub>/(Ni:TiO<sub>2</sub>)]<sub>S2</sub> systems increase upon of annealing temperature and hold time increase, however they decrease when number of bilayers and Ni content increase.

The UV-Vis-IR spectra of [SiO<sub>2</sub>/(undoped TiO<sub>2</sub>)]<sub>S2</sub> system illustrate that the stop band width and the coefficient transmission decrease with bilayers number, annealing temperature, and duration. While, those corresponding to [SiO<sub>2</sub>/(Ni:TiO<sub>2</sub>)]<sub>S2</sub> system show, on the one hand, that the stop band width decreases with increasing Nickel content whereas it increases as a function of increasing the annealing temperature and duration. On the other hand, the elevation of these parameters causes the decrease of transmission coefficient as a function of Ni content increase. Thus, the effect of Nickel causes, on the one hand, a red-shift which is accorded to the anatase grains size growth and on the other hand, it leads to a blue-shift, which is attributed to their decrease. These shifts are confirmed by the results of photoluminescence (PL).

M-lines spectroscopy of [SiO<sub>2</sub>/(Ni:TiO<sub>2</sub>)]<sub>S2</sub> system shows that the insertion of Nickel within TiO<sub>2</sub> matrix increases the system thickness, decreases both its refractive index and loss. Also, it shows that the system has two guided modes: TE<sub>0</sub> and TE<sub>1</sub>.

**Key words:** Sol-Gel, [SiO<sub>2</sub>/(undoped TiO<sub>2</sub>)], [SiO<sub>2</sub>/(Ni:TiO<sub>2</sub>)], Nickel, anatase, PL, m-lines

## Résumé :

Ce travail est consacré à l'élaboration et la caractérisation des systèmes  $[\text{SiO}_2/(\text{TiO}_2 \text{ non dopé})]$  et  $[\text{SiO}_2/(\text{TiO}_2 \text{ dopé Ni})]$ , obtenus par voie sol-gel. Lors de cette étude, nous avons mis en évidence l'influence de la vitesse de tirage, la température de recuit, le temps de maintien, le nombre de bicouches et le taux de dopage sur les propriétés optiques et structurales de ces systèmes. Pour cette raison, différentes techniques d'investigation ont été utilisées: DRX, Spectroscopie Raman, FTIR, MEB, SIMS, UV-Vis-IR, Photoluminescence et m-lines.

Les résultats obtenus par la diffraction des rayons X et Raman montrent que les systèmes réalisés se cristallisent uniquement selon la phase anatase, quels que soient les conditions opératoires. Nous observons une diminution de la taille des grains du système  $[\text{SiO}_2/(\text{TiO}_2 \text{ non dopé})]_{S1}$  en fonction de l'élévation de la vitesse de tirage et le nombre de bicouches. Par contre, celle des deux systèmes  $[\text{SiO}_2/(\text{TiO}_2 \text{ non dopé})]_{S2}$  et  $[\text{SiO}_2/(\text{Ni}:\text{TiO}_2)]_{S2}$  croît en fonction de l'augmentation de la température de recuit et le temps de maintien, mais elle diminue au fur et à mesure que le nombre de bicouches et le taux de Nickel s'élèvent.

Les spectres UV-Vis-IR du système  $[\text{SiO}_2/(\text{TiO}_2 \text{ non dopé})]_{S2}$  illustrent que la largeur de la bande d'arrêt et le coefficient de transmission décroissent en fonction de la température de recuit, du temps de maintien et le nombre de bicouches. Alors que, ceux correspondant au système  $[\text{SiO}_2/(\text{Ni}:\text{TiO}_2)]_{S2}$  montrent, d'une part, que la largeur de la bande d'arrêt diminue avec l'élévation du pourcentage du Nickel, mais elle croît en fonction de l'augmentation de la température de recuit et le temps de maintien. D'autre part, l'élévation de ces derniers paramètres provoque la diminution du coefficient de transmission alors que le taux du Ni l'augmente. Ainsi, l'effet du Nickel cause, d'une part, un red-shift qui est accordé à la croissance de la taille des grains d'anatase et d'autre part un blue-shift, qui est attribué à la décroissance de celle-ci. Ces décalages sont confirmés par les résultats de la photoluminescence (PL).

La spectroscopie des lignes noires (m-lines) du système  $[\text{SiO}_2/(\text{Ni}:\text{TiO}_2)]_{S2}$  montre que l'insertion du Nickel dans la matrice du  $\text{TiO}_2$  augmente l'épaisseur du système, diminue son indice de réfraction et ses pertes. Aussi, elle montre que le système possède deux modes guidés :  $\text{TE}_0$  et  $\text{TE}_1$ .

**Mots clés :** Sol-Gel,  $[\text{SiO}_2/(\text{TiO}_2 \text{ non dopé})]$ ,  $[\text{SiO}_2/(\text{Ni}:\text{TiO}_2)]$ , Nickel, anatase, PL, m-lines.