

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

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

**UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE
FACULTE DES SCIENCES EXACTES**

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° d'ordre :
Série :

MEMOIRE

PRESENTE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE MAGISTER EN PHYSIQUE

OPTION

METALLURGIE

THEME

Etude de l'influence de la concentration du cobalt sur les propriétés physico-chimiques des couches minces de TiO₂, obtenues par voie sol-gel.

Par : TOUBAL BADREDDINE

Soutenu le : / /2009

Devant le jury :

Présidente :	N. ROUAG	Prof.	Univ. Mentouri – Constantine
Rapporteur :	R. BENSAHA	Prof.	Univ. Mentouri – Constantine
Examineurs :	A. BOUDJADA	Prof.	Univ. Mentouri – Constantine
	S. BOUDJADAR	M.C.	Univ. Mentouri – Constantine

A MA MERE ET MON PERE

(Yasmîna, Fodil).

*A mes frères et ma sœur: (Ramy, mohamed,
seïf-eddîne et nafissa).*

Ils habitent dans mon cœur.

Remerciements

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

Monsieur le Prof **R. BENSAHA**, mon Directeur de Thèse, avait bien voulu m'y accueillir, m'encourager dans cette voie parfois difficile qu'est la recherche, me proposer ce thème et me diriger pour sa bonne réalisation. Je veux aussi lui exprimer ma sincère gratitude pour sa disponibilité à mon égard, pour ses conseils, ses orientations, ainsi que pour son aide dans la rédaction de la thèse et l'interprétation des résultats.

Je remercie vivement Madame **N. ROUAG** Professeur au Département de Physique à l'université Mentouri - Constantine, pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury de soutenance de ce mémoire.

J'adresse mes plus sincères remerciements à Monsieur **A. BOUDJADA**, Professeur à l'Université Constantine, d'avoir bien voulu juger ce travail.

Je remercie vivement Monsieur **S. BOUDJADAR**, maître de conférences à l'université Mentouri - Constantine, qui a accepté de se participer à mon jury, malgré ses nombreuses obligations.

J'adresse également mes remerciements à **M. KECHOUANE** Professeur et Directeur de laboratoire des couches minces à l'université des sciences et de la technologie Houari Boumediene (U.S.T.H.B) Alger, de m'avoir autorisé à effectuer la caractérisation du courant-température au sien de son laboratoire, ainsi que sa disponibilité et précieux conseils.

Je remercie monsieur **M. BOUMAOUR**, Directeur de l'unité de développement de la technologie du silicium (UDTS) d'Alger, de m'avoir autorisé à réaliser des mesures au sien de son établissement, je remercié aussi monsieur **O. KHALFALA**, Professeur, au Laboratoire de Microstructure et Défauts Ponctuels de nous avoir permis d'effectuer des analyses au MEB.

Je suis également reconnaissant à mes nombreux amis et collègues pour l'aide morale qu'ils m'ont accordé. Enfin, merci à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail

Sommaire

Introduction général	2
----------------------------	---

Chapitre I : Le Dioxyde de Titane

I.1	Propriétés des Couches Minces de TiO ₂	6
I-1-1	Propriétés Structurales	6
I.1.1.1	Structure Rutile	7
I.1.1.2	Structure Anatase	7
I.1.1.3	Structure Brookite	8
I.1.2	Propriétés Optiques des Couches Minces de TiO ₂	11
I.1.3	Propriétés électriques des Couches Minces de TiO ₂	12
I.1.4	Propriétés Chimiques et Catalytiques des Couches Minces de TiO ₂	15
I.1.5	Propriétés Magnétiques des Couches Minces de TiO ₂	16
I.2	Propriétés de TiO ₂ Sous forme de Poudre.....	18
I.2.1	Propriétés Pigmentaires	18
I.2.2	Propriétés des Nanoparticules de TiO ₂	19
I.3	Intérêt des Couches Minces de TiO ₂	22
I.3.1	Photo catalyse	23
I.3.1.1	Principe de la photocatalyse	23
I.3.2	Guide d'onde planaire	25
I.3.2.1	Propagation de la lumière dans un guide d'onde	25

Chapitre II : Elaboration Des échantillons

II.1	Les Précurseurs	29
II.1.1	Les Précurseur inorganiques	29
II.1.1	Les Précurseur Métal-Organiques	29
II.2	Réaction Chimiques des alkoxydes	29
II.1.1	Mécanisme général	31
II.2.2	Etape d'hydrolyse	32
II.2.3	Etape de condensation.....	32
II.2.4	Etape de polymérisation.....	32
II.3	Les paramètres physico-chimiques et leurs influences sur la structure des espèces en solution	33

II.3.1	La température	33
II.3.2	La nature des solvants.....	33
II.3.3	Le taux d'hydrolyse	33
II.3.4	L'utilisation de catalyseurs	33
II.3.5	L'utilisation d'additifs modifiants la réactivité des alkoxydes	34
II.4	Transition sol-gel	34
II.5	Du gel au matériau	35
II.6	Préparation de la solution de dépôt	36
II.6.1	Solution de TiO ₂	36
II.6.2	Solution de dopage CoCl ₂	37
II.6.3	Choix de pourcentage de dopage	38
II.7	Réalisation des films minces de TiO ₂	41
II.7.1	Choix des lames	41
II.7.1.1	Lames de verres	41
II.7.1.2	Lames de l'ITO	41
II.7.2	Nettoyage des substrats	41
II.7.3	Le dépôt du film par dip-coating	42
II.7.4	Le traitement thermique du film	45
II.7.4.1	Influence de séchage sur la structure obtenue	45
II.7.4.2	Traitement thermique	46

Chapitre III : Caractérisations structurales

III.1	Principe de fonctionnement du diffractomètre	49
III.2	Caractérisation par diffraction des Rayon X des couches minces de TiO ₂ pures et dopées.....	50
III.2.1	Détermination de la taille des grains	56
III.3	Densité des films	57
III.4	Caractérisation de la poudre	58
III.5	Observation de la surface	61
III.5.1	Observation par la microscopie optique	61
III.5.2	Observation par la microscopie électronique à balayage (MEB)	63

Chapitre IV : Caractérisations optiques et électriques

IV.1	Caractéristique optique	65
IV.1.1	La spectroscopie UV-Visible	65

IV.1.2.2	Les Spectres de Transmittance	66
IV.1.3	ANALYSE DES SPECTRES UV- VISIBLE	67
IV.1.3.1	Influence de nombre de trempage et de la température de recuit	67
IV.1.3.2	Influence du dopant	72
IV.2	Détermination des propriétés optogéométriques	76
IV.2.1	Calcul de l'épaisseur	76
IV.2.1.1	Les franges d'interférences	76
IV.2.1.2	Calcul de l'indice de réfraction	80
IV.2.1.3	Détermination de la porosité	85
IV.3	Evolution de couleur	87
IV.4	Propriétés électriques	89
IV.4.1	Dépôt des barrettes métalliques	89
IV.4.2	Mesure de conductivité électrique	92
IV.4.3	Calcul de l'énergie d'activation E_a	93
	Conclusion générale	96
	Références Bibliographiques	99

Introduction générale

Les films d'oxyde de titane (TiO_2) possèdent de grandes potentialités technologiques grâce à leurs propriétés spécifiques (grande stabilité chimique, indice de réfraction élevé, constante diélectrique élevée, transparent dans le visible) permettant leur utilisation comme des composants optiques et optoélectroniques, détecteurs, photocatalyse, guides d'ondes, amplificateur optiques intégrés et en structures multicouches alternées (SiO_2 - TiO_2) dans la fabrication des microcavités optiques à miroirs de Bragg [1.2.3]. Le TiO_2 est également un bon candidat pour la fabrication des structures photoniques pour la lumière visible [4].

Les couches minces d'oxyde de titane peuvent être réalisées par différentes techniques (l'Épitaxie par jets moléculaires, l'ablation laser, dépôt chimique en phase vapeur, pulvérisation cathodique...). Le procédé sol-gel est reconnu comme étant l'une des méthodes d'élaboration de couches minces la plus simple et la plus performante en termes de qualité de couches et de son coût de revient.

L'incorporation des impuretés dans la matrice de TiO_2 fait l'objet d'un nombre important de recherche, dont le but est d'améliorer les différentes propriétés de ce matériau. Plusieurs études ont été consacrées au dopage des couches minces de titane de TiO_2 obtenues par le procédé sol-gel. Elles montrent que le dopage en phase liquide favorise une bonne homogénéité à l'échelle moléculaire entre la matrice hôte et le dopant [5.6] et ceci même pour des dopages élevés. La présence des impuretés dans une matrice peut stabiliser, améliorer ou modifier les différentes propriétés d'un matériau. Généralement, les couches minces de TiO_2 dopées laissent espérer d'importants gains de performances, ainsi que de nouvelles applications, car l'effet de taille des dopants (nanocristaux, nanoparticules) modifient fortement les différentes propriétés du TiO_2 [7].

Dans le cadre de ce travail, nous sommes intéressés à l'étude de l'influence de la concentration de cobalt sur les propriétés physico-chimiques des couches minces de TiO_2 obtenues par le procédé sol-gel. Le dopage des films de TiO_2 par le cobalt sont actuellement très étudiées dans le cadre des recherches sur les propriétés magnétiques des matériaux appelés « *semi-conducteur-dilués* » (DMS). L'objectif de cette étude est d'arriver dans le futur à réaliser un (DMS) ferromagnétique avec une température de curie supérieur ou au

voisinage de la température ambiante. La modification apportée par notre dopant est accompagnée par des changements de structure et de morphologie importante.

Le premier chapitre de ce mémoire est consacré à l'étude bibliographique. Alors que dans le second chapitre, nous représentons les rappels sur le procédé sol-gel, les protocoles d'élaboration des solutions et des films de TiO_2 dopés. L'influence des paramètres physico-chimiques sur la structure finale de l'espèce condensée sera également soulignée et illustrée. Dans le chapitre III, nous avons étudié d'une part le comportement structural des couches minces et de la poudre de TiO_2 pure et dopées par le cobalt, et d'autre part nous décrivons certaines méthodes d'investigations utilisées lors de notre étude. Enfin le chapitre IV, sera consacré à l'étude optique et électrique des films de TiO_2 dopés et non dopés. Nous déterminons les paramètres optogéométriques et le gap optique de nos films par UV-Visible et l'ellipsomètre, ensuite nous estimons la conductivité électrique de nos couches pures et dopées.

CHAPITRE I

LE

DIOXYDE DE TITANE

L'étude de l'oxyde de titane est réapparue depuis ces dernières années en raison de la diversité de ses propriétés et de ses différents domaines d'applications.

Des voies de synthèse très variées permettent d'élaborer d'innombrables substances et matériaux, la valorisation de tout domaine associé aux couches minces nécessite justement de ne pas dissocier l'approche fondamentale de leurs propriétés physiques exaltant de leur synthèse, la difficulté principale reste bien souvent l'élaboration des matériaux avec des caractéristiques physicochimique (structure cristalline, homogénéité chimique et granulométrique, taille et morphologie des grains, texture ...) parfaitement contrôlées afin d'obtenir la propriété performante pour l'application souhaitée [8]. Le contrôle des caractéristiques physicochimiques fait depuis longtemps l'objet de très nombreux travaux [9-11].

Les couches minces d'oxyde de titane sont réalisées en utilisant une grande variété de technique. Elles peuvent être obtenues en opérant en phase liquide ou en phase vapeur, et par des procédés physiques ou/et chimiques.

Des méthodes combinant une approche physique avec une approche chimique (évaporation d'atomes sur une matrice gelée , dépôt chimique en phase vapeur) permettent la production de couches minces isolées sur des supports ou en solution. D'autres techniques telles que l'épitaxie par jets moléculaires, la mécano synthèse, l'hypertrempe de vapeur métallique et l'ablation laser ont permis d'élaborer de manière reproductible une large variété de matériaux . Toutefois la plupart de ces méthodes sont complexes, certaines d'entre elles ne permettent pas toujours un contrôle suffisant des caractéristiques dimensionnelles et structurales des particules, le traitement thermique du matériau peut entraîner un grossissement de grain, des phénomènes de précipitation ou de transformation de phase (voire son amorphisation). De plus la plupart de ces méthodes d'élaboration ne peuvent être utilisée qu'à l'échelle du laboratoire , car leur coût de mise en œuvre élevé et/ou les contingences techniques associées sont peut compatibles avec une production à l'échelle industrielle.

Grace à la maitrise des concepts qui gouvernent la réactivité chimique, l'organisation solide et la structure moléculaire est l'une des méthodes les plus couramment utilisées et la

moins coûteuse. La méthode qui permet d'élaborer des matériaux sous différentes formes et à une plus grande échelle industrielle est la synthèse des oxydes par la voie de la chimie douce. Cette méthode de synthèse des oxydes ne fait pas appel à la fusion ou au frittage de poudres, mais elle utilise une solution contenant des précurseurs réactifs tels que les alkoxydes ou les sels métalliques.

Le procédé de synthèse se décompose en plusieurs étapes: l'hydrolyse, la condensation et la polymérisation. Ces trois dernières réactions s'effectuent en solution, alors que la seconde phase s'effectue à l'état solide lors du vieillissement.

Le principe de base du procédé sol-gel autrefois appelé chimie douce repose sur l'utilisation d'une succession de réactions à température modérée pour préparer des réseaux d'oxydes, qui peuvent être à leur tour traités thermiquement. La formation du réseau d'oxyde à lieu en solution à une température ambiante ou au voisinage, il s'agit de la conversion en solution des alkoxydes métalliques.

En comparaison avec les processus de préparation des couches minces cités ci-dessus, la méthode sol-gel présente plusieurs avantages [12-13]

- Elle demande moins d'équipements, et est donc moins coûteuse.
- La déposition d'un mélange d'oxyde est relativement facile.
- On peut déposer les couches sur une grande surface.
- Facilité de dopage en grande quantité.
- Possibilité de réaliser des matériaux sous différentes formes (couches minces, fibres, poudres, monolithes...).

Elle présente aussi des inconvénients [14]

- Manipulation d'une quantité importante de solvants.
- Maîtrise du procédé souvent délicat.
- Temps du processus long.

1.1 Propriétés des couches minces de TiO_2

1.1.1 Propriétés Structurales

L'étude bibliographique de la structure du TiO_2 a révélées, qu'elles cristallisent dans trois systèmes : Rutile, l'anatase et la brookite.

I.1.1.1 Structure Rutile

Le rutile est la forme la plus stable du dioxyde de titane, il est produit à haute température. Il est synthétisé et commercialisé depuis 1941. Il a un réseau tétraédrique de cations, des octaèdres d'oxygène entourent les cations. L'octaèdre TiO_6 partage une arête commune le long de l'axe $[001]$ et un sommet commun avec un autre octaèdre adjacent. Bien que le rutile soit un isolant, par l'ajout de petites quantités de Ti^{3+} , la conductivité électrique peut être induite via des interactions cation-cation ou Ti^{3+} - anion - Ti^{4+} .

La distance inter-ionique moyenne dans le rutile est de $1,946 \text{ \AA}$ pour la liaison $Ti-O$, et de $2,96 \text{ \AA}$ à $3,57 \text{ \AA}$ pour les liaisons $Ti-Ti$. Cette phase présente des activités photovoltaïque et photocatalytique intéressantes [15.16]. Elle possède les caractéristiques suivantes :

La couleur	noire ou brun rougeâtre ou jaune d'or ou jaune rouillé.
Transparence	transparent dans les cristaux minces autrement sombres.
Indice de réfraction	possède un indice de réfraction $n > 2$.

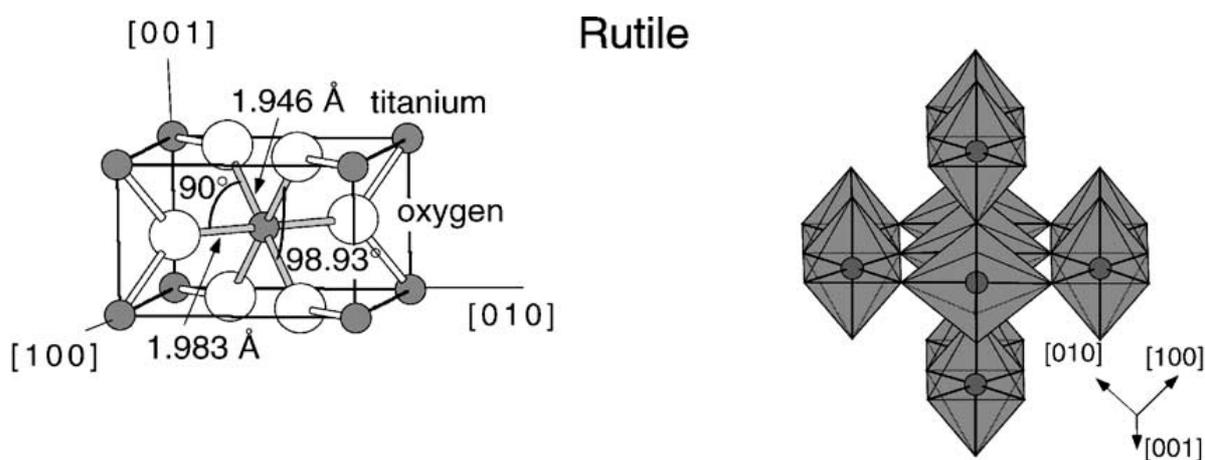


Figure I. 1 : Structure cristallographique du rutile [16].

I.1.1.2 Structure Anatase

L'anatase est une structure tétraédrique allongée avec des octaèdres d'oxygène irrégulier, mais les distances moyennes $Ti-O$ ($1,946 \text{ \AA}$) sont sensiblement égales aux autres côtés et à celles du rutile. Cette structure est formée à des températures plus basses que celles de la formation du rutile et a celle du brookite. Elle se transforme en structure rutile à des températures élevées de $750-800^\circ C$ [17].

La phase anatase est surtout utilisée pour sa tonalité bleutée, et sa compatibilité avec les azurants optiques. Ils sont également moins abrasifs que les rutiles. En fait, cette phase a été peu étudiée, bien qu'elle intéresse beaucoup de chercheurs, à cause de son utilisation en photocatalyse et dans la technologie des cellules solaires. Récemment, des monocristaux d'anatase ont été synthétisés, et leurs études ont montrées des propriétés électriques complètement différentes de celles du rutile. Ces observations sont en accord avec l'étude des propriétés électroniques et optiques des films minces d'anatase [16]. Cette structure possède les caractéristiques suivantes :

La couleur	brune au noir ou jaune ou bleu.
Transparence	des cristaux sombres.
Indice de réfraction	possède un indice de réfraction $n > 2$.

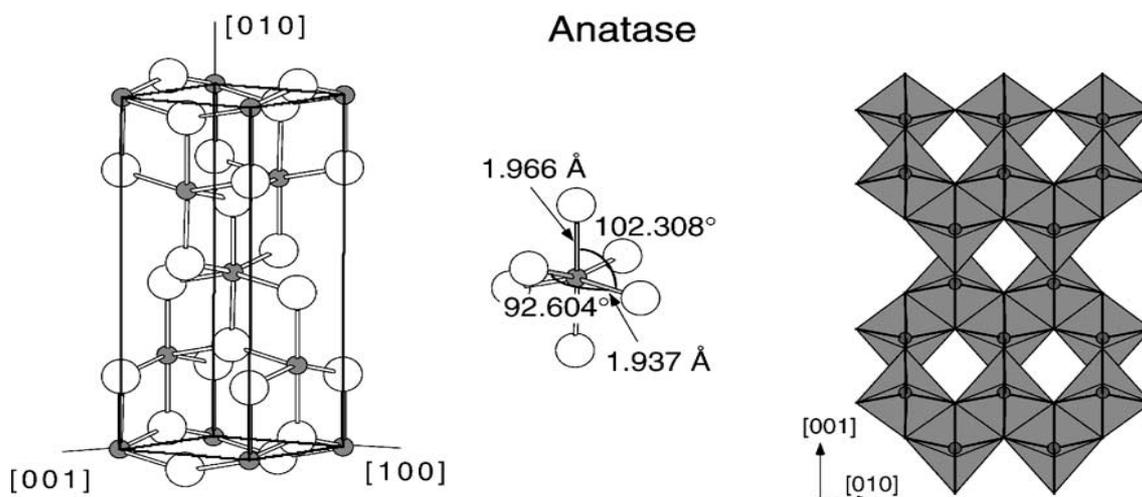


Figure 1.2 : Structure cristallographique de l'anatase [16].

1.1.1.3 Structure Brookite

La brookite cristallise dans le système orthorhombique avec une structure plus complexe, bien que les distances Ti–O soient similaires aux autres structures. Elle se forme à des températures plus basses que celles du rutile. A température élevée, environ 800 °C, la brookite se transforme en rutile [18]. Aux yeux de la communauté scientifique, cette phase présente un potentiel électrochimique élevé par rapport aux deux autres structures [15]. Elle possède les caractéristiques suivantes :

La couleur	brun foncé au noir verdâtre
Transparence	des cristaux sombres.
Indice de réfraction	possède un indice de réfraction $n > 2$.

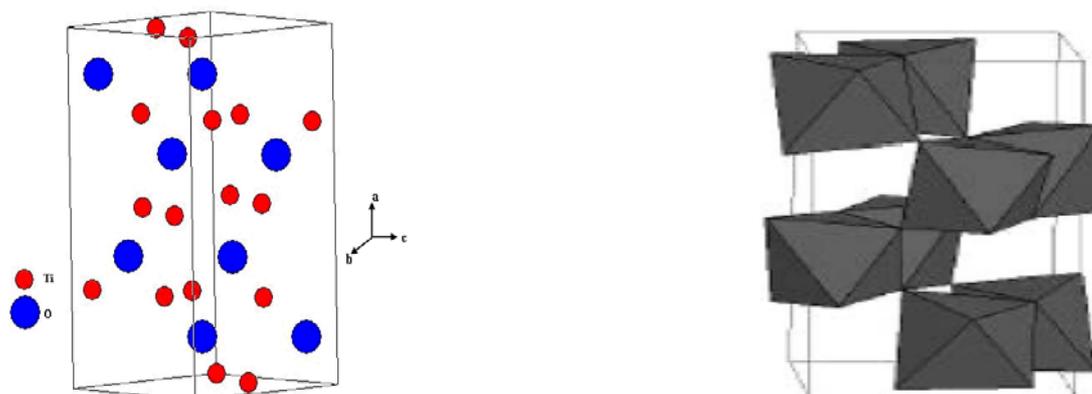


Figure I.3 Structure cristallographique du brookite [15].

Les différences entre les trois structures cristallographiques sont illustrées dans le tableau 1 [19].

Tableau I.1 Différences entre les structures cristallographiques [19].

Propriétés	Système cristallographique		
	Rutile	Anatase	brookite
Structure	Quadratique	Quadratique	orthorhombique
Paramètres de maille (Å)	$a = b = 4.549$ $c = 2.959$	$a = b = 3.784$ $c = 9.514$	$a = 9.184, b = 5.447$ $c = 5.145$
Masse volumique (g.cm ⁻³)	4.26	3.84	4.17
liaison Ti-O (Å)	1.959	1.917	1.9
Indice de réfraction	2.75	2.57	2.58

Plusieurs études ont été consacrées au dopage et à leur influence sur les propriétés structurales des couches minces d'oxyde de titane obtenues par différentes méthodes [20]. La modulation de ces propriétés ne dépend pas seulement du type de dopant, mais aussi de sa

concentration, de sa distribution dans le réseau de TiO_2 , de la technique et des conditions de préparation.

Les couches minces de TiO_2 ne sont pas seulement modifiées du point de vue chimique, mais chaque dopage est accompagné par des changements de structure et de morphologie importants, comme la transformation de la structure anatase à la structure rutile, ou la transformation de la structure brookite à la structure rutile et l'apparition des nouvelles phases. A titre d'exemple ces trois diagrammes de diffraction des RX montrent l'influence de Cobalt incorporé dans la matrice de TiO_2 , par différentes techniques.

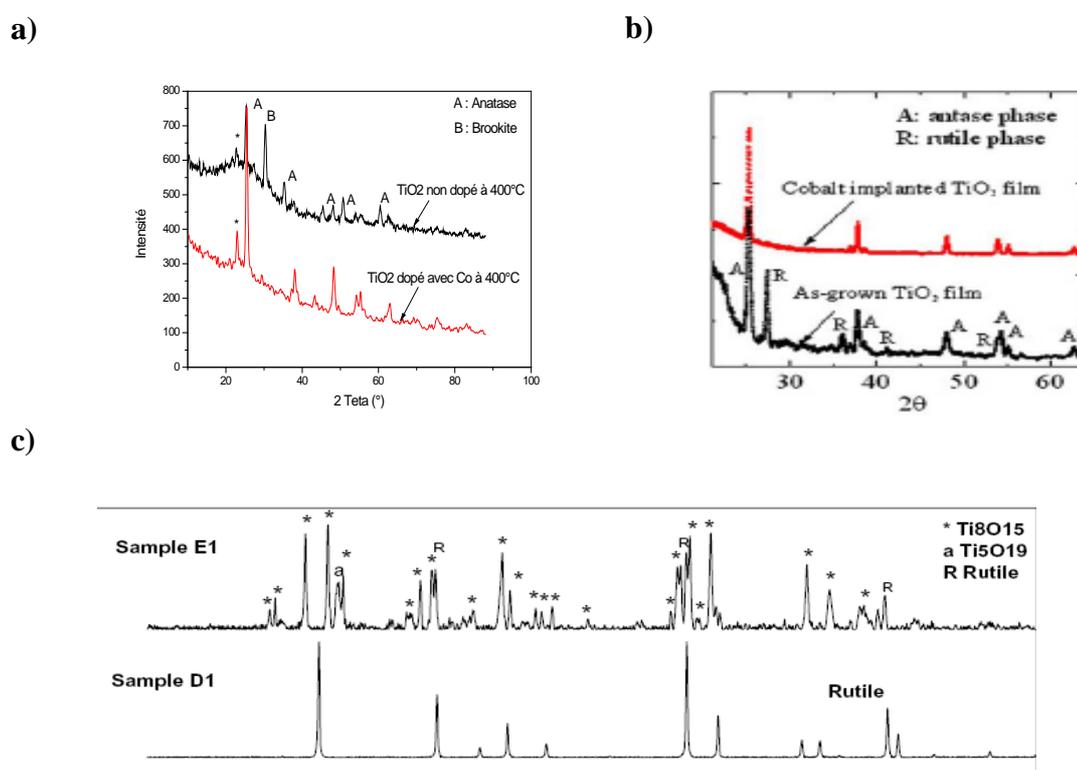


Figure I.4 Diffraction des RX des couches minces de TiO_2 obtenus par différentes techniques :

- a) Sol-gel.
- b) Implantation [21].
- c) Technique colloïdale [22].

Le premier résultat est obtenu dans notre laboratoire (figure I.4.a), il montre la disparition du pic de la phase brookite et l'augmentation de l'intensité des autres pics sous

l'effet de Cobalt incorporé dans la matrice de TiO_2 . Alors que le deuxième résultat (figure I.4.b) est acquis par J.K.Lee et al [21], ont implanté du cobalt ($1.10^{16}\text{Co}/\text{cm}^2$) à la surface de leurs substrats à des températures élevées 850°C , ils ont trouvé que la phase Rutile disparaît à cause de la formation des précipitations des atomes de Co, Par contre, la figure I.4. (c) montre l'apparition de deux nouvelles phases et lorsqu' il dope leur solution réalisée par la technique colloïdale, Ugur et al [22] ont trouvé deux nouvelles phases (Ti_8O_{15} , Ti_5O_9 et Rutile).

1.1.2 Propriétés optiques des couches minces de TiO_2

Les bonnes propriétés optiques du dioxyde de titane TiO_2 sont dues d'une part à son indice optique élevé ($n = 2,70$ à $\lambda = 590$ nm pour le rutile) et d'autre part de sa transparence dans le visible. Le TiO_2 en couches minces est présent dans la plupart des traitements optiques, que ce soit des antireflets pour les verres ophtalmiques ou des filtres interférentiels pour les applications en télécommunication optique.

La diminution de la porosité avec la température de recuit, à été confirmée par les travaux de Negishi et Takeuchi [23]. En utilisant le polyéthylène glycol comme catalyseur, ils ont constaté que La température du traitement thermique contrôle également la taille des pores ainsi que la taille des cristaux de TiO_2 .

WU et al. [24] ont montré que la taille des pores de TiO_2 diminue avec l'augmentation de la température de recuit. Ils attribuent ce phénomène à la transition de phase de l'anatase vers le rutile. Comme la surface du TiO_2 présente des propriétés de photocatalyse en présence d'ultraviolets. Cette dernière est très intéressante pour des applications industrielles : piles solaires, miroirs anti-buée, autonettoyants, purification de l'eau [25].

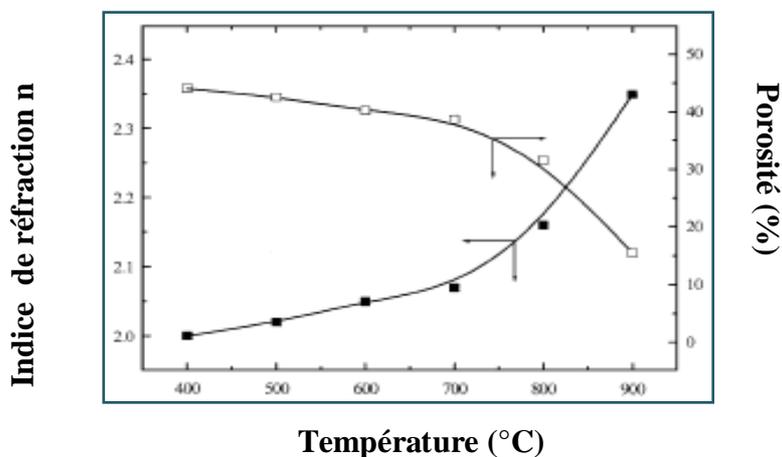


Figure I.5 Evolution de l'indice de réfraction et de porosité des couches minces de TiO_2 en fonction de la température [24].

I.1.3 Propriétés électriques des couches minces de TiO_2

Un matériau semi-conducteur est défini par une discontinuité énergétique entre la bande de valence des électrons et leur bande de conduction. Cette discontinuité, appelée gap, est de l'ordre de l'électron-volt. Lors d'une excitation d'énergie supérieure au gap comme une absorption de photon, un électron peut passer de la bande de valence à la bande de conduction. Il laisse alors place à un trou dans la bande de valence. Les oxydes des métaux de transition sont toujours non stœchiométriques, en raison de son déficit en oxygène qui résulte de l'existence de lacunes anioniques ou de la présence d'atomes de titane en sites interstitiels [26].

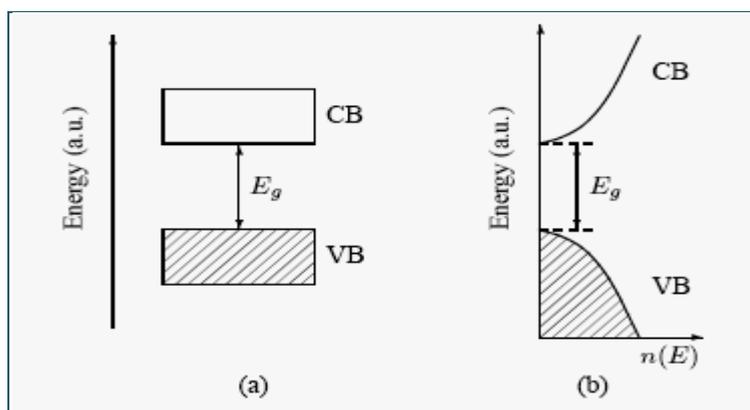
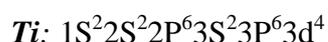


Figure I.6 (a) Structure de bandes d'un semi-conducteur infini et parfait.

(b) densité des états pour les deux bandes [27].

Le dioxyde de titane TiO_2 est un semi-conducteur qui présente une bande interdite supérieure à 3 eV, ce qui permet de le classer parmi les semi-conducteurs à large bande interdite [28], Ce caractère particulier le rend particulièrement intéressant pour la fabrication de cellules photoélectriques [29].

La structure énergétique des bandes de TiO_2 se compose à des états de valence constitués par l'oxygène O et par des états de conduction constitués par le titane Ti, On rappelle que la structure électronique de l'oxygène et de titane ont les configurations suivantes :



La transition se fait par le passage d'un électron de la bande de valence de l'oxygène (O :2P) vers la bande de conduction de titane (Ti : 3d) avec une conduction de type n à l'état non dopé [30]. La valeur de bande interdite peut varier suivant : la structure cristallographique (anatase 3.75eV, Brookite 3.4 eV, rutile 3.25 eV) [31], la concentration et le type des impuretés incorporées dans la matrice et le mode de préparation.

Pour notre part la matrice de TiO_2 dopé par le Cobalt présente une conductivité de type n [30].

Young et al [32] ont étudié l'influence de Co dopé dans la matrice de TiO_2 sur les propriétés structurales et optiques par deux méthodes : spray et sol-gel, ils ont constaté que lorsque la concentration de Co incorporé dans la matrice de TiO_2 (phase Rutile) augmente la valeur de la bande interdite croitre en fonction de l'augmentation de la concentration du Co (figure I.7). Contrairement à l'étude effectuée par M.Subramanian et al [33], qui ont utilisé la méthode sol-gel, les films obtenus par la technique de la tournette (spin-coating), montrent la diminution de la valeur de la bande interdite de la phase Anatase avec la croissance du pourcentage de Co incorporé dans la matrice de TiO_2 (tableau I.2).

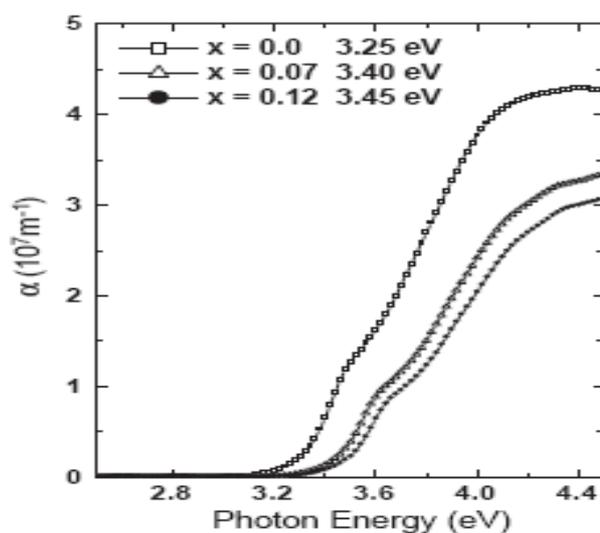


Figure 1.7 La variation du gap optique des films de TiO_2 (Rutile), en fonction de la quantité de cobalt introduite dans la matrice de TiO_2 [32].

Tableau I.2 l'augmentation de la concentration de dopant Co avec la variation de la bande interdite E_g , indice de réfraction n et l'épaisseur d [33].

Co dopant en (wt%)	Epaisseur (nm)	Indice de réfraction n	Bande interdite E_g
0	476	2.21	3.19
2	510	2.23	3.14
3	419	2.27	3.10
4	461	2.32	3.14
5	476	2.40	3.07
7	465	2.49	2.98
15	370	2.73	2.77

Pour de nombreuses applications, il serait intéressant de rendre l'oxyde de titane soit isolant, soit conducteur, des résultats montrent qu'en choisissant des impuretés appropriées, le dioxyde de titane peut être rendu isolant ($\text{TiO}_2:\text{Ce}$) ou plus conducteur avec une conduction électrique de type **n** ($\text{TiO}_2:\text{Nb, Co}$) [31] ou de type **p** ($\text{TiO}_2:\text{Fe, Mn}$) [34].

Les couches minces de TiO_2 ne sont pas seulement modifiées du point de vue chimique, mais chaque dopage est accompagné par des changements de structure et de morphologie importantes, comme la transformation de la structure anatase à la structure rutile [35].

Il est aussi montré que les atomes incorporés engendrent des défauts tels que des lacunes d'oxygène, ces défauts s'opposent à la variation de la conduction électrique introduite par les impuretés, malgré des concentrations de dopants de l'ordre du pour-cent, la variation de la conduction électrique est une augmentation ou une diminution de trois ordres de grandeur par rapport au TiO_2 non dopé [35].

1.1.4 Propriétés chimiques et catalytiques des couches minces de TiO_2

Le dioxyde de titane TiO_2 est l'un des supports les plus intéressants. Il a été et continue d'être un matériau qui suscite l'intérêt des chercheurs dans le domaine de la catalyse. La catalyse est au cœur du processus photocatalytique, Puisque la photocatalyse repose sur l'excitation d'un photocatalyseur par un rayonnement lumineux d'énergie au moins égale à celle de la bande interdite (BI).

Les premiers travaux concernaient le comportement photoélectrochimique des semi-conducteurs d'oxydes métalliques à large bande interdite. Fujishima et Honda [36] se sont intéressés à la dissociation de l'eau photo induite par des électrodes de TiO_2 , la conversion efficace de l'hydrogène par le soleil n'a pas dépassé quelques pour cent, c'est pourquoi l'intérêt des applications des oxydes métalliques est tourner vers la destruction de polluants, par action photocatalytique pour un certain nombre de réactions, comme l'oxydation de l'acide nitrique HNO_3 et l'élimination de dioxyde d'azote NO_2 .

V. Brezova et al [37] ont effectué une étude sur l'efficacité photocatalytique, et pour cela ils ont réalisé le dopage des semi conducteurs par d'autre métaux comme le (Ni) nickel pour élargir la gamme d'absorption vers le visible. Dans le même but C. Hachem et al [38], ont opéraient dans un milieu réactionnel par l'addition d'un agent limitant la recombinaison des charge (électron/trou). Nishide et Mizukami [39], ont étudié l'effet des ligands sur la phase cristalline et l'indice de réfraction des films de TiO_2 préparés par voie sol-gel, par utilisation d'un agent complexant, ils ont rapporté qu'un ligand organique peut

être employé pour contrôler la structure cristalline et les propriétés optiques des films, tandis que Yi Hu et al [40] ont étudié le point de transition entre les phases de TiO_2 en variant le PH de la solution.

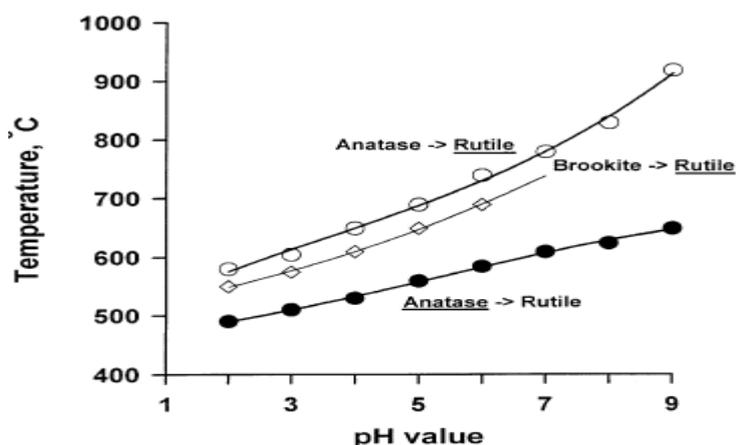


Figure 1.8 Les points de transition des phases $A \rightarrow R$, $B \rightarrow R$ à partir de la variation du PH [40].

1.1.5 Propriétés magnétiques des couches minces de TiO_2

Les couches minces de TiO_2 dopées par des métaux de transitions comme le fer et le cobalt (Fe, Co), sont actuellement très étudiées dans le cadre des recherches sur les propriétés magnétiques des matériaux appelés « *semi-conducteur dilués* » (DMS) [41].

Ugur et al [22] ont montré que la solubilité maximale de cobalt (Co) dans le réseau du TiO_2 doit être contrôlée et ne dépasse pas le (10 at %) pour qu'ils puissent conserver un effet ferromagnétique à des températures modérées et de ne pas saturer les paramètres magnétiques tels que le champ magnétique (H) et l'aimantation (M). La même étude effectuée par R.Rodriguze et al [42], montre que le contrôle des paramètres magnétiques (M, H) dépend de la solubilité maximale de Co dans la matrice de TiO_2 avec l'apparition de seconde phase (CoTiO_3 et Co), lorsque cette solubilité est égale à (5% at) [43].

G.C Han et al [43] ont utilisés la méthode spray pour la réalisation des couches minces de TiO_2 (phase anatase) dopé par le Co. Ils ont obtenues des moments magnétiques saturés ($m_s > 1.51\mu_B$), pour les films qui présentent des densités de clusters de Co les plus basses.

J.k.Lee et al [21] ont utilisé la technique d'implantation des éléments à la surface. Ils ont étudiés l'influence de l'atmosphère employée sur les propriétés magnétiques, le Co implanté forme des clusters plus intéressants dans le milieu de Ar+H₂, ce milieu conduit à une production élevé de la concentration de l'oxygène dans la matrice TiO₂, ce qu'indique que le Co implanté va occuper les sites substitutionnel dans le réseau de TiO₂ pour former ces clusters responsable de l'effet ferromagnétique.

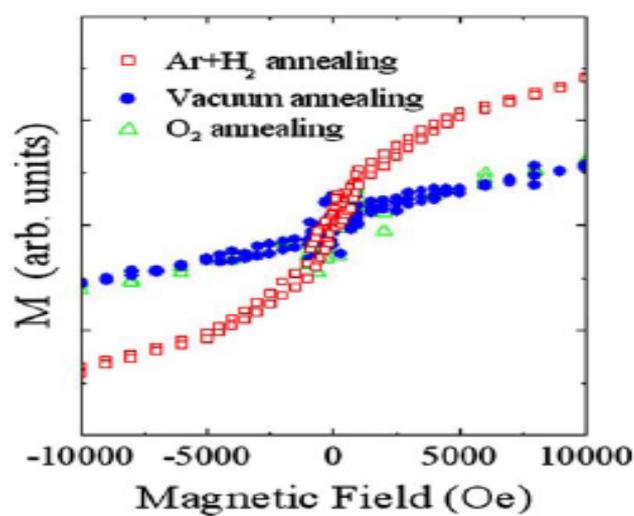


Figure 1.9 Influence de l'atmosphère sur le Co implanté sur le champ magnétique et l'aimantation à la température ambiante [21].

Le TiO₂ dopé au Co attire beaucoup d'attention d'une part parce que c'est le premier oxyde mis en œuvre pour des applications ferromagnétique et d'autre part parce qu'il présente des bons systèmes DMS (semi-conducteur magnétique dilué). La nature de TiO₂ est intrinsèque, elle est due à la possibilité de la formation des clusters de Co dans le matériau [44-45].

S.R .Shinde et al [46] ont utilisé la technique d'ablation laser pour élaborer les couches minces de TiO₂, ils s'intéressent aux effets de superparamagnétisme de la phase rutile. Ils ont réduit le dopage dans cette phase, afin d'obtenir une taille nanométrique de clusters de Co de l'ordre de 8 - 10nm à l'interface des films (figure. I.10), pour qu'il y ait un effet de superparamagnétisme.

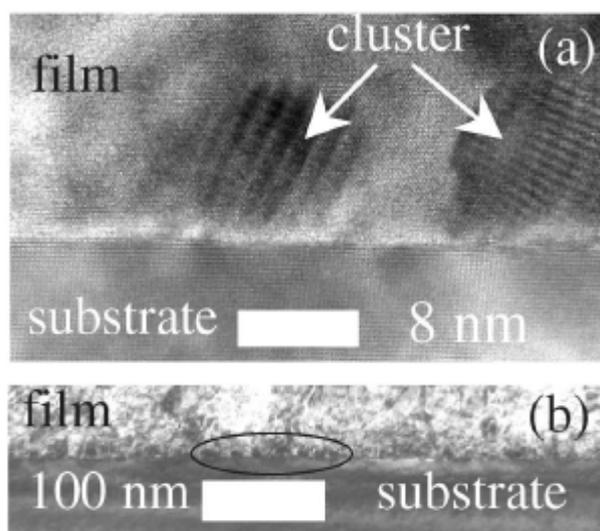


Figure 1.10 Micrographie de (MET) montre la formation des clusters nanométriques de Co [46].

Kim et al [47] ont suivi la transition d'un état superparamagnétisme à un état ferromagnétisme causé par l'accroissance de la taille des particules du Co après un recuit.

D'autres études récentes s'intéressent à l'état amorphe de TiO_2 dopé au Co ($\text{Ti}_x\text{Co}_x\text{O}_2$) MS (semi-conducteurs magnétique) montrent que lorsque la concentration du Co est grande dans TiO_2 , elle conduit à l'augmentation de l'aimantation (M) à des températures modérées. ($1.24\mu_B/\text{Co}$ à 290°K) et a l'obtention d'une grande valeur négative de la magnéto-résistance (MR 12.5% à 5°K et 4.6% à 290°K) [47].

1.2 propriétés de TiO_2 sous forme de poudre.

Lorsque la taille d'un matériau atteint les dimensions nanométriques, ces propriétés physiques changent considérablement sous l'effet du confinement quantique induit par la diminution de la taille.

1.2.1 Propriétés pigmentaires

La principale utilisation du dioxyde de titane sous forme d'une poudre est due à ses propriétés pigmentaires, il est aussi utilisé dans des domaines industriels aussi divers : l'industrie des peintures, des encres, des matières plastiques, des revêtements de sols, des caoutchoucs, du bâtiment et de la papeterie en tant que pigment et dans les domaines pharmaceutiques et cosmétiques Sa transparence dans le visible, associée à un bord

d'absorption vers $0,42\mu\text{m}$ Conduisant à une forte absorption dans l'ultraviolet, lui confère d'excellentes propriétés de Protection contre les UV ce qui en fait le principal composant actif des crèmes Solaires.

Les poudres du dioxyde de titane réfléchissent plus de 96% de la lumière visible (figure.I.11), ce qui donne à l'œil humain l'impression de la couleur blanche, Pour obtenir un pouvoir colorant et réfléchissant convenable, les particules de TiO_2 doivent posséder une forme, une taille et une distribution granulométrique fine permettant une réflexion maximale de la lumière: le diamètre moyen des particules doit être compris entre $0,15$ et $0,30\mu\text{m}$.

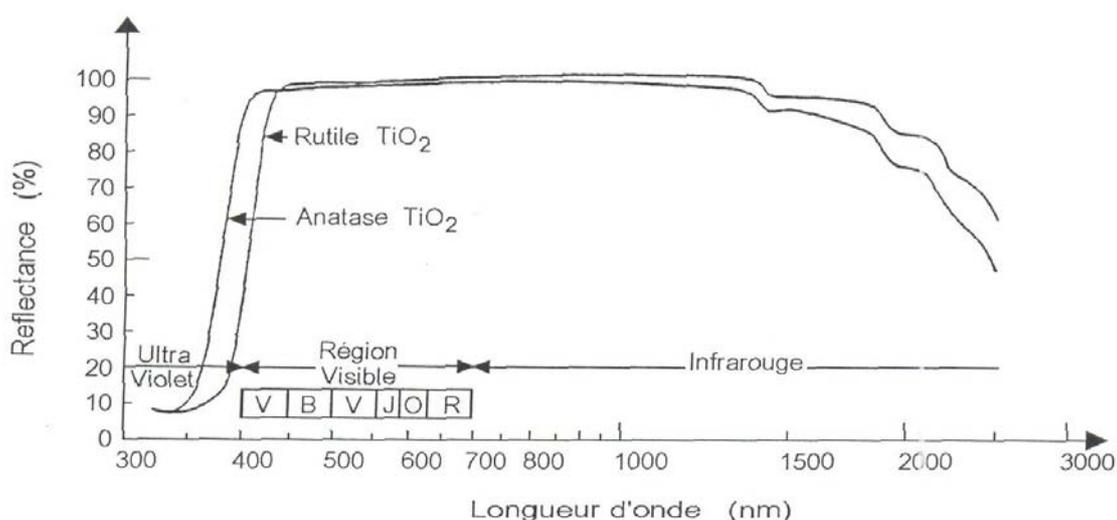


Figure I.11 Réflectance en fonction de la longueur d'onde de la poudre de TiO_2 [86].

1.2.2 Propriétés des nanoparticules de TiO_2

Les nanoparticules possèdent des propriétés physico – chimiques particulières [48]. De façon générale, les propriétés chimiques et physiques de ces nanoparticules sont très différentes de celles des matériaux massifs. En fait, les nanoparticules se comportent comme des "super molécules" répondant directement aux lois de la mécanique quantique. Leurs propriétés, comme la résistance électrique, ne varient plus de manière continue et monotone en fonction de la taille, comme dans les matériaux massifs, mais elle varie de façon abrupte et par sauts réguliers qui dépendent du nombre précis d'atomes dans le système [49]. Ces derniers peuvent être d'origine organique (carbone, hydrogène, chlorure oxygène, azote),

inorganique (platine, nickel, silicium) ou d'un mélange des deux. L'intérêt principal pour ce type de structures réside dans le fait qu'elles peuvent être construites pratiquement atome par atome.

Beaucoup de méthodes d'élaboration sont complétées par des procédés de chimie organique. Une de ces méthodes repose sur l'utilisation de solutions colloïdales [50]. Deux autres procédés chimiques sont également beaucoup employés : la précipitation par micelle inverse, et plus récemment, l'injection instantanée de réactifs organométalliques dans un solvant, aboutit à la formation de nucléon qui croît uniformément.

Une précipitation partielle de la solution, suivant la taille des nanoparticules, est obtenue. Le séchage de ce précipité donne une poudre constituée de nanocristaux quasi monodispersés, qui est ensuite dissoute dans un autre solvant. Le résultat final est ainsi une solution de nano cristaux, dont la distribution de taille est très fine [51].

L'effet de la taille des particules fait l'intérêt de beaucoup de recherches concernant le point de transition entre la structure anatase et la structure rutile de point de vue thermodynamiques ou cinétiques [31.43].

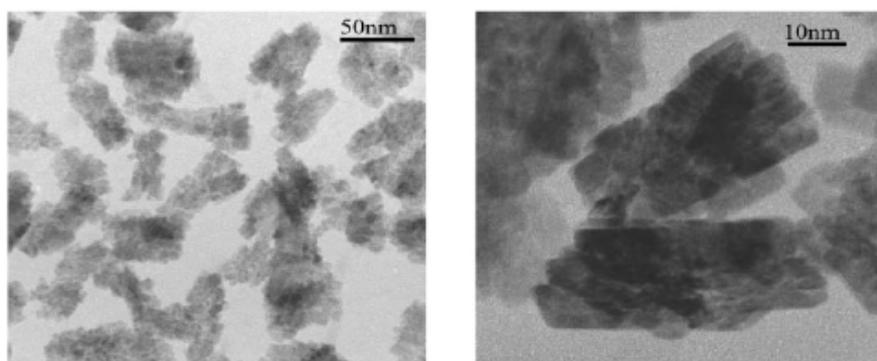


Figure I.12 Micrographie obtenu par le MET montre les agrégations de Brookite [51].

D'autres recherches s'intéressent aux conditions de fabrication [52]. Yu Hi et al [40] ont préparé des poudres de TiO_2 d'une taille nanométriques par la précipitation du précurseur TiCl_4 avec la variation du PH, ils ont trouvé que la fraction volumique du Brookite augmente avec la diminution de la valeur de PH et que cette fraction joue un rôle important dans la variation du début et de la fin de la transition entre la phase $A \rightarrow R$.

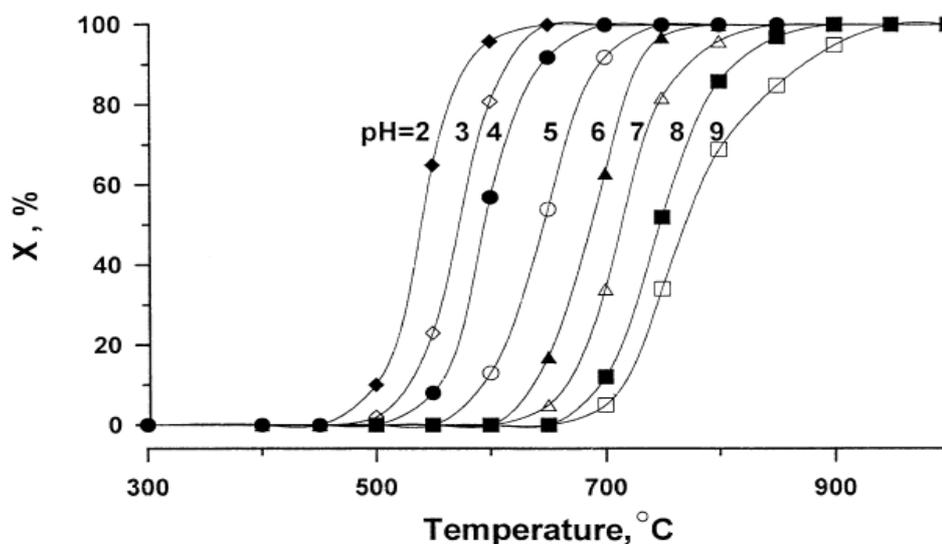


Figure 1.13 Corrélation entre la fraction de transition $A \rightarrow R$ et la variation du PH pour des traitements des poudres TiO_2 [40].

Le même précurseur (TiCl_4) à été utilisé par M.Koelsch et al [53], pour la préparation des nanoparticules de Brookite et d'Anatase par la voie de la chimie douce. Ils ont comparé les propriétés optiques et électrochimiques des deux phases et ils ont constaté que le potentiel électrochimique de la phase Brookite apparaît comme un bon candidat pour l'application photovoltaïque, par rapport aux deux autres phases (Anatase, Rutile). La bande interdite des nanoparticules de la phase Brookite à été mesurer, et cette valeur est similaire à la bande interdite des nanoparticules de la phase Anatase avec une légère différence pour les nanoparticules de la phase Brookite, qui pourrait être un avantage ($A=3.34$, $B=3.4$) [49.50], et que la bande interdite des nanoparticules de la phase Anatase est indépendante de la taille des nanoparticules.

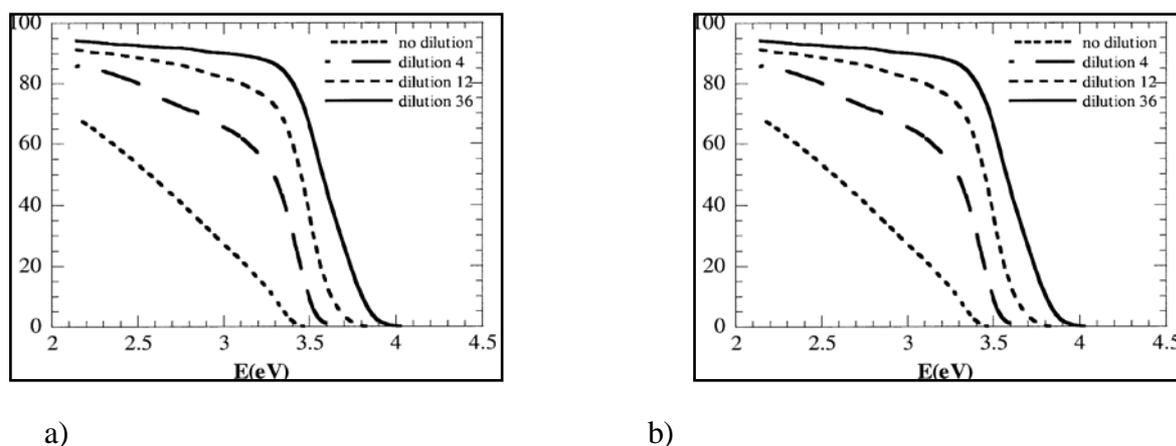


Figure 1.14 la transmittance (%) en fonction de l'énergie de la bande optique: a) les nanoparticules de la phase Anatase, b) les nanoparticules de la phase Brookite [50].

1.3 Intérêt des couches minces de TiO_2

De nos jours, l'utilisation de TiO_2 sous forme de couches minces est devenue fréquente surtout dans le domaine technologique que se soit en électronique, en optique ou en mécanique. Le TiO_2 en couche mince occupe désormais une place de choix, dans ce qui suit nous citons quelques unes de ces applications.

C'est un matériau bon marché, chimiquement stable et non toxique. Les monocristaux transparents ou les films minces de TiO_2 possèdent des indices de réflexion élevé, d'où son intérêt pour les applications optiques [54.55]. Les multicouches composés de TiO_2 et SiO_2 sont très utilisées comme revêtement antireflet dans le visible [56]. Les électrodes fabriquées d'oxyde de titane sont très utilisées dans les dispositifs électro chromiques [57] et les cellules solaires à colorant [58]. Les cellules solaires photovoltaïques à l'état solide fabriquées avec des couches de TiO_2 poreux montrent des résultats prometteurs [59]. Ainsi, des recherches dans de différents domaines, nous considérons deux applications concrètes de TiO_2 , la première application est l'utilisation de l'oxyde de titane dans la photocatalyse, par contre la seconde la couche mince se comporte comme un guide d'onde.

1.3.1 Photocatalyse

La photocatalyse repose sur l'excitation d'un photo catalyseur par un rayonnement lumineux d'énergie au moins égale à celle de la bande interdite (BI). Ces photo catalyseurs sont plus communément appelés semi-conducteurs. Il existe de nombreux semi-conducteurs, ils présentent tous une bande interdite ou saut énergétique entre leur bande de valence (BV) et leur bande de conduction (BC) qui conduit à la création de paires d'électron - trou positif. Ce saut énergétique dépend de chaque semi-conducteur.

Le dioxyde de titane TiO_2 sera donc principalement excité dans le domaine de l'ultraviolet (UV) et plus particulièrement l'UVC (longueur d'onde inférieure à 280 nm). Le TiO_2 est le semi-conducteur le plus utilisé en photocatalyse. Il apparaît comme le plus intéressant, car il est inerte chimiquement et biologiquement, non toxique, bon marché et surtout peu sensible aux phénomènes de corrosion photochimique.

1.3.1.1 Principe de la Photocatalyse

La photocatalyse repose sur un processus électronique se produisant à la surface d'un semi-conducteur. Etant donné que le TiO_2 est le photocatalyseurs le plus répandu en dépollution de l'air, Lorsque le TiO_2 est soumis à un rayonnement de photons d'énergie au moins égale à son saut énergétique de 3,2 eV, un électron peut passer de la bande de valence à une orbitale vacante de la bande de conduction. Il y a alors création d'un site d'oxydation ou d'un trou positif (h^+) au niveau de la bande de valence et d'un site de réduction avec la libération d'un électron (e^-) dans la bande de conduction. Le processus de création de paires d'électron – trou positif peut être représenté par l'équation suivante :

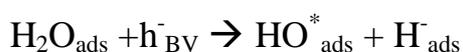


Les charges créées migrent à la surface du TiO_2 et réagissent avec les substances adsorbées susceptibles d'accepter ou de donner des électrons. Ce sont ces réactions d'oxydation ou de réduction qui sont intéressantes pour l'épuration de l'air. Les électrons sont captés par un composé accepteur présent dans le milieu réactionnel, l'espèce la plus reconnue en tant qu'accepteur d'électron est le dioxygène (O_2), qui forme un radical anion

Super oxyde :



Les cations ou quelques composés organiques peuvent aussi être des accepteurs efficaces. Les trous positifs sur la bande de valence oxydent certaines espèces adsorbées à la surface du catalyseur, susceptible de donner des électrons telle que l'eau moléculaire, les hydroxyles et les polluants organiques :



Les radicaux OH^* , $\text{O}_2^{*\cdot}$ et R^* générés lors des diverses réactions d'oxydoréduction sont très réactifs. Ils peuvent donc oxyder d'autres composés adsorbés et même parfois les minéraliser.

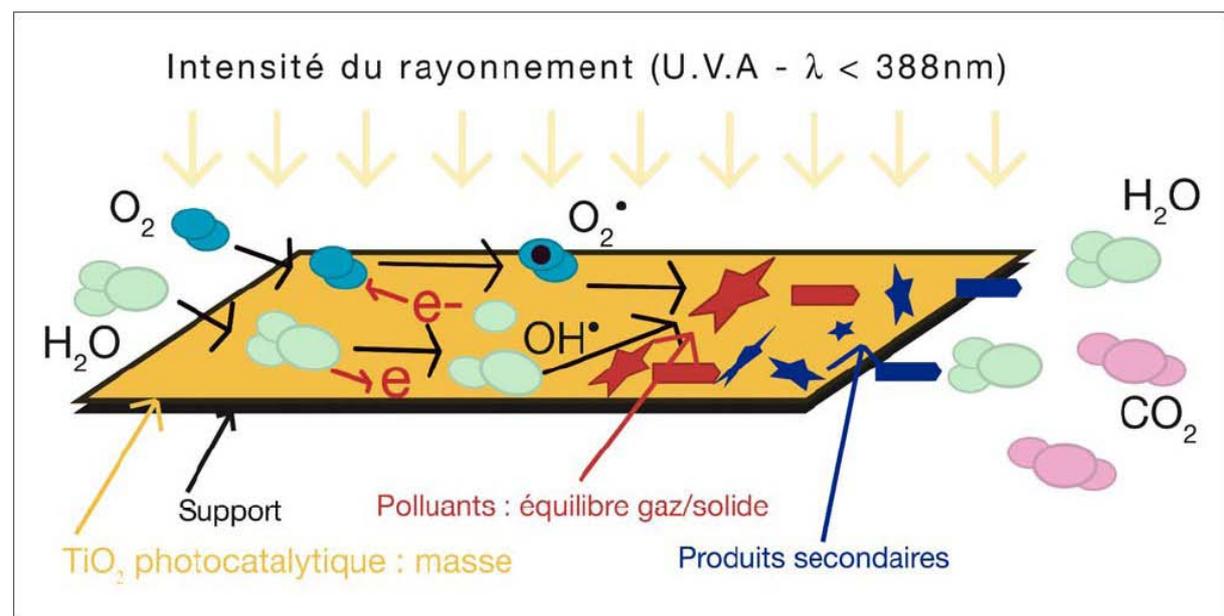


Figure I.15 : Schéma du processus photo catalytique.

1.3.2 Guide d'onde planaire

Un guide d'onde planaire est constitué d'un matériau diélectrique transparent délimité par un substrat et un superstrat. La propagation de la lumière dans ce type de structure implique que son indice de réfraction (n_f) soit plus élevé que celui du substrat (n_s) ainsi que celui du superstrat (n_c). Le superstrat d'un guide non recouvert correspond à l'air ($n_c = 1$).

L'étude théorique de la propagation d'une onde dans un guide plan à saut d'indice est présentée brièvement ci dessous. Seul le cas idéal où les trois milieux constituant le guide sont des milieux diélectriques, isotropes, sans perte et d'épaisseur constante sera traité [60].

1.3.2.1 Propagation de la lumière dans un guide d'onde

La lumière se propage dans la direction de l'axe y par réflexion totale ou partielle sur les deux interfaces limitant la structure guidante d'épaisseur e . Cette propagation est représentée sur la figure I.16.

Le principe de la propagation de la lumière dans des guides peut être traité dans une première approche par la théorie des rayons, issue de l'optique géométrique, et par l'optique ondulatoire décrite par les équations de Maxwell.

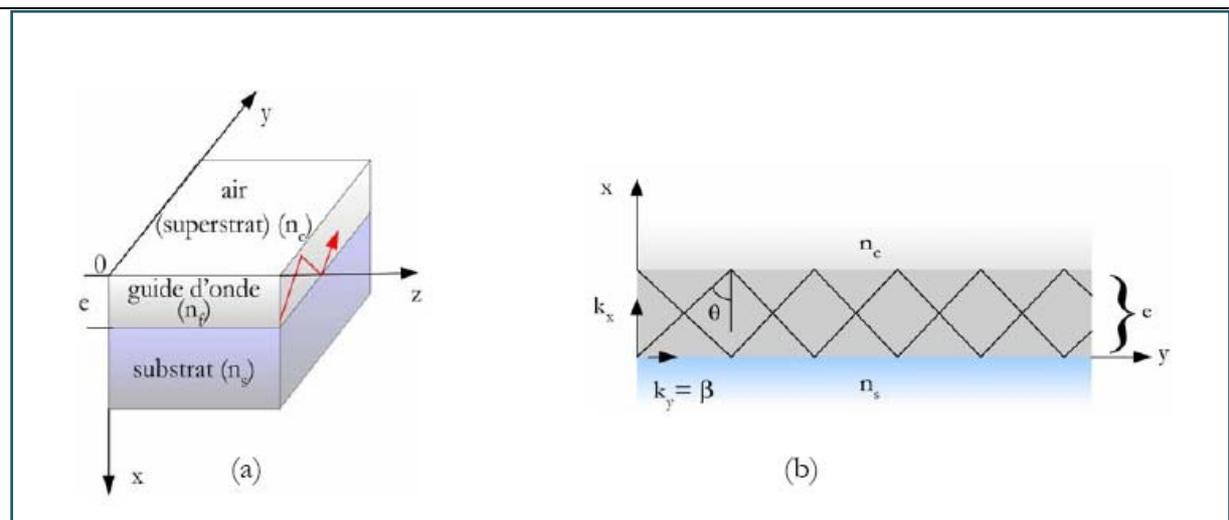


Figure I.16 Représentation d'un mode guidé suivant la direction y d'un guide d'onde plan à saut d'indice a) et le schéma de propagation dans un guide à deux dimensions b) [60].

La réflexion partielle ou totale du rayon lumineux à l'intérieur du guide est gouvernée par la loi de Descartes. Le rayon est guidé lorsque son angle d'incidence par rapport à la normale aux interfaces est supérieur aux angles critiques θ_c et θ_s définis par :

$$\theta_c = \text{Sin}^{-1} n_c/n_f \quad \text{et} \quad \theta_s = \text{Sin}^{-1} n_s/n_c$$

Dans notre cas $n_s > n_c$, d'où $\theta_s > \theta_c$. La lumière est alors confinée dans la couche guidante par des réflexions internes aux interfaces supérieures et inférieures, et se propage suivant des trajectoires en zigzag périodiques le long du guide (figure I.16).

Le vecteur d'onde, k caractéristique de la propagation, est orienté suivant la normale à la surface du plan d'onde et est défini par :

$$k = 2\pi / \lambda = 2\pi / \lambda_0 = k_0 n_f = \omega/v_f$$

Ou k et k_0 ; vecteur d'onde dans le vide et dans le guide.

λ et λ_0 : longueur d'onde dans le vide et dans le guide.

v_f : vitesse de propagation dans le guide.

ω : fréquence de propagation du signal.

Les modes guidés sont généralement caractérisés par leur constante de propagation β :

$$\beta = \omega/v_f = k_0 n_f \text{Sin}\theta$$

Les angles d'inclinaison θ ne prennent que des valeurs discrètes correspondant aux angles de propagation des modes. v_p est la vitesse de phase du mode guidé. Pour chaque angle θ , la constante de propagation normalisée ou de l'indice effectif du mode m - est définie par :

$$N_m = \beta/k_0 = n_f \text{Sin}\theta$$

La constante de propagation et l'indice effectif doivent satisfaire les conditions suivantes pour avoir des modes guidés à l'intérieur de la couche: $K_0 n_s < \beta < K_0 n_f$, $n_s < N_m < n_f$.

CHAPITRE II

Elaboration Des échantillons

Le premier matériau qui a été synthétisé par la méthode sol-gel est la silice. Cette dernière a été décrite par J.J. Ebelmen [61]. Il fallu cependant attendre près de cent ans pour que cette idée soit reprise industriellement, le premier brevet sol-gel ayant été déposé seulement en 1939 en Allemagne par Schott Glaswerke [61] pour la réalisation de rétroviseurs, dont la commercialisation n'est intervenue seulement qu'en 1959. Le procédé sol-gel est de nos jours très largement utilisés industriellement, en particulier pour réaliser des films minces et des poudres (TiO_2 , SiO_2 , ZnO ...) Sur de très nombreux supports.

Parmi les différentes méthodes utilisées pour la synthèse de matériaux, l'Épitaxie par jets moléculaires, la mécano synthèse, l'hypertrempe de vapeur métallique et l'ablation laser, le procédé sol-gel est particulièrement bien adapté à la fabrication de matériaux homogènes, sous forme de poudres et de films, avec des performances optiques élevées, optoélectroniques, détecteurs photocatalyseurs ... [62]. Lors de la synthèse par voie sol-gel, les précurseurs moléculaires contenus dans la solution de départ le sol polymérisent suivant divers mécanismes et forment un réseau d'oxydes le gel. Une étape de séchage suivie de traitements thermiques permet d'éliminer les composés organiques pour former le matériau oxyde inorganique. Les différentes étapes qui interviennent dans la synthèse sol-gel sont schématisées sur la figure II.1.

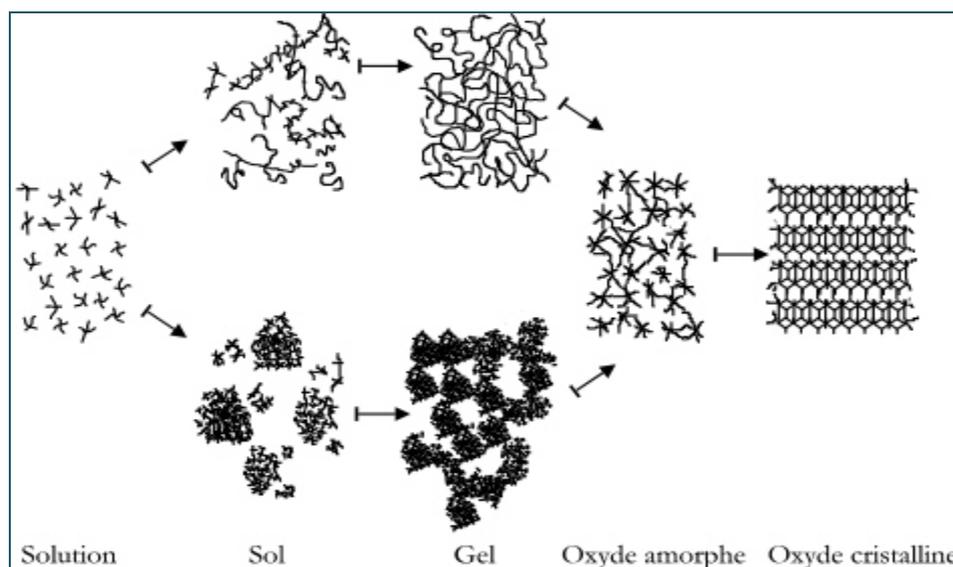


Figure II. 1 Schéma de principe de la synthèse sol-gel d'un oxyde cristallin, Westin [63].

II.1 Les précurseurs

Les précurseurs constituant « le sol » peuvent être de deux natures. Ceux sont, soit des particules colloïdales dispersées dans un liquide, soit des précurseurs organométalliques en solution dans un solvant. Quelle que soit sa nature, le précurseur est dissout avant d'être hydrolysé, C'est la polymérisation de ces précurseurs qui conduisent à un réseau solide tridimensionnel interconnecté et stable par la formation de liaisons M-O-M, Le système est alors dans l'état gel [64].

II.1.1 Les précurseurs inorganiques (les sels de type cation métallique) : dans ce cas l'hydrolyse se réalise via la modification du pH de la solution aqueuse.

II.1.2 Les précurseurs métal-organiques : les plus couramment utilisés sont les alkoxydes métalliques dispersés dans un solvant organique (généralement l'alcool parent de l'alkoxyde). L'hydrolyse consiste à remplacer les ligands alkoxydes (-OR) par des ligands hydroxyles (-OH). Les réactions de condensation des ligands hydroxyles produisent des oligomères ou des polymères composés de liaisons de M-O-M (figure II. 2).

II.2 Réaction chimique des alkoxydes

Tous les mécanismes complexes qui régissent le procédé sol-gel ne sont pas encore parfaitement compris, malgré que celui-ci soit connu depuis plus d'un siècle. Nous allons présenter tout d'abord les réactions chimiques théoriques intervenant dans la formation d'un matériau oxyde par voie sol-gel. La formule générale des alkoxydes métalliques est $M(OR)_n$, où M désigne un atome métallique de valence n et R une chaîne alkyle - $C_n H_{2n+1}$ [66]. Les réactions des alkoxydes dans la chimie du sol-gel sont décrites comme des réactions de substitution nucléophile d'un groupe -OR par un groupe -OX, où X = H (s'il s'agit d'une hydrolyse), M (d'une condensation) ou L (d'une complexation par un ligand organique L).



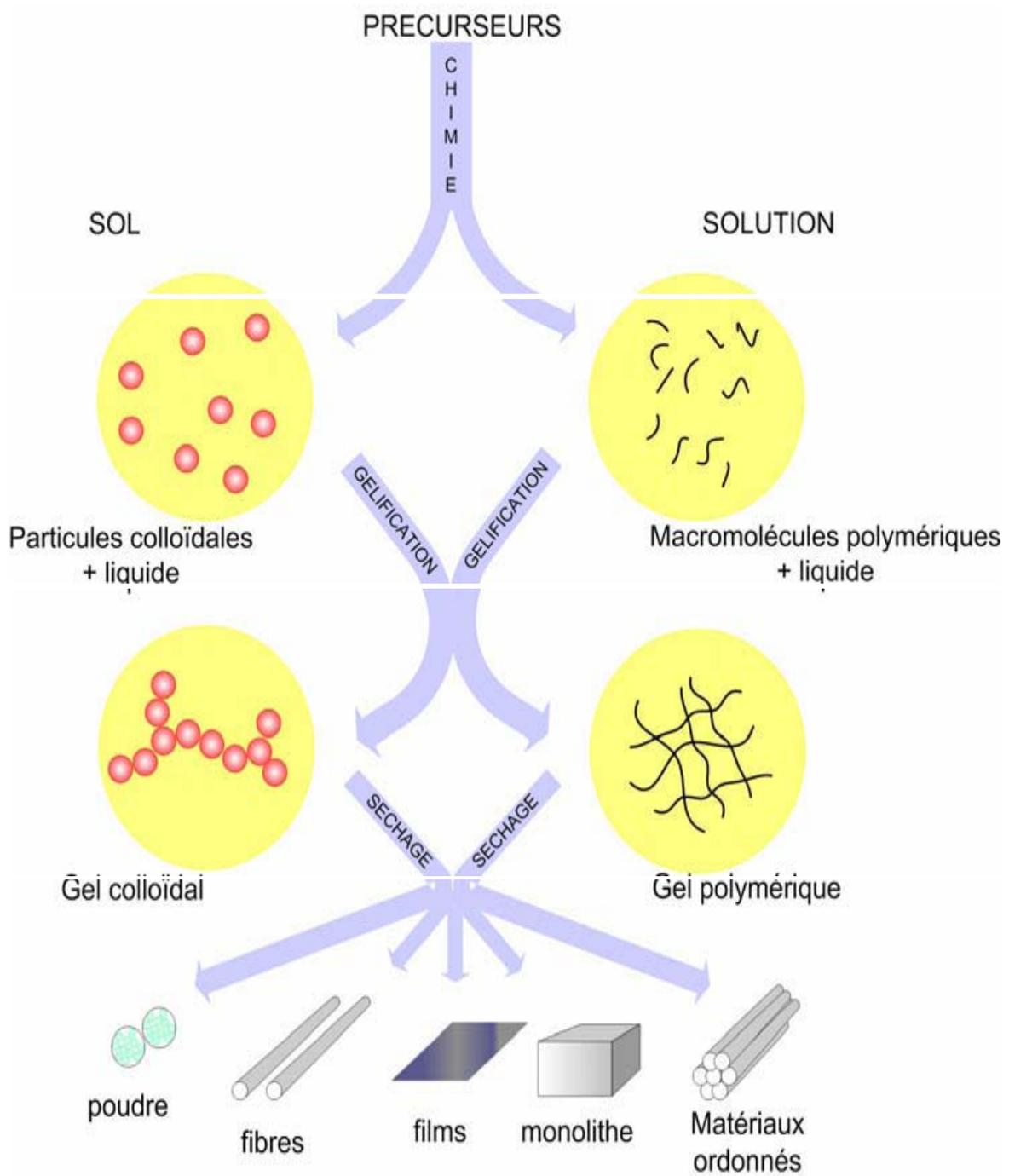
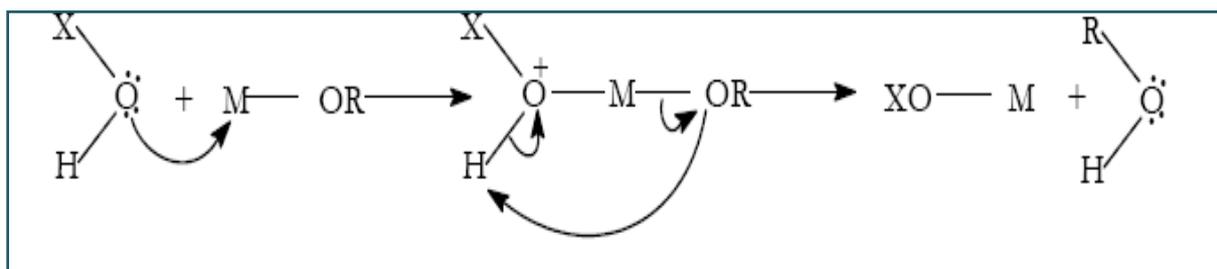


Figure II-2 Les différents types de mise en forme de matériaux obtenus par voie sol – gel [65].

II.1.1 Mécanisme général :



Etat d'oxydation :	Z	Z-1	Z
Coordinance du métal :	N	N+1	N

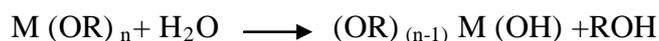
La réactivité chimique de l'alkoxyde métallique dans ces réactions de substitution nucléophile dépend principalement :

- De la force du nucléophile (X-OH).
- Du caractère électrophile de l'atome métallique.
- De la capacité du métal à augmenter sa coordiance (le nombre de groupements pouvant s'associer à l'atome métallique) et donc à former des oligomères. Le degré d'insaturation de la coordiance du métal peut s'exprimer par la différence $N-Z$ où N est la coordiance maximale du métal de transition dans l'oxyde et Z est le nombre d'oxydation du métal neutre.

Les alkoxydes métalliques sont des espèces très réactives à cause de la présence des groupements alkoxydes (-OR) très électronégatifs qui stabilisent le métal dans son état d'oxydation le plus élevé et le rendent très réactif aux groupements nucléophiles. C'est pourquoi les alkoxydes sont extrêmement sensibles à l'hydrolyse et nécessitent soit une manipulation en atmosphère contrôlée [67], soit l'utilisation d'agents stabilisants [68], soit les deux.

II.2.2 Etape d'hydrolyse :

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



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

II.2.3 Etape de condensation :

Les groupements –OH générés au cours de l'hydrolyse sont des bons nucléophiles et vont, au cours de l'étape de *condensation*, entraîner la création des ponts oxygènes entre deux noyaux métalliques (ponts oxo-métal M-O-M) [69]. Tout comme l'hydrolyse, la condensation modifie la sphère de coordination du métal, mais n'augmente pas sa coordinence.

**II.2.4 Etape de polymérisation :**

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

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



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

II.3 Les paramètres physico-chimiques et leurs influences sur la structure des espèces en solution

La structure des espèces condensées dépend des cinétiques de réaction relatives de chaque précurseur en solution. Les réactivités des différents précurseurs peuvent être gouvernées par plusieurs paramètres physicochimiques présentés ci dessous :

II.3.1 La température : Les vitesses d'*hydrolyse* et de *condensation* augmentent avec la température dès la préparation du sol. Il en est de même pour le vieillissement du sol lors du stockage de la solution [65-69].

II.3.2 La nature des solvants : Les solvants permettent d'obtenir une solution homogène de viscosité contrôlée. Ils affectent également la tension superficielle ainsi que la densité du gel. Les alkoxydes sont usuellement dissous dans l'alcool parent [70]. Si l'alcool de dilution n'est pas l'alcool parent, le solvant peut modifier la réactivité de l'alkoxyde. En effet, des réactions d'échange entre le groupe $-OR'$ de l'alcool de dilution et les groupements $-OR$ de l'alkoxyde se produisent dès lors que la chaîne alkyle R' est moins encombrée que le groupe alkyl R de l'alkoxyde.

II.3.3 Le taux d'hydrolyse : est le rapport du nombre de mole d'eau ajoutée au nombre de mole de métal M . Son influence sur les cinétiques relatives de l'hydrolyse et de la *condensation* apparaît assez complexe car l'eau ajoutée n'est en général pas totalement consommée, et parce que les molécules d'eau résiduelles, régénérées au moment de la condensation ou formées par estérification, sont aussi à prendre en compte. Une quantité importante de groupements $-OH$ liés au métal peut bloquer la polymérisation et causer la précipitation [71].

II.3.4 L'utilisation de catalyseurs : Son influence a été particulièrement étudiée dans les cas des alkoxydes de silicium [72] et des alkoxydes de métaux de transition tel que (TiO_2 , ZnO , SiO_2) [73]. La catalyse acide favorise les réactions d'*hydrolyse* et conduit à des particules denses alors qu'une catalyse basique favorise les réactions de *condensation* et la formation d'espèces constituées de longues chaînes (figure II.1) [63].

II.3.5 L'utilisation d'additifs modifiant la réactivité des alkoxydes : L'ajout d'agents chimiques fortement complexant permet de modifier la sphère de coordination du métal. Les ligands utilisés en général dans la chimie du sol-gel sont des ligands bidentates (acide organique ou β -dicétone), notés L. Ils se substituent aux groupements –OR de l'alkoxyde suivant la réaction de type nucléophile décrite précédemment. Ces complexants permettent l'obtention de nouveaux précurseurs moléculaires moins réactifs dont la fonctionnalité et la réactivité sont réduites par augmentation de la coordinence et de l'encombrement stérique du métal [74].

II.4 Transition sol-gel

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

A partir de cet instant, l'amas infini appelé fraction gel continue à grossir en incorporant les groupements polymériques plus petits. Lorsque toutes les liaisons ont été utilisées, le gel est formé. D'un point de vue macroscopique, la transition peut être suivie par le comportement mécanique de la solution, Elle se traduit alors par la divergence de la viscosité de la solution et d'une croissance de la constante élastique en phase gel G (ou module de coulomb) [75].

L'évolution de la viscosité d'un sol et celle de son module de Coulomb, sont ainsi présentées schématiquement sur la (figure II.3) en fonction du temps : à la formation complète du gel, la viscosité devient infinie, alors que la constante élastique tend vers sa valeur maximale . L'amas solide formé à partir de la solution de base peut alors être vu comme une imbrication des chaînes polymériques formant une structure solide désordonnée, Cette structure contient encore des masses liquides emprisonnées [76]. Leurs éliminations se fait par l'évaporation.

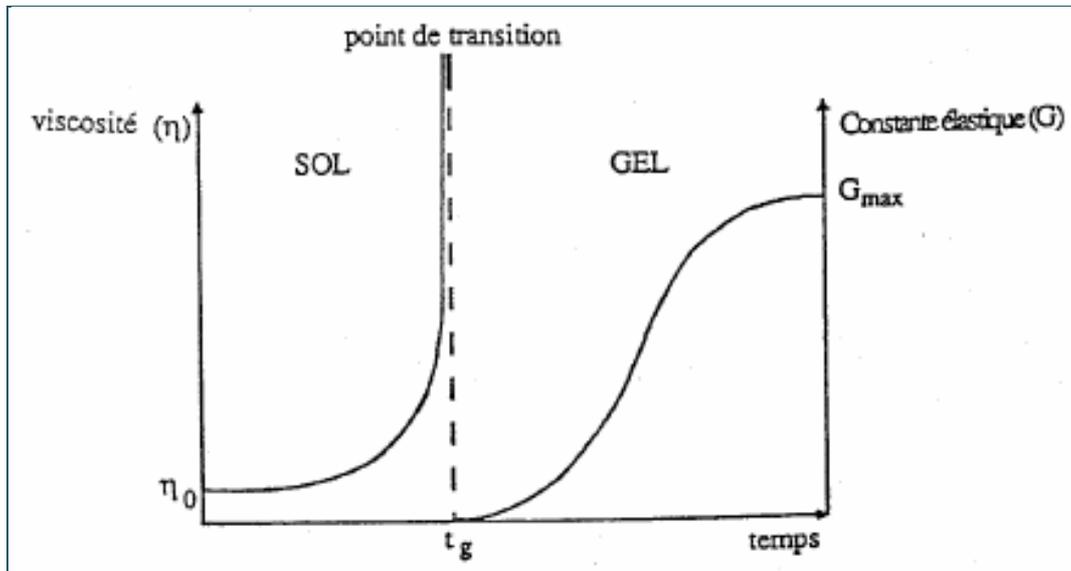


Figure II-3 Evolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel; t_g correspond au temps au bout duquel la transition sol-gel est atteinte [76].

II.5 Du gel au matériau

Les procédés sol-gel permettent l'obtention de matériaux sous de très diverses formes films, fibres monolithes ou poudres submicroniques.

Dans ces cas cela implique l'élimination de la phase liquide interstitielle constituée principalement d'alcool et d'eau. Les espèces polymériques contenues dans le bain de dépôt sont concentrées à la surface du substrat simultanément à l'évaporation du solvant et à la poursuite des réactions d'hydrolyse et de condensation.

La gélification est déterminée comme étant l'instant pour lequel le réseau solide constitué est suffisamment rigide pour résister à la gravitation alors que le film contient encore une fraction importante de solvants [77]. Et pour éliminer les résidus des précurseurs utilisés dans la solution de départ Une étape de séchage est primordiale pour assurer l'évaporation de solvants [78].

Nous présentons maintenant chacune des étapes de la réalisation des films de TiO_2 et nous soulignerons les différentes démarches pour réaliser des films de bonne qualité.

II.6 Préparation de la solution de dépôt

Le procédé sol-gel présente en effet plusieurs avantages par rapport aux méthodes décrites dans le premier chapitre, à savoir : l'obtention d'un matériau de grande pureté et un dopage homogène à l'échelle moléculaire (sans phénomène d'agrégation) [80], le contrôle de la morphologie du matériau (taille de grains, distribution monodisperse,...) l'utilisation de traitements thermiques à des températures inférieures que celles utilisées dans les autres procédés de synthèse de matériaux, ainsi que la mise en forme sous diverses manières (poudres, films...).

L'élaboration de TiO_2 par voie sol-gel s'est développée ses dix dernières années. C'est une méthode efficace pour la préparation des poudres et des films [79.80].

La préparation de la solution de dépôt peut être décrite en deux étapes : la première étape est consacrée à la réalisation de la solution de TiO_2 (la sol mère) et la seconde étape à la préparation de la solution du dopage.

II.6.1 Solution de TiO_2

On a déjà vu que les alkoxydes ou les sels métalliques peuvent être utilisés comme précurseurs pour l'élaboration de sols d'oxydes métalliques. Dans le cas du TiO_2 , l'alkoxyde de départ utilisé est le tétra butyle-ortho titanate [$\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4$].

La procédure de préparation inclut la dissolution du butanol ($\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$) comme dissolvant et d'acide acétique ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$) comme catalyseur, suivi de l'ajout d'eau distillée permettant de contrôler les réactions de polymérisation [80], puis d'alkoxyde.

Cette solution est transparente de couleur jaunâtre et légèrement visqueuse elle reste stable plus de six mois, stockée à la température ambiante en vase clos, lorsque l'élaboration de cette solution est terminée nous passerons à la deuxième étape.

Pour réaliser la solution de dopage, il faut noter qu'il existe deux méthodes principales de dopage : le dopage indirect c'est-à-dire par réactions chimiques ou direct. Cette dernière méthode de dopage consiste à introduire les nanoparticules sous forme d'une poudre fine dans la solution de titane pure, elle est simple de mise en œuvre, car on peut contrôler : la taille, la concentration et l'homogénéité du matériau final.

Dans le cadre de ce travail, nous avons opéré en utilisant la première méthode (dopage indirect), cette méthode de dopage consiste à introduire les précurseurs et à précipiter les nanoparticules directement dans la matrice lors de la transition sol gel ; elle permet d'obtenir un système simple assez poly-disperse dans lequel les états de surface sont nombreux.

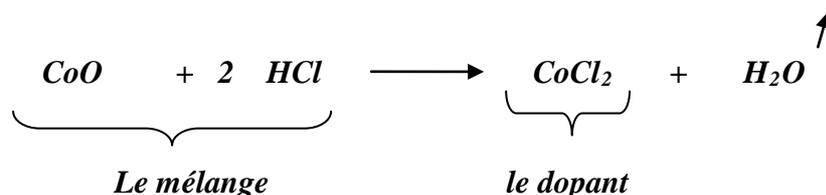
II.6.2 Solution de dopage $CoCl_2$

Les propriétés de certains matériaux oxydes peuvent être modifiées de façon importante en fonction de la présence ou non d'une petite quantité d'éléments dopants. Un exemple est certainement le cas de la zircone dont il est possible de stabiliser la forme quadratique à basse température par ajout d'un dopant généralement des oxydes. Et le dopage par des cations métalliques modifie la température de transformation de l'anatase en rutile [81].

Pour réaliser le dopage, le procédé sol-gel est particulièrement bien adapté à la synthèse de matériaux dopés, en effet, un des avantages principaux du procédé sol-gel est la possibilité de dopage aisé des solutions élaborées [82]. Le dopage en phase liquide favorise une bonne homogénéité à l'échelle moléculaire entre la matrice et le dopant qui peut être un précurseur alkoxyde ou un sel métallique (par exemple un chlorure ou un nitrate) [83].

Dans le cadre de ce travail le dopant utilisé est le chlorure cobalteux ($CoCl_2$) que nous avons obtenu à partir des opérations suivantes :

- 1- Nous faisons dissoudre la poudre de l'oxyde de cobalt (CoO) dans un volume d'acide chlorhydrique HCl .



- 2- Le mélange est apporté à la température $\leq 100^\circ C$, sous agitation thermique pendant 1 heure.
- 3- La solution obtenue est de couleur bleu très claire (figure II.5).

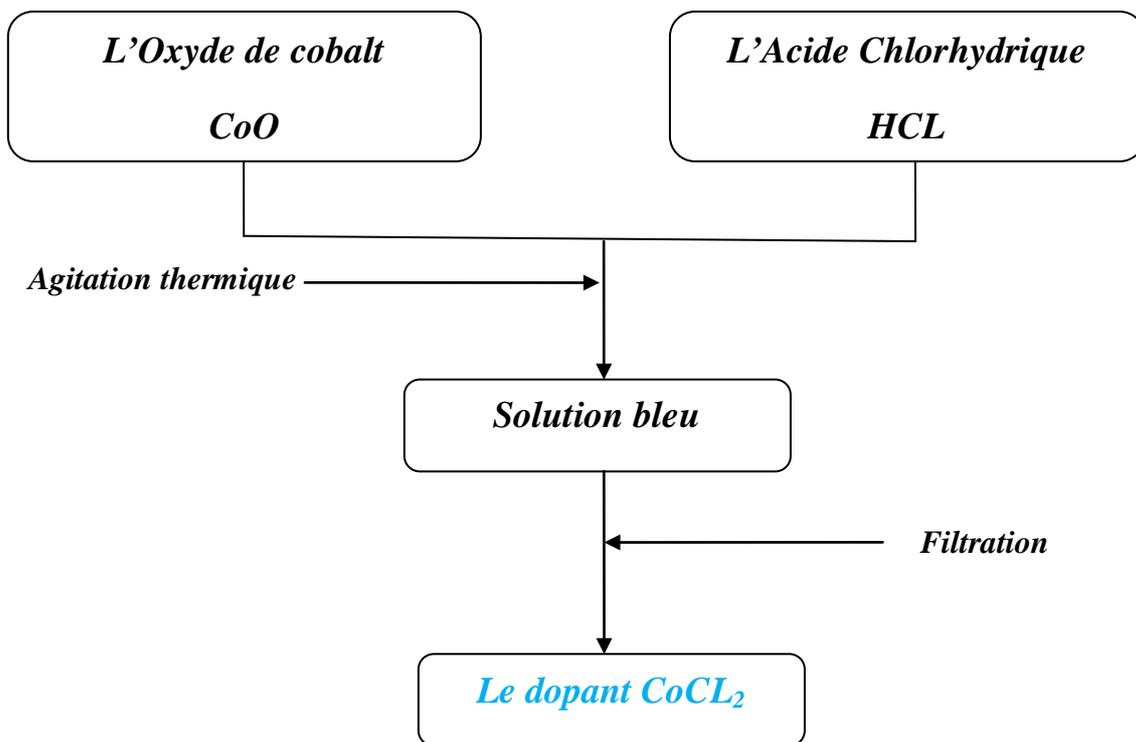


Figure II.4 Organigramme représentant les différentes étapes de préparations de la solution de dopage.

II.6.3 Choix de pourcentage de dopage

L'étude bibliographique révèle que l'opération de dopage présente un intérêt applicatif, mais également fondamentale dans les divers domaines technologiques.

L'incorporation d'un élément étranger (tel que métaux de transition Co, Fe, Ni ou des ions de terre rare comme Cérium (Ce) et l'Europium (Eu)) dans une matrice peut modifier ou stabiliser la phase d'un matériau. Les propriétés cristallographiques de certains matériaux ont ainsi pu être modifiées et améliorées (modification la température de transformation de l'anatase en rutil) [84].

Plusieurs études ont été consacrées au dopage des couches minces de titane TiO_2 obtenues par le procédé sol-gel qui montrent que le dopage en phase liquide favorise une bonne homogénéité à l'échelle moléculaire entre la matrice hôte et le dopant, même pour

des dopages élevés (30% molaire) [85], Uger Topal et al [22] ont montré que le dopage doit être contrôlé et qui ne dépasse pas le 10% molaire pour faire apparaître un effet magnétique (ferromagnétique) à des températures modérées, la confirmation de cette étude faite par R. Rodriguez et al [42], ils ont expliqué que ce pourcentage (10% molaire) a contribué à la création des clusters de cobalt responsables de l'apparition de l'effet ferromagnétique.

M Subramanian et al [33] ont pu diminuer la bande interdite du TiO_2 de 3.19 eV jusqu'à 2.77 eV, avec un teneur de dopage de (15% wt) du cobalt. Comme il a été souligné, la méthode utilisée pour réaliser le dopage présente un problème concernant le pourcentage de dopage qui influence sur le déroulement naturel du procédé sol-gel. Dans notre cas, la valeur maximale de dopage est de (5% en volume) pour que la solution de TiO_2 reste utilisable et présente bien les différentes réactions du procédé sol-gel.

Pour le dopage de la solution de TiO_2 par un métal de transition (le cobalt Co), nous commençons tout d'abord par : faire dissoudre la poudre de cobalt (d'une couleur gris) dans différents acides pour voir laquelle est l'acide qui va réagir avec la poudre (c'est-à-dire l'acide qui va dissoudre la plus grande quantité de poudre). Les deux acides utilisés pour dissoudre la poudre du Co sont l'acide acétique et l'acide chlorhydrique.

Tableau II.1 Les différentes réactions de la poudre de l'oxyde de cobalt avec les deux acides.

Acides	Dissolution	Couleur	Résultant
Acétique	Aucune	Pas de changement	Aucun
Chlorhydrique	Importante	Bleu très claire	CoCl_2

Nous remarquons que seul l'acide chlorhydrique dissout la poudre du Co en formant le CoCl_2 .

L'élément dopant (Co) influence sur les paramètres chimiques de la solution de telle façon que la densité et la viscosité varient. De plus la couleur de la solution change, lorsque le pourcentage du dopant (Co) augmente (figure II.5).



(1)

Solution de dopage.



(2)

Solution non dopé.



(3)

Solution dopé 2%.



(4)

Solution dopé 5%.



(5)

Solution dopé 7%.



(6)

Solution dopé 10%.



(7)

Solution dopé 15%.

Figure II.5 Schéma des solutions dopées par différentes pourcentage.

II.7 Réalisation des films minces de TiO_2

Il est bien connu que la nature et l'état de surface du substrat conditionnent la microstructure et la qualité du dépôt. Cependant, le substrat ne doit pas contaminer le film, il doit assurer une bonne adhérence des dépôts et supporter le traitement thermique nécessaire à la cristallisation du film.

II.7.1 Choix des lames : Nous avons utilisés des substrats de verre et d'ITO dans le cadre de ce travail. Les caractéristiques de ces deux substrats sont présentées ci -dessous.

II.7.1.1 Lames de verres :

Les substrats sont des lames de verre industriel; dont l'indice de réfraction est de 1,513 pour une longueur d'onde de 632,8 nm, leur température de ramollissement est de 520 °C. Ces substrats s'adaptent bien pour la caractérisation optique de nos couches.

II.7.1.2 Lames de l'ITO :

Pour les essais électriques, nous utilisons des substrats en ITO (Indium tin oxyde $In_2O_3 :Sn$) de couches transparentes conductrices d'indice de réfraction $n=1.51$.

C'est un semi-conducteur fortement dégénéré de type n qui a une résistance de $R_s \leq 100 \Omega$.

II.7.2 Nettoyage des substrats :

La qualité du dépôt des échantillons dépend de la propreté et l'état de surface du substrat. Le nettoyage est donc une étape importante, pour éliminer toute trace de graisse et de poussière.

Avant de tremper les substrats dans la solution, ils sont d'abord nettoyés selon le protocole suivant :

- Nettoyage dans un bain d'acétone soumis à des ultra-sons pendant 15 min à la température ambiante.
- Rinçage avec de l'eau distillée.
- Nettoyage avec le méthanol.
- Rinçage avec de l'eau distillée.

- Séchage des échantillons.

II.7.3 Le dépôt du film par dip-coating

Avant de réaliser le dépôt la solution est filtrée, ceci afin d'éliminer toute impureté ou poussière éventuelles, La technique que nous avons utilisée pour la réalisation de films minces est la méthode de trempage-retrait plus connue sous le nom de « dip-coating ».

Le principe de base de cette technique est extrêmement simple, le substrat est trempé dans le sol, puis retiré à vitesse constante (U). Ce mouvement entraîne une couche de liquide sur le substrat (figure II-6).

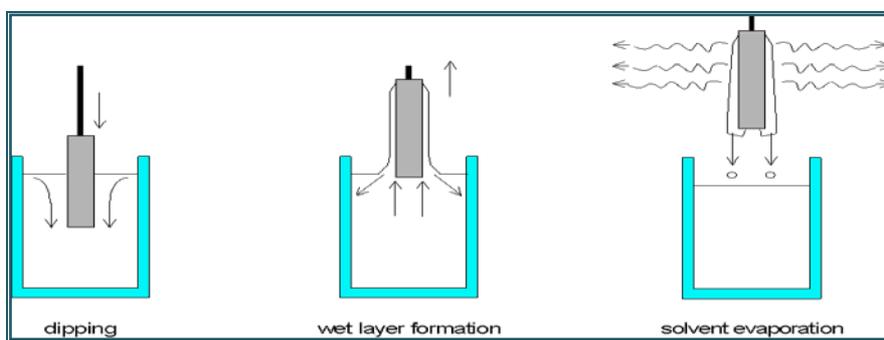


Figure II.6 principe de la technique du dip-Coating [86].

Le dépôt des couches minces de TiO_2 sur un substrat en verre et d'ITO par la voie « sol-gel » est réalisé grâce à un dispositif expérimental de trempage conçu et réalisé par l'équipe d'Opto-céramique du laboratoire de céramiques, une photographie de dispositif de trempage est illustrée sur la figure II.7.



Figure II.7 Dispositif expérimental de dépôt.

Le substrat est situé au-dessus de la solution du trempage selon la direction verticale Il est fixé par une pince et descendu à une vitesse constante; une fois le substrat immergé dans la solution, on laisse quelques minutes pour stabiliser et homogénéiser la solution. Et puis nous le remontons à une vitesse constante. La stabilité de la solution est primordiale pour éviter la formation de traces sur l'échantillon, traces qui sont généralement dues à la présence de petites vaguelettes. Nous laissons notre échantillon immobile hors de la solution pour permettre l'évaporation des solvants les plus volatils.

Nos films ont tous été déposés à température ambiante avec une vitesse de tirage de 0.8 cm/s.

La figure II.8 illustre les différentes étapes à suivre pour la formation des couches minces de TiO_2 dopées par le Co pour les deux concentrations : Le substrat est situé au dessus du récipient contenant la solution (1), puis il est immergé dans le liquide (2). Après avoir attendu quelques minutes la stabilisation de la surface de la solution, il est procédé à la remontée du substrat (3). Le liquide s'écoule alors uniformément, laissant apparaître le film uniforme et poreux (4). Ce film est formé après l'évaporation des solvants les plus volatils (5).

Le liquide déposé sur le substrat subit une évolution rapide représentée sur la figure II.9. Les précurseurs sont tout d'abord concentrés à la surface du support par drainage et évaporation des solvants ce qui a pour conséquence de les rapprocher les uns des autres et d'augmenter les cinétiques de polymérisation. Il y a ainsi formation du réseau tridimensionnel de chaînes polymériques remplis de solvant qui sera éliminé par séchage du dépôt [87].



(1)



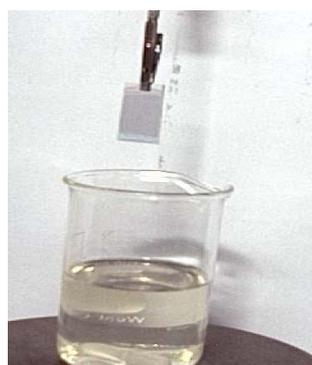
(2)



(3)



(4)



(5)

Figure II.8 les différentes étapes de la formation d'une couche mince de TiO_2 par la méthode de trempage-tirage.

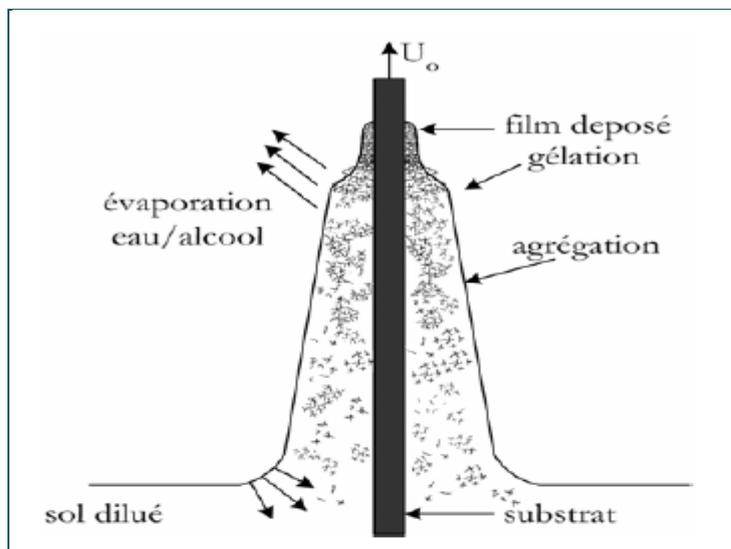


Figure II.9 Formation d'un film par « dip-coating » [87].

La physique du procédé de dépôt a été largement étudiée par Brinker et Scherer [88]. Il faut noter que plusieurs facteurs sont à prendre en compte pour contrôler l'épaisseur des dépôts comme la vitesse de tirage, la densité de la solution et la viscosité comme en atteste la relation [88].

$$\text{épaisseur} \propto \left[\frac{\text{Viscosité} * \text{Vitesse de tirage}}{\text{densité}} \right]^{1/2}$$

II.7.4 Traitement thermique du film

Un traitement thermique est nécessaire pour obtenir le produit souhaité (poudre monolithe ou des films), car les propriétés physiques en dépendent, il s'effectue en deux étapes le séchage et le recuit.

II.7.4.1 Influence de séchage sur la structure obtenue

Le séchage est un traitement thermique à basse température (100°C) pour faire évaporer les solvants piégés dans la structure du gel humide et poursuivre les condensations entre groupes Ti-OH présents dans le gel. Le séchage conventionnel est réalisé sous pression atmosphérique soit à température ambiante soit en étuve (mais toujours à une température inférieure à la température d'ébullition du solvant). La forte contraction du gel, au cours du séchage, est bien souvent responsable de l'apparition de fissures.

Dans le cas d'un séchage rapide, le squelette rigide du gel ne résistera pas aux contraintes exercées par les forces capillaires, ce qui conduit à l'effondrement de sa structure. Le gel se fragmente alors en objets de petite taille et l'on obtient une poudre.

Pour conserver le gel sous forme d'aérogels monolithiques la technique la plus employée est celle du séchage supercritique [89-90]. Cette technique permet d'éliminer complètement les tensions superficielles en plaçant le système dans des conditions thermodynamiques telles que les trois phases (liquide, solide et vapeur) soient à l'équilibre, il n'y a plus d'interface entre les phases liquide et vapeur, on parle alors de conditions supercritiques.

Cependant il est possible de s'affranchir de cette technique pour obtenir des xérogels monolithiques. Cela nécessite d'une part un très bon contrôle du séchage du gel [91] avec en particulier un séchage très lent ce qui permet de limiter les contraintes que subit l'échantillon. D'autre part le traitement thermique doit être adapté [92], afin de permettre l'élimination douce des radicaux organiques.

II.7.4.2 *Traitement thermique*

Le traitement thermique est nécessaire pour durcir la couche et pour éliminer les résidus des précurseurs utilisés dans la solution de départ, il est important de signaler que la température du substrat est étroitement liée à la délitation thermique proche de celui de la couche mince car, comme le substrat est plus épais il va imposer sa déformation, ce qui peut engendrer des failles ou des craquelures destructives suite à la relaxation du film ; de tels défauts peuvent rendre l'échantillon inutilisable. L'organigramme a- dessous, résume les différentes étapes de réalisation des couches minces d'oxyde de titane dopées par le cobalt.

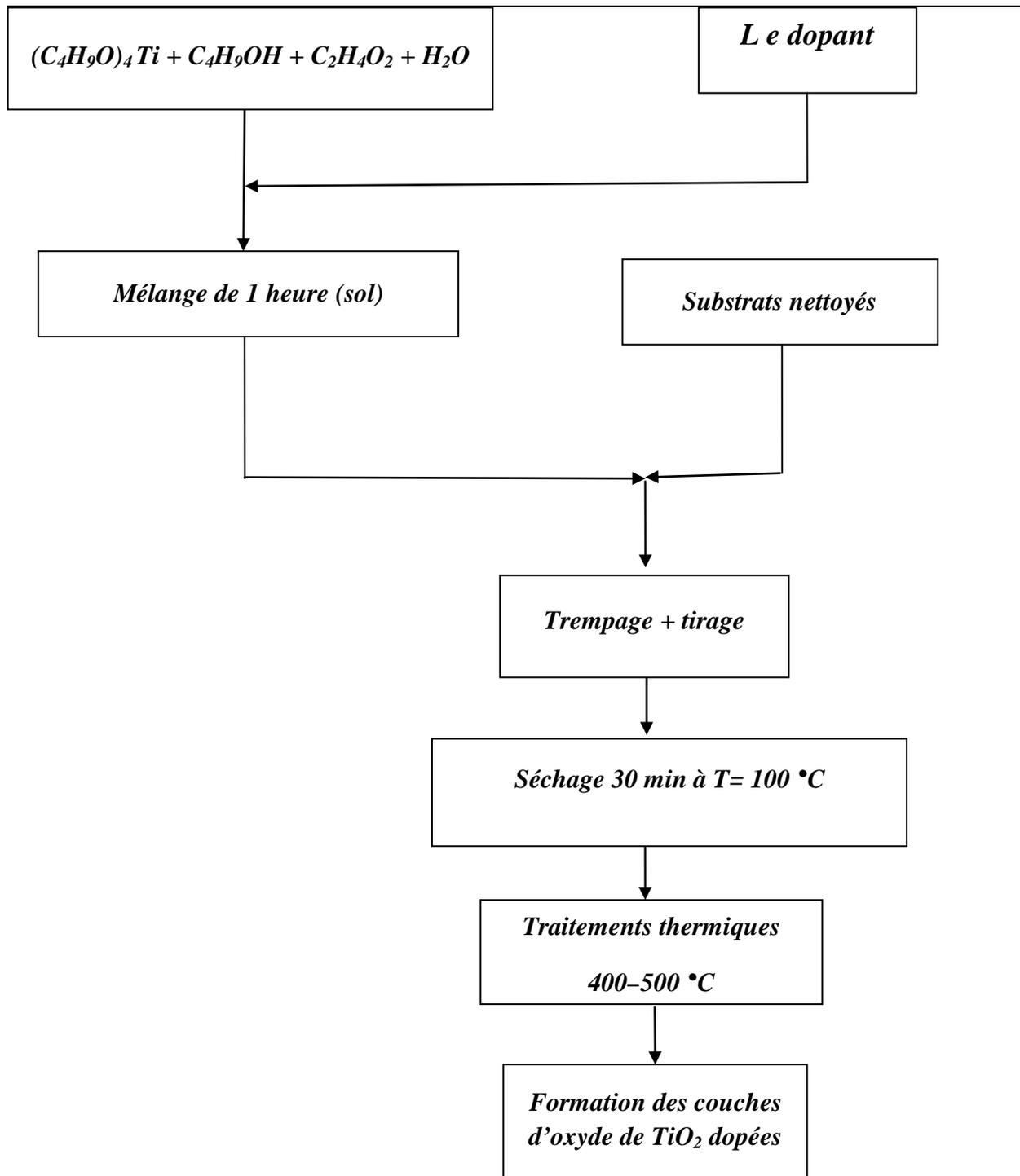


Figure II.10 Différentes étapes de préparation des couches minces d'oxyde de titane.

CHAPITRE III

Caractérisation structurale

Après l'élaboration de notre matériau la caractérisation structurale de celui-ci s'impose, pour identifier le produit obtenu et déterminer ses paramètres structuraux. Ces derniers sont souvent responsables des comportements physico-chimiques du matériau. La connaissance de ces paramètres permet généralement d'expliquer et parfois de prédire les propriétés du matériau. Pour avoir un maximum d'informations sur le produit, plusieurs méthodes de caractérisation structurale ont été utilisées.

Le matériau élaboré dans le cadre du présent travail a fait l'objet d'une caractérisation par diffraction des rayons X rasante, microscopie électronique à balayage et optique.

III.1 Principe de fonctionnement du diffractomètre

Le diffractomètre est constitué de trois éléments fondamentaux :

- 1- source du rayonnement (tube à RX)
- 2- porte échantillon.
- 3- Système de détection.

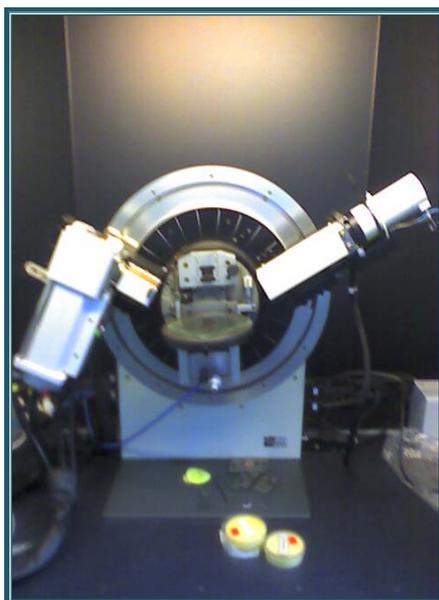


Figure III.1 Diffractomètre de type Brunkers Axs Advanced

Les couches minces élaborées sont caractérisées au centre de développement des technologies avancées (CDTA) Alger. Nous avons utilisés un diffractomètre de type Brunkers Axs Advenced utilisant la radiation $K\alpha_1 = 1,54056 \text{ \AA}$ du cuivre et un angle d'incidence $\theta = 0,5^\circ$. Les profils de diffraction ont été enregistrés dans l'intervalle $10^\circ < 2\theta < 88^\circ$, avec un pas de déplacement de $0,05^\circ$ avec un temps de 0.6s. L'identification des phases a été effectuée par comparaison avec les fiches ASTM.

III.2 Caractérisation par diffraction des Rayon X des couches minces de TiO_2 avec et sans dopage.

Les couches minces de TiO_2 avec et sans dopage ont été obtenues à différentes épaisseurs et traités à différentes températures de recuit allant de 400° à 500°C , pendant un temps de maintien de 1 heure.

Les figures (III.2, III.3 III.4, III.5) regroupent respectivement les diagrammes de diffraction des rayons X des couches minces de TiO_2 dopées par les deux concentrations de cobalt (2 et 5%) et non dopées, en fonction de la température ($400, 450, 500^\circ\text{C}$), de l'épaisseur. Après la comparaison des pics de diffraction obtenus avec ceux rapportés sur les fichiers ASTM du TiO_2 dopé par le cobalt, nous avons pu déduire que nos films déposés sur le verre sont polycristallins, ce qui est en bon accord avec la littérature [93-94].

Les figures III.2, III.3 montrent les spectres de diffraction de l'état dopé pour les températures 450°C et 500°C , nous notons la présence de plusieurs pics de diffraction situés à 2θ (°) égal 25.32, 37.93, 48.25, 54.11, 55.25, 62.80, 70.4, 75.34. Ces derniers sont attribués aux plans : (101) (004) (200) (105) (211) (204) (220) (215) correspondant à la structure Anatase du TiO_2 .

La figure III.2 montre les diagrammes de diffractions des couches minces de TiO_2 dopées à (2 et 5% en volume), élaborées pour la même température de recuit de 450°C , nous remarquons une évolution des intensités des différents pics de diffraction. Cela indique que l'orientation des grains est modifiée par l'augmentation de l'épaisseur. Les films montrent une forte orientation de plan (101) pour les échantillons qui ont des faibles épaisseurs, c'est le cas des spectres figure III-2 (a) (b) (c) dopé à 2%) et figure III-2 (a) dopé à 5%. Quand l'épaisseur devient importante, nous observons la naissance d'autres raies du TiO_2 .

Quelle que soit l'état de nos échantillons (dopé ou non dopé), les résultats obtenus sont en bon accord avec d'autres études [93-94]. Nous remarquons aussi que la phase Anatase est obtenue dans un intervalle de température moins élevé que celui obtenu dans d'autres travaux. M. Subramanian et al [33] ont trouvé la même phase à la température de traitement de 600°C et quel que soit le pourcentage du dopant. Alors que Young Ran et Kwang joo [95] ont trouvé la même phase dans un intervalle de température de 500 à 800°C.

Il est clair d'après la figure III.2, que les intensités des pics de diffractions augmentent avec la concentration de dopant. Nous notons que les films de TiO₂ dopé (à 5% en volume) de cobalt sont plus intenses que ceux des échantillons dopés à 2% de cobalt, qui témoigne de la concentration importante de notre dopant, aussi nous constatons un léger décalage des pics de diffractions vers les petits angles pour les films qui présente une faible épaisseur.

La figure III.3 représente les spectres de diffractions des rayons X pour les échantillons élaborés à la température de recuit de 500°C et pour différentes épaisseurs. En ce qui concerne l'évolution des pics de diffractions en fonction de l'épaisseur, nous observons les mêmes évolutions que ceux observés sur les figures III-2 et III-4. L'élévation de la température de recuit entraîne l'augmentation du taux de cristallinité du matériau, ce qui est en bon accord avec la littérature [96,97], celle-ci s'accompagne aussi d'un accroissement de la taille des grains (tableau III.1).

Les figures III.4, III.5 représentent les diagrammes de diffraction des RX des spectres des couches minces de TiO₂ non dopées et de TiO₂ dopées au Co.

Nous notons la présence d'un nombre important des pics de diffractions pour les échantillons dopés et non dopés ayant des faibles épaisseurs. Ainsi, dans le cas non dopé nous constatons une nouvelle raie (figure III.4 III5), qui apparaît à 2θ (°) égal 30°, elle correspond au plan (121) de la phase brookite.

Un léger décalage est observé dans la position des pics de diffractions vers les grands angles, qui est dû à l'introduction de cobalt dans la matrice de TiO₂.

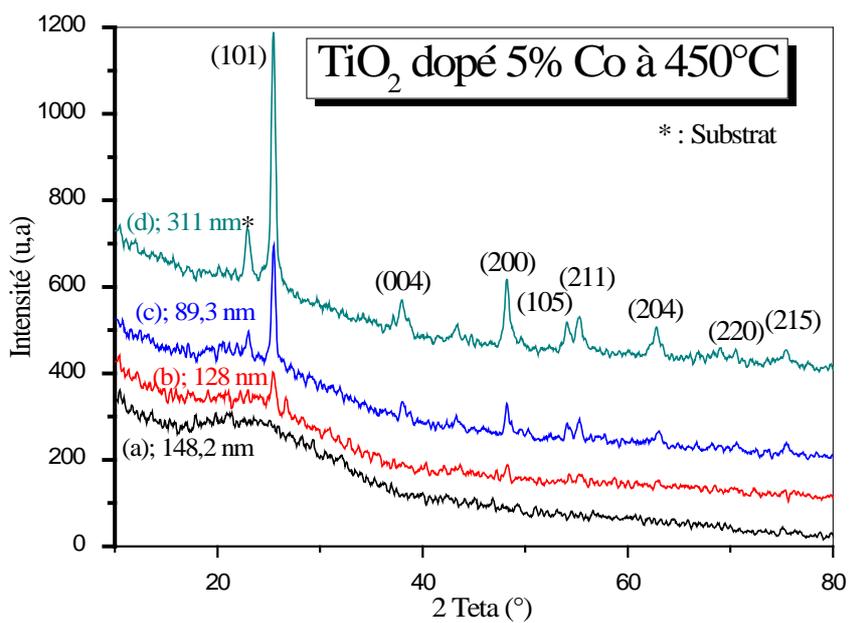
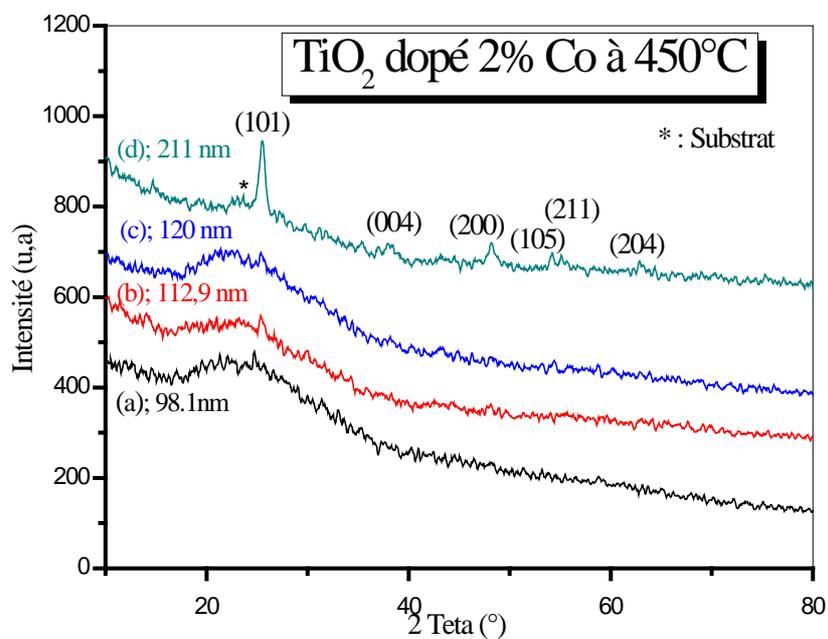


Figure III.2 Diagramme de diffraction des rayons X des couches minces de TiO₂ obtenus à la température 450°C et pour différents nombres de trempages.

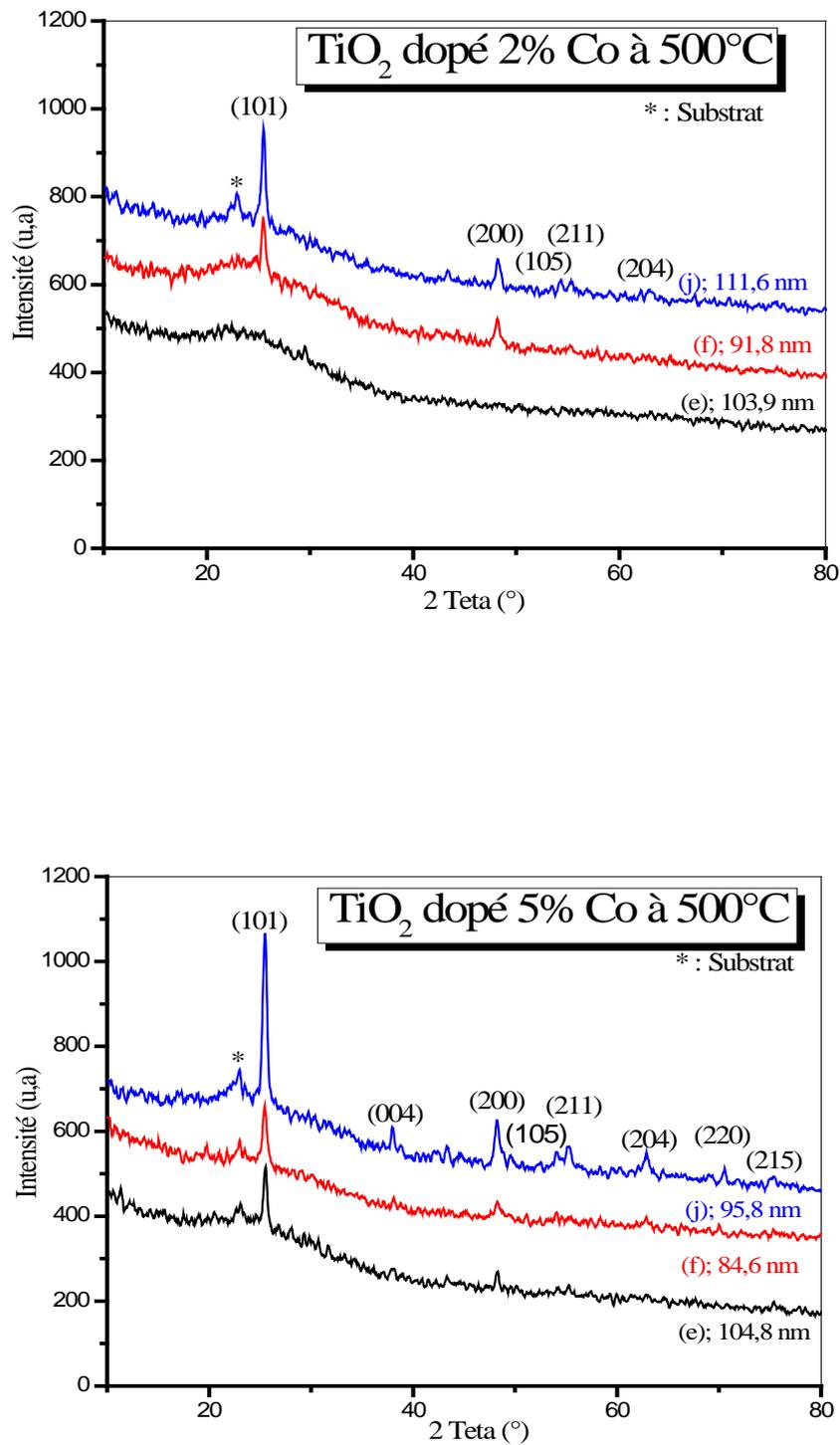


Figure III.3 Diagramme de diffraction des rayons X des couches minces de TiO₂ obtenus à la température 500°C et pour différents nombres de trempages.

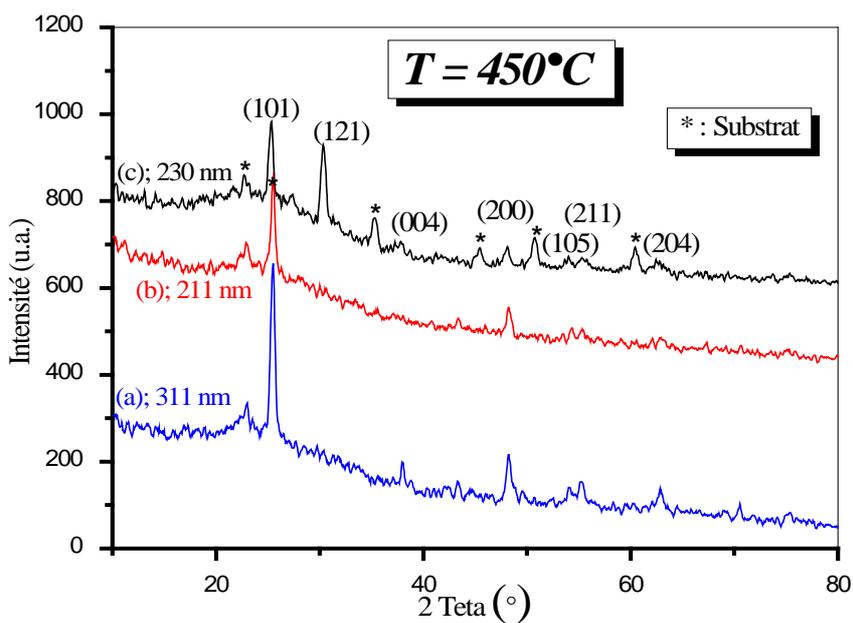
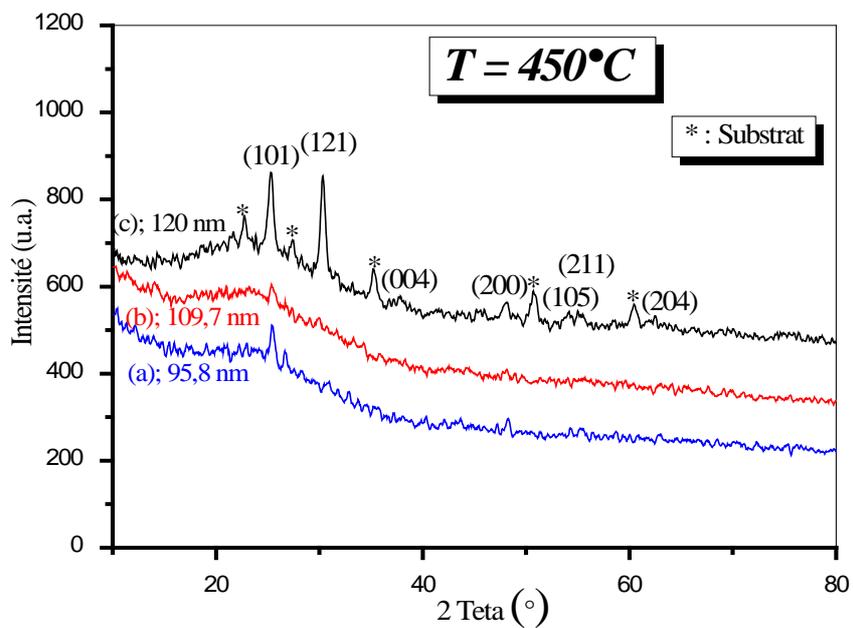


Figure III.4 Diagramme de diffraction des rayons X des couches minces de TiO₂ pour les trois états : c) non dopé, b) dopé 2% Co, a) dopé 5% Co.

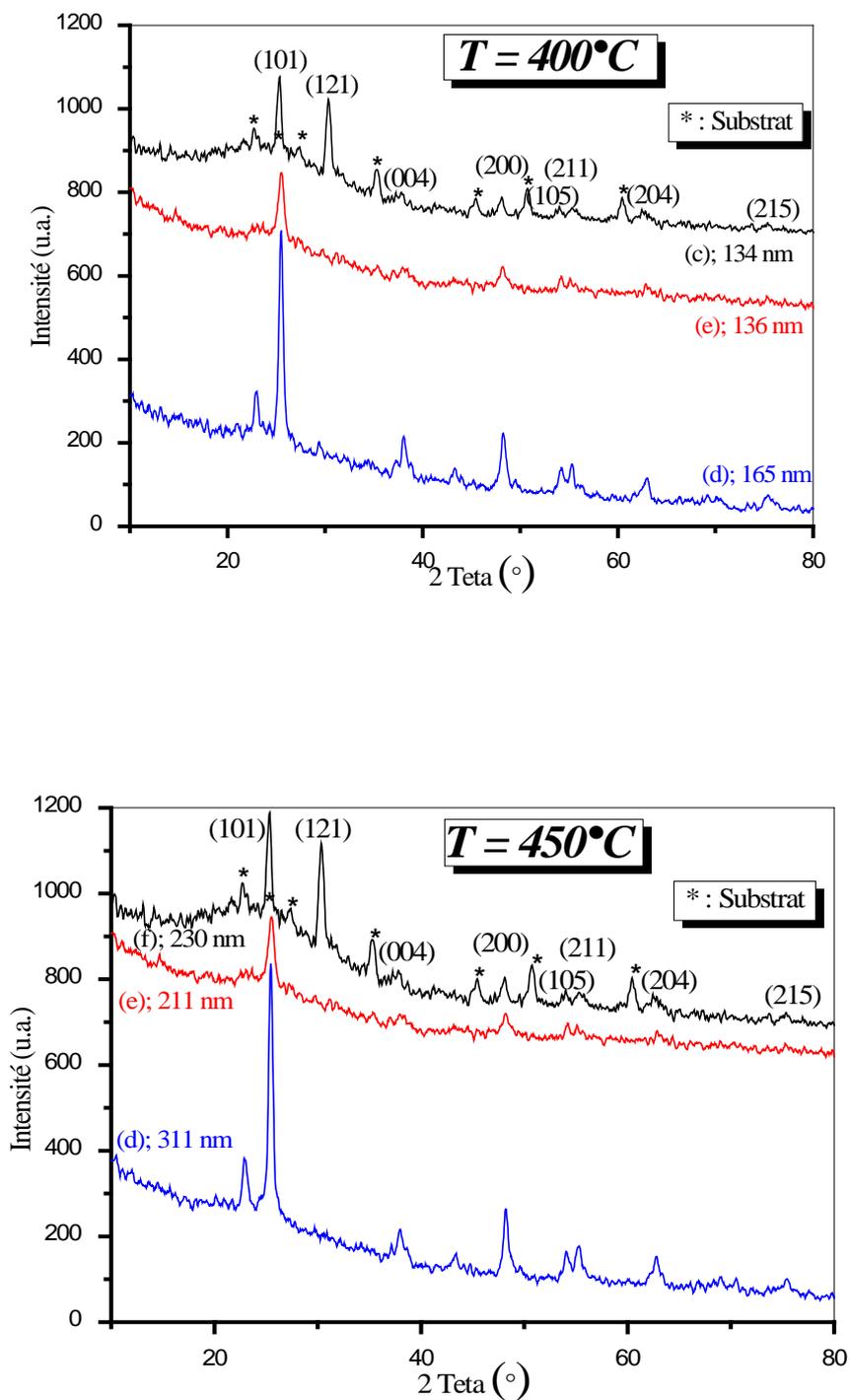


Figure III.5 Diagramme de diffraction des rayons X des couches minces de TiO₂ obtenus pour les trois états : f) non dopé, e) dopé 2% Co, d) dopé 5% Co.

III.2.1 Détermination de la taille des grains

Les spectres de diffraction, nous ont permis de déterminer la structure ainsi que la taille des nanocristaux de l'oxyde de titane. Cette dernière est calculée à partir de l'équation de Scherrer [98] :

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

Où L est la taille des cristallites, K est une constante égale à 0,94, λ est la longueur d'onde de la radiation, β est la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction et θ l'angle de diffraction.

Tableau III. 1 Taille des grains calculée à partir des diagrammes de diffraction des rayons X. (erreur =0.05°).

Nombre de trempages	Température (°C)	Phase	plan (hkl)	Pourcentage de dopant	
				2%	5%
				L (nm)	
8	450	Anatase	(101)	12	18.7
8	500	Anatase	(101)	25.1	26.1
4	450	Anatase	(101)	13.4	14.3
4	500	Anatase	(101)	19.9	15.5
3	450	Anatase	(101)	8.2	19.7
3	500	Anatase	(101)	16	16.4
2	450	Anatase	(101)	8.5	11.8
2	500	Anatase	(101)	10.3	16.7

Nous remarquons que la taille des grains augmente en fonction de la concentration du dopant introduit dans la matrice de TiO₂ et la température de recuit.

III-3 Densité des films

La densité des films est déterminée à partir de la valeur de l'indice de réfraction du dépôt. Elle est calculée pour les échantillons où les franges d'interférence apparaissent et par l'ellipsomètre pour les échantillons où l'effet d'interférence n'apparaît pas.

- **Densité** : La densité d sera estimée à partir de la relation Lorentze-Lorentze [99].

$$d_f = K(\lambda) \left[\frac{n_f^2 - 1}{n_f^2 + 2} \right]$$

Où

$$K(\lambda) = d_m \left[\frac{n_m^2 + 2}{n_m^2 - 1} \right]$$

K : Constante physique.

d_m : densité de matériau massif.

n_m : indice du matériau massif.

Tableau III.2 Variation de la densité calculée à partir de l'indice de réfraction calculé en fonction de la température de recuit et le teneur de dopant.

Nombre de trempage	Température (°C)	Densité des films		
		Pourcentage de dopant %		
		0 % Co	2% Co	5% Co
8	400	3.57	3.77	3.73
	450	3.55	3.61	3.74
	500	3.84	3.81	3.90
6	400	3.74	3.57	3.50
	450	3.77	3.68	3.55
	500	3.82	3.74	3.77

Tableau III.3 Variation de la densité calculée à partir de l'indice de réfraction mesuré par l'ellipsomètre en fonction de la température de recuit et le teneur de dopant.

Nombre de trempage	Température (°C)	Densité des films	
		Pourcentage de dopant %	
		2% Co	5% Co
1	400	3.37	3.18
	450	3.00	3.41
	500	3.18	3.00
3	400	3.76	3.36
	450	3.27	3.44
	500	4.05	3.77

III-4 Caractérisation de la poudre

Comme, il à été indiqué au deuxième chapitre, l'avancement des deux réactions (hydrolyse et polycondensation) conduits à l'apparition des amas, dont la tailles augmentent avec le temps, se traduisant par un changement de la viscosité, donc de l'apparition des précipités dans la solution.

Après 45 jours de vieillissement de la solution, nous observons l'apparition des premiers précipités dans la solution dopée à 2 et 5% de cobalt, alors que dans la solution non dopée les précipités apparaissent qu'après 60 jours. Au bout de 60 jours, la solution dopée se transforme en poudre (Xérogel).

La poudre obtenue (Xérogel) figure III-6 est distincte d'un état à un autre (la couleur et la taille sont différentes pour les trois états : non dopée, dopée 2 et 5% en volume).



0% Co

2% Co

5% Co

Figure III.6 Différente couleurs et tailles des trois Xérogels obtenus.

Les figures III-7 et III.8 montrent la différence entre les poudres obtenues pour les deux états dopés (2 et 5% de Co) et l'état non dopé. Beaucoup d'études ont montrées que la poudre doit être traitée thermiquement pour atteindre un état cristallin. IVanda et al [100] ont montrés que la poudre du TiO_2 cristallise, lorsqu' ils arrivent à contrôler le taux d'hydrolyse et le choix de l'acide utilisé comme solvant, ils ont utilisé deux acides : acétique et formique, pour le premier acide ils ont trouvé un état amorphe, alors pour le second ils ont trouvé une quantité des nanoparticules de la phase Anatase. Par contre, Musé et al [101] ont obtenu une poudre de TiO_2 cristallisée en deux phases : l'anatase et brookite.

La poudre obtenue dans l'état non dopé est amorphe, il faut faire un recuit à haute température pour que la poudre se cristallise, ce qui a été confirmé par analyse calorimétrique différentielle (DSC) [86] (figure III.7). Alors pour les deux états dopés, la cristallisation est obtenue à la température ambiante après un vieillissement de la poudre (figure III.8).

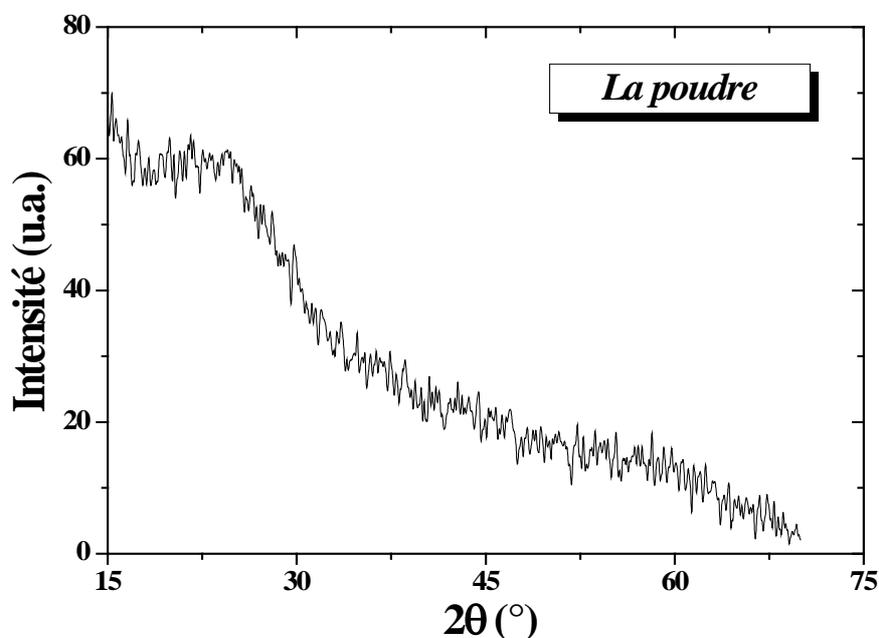


Figure III.7 Diagramme de diffraction des rayons X de la poudre non dopée [86].

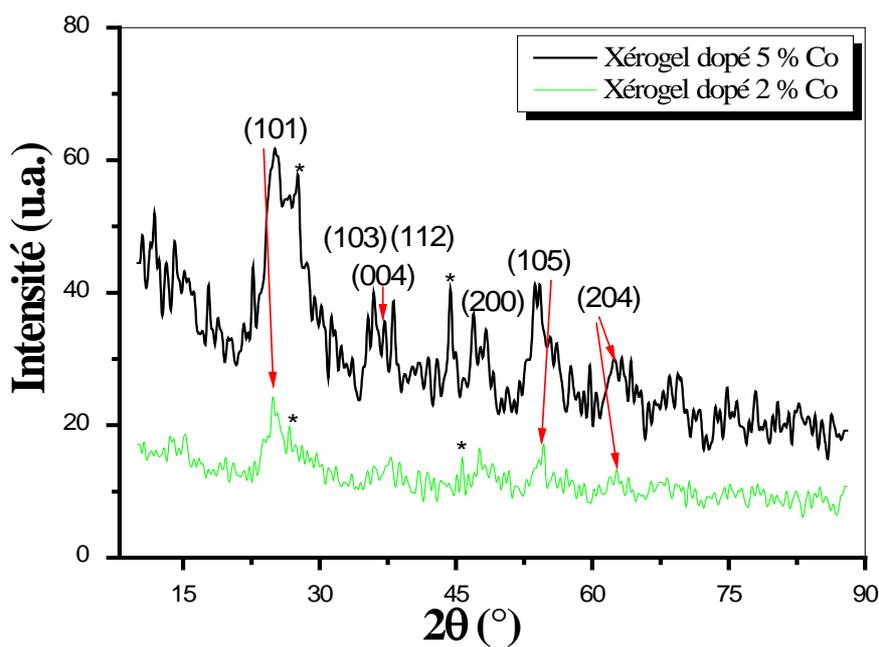


Figure III.8 Diagramme de diffraction des rayons X de la poudre dopée.

III.5 Observation de la surface

Les films ont tous été déposés à température ambiante avec une vitesse de tirage constante. La figure III.9 montre que l'état de nos films son d'une qualité appréciable, et sont homogène sur toute la surface du substrat.

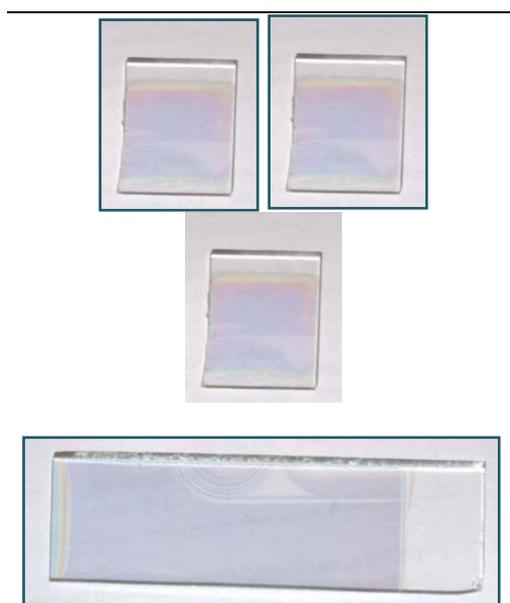
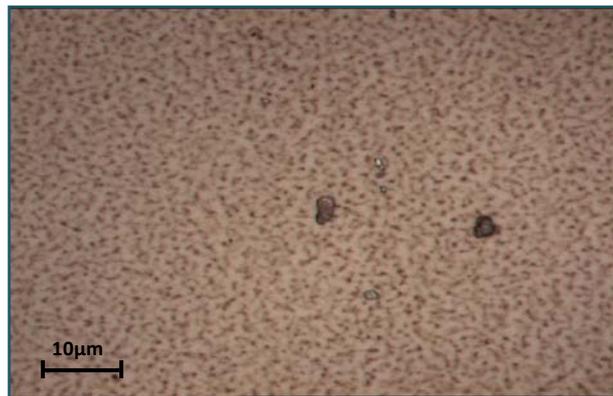


Figure III.9 Image macroscopique de l'état des couches minces.

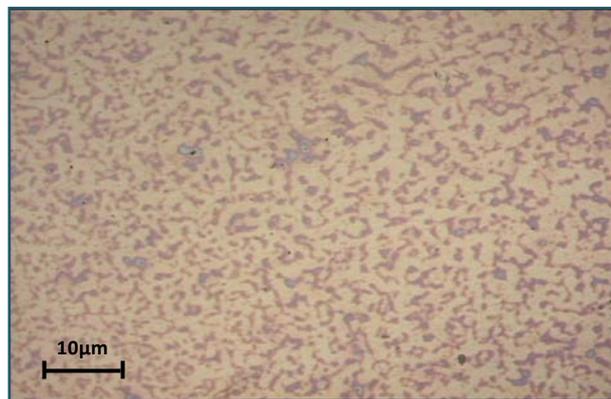
Pour l'étude structurale, nous avons utilisé le microscope optique et le microscope électronique à balayage. Ces deux techniques, nous permettent d'étudier les propriétés physiques d'une surface.

III.5.1 Observation par microscopie optique : le microscope optique utilisé pour la photographie de nos films est de type AXIOVERT25, Bx51M. Nous avons pu suivre l'évolution de la microstructure de nos échantillons. Bien que toutes les couches minces soient visuellement semblables (c.à.d. des miroirs lisses), la nature de leur morphologie est très différente. La figure III.10 montre l'évolution de la microstructure pour des échantillons traités à la même température 400°C et dopés à 5% en volume, de cobalt, ces trois échantillons possèdent une épaisseur respective de 98.5, 165 et 174.5nm. L'augmentation de l'épaisseur de nos films entraîne des modifications de structures et de taille de grains.

a)



b)



c)

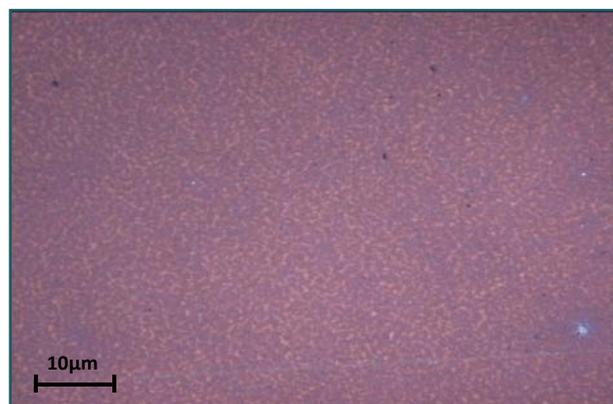


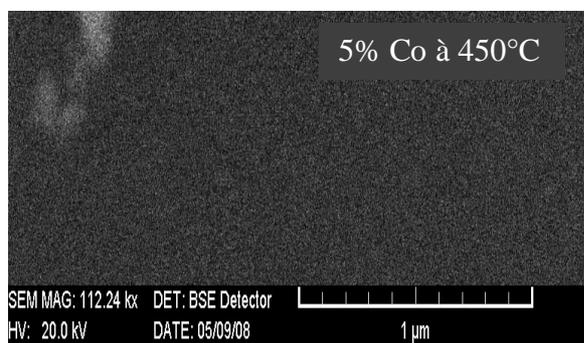
Figure III. 10 Observation de l'état des surfaces par microscopie optique.

III.5.2 Observation par microscopie électronique à balayage MEB :

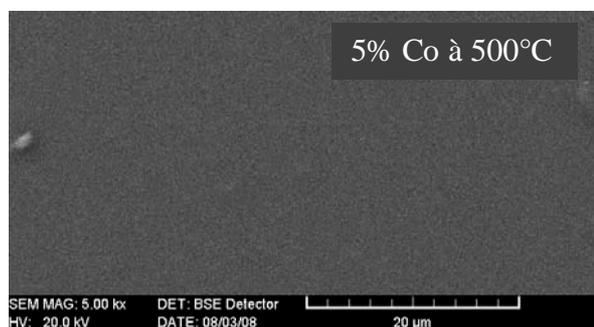
Les images de nos échantillons sont obtenues à l'aide d'un microscope électronique à balayage de type Philips XL30, du laboratoire microstructures et défauts dans les matériaux (LMDM), université de Constantine.

Les micrographies (figure III.11) montrent que les dépôts sont homogènes et surtout exempts de fissuration sur toute la surface de l'échantillon, quelque soit la température de recuit, le nombre de trempage et la teneur de dopant introduit dans la matrice de TiO_2 .

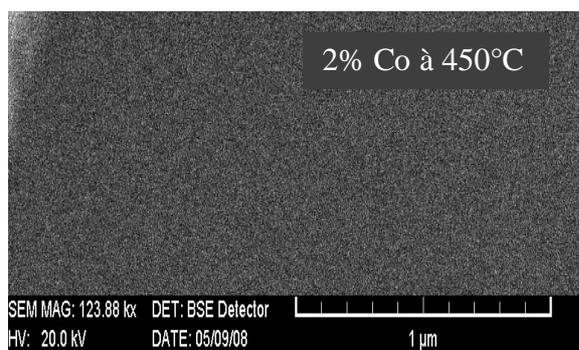
Ces observations traduisent le fait que les contraintes introduites par la température lors de la cristallisation ne sont pas si importantes au point de détériorer la continuité de nos films [86].



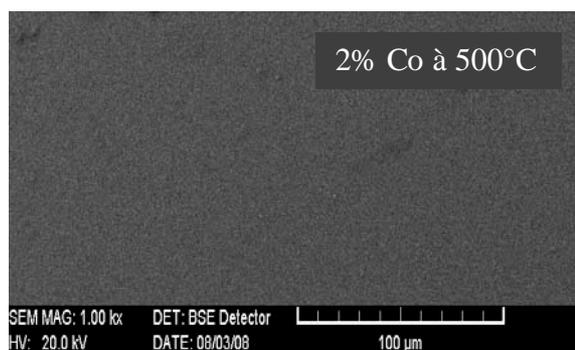
(a) : 96.6 nm



(b) : 95.8 nm



(c) : 109.7 nm



(d) : 111.6 nm

Figure III.11 Micrographie MEB des Couches minces de TiO_2 obtenues pour le même nombre de trempage et différentes températures et pour les deux pourcentages de dopant.

CHAPITRE IV

Caractérisation optique et électrique

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à l'étude des propriétés optiques et électriques des couches minces obtenues. Nous présentons aussi les différentes méthodes de caractérisation optique, ainsi que l'interprétation des résultats. Nous avons aussi mesuré et calculé l'indice de réfraction (n), l'épaisseur de la couche mince (e), la porosité (p). Le calcul de ces paramètres a été fait à partir des courbes de la spectroscopie visible, alors que les mesures ont été réalisées grâce à l'ellipsomètre.

Cette étude nous permet d'une part de mieux comprendre les mécanismes de l'interaction lumière-matière et d'autre part d'optimiser les conditions d'élaboration et d'observer l'influence des paramètres de dépôts qui sont : le choix de dopant, du pourcentage de celui-ci, des traitements thermiques et de l'épaisseur.

IV.1 Caractéristique optique

IV.1.1 La spectroscopie UV-Visible

Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueur d'onde dans lequel les mesures sont réalisées. On peut distinguer les domaines suivants ultraviolet-visible, infrarouge et micro-onde. Dans notre cas, nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur à doubles faisceaux, dont le principe de fonctionnement est schématisé sur la figure IV.1, par lequel nous avons pu tracer des courbes représentant la variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde, dans le domaine de l'UV-visible (300-800nm).

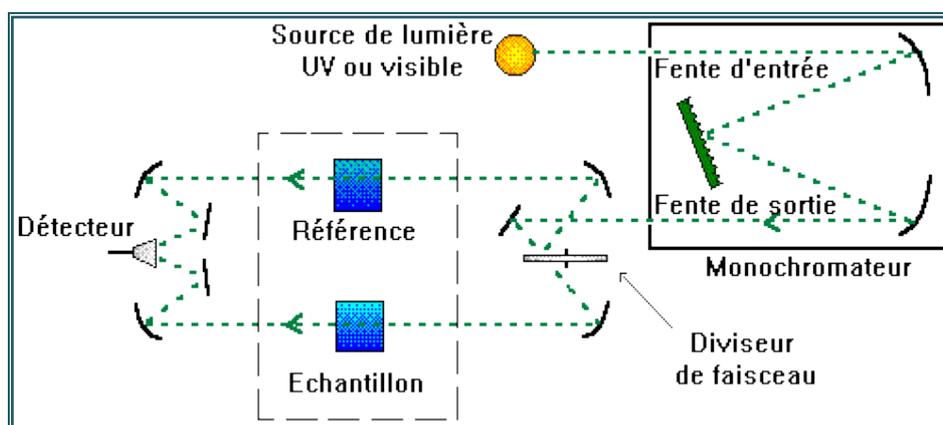


Figure IV.1 : Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible.

Les spectres de transmittance optique de nos échantillons sont réalisés à température ambiante à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible de type UV 3101 PC Shimadzu dont la gamme spectrale s'étale sur un domaine de 190 nm à 3200 nm.

IV.1.2 Les spectres de transmittance

Le coefficient de transmission, ou la transmittance T est défini comme étant le rapport de l'intensité lumineuse transmise à l'intensité de lumière incidente. Les couches minces de TiO_2 ont été déposées sur des substrats en ITO et en verre. En exploitant, les courbes de transmittances des couches minces de TiO_2 , Il est possible d'estimer l'épaisseur du film et de déterminer ses caractéristiques optiques, le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, le largeur de queue de bande de valence et l'indice de réfraction. Les spectres obtenus sont composés de deux régions (figures IV.2):

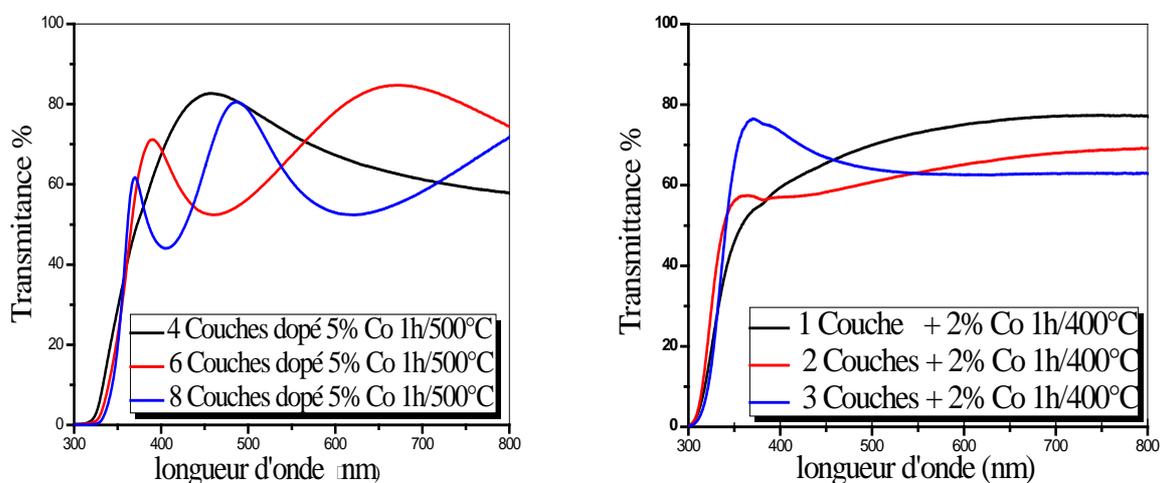


Figure IV.2 Spectres de transmission des couches minces de titane dopé.

Une région de forte transparence, qui est située entre 350 et 800nm, ou la valeur de la transmission varie de 57 à 90%. Dans cette gamme de longueur d'onde, nous observons des franges d'interférence dans le cas des films élaborés avec différentes températures de recuit, différents taux de dopant et différentes épaisseurs. Ces franges sont caractérisées par des ondulations des courbes, et sont dues à la réflexion multiple du rayonnement sur les deux interfaces du film. Ceci implique que les films obtenus sont homogènes et de surfaces lisses. Alors nous pouvons conclure que les films obtenus de TiO_2 sont transparents et uniformes.

Une région de forte absorption, Cette région correspond à l'absorption fondamentale ($\lambda < 350\text{nm}$) Cette absorption est due à la transition électronique inter bande. La variation de la transmission dans cette région est exploitée pour la détermination du gap optique des films. Pour notre part, nous avons suivi l'évolution de transmittance T des couches minces en fonction de trois paramètres : épaisseur, pourcentage de dopant et température de recuit.

IV.1.3 ANALYSE DES SPECTRES UV- VISIBLE

IV.1.3.1 *Influence de nombre de trempage (épaisseur) et de la température de recuit :*

Les figures IV.3, IV.4, IV.5, IV.6, montrent les spectres de transmission des couches minces de TiO_2 en fonction de la longueur d'onde dans la gamme de 300 à 800 nm. Les spectres représentent les films élaborés à différentes épaisseurs (1, 2, 3, 4, 6, 8 couches) et à différentes températures de recuits allant de 400 à 500 °C. Les spectres de transmittance exposent l'influence de l'épaisseur et de la température sur les propriétés optiques des couches minces d'oxyde de titane. L'allure générale des spectres est pratiquement identique. Ils montrent que les films minces d'oxyde de titane sont transparents dans le visible et opaques dans l'ultra violet. Nous remarquons aussi que l'augmentation de l'épaisseur, c'est-à-dire le nombre de trempage, conduit à l'apparition d'un effet d'interférence. Oh et al. [102], Kim et al. [103] montrent que ces franges sont dues à l'interférence des longueurs d'ondes lumineuses, après avoir parcouru des distances différentes et à l'augmentation des propriétés optogéométriques des couches minces. Lorsqu'on trempe le substrat plusieurs fois dans la solution, nous observons que l'amplitude des spectres et le nombre des franges d'interférence augmentent avec le nombre de couches déposées, qui apparaît dans l'intervalle de longueur d'onde 350–800 nm. Ces dernières sont dues à l'augmentation de l'épaisseur des couches minces de TiO_2 . Les amplitudes sont d'autant plus importantes dans le cas des couches minces de 6 à 8 trempages (épaisseurs).

Nous notons que la température de recuit influe sur l'accroissement de la transmission, et elle contribue aussi au grossissement de la cristallinité des nanoparticules ainsi qu'à l'homogénéité structural [104]. Nous pouvons conclure que l'augmentation de l'épaisseur et de l'indice de réfraction dépendent du nombre de trempage et du pourcentage de dopant.

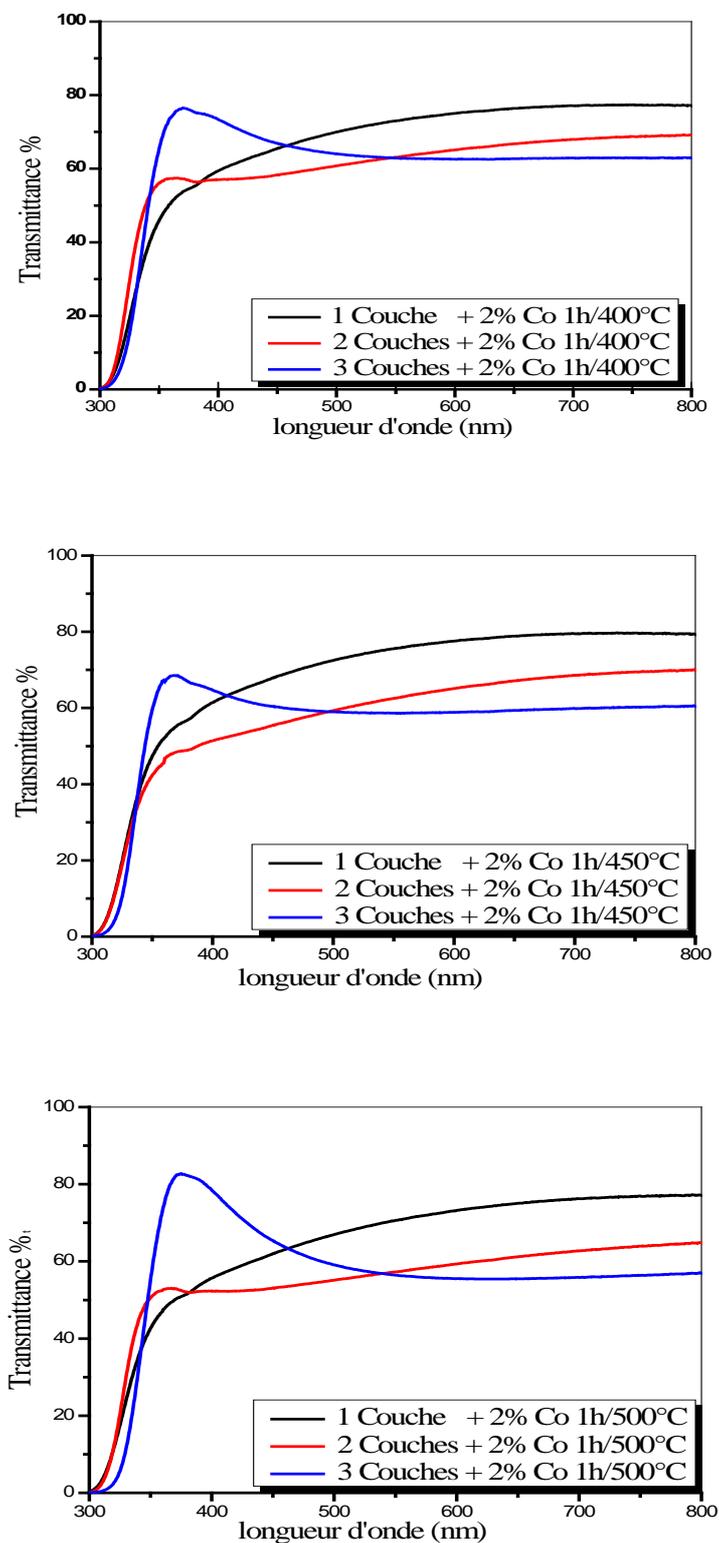


Figure IV.3 Spectres de transmission des couches minces d'oxyde de titane dopé 2% Co : Pour différentes température de recuit et différentes épaisseurs.

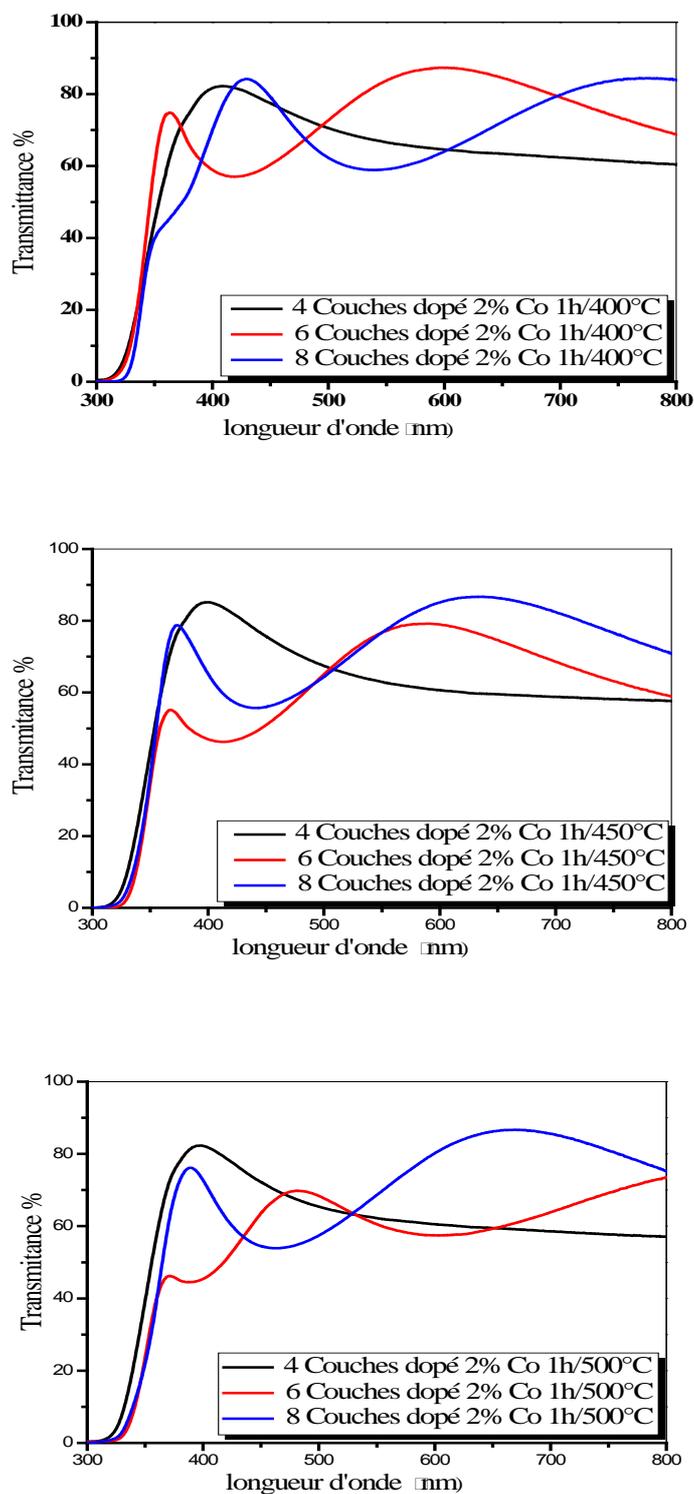


Figure IV.4 Spectres de transmission des couches minces d'oxyde de titane dopé 2% Co : Pour différentes température de recuit et différentes couches (différentes épaisseurs).

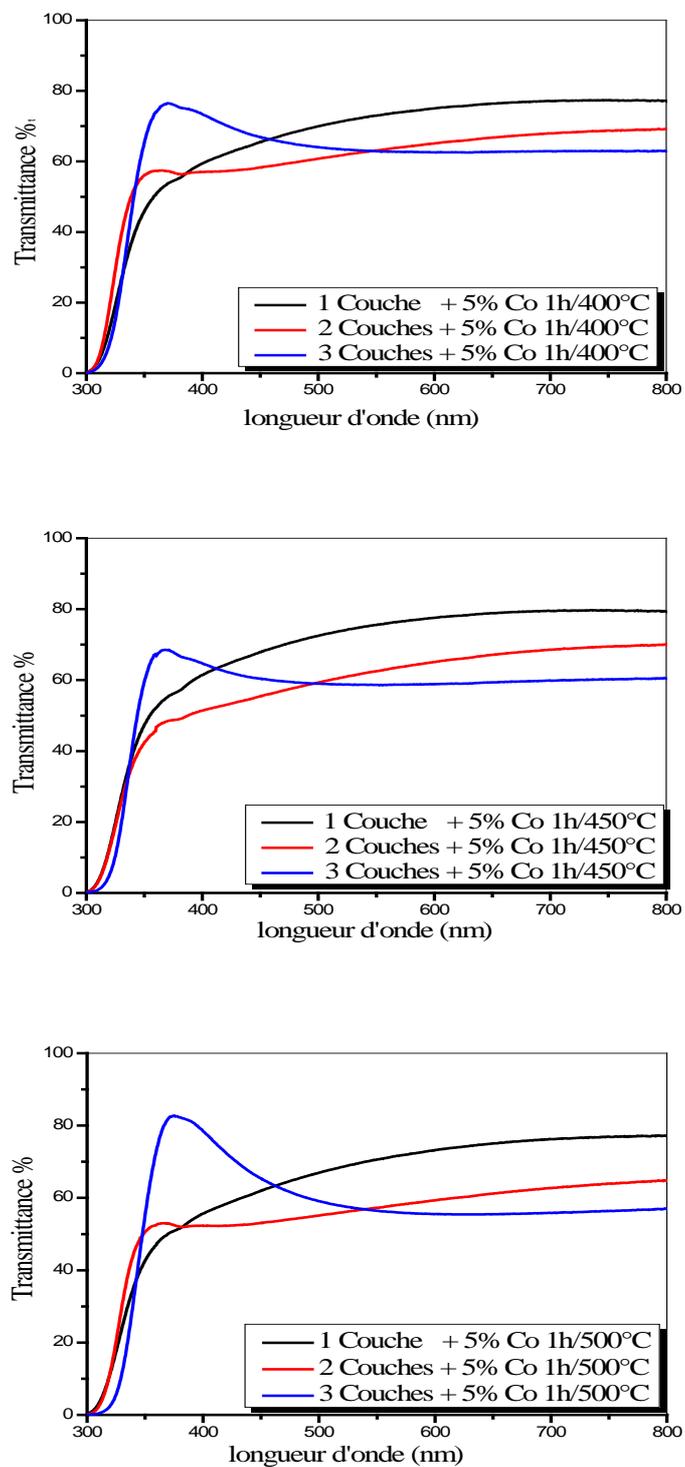


Figure IV.5 Spectres de transmission des couches minces d'oxyde de titane dopé 5% Co : Pour différentes température de recuit et différentes épaisseurs.

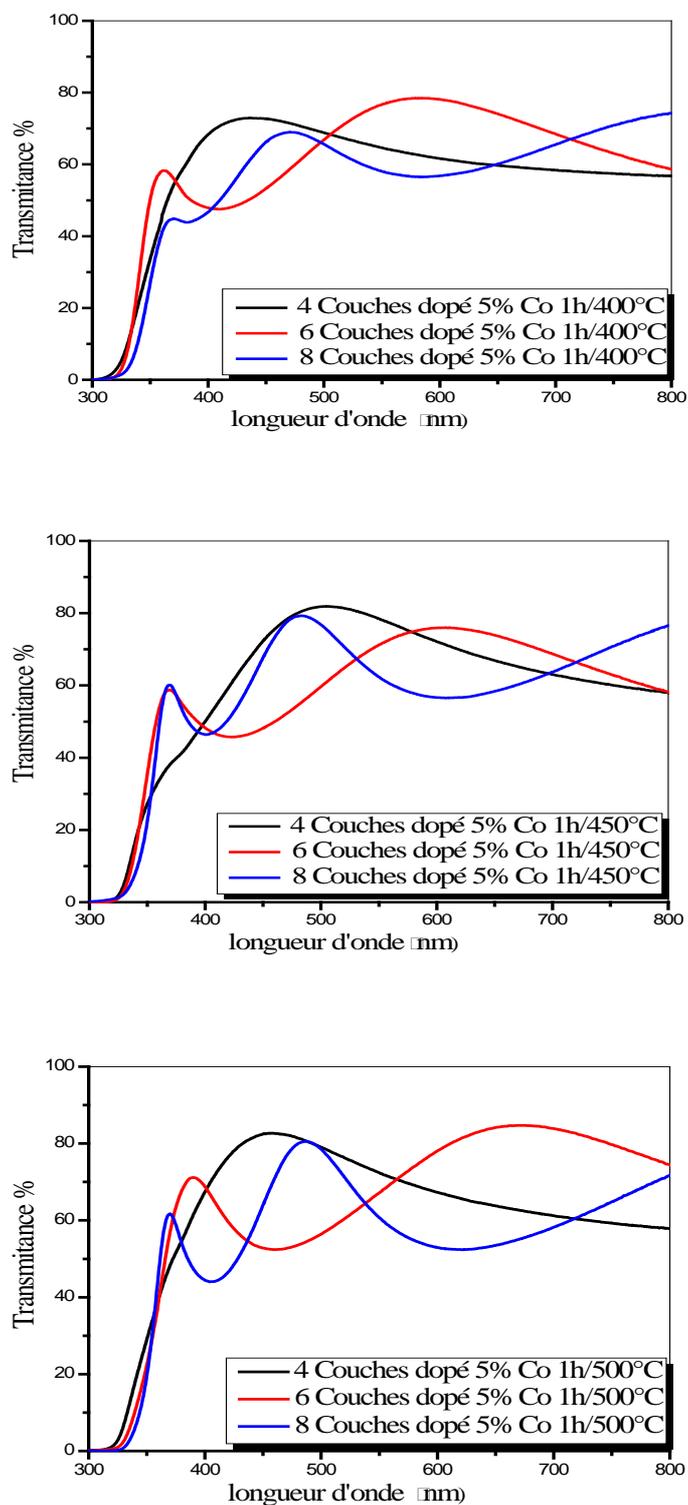


Figure IV.6 Spectres de transmission des couches minces d'oxyde de titane dopé 5% Co : Pour différentes température de recuit et différentes épaisseurs.

IV.1.3.2 Influence du dopant

Les figures IV.7 et IV.8, montrent la variation de la transmittance et le décalage du seuil d'absorption dans le domaine du visible (350-800 nm). Celle-ci diminue de 90% jusqu'à 50% en fonction de l'augmentation du taux de dopant pour différentes épaisseurs et températures de recuit. Ces phénomènes sont dus probablement, d'une part à la présence des impuretés ou les ions de cobalt vont occupés les sites interstitiels dans le réseau du TiO₂, ceci est en bon accord avec la littérature [105], la même situation à été observé dans le cas du SnO₂ [106]. Et d'autre part au changement des niveaux donneurs des atomes interstitiels de titane, le changement de l'interaction entre les électrons de la bande de valence et celles de la bande de conduction (sp-d) et les électrons de la bande localisée (d) des ions de cobalt substitués dans le réseau de TiO₂.

La région de forte absorption est exploitée pour la détermination du gap. Nous observons que l'augmentation de pourcentage de dopage incite un décalage du seuil d'absorption vers les grandes énergies. Ce décalage est dû à l'accroissement de la concentration des porteurs libres dans le matériau, il est aussi égal à la variation du gap ΔE_g qui est exprimé par la relation suivante [107].

$$\Delta E_g = \frac{h^2}{8m^*} (3n / \pi)^{2/3}$$

Où :

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

Cette relation montre que la variation du gap est, principalement, causée par la concentration des électrons libres. Par conséquent, les films trempés 6 et 8 fois avec différents pourcentages de dopage contiennent une concentration élevée d'électrons libres. Les différentes variations du gap optique des films du TiO₂ dopés par différents pourcentages sont rapportées sur le tableau IV.1, Comme nous pouvons le constater l'ajout du dopant tend à réduire le gap optique. En effet, cette diminution du gap est essentiellement due aux distorsions provoquées dans le réseau suite à l'introduction d'impureté (dopage). Lorsque la concentration du dopant augmente, en revanche, le gap optique diminue de plus en plus. Cette diminution du gap avec

le dopage est causée par l'augmentation de la concentration des électrons libres. Ceci est, éventuellement, le résultat de l'occupation des sites interstitiels et substitutionnels par les atomes du dopant. Car ces derniers représentent les principaux donneurs dans les films de TiO₂. Les valeurs de la bande interdite des films de TiO₂ non dopés en fonction de la température de recuit, se situent entre 3,9 et 3,7 eV. Elles sont en parfait accord avec les valeurs trouvées par d'autres auteurs [108.109]. Nous pouvons conclure que la température de recuit contribue à la réorganisation de la structure et que les impuretés parviennent à occuper leurs sites plus facilement lorsque celle-ci s'élève. La diminution de E_g peut aussi être corrélée à la taille de grains qui augmente avec la température.

Tableau IV.1 la variation du Gap optique en fonction de nombre de trempage et du pourcentage de dopant.

<i>Nombre de trempage (épaisseur)</i>	<i>Température (°C)</i>	<i>Gap optique (eV)</i>		
		<i>Pourcentage de dopant (Co)</i>		
		<i>Non dopé</i>	<i>dopé 2%</i>	<i>dopé 5%</i>
6	400	3.82	3.74	3.74
	450	3.77	3.75	3.72
	500	3.74	3.68	3.64
8	400	3.80	3.73	3.68
	450	3.74	3.74	3.64
	500	3.71	3.64	3.61

Le tableau IV.1 regroupe les valeurs de la bande interdite, nous pouvons constater que la valeur du gap optique diminue en fonction des paramètres d'élaboration : épaisseur, concentration de dopant et température de recuit,

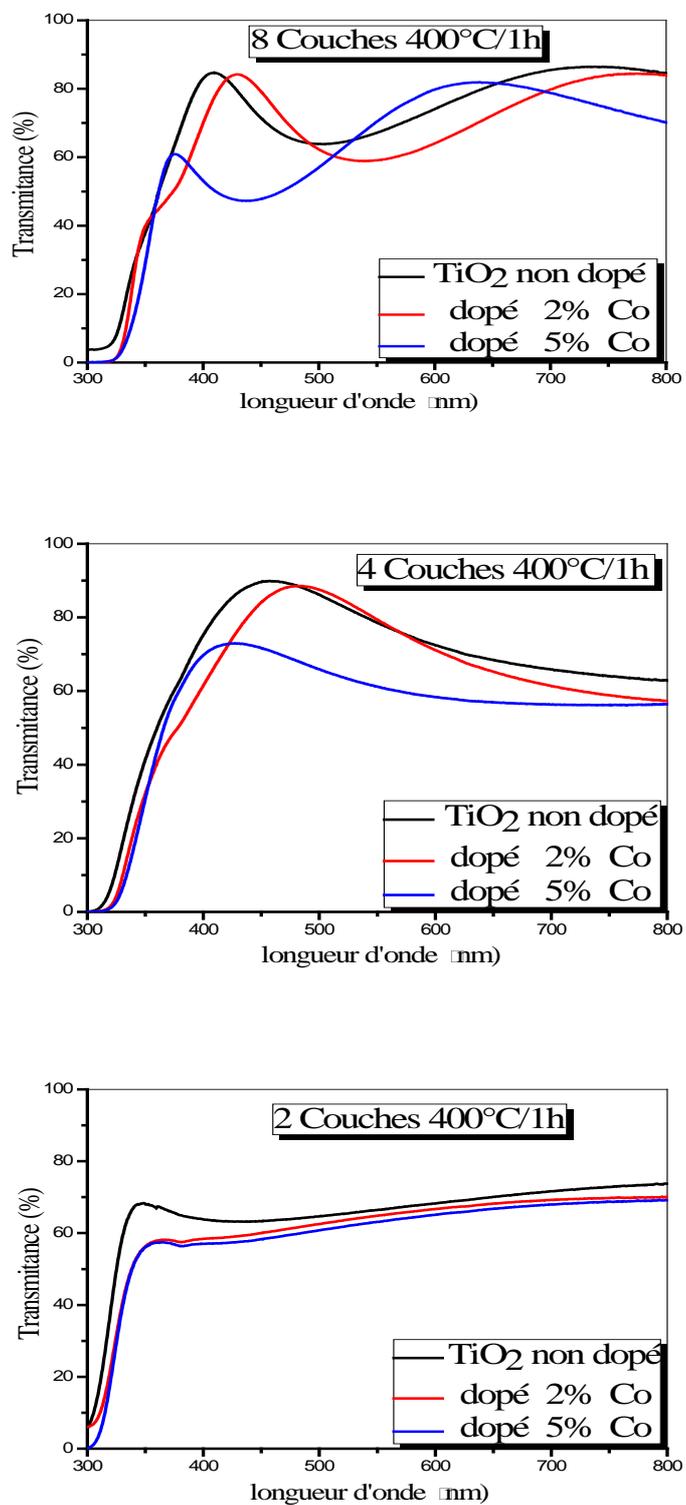


Figure IV.7 Spectres de transmission des couches minces d'oxyde de titane obtenus pour la même température de recuit et pour les trois cas : dopé 2, 5% Co et non dopé.

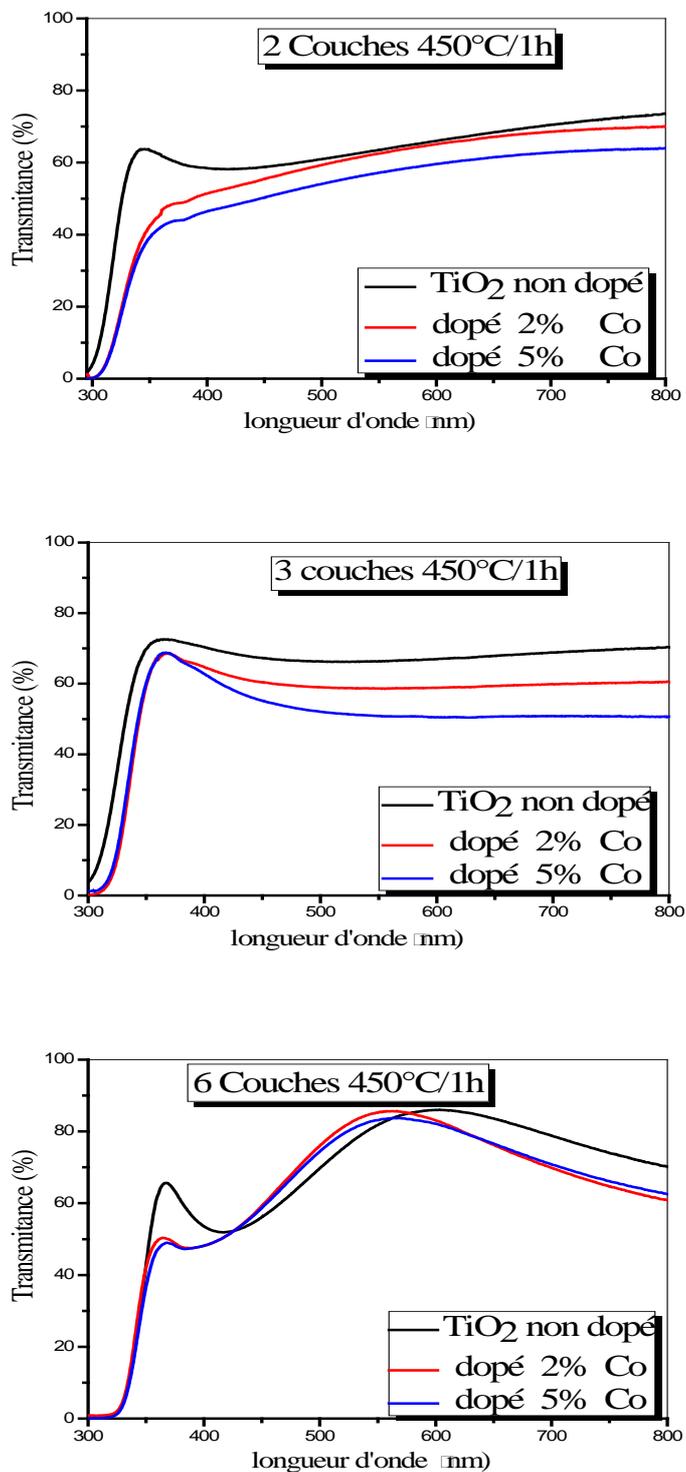


Figure IV.8 Spectres de transmission des couches minces d'oxyde de titane obtenus pour la même température de recuit et pour les trois cas : dopé 2, 5% Co et non dopé.

IV.2 Détermination de propriétés optogéométriques

Dans cette partie nous déterminons les paramètres optogéométriques, à savoir l'indice de réfraction et l'épaisseur des couches minces de TiO₂ dopées au Co. La mesure de ces paramètres est réalisée par un ellipsomètre. Tandis que le calcul de ces paramètres se fait à partir de l'exploitation des spectres de transmission.

IV.2.1 Calcul de l'épaisseur

Lorsque la couche mince est épaisse et lisse. Nous constatons des réflexions multiples de la lumière qui se font entre la surface inférieure en contact avec le substrat et la surface libre de la couche (figure IV.10). Il en résulte dans le spectre de transmission des franges d'interférences avec des minima et des maxima, qui varient en fonction de la longueur d'onde (Figure IV.11).

Les figures IV.4 et IV.6 représentent la variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde. Ces figures montrent bien l'apparition de l'effet d'interférence quand l'épaisseur (e) est uniforme.

IV.2.1.1 Les frange d'interférences

D'après la méthode des franges d'interférence (figures IV.10 et IV.11) [102.103], nous tirons les constantes physiques (T , λ , n , s) utilisées pour le calcul des épaisseurs et de l'indice de réfraction à partir des courbes expérimentales figures IV.4 et IV.6 ou :

T est le coefficient de transmission, α est le coefficient d'absorption du film, λ est la longueur de la lumière incidente, n et s sont les indices de réfraction du film et de substrat respectivement et d représente l'épaisseur du film.

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

Ou :

λ_1 et λ_2 les longueurs d'ondes de deux maxima consécutifs.

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

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

S : indice de réfraction du substrat.

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

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

Ou

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

Nous avons utilisé l'ellipsomètre pour déterminer l'épaisseur et l'indice de réfraction des couches minces de TiO_2 dopées au Co, dans le cas des échantillons, qui ne présentent pas d'effet d'interférence (figures IV.9)

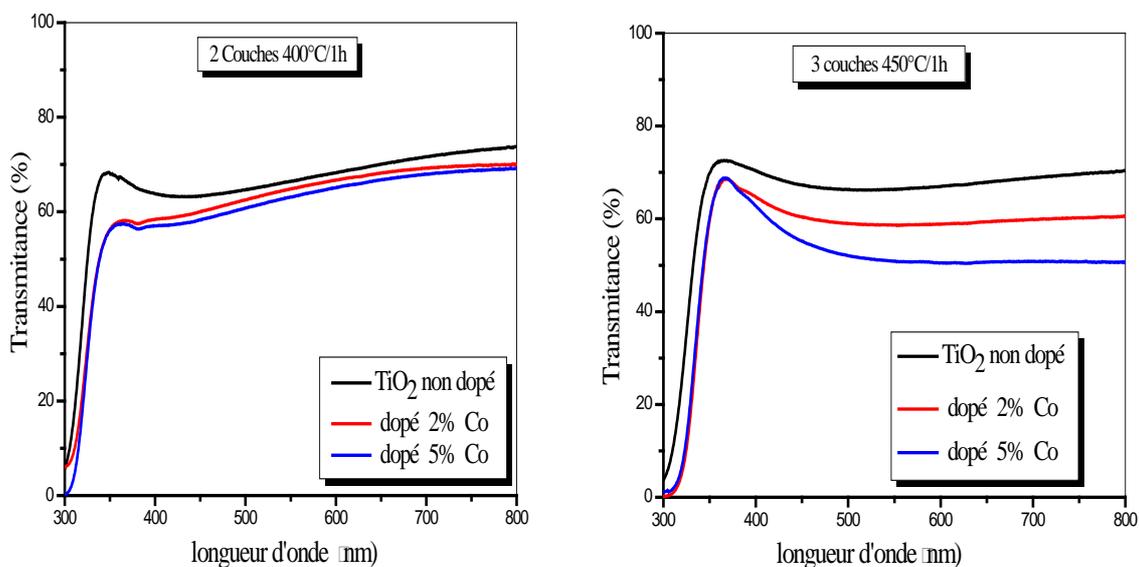


Figure. IV.9 Variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde.

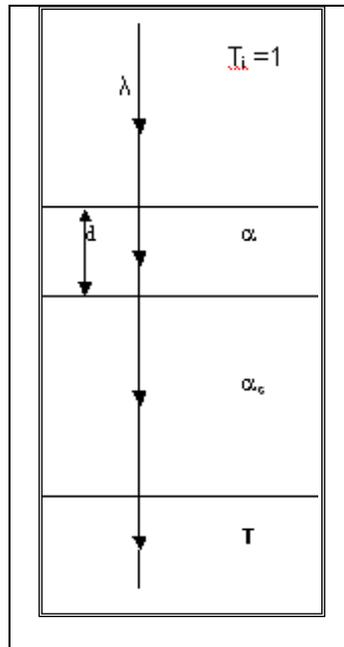


Figure IV.10 Schéma d'un système de couche mince absorbante sur le substrat transparent épais [102].

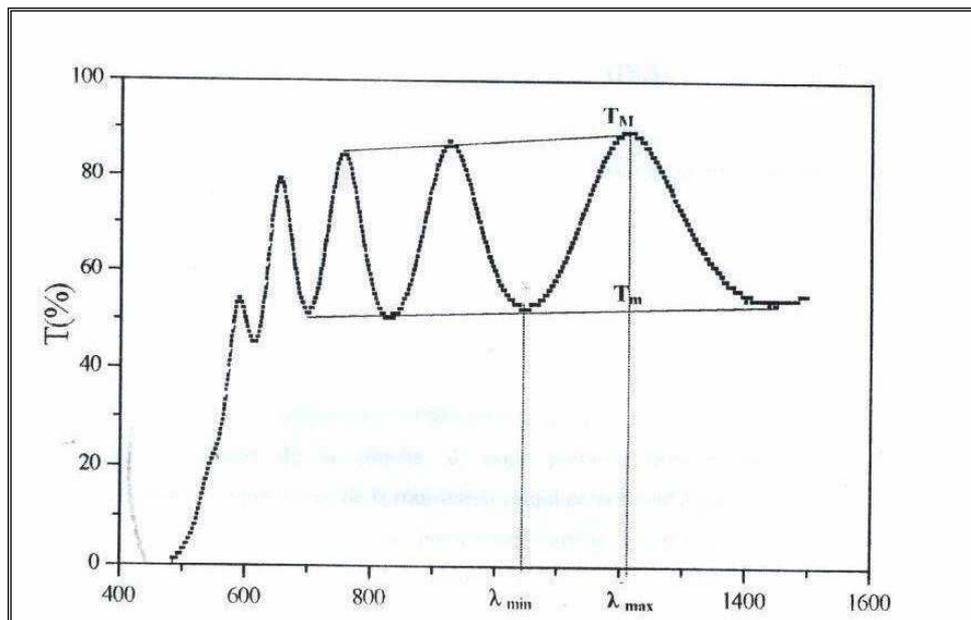


Figure IV.11 Méthode des franges d'interférence pour la détermination de l'indice de réfraction et de l'épaisseur [103].

Parmi les techniques de dépôt en solution disponibles, seule deux méthodes, peuvent réaliser des couches minces optiques adéquates avec des épaisseurs contrôlées. Ceux sont les procédés de trempage - retrait et l'enduction centrifuge. Les épaisseurs des films sont contrôlées par changement des paramètres telles que : la vitesse de dépôt, la viscosité de la solution, la densité de la solution.

La relation de Landau – Levich [110] montre que l'épaisseur du film (e) est fonction de la vitesse de dépôt, la viscosité de la solution, la densité de la solution et d'autres paramètres chimique :

$$e = 0.94 (\eta v)^{2/3} / \gamma_{LV}^{1/6} (\rho g)^{1/2}$$

Ou

La vitesse de dépôt v , la viscosité de la solution η , la tension d'interface liquide – vapeur γ_{LV} , la densité (*concentration*) de la solution ρ , le taux d'évaporation r .

Dans les tableaux IV.2 et IV.3 sont regroupées les épaisseurs calculées a partir des spectres de transmissions des couches minces de TiO₂ dopées et non dopées, nous constatons que l'épaisseur croît avec l'augmentation du pourcentage de dopage, la température de recuit et le nombre de trempage.

Tableau IV.2 variation de l'épaisseur en fonction de la température de recuit et du pourcentage de dopant.

<i>Nombre de trempage</i>	<i>Température (°C)</i>	<i>Epaisseur (nm)</i>		
		<i>Pourcentage de dopant</i>		
		<i>Non dopé</i>	<i>Dopé 2%</i>	<i>Dopé 5%</i>
	400	134	136	165
8	450	230	211	311
	500	130	144	277

Tableau IV.3 variation de l'épaisseur en fonction de la température de recuit et de pourcentage de dopant.

<i>Nombre de trempage</i>	<i>Température (°C)</i>	<i>Epaisseur (nm)</i>		
		<i>Pourcentage de dopant</i>		
		<i>Non dopé</i>	<i>Dopé 2%</i>	<i>Dopé 5%</i>
6	400	128	140	174
	450	120	134	179
	500	157	144	166

IV.2.1.2 Calcul de l'indice de réfraction :

L'oxyde de titane est un matériau transparent, dont l'indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2,7 (phase Rutile) [111]. Alors que, sous la forme de couche mince, son indice de réfraction varie en fonction des conditions d'élaboration. L'indice de réfraction des couches minces varie entre 1,9 et 2,5 [112-113].

Les indices de réfraction des couches minces de TiO₂ dopées au Co ont été calculés à partir du spectre de transmittance. La méthode de calcul est basée sur l'analyse du spectre de la transmission d'une couche mince faiblement absorbante déposée sur un substrat non absorbant. L'indice de réfraction $n(\lambda)$ sur l'intervalle spectral est calculé en utilisant les extrémités [113] :

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

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

Où

n_0 est l'indice de réfraction de l'air,

n_s est l'indice de réfraction du substrat,

T_{max} et T_{min} sont respectivement les transmissions maximale et minimale.

En ce qui concerne les couches minces dopées au Co, nous observons une augmentation de l'indice de réfraction en fonction du pourcentage de dopant. Lorsque nous comparons les valeurs de l'indice de réfraction des films dopés avec ceux des films non dopés, nous notons que les valeurs des indices correspondant aux films dopés au Co sont nettement supérieures à ceux des films non dopés. L'augmentation de l'indice de réfraction est due à l'introduction des atomes du cobalt dans le réseau de TiO_2 , à la diminution de la porosité et de la taille des pores. M. Subramanian et al [33] ont montré que l'indice de réfraction augmente avec la croissance du pourcentage de cobalt. Ils ont obtenu une valeur de l'indice de réfraction égale à 2.7 pour un teneur de (15%w) de cobalt.

Comme nous avons vu précédemment, l'indice de réfraction peut être déterminé à partir des spectres de transmission, la figure IV.12 regroupe la variation de l'indice de réfraction des substrats trempés 6 et 8 fois en fonction de la température de recuit et de pourcentage de dopant. Dans le cas de l'échantillon non dopé, nous constatons que l'indice de réfraction (n) augmente avec le nombre de trempage (l'épaisseur) et la température de recuit. A l'état dopé, la variation de l'indice de réfraction en fonction de la température change de la même façon que l'état non dopé C.à.d. que l'augmentation de la concentration du dopant influe sur la variation de l'indice de réfraction, d'après les courbes de la figure IV.12, nous remarquons que les valeurs de ce dernier fluctuent. Les valeurs des indices de réfraction des couches minces de TiO_2 dopées 5% du Co sont plus élevées que celles des couches minces de TiO_2 dopées 2% de Co et qui sont plus élevées que celles des couches minces de TiO_2 non dopées.

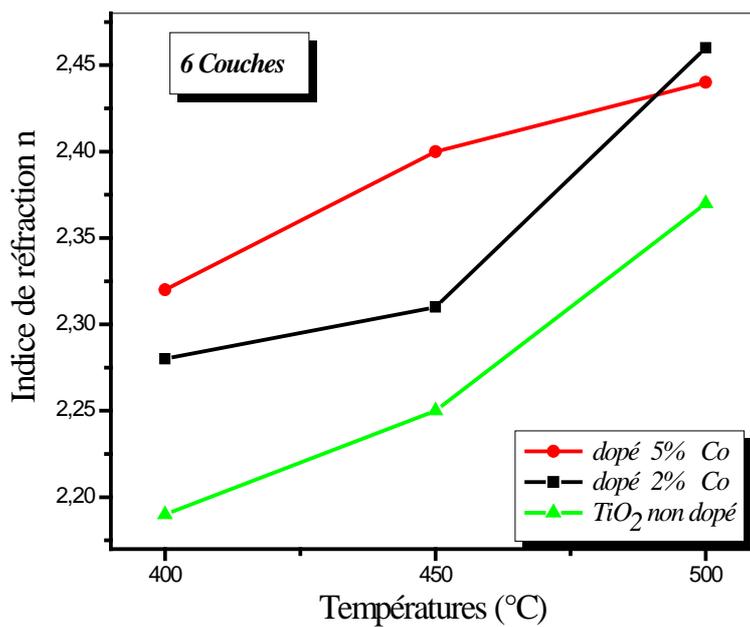
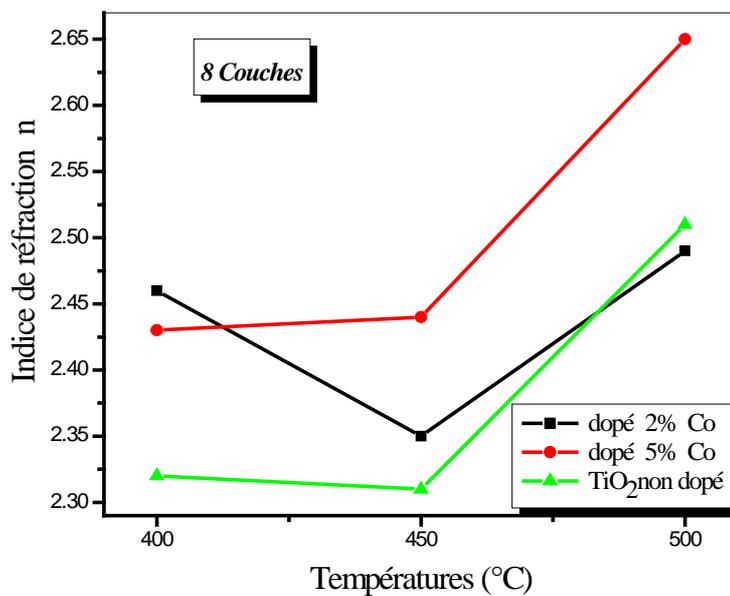


Figure IV.12 Variation de l'indice de réfraction (n) calculé en fonction des températures de recuits et de pourcentage de dopant.

Nous avons aussi utilisé un ellipsomètre (figure IV.13) pour la détermination des épaisseurs et des indices de réfractons des échantillons. L'ellipsomètre est une technique d'analyse optique dont le dispositif est constituée d'une source à laser (He-Ne ; $\lambda=6328\text{\AA}$), un polariseur, un analyseur, un compensateur, un filtre et un détecteur. L'angle d'incidence du faisceau laser varie de 30 à 70°.

Une fois l'appareil est mis en marche, on fixe les bras du polariseur et de l'analyseur sur l'angle 70°, puis on déplace l'échantillon pour que le rayon réfléchi soit bien centré sur l'orifice de l'analyseur. A la fin, on manœuvre les tambours du polariseur et de l'analyseur pour avoir une extinction maximale du rayon réfléchi au niveau du détecteur, et on relève les azimuts de l'appareille, un logiciel est utilisé pour calculer l'épaisseur de la couche et son indice de réfraction .



Figure IV.13 Ellipsomètre de type ECX01C (He-Ne $\lambda = 6328\text{\AA}$).

Les épaisseurs et les indice de réfractons mesurés par l'ellipsomètre sont représentés dans les tableaux IV.4 et IV.5. Nous remarquons que les échantillons trempés une fois possèdent des épaisseurs plus élevées que celles des échantillons trempés trois fois. Ce phénomène s'explique par l'effet de la rugosité de la surface et pour lequel l'ellipsomètre est très sensible. Dans le cas des indices de réfractons, c'est l'inverse qui se produit.

Tableau IV.4 Mesure de l'épaisseur en fonction de la température de recuit et du taux de dopant.

Nombre de trempage	Température (°C)	Épaisseur (nm)	
		Pourcentage de dopant %	
		2% Co	5% Co
1	400	123.7	140.7
	450	121.04	148.2
	500	98.1	115.03
3	400	88.7	109.4
	450	120	89.3
	500	91.8	84.6

Tableau IV.5 Mesure de l'indice de réfraction en fonction de la température de recuit et du taux de dopant.

Nombre de trempage (épaisseur)	Température (°C)	Indice de réfraction (n)	
		Pourcentage de dopant %	
		2% Co	5% Co
1	400	2.2	2.10
	450	2	2.22
	500	2.09	2
3	400	2.45	2.19
	450	2.14	2.24
	500	2.68	2.46

IV.2.1.3 Détermination de la porosité

La porosité (P) des films est déterminée à partir de la valeur de l'indice de réfraction calculé et de l'expression suivante [114] :

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

Où n_d est l'indice de réfraction de l'anatase sans pores ($n_d = 2,52$) [115], et n l'indice de réfraction des couches minces poreuses.

Tableau IV.6 Variation de la Porosité calculée en fonction de la température de recuit et du taux de dopant.

Nombre de trempage (épaisseur)	Température (°C)	Porosité P (%)	
		Pourcentage de dopant %	
		2% Co	5% Co
1	400	28.2	36.3
	450	43.9	26.6
	500	37	43.9
3	400	6.5	29.1
	450	33.1	24.9
	500	/	5.6

Les valeurs de la porosité sont regroupées dans le tableau IV.6, et présentées sur la figure IV.14. Nous constatons que les valeurs de celle-ci diminuent, lorsque le nombre de trempage (épaisseur) augmente pour les deux teneurs de dopant incorporés dans la matrice de TiO₂.

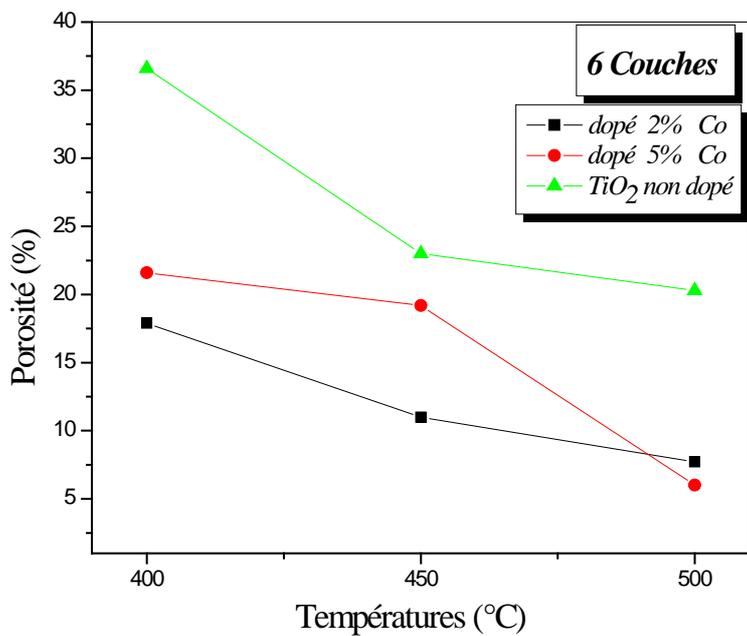
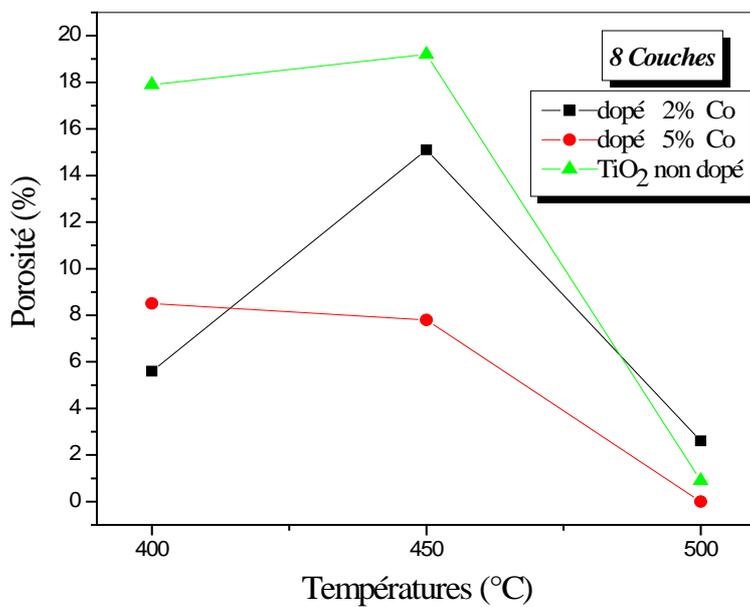


Figure IV.14 Variation de la porosité P calculée en fonction de la température de recuit et du taux de dopant.

IV.3 Evolution de la couleur

L'évolution des couleurs des échantillons en fonction des traitements thermiques et le nombre des couches déposées a été suivi à l'aide d'un microscope optique de type AXIOVERT25, Bx51M.

Le tableau IV.7, illustre la variation des couleurs des couches minces de TiO_2 non dopées et dopées (2 et 5% au le cobalt) en fonction de la température de recuit.

La couleur de l'oxyde de titane change en fonction du nombre de trempages (c. à. d en fonction de l'épaisseur) et avec le pourcentage du dopant. Ce changement de couleur est expliqué par la théorie des bandes. Le phénomène d'absorption d'énergie par la lumière, à l'origine de la couleur des films, se traduit par des transitions électroniques mettant en jeu des niveaux discrets en énergie. L'énergie de la lumière incidente ne sera absorbée que si elle est supérieure ou égale à l'énergie d'ionisation associée aux électrons.

Tableau IV.7 Changement de couleur des couches d'oxyde en fonction du nombre de trempage, de la température de recuit et de pourcentage de dopant.

Nombre de trempage	Température (°C)								
	400			450			500		
	Pourcentage de dopant								
	0%	2%	5%	0%	2%	5%	0%	2%	5%
1									
2									
3									
4									
6									
8									

IV.4 Propriétés électriques

Les échantillons sont préparés en deux opérations, afin d'assurer les mesures électriques: la première opération consiste à déposer des barrettes métalliques sur les couches minces, pour assurer un contact électrique entre les couches minces et le dispositif de mesures, la deuxième opération permet d'effectuer les mesures.

Les propriétés électriques des couches minces de TiO_2 dopé et non dopé sont d'un intérêt considérable dans plusieurs applications industrielles : telles que les cellules solaires, les fenêtres intelligentes, les guides d'ondes. Les mesures électriques nous renseignent sur la position du niveau de Fermi par rapport à celui de la bande de conduction ($E_a = E_C - E_F$), pour un semi-conducteur de type n, et sur la position du niveau de Fermi par rapport à celui de la bande de valence ($E_a = E_F - E_V$) pour un semi conducteur de type p.

IV.4.1 Dépôt des barrettes métalliques

Pour accomplir les mesures électriques, nous avons déposé des barrettes en Aluminium suivant une configuration coplanaire (figure. IV.15). Les électrodes d'aluminium sont déposées par évaporation sous vide. Le chauffage de la source à évaporer se fait par effet Joule et l'opération d'évaporation thermique se déroule en plusieurs étapes : lancement de Vide primaire, secondaire et un chauffage responsable de l'évaporation.

Trois barrettes métalliques en aluminium sont déposées par évaporation sur la surface des couches minces de l'oxyde de titane. Les barrettes déposées sont séparées d'une distance de $w = 1\text{mm}$ et elles ont une longueur $L = 4\text{ mm}$. Les contacts électriques sont fait sur les barrettes, à l'aide des fils minces de cuivre collés sur ces dernières avec de la laque d'argent.

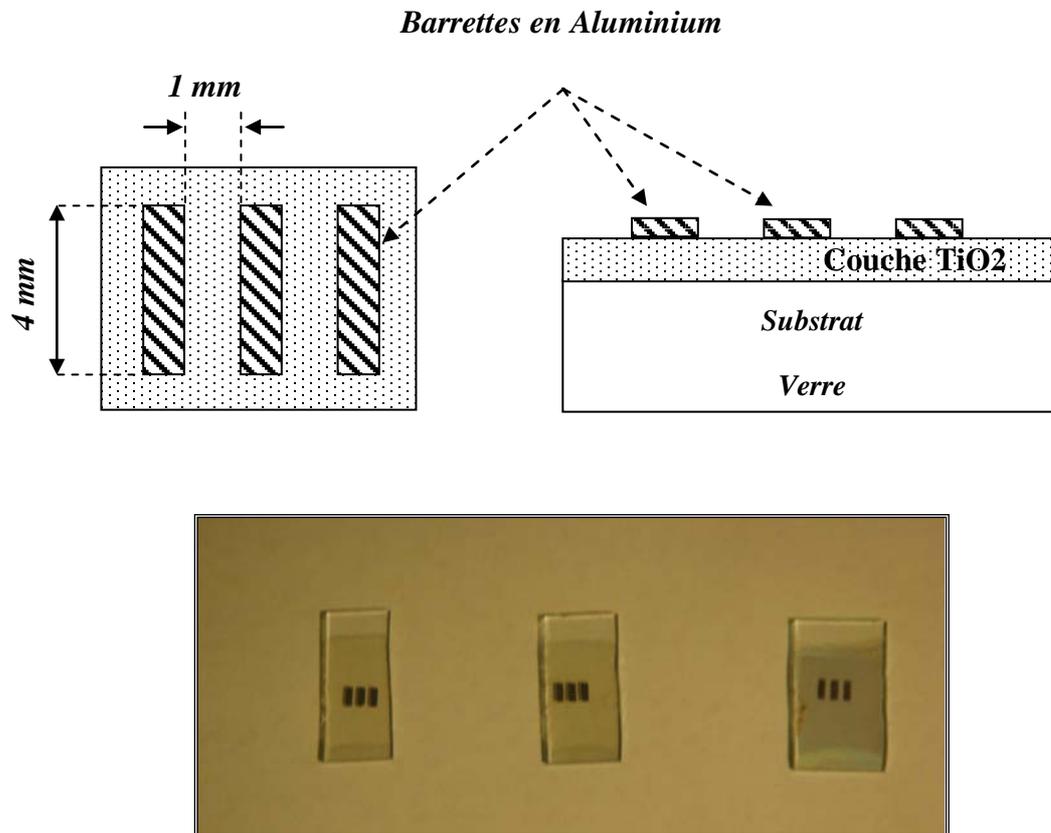


Figure IV.15 Schéma des barrettes « Configuration Coplanaire ».

IV.4.2 Mesure de conductivité électrique

Les mesures de la conductivité électrique " σ " sont relevées sur les échantillons sur lesquels nous avons déposé des barrettes. Nous supposons que le champ électrique appliqué est uniforme entre les barrettes et que les lignes de champs sont parallèles. Ceci est largement admis puisque l'épaisseur des couches est très faible ($< 1 \mu\text{m}$) comparée à la distance entre les barrettes (1mm). La conductivité se déduit, directement du courant mesuré, par l'équation suivante :

$$\sigma = \frac{W}{L.e} \frac{I}{V}$$

Où :

W : distance entre les barrettes.

L : longueur des barrettes.

e : épaisseur de la couche.

V : tension appliquée entre les barrettes.

I : courant mesuré.

Le dispositif expérimental qui nous permet la mesure de la conductivité sous vide est constitué de différent composant:

- Une chambre de mesure (cryostat) où l'on peut mettre six échantillons à la fois.
- Un groupe de pompage primaire et secondaire.
- Une source de tension type Keithley 230 pour la polarisation des échantillons.
- Un thermomètre digital pour la lecture de la température.
- Un scanner Keithley 706 pour aiguiller la mesure sur un échantillon à la fois.
- Un électromètre de très haute précision (10^{-15} A) Keithley 617 pour la mesure du courant.

Notons que les fils électriques de polarisation, de mesure du courant et de la température, ainsi que les fils d'alimentation de la résistance chauffante passent à travers des passages électriques étanches de haute impédance, pour être reliés aux différents appareils de mesure. Ces appareils sont pilotés par un ordinateur.

La figure IV-17 montre la variation de la conductivité électrique sous obscurité « σ_{obs} » en fonction de la température de mesure, suivant la représentation d'Arrhenius : $\log(\sigma) = f(1000/T)$, pour des couches minces dopées (2 et 5% en volume) et non dopées, recuite à la température de 400°C et trempées 1 et 3fois. Nous observons que la conductivité sous obscurité, pour toutes les couches minces étudiées, présente une linéarité aux hautes températures de mesure. Cette linéarité correspond à un régime de conduction thermiquement activée, que l'on peut décrire par l'expression suivante :

$$\sigma_{obs} = \sigma_0 \cdot \exp \left[- \frac{E_a}{k_B T} \right]$$

Où E_a représente l'énergie d'activation thermique de la conductivité électrique.

IV.4.3 Calcul de l'énergie d'activation E_a

Lorsque nous augmentons la température du semi-conducteur, les densités de porteurs libres augmentent progressivement, et par conséquent la conductivité croît suivant la relation ci-dessus.

Ou :

E_a : l'énergie d'activation

K : Constante de Boltzmann.

Nous avons déterminé la conductivité des couches minces pour chaque température, dans un intervalle de températures allant de 25 à 200°C, avec un pas de 25°C. Le tracé du logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température, donne une courbe linéaire, et l'exploitation de la pente permet d'obtenir l'énergie d'activation.

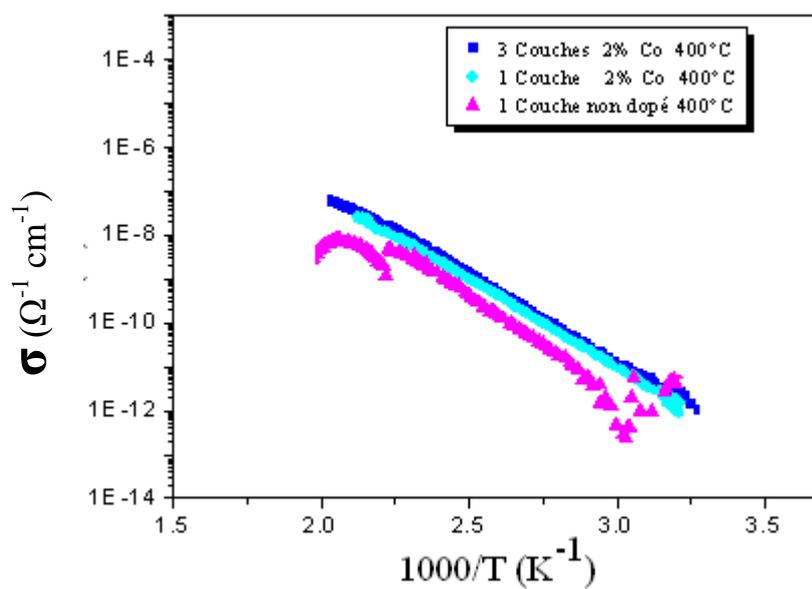
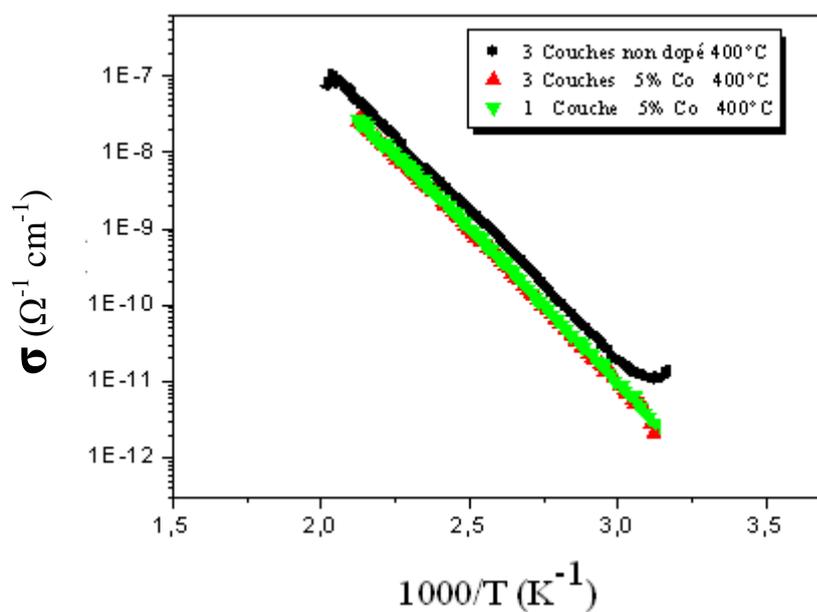


Figure IV.17 Variation de la conductivité σ_{obs} en fonction de la température de mesure, pour une température de recuit de 400°C.

Nous avons regroupé dans le tableau IV.8 les valeurs de l'énergie d'activation de la conductivité électrique des couches minces de TiO₂ dopé (à 2 et 5% en volume) et non dopées. Cette dernière est déduite de la pente de variation de la conductivité en fonction de la température. Le calcul de l'énergie d'activation, nous renseigne sur la position du niveau de Fermi par rapport à celui de la bande de conduction ($E_a = E_c - E_f$). Les valeurs de l'énergie d'activation des couches minces de TiO₂ dopé au Co et non dopé sont très petites devant celle du Gap optique, ceci implique que les films se comportent comme un semi conducteur de type n. Sur le tableau IV.8, nous observons que l'évolution de l'énergie d'activation diminue au fur et à mesure que l'épaisseur et le pourcentage du cobalt augmente.

Tableau IV.8 Variation de l'énergie d'activation E_a de TiO₂ dopé au Co et non dopé en fonction de la température et le nombre de trempage.

<i>Nombre de trempage</i> (<i>épaisseur</i>)	<i>Température (°C)</i>	<i>Concentration de dopant (Co)</i>		
		<i>Non dopé</i>	<i>2%</i>	<i>5%</i>
		<i>L'énergie d'activation</i>		
		<i>E_a (eV)</i>		
<i>1</i>	<i>400</i>	<i>0.88</i>	<i>0.80</i>	<i>0.79</i>
<i>3</i>	<i>400</i>	<i>0.20</i>	<i>0.14</i>	<i>0.79</i>

Conclusion générale

Conclusion générale

Au cours de ce travail, nous avons réalisé des couches minces de TiO_2 dopées au cobalt, obtenues par voie sol-gel. Nous avons étudié d'une part les propriétés structurales, optiques et électriques des films et d'autre part l'influence des conditions d'élaboration sur ces propriétés.

Nous avons préparé notre solution de dépôt en deux étapes : dans un premier temps nous avons préparé la solution du dopant à partir de la poudre de cobalt dissoute dans de l'acide chlorhydrique, qui forme à la fin le CoCl_2 . La seconde étape consiste à préparer la solution de TiO_2 dopée au Co. La solution obtenue est homogène et stable dans le temps. Enfin, nous avons élaboré la solution et caractérisé les couches minces obtenues par différentes méthodes d'investigation.

L'analyse par diffraction X des échantillons élaborés à l'état dopé pour les deux concentrations de dopant (2 et 5% en volume) montre que les couches minces se cristallisent dans la structure anatase. Nous remarquons une évolution des intensités des différents pics de diffraction en fonction de l'augmentation de l'épaisseur et quand ceux-ci deviennent importants nous observons l'apparition d'autres raies de TiO_2 . Nous constatons aussi que l'intensité des pics de diffractions augmente avec la concentration de dopant. Les films de TiO_2 dopés à 5% en volume de cobalt ont des pics plus intenses que ceux des films de TiO_2 dopés à 2%. Aux températures élevées, nous avons remarqué les mêmes observations concernant l'évolution de l'intensité des pics de diffractions en fonction de l'épaisseur et la concentration de dopant. Nous notons que le taux de cristallinité et la taille des grains augmentent avec l'élévation de la température.

Les spectres de diffractions des rayons X de l'état non dopé montrent que les couches minces de TiO_2 se cristallisent dans les structures anatase et brookite, quelle que soit l'épaisseur et à partir de la température de recuit 400°C . En comparant l'état dopé et non dopé, nous observons pour l'état dopé uniquement les raies correspondantes à la phase anatase, alors ceux de la phase brookite disparaissent complètement. En ce qui concerne l'analyse de la poudre, nous avons constaté que notre dopant et après un temps de vieillissement provoque la cristallisation du xérogel.

Conclusion

Nous avons suivi l'évolution de la microstructure des échantillons traités à la température 400°C et dopés à 5% en volume, grâce à un microscope optique et un microscope électronique à balayage (MEB). Les épaisseurs mesurées et calculées des couches minces de TiO₂ dopées et non dopées augmentent avec l'élévation du pourcentage de dopage, la température de recuit et le nombre de trempage. Les échantillons possèdent une épaisseur respective de 98.5, 165 et 174.5nm. L'augmentation de celle-ci entraîne des modifications de structures et de la taille de grains. Les micrographies obtenues par M.E.B montrent que les dépôts sont homogènes et surtout exempts de fissuration sur toute la surface de l'échantillon, et ceci quelque soit les conditions opératoires (température de recuit, le nombre de trempage et la teneur de dopant introduit dans la matrice de TiO₂).

Les spectres de transmission en fonction de la longueur d'onde des couches minces de TiO₂ dopées et non dopées montrent que les films sont transparents dans le visible et opaques dans l'UV. Nous constatons que la transmission change en fonction de l'épaisseur, la concentration de dopant et la température de recuit. Le gap optique a été déterminé à partir de ces spectres et il dépend des paramètres de dépôt. Nous remarquons que les indices de réfractifs calculés et mesurés dépendent aussi de ces paramètres.

La caractérisation du courant-température $I=f(T)$ est effectuée sur des couches minces de TiO₂ dopés (à 2 et 5% en volume) et non dopé, à une température de recuit de 400°C. Dans ce cas, la conductivité présente une linéarité aux hautes températures de mesure. C'est à partir de la pente de celle-ci que nous avons pu calculer l'énergie d'activation. Cette dernière diminue lorsque la concentration de dopant augmente et elle est influencée par la variation de l'épaisseur des couches minces.

Références Bibliographiques

Références Bibliographiques

1. S. Bischoff, A. Knorr and S. Knorr : Physics Review B 55 : N. 12 (1997).
 2. D.Royer et E. Dieulesaint. Ondes élastiques dans les solides, ed. Masson,Tomel, (1999).
 3. J. Brincker, G.W. Scherer, Sol-gel science, The physics and chemistry of sol-gel processing. 1990: Academic Press.
 4. J. Zarzycki, Les verres et l'état vitreux. 1982: Masson.
 5. L.Hu, T.Yoko, H Kozuka, S. Sakka, Thin Solid films 219 (1992),18.
 6. L. C. Klein, "Sol - Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics and Speciality Shapes", Noyes Publications (1988).
 7. K.K. Saini, Sunil Dutta Sharma, Chanderkant, Meenakshi Kar, Davinder Singh, C.P. Sharma, journal of Non-Crystalline Solids 353 (2007) 2469-2473.
 8. J. Zarzycki, M. Prassas, J. Phalippou, Synthesis of glasses from gels: the problem of monolithic gels. Journal of Materials Science, 17 (1982) 3371.
 9. Mills, S. Lehunte. J. of photochemistry and photobiology 108 (1997) 1.
 10. H. Berger, H. Tang, F. Levy. J. Crystal. Growth. 103 (1993) 108.
 11. L. Castaneda, J.C. Alonso, A. Ortiz, E. Andrade, J.M. Saniger, J. G. Bañuelos, Mater. Chem. Physics. 77 (2002) 938.
 12. L. Hu., T.Yoko., H. Kozuka., S. Sakka, Thin Solid Films 219 (1992).
 13. Y.U. Ahn and al. Mater. Lett. 4578 (2003) 143.
 14. R.C. Weast, Handbook of chemistry and Physics, CRC Press 63 (1982).
 15. Sickafus a, M. Nastasi a, D.W. Hamby b, J.-K. Lee a,*, H.S. Jung a, J.A. Valdez a, M.F. Hundley a, J.D. Thompson a, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 250 (2006) 279–282.
 16. Y.Matsumoto., M. Murakami., T. Shono. H., Hasegawa., T. Fukumura., M. Kawasaki., P. Ahmet., T. Chikyow., S. Koshikara., H. Koimuma, Science 291 (2001) 854.
 17. L. Q. Wu, P. Huang, N. Xu, J. Shi, J. of Membranes Science 173 (2000) 263.
 18. M. Gratzel, Current Opinion in Colloid and Interface Science 4 (1988) 314.
 19. Jan Frederik Suyver. Synthesis,Spectroscopy and Simulation of doped Nanocrystals.(2003).
-

-
20. J. L. Van Heerden, R.Swanepoel, *Thin Solid Films* 299 (1997) 72-77.
 21. J.-K. Lee a,* , H.S. Jung a, J.A. Valdez a, M.F. Hundley a, J.D. Thompson a,K.E. Sickafus a, M. Nastasi a, D.W. Hamby b, D.A. Lucca b *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 250 (2006) 279–282.
 22. Ugur Topal; Husnu Ozkan; Halil I. Bakan; Oktay Cankur; Kevser Topal. *Journal of Non- Crystalline solids* 354(2008) 1678-1682.
 23. N. Negishi, K. Takeuchi, *Mater. Lett.* 38 (1999) 150.
 24. L. Q. Wu, P. Huang, N. Xu, J. Shi, *J. of Membranes Science* 173 (2000) 263.
 25. M.L. Franco Garcia, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard, Lyon 1 (1996).
 26. Kofstad P, “Nonstoichiometry diffusion, and electrical conductivity in binary metal oxides”, *wiely interscience*, New York, 1972.
 27. S. Lehunte. *J. of photochemistry and photobiology* 108 (1997) 1.
 28. Hu., T.Yoko., H. Kozuka., S. Sakka, *Thin Solid Films* 219 (1992).
 29. Z. Wang, J. Tang, L.D. Tung, W. Zhou, L. Spinu, *J. Appl. Phys.* 93 (2003) 7870.
 30. Y.Matsumoto, M. Murakami, T. Shono, H. Hasegawa, T. Fukumura, M. Kawasaki, P. Ahmet, T. Chikyow, S. Koshikara, H. Koinuma, *science* 291(2001) 94.
 31. Chunming Huang a, Yongping Guo a, Xueqin Liu a,b, Yinyue Wang a,* *Thin Solid Films* 505 (2006) 141 – 144.
 32. Young Ran Park, Kwang Joo Kim* *Thin Solid Films* 484 (2005) 34– 38.
 33. M. Subramanian a, S. Vijayalakshmi a, S. Venkataraj a, R. Jayavel a,b, *Thin Solid Films* 516 (2008) 3776–3782.
 34. M.S. Park, B. I. Min, *Phys . Rev., B* 68 (2003) 033202.
 35. Thèse sciences Ecole polytechnique fédérale de Lausanne EPFL, no 2094 (1999).
 36. A. Fujishima, K. Honda, *Nature.* 238 (1972) 37.
 37. V. Brezova , A. Blazcova, phenol decomposition using M^{n+}/TiO_2 .Photocatalysts supported by sol-gel technic on glass fibers . *Journal of photochemistry and biology : A Chemistry* ,109(1997)177-183.
 38. Hachem C., Bocquillion F., Zahraa O., Bouchy M ., Decolorization of textile industry wastewater by the photocatalytic degradation process ,*Dyes and pigments*,49(2001)117-125.
 39. T. Nishide, F. Mizukam. *J. Ceram. Soc.* 100 (1992) 1122.
-

-
40. Yi Hu, H.-L. Tsai, C.-L. Huang *Journal of the European Ceramic Society* 23 (2003) 691–696.
 41. J. D’Ans, P. Ten Bruggengate, A. Eucken, G. Joos, W.A. Roth, *Landolt-Börnstein* 6 II/8, Springer Verlag, Berlin (1965) 145.
 42. R.Rodriguez,S.Jiménez-Sandoval,M.Estevez,S.vargas *journal of Non-Crystalline Solide* 351 (2005) 167-172.
 43. G..C Han; Y. H.Wu ; M Tay; Z B Guo; K. B. Li; C T Chong *journal of magnetism and magnetic Materials* 272-276 (2004) e1537-e1538.
 44. Graetzel M, Kalyanasundaram K, *Current Science*, 66 (1994) 706.
 45. S.A Chambers., S. Thevuthasan., R. F. C. Farrow., R. F. Marks., J.U. Thiiele., L. Ffilks., M.G. Samant., A.J. Kellock., N. Ruzycski., D. L. Ederer., U. Diebold, *Appl.Phys. Lett.* 79 (2001) 3467.
 46. S. R. Shinde et al., *Phys Rev.* B67. 115211 (2003).
 47. D. H .Kim; J. S. Yang; Y.S. Kim; D. W. Kim; T. W. Noh; S. D. Bu; Y. W. Kim; Y. D. Park *Phys.Lett.* 83 (2003) 4574.
 48. White J.M., Heidrich P.F., *Applied Optics*, 15 (1976) 151.
 49. Siebentritt, S,Ernt K, Fischer C-H., Konenkamp R., Lux-Steiner M.C.,14th European Photovoltaic solar Energy Conference, Barcelona, Spain,1823 (1997).
 50. J.-Y. Kim et al., *Phys Rev. Lett.* 90. 017401 (2003).
 51. L. E. A Berlouis, A. W. Wark, F. R. Cuickshank, D. Pugh and P. F. Brevet : *Electrochimica Acta* 45 (4-5) : 623– 628 (1999).
 52. H-Q.Song; L-M. Mei; S.-S. Yan; X.-L.Ma, J.-P Liu ; Y. Wang ; Z. Zhang; *J. Appl. Phys.* 99 (2006) 123903.
 53. M Koelsch, S. Cassaignon, J.F Guillemoles, J.P. Jolivet *Thin Solid Films* 403-404 (2002) 312-319.
 54. R. Mechiakh, F. Meriche, R. Kremer, R. Bensaha, B. Boudine, A. Boudrioua, *JNOG*, Chambéry, France (2005).
 55. Gribb, A. A. and Banfield, J. F., Particle size effects on transition Kinetics and phase stability in nanocrystalline TiO₂. *Am. Mineral.*, 1997,82, 717-728.
 56. Zhang, Hand Banfield J.F., Thermodynamic analysis of phase Stability of nanocrystalline titania . *J. Mater Chern.*, 1998., 8,2073-2076.
 57. Vasconcelos H.C., Du X M., Almeida R. M., *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, 8 (1997).
 58. Monchiavello M., “Heterogeneous photocatalysis” , John Wiley & Sons, New York (1997).
-

-
59. Bally A.R., Ballif C., Parvulescu V.I., Schmid P. E., Sanjinés R., Lévy F., separation of crystalysts VII,1998.
 60. R. Mechiakh, F. Meriche, R. Kremer, R. Bensaha, B. Boudine, A. Boudrioua, *Optical Material*. 30. (2007) 654-651.
 61. Alexandre GAUDON « Matériaux composites nanostructurés par séparation de phases dans le système silice – zircone ». Thèse de doctorat , layon .2005.
 62. Livage J., Henry M., Sanchez C., *Progress in Solid State Chemistry*, 18 (1988) 259-341.
 63. Westin G., *Chemical Communications*, (Stockholm University) 4 (1994).
 64. Livage J., *Journal of Solid State Chemistry*, 64 (1986) 322.
 65. M. villanueva-ibanez thèse, Ph.D Université Claude Bernard Lyon1, 2005.
 66. Wilson G. and Patel A., *Materials Science and Technology*, 9 (1993) 937.
 67. Bradley D. C., Mehrotra R. C. et Gaur D.P., *Metal Alcoxydes*, Academic Press, London, 1978, pp.149.
 68. Sanchez C., Livage J., Henry M. and Babonneau F., *Journal of Non-Crystalline Solids*, 100 (1988) 65.
 69. Roy P., *L'actualité chimique*, 3 (2002) 79-82.
 70. Pope E.J.A. and Mackenzie J.D., *Journal of Non-Criystalline Solids*, 87 (1986) 185.
 71. Livage J., Henry M. and Sanchez C., *Progress in Solid State Chemistry*, 18(1988) 259.
 72. Duguet E., *Introduction to Hybrid Organic-Inorganic Materials*, Université de Bordeaux 1.
 73. Wang Z.M., Wu J.X., O'Sullivan B.J., Hurley P.K., Leedham T.L., Davies H., Audier M.A., Jimenez C., Senateur J.-P., Boyd I.W., *Thin Solid Films*, 427 (2003) 391-396.
 74. Ibégazène H., Alpérine S., Diot C., *Journal of Materials Science*, 30 (1994) 938.
 75. M. Bathat, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1 (1992).
 76. T. Gacoin, L. Malier, J.P. Boilot, *J. Mater. Chem.* 7 (1997) 859.
 77. Jayaraman A., Wang S.Y., Sharma S.K. and Ming L.C., *Physical Reviews B* 48(1993) 9205.
 78. A.M. Gadalla, S.J. Yun, Characterization of gels prepared from silicon ethoxide in presence of HCl and HF. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 143 (1992) 121.
-

-
- 79.** S. Sakka, Gel method for making glass. Treatise on materials science and technology, ed. M. Tomazawa et R.H. Doremus. 1982.
 - 80.** J. Zarzycki, Les verres et l'état vitreux. 1982: Masson
 - 81.** J. Zarzycki, M. Prassas, J. Phalippou, Synthesis of glasses from gels: the problem of monolithic gels. *Journal of Materials Science*, 17 (1982) 3371.
 - 82.** M. Nogami, M. Tomozawa, ZrO₂-Transformation-toughened glass-ceramics prepared by the sol-gel process from metal alkoxides. *Journal of the American Ceramic Society*, 69 (1986) 99.
 - 83.** M. Yamane, S. Aso, S. Okano, T. Sakaino, Low temperature synthesis of a monolithic silica glass by the pyrolysis of a silica gel. *Journal of Materials Science*, 14 (1979) 607.
 - 84.** F. Gu, S.F. Wang, M.K. Lu, G.J. Zhou, S.W. Liu, D. Xu, D.R. Yuan, Effect of Dy³⁺ doping and calcination on the luminescence of ZrO₂ nanoparticles. *Chemical Physics Letters*, 380 (2003) 185.
 - 85.** A. Patra, C.S. Friend, R. Kapoor, N. Prasad, Upconversion in Er³⁺:ZrO₂ nanocrystals. *Journal of Physical Chemistry B*, 106 (2002) 1909.
 - 86.** R.Mechiakh, Thèse de doctorat, Université de Constantine, laboratoire de céramique, 2007.
 - 87.** Scherer G.W., Sol-Gel Science, the Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Press, San Diego, 1990.
 - 88.** Thomas, I.M., Optical Coating Fabrication, pp 141. in Klein [36], 1994.
 - 89.** Hurd, A.J., Frye G.C. and Ashley C.S., *Journal of Non-Crystalline Solids*, 424 (1992) 147-148.45.
 - 90.** H.Floch, P. Belleville, "procédé de fabrication de couches minces présentant des propriétés optiques", Brevet français^o 92 08 524, déposé par CEA.
 - 91.** Y.R. Lee, A.K. Ramdas, R.L. Aggarwal, *Phys. Rev.*, B 38 (1988) 10600.
 - 92.** Xiaohua Liu, Shaojun Chen, Ming Li, Xiaodong Wang *Thin Solid Films* 515 (2007) 6744–6748.
 - 93.** A.G. Balmer M.L., Kolwaite A.C., Magrini K.A., Blake D.M., *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 5138.
 - 94.** Elder S.H., Cot F.M., Su Y., Heald S.M., Tyryshkin A.M., Bowman M.K., Gao Y., Joly A.G., Balmer M.L., Kolwaite A.C., Magrini K.A., Blake D.M., *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 5138.
-

-
- 95.** Young Ran Park, Kwang Joo Kim* *Thin Solid Films* 484 (2005) 34– 38.
 - 96.** R. Mechiakh, R. Bensaha, M. J. *Condensed. Mater.* 7 (2006) 54.
 - 97.** R. Mechiakh, R. Bensaha, *C.R. Physique.* 7 (2006) 464.
 - 98.** Brinker C.J. and Scherer G.W., *Sol-Gel Science, the Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, San Diego, 1990.
 - 99.** Fleury P., Mathieu J.P., *Lumière*, Editions Eyrolles, Paris, 1984.
 - 100.** M. Ivanda et al, *Journal of Molecular structure*, 480 (1999) 645.
 - 101.** S. Musé et al, *Materials Sciences and engineering*, B47 (1997) 33.
 - 102.** S.h. Oh, D.J. Kim, S.H. Hahn, E.J. Kim, *Mater. Lett.* 57 (2003) 4115.
 - 103.** D.J. Kim, S.H. Hahn, S.H. Oh, E.J. Kim, *J. Mater. Lett.* 57 (2002) 355.
 - 104.** Boule, Z Oudjedi, R.Guinebretiere, B. Soulestin, A. Dager, *Ceramic nanocomposites obtained by sol-gel coating of submicron powders. Acta Materialia*, 49 (2001) 811.
 - 105.** L. Hu., T.Yoko., H. Kozuka., S. Sakka, *Thin Solid Films* 219 (1992).
 - 106.** M. Maache *Dépôt et Caractérisation de Couches Minces de ZnO par Spray Pyrolyse* (2005).
 - 107.** J. Mass, P. Bhattacharya, R.S. Katiyar *Materials Sciences and Engineering B103* (2003)9-15.
 - 108.** Mechiakh, R. Bensaha, R. Gheriani. *Proceedings Fourth Arab Congress on Materials Science ACMS–IV. Tripoli, Libya* (2005) 298.
 - 109.** V. Srikant, D.R. Clarke, *J. Appl. Phys.* 81 (1997) 6357.
 - 110.** L.D. Landau, B.G. Levich, *Acta Physiochim, U.R.S.S.*, 17 (1942), p. 42 - 54.
 - 111.** J. D’Ans, P. Ten Bruggengate, A. Eucken, G. Joos, W.A. Roth, *Landolt-Börnstein* 6 II/8, Springer Verlag, Berlin (1965) 145.
 - 112.** J. Mass, P. Bhattacharya, R.S. Katiyar *Materials Sciences and Engineering B103* (2003)9-15
 - 113.** Hurd A.L., *Journal de Physique III France*, 4 (1994) 1231-1242.
 - 114.** Y.L. Wang, K.Y. Zhang, *Surfing. Coat. Technol.* 140 (2001) 155.
 - 115.** Boudiombo, O. Baehr, A. Boudrioua, P. Thevenin, J.C. Loulergue, A. Bath, *Mater. Sci. Eng, B46* (1997) 96.
 - 116.** R. Chrefi, *Mémoire de magister, Université des sciences et de la technologie Houari Boumediene (U.S.T.H.B.) ALGER.*
-

دراسة تأثير تركيز الكوبالت على الخصائص الفيزيائية والكيميائية لشرائح الرقيقة لأكسيد التيتان TiO_2 المتحصل عليها بتقنية سائل-جامد.

ملخص

يخص هذا في الجزء الأول من عملنا قمتنا بتحضير سلسلة من العينات عند درجات حرارة مختلفة 400° 450° 500° و من أجل تركيزين مختلفين لغرض دراسة تأثير هذان لتركيزان علي خصائص الفيزياء - الكيميائية لشرائح الرقيقة لأكسيد التيتان المطعمة بالكوبالت. أما في الجزء الثاني من عملنا يخص فحص الشرائح الرقيقة لأكسيد التيتان المطعمة و مقارنة هذه النتائج مع النتائج المتحصل عليها في الحالة الغير مطعمة لمعرفة مختلف تأثيرات الكوبالت علي الخواص الضوئية البنيوية و الكهربائية. لهذا استعملنا التقنيات التالية DRX, MEB, Microscope optique, spectroscopie UV-Visible, Caractérisation I= (T).

النتائج المحصل عليها بينت أن النظام التبلور في حالة لشرائح الرقيقة لأكسيد التيتان المطعمة بالكوبالت هو النظام الرباعي وان شدة الأطياف انعراج الأشعة السينية تزداد مع زيادة تركيز الكوبالت الموجود في شبكة التيتان كما لحضنا أيضا أن هذه الشدة تزداد مع زيادة سمك الشرائح ، مقارنة أطياف انعراج الأشعة السينية لشرائح الرقيقة المطعمة لأكسيد التيتان بالكوبالت من أجل تركيزين مختلفين مع أطياف انعراج الأشعة السينية لشرائح أكسيد التيتان الغير مطعمة ، بينت هذه الأخيرة بأنها تتبلور في النظام الرباعي anatase و في النظام أعطو غمبيك brookite وأن هذا الأخير يخطف في الحالة المطعمة. الخصائص الضوئية لشرائح التيتان المطعمة و الغير المطعمة بينت أن الشرائح المرئي وشبه شفافة في المجال البنفسجي ، حساب قرينة الانكسار و سمك الشرائح بين أن هذان آخرين يتغيران بدلالة درجة الحرارة ، عدد الطبقات و تركيز الكوبالت الموجود في شبكة TiO_2 الخصائص الكهربائية لشرائح TiO_2 المطعمة و الغير مطعمة عند درجة الحرارة 400° ، بينت أن الناقلية تزداد مع ارتفاع درجة حرارة القياس و أن الطاقة الفعالة المستنتجة من هذه المنحنيات تتناقص مع زيادة سمك الشرائح وزيادة تركيز الكوبالت الموجود في شبكة

الكلمات المفتاحية : شرائح رقيقة مطعمة: سائل جامد : : anatase : brookite : الطاقة الفعالة : قرينة الانكسار : سمك الشرائح.

Study of the influence of the cobalt concentration on the Physical-Chemical properties of thin layers of TiO₂, obtains by sol-gel.

Abstract:

We studied the influence of the cobalt concentration on the Physical-Chemical properties of thin layers of TiO₂ obtains by of sol-gel way. During this study we have prepared a series of simples at various annealing temperatures (400°, 450°, and 500°C) and for two different concentration of cobalt. Samples were characterized by various techniques of investigations such as: DRX, MEB, UV-Vis spectroscopy and optic microscope.

The results of the X-ray diffraction specter of TiO₂ thin layers of doped according to two different concentration of show that they crystallize in the quadratic system (anatase phase) and the peaks intensity of X-ray diffraction increases with the percentage of doping Co incorporated into the matrix of TiO₂. We also noticed that the intensity and the number of peaks of X-ray diffraction increase with the growth of the thickness of the layer. By comparing the X-ray diffraction specter since of the as doped state and the non doped one , we note that the later crystallizes in two systems: quadratic (anatase phase) and orthorhombic (brookite phase) and on the other hand the phase brookite disappears completely in the case of doped state.

The optical characterizations of the thin layers of doped and non doped TiO₂, on the basis of the transmission specter, establish that these thin layers are transparent in the visible and opaque in UV. The calculation of the thicknesses and the refractions index the transmission specters show that two parameters vary according to the annealing temperature, the number of soaking and the percentage of present drug in the network of TiO₂. The study of the change of current according to the temperature, $I = f(T)$, thin layers of doped and non doped TiO₂, for simples treated at the annealing temperature of 400°C, reveals that the conductivity presents a linearity at the high temperatures of measure. We also notice that the activation energy decreases with increase of the thickness and the concentration of the Co introduced into the matrix of TiO₂.

Key words: Thin layers doped with Co: Sol-Gel: anatase: brookite: activation energy : refraction index: thickness of layers.

Résumé :

Nous avons étudiée l'influence de la concentration du cobalt sur les propriétés physico-chimiques des couches minces de TiO_2 obtenues par la voie sol-gel. Lors de cette étude nous avons préparé une série d'échantillons à différentes températures de recuit (400° , 450° , 500°C) et pour deux concentrations de cobalt. Les échantillons ont été caractérisés par différentes techniques d'investigation : DRX, MEB, spectroscopie UV-visible, Microscope optique.

Les résultats des spectres de diffractions X des couches minces de TiO_2 dopées aux deux concentrations de Co montrent qu'elles se cristallisent dans le système quadratique (phase anatase) et que l'intensité des pics de diffraction augmente avec le pourcentage de dopant Co incorporé dans la matrice de TiO_2 . Nous avons aussi constaté que l'intensité et le nombre de pics de diffractions augmentent avec la croissance de l'épaisseur de la couche.

En comparant entre les spectres de diffraction de l'état dopé et l'état non dopé, nous notons que ce dernier se cristallise dans deux systèmes : quadratique (phase anatase) et orthorhombique (phase brookite) et par contre la phase brookite disparaît que ce dernier disparaît complètement dans l'état dopé.

La caractérisation optique des couches minces de TiO_2 dopées et non dopées, à partir des spectres de transmissions, établissent que ces couches minces sont transparentes dans le visible et opaque dans UV. Le calcul des épaisseurs et des indices de réfractions à partir des spectres de transmissions montre que ces deux paramètres varient en fonction de la température de recuit, le nombre de trempage et le pourcentage de dopant présent dans le réseau de TiO_2 .

L'étude de la variation de courant en fonction de la température $I=f(T)$ des couches minces de TiO_2 dopées et non dopées, pour les échantillons traités à la température de recuit 400°C , révèle que la conductivité présente une linéarité aux hautes températures de mesure. Nous remarquons aussi que l'énergie d'activation diminue avec l'augmentation de l'épaisseur et la concentration du Co introduite dans la matrice de TiO_2 .

Mots clés : Couche Mince dopée : Sol-Gel : anatase : Brookite : énergie d'activation : Indice de réfraction : épaisseurs des couches.