

**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**

**Spécialité**

**SCIENCES DES MATERIAUX**

**OPTION**

**METALLURGIE**

**Propriétés physico-chimiques des couches minces de  
l'oxyde de titane. Effet de la concentration**

Présenté par

**HEIDER DEHDOUH**

Soutenu le : 20 / 10 /2009

*Devant le jury :*

Président :	O. KHALFALLAH	Prof.	Univ. Mentouri – Constantine
Rapporteur :	R. BENSABA	Prof.	Univ. Mentouri – Constantine
Examineurs	S. BARAMA	Prof.	Univ. Mentouri – Constantine
	A. BOUDJADA	Prof.	Univ. Mentouri – Constantine

*A mes parents*

*BOUKHMIS et HADJIRA*

*A tous mes frères et mes sœurs : (HAMZA, CHOUAIB,  
RIMA, SABRINA et la petite FATIMA).*

*Aux nièces : Rihem et Lyna*

*A la mémoire de mon ami Wafi*

# **REMERCIEMENTS**

*Le présent travail a été réalisé au niveau du laboratoire des céramiques, au sein de l'équipe **OPTO-CERAMIQUES**.*

*J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur : **R. BENSAHA**, Professeur au Département de Physique de la Faculté des Sciences Exactes de l'Université Mentouri-Constantine, qui a dirigé ce travail efficacement. Ces quelques lignes sont insuffisantes à exprimer ma reconnaissance pour la confiance qu'il m'a témoignée.*

*Je remercie vivement Monsieur : **O. KHALFALLAH**, Professeur au Département de Physique à l'université Mentouri -Constantine, pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury.*

*J'adresse mes plus sincères remerciements à Monsieur : **S. BARAMA**, Professeur à l'Université Mentouri -Constantine, d'avoir bien voulu juger ce travail.*

*Je remercie vivement Monsieur : **A. BOUDJADA**, Professeur à l'Université Mentouri -Constantine, qui a accepté de participer à mon jury.*

*Je remercie monsieur **O. KHALFALLAH**, Professeur au Laboratoire de Microstructure et Défauts Ponctuels de nous avoir permis d'effectuer des analyses au MEB, monsieur **M. S. AIDA**, Professeur au Laboratoire des couches minces et interface de m'avoir autorisé à réaliser des mesures au sien de son laboratoire, je remercié aussi monsieur **D. HAMANA**, Professeur au Laboratoire des transformations de phase de nous avoir permis d'effectuer des analyses DSC.*

*Un remerciement spécial à notre équipe du laboratoire.*

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

## *Sommaire*

## Sommaire

<b>Introduction générale</b> .....	01
<b><u>Chapitre I : Le dioxyde de titane</u></b>	
I.1. Généralités.....	04
I.1.1. Formes cristallines de TiO <sub>2</sub> .....	05
I.1.1.1. La structure anatase .....	05
I.1.1.2. La structure rutile.....	07
I.1.1.3. La structure brookite .....	08
I.2. Paramètres physiques des différentes structures de TiO <sub>2</sub> .....	09
I.3. Stabilité thermodynamique des phases cristallines.....	09
I.4. Synthèse du dioxyde de titane .....	10
I.5. Facteurs influant les propriétés des couches minces de TiO <sub>2</sub> .....	13
I.5.1. Influence du dopage sur les propriétés des couches minces de TiO <sub>2</sub> .....	13
I.5.2. Le choix du nickel comme dopant .....	14
I.5.3. Effet de variation du support.....	15
I.5.4. Choix du substrat d'aluminium.....	17
I.6. Applications du dioxyde de titane.....	18
I.6.1. Application photocatalytique de TiO <sub>2</sub> .....	18
I.6.2. Application dans les cellules solaires .....	20
I.6.3. Application dans l'optique .....	21
I.6.4. Application dans les systèmes électrochromes .....	22
<b><u>Chapitre II : Généralités sur la méthode sol-gel</u></b>	
II.1. Historique.....	24
II.2. Introduction.....	24
II.3. Principes physico-chimiques.....	25
II.3.1. Les précurseurs.....	25
II.3.1.1. Solution à base d'un précurseur inorganique.....	25

II.3.1.2. Solution à base d'un précurseur organique.....	26
II.3.2. Mécanismes réactionnels .....	26
II. 3.2.1. La réaction d'hydrolyse.....	26
II. 3.2.2. La réaction de condensation.....	27
II. 3.2.3. La réaction de polycondensation.....	27
II.3.3. La transition sol-gel. ....	28
II.3.4. Paramètres influençant la cinétique des réactions.....	29
II.3.5. Méthodes de dopage de la solution.....	30
II.4. Méthodes de dépôt des couches minces par voie sol-gel .....	30
II.4.1. Les techniques de dépôt des couches minces.....	31
II.4.1.1. Le spin-coating.....	31
II.4.1.2. Le dip-coating .....	32
II.4.1.3. L'enduction laminaire ou meniscus-coating.....	35
II.4.2. Densification des couches minces .....	36
II.4.2.1. Le séchage des couches minces.....	37
II.4.2.2. Le recuit des couches minces .....	38
II.5. Les avantages de la méthode sol-gel.....	38
II.6. Autres méthodes de dépôt des couches minces.....	38
II.6.1. Spray pyrolyse.....	38
II.6.2. Aérosol- Gel.....	39
II.6.3. Dépôt chimique en phase vapeur «CVD» .....	39
II.6.4. Pulvérisation cathodique ou sputtering.....	40
II.6.4.1. Pulvérisation cathodique directe.....	40
II.6.4.2. Pulvérisation cathodique réactive .....	40

## **Chapitre III: Techniques de synthèse et d'analyse des couches minces**

III.1. Elaboration des couches minces.....	42
III.1.1. Préparation de la solution de trempage .....	42
III.1.1.1. Préparation de la solution de TiO <sub>2</sub> .....	42
III.1.1.2. Réaction de polycondensation.....	42
a) Hydrolyse partielle.....	42
b) Réaction de condensation.....	43
III.1.1.2. Préparation de la solution de dopage au nickel.....	44
III.1.2. Choix des substrats.....	46
III.1.2. 1. Les substrats de verre.....	46
III.1.2.2. Les substrats d'aluminium.....	47
III.1.2.3. Les lames ITO (Indium –Thin-Oxide) .....	47
III.1.3. Préparation et nettoyage des substrats.....	47
III.1.3.1. Préparation des substrats d'aluminium.....	47
III.1.3.2. Nettoyage des substrats.....	47
III.1.4. Elaboration des couches minces par la méthode trempage-tirage.....	48
III.1.5. Optimisation des paramètres de dépôt.....	49
III.1.6. Dépôt et recuit des couches minces .....	50
III.1.6.1. Procédure de dépôt des couches minces.....	50
III.1.6.2. Procédure de recuit.....	51
III.2. Techniques d'analyse des couches minces.....	52
III.2.1. Diffraction des rayons-X (DRX) .....	52
III.2.2. Spectroscopie UV-visible.....	53
III.2.3. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	54
III.2.4. Analyse calorimétrique différentielle (DSC).....	54
III.2.5. Propriétés électriques : technique des quatre pointes.....	54
III.2.6. Propriétés électriques : technique des deux pointes.....	55

## **Chapitre IV : Résultats Et Discussions**

IV.1. Analyses structurales .....	58
IV.1.1. Analyses DSC.....	58
IV.1.2. Analyse des résultats DRX .....	60
IV.1.3. Détermination de la taille des grains .....	66
IV.2. Morphologie des couches minces .....	68
IV.3. Propriétés optiques .....	72
IV.3.1. Spectres de transmittance .....	72
IV.3.1.1. Influence du nombre de trempage (épaisseur) .....	72
IV.3.1.2. Influence de la température de recuit .....	73
IV.3.1.3. Influence du dopant .....	73
IV.3.2. Calcul des paramètres optiques .....	79
IV.3.2.1. Indice de réfraction ( $n$ ) .....	79
IV.3.2.2. Epaisseur ( $h$ ) .....	80
IV.3.2.3. Gap optique .....	81
IV.4. Propriétés électriques .....	82
IV.4.1. Résistivité électrique .....	82
IV.4.2. Conductivité électrique .....	83
<b>Conclusion générale</b> .....	89
<b>Références</b> .....	92

## *Introduction générale*

## *Introduction générale*

Depuis le début des années 90, la manipulation de la matière à l'échelle nanométrique connaît un développement important et amplifiant. A l'aide de méthodes de synthèse variées, il est possible, actuellement, de réaliser diverses architectures présentant au moins une dimension nanométrique (nanostructures, nanotubes, nanoparticules, etc.) et sous différentes formes (Couches minces, poudres, monolithe, etc.....) [01].

Il est devenu alors important de maîtriser les processus d'élaborations des matériaux, ainsi que l'influence des différents paramètres donnant au matériau fini ses propriétés sous différentes formes. En effet, les limites d'utilisation d'un matériau donné sont souvent les limites de ses propriétés.

Les films minces d'oxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) possèdent de grandes potentialités technologiques grâce à leurs propriétés spécifiques (grande stabilité chimique, indice de réfraction élevé, constante diélectrique élevée, transparence dans le visible,.....) qui permettent leur utilisation comme des composants optiques, optoélectroniques, détecteurs photocatalyseurs, guides d'ondes, amplificateurs optiques intégrés et en structure multicouches alternées ( $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$ ) dans la fabrication des microcavités optiques à miroirs de Bragg [2, 3, 4]. L'oxyde de titane devient aussi un bon candidat pour la fabrication des structures photoniques [05].

Les impuretés dans les couches minces de  $\text{TiO}_2$  peuvent jouer un rôle bénéfique sur toutes ces propriétés, quand leur concentration est maîtrisée. Parmi ces propriétés, nous pouvons citer l'activité photocatalytique [06], la conductivité électrique [07], les propriétés magnétiques [08], etc.....

Il faut noter aussi la diversité des supports testés tels que : les nano tubes de carbone [09], le charbon actif [10], l'alumine, acier inoxydable [11], ITO [12], [13], aluminium [14], et d'autres supports : verre, E-glass, silice, P.E.T. Il existe donc un panel large de solutions technologiques suivant les applications visées.

Par conséquent, Le but de ce travail est d'étudier l'effet d'un matériau de transitions qui est le nickel et du substrat sur les propriétés de  $\text{TiO}_2$ . Pour cela, nous avons réalisées des

couches minces de TiO<sub>2</sub> dopées à différentes concentrations de Nickel à 2% et 5% par la méthode sol-gel sur différents substrats (Al, verre et ITO).

A cet effet, nous avons divisé le manuscrit en quatre chapitres.

Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique de l'oxyde de titane, de l'effet du dopage du nickel, de la diversité des substrats et des domaines d'applications des couches minces de TiO<sub>2</sub>. Alors que dans le deuxième chapitre, nous exposons les rappels sur le procédé sol-gel, les protocoles d'élaboration des solutions et des films de TiO<sub>2</sub> dopés. L'influence des paramètres physico-chimiques sur la structure finale de l'espèce condensée sera également soulignée et illustrée. Par contre dans le chapitre III, nous avons étudiés, d'une part les techniques de synthèses des couches minces de TiO<sub>2</sub> pur et dopées au nickel, déposées sur différents substrats, et d'autre part, nous décrivons les méthodes d'investigation utilisées lors de notre étude. Enfin le chapitre IV, sera consacré à l'étude optique, électrique et au comportement structural (DSC, DRX, MEB, EDX) des couches minces et de la poudre de TiO<sub>2</sub> dopées et non dopées. Les paramètres optogéométriques et le gap optique des films calculés sont également soulignés ainsi que l'estimation de l'énergie d'activation des couches minces.

# **Chapitre (I)**

## *Le dioxyde de titane $TiO_2$*

### **I.1. Généralités :**

Le dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) existe pur dans la nature sous différentes formes minérales comme le rutile, l'anatase et la brookite ou mélangé à de l'oxyde de fer sous forme d'ilménite (FeTiO<sub>3</sub>). Cependant ces cristaux présentent de nombreuses couleurs dues aux impuretés ce qui restreint leur usage au domaine des pierres semi-précieuses.

L'utilisation du dioxyde de titane pour des applications optiques commence après la mise au point vers 1920 d'un procédé de fabrication du TiO<sub>2</sub>, à partir d'ilménite et d'un traitement à l'acide sulfurique. Après calcination à 1000°C, on obtient du TiO<sub>2</sub> pur composé essentiellement d'anatase sous forme de grains de 0,2 µm de diamètre.

Dans les années 1960, la mise au point d'un procédé au chlore moins polluant a permis d'utiliser directement le rutile comme minerai, et la dernière étape du traitement se déroule à 1400°C afin d'obtenir du TiO<sub>2</sub> composé essentiellement de rutile. Les grains ainsi formés sont recouverts d'une couche de silice ou d'alumine pour leur utilisation comme pigments.

Le TiO<sub>2</sub> est actuellement le principal pigment blanc des peintures, plastiques et papiers mais il est aussi utilisé dans des domaines industriels aussi divers que les produits pharmaceutiques, les matériaux de construction ou les cosmétiques. La production annuelle de TiO<sub>2</sub> dépasse les 4 millions de tonnes par an. Les propriétés optiques du dioxyde de titane sont dues d'une part à son indice optique extrêmement élevé ( $n = 2,70$  à  $\lambda = 590\text{nm}$  pour le rutile) et d'autre part à la mise en forme sous forme de grains dont la taille (0,2µm) permet de maximiser la diffusion dans le visible et d'obtenir par exemple, pour des peintures blanches contenant 20% en volume de TiO<sub>2</sub>, des grandes luminosités.

Sa transparence dans le visible, associée à un bord d'absorption vers 0,42µm conduisant à une forte absorption dans l'ultraviolet, lui confère d'excellentes propriétés de protection contre les UV A et UV B ce qui en fait le principal composant actif des crèmes solaires. Sous forme de couches minces le TiO<sub>2</sub> est, en raison de son indice optique très élevé et de sa transparence dans le visible et proche IR, présent dans la plupart des traitements optiques que ce soit des anti-reflets pour verres ophtalmiques ou des filtres interférentiels pour les applications de télécommunication optique.

Enfin la surface du TiO<sub>2</sub> présente aussi des propriétés de photocatalyse en présence d'ultraviolets. Des études sont en cours de réalisations pour des applications industrielles : piles solaires, miroirs anti-buée, autonettoyants. Purification de l'air ou pour des propriétés antibactériennes [15].

### **I.1.1. Formes cristallines de TiO<sub>2</sub> :**

Le TiO<sub>2</sub> existe sous différentes formes cristallines : le rutile, l'anatase, la brookite, plus rarement la variété bronze (TiO<sub>2</sub>-B) et des phases obtenues sous haute-pression. Seuls les phases rutile et anatase jouent un rôle dans les applications de TiO<sub>2</sub>. Leurs structures sont présentées sur les figures (I.1, 2, 3). Dans le rutile, les ions O<sup>2-</sup> forment un empilement hexagonal compact déformé, alors que dans l'anatase ils forment un empilement cubique compact déformé. Dans les deux structures, les cations Ti<sup>4+</sup> occupent la moitié des sites octaédriques. Les octaèdres TiO<sub>6</sub> s'enchaînent en partageant des arêtes et des sommets. La longueur moyenne des liaisons Ti-O est de 1,969 Å dans le rutile [16] et 1,93Å dans l'anatase [17]. La brookite [18] a un réseau orthorhombique, avec une structure plus complexe que les précédentes Figure (I.3). La comparaison des volumes d'espace occupés par une unité formulaire TiO<sub>2</sub> dans les trois structures (Tableau I.2) montre que la compacité diminue suivant la séquence rutile > brookite > anatase. L'anatase est la moins compacte des trois [19].

- L'anatase est de groupe de symétrie C<sub>4h</sub> [20, 21], il comprend huit molécules par maille. chaque atome de titane est entouré par six atomes d'oxygène particulièrement équidistantes et chaque atome d'oxygène est entouré par trois atomes de titane.

- La brookite a un groupe de symétrie D<sub>2h</sub> [21, 22], il comprend huit molécules par maille. Les octaèdres TiO<sub>6</sub> sont disposés en chaînes parallèles à la direction [001], et celles-ci en couches parallèles [100].

- Le rutile à un groupe de symétrie D<sub>4h</sub> [21, 23], il comprend deux molécules par maille.

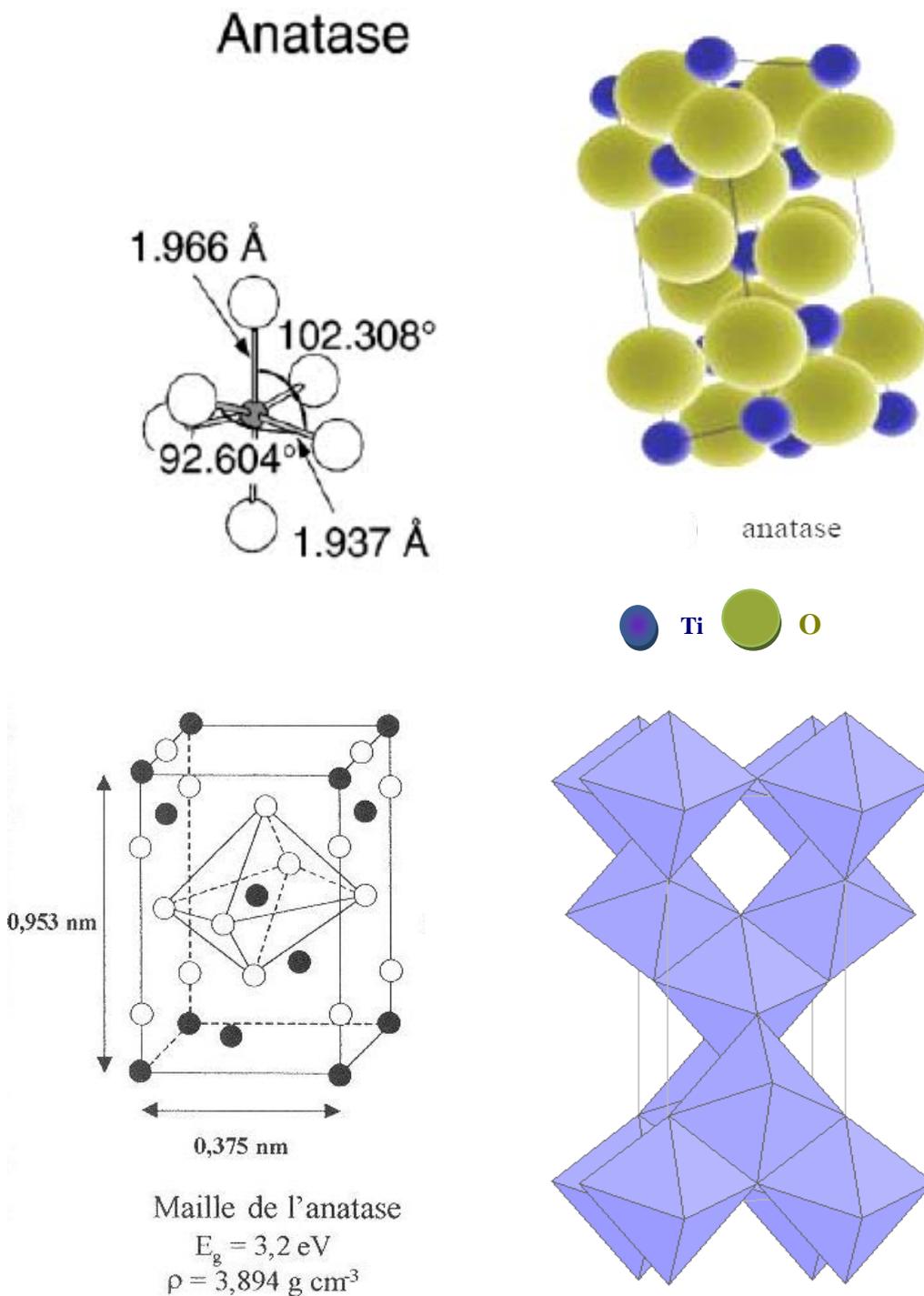
#### **I.1.1.1. La structure anatase :**

Le rutile et la brookite aussi bien que l'anatase ont la même chimie, mais ils ont des structures différentes. À températures élevées, aux environs de 800 °C, l'anatase se transformera en rutile [24]. L'anatase partage plusieurs propriétés avec le rutile telles que la dureté et la densité [25].

L'anatase a une structure tétraédrique allongée avec des octaèdres d'oxygène irréguliers, mais les distances moyennes Ti-O (1,917 Å) sont sensiblement égales aux autres côtés et à celles du rutile. Cette structure est formée à des températures plus basses que celles du rutile et de la brookite.

La phase anatase est surtout utilisée pour sa tonalité bleutée, et sa compatibilité avec les azurants optiques. Elle est également moins abrasive que le rutile. La phase anatase 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 [26, 27, 28].

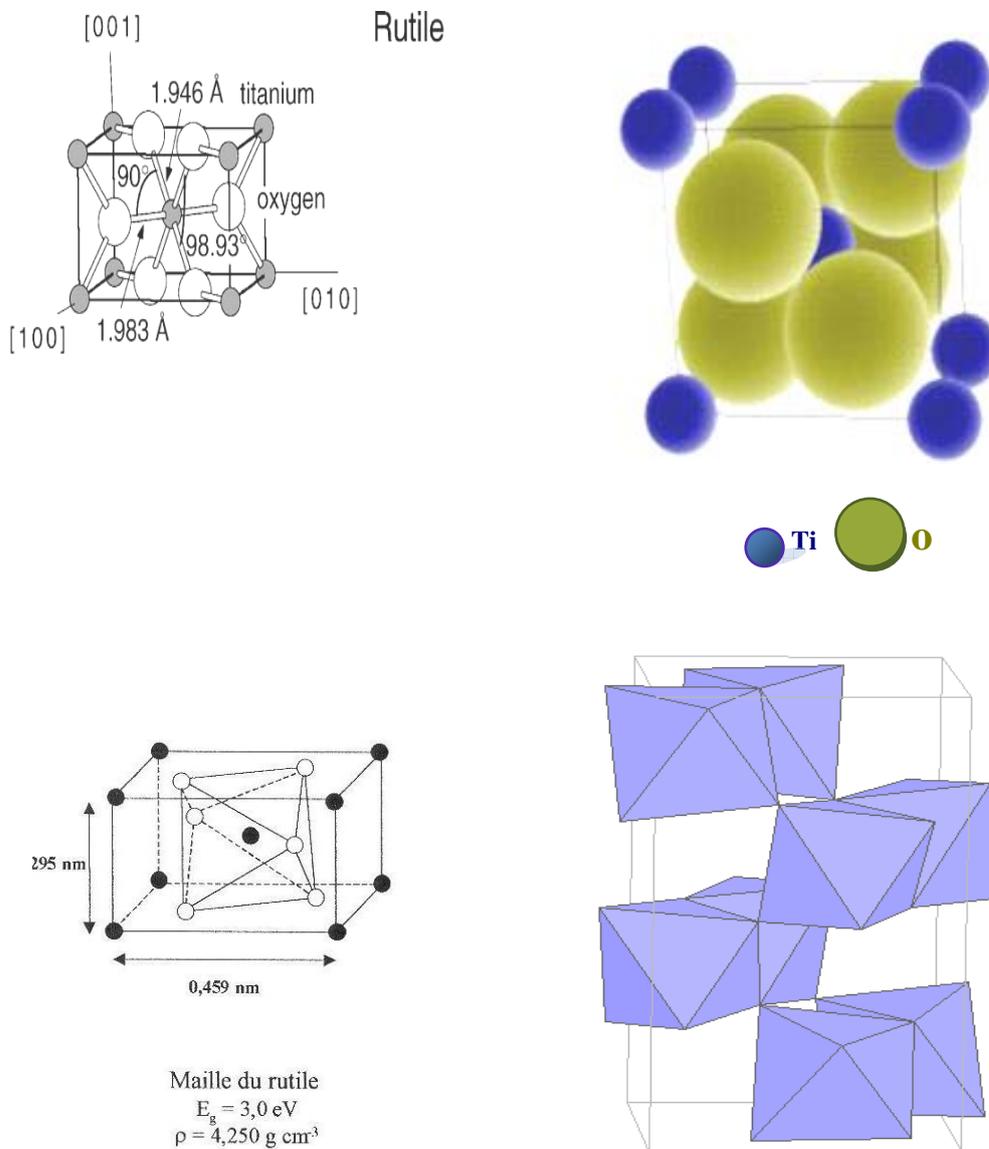


**Figure I.1.** La structure cristalline de l'anatase [19, 29].

**I.1.1.2. La structure rutile :**

Le rutile est la forme la plus stable du dioxyde de titane, et 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<sub>6</sub> 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<sup>3+</sup>, la conductivité électrique peut être induite via des interactions cation-cation ou Ti<sup>3+</sup> - anion - Ti<sup>4+</sup>.

La distance inter-ionique moyenne dans le rutile est de 1,959 Å pour la liaison Ti-O, ainsi que 2,96 Å et 3,57 Å pour les liaisons Ti-Ti. Cette phase présente des activités photovoltaïques et photocatalytiques intéressantes [25, 28, 30].



**Figure I.2 .** La structure cristalline de rutile [19, 29].

**Tableau. I.1.** Caractéristiques des phases anatase - rutile [19].

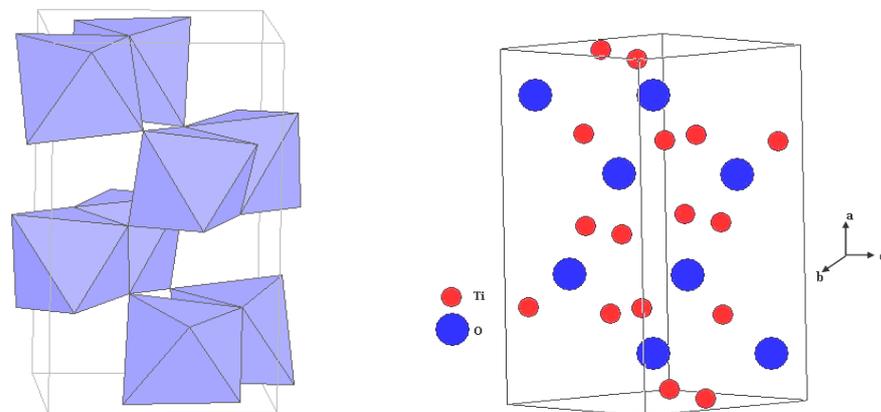
Anatase	Métastable thermodynamiquement*	Rutile	Stable thermodynamiquement*
	Faible énergie de surface (si nanocristallin)		Énergie de surface 15% supérieure à celle de l'anatase
	Élaboré à basse température		Élaboré à haute température
	Grande vitesse de nucléation		Transformation de l'anatase facile à T > 600°C et si anatase nanostructuré
	Nano-structuré		Grains de taille moyenne supérieure à ceux de l'anatase
	Grande surface spécifique		Surface spécifique plus faible
	Porteurs de charge plus mobiles		Porteurs de charge moins mobiles (davantage de recombinaisons)
	Largeur de la bande interdite, E <sub>g</sub> = 3,2 eV		E <sub>g</sub> = 3,0 eV
	Photoconductivité élevée		Photoconductivité faible
	Plus actif en photocatalyse		Moins actif en photocatalyse

\*conditions standard (1 bar, 0°C)

• La transformation anatase / rutile a lieu entre 875 K et 1000 K. Selon les conditions de préparations, le dioxyde de titane cristallise dans l'une ou l'autre des phases.

### I.1.1.3. La structure brookite :

La brookite est orthorhombique avec une structure plus complexe, bien que les distances Ti–O soient similaires à celles des autres structures. Elle se forme à des températures plus basses que celles du rutile. A températures élevées, environ 800°C, la brookite se transforme en rutile. La brookite partage presque les mêmes propriétés que le rutile: la couleur, la dureté et la densité [28,31]. Cette phase a été peu étudiée. De plus, à l'heure actuelle cette phase présente peu d'intérêt aux yeux de la communauté scientifique.



**Figure .I .3 .** La structure cristalline de la brookite.

**I.2. Paramètres physiques des différentes structures de TiO<sub>2</sub> :****Tableau. I.2.** Caractéristiques des différentes structures de TiO<sub>2</sub> [19, 32, 33].

Propriétés	Anatase	Rutile	Brookite
Taille moyenne du cristal	0,14 à 0,17 µm	0,17 à 0,24 µm	/
Sous ton	Bleu	Bleu à crème	Brun foncé au noir verdâtre.
masse volumique (g.cm <sup>-3</sup> )	3,84	4,26	4,17
masse moléculaire relative	79,9	79,9	79,9
Dureté (échelle de Mohs)	5,5 à 6,0	6,0 à 6,5	5,5 à 6,0
liaison Ti–O (Å)	1,917	1,959	1,9
liaison Ti–Ti (Å)	/	2,96	/
Structure	Quadratique	Quadratique	Orthorhombique
paramètres de maille (Å)	a = b = 3,784 c = 9,514	a = b = 4,549 c = 2,959	a = 9,184 b = 5,447 c = 5,145
Densité	3,89	4,27	4,12
Indice de réfraction	2,57	2,75	2,586
Volume d'espace par unité TiO <sub>2</sub> (Å <sup>3</sup> )	34,1	31,0	32,2

**I.3. Stabilité thermodynamique des phases cristallines :**

De point de vue thermodynamique, le rutile est la forme la plus stable de dioxyde de titane dans les conditions standard. La stabilité respective des deux phases rutile et anatase peut s'inverser quand Les cristaux sont de taille nanométrique.

Zhang *et al.* [34] ont montré que l'anatase est plus stable que le rutile quand la taille des grains est inférieure à 14 nm. Les analyses expérimentales, des calculs thermodynamiques et des

calculs basés sur la structure confirment, que quand la taille des cristallites diminue suffisamment, l'énergie libre de formation du rutile devient plus grande que celle de l'anatase. Ainsi, la stabilité relative des phases s'inverse et l'anatase devient la phase la plus stable. Cette différence s'explique par la différence d'énergie de surface entre les deux variétés allotropiques. D'après Cribb *et al.* [35] l'anatase présente une énergie de surface inférieure de 15% à celle du rutile et devient donc la forme stable de TiO<sub>2</sub>. Lorsque les cristaux sont de taille nanométrique une inversion du même type a été observée entre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [36].

#### **I.4. Synthèse du dioxyde de titane :**

Les couches minces de dioxyde de titane peuvent être préparées par différentes méthodes de synthèse: Sol-Gel, déposition chimique en phase vapeur [37], pulvérisation cathodique [38], et faisceau d'électron d'évaporation (electron beam evaporation) [39].

Néanmoins, la synthèse par la voie Sol-Gel est celle qui est de plus en plus utilisée et ce pour les différents avantages qu'elle offre. De plus, la souplesse des processus Sol-Gel, permet de confectionner des films minces ayant les propriétés souhaitées.

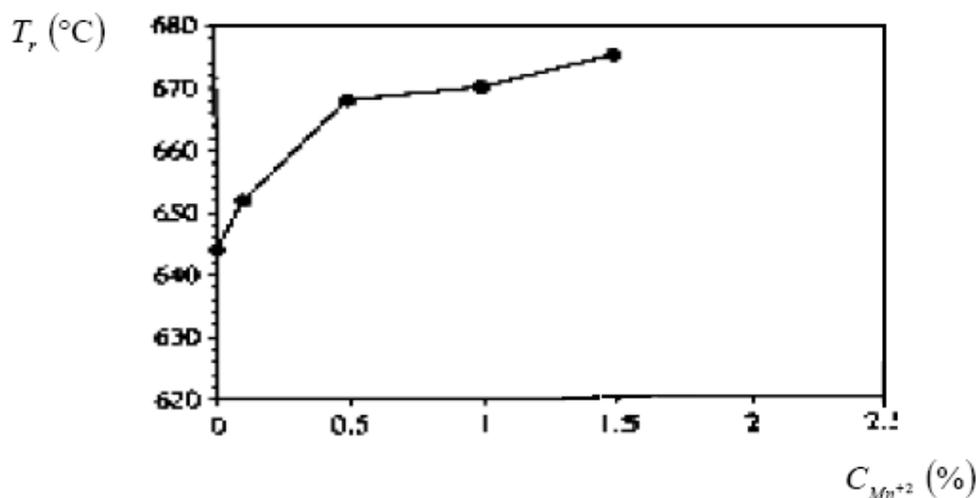
Les propriétés des couches minces de TiO<sub>2</sub> dépendent fortement des microstructures obtenues. Celles-ci sont modulées par la technique et les conditions de préparation, ainsi que par les traitements thermiques ultérieurs [40]. Lorsque des dopants sont utilisés la modulation des propriétés ne dépend pas seulement du type de dopant, mais aussi de sa concentration ainsi que de sa distribution dans le réseau de TiO<sub>2</sub> [41].

Plusieurs études ont été consacrées au dopage des couches minces de TiO<sub>2</sub> obtenues par la méthode Sol-Gel. Le dopage par des cations métalliques modifie la température de transformation de l'anatase en rutile [42].

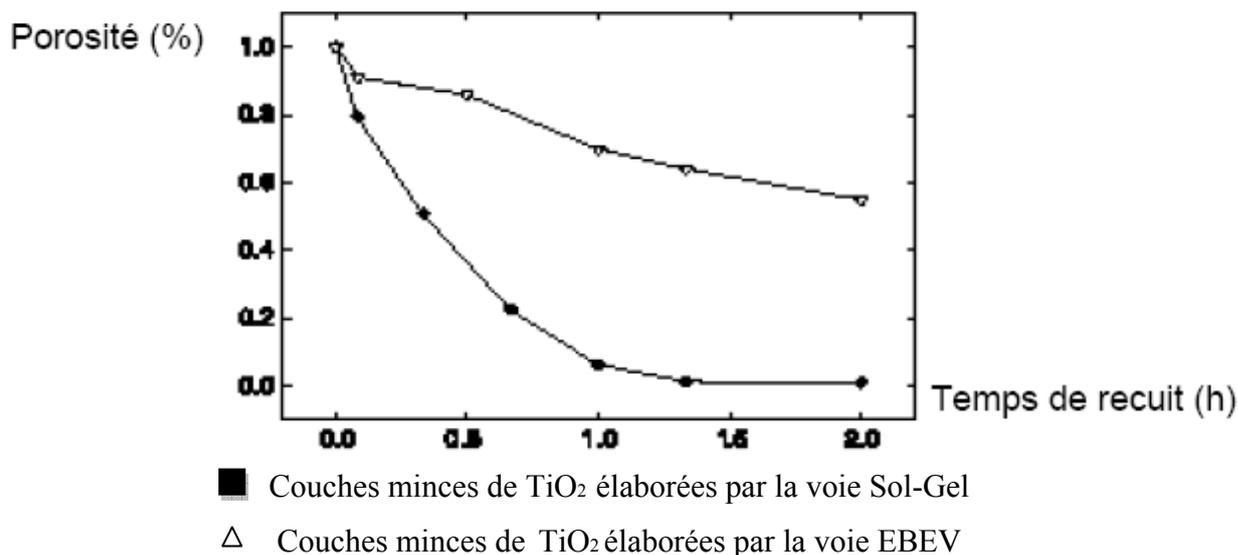
De plus, le dopage par des cations de métaux de transition, sous forme de nanoparticule, change la photoactivité de TiO<sub>2</sub> [43]. En dopant une couche mince de TiO<sub>2</sub>, préparée par la méthode Sol-Gel, par des cations  $Mn^{2+}$ , Arroyo *et al.* [44], ont constaté qu'à faible concentration les ions  $Mn^{2+}$  sont insérés en position interstitielle dans le réseau de TiO<sub>2</sub>, et ceci la quelle aura pour conséquence de stabiliser la phase. Cependant, lorsque la concentration du dopant augmente, une partie du manganèse est ségréguée à la surface de la couche mince de TiO<sub>2</sub>, et l'apparition de la phase rutile se fera à plus basse température figure (I .4).

Seung Hun Oh *et al.* [45], ont étudié les propriétés optiques ainsi que l'activité photocatalytique des couches minces de TiO<sub>2</sub> préparées par deux méthodes différentes :

La méthode Sol-Gel et par faisceau d'électron d'évaporation. Ils ont constaté que les films obtenus par cette méthode possèdent de bonnes propriétés optiques, en revanche les couches minces obtenues par la méthode Sol-Gel possèdent d'excellentes propriétés photocatalytiques figure (I.5). Ils ont attribué cette activité photocatalytique à la porosité résiduelle des couches minces de TiO<sub>2</sub>, élaborées par la voie Sol-Gel, ainsi qu'à l'apparition de cations Ti<sup>3+</sup> pendant le recuit thermique.



**Figure I.4.** Evolution de la température de transition anatase-rutile [44].

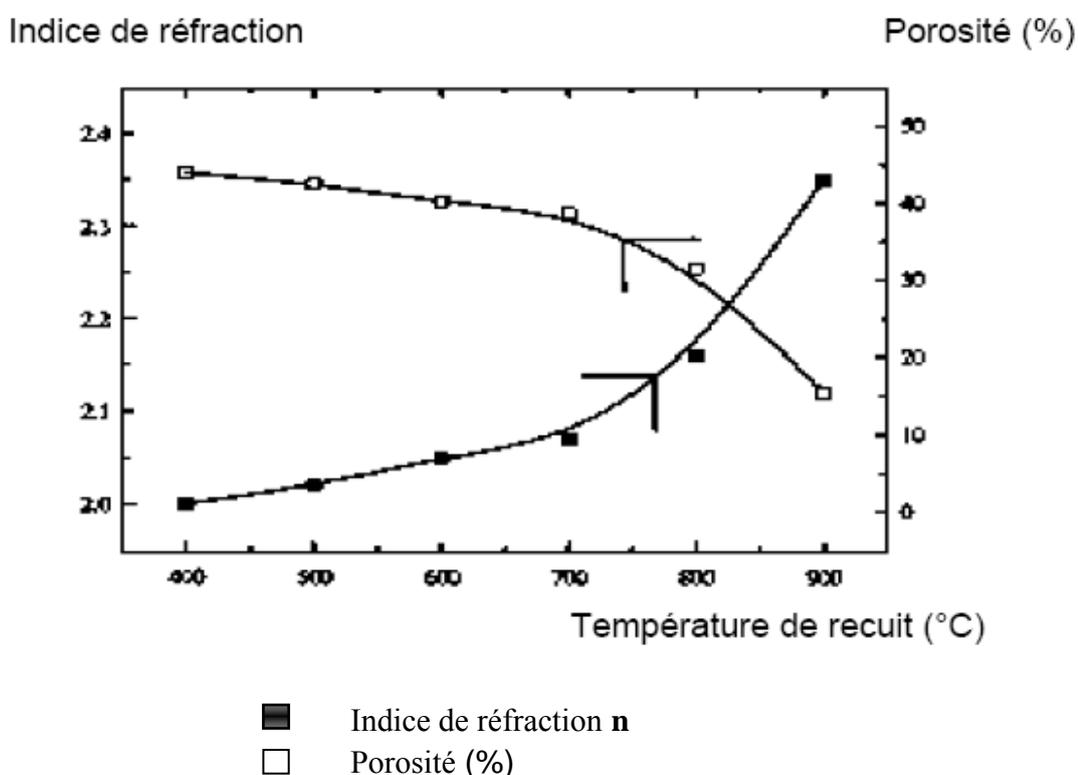


**Figure I.5.** Variation de la porosité d'une couche mince de TiO<sub>2</sub> avec la méthode d'élaboration [45].

Nishide et al. [46] ont utilisé l'acide nitrique HNO<sub>3</sub> comme catalyseur pour préparer des films de TiO<sub>2</sub> par la voie Sol-Gel. Ils ont constaté la transformation de la phase anatase en rutile avec la température de recuit, de même qu'une augmentation linéaire de l'indice de réfraction. Cette étude indique que les propriétés des couches minces de TiO<sub>2</sub> dépendent des conditions de recuit.

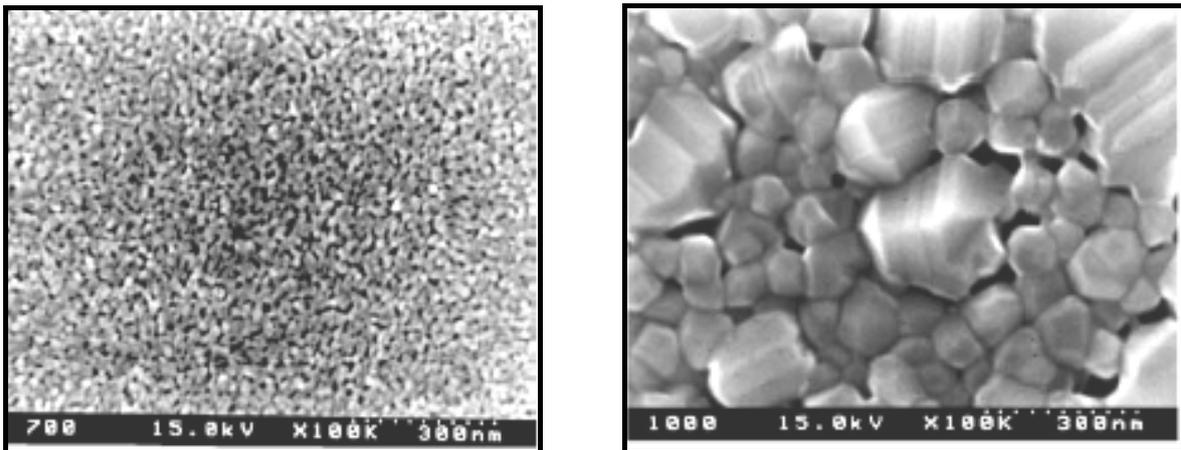
Nishide et Mizukami [47], ont étudié l'effet des ligands sur la phase cristalline et l'indice de réfraction des films de TiO<sub>2</sub> préparés par la méthode Sol-Gel, par utilisation d'un agent complexant. Ils ont rapporté qu'un ligand organique peut être employé pour contrôler la structure cristalline et les propriétés optiques des films.

D.J. Kim et al. [48], ont étudié l'influence de la température de recuit sur les propriétés optiques et structurales. Pour cela, ils ont suivi l'évolution de l'indice de réfraction ainsi que la porosité de ces couches en fonction de la température de recuit, figure (I.6). Les recuits ont été effectués à différentes températures pendant une heure, et leurs mesures ont été faites dans le domaine visible et pour une longueur d'onde de 550 nm.



**Figure I.6.** Evolution de l'indice de réfraction et de la porosité d'une couche mince avec la température de Recuit [47].

La diminution de la porosité avec la température de recuit, a été confirmée par les travaux de Negishi et Takeuchi [49]. En utilisant le polyéthylène glycol comme catalyseur, ils ont préparés des couches minces de TiO<sub>2</sub> par voie sol-gel. Le suivi de la cristallinité ainsi que la morphologie des phases ont été déterminé par microscopie électronique en balayage [50], Figure (I.7).



**Figure .I .7.** Evolution de la porosité et de la taille de grain avec la température de recuit [49].

La température du traitement thermique contrôle également la taille des pores ainsi que la taille des cristaux de TiO<sub>2</sub>. WU et *al.* [51] ont montré que la taille des pores de TiO<sub>2</sub> diminue avec l'augmentation de la température de recuit. Ils attribuent ce phénomène à la transition de phase de l'anatase vers le rutile.

Kumar et Zaspalis [52] ont étudié la transition de phase du TiO<sub>2</sub>. Ils observent la transition anatase → rutile pour un traitement thermique de 8 heures à une température comprise entre 550 et 600 °C, alors que Lin et *al.* [53] ont observé cette transition pour une gamme de températures comprises entre 450 et 700 °C pendant 30 heures.

## **I.5. Facteurs influents sur les propriétés des couches minces de TiO<sub>2</sub> :**

### **I.5.1. Influence du dopage sur les propriétés des couches minces de TiO<sub>2</sub> :**

Le dioxyde de titane TiO<sub>2</sub> peut être utilisé pur ou dopé avec des métaux ou des oxydes métalliques. Il a été montré dans certains cas que le dopage donne lieu à une augmentation de sa photoactivité et améliore ses propriétés électriques et magnétiques. Les paramètres déterminants pouvant influencer les propriétés des matériaux dopés sont: la méthode de synthèse, la concentration, la nature du dopant et le traitement thermique.

Les impuretés dans la couche de TiO<sub>2</sub> peuvent jouer un rôle bénéfique sur l'activité photocatalytique, quand leur concentration est maîtrisée. L'effet de l'insertion d'impuretés dans la couche de TiO<sub>2</sub> a été étudié par Park *et al.* [06]. Les auteurs ont testé l'activité photocatalytique de couches minces de TiO<sub>2</sub> élaborées par la technique sol-gel et dopées par des

cations de valence faible, Fe<sup>+3</sup>, Co<sup>+2</sup>, Ni<sup>+2</sup> et élevée, Mo<sup>+5</sup>, Nb<sup>+5</sup>, W<sup>+6</sup>, pour améliorer l'activité photocatalytique du TiO<sub>2</sub>.

Dans leurs études Anisimov *et al* [54], ont étudié le rôle des impuretés magnétiques et des sites vacants d'oxygène dans la formation du ferromagnétisme avec la température de curie T<sub>c</sub> élevée dans TiO<sub>2</sub> dopé au Co. Ils ont constaté que l'interaction d'échange des ions magnétiques de Co est ferromagnétique, mais très faible en raison de la grande distance moyenne d'impureté-impureté. Cependant, sa force devient trois fois plus forte quand il y a une présence des sites vacants magnétique. Les moments magnétiques obtenus sont 3 μB et 1 μB pour le Co et pour les sites vacants, respectivement.

Ils ont également constaté que l'interaction entre le Co et les moments des sites vacants est étonnamment très forte même pour la plus longue distance de 4.1 Å. ces résultats nous mènent à penser que le signal magnétique observé ne peut pas être attribué aux ions de Co seulement : les moments des sites vacants devraient être pris en compte aussi. Il semble que l'interaction forte entre le Co et les moments de ces sites vacants est un moment principal pour l'explication du T<sub>c</sub> élevé dans TiO<sub>2</sub> dopé au Co.

Les propriétés magnétiques des couches minces de TiO<sub>2</sub> dopé au Ni ont été étudiés par D.L. Hou *et al.* [08] et ils ont montré que la magnétisation de saturation  $M(s)$  change rigoureusement pour une concentration de dopage différente et les processus de recuit.

Le TiO<sub>2</sub> nanocristallin dopé par des alcalins (Li, Na, K) a été préparé pour différentes concentrations en utilisant la méthode sol-gel et la technique d'imprégnation. Une augmentation sensible des performances photocatalytique de TiO<sub>2</sub> dopé par Li, Na et K par rapport à TiO<sub>2</sub>-P25 est observée pour des concentrations faibles en alcalin (1% atomique) [55].

De plus, le dopage de TiO<sub>2</sub> avec les terres rares pour améliorer les propriétés optiques des couches dans les applications des guides d'ondes et l'amplification des signaux [56, 57].

### **I.5.2. Le choix du Nickel comme dopant :**

Les applications des couches minces de TiO<sub>2</sub> dopées au Ni sont très nombreuses grâce à ces propriétés photocatalytique, électriques et magnétiques.

Dans leurs études sur les propriétés photocatalytiques des couches minces de TiO<sub>2</sub> dopées au nickel, bore et cérium Zhang et Liu [58], ont montre la haute photoactivité de ces couches minces obtenues par la méthode sol-gel.

D'autres auteurs [07] ont montré que la conductivité en C.C (courant continu) du TiO<sub>2</sub> dopé au Ni se comporte comme un semi-conducteur avec la température. Les mesures de conductivité suggèrent qu'à de plus basses températures.

La méthode simple de MA (mechanical alloying) employant TiO(OH)<sub>2</sub> métastable a été choisie afin d'obtenir un effet de dopant (Ni nanopoudre) efficace a été étudiée par Uhm et *al* [59]. La taille du dopant Ni a déterminé la phase magnétique et les courbes d'UV-visible. À mesure que la concentration en Ni augmente de 8 à 12 % en poids, les phases paramagnétiques ont été augmentées. Cependant, l'augmentation du dopant de Ni de 0 jusqu'à 8 % en poids ne montre pas seulement l'augmentation de comportement ferromagnétique, mais également le décalage de spectre de l'absorption d'UV-vis. L'effet photocatalytique et les propriétés ferromagnétiques ont été augmentés dans les poudres TiO<sub>2</sub> dopée au Ni synthétisées par la méthode MA.

### **I.5.3. Effet du support (Substrat) :**

La méthode sol-gel offre la possibilité de déposer des films sur différents substrats pour des applications diverses. L'utilisation de plusieurs substrats peut, de plus, présenter un intérêt. Par exemple l'utilisation du silicium s'est avérée indispensable pour entreprendre des mesures de spectroscopie des photoélectrons : le substrat conducteur limite grandement les effets de charge. A l'inverse, le dépôt de films sur silice est nécessaire pour entreprendre des études optiques réalisées dans le domaine visible sur des échantillons traités à haute température.

Ding *et al.* [10], ont comparé l'activité photocatalytique de couches minces de TiO<sub>2</sub> élaborées par CVD sur des particules de charbon actif, d'alumine- $\gamma$  et de silice, en mesurant la vitesse de décomposition du phénol en solution. Les échantillons supportés sur alumine et sur charbon actif ont une activité photocatalytique faible car le phénol est absorbé par la porosité des supports. L'échantillon de TiO<sub>2</sub> déposé sur SiO<sub>2</sub> est plus efficace grâce à la transparence du support, à sa grande surface spécifique et au large volume de ses pores qui permet la dispersion uniforme du photocatalyseur.

Yin Ma *et al.* [12], Ont étudié l'effet du substrat sur les caractéristiques microstructurales du TiO<sub>2</sub> déposé par sol-gel sur des supports de verre, d'ITO déposé sur verre, et de silicium Si. L'activité photocatalytique a été évaluée en suivant la photo dégradation de la rhodamine B en milieu aqueux. La masse du catalyseur était la même pour les échantillons.

L'échantillon TiO<sub>2</sub>/ITO est constitué d'un mélange anatase-rutile tandis que les échantillons TiO<sub>2</sub>/Si et TiO<sub>2</sub>/verre sont constitués uniquement d'anatase. La vitesse de décomposition de la rhodamine B diminue (constante de vitesse  $k$ ) lorsque l'on passe de TiO<sub>2</sub>/ITO à TiO<sub>2</sub>/Si ; elle est très faible avec le système TiO<sub>2</sub>/verre. Ces différences peuvent provenir de la taille des particules de TiO<sub>2</sub> qui varie avec le support utilisé. La supériorité du système TiO<sub>2</sub>/ITO pourrait être due au fait qu'il contient un mélange des phases anatase et rutile. Toutefois, en s'appuyant sur les résultats d'analyses, les auteurs suggèrent que la supériorité des échantillons TiO<sub>2</sub>/ITO et TiO<sub>2</sub>/Si vient d'une bonne séparation des charges favorisée par le couplage des semi-conducteurs qui constituent ces systèmes.

Fernandez *et al.* [60], ont étudié l'effet de l'utilisation de matériaux de natures chimiques différentes comme le verre, l'acier inoxydable et la silice pure (quartz) comme support du photocatalyseur TiO<sub>2</sub>. Les films de TiO<sub>2</sub> ont été élaborés par dip coating sur verre et sur quartz, et TiO<sub>2</sub>-P25 sur acier. L'épaisseur de TiO<sub>2</sub> sur les supports de verre et quartz était faible (100 et 200 nm). Les dépôts sur acier étaient très épais (de 13 à 27  $\mu\text{m}$ ). Des essais de décomposition de l'acide malique les amènent à conclure que l'activité photocatalytique est liée à la pureté du support. Le dépôt sur silice est beaucoup plus actif que celui sur acier ou sur verre. Les impuretés cationiques Si<sup>+4</sup>, Na<sup>+</sup>, Cr<sup>+3</sup>, Fe<sup>+3</sup> provenant du support de verre et de l'acier diffusent dans la couche de TiO<sub>2</sub>, et créent des sites de recombinaison des porteurs de charge. Les auteurs remarquent également que la présence des ions est responsable de la mauvaise cristallisation des films. La différence d'activité photocatalytique pourrait être due à la différence de cristallisation entre le quartz et le verre. La faible activité du dépôt sur acier est principalement due à la présence du rutile, formé après un traitement à 973 K ; elle est également liée à la diffusion des ions Cr<sup>+3</sup> et Fe<sup>+3</sup> (mis en évidence par analyse EDX) dans le film au cours du traitement thermique.

Cecchetto *et al* [61], ont étudié la réflectivité des multi couches de TiO<sub>2</sub> et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sur des substrats d'aluminium, Cette étude prouve que plusieurs combinaisons d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et de couches TiO<sub>2</sub> peuvent augmenter la valeur de réflectivité à 33.5%, qui suggère qu'une Bicouche d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / TiO<sub>2</sub> puisse augmenter la réflectivité totale de l'aluminium jusqu'à 97%.

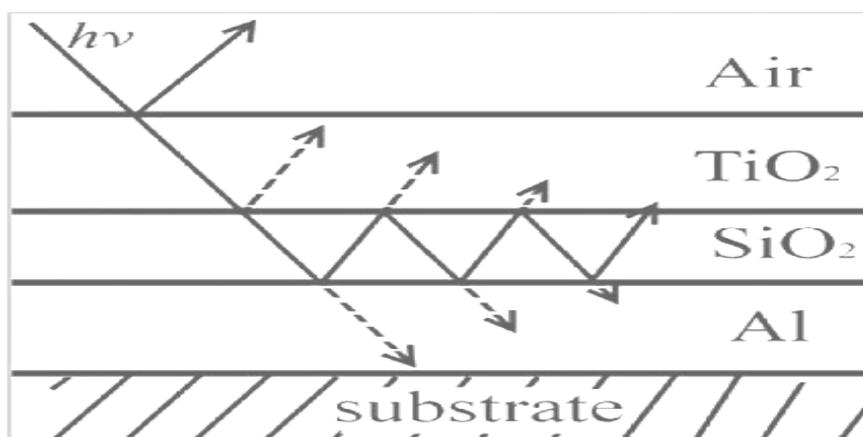
#### I.5.4. Choix du substrat d'Aluminium:

A cause des recherches développées dans les cinq dernières années ; beaucoup de travaux sont basés sur l'effet de l'aluminium et de ses alliages sur les propriétés des couches minces (TiO<sub>2</sub>, ZnO, SnO,...).

Les couches minces mesoporeuses de TiO<sub>2</sub> ont été préparées avec succès sur le substrat en aluminium par la méthode micellaire d'inverse (RM) et la méthode de sol-gel. Par conséquent, l'aluminium supporte l'activité photocatalytique inférieure d'objets exposés témoins que ceux sur le quartz et l'acier inoxydable. Cependant, la propriété hydrophile photo-induite pour l'échantillon de RM-TiO<sub>2</sub>/Al était supérieure à ceux sur des substrats de quartz et d'acier inoxydable [14].

Les photoluminescences fortes de Eu<sup>3+</sup> en raison des intra transitions 4f sont obtenues à partir du xérogel amorphe les films TiO<sub>2</sub> dopé Eu<sup>3+</sup> préparés par la méthode de sol-gel et traités à basse température de 100° C. Les films sont déposés sur quatre différents substrats : Silicium, Al, AAO (anodic alumina oxide) et silicium poreux. Ils ont constaté que l'intensité de la luminescence sur le substrat d'AAO a augmenté 4 fois comparée avec celle du silicium ou l'Al, et l'intensité de luminescence diminue évidemment sur le substrat poreux de silicium. Le mécanisme de transfert d'énergie du TiO<sub>2</sub> à l'Eu<sup>3+</sup> est déduit de l'analyse du spectre de photoluminescence et d'excitation de photoluminescence [62].

Dans la construction de couche du miroir multicouche ; Le miroir multicouche doit avoir les propriétés suivantes: la transmittance zéro, la basse réflectivité dans la région UV, Un nouveau système de couche a été conçu afin de satisfaire les propriétés pour la photocatalyse de rendement élevé Figure (I .8).



**Figure .I .8.** Construction de couche du miroir multicouche.

## I.6. Applications du dioxyde de titane :

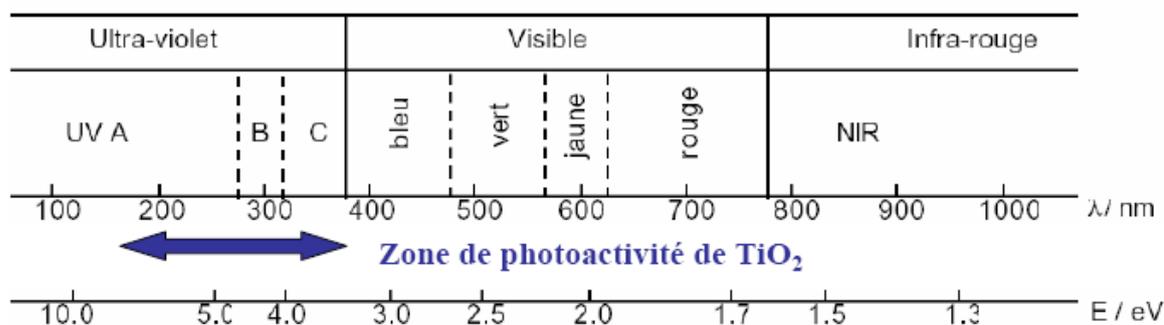
### I.6.1. Application photocatalytique du TiO<sub>2</sub>:

La définition correcte de la photocatalyse inclut le procédé de photosensibilisation par lequel une altération photochimique est réalisée sur une espèce chimique résultant de l'absorption initiale d'une radiation par d'autres espèces chimiques appelées photo-sensibilisateurs. La photocatalyse hétérogène met en jeu des photo-réactions à la surface du catalyseur.

La photocatalyse hétérogène est un procédé complexe qui a fait l'objet de nombreuses études de recherche. Comme pour tout procédé incluant des réactions en phase hétérogène, le procédé photocatalytique peut être divisé en cinq étapes :

1. transfert des molécules réactives dispersées dans le fluide vers la surface du catalyseur ;
2. adsorption des molécules réactives sur la surface du catalyseur ;
3. réaction sur la surface de la phase adsorbée ;
4. désorption des produits ;
5. éloignement des produits de l'interface fluide/catalyseur.

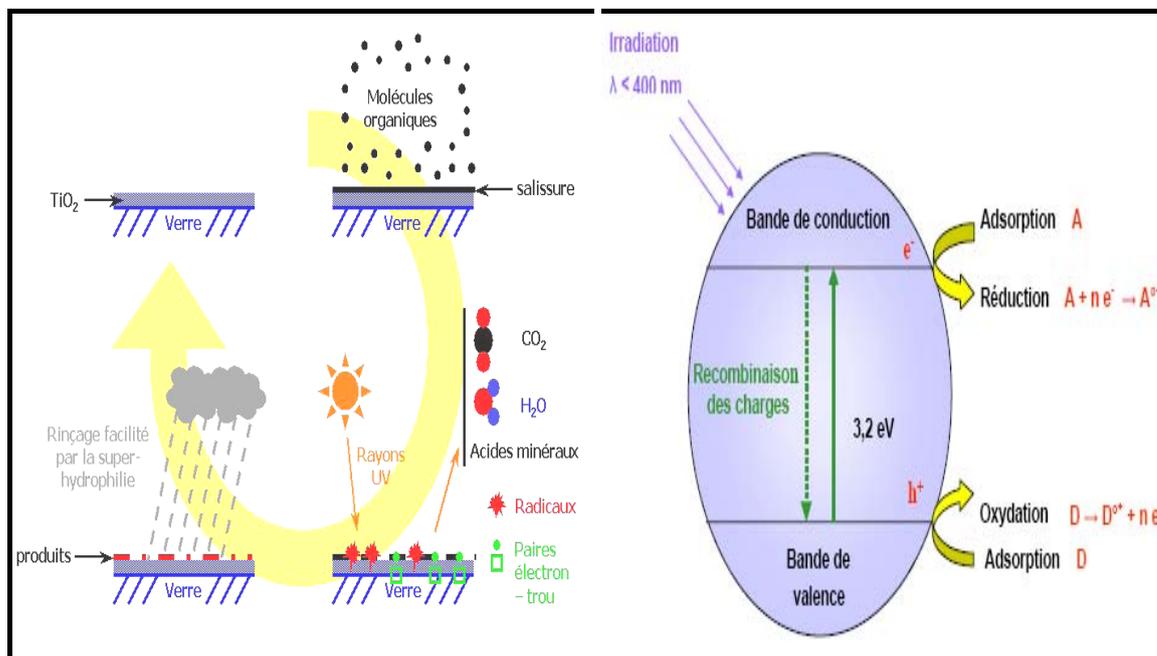
Les réactions photocatalytiques avec le TiO<sub>2</sub>, sont limitées à des longueurs d'ondes inférieures à 400 nm, c'est-à-dire dans l'ultraviolet UV figure (I.9).



**Figure I.9.** Spectre de la lumière avec la zone d'action du TiO<sub>2</sub> [30].

Des matériaux pouvant travailler dans le visible sont plus souhaitables en termes d'utilisation de la lumière naturelle. En effet, seulement 5% de la lumière solaire est utilisée dans le cas de l'anatase. Pour cette raison, le dopage de TiO<sub>2</sub> anatase a été étudié pour déplacer son gap dans le visible.

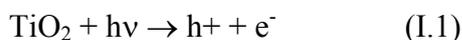
Il a été montré que le dopage par différents métaux de transition comme V, Cr, Mn, Fe et Ni, permet un décalage vers le visible de la bande d'absorption du TiO<sub>2</sub>. Ce décalage dépend de la quantité de dopant introduite. L'efficacité dans le décalage est la suivante : V, Cr, Mn, Fe, Ni. Ceci permet d'utiliser la lumière solaire plus efficacement et ce jusqu'à 20% à 30% de mieux [63, 64].



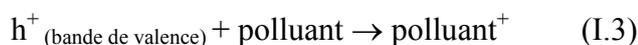
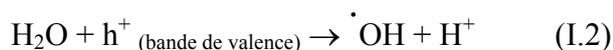
**Figure .I .10.** Principe de la photocatalyse hétérogène avec le semi-conducteur TiO<sub>2</sub> [65].

### Mode d'action photocatalytique de TiO<sub>2</sub>

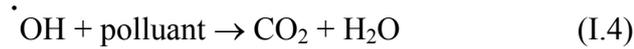
Le processus photocatalytique repose sur l'excitation de TiO<sub>2</sub> par un rayonnement lumineux de longueur d'onde inférieure à 387 nm, ce qui correspond à une énergie supérieure ou égale à la largeur de la bande interdite (3,2 eV) [66] :



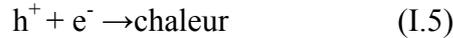
Un électron de la bande de valence est promu à la bande de conduction avec formation d'un trou positif (h<sup>+</sup>). Les trous réagissent avec l'eau et les polluants organiques adsorbés sur la surface de TiO<sub>2</sub>, suivant les réactions (I.2) et (I.3) :



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



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



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

La vitesse de diffusion des paires et leur taux de recombinaison dépendent de plusieurs facteurs, essentiellement structuraux : La composition allotropique [67], la cristallinité [68], la taille des cristallites [69], et le taux de dopage ionique [70]. Ces facteurs ont une influence sur l'activité photocatalytique également. D'autre part, l'activité photocatalytique dépend de la nature chimique du polluant et de la complexité chimique de sa molécule [19].

### **I.6.2. Application dans les cellules solaires :**

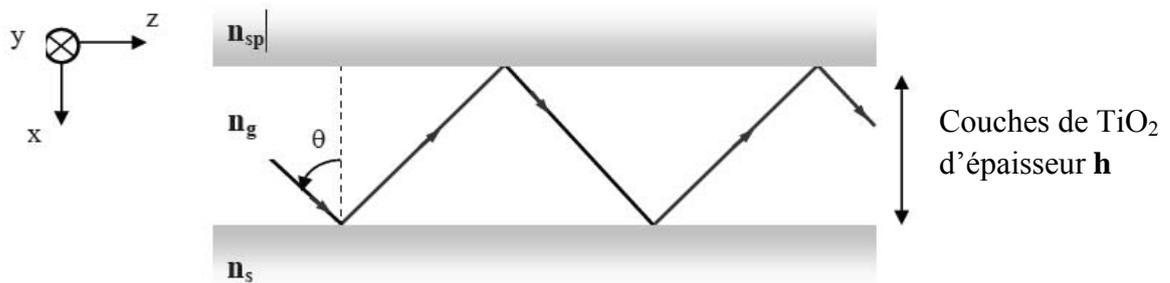
Dans le contexte mondial de développement des énergies renouvelables, la conversion photovoltaïque se positionne comme alternative prometteuse aux énergies fossiles en raison d'une ressource potentiellement inépuisable, par conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique, par exploitation de l'effet photovoltaïque qui apparaît à la jonction d'un semi-conducteur. Le semi conducteur remplit donc deux fonctions: d'absorption de l'énergie solaire et séparation des charges électriques par la création d'une paire électron-trou. Pour cela, le semi conducteur doit être de grande pureté et exempt de défaut de réseau, faute de quoi la recombinaison de la paire est immédiate avant même la séparation de l'électron du trou. Le coût de la synthèse de ce type de matériau est donc assez élevé.

La découverte importante de Michael Grätzel [71], est à mettre au compte avec l'utilisation de TiO<sub>2</sub> en photovoltaïque. L'absorption de la lumière ne se fait que par la monocouche de molécules de colorant en contact avec le TiO<sub>2</sub>. Dans le cas d'une surface plane, à peine **1 %** de la lumière incidente est absorbé. Pour augmenter l'absorption, la couche de TiO<sub>2</sub> est composée de nanoparticules de TiO<sub>2</sub>. La rugosité de la surface est beaucoup plus importante. Un nombre plus grand de molécules peuvent ainsi être adsorbées sur le TiO<sub>2</sub> tout en étant en contact avec l'électrolyte. Le rendement de conversion  $\eta$  dépasse 7 % sous 75 mW. La stabilité a été testée sur deux mois : la variation du courant délivré est inférieure à 10 % sur cette période. L'inconvénient

de cette cellule réside dans la présence d'un électrolyte liquide organique. L'étanchéité de la cellule est l'un des points critiques pour le développement de cette technologie.

### I.6.3. Application dans l'optique :

Les revêtements de dioxyde de titane présentent des propriétés favorables pour le guidage optique, notamment pour amplifier des signaux dans des films dopés avec des ions de terre rare [56, 57]. Ou pour modifier l'indice de réfraction de la surface des verres [72, 73]. Cette technologie est bien établie dans le domaine de l'optique intégrée sur verre.



*Figure I.11.* Schéma de propagation d'un rayon lumineux dans un guide d'onde planaire.

Où :  $n_s > n_g > n_{sp}$

$n_s$  : indice de réfraction de substrat

$n_g$  : indice de réfraction de la structure guidante de TiO<sub>2</sub>

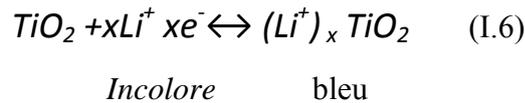
$n_{sp}$  : indice de réfraction de l'air=1

$h$  : épaisseur de la structure guidante

### I.6.4. Application dans les systèmes électrochromes :

Soumis à un champ électrique, les matériaux électrochromes ont la propriété de changer de couleur, et ce de manière réversible. Ces systèmes permettent donc de moduler la transmission du flux lumineux. En effet, des dispositifs fonctionnant en réflexion équipent déjà les rétroviseurs des voitures haut de gamme. Bientôt des fenêtres intelligentes, permettant de contrôler la luminosité, seront sur le marché [74]. Dans le cas qui nous intéresse, les semi conducteurs à base d'oxyde de métaux de transition et notamment le dioxyde de titane TiO<sub>2</sub>,

Cette propriété résulte du changement d'état d'oxydation des cations métalliques qui composent l'oxyde. Selon que la structure de la couche mince de TiO<sub>2</sub> est amorphe ou cristalline, la transmission lumineuse sera modulée soit par absorption soit par réflexion. En fait, la structure des dispositifs électrochromes est complexe. Ils sont formés par la superposition de trois revêtements pris en sandwich entre deux plaques de verre conductrices. La variation de la transmission optique est généralement due à la coloration de la couche électrochrome lors de l'insertion de cations H<sup>+</sup> ou Li<sup>+</sup> [75], ce qui correspond à un oxyde de valence mixte, selon la réaction :



Les matériaux électrochromes possèdent donc une conduction mixte (ionique et électronique). Leurs propriétés dépendent de : la nature de la phase, taux de cristallinité, teneur en eau... Ces différents paramètres sont contrôlés par les conditions d'élaboration des couches minces. Vu les avantages de la méthode sol-gel et la souplesse de ses procédés, elle est appropriée à synthétiser ce type de matériaux.

## **Chapitre (II) :**

### ***Généralités sur la méthode sol-gel***

## **II.1. Historique :**

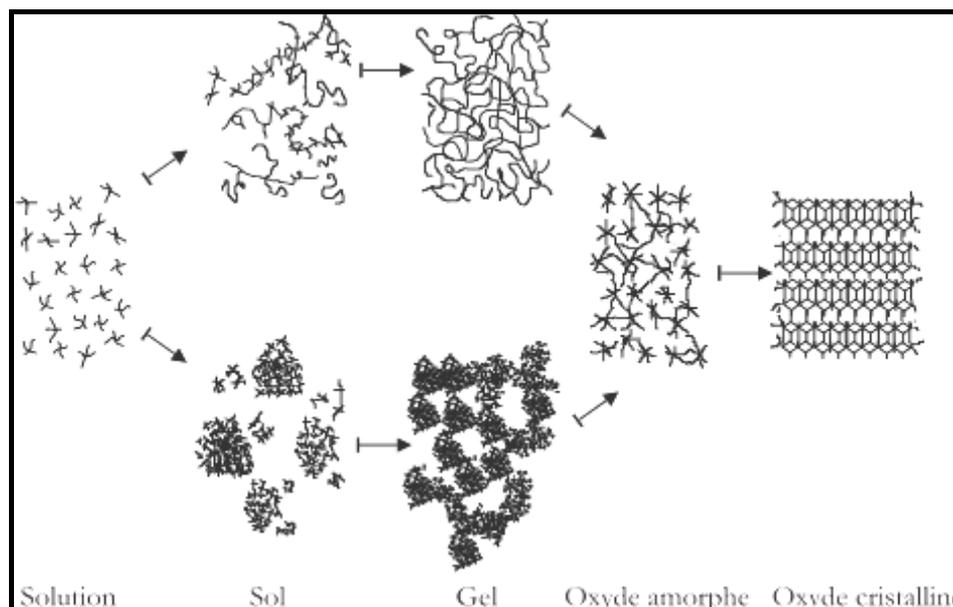
La première synthèse “sol- gel“ d’un verre de silicium a été décrite par un chimiste français, J.J. EBELMEN en 1945. Selon ses observations, «sous l’action d’une atmosphère humide, un éther silicique se transforme progressivement en une masse solide transparente qui n’est autre que de la silice comparable au cristal de roche le plus limpide» le procédé “sol- gel“ était né,

Mendeleev [76] proposa l’intervention de multiples phénomènes de condensation pour former des polysiloxanes de fortes masses, mais le début réel des matériaux sol-gels n’eut lieu qu’à partir des années 1930. Coïncidant avec la reconnaissance du modèle covalent des polymères, permettant d’établir les bases fondamentales dans la compréhension des mécanismes d’hydrolyse et de condensation. Mais il fallut attendre près d’un siècle pour que cette idée soit reprise par l’industrie verrière. Le premier brevet “sol- gel“ a été déposé en 1939 en Allemagne par Schott glaswerke pour la réalisation de rétroviseurs. Ces rétroviseurs, commercialisés en 1959, en été suivis de beaucoup d’autres produits, en particulier des revêtements antireflet qui améliorent les propriétés optiques des vitrages pour bâtiment.

## **II.2. Introduction :**

La méthode sol-gel permet l’élaboration d’une grande variété d’oxydes sous différentes configurations (monolithes, films minces, fibres, poudres). Cette grande diversité, tant de matériaux que de mise en forme, a rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques comme l’optique [77] l’électronique [78], les biomatériaux [79]. Elle présente, en outre, l’avantage d’utiliser une chimie douce et de pouvoir conduire à des matériaux très purs et stœchiométriques [80]. Le principe de base du procédé sol-gel (correspondant à l’abréviation de «solution-gélification») est le suivant : une solution à base de précurseurs en phase liquide, se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques de type polymérisation à température ambiante [81].

Ce procédé consiste à synthétiser un réseau inorganique amorphe par une réaction chimique en solution et à température ambiante. Les précurseurs employés sont souvent des organométalliques du type alcoxydes, car ils sont très solubles dans les solvants habituels. Leur taux d’hydrolyse est facilement contrôlable et ils sont sous forme de monomères inorganiques. Les différentes étapes mises en jeu dans un procédé sol-gel sont décrites sur la Figure (II -1). Le précurseur est mis en solution dans un solvant sous agitation. La solution est alors hydrolysée au contact d’eau. Après hydrolyse, les monomères réactifs se condensent et forment un sol. Après vieillissement et gélification de ce sol, un gel est formé. Il est alors séché puis calciné pour éliminer les traces de solvant et d’impuretés organiques.



*Figure II.1. Schéma de principe de la synthèse sol-gel d'un oxyde cristallin, Westin [84].*

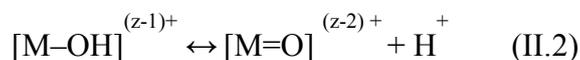
### II.3. Principes physico-chimiques :

La solution de départ est constituée en général par un précurseur, un solvant (en général un alcool), parfois un catalyseur (acide ou basique) et de l'eau. Chaque composé est dosé de façon très précise, car les propriétés du gel en dépendent. La nature du matériau souhaité impose le précurseur. Le choix du solvant et du catalyseur est alors dicté par les propriétés chimiques du précurseur. Ce dernier étant le composé central de la solution [82].

#### II.3.1. Les précurseurs :

##### II.3.1.1. Solution à base d'un précurseur inorganique :

On utilise la solution aqueuse d'un sel minéral. Dans cette solution, les cations  $M^{z+}$  sont captés par des molécules polaires  $H_2O$ . Une liaison  $(M-OH)^{(z-1)+}$  se forme lorsqu'un électron d'une orbitale saturée  $\sigma$  est transféré vers une orbitale de plus basse énergie et non saturée. Ceci se traduit en fait par les deux réactions partielles suivantes :



Nous savons que selon les réactions susmentionnées qu'en milieu acide, par augmentation du PH de la solution, il peut se former un des deux types de ligands suivants :

- Ligand hydroxo  $[M-(OH)]^{(z-1)+}$ .
- Un ligand Oxo:  $[M=O]^{(z-2)+}$ .

Les réactions de condensation impliquant les ligands hydroxo  $[M-(OH)]^{(z-1)+}$  conduisent à la formation des liaisons (M–OH–M) ou (M–O–M). Notons cependant, que des solutions colloïdales et des gels stables peuvent être obtenus en gardant le PH constant. Cette voie est surtout utilisée dans les procédés industriels de fabrication des poudres.

### II.3.1.2. Solution a base d'un précurseur organique :

Les précurseurs organiques les plus utilisés sont des alkoxydes métalliques de formule générique  $M(OR)_z$  où M désigne un métal de valence z et R un radical d'une chaîne alkyle –  $(C_n H_{2n+1})$ .

Les alkoxydes métalliques doivent être d'une grande pureté et présenter une solubilité élevée dans une grande variété de solvants. Cette condition de grande solubilité ne peut généralement être réalisée que dans des solvants organiques [83].

Le principal avantage de l'utilisation des précurseurs organiques, est de permettre un mélange moléculaire homogène et intime de différents précurseurs afin de produire des verres et des céramiques à plusieurs composants.

### II.3.2. mécanismes réactionnels :

La synthèse chimique menant au gel se fait en trois phases : l'hydrolyse, la condensation et la polycondensation ou phase de polymérisation.

#### II. 3.2.1. La réaction d'hydrolyse :

C'est une réaction chimique où un groupement hydroxyle (OH) se lie à une molécule  $M(OR)_z$  de l'alkoxyde métallique pour former une liaison  $HO-M(OR)_{z-1}$ .

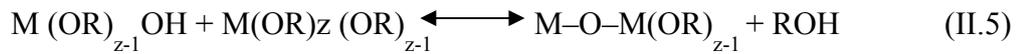
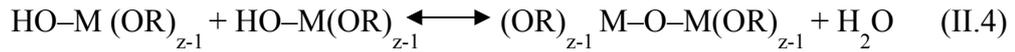


La réaction d'hydrolyse s'accompagne d'une consommation d'eau et d'une libération d'alcool. Après cette étape, les précurseurs sont fonctionnels vis à vis de l'étape de la condensation.

**II. 3.2.2. La réaction de condensation :**

Durant cette phase, les groupements actifs  $\text{HO-M(OR)}_{z-1}$  générés au cours de la réaction d'hydrolyse réagissent soit entre eux en donnant une molécule d'eau, soit avec une molécule de l'alkoxyde  $\text{M(OR)}_z$  en donnant une molécule d'alcool, formant ainsi une liaison

$\text{M(OR)}_{z-1}\text{-O-M(OR)}_{z-1}$  selon les réactions :



Dans la majorité des alkoxydes métalliques, les réactions d'hydrolyse mènent rapidement à la condensation des particules d'oxydes et d'hydroxydes insolubles, ce qui fait que la solution ne peut pas être utilisée pour déposer des couches minces. Pour éviter cette condensation des solutions non hydrolysées, l'hydrolyse se produit soit grâce à l'atmosphère humidifiée soit en y ajoutant l'eau sous la forme d'une solution alcoolique.

Le précurseur utilisé dans cette méthode est un alkoxyde métallique : l'alkoxyde de Titane {Tetrabutyl-Orthotitanate  $[\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4]$ } par réaction d'hydrolyse et de condensation, le précurseur dissout dans un alcool, est d'abord hydrolysé et ensuite condensé pour produire des polymères inorganiques contenant des liaisons Ti-O-Ti.

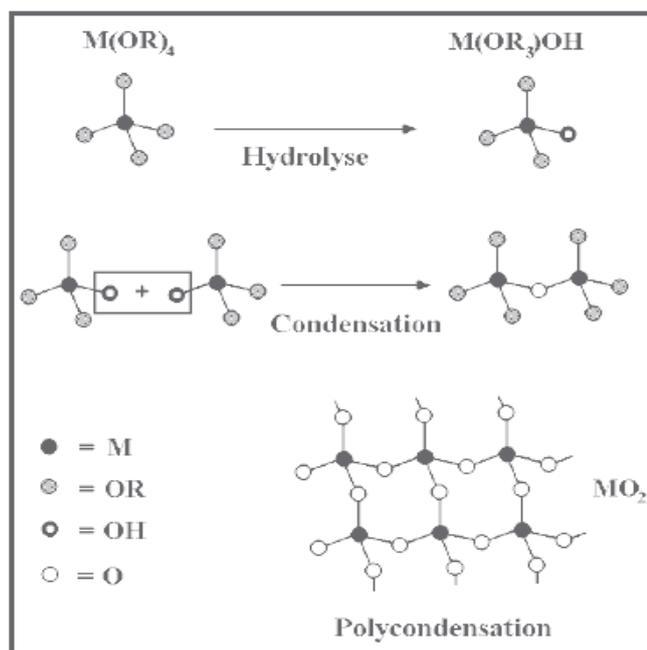
**II. 3.2.3. La réaction de polycondensation :**

Les oligomères de types  $(\text{OR})_{z-1} [\text{O-M-} \dots \text{-O-M-}]_n (\text{OR})_{z-1}$  de la phase précédente continuent leur condensation pour évoluer vers un gel, suivant la réaction :



Les chaînes polymériques en croissance qui s'agglomèrent par polycondensation pour former des amas [84]. Cette réaction constitue la polymérisation proprement dite des précurseurs. Les différentes étapes sont résumées dans la figure (II.2). La taille des amas croît en s'accompagnant d'une augmentation de la viscosité de la solution. Lorsque toutes les liaisons auront été utilisées, le gel est formé.

La transformation de la solution en un gel solide est alors appelée la transition sol-gel. A partir de cet instant l'amas infini, appelé fraction gel, continue à incorporer les groupements polymériques plus petits, et la constante élastique du gel augmente [85].



**Figure II.2.** Hydrolyse, condensation et polycondensation d'un alcoxyde métallique. Le nombre de valence du métal est 4, comme dans le cas du Titane.

### II.3.3. La Transition sol-gel :

Le schéma généralement adopté pour la gélification est celui de chaînes polymériques en croissance qui s'agglomèrent par polycondensation formant ainsi des amas.

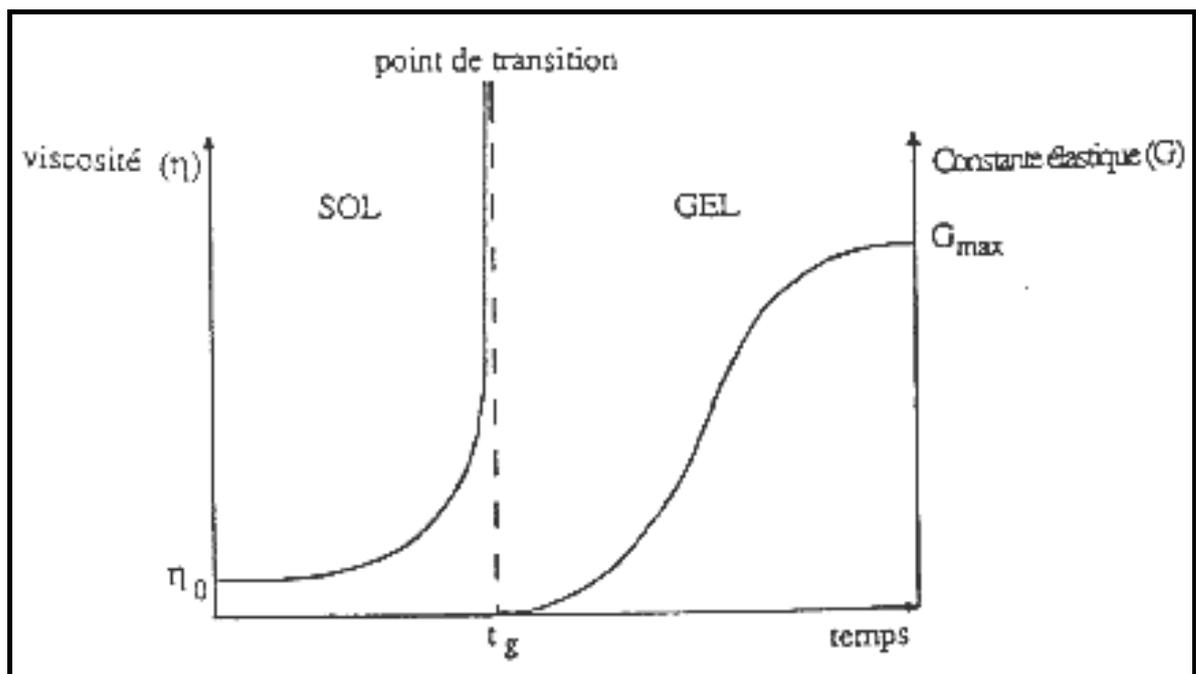
Au cours de l'avancement des réactions d'hydrolyse et de condensation, les amas polymères sont créés. Lorsque l'un de ces amas atteint une dimension infinie, la viscosité devient également infinie : c'est le point de transition Sol-Gel. Lorsque toutes les liaisons auront été utilisées, le gel est formé. L'amas solide ainsi formé est en réalité une imbrication de chaînes macromoléculaires, formant une structure solide amorphe. Cette structure contient encore des masses liquides emprisonnées [86], leur élimination nécessitera donc un léger traitement thermique.

Les morphologies des chaînes polymères, indiquent :

- Qu'un milieu acide favorise l'hydrolyse, et le gel adopte une configuration en chaînes (modèle reptal)
- Qu'un milieu basique accélère la condensation, et le gel adopte une configuration en pelotes (modèle sphérique)

Le catalyseur agit donc directement sur la microstructure du matériau élaboré. Ce facteur interviendra également de façon importante sur la porosité de l'oxyde, ce qui conditionnera partiellement les propriétés physiques et donc les aptitudes d'utilisation du matériau sous forme de couche mince.

Sur un plan macroscopique, la transition peut être suivie par le comportement mécanique de la solution. Elle se traduit alors par l'augmentation de la viscosité de la solution [83,87]. L'évolution de la viscosité d'un sol, et celle de sa constante élastique, sont présentées schématiquement sur la figure (II.3). Où nous remarquons qu'à la formation complète du gel, la viscosité devient infinie, alors que la constante élastique tend vers une valeur finie  $G_{max}$ . Comme toute réaction chimique, la transition Sol-Gel est sensible à son environnement tels que : la température et l'humidité, qui peuvent ainsi modifier la cinétique des réactions mises en jeux.



**Figure II.3.** Caractérisations macroscopiques de la transition Sol-Gel [87].

#### II.3.4. Paramètres influençant la cinétique des réactions :

Pour réaliser des solides sous forme de couches minces, il faut privilégier une porosité fine et donc la prépondérance de l'hydrolyse sur la condensation [84]. Plusieurs paramètres permettent d'influer sur ces cinétiques de réaction et donc sur les structures des couches minces que nous avons réalisées à partir de ces solutions.

**La température** intervient dans les réactions d'hydrolyse et de condensation en augmentant les cinétiques de réaction, elle influence à la fois la préparation du sol, la formation du gel, et le vieillissement de la solution.

- **Le pH** [88] [89] de la solution influence différemment hydrolyse et condensation, une catalyse acide accélère l'hydrolyse tandis qu'une catalyse basique augmente la vitesse de réaction de la condensation. Nous recherchons une prépondérance de l'hydrolyse sur la condensation, c'est donc la catalyse acide que nous avons utilisée.
- **Le taux d'hydrolyse** est défini par le rapport du nombre de moles d'eau par le nombre de moles du métal. Elle influence la prépondérance de l'une des réactions sur l'autre. Elle permet de choisir le type de produit final désiré : film, massif ou poudre.
- **La concentration en alcoxyde** [90] de la solution influe sur la cinétique de la condensation, plus elle est faible, plus les molécules sont loin les unes des autres et plus la vitesse de la condensation est faible. Inversement, plus la solution est concentrée, plus les molécules sont proches les unes des autres et plus la condensation est rapide.
- **Les vitesses de réaction** peuvent être sensibles à la nature du solvant [91], pour éviter des réactions parasites entre les alcools produits lors des deux types de réactions, le solvant utilisé est généralement l'alcool correspondant au ligand  $-OR$  de l'alcoxyde utilisé. Le sol de départ est donc une solution alcoolique.

### **II.3.5. Méthodes de dopage de La solution :**

La préparation de la solution de dopage est modifier selon la forme chimique du composé primaire et les conditions de préparation de la solution de  $TiO_2$ , X. Zhang et Q. Liu [58]. dans le cadre d'étude des propriétés photocatalytiques ont utilisé les composées  $H_3BO_3$ ,  $Ni(NO_3)_2$  et  $Ce(NO_3)_3$  qui ont été dissous dans un mélange de l'eau désionisée, d'acide acétique et de l'éthanol ( $CH_3CHOH$ ). D'autres [92]. utilisant la dissolution des éléments dans l'acide chlorhydrique ( $HCl$ ) ainsi que la diffusion thermique des nanopoudres et d'autres composés et le dopage direct des nanopoudres dans la solution.

### **II.4. Méthodes de dépôt des couches minces par voie sol-gel :**

Une fois la solution prête à déposition, il est possible de préparer le matériau souhaité sous différentes formes : couche mince, poudre ou massive. Il est à noter que l'élaboration de matériau sous une forme massive est très délicate. En effet, le séchage contraction, il est impératif que celle ci doive se produire de façon homogène, isotrope et à très faible vitesse afin

de conserver l'intégrité du matériau. Dans le cas contraire des craquelures apparaissent et le matériau peut se rompre en de nombreux fragments.

L'utilisation d'une solution apte à subir une transition sol-gel, permet l'élaboration de couches minces dont les épaisseurs peuvent être comprises entre une dizaine et quelques

Centaines de nanomètres. L'obtention de cette faible épaisseur est rendue possible grâce à la souplesse des procédés utilisés.

Plusieurs procédés ont été développés pour le dépôt de couches minces sur un substrat donné. Le choix du procédé dépend en grande partie des caractéristiques du substrat, telle sa géométrie ou sa taille. De plus, le choix du substrat peut être conditionné par l'utilisation ultérieure des couches minces élaborées.

#### **II.4.1. Les techniques de dépôt de couches minces :**

Il existe plusieurs techniques de dépôt : le procédé par centrifugation ou spin coating, le procédé par trempage-tirage ou dip coating et meniscus-coating ou l'enduction laminaire.

##### **II.4.1.1. Le spin-coating :**

Cette méthode est bien adaptée à l'élaboration de couches minces. Elle consiste à étaler par centrifugation une goutte de solution déposée en excès à la surface du substrat. Les différentes étapes sont schématisées sur la figure (II.4):

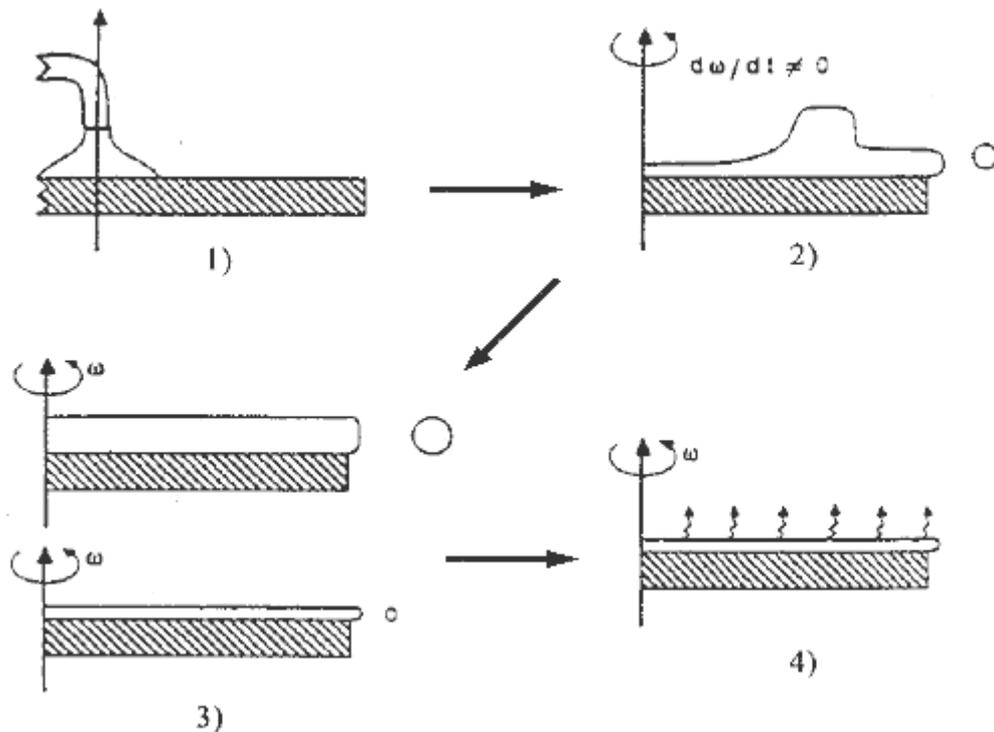
1. Le dépôt de la goutte ;
2. La phase d'accélération provoque la formation d'un ménisque au centre de la goutte qui s'agrandit en provoquant l'écoulement de la solution à l'extérieur du substrat ;
3. La rotation à vitesse constante permet l'éjection de l'excès de solution et s'accompagne d'une diminution de l'épaisseur de la couche de façon uniforme ;
4. L'évaporation des solvants les plus volatils accentue la diminution de l'épaisseur. Plusieurs paramètres influent sur l'épaisseur de la couche : des paramètres intrinsèques à la solution (viscosité, densité, . . .) et des paramètres extérieurs (vitesse et durée de la rotation, accélération, température, . . .). Nous faisons varier la concentration de la solution, plus elle est élevée, plus la couche déposée sera épaisse.

Le choix de la vitesse de rotation permet des ajustements fins de l'épaisseur de la couche. L'ajustement de l'accélération garantit l'homogénéité de la couche en lien avec la viscosité de la solution. Il est possible de calculer l'épaisseur du film déposé : Meyerhofer a publié un modèle prenant en compte les paramètres entrant en jeu lors du dépôt [93]: l'épaisseur  $h$  est alors donnée par la relation suivante :

$$h = c \left( \frac{3\eta e}{2\rho\omega^2} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II.6})$$

Avec :

- c : une constante
- e : la vitesse d'évaporation
- $\eta$  : la viscosité de la solution
- $\omega$  : la vitesse de rotation
- $\rho$  : la densité de la solution



**Figure II.4.** Le dépôt de couches mince par spin-coating : les quatre étapes de dépôt. ( $\omega$  Représente la vitesse de rotation du substrat) [93].

#### II.4.1.2. Le dip-coating :

Cette méthode consiste à tremper le substrat dans la solution et à le retirer à une vitesse constante. Ce système permet de réaliser des films de haute qualité comme en attestent des nombreux travaux [94, 95, 96]. Elle permet aussi d'obtenir des couches minces sur des substrats de grande dimension. Le schéma de principe est donné par la figure (II.5).

Pour déposer des couches minces en utilisant la méthode Sol-Gel. La transition Sol-Gel se produit lors du tirage, à l'intérieur même de la couche. Le liquide déposé à la surface du substrat subit une évolution rapide, les précurseurs sont concentrés dans la couche par drainage du solvant (Il redescend dans la solution) et par évaporation. Cette augmentation de la concentration augmente la cinétique de la polycondensation et donc la formation de l'oxyde. La figure (II.6) présente les changements de structures qui se produisent à l'intérieur du film lors de la Remontée. Tous ces phénomènes sont simultanés à l'intérieur de la couche. Différents paramètres influent sur l'épaisseur des couches. Certains sont liés à la solution utilisée : la viscosité, la densité et la tension de surface du sol. D'autres sont des paramètres extérieurs: la température, la pression, le degré hygrométrique mais surtout la vitesse de tirage. Certains de ces paramètres sont contrôlables et permettent un ajustement de l'épaisseur des couches déposées. Au niveau de la solution nous faisons varier la concentration (c'est à dire viscosité et densité), nous ajustons également la vitesse de tirage. Les variations de concentration se traduisent par de grandes variations de l'épaisseur, par contre les changements de la vitesse de tirage permettent un ajustement plus précis. Plus la vitesse est grande, plus l'épaisseur déposée est importante. De même, plus la concentration est importante, plus la couche déposée est épaisse.

L'épaisseur du film déposé, notée  $h$ , est donnée par la relation :

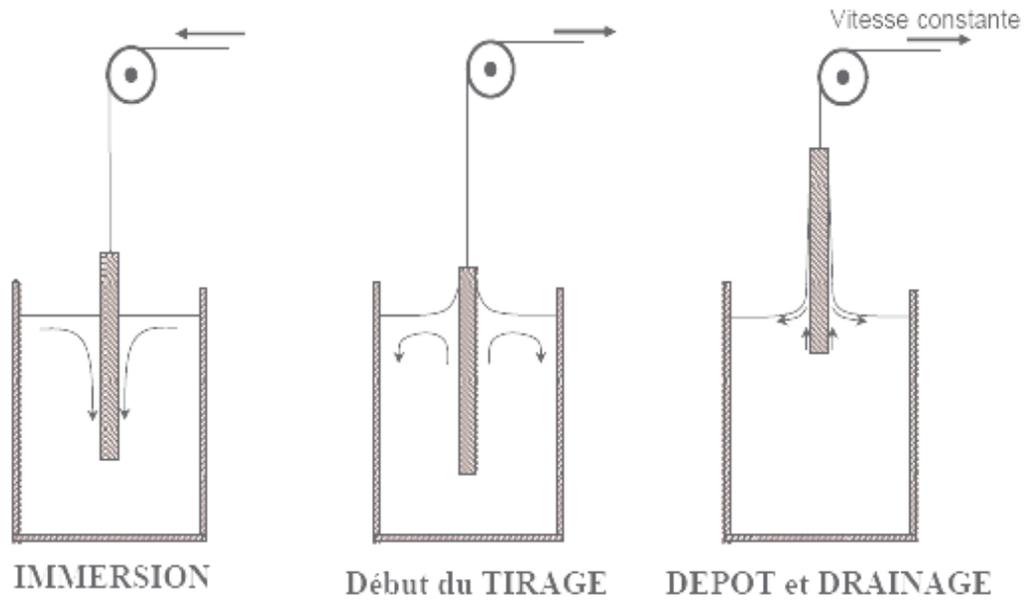
$$h = c \left( \frac{v_0 \eta}{\rho g} \right)^{1/3} \quad (\text{II.7})$$

Où :  $v_0$  est la vitesse de tirage,  $\rho$  la densité,  $g$  la constante de gravité et  $c$  est une constante qui est égale à 0.8 pour les liquides considérés comme newtoniens [97].

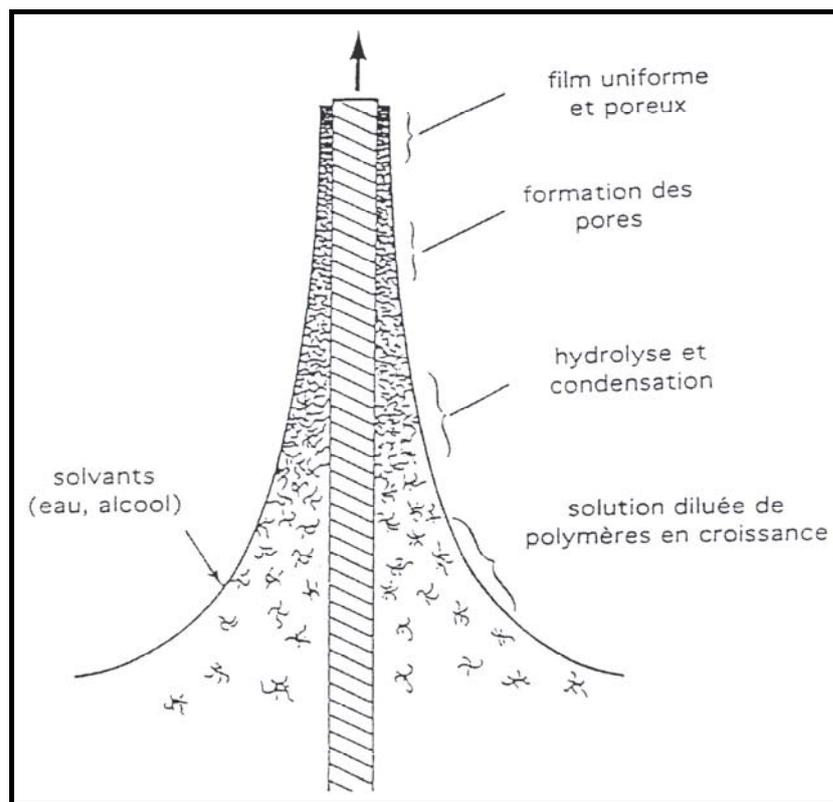
Quand la vitesse de tirage du substrat et la viscosité sont faibles (ce qui est souvent le cas dans le procédé sol-gel), la relation précédente est modifiée afin de tenir compte de la tension de surface  $\gamma_{lv}$ , on obtient alors [98] :

$$h = 0.94 \frac{(\eta v_0)^{2/3}}{\gamma_{lv}^{1/6} \sqrt{\rho g}} \quad (\text{II.8})$$

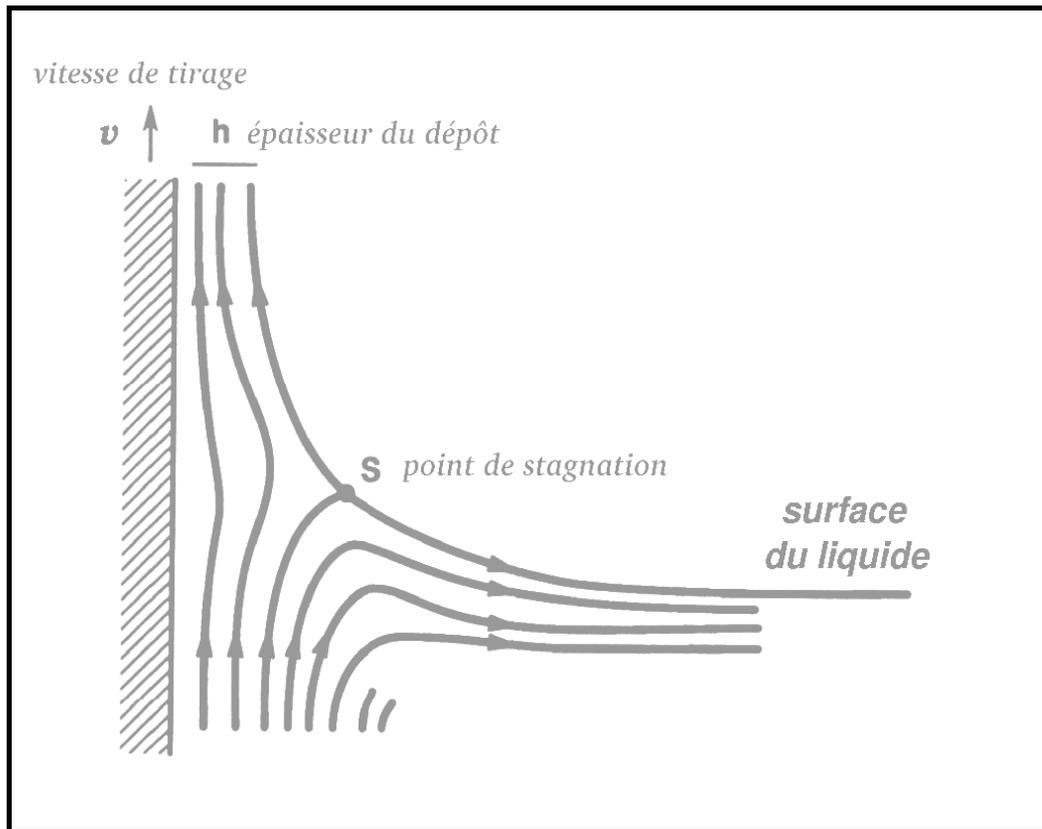
Dans notre cas, la deuxième relation semble donc mieux adaptée. De ces relations, nous pouvons conclure qu'il suffit de modifier par exemple la vitesse de tirage du substrat, pour faire varier l'épaisseur du film déposé. Cet ajustement de la vitesse peut être couplé à une dilution de la solution, pour diminuer la concentration, et ainsi, abaisser la quantité de matière emportée par le liquide.



**Figure II.5.** Principe de la technique de dip-coating.



**Figure II.6.** Formation de la couche par la technique de dip-coating, tous les phénomènes sont simultanés [99].



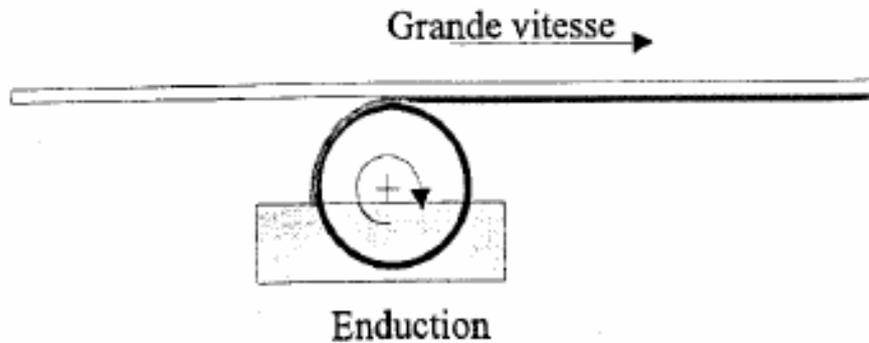
**Figure II.7.** Aspect physique du dépôt du film par "dip-coating" [81].

La physique du procédé de "dip-coating" a été largement étudiée par Brinker et Scherer [81]. La figure (II.7) en rappelle les principaux aspects. Lors de son retrait, le substrat entraîne une partie du sol sous forme d'un film fluide qui se scinde en deux à l'approche du ménisque. La partie située au voisinage immédiat du substrat l'accompagne dans son ascension, tandis que l'autre retourne dans le récipient. L'intersection du ménisque avec la surface séparant les deux parties définit une ligne de stagnation traduisant l'équilibre entre l'entraînement visqueux et la gravitation. La position de cette ligne détermine l'épaisseur du film déposé.

On s'intéresse à ces deux méthodes par ce qu'elles sont les plus utilisées dans le procédé sol gel. Notre travail est fait par la méthode dip-coating.

#### **II.4.1.3. L'enduction laminaire ou meniscus-coating :**

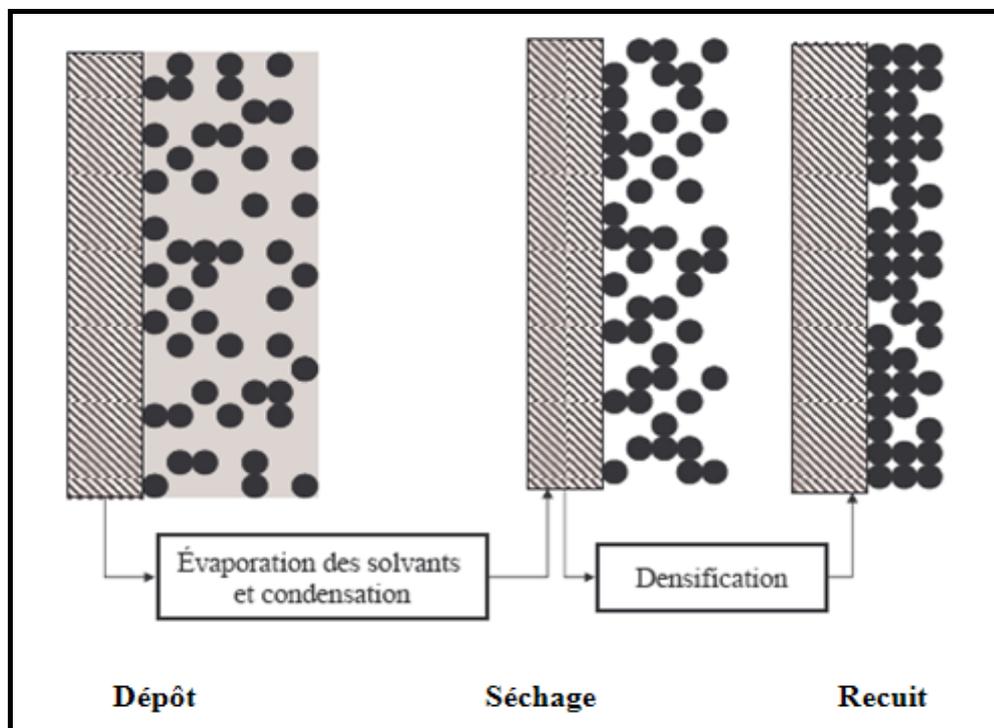
On fait défiler le substrat sur un rouleau dont la moitié baigne dans la solution [100]. Ce procédé permet de traiter de grandes surfaces, ce qui conduit à son utilisation dans le domaine industriel.



*Figure II.8.* Dépôt de couches minces : enduction laminaire.

#### II.4.2. Densification des couches minces :

L'étape du dépôt et de la formation des gels est suivie par deux autres opérations : le séchage et le recuit. Le séchage s'effectue à 100°C, il a pour but d'éliminer la quasi-totalité du solvant. Après le séchage, le gel subit un traitement thermique de recuit destiné à le transformer en un film céramique dense.

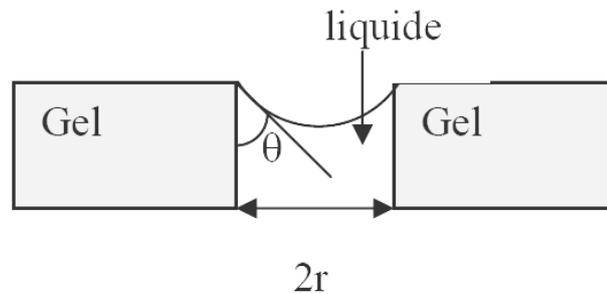


*Figure II.9-* Influence du séchage et du recuit sur la porosité des couches minces.

Ces deux opérations nécessaires à l'obtention de couches minces de bonne qualité, changent les propriétés structurales des matériaux utilisés ; c'est pourquoi une étude approfondie de ces deux traitements thermiques a été réalisée afin d'obtenir les meilleurs structures possibles. Si le séchage se réalise à une température fixe pour un solvant donnée, les recuits peuvent être réalisés sur une large gamme de température et sur des durées variables.

**II.4.2.1. Le séchage des couches minces :**

Le séchage de la couche déposée est une étape très importante dans la réalisation de matériaux de qualité ; elle correspond à l'évaporation des solvants résiduels par diffusion à travers les pores. Cette évaporation s'accompagne d'un effondrement de la structure provenant des forces capillaires **P** induites à l'interface liquide-vapeur à l'intérieur des pores [99], comme l'illustre la figure (II.10), où les forces capillaires sont données par la relation équation. (II.9).



**Figure II.10.** Schéma de principe de l'apparition des contraintes lors du séchage.

$$P = \frac{2 \gamma \cos \theta}{r} \quad (\text{II.9})$$

Où :  $\theta$  est l'angle de mouillage,  $\gamma$  la tension superficielle du sol et  $r$  le rayon des pores. Sachant que la taille des pores est faible (généralement de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres pour les couches minces), ces forces capillaires entraînent des pressions très élevées, estimées de l'ordre de 50 MPa [101], même pour des sols ayant une faible tension de surface. Ces très fortes pressions induisent des contraintes mécaniques importantes dans le matériau pouvant mener à une dégradation irréversible de la qualité du film déposé. De plus, la taille des pores va diminuer lors du séchage, certains peuvent même se refermer complètement. Si ces pores se referment avant la fin du processus d'évaporation, des craquelures apparaîtront. Pour l'élaboration de nos couches, nous avons procédé à des séchages de 30 minutes à 100 °C après avoir attendu quelques minutes que les produits les plus volatils se soient évaporés à l'ambiante.

#### **II.4.2.2. Le recuit des couches minces :**

Le traitement thermique ou recuit, permet d'une part l'élimination des espèces organiques résiduelles après séchage, et d'autre part la densification du matériau par cristallisation [102]. C'est uniquement après recuit que l'on peut obtenir le matériau désiré. En effet, après le séchage, les groupements organiques de type Alkyles (-OR-) sont toujours présents dans le film déposé. Seul le recuit peut les éliminer. Les recuits sont généralement réalisés à des températures comprises entre 300 °C et 1400 °C selon le type de substrat.

#### **II.5. Les avantages de la méthode sol-gel :**

Cette voie de synthèse est de plus en plus utilisée dans plusieurs domaines, et ce pour les avantages qu'elle offre par rapport aux voies traditionnelles :

1. Simplicité des équipements et facilité de mise en œuvre du matériau
2. Mise en œuvre simplifiée des matériaux. En effet, la viscosité élevée du gel permet d'élaborer directement les matériaux sous les formes les plus variées : couches minces, fibres, poudres fines et matériaux massifs.
3. Faible coût énergétique.
4. Modulation des propriétés du matériau en fonction des besoins d'utilisation, par le contrôle des réactions de condensation.
5. Conduir à des matériaux très purs, homogènes et stœchiométriques
6. Les gels secs, sous forme de poudre, peuvent être frittés à plus basse température que celle utilisée dans l'industrie des poudres.
7. Facilité de dopage en grande quantité (de l'ordre de 10 %) d'une matrice d'oxyde pour en faire des émetteurs optiques. Ce dopage est applicable aussi bien aux ions [103], aux nanocristaux [104], qu'aux colorants organiques [105].

#### **II.6. Autres méthodes de dépôt des couches minces :**

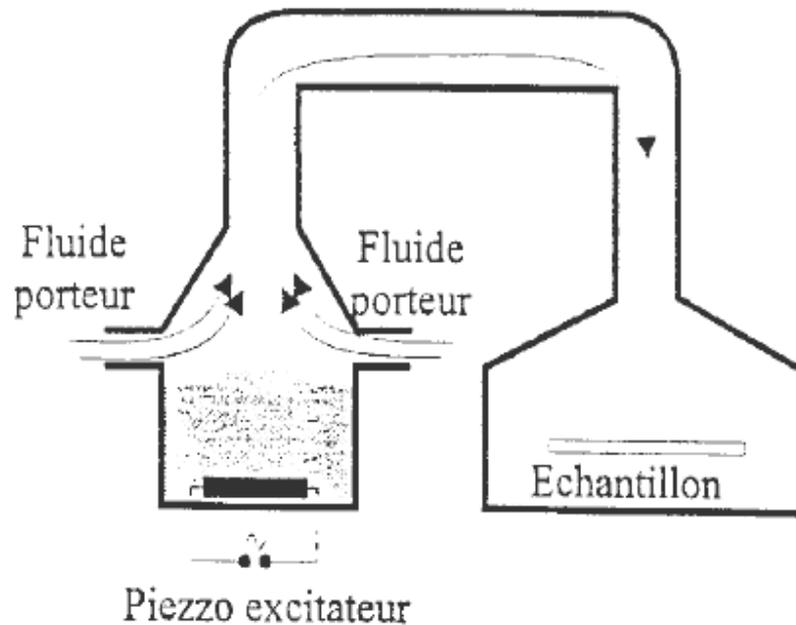
Les méthodes d'élaboration des couches minces sont nombreuses et variées. Voici une brève description de ces techniques.

##### **II.6.1. Spray pyrolyse :**

Une solution de deux ou plusieurs composés réactifs vaporisés puis projeté à l'aide d'un atomiseur sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation thermique de la réaction chimique entre les composés réactifs et le substrat. L'expérience peut être réalisée soit à l'air soit sous atmosphère contrôlée [106].

### II.6.2. L'aérosol-Gel :

Ce procédé consiste à générer un brouillard de solution et de l'amener jusqu'au substrat où il se dépose Figure (II .11). Cette technique offre des possibilités particulières très intéressantes, principalement lorsque le substrat possède des surfaces complexes [82]. Cependant son utilisation est difficile pour des grandes surfaces.



*Figure II.11. Dépôt de couches minces : Aérosol-gel.*

### II.6.3. Dépôt chimique en phase vapeur «CVD» :

Le dépôt est réalisé grâce à une réaction chimique, initiée par des précurseurs sous forme gazeux, dans un réacteur sous vide. La réaction est thermiquement activée par le chauffage du substrat [107].

Le principal avantage de cette technique est la rapidité de mise en œuvre pour l'obtention des couches minces, et cela à des températures relativement basses.

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

#### II.6.4. Pulvérisation cathodique ou sputtering :

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

Cette technique permet d'obtenir des couches minces : stœchiométriques, ayant une faible résistivité électrique, et de transmission énergétique moyenne dans le visible.

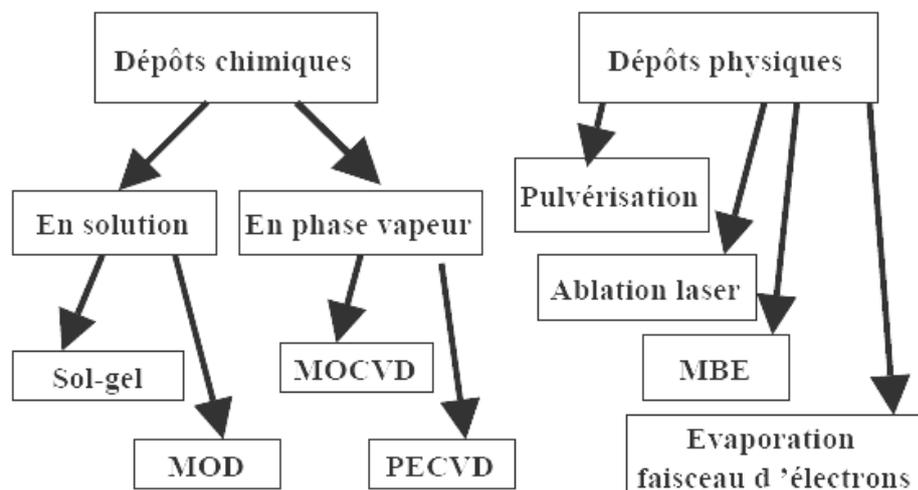
Les inconvénients de cette technique sont ceux déjà mentionné pour la CVD. Il existe deux variantes de cette technique : la pulvérisation directe et la pulvérisation réactive.

##### II.6.4.1. Pulvérisation cathodique directe :

On crée dans la chambre un plasma de gaz inerte, en général de l'argon, par application sur la cible d'une tension électrique continue de haute fréquence. Les ions positifs du plasma viennent alors bombarder la cathode constituée par le matériau à déposer [108]. Sous l'impact des cations du plasma, des atomes sont arrachés à la cathode et viennent ainsi se déposer sur le substrat (anode).

##### II.6.4.2. Pulvérisation cathodique réactive :

On introduit dans l'enceinte, en plus de l'argon, un gaz qui va réagir chimiquement avec les atomes pulvérisés du matériau à déposer. On dit que l'on a une pulvérisation cathodique réactive.



*Figure II.12. synoptique de différentes techniques de dépôt.*

## **Chapitre (III)**

### ***Techniques de synthèse et d'analyse des couches minces***

Dans ce chapitre, nous allons décrire les différentes techniques expérimentales utilisées dans le cadre de cette étude.

Nous décrivons dans un premier temps le protocole expérimental permettant l'élaboration des couches minces de TiO<sub>2</sub> dopées au Nickel à partir d'un alkoxyde organométallique de TiO<sub>2</sub> et une poudre de Nickel pour la solution de dopage par la voie Sol-Gel, sur différents substrats. Nous présenterons ensuite les différentes techniques d'investigations que nous avons utilisées pour la caractérisation des couches minces obtenues.

### **III.1. Elaboration des couches minces :**

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

La solution de TiO<sub>2</sub> dopée au Ni est obtenue suivant les étapes suivantes :

- La première est la préparation de la solution de TiO<sub>2</sub>.
- La deuxième étape consiste à préparer la solution de dopage du Nickel.
- En dernière étape nous mélangeons les deux solutions avec des proportions contrôlées.

##### **III.1.1.1. Préparation de la solution de TiO<sub>2</sub> :**

Le précurseur retenu pour la préparation de la solution de dépôt est un alkoxyde organométallique, à savoir le tétrabutylorthotitanate  $Ti(C_4H_9O)_4$ . Le solvant retenu est le butanol (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH). Comme catalyseur nous avons pris de l'acide acétique (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>). Un ajout d'eau distillée permet de contrôler les réactions de polymérisation [109]. Cette solution est transparente de couleur jaunâtre et légèrement visqueuse. L'hydrolyse est réalisée grâce à l'humidité de l'air de la salle et à la température ambiante sous une agitation magnétique continue. La figure (III.1) résume les différentes étapes de préparation de la solution de TiO<sub>2</sub>.

##### **III.1.1.2. Réaction de polycondensation :**

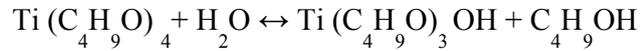
La réaction chimique de polycondensation se fait en deux étapes :

- La réaction d'hydrolyse partielle.
- La réaction de condensation.

###### **a) Hydrolyse partielle :**

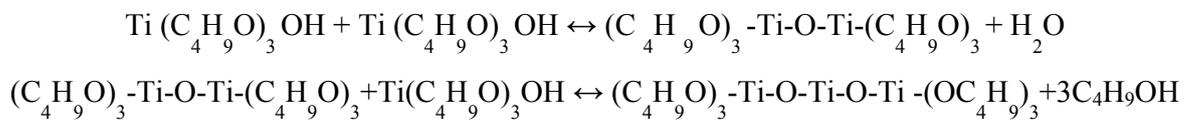
Par hydrolyse de l'alkoxyde de Titane Ti-OR, il y a formation de fonction Titanol (Ti-OH) et d'un alcool R-OH. Cette réaction se fait en présence de l'alcool correspondant à l'alkoxyde de Titane, qui est le butanol (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH). Ce dernier permet d'homogénéiser la solution, car l'alkoxyde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

La solution de dépôt (alkoxyde + alcool correspondant) est appelée Sol. Cette réaction a pour but l'introduction de groupements fonctionnels actifs (–OH) dans la molécule du précurseur, plusieurs groupements  $\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{OH}$  se forment en même temps :



**b) Réaction de condensation :**

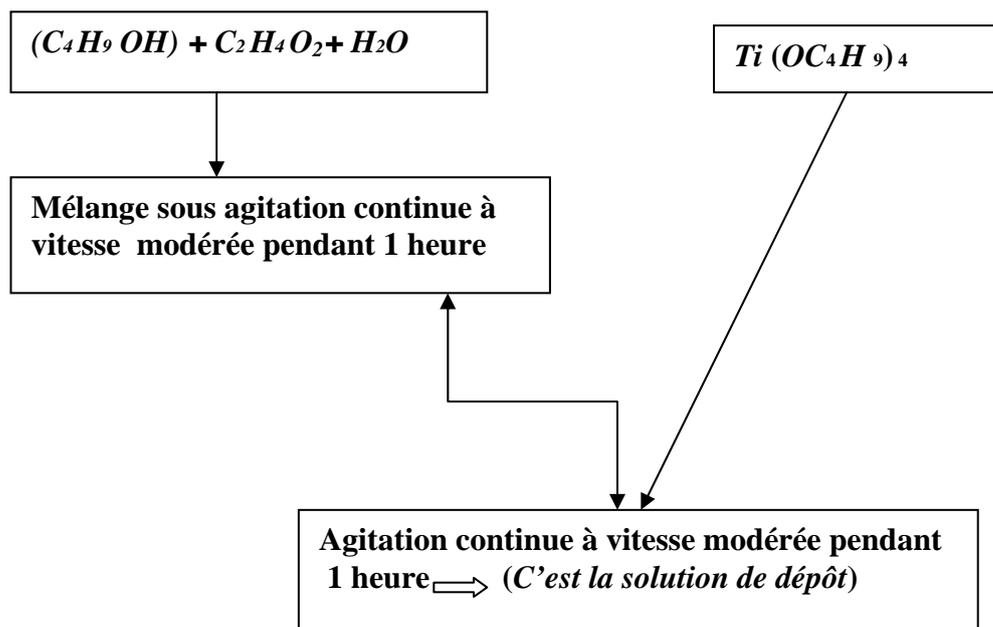
Par la condensation de la molécule de Titanol  $\text{Ti}-\text{OH}$ , il se forme des liaisons Titoxane  $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$ . Ces liaisons Titane–Oxygène conduisent à la formation du Gel.



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

- Dimères,  $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$ .
- Trimères,  $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$ .
- Oligomères linéaires,  $(\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti})_n$ .
- Oligomères branchées.

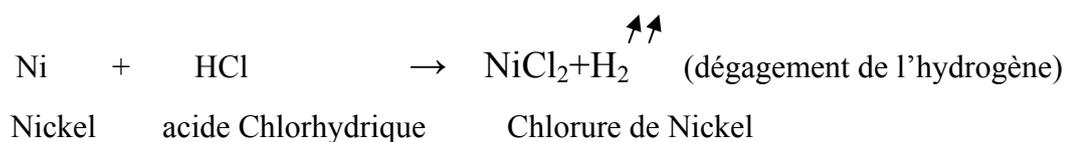
Par condensations successives ou polycondensation de ces différentes espèces de molécules, il se forme un réseau tridimensionnel (saturé de solvant et d'eau) appelé Gel. La densification du matériau obtenu se fait par évaporation du solvant piégé dans le gel. On obtient ainsi un xérogel de formule générale  $\text{TiO}_2$ . La cinétique de passage du Sol au xérogel est très variable. En effet, ce passage peut durer quelques minutes où plusieurs semaines, le rôle de l'activation thermique est prépondérant. Notons cependant que le solvant doit s'évaporer très lentement afin d'éviter la fragmentation du xérogel le rendant fragile, cassant donc inutilisable. De plus, la fragilité de la couche mince est accrue lors de la densification, par traitement thermique, du matériau à cause du phénomène de retrait. Malgré toutes ces contraintes de synthèse, la méthode sol–gel permet d'obtenir des xérogels constitués d'un réseau inorganique, rigide et indéformable.



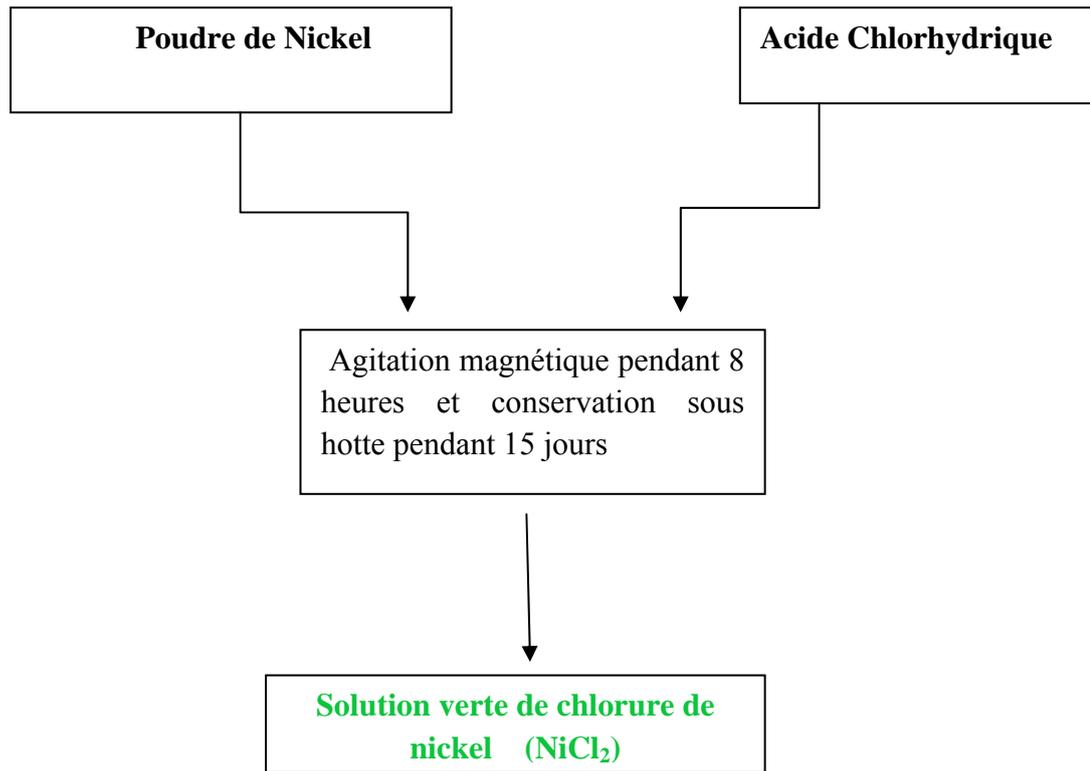
**Figure III.1.** Schéma synoptique de la préparation de la solution de dépôt.

### III.1.1.2. Préparation de la solution de dopage au Nickel :

Lors de cette étape, la solution du dopage est constituée de nickel sous forme de poudre dissous dans l'acide Chlorhydrique, selon la réaction :



La quantité du Nickel est d'1g pour 10 ml d'acide chlorhydrique, cette réaction est réalisée à la température ambiante et homogénéisée par agitation magnétique pendant 8 heures. Elle est conservée sous hotte pendant 15 jours. A la fin, nous obtenons la solution recherchée, qui est le chlorure de nickel de couleur vert clair. Le chlorure de nickel a une bonne solubilité dans l'eau, en revanche il est moins soluble dans l'alcool et dans les solvants organiques.



**Figure III.2.** *Etapes suivies pour préparer la solution de dopage.*



**Figure III.2.** *Image de la solution du dopage NiCl<sub>2</sub>.*

La solution de trempage finale est le mélange des deux solutions ( $\text{TiO}_2$  et  $\text{NiCl}_2$ ) :

- solution 1 : un mélange de 98ml de solution de  $\text{TiO}_2$  et 2 ml de solution de  $\text{NiCl}_2$  (dopée 2% en volume)
- solution 2 : un mélange de 95ml de solution de  $\text{TiO}_2$  et 5 ml de solution de  $\text{NiCl}_2$  (dopée 5% en volume).

Nous remarquons que la solution de trempage est stable pendant plus de 25 jours si on la garde à une température de  $10^\circ \text{C}$ . Par contre la solution mère est stable pendant plus d'un mois.

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

La nature et l'état de surface du substrat conditionnent la microstructure et la qualité du dépôt. Dans le cadre de ce travail, plusieurs types de substrats ont été utilisés.

Le choix des substrats est dicté par les propriétés physico-chimiques des couples substrat / sol et substrat / matériau à déposer. Pour le premier couple, il faut bien entendu que l'adhésion du sol liquide sur le substrat soit bonne. Pour le second couple, il ya deux cas :

#### **a) Les substrats de verre :**

La première caractéristique à vérifier correspond au fait que la composition chimique du substrat ne doit pas entraîner la contamination du film mince déposé par diffusion d'espèces chimiques au cours du recuit. Suivant l'étude qu'on veut poursuivre après le dépôt, l'indice optique du substrat peut avoir son importance; par exemple, les mesures d'optique guidée imposent que l'indice du substrat doit être plus faible que celui de la couche mince élaborée. Le coefficient de dilatation thermique du substrat joue aussi un rôle important, lors des recuits nécessaires à la densification du matériau.

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

**b) Les substrats d'aluminium :**

Le but est d'améliorer les propriétés des couches de TiO<sub>2</sub> grâce aux diverses interactions possibles entre la couche de TiO<sub>2</sub> et le substrat d'aluminium, qui repose sur le phénomène de diffusion entre l'aluminium et l'oxyde de titane.

**c) Les lames ITO (Indium –Thin-Oxide):**

Pour les essais électriques et l'analyse morphologique des couches, nous utilisons des substrats en ITO (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Sn) de couches transparentes conductrices de haut indice de réfraction. Ces substrats ont les mêmes dimensions que les substrats en verre.

### **III.1.3. Préparation et 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 : il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière et vérifier que la surface du substrat ne comporte à l'œil nue, ni rayures ni défauts de planéité. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur les substrats, et son uniformité (épaisseur constante).

#### **III.1.3.1. Préparation des substrats d'aluminium :**

L'aluminium est un métal qui s'altère faiblement en surface. Par un polissage mécanique, il est facile d'éliminer cette oxydation superficielle et de donner à l'objet un éclat comparable à celui du chrome.

Le polissage est réalisé mécaniquement par des feuilles de papier abrasif et de la poudre d'alumine.

#### **III.1.3.2. Nettoyage des substrats :**

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

- Les substrats de verre sont découpés à l'aide d'un stylo à pointe en diamant.
- Lavés dans un mélange de méthanol et d'acétone à température ambiante dans un bain à ultrasons pour éliminer les traces de graisses et d'impuretés collées à la surface du substrat.
- Rincés à l'eau distillée.
- Nettoyés au méthanol.
- Séchés à l'aide d'un séchoir.
- Nettoyés au papier optique.

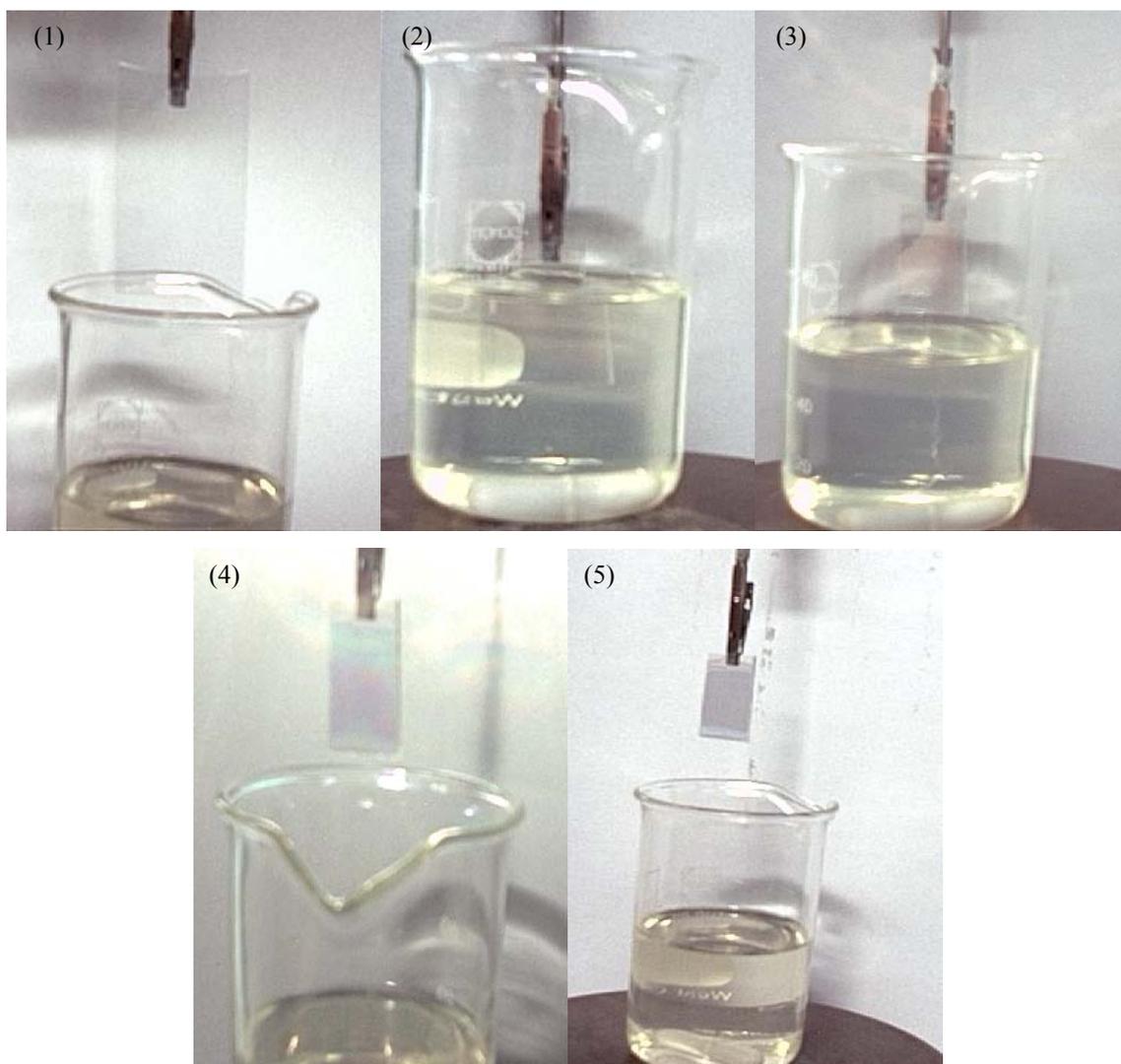
### **III.1.4. Elaboration des couches minces par la méthode trempage-tirage :**

Le substrat, soigneusement préparé, est disposé bien verticalement au dessus du récipient contenant la solution de dépôt. Un mécanisme mobile, solidaire du substrat, immerge à vitesse constante la lame de verre (ITO, Aluminium) dans la solution (c'est la phase de trempage). On laisse le substrat dans la solution pendant quelques minutes, afin de lui assurer une bonne imprégnation. On remonte alors le substrat imprégné par le sol avec une vitesse de tirage constante, jusqu'à sa complète extirpation de la solution (c'est la phase de tirage). Notons, que l'agitation de la solution est arrêtée lors de l'opération de tirage. En effet, une agitation même modérée créerai des vaguelettes, qui formeront des stries sur le sol imprégnant le substrat. Cela se traduit en fait par l'apparition de stries sur le substrat imprégné. Il est donc impératif que la solution de dépôt soit stable lors de l'opération de retrait.

Une fois remonté, le substrat imprégné par la solution est maintenu immobile au dessus de la solution. Ceci afin de permettre aux solvants les plus volatils de s'évaporer.



*Figure III.3. Dispositif de dépôt des couches minces par dip-coating (conception et mise au point au laboratoire).*



**Figure III.4.** Les différentes étapes de la formation d'une couche mince de  $\text{TiO}_2$  dopée Ni par la méthode de trempage-tirage : 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).

### III.1.5. Optimisation des paramètres de dépôt :

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

Comme toute réaction chimique, la transition Sol-Gel est sensible à son environnement. Parmi les principaux facteurs contrôlant ce processus. Les Paramètres influençant la cinétique de réactions citées dans le chapitre (II), la température de la salle est le premier paramètre à considérer. En effet, elle influe fortement sur les vitesses d'hydrolyse et de condensation dès la préparation du Sol, plus elle est élevée et plus les cinétiques de réaction sont rapides. La concentration de la solution intervient de manière notable lors de la phase de condensation. En effet, plus elle est faible et plus les molécules aptes à se lier sont éloignées les unes des autres, ce qui retardera la réaction de condensation. Les alkoxydes n'étant pas miscibles dans l'eau, il est impérieux de les mélanger avec un solvant organique. Il est alors préférable d'utiliser comme solvant l'alcool correspondant au ligand – (OR) de l'alkoxyde. Cette précaution nous évitera d'éventuelles réactions entre les différents composants susceptibles de modifier les cinétiques de réactions. De plus, les différentes réactions d'hydrolyse et de condensation produiront l'alcool correspondant au ligand –(OR) de l'alkoxyde. Ce qui servira à homogénéiser la solution de dépôt. La solution de départ est appelée Sol. Etant donné les mécanismes réactionnels mis en jeu lors de la gélification, il semble évident que le pH de la solution va jouer un rôle important dans l'évolution de ces réactions. En effet, les ions  $(H_3O)^+$  et  $(OH)^-$  n'ont pas la même influence sur les deux types de réaction :

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

### **III.1.6. Dépôt et recuit des couches minces :**

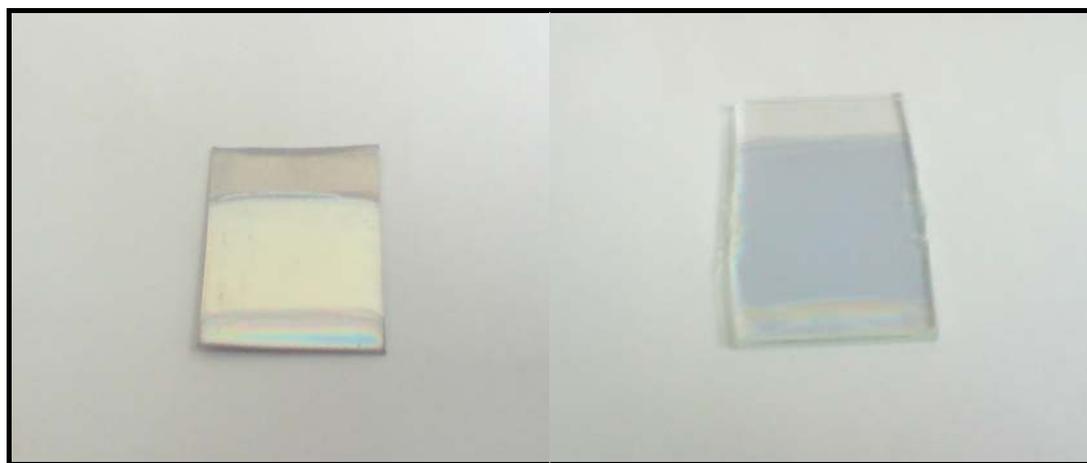
#### **III.1.6.1. Procédure de dépôt des couches minces :**

Lorsqu'un substrat (lame de verre, ITO ou aluminium) soigneusement lavé et séché est trempé dans la solution de dépôt aux conditions de la salle (à la température ambiante et le taux d'humidité égal à 40%). Après 10 minutes de maintien dans la solution, nous le retirons de celle-ci à une vitesse contrôlée. La couche mince se forme sur le substrat (les différentes étapes du procédé de dépôt sont illustrées sur la figure (III.4). Après chaque trempage, les échantillons sont séchés à la température de 100 °C pendant 10 à 15 minutes dans un four après le séchage à l'air.

### III.1.6.2. Procédure de recuit :

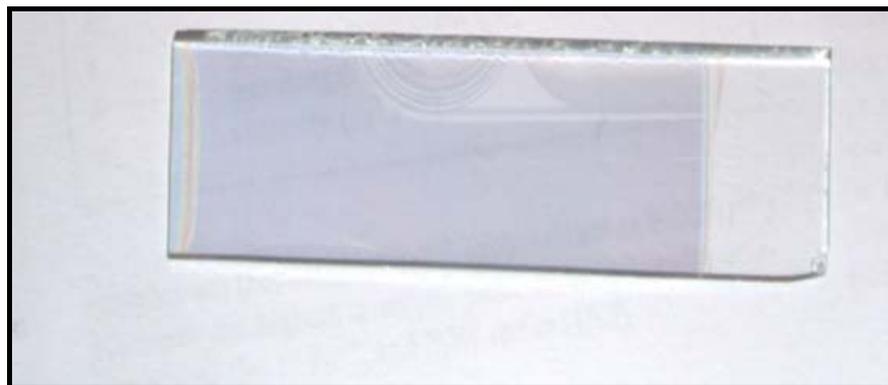
Le recuit sur les substrats en verre et en ITO est pratiqué dans un intervalle de température allant de 400 à 500 °C, pendant un temps de maintien de 1 h. Alors que pour le substrat en aluminium, il se fait à 550 °C pour un temps de maintien d'une 1/2 et 2 h.

La figure (III.5) représente les échantillons élaborés par voie sol-gel avec une vitesse de tirage de  $0,6 \text{ cm.s}^{-1}$  [110], les couches minces de  $\text{TiO}_2$  sont déposées sur différents substrats (ITO, Al, et verre).



(1)

(2)



(3)

**Figure III.5.** Les films minces déposés sur différents substrats : (1) Al, (2) ITO, (3) verre

## III.2. Techniques d'analyse des couches minces :

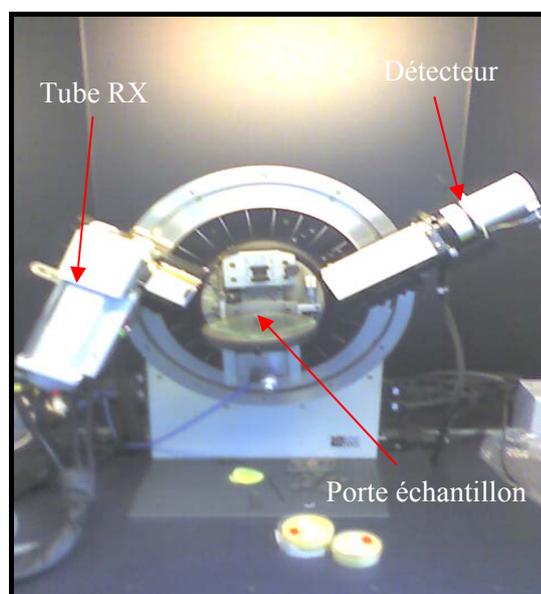
### III.2.1. Diffraction des rayons-X (DRX) :

La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des matériaux solides (aussi bien cristallins qu'amorphes).

Dans le cas des solides cristallins, les atomes s'organisent de manière régulière en plans réticulaires plus ou moins denses. Ces plans sont désignés par leurs indices de Miller ( $hkl$ ).

Soumis à un rayonnement X, les électrons des atomes constituant ces plans diffusent de manière cohérente, le rayonnement incident. C'est le phénomène de la diffraction cristalline. Cette diffraction est décrite par la relation de Bragg [111] :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (\text{III.1})$$



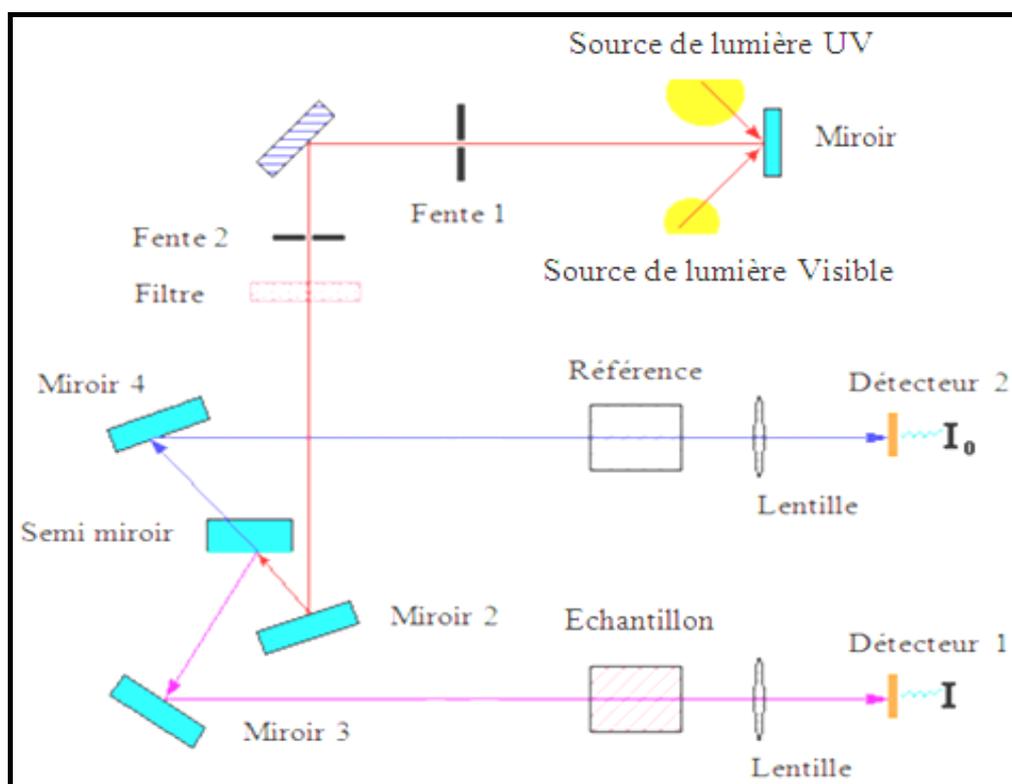
**Figure III.6.** *Diffractomètre Brunkers Axs Advanced.*

Les analyses ont été effectuées sur un diffractomètre **Brunkers Axs Advanced** figure (III.6) au Centre de Développement des Technologies Avancées (CDTA) Alger. En utilisant la radiation  $K\alpha$  du cuivre de longueur d'onde  $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ . Le balayage a été fait entre  $10^\circ < 2\theta < 88^\circ$ , avec un angle d'incidence  $\theta = 0.5^\circ$  et un pas de déplacement de  $0.05^\circ$  avec un temps de 0.6s.

### III.2.2. Spectroscopie UV-visible :

Les techniques spectroscopiques reposent sur l'interaction des radiations lumineuses et de la matière dans le domaine s'étendant du proche ultraviolet au très proche infrarouge, domaine qualifié d'UV-Visible,

Tout au long de cette étude, les spectres d'UV-Visible de nos échantillons sont obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre à double faisceau de type SHIMADZU (UV 3101 PC), dont le principe de fonctionnement est représenté sur le schéma de la figure (III.7).



**Figure III.7.** Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau.

Le type de spectre obtenu représente l'évolution de la transmittance en fonction de la longueur d'onde. La transmittance  $T$  (%), est défini comme étant le rapport de l'intensité lumineuse transmise à l'intensité lumineuse incidente [112].

### **III.2.3. Microscopie électronique à balayage (MEB) :**

La caractérisation morphologique et microstructurale des couches minces de TiO<sub>2</sub> a été réalisée par microscopie électronique à balayage, à l'aide d'un appareil type TESCAN VEGA TS 5130 MM, du laboratoire microstructures et défauts dans les matériaux (LMDM). Lors de cette analyse, les couches minces sont déposées sur des substrats en ITO ou en aluminium. Nous avons aussi utilisé l'analyse EDX, afin de déterminer la composition des couches minces de l'oxyde de titane dopées à différentes concentrations de Ni. Le rapport des intensités de la raie K $\alpha$  du titane (film), de la raie K $\alpha$  d'ITO et de l'aluminium (substrat) a été mesuré en plusieurs zones.

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

L'évolution structurale des poudres de l'oxyde de titane dopées à différentes concentrations de Ni a été suivie à l'aide d'un analyseur SETARAM DSC92. Le cycle thermique appliqué consiste en un chauffage de l'ambiante jusqu'à la température 500 °C, avec une vitesse de chauffage de 5 °C.min<sup>-1</sup> et un maintien de 5 minutes à la température de 500°C.

### **III.2.5. Propriétés électriques : technique des quatre pointes :**

La méthode pour mesurer la résistivité électrique des couches appelée quatre pointes Figure (III.8). Le plus souvent, un courant alternatif I est envoyé dans la couche à partir des deux pointes extrêmes. La fréquence du courant est comprise entre 50 et 1000 Hz. La différence de potentiel V est mesurée entre les deux pointes internes. Le rapport V / I donne la résistance électrique de la couche.

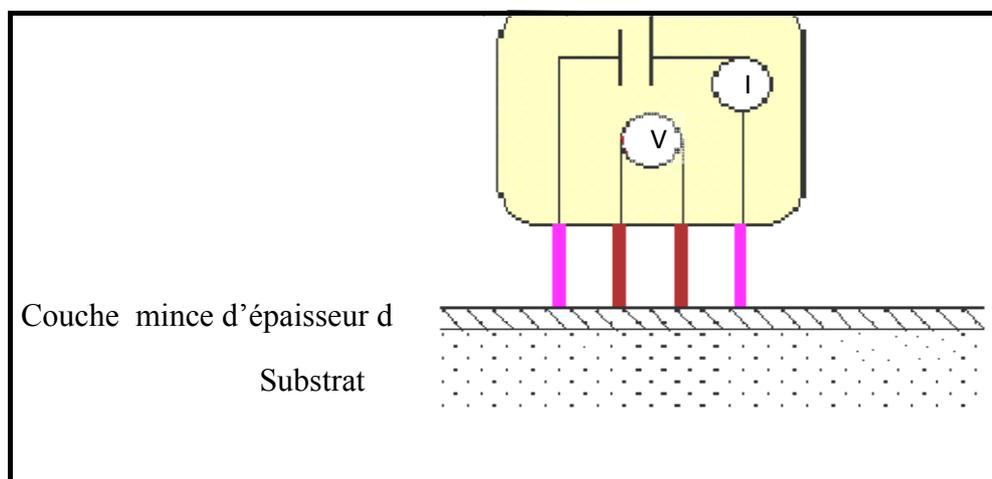
La résistivité  $\rho$  est la mesure de la capacité d'un film mince de conduire les porteurs électriques. Dans une couche métallique, les porteurs sont les électrons. Dans un semi-conducteur, les porteurs peuvent être les électrons (matériaux de type n) ou les trous (matériaux de type p). La résistivité, dont l'unité de mesure est l'Ohm.cm ( $\Omega \cdot \text{Cm}$ ) est une propriété volumique du matériau. Elle est fonction de la concentration  $n$ , et de la mobilité  $\mu$ , des porteurs :

$$\rho = \frac{1}{n \cdot e \cdot \mu} \quad (\text{III.2})$$

Avec  $e$  la charge électronique.

La résistance par unité de surface  $R_s$  est définie comme étant la résistivité divisée par l'épaisseur  $h$  du film:

$$R_s = \frac{\rho}{h}$$



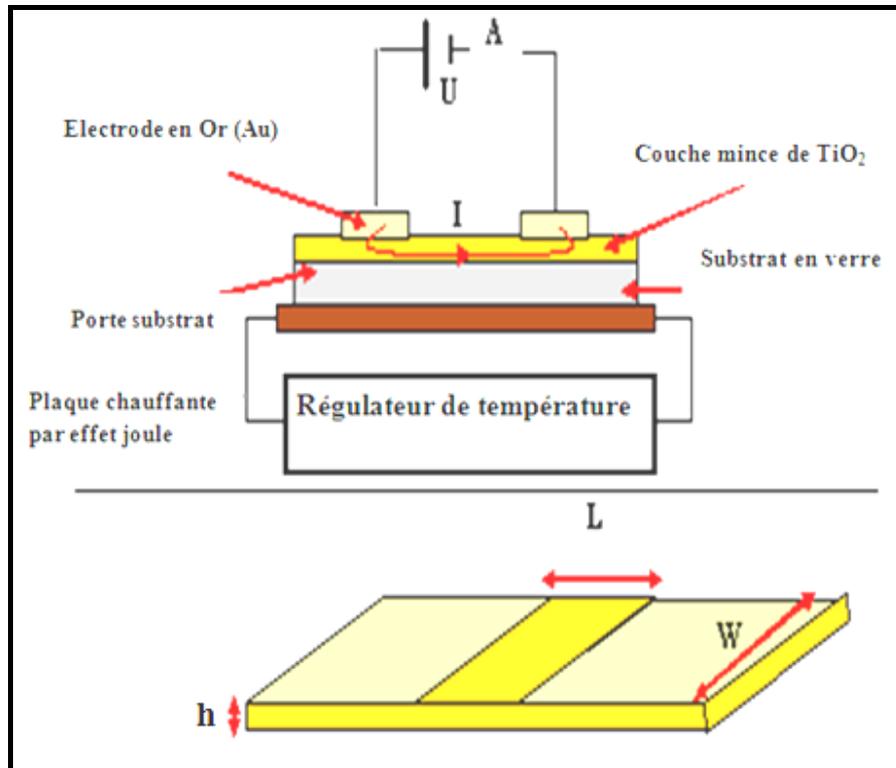
**Figure III.8.** principe de Mesure de la résistivité d'une couche mince par la technique de quatre pointes.

Nos mesures électriques ont été effectuées au Centre de Développement des Technologies Avancées (CDTA) Alger à l'aide d'un dispositif CMT-SERIES. C'est un appareil à quatre points, qui sert à mesurer la résistivité électrique des couches minces. Le courant utilisé dans notre cas est  $I = 100 \text{ mA}$ .

### III.2.6. Propriétés électriques : technique des deux pointes :

La caractérisation électrique des couches minces de  $\text{TiO}_2$  nécessite, dans le cas le plus simple, deux électrodes métalliques entre lesquelles un champ électrique externe oriente les porteurs vers une direction bien déterminée en utilisant un substrat résistif. Le résultat est un courant de conduction qui varie en fonction de la tension de polarisation appliquée entre les électrodes. Ces dernières, dans un même plan, donnent une structure appelée "coplanaire". Si les électrodes sont intercalées par une ou plusieurs couches, la structure résultante est appelée "sandwich". Dans notre caractérisation, nous avons utilisé la structure coplanaire. Sur un substrat en verre, nous avons déposé par pulvérisation deux électrodes métalliques en or séparées par une distance inter-électrodes de l'ordre du millimètre figure (III. 9).

Ces dépôts d'or ont été effectués à l'aide d'un pulvérisateur (Edward sputter coter S 150B). Une tension variable (U) appliquée sur l'échantillon créant ainsi un courant (I) mesuré à l'aide d'un KEITHLEY 617 qui permet de mesurer des faibles courants.



*Figure III.9.* principe de mesure électrique par la technique des deux pointes.



*Figure III.10.* Système des deux pointes, réalisé au LCMI (Université de Constantine).

## **Chapitre (IV)**

### ***Résultats et discussions***

Dans ce chapitre, nous allons étudier les propriétés des couches minces de TiO<sub>2</sub> dopées au Nickel, élaborées par le procédé dip-coating sur des substrats en verre, ITO et en aluminium.

## **IV.1. Analyses structurales :**

### **IV.1.1. Analyses DSC :**

Afin de suivre l'évolution structurale en fonction de la température de recuit des couches minces de TiO<sub>2</sub> dopées au Ni. Nous avons procédé à une analyse calorimétrique différentielle (DSC) de la poudre (xérogel) de TiO<sub>2</sub> (dopées à (2%) et (5%) de Ni et des substrats en aluminium (sans et avec dépôt de TiO<sub>2</sub>) Figure (IV.1, 2) sont chauffés avec une vitesse de chauffage de 5°C.min<sup>-1</sup>, dans un domaine de température compris entre l'ambiante et 500 °C.

Dans le cas des poudres de TiO<sub>2</sub> dopées à 2% et 5% de Ni, les courbes d'analyse thermique Figure (IV.1) montrent deux singularités :

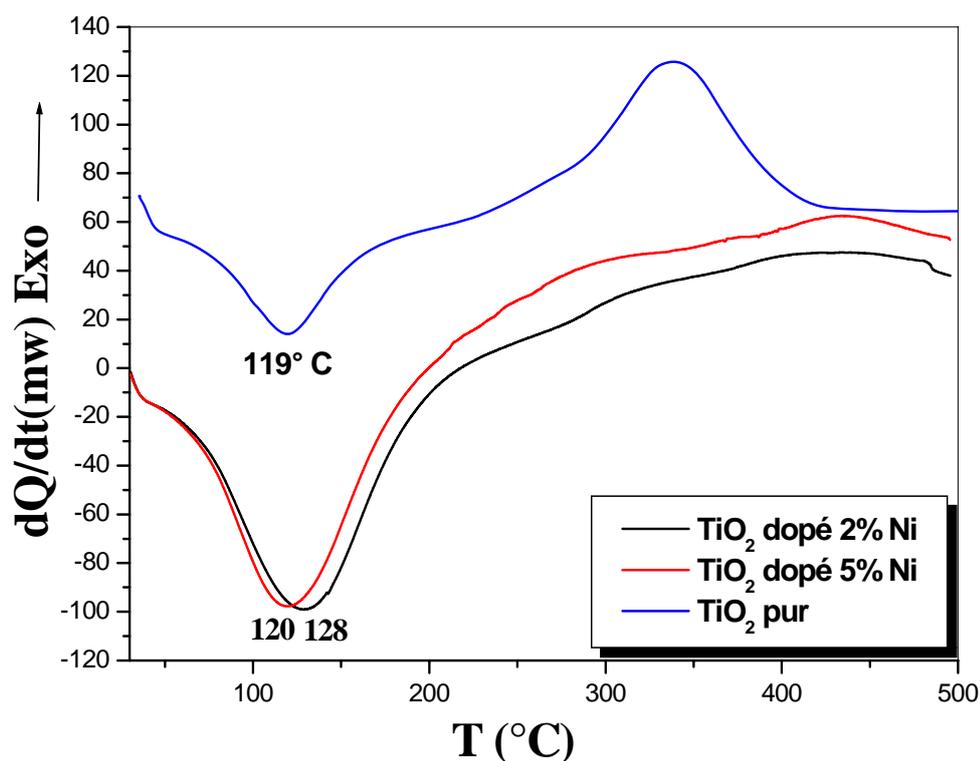
- Un pic endothermique qui s'étale de 50 °C à 279 °C pour le cas dopé 2% , et de 50 °C à 255°C pour celui 5%, correspondant à l'évaporation de l'eau et à la décomposition thermique du butanol ainsi que la carbonisation ou la combustion de l'acide acétique et de certains éléments constituant l'alkoxyde.
- Un pic exothermique qui s'étale de 370 °C à 488 °C pour le cas dopé 2%, et de 390 °C à 488 °C pour celui de 5%, correspondant à la cristallisation de l'oxyde de titane.

Lorsque nous comparons nos courbes Figure (IV.1) avec celle du TiO<sub>2</sub> pur [28], nous observons que le pic exothermique correspondant à l'oxyde de Titane dopé au Ni se déplace vers les hautes températures. Nous constatons que la température de cristallisation de l'oxyde de titane est de 370° C dans le cas de la poudre de TiO<sub>2</sub> dopée à 2% de Ni et 390° C pour celle à 5% de Ni, alors celle de l'état non dopée est de 300 °C [28]. Ce décalage est probablement dû au dopage par le Nickel, qui a retardé la formation de la phase cristalline de TiO<sub>2</sub>, ceci est en bonne accord avec la littérature [06].

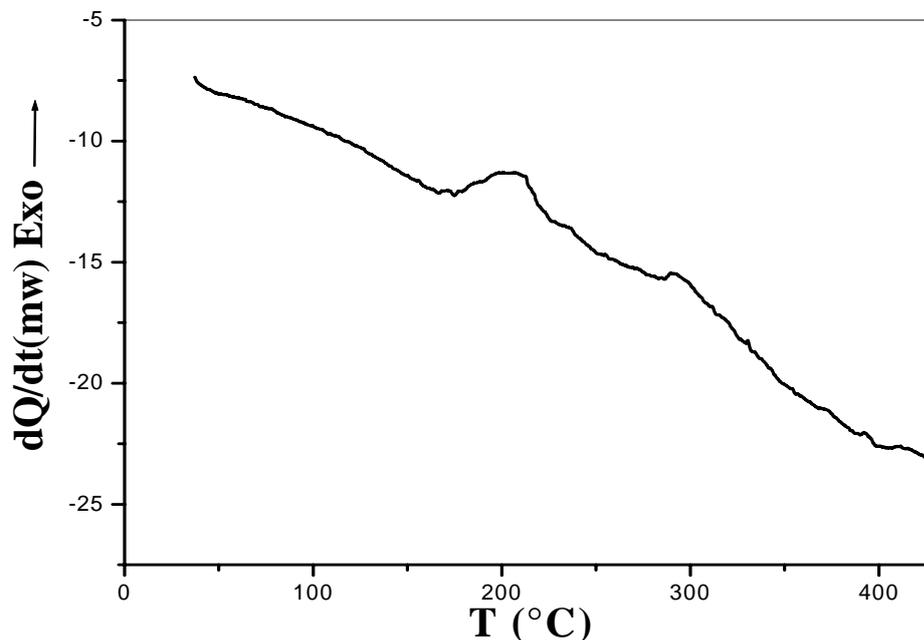
### Cas du substrat en Aluminium

La Figure (IV.2), représente la soustraction des deux courbes d'Aluminium sans et avec dépôt.

- Un pic exothermique s'étalant de 172 °C à 235 °C, qui correspond à la recristallisation des zones écrouies d'Aluminium.
- Un autre pic exothermique s'étalant de 285 °C à 483 °C, qui correspond à la cristallisation de l'oxyde de titane. Nous pouvons conclure que dans ce cas la formation de la phase cristalline de TiO<sub>2</sub> débute à 285 °C.



**Figure IV.1.** Courbe d'analyse thermique de la poudre de TiO<sub>2</sub> dopée au Nickel à 2%, 5% et l'état non dopé [28].



**Figure IV.2.** Courbe d'analyse thermique de  $TiO_2$  sur un substrat d'Aluminium .

#### **IV.1.2. Analyse des résultats DRX :**

Les figures (IV.3-8), illustrent les spectres des rayons X obtenus à différentes températures de recuit et sur différents substrats. Le maintien des échantillons à différentes températures de recuit est de 1 heure pour le verre et varie entre 1/2-2 Heures pour l'aluminium. Ces spectres mettent en évidence l'influence du Ni sur le changement de la nature des phases cristallines du titane.

Pour les échantillons traités de 400 à 500°C et dopés à 2 et 5% de Nickel figures (IV.3, 4,5), nous observons uniquement la formation de la phase anatase, et quelque soit la concentration du Ni. Nous notons la présence de pics de diffraction situés à  $2\theta(^{\circ})$  : 25.45, 38.10, 48.20, 54.25, 55.20, 62.85, 69.20, 70.40, 75.40, 83.15, qui correspondent aux plans (101), (004), (200), (105), (211), (204), (116), (220), (215), (312) de la phase anatase de l'oxyde de titane. Ces résultats sont en accord avec les travaux [6, 58]. Nous constatons aussi l'influence de la concentration du Ni sur l'oxyde de titane. Au fur et à mesure que le taux du Ni augmente de 2 à 5%, nous remarquons l'apparition d'autres pics ainsi que l'augmentation de l'intensité.

Les figures (IV.5, IV.6, IV.7), représentent les spectres de diffraction des rayons X des échantillons de TiO<sub>2</sub> pur, TiO<sub>2</sub> dopé à 2% et 5% Ni, obtenus aux températures de recuit 400, 450 et 500°C et pour différentes épaisseurs. D'après ces spectres, nous remarquons la disparition complète de la phase brookite dans le cas des échantillons dopés au Ni. Cette disparition est due probablement à l'introduction du Ni dans la matrice de l'oxyde de titane.

D'après la littérature [6, 58], les résultats obtenus montrent que les spectres de diffraction des rayons-X se décalent vers les petits angles, alors que sur nos courbes nous observons que ce décalage se fait vers les grands angles.

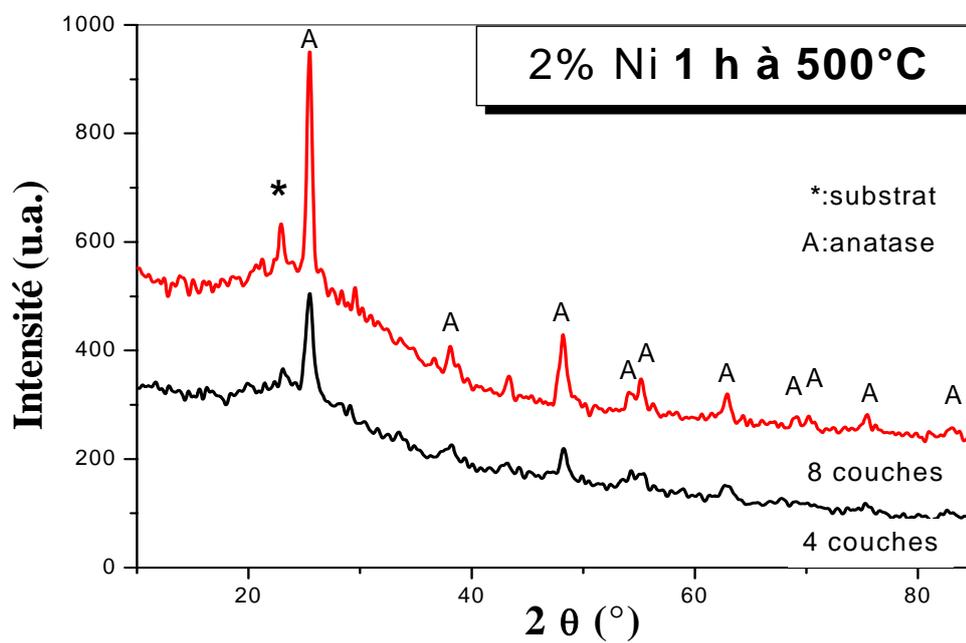
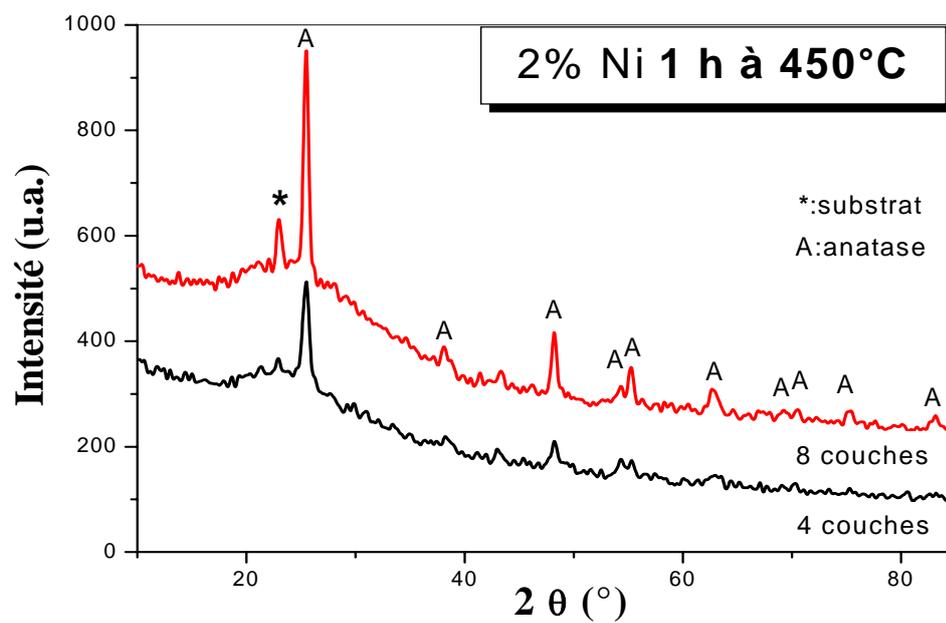
Ce qui est remarquable aussi c'est qu'il n'y a aucun pic correspondant au Nickel dans tous les échantillons, car la quantité du dopant est très faible.

#### Cas des poudres

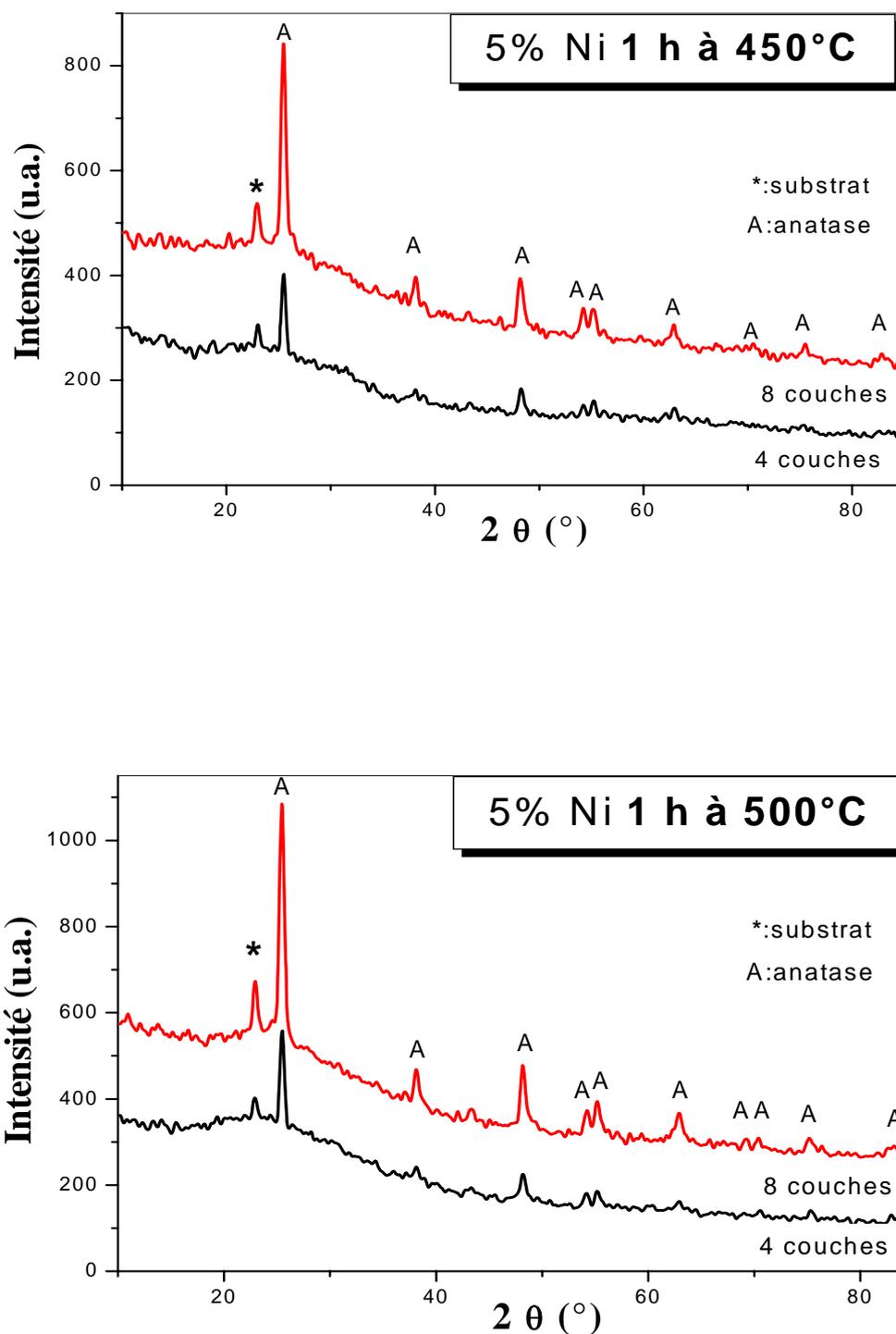
Dans le cas des poudres figure (IV.9), nous ne constatons aucune formation de phases de TiO<sub>2</sub>, donc notre poudre est amorphe.

Nous savons que la cristallisation de la poudre de l'oxyde de titane dépend des conditions de travail. Dans le travail d'Ivanda et *al.* [113], l'excellente commande du taux d'hydrolyse de Ti (IV)-isopropoxide par une réaction d'estérification entre l'acide carboxylique (acétique, formique, oxalique) et l'alcool (éthanol, amyliques) ont été réalisées. Ils ont trouvé que la cristallisation de la poudre de TiO<sub>2</sub> obtenue par voie sol-gel dépend de l'acide utilisé; pour l'acide acétique la poudre est amorphe quelque soit l'alcool utilisé (éthanol ou amyliques), mais pour l'acide formique ils ont trouvé qu'il y a avec la phase amorphe une quantité des nano-particules d'anatase (la taille des grains est de 6 nm). Musé et *al* [114] ont obtenu une poudre de TiO<sub>2</sub> cristallisée en deux phases : l'anatase et la brookite.

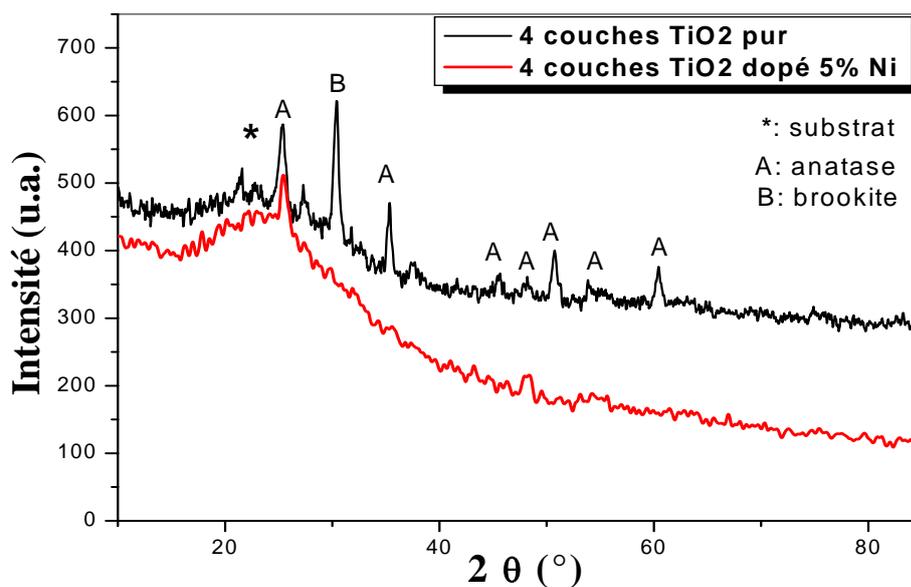
Donc, il est nécessaire dans notre cas de faire un recuit à haute température pour cristalliser la poudre figure (IV.1).



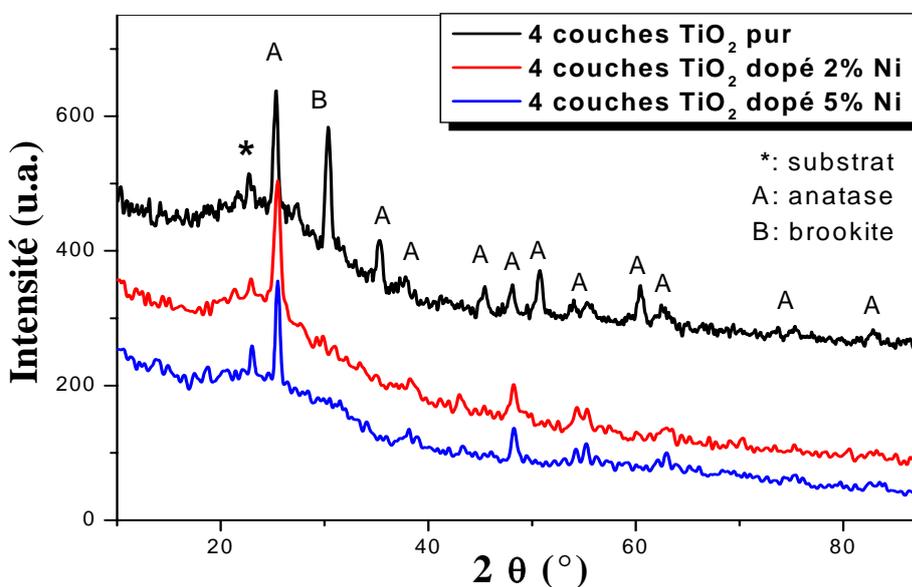
**Figure IV.3.** Spectres de diffraction des rayons X des couches minces de  $\text{TiO}_2$  dopées 2% Ni obtenus aux températures 450 et 500°C et pour différents nombres de trempages.



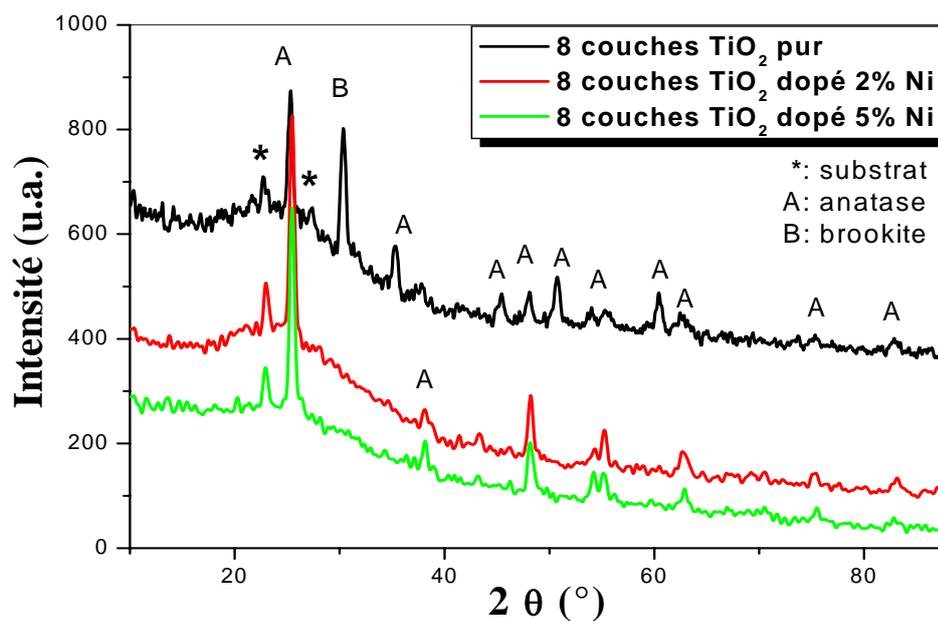
**Figure IV.4.** Spectres de diffraction des rayons X des couches minces de TiO<sub>2</sub> dopées 5% Ni obtenus aux températures 450 et 500°C et pour différents nombres de trempages.



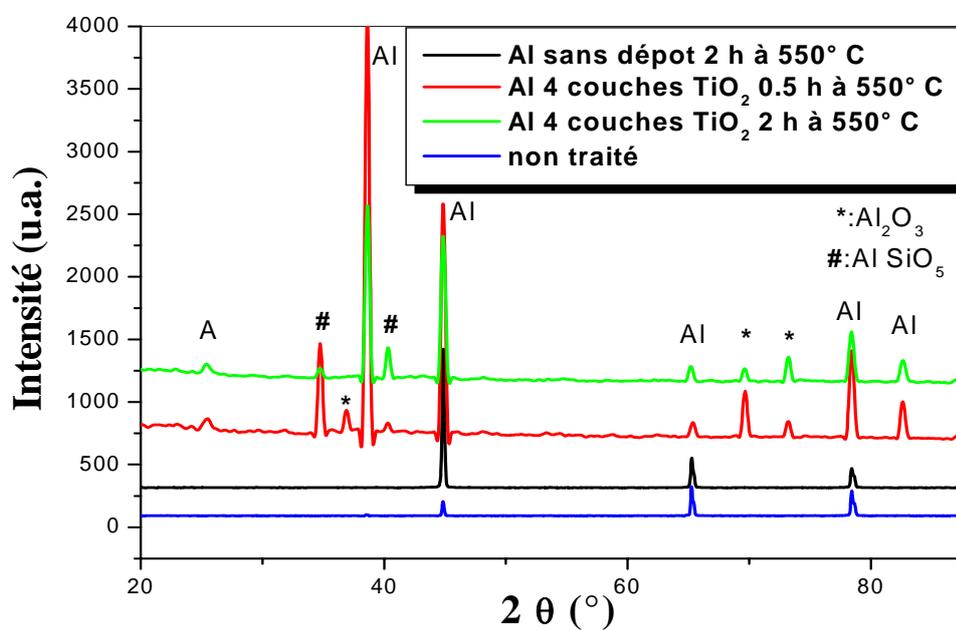
**Figure IV.5.** Spectres de diffraction des rayons X des couches minces de  $\text{TiO}_2$  non dopées et  $\text{TiO}_2$  dopées 5% Ni obtenus à la température de 400 °C pour 4 trempages.



**Figure IV.6.** Spectres de diffraction des rayons X des couches minces de  $\text{TiO}_2$  non dopées et  $\text{TiO}_2$  dopées 5% Ni obtenus à la température de 450 °C pour 4 trempages.



**Figure IV.7.** Spectres de diffraction des rayons X des couches minces de TiO<sub>2</sub> non dopées, dopées 2% et 5% Ni obtenus à la température 450 °C pour 8 trempages.

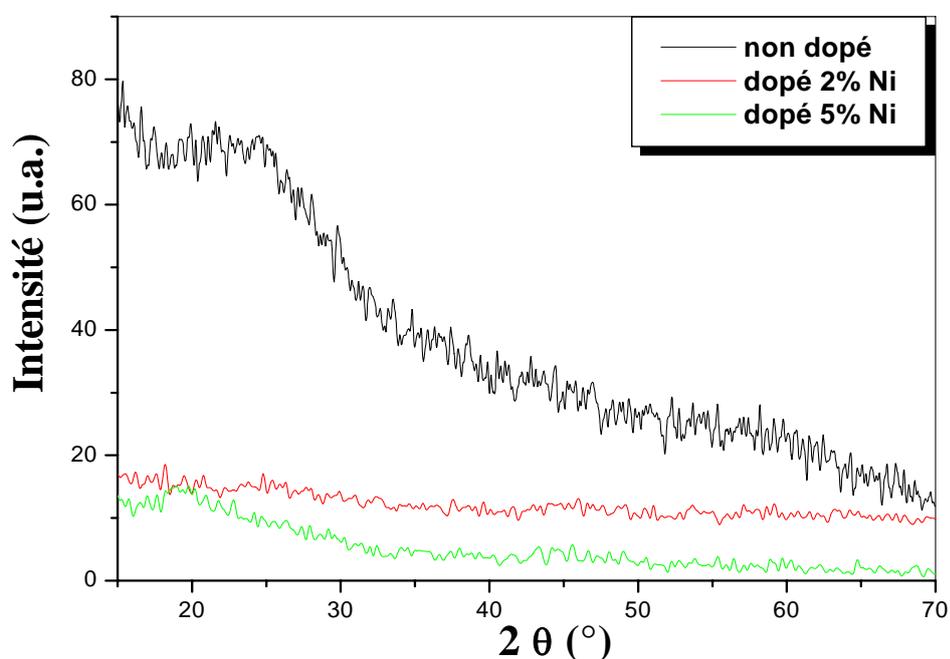


**Figure IV.8.** Spectres de diffraction des rayons X des couches minces de TiO<sub>2</sub> non dopées, obtenus à la température 550 °C pour 4 trempages sur des substrats d'aluminium.

La figure (IV .8).montre un spectre de diffraction du dépôt de  $\text{TiO}_2$  sur des substrats en aluminium, pour une température de recuit de  $550^\circ\text{C}$  et deux temps de maintien 1/2 h et 2 h.

Dans le cas du dépôt de l'oxyde du titane sur l'aluminium, la formation de la phase anatase se fait uniquement dans une seule direction et suivant le plan (101) et cela dépend aussi de la composition chimique de substrat d'aluminium, les autres pics correspondent à l'aluminium,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{AlSiO}_5$ , nos résultats sont en bon accord avec la littérature [14].

Nous observons en plus l'apparition d'une autre raie d'Aluminium correspondant aux plans (111), qui est due probablement à la disparition des contraintes sous l'effet de la température de recuit.



**Figure IV.9.** Spectres de diffraction des rayons X de xérogel de  $\text{TiO}_2$  non dopé [28] et dopé Ni.

#### IV.1.3. Détermination de la taille des grains :

Les spectres de rayons X réalisés sur les différents échantillons recuit pendant 1 h à  $400, 450, 500^\circ\text{C}$  ont montré un bon taux de cristallinité. De plus, une différence importante de niveau de la cristallisation est observée pour les différentes températures de recuit. Ces spectres ont permis de déterminer la structure ainsi que la taille des nano-cristaux de l'oxyde de titane dopé au Nickel. La taille des grains est calculée à partir de l'équation de Scherrer [115] :

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

Où : L est la taille des grains ([L] = nm),  $\lambda$  est la longueur d'onde du faisceau de rayons X incident,  $\Delta(2\theta) = \beta$  est la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction et  $\theta$  est la position du pic considéré. Les distances sont exprimées en (Å) et les angles en radian.

Le tableau IV.1. Présente les différentes tailles calculées pour différentes températures de recuit et différentes épaisseurs (nombre de couches). Nous constatons que quelque soit la température de recuit et le nombre de couches, la taille des cristallites augmente en fonction de la température et de l'épaisseur. Mais celle-ci diminue lorsqu'on introduit les ions  $\text{Ni}^{2+}$ , qui font changer la charge extérieure des particules de la solution de  $\text{TiO}_2$  et éloigner les particules de l'oxyde de titane les unes des autres pendant le processus de synthèse [116].

Pour le cas du dépôt de l'oxyde de titane sur des substrats en aluminium, nous constatons que le temps de recuit influe sur la taille des nanoparticules d'anatase. Cette dernière augmente avec l'augmentation du temps de recuit.

**Tableau IV.1:** Taille des grains et identification des pics de diffraction des couches minces étudiées.

substrat	Nombre de trempages	Température (°C)	Phase	plan (hkl)	Pourcentage de dopant		
					0%	2%	5%
					<i>L (nm)</i>		
verre	8	450	Anatase	(101)	22.2	19.5	20.2
verre	8	500	Anatase	(101)	/	19.2	19.1
	4	400	Anatase	(101)	14.3	/	12.3
verre	4	450	Anatase	(101)	21.2	15.0	19.3
	4	500	Anatase	(101)	/	15.6	20.7
Al	4	550 (1/2 h)	Anatase	(101)	11.5	/	/
	4	550 (2 h)	Anatase	(101)	18.7	/	/

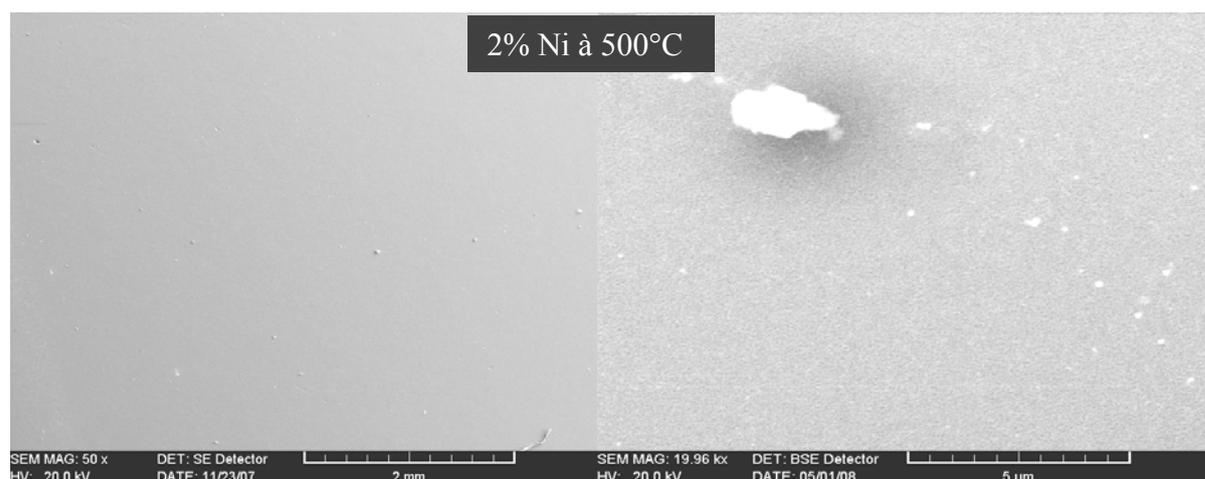
## IV.2. Morphologie des couches minces :

Les micrographies figure (IV.10), montrent que nos films minces 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  $\text{TiO}_2$ .

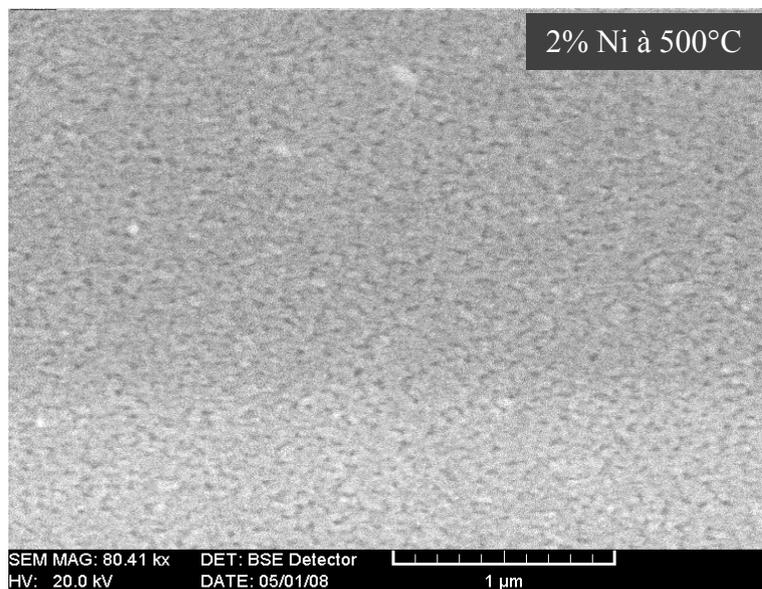
Ces observations traduisent le fait que les contraintes introduites par la température lors de la cristallisation ne sont pas si importantes au point de détériorer la continuité de nos films.

La micrographie figure (IV.11), illustre la morphologie du film de  $\text{TiO}_2$  dopé à 2% Ni, déposé sur un substrat en ITO, recuit à  $500^\circ\text{C}$  pendant un temps de maintien d'une heure. Cette micrographie est presque identique à celle observée dans le cas des films de  $\text{TiO}_2$  non dopé [117]. Les grains ont des orientations aléatoires qui sont confirmées par la diffraction des rayon-X, et la surface est très homogène.

Dans le cas de dépôt de  $\text{TiO}_2$  sur l'aluminium figure (IV.12), elle représente deux échantillons déposés dans les mêmes conditions (même nombre de trempage et recuit à  $550^\circ\text{C}$ , mais ils ont subi deux temps de maintien l'un de 0.5 heure et l'autre 2 heures. Nous observons une formation des particules dans la couche : les particules de couleur blanche sont des cavités de  $\text{TiO}_2$  aléatoirement formées au cours de recuit [118]. Et les particules en noire sont des oxydes correspond au substrat.



**Figure IV.10.** Images MEB des couches minces de  $\text{TiO}_2$  dopée 2% Ni sur un substrat ITO recuit 1h à  $500^\circ\text{C}$ .

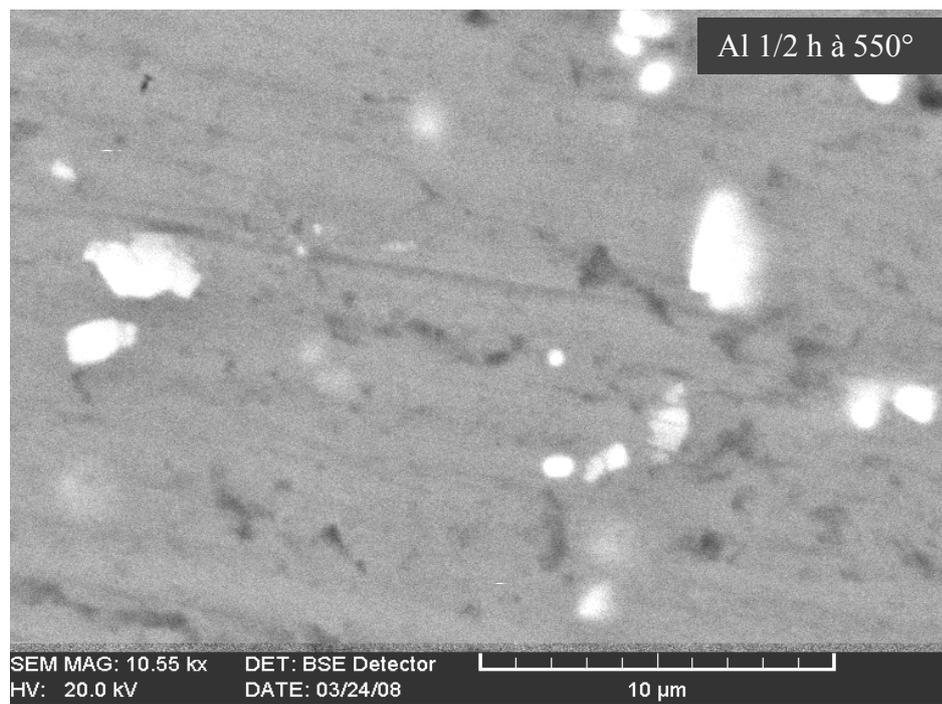
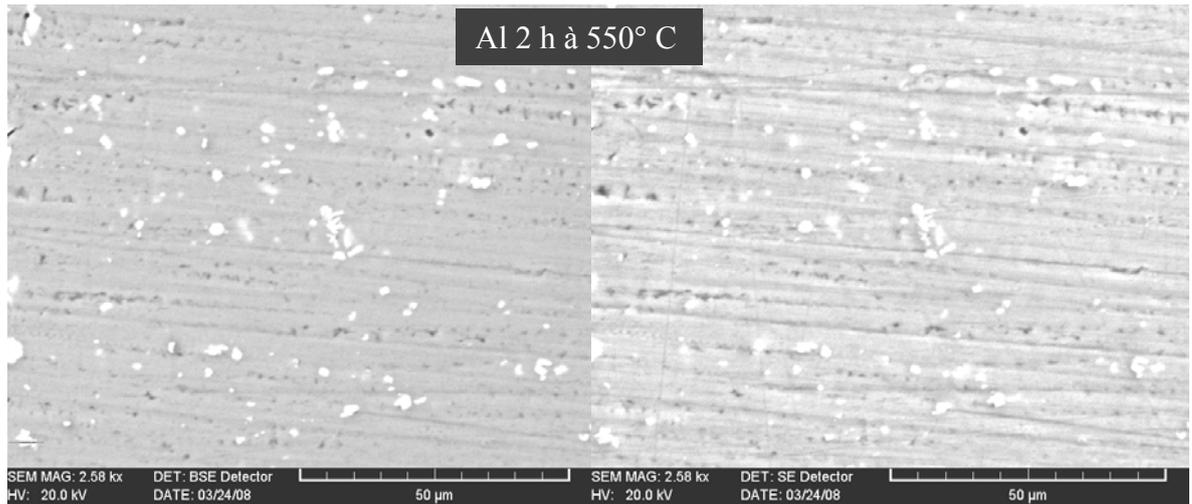


**Figure IV.11.** Image MEB De morphologie des couches minces de  $TiO_2$  dopée 2% Ni sur un substrat ITO recuit 1h à 500°C.

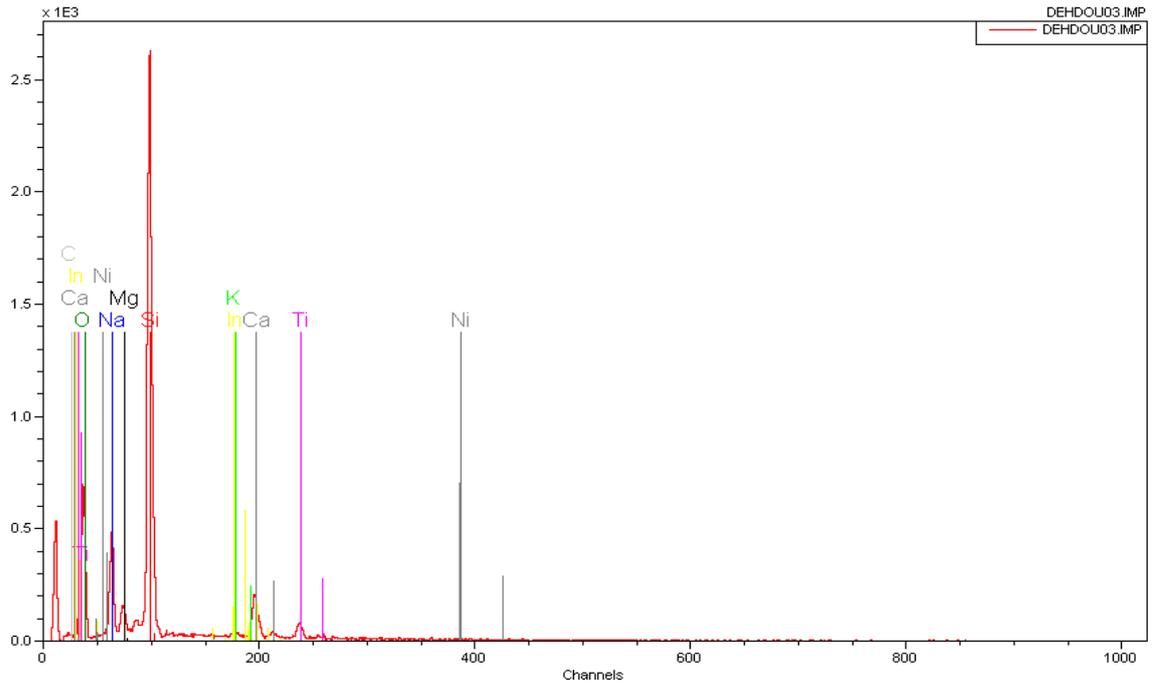
La figure (IV.13) montre l'analyse quantitative par EDX des couches minces de  $TiO_2$  dopées au Ni. Elle illustre l'existence des différents éléments : nous constatons des quantités titane, d'oxygène et une faible quantité de Ni. Alors que les autres éléments (Si, Mg, Ca, In, C, Na) sont les constituants du substrat.

**Tableau IV.2:** Pourcentages des éléments d'après l'analyse EDX.

<i>élément</i>	<i>Si</i>	<i>O</i>	<i>Na</i>	<i>Ca</i>	<i>Mg</i>	<i>Ti</i>	<i>Ni</i>	<i>C</i>	<i>In</i>
<i>C (%)</i>	<i>30.1</i>	<i>50.8</i>	<i>6.91</i>	<i>4.60</i>	<i>1.7</i>	<i>1.88</i>	<i>0.09</i>	<i>3.2</i>	<i>0.72</i>



**Figure IV.12.** Image MEB des couches minces de TiO<sub>2</sub> sur un substrat d'Aluminium recuit 1/2 et 2h à 550°C.



**Figure IV.13.** Spectre EDX d'une couche mince de  $\text{TiO}_2$  dopée 2% Ni sur les substrats de l'ITO recuit 1 h  $500^\circ\text{C}$ .



**Figure IV.14.** Image des zones sélectionnées pour l'analyse EDX.

### **IV.3. Propriétés optiques :**

#### **IV.3.1. Spectres de transmittance :**

De notre part, nous avons suivi l'évolution de transmittance  $T$ , des couches minces, en fonction de la longueur d'onde. La transmittance  $T$  étant définie comme le rapport de l'intensité transmise à l'intensité incidente. Les courbes  $T(\lambda)$  obtenues sont appelées spectres de transmission et sont composés de deux régions.

- Une région caractérisée par une forte absorption située à  $\lambda < 350$  nm, cette absorption est due à la transition électronique inter bande, ce qui justifie son utilisation pour la détermination du gap optique des films.
- Une région d'une grande transmittance, elle est de l'ordre de 50 à 90 % pour l'ensemble des films sur une large gamme de longueur d'onde de 350 à 800 nm. Cette transparence élevée est l'une des propriétés qui explique l'intérêt porté aux couches minces de  $\text{TiO}_2$ .

De plus, l'exploitation de ce type de spectre nous permet d'accéder à la détermination de l'épaisseur des films, ainsi qu'à certaines autres caractérisations optiques : seuil d'absorption optique, l'indice de réfraction et la porosité du matériau et même la densité des films.

##### **IV.3.1.1. Influence de nombre de trempage (épaisseur) :**

En générale, les spectres de transmittance présentent la même allure pour les cas dopé ou non dopé.

Il faut noter la présence des franges d'interférences dans la région de forte transparence. Ces franges sont dues aux réflexions multiples aux niveaux des interfaces film/substrat et film/air. La présence de telles franges traduit le fait que nos films sont suffisamment épais d'une part et présentent un aspect lisse à la surface libre d'autre part. Si la surface des films est rugueuse, à l'interface film/air les rayonnements subissent une diffusion dans plusieurs directions au lieu d'une réflexion. Oh *et al.* [119], Kim *et al.* [120] montrent que les franges de fluctuation sont dues à l'interférence de couleur et à l'augmentation de l'épaisseur des couches minces de  $\text{TiO}_2$ .

Afin de suivre l'évolution de la transmission des couches minces de  $\text{TiO}_2$  dopées au Ni, pour une même température de recuit pendant 1 h, nous avons élaboré des films de 2, 3, 4, 6 et 8 couches. Nous constatons qu'au fur et à mesure que nous augmentons le nombre de trempage (épaisseur), nous provoquons l'apparition des franges d'interférences.

Nous observons que le nombre de franges devient important et le gap diminue dans le cas de 8 couches. Cette diminution du gap est due probablement à l'augmentation de la quantité de TiO<sub>2</sub> formé (plus des électrons libre) et l'effet du Nickel figures (IV, 15 - 18).

#### **IV.3.1.2. Influence de température de recuit :**

Afin de suivre l'évolution de la transmission des couches minces de TiO<sub>2</sub> en fonction de la température de recuit, nous avons élaborées des films de 2, 3, 4, 6, et 8 couches à différentes températures de recuit.

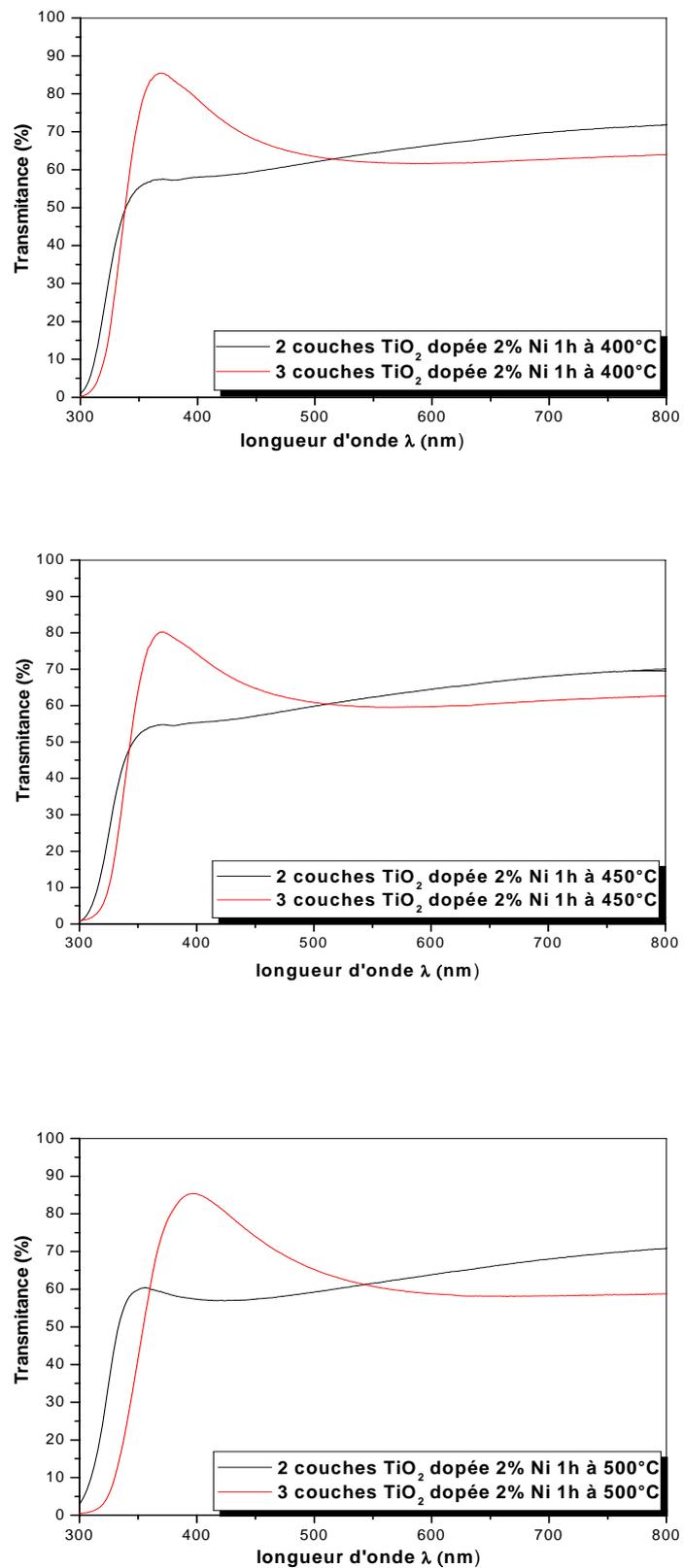
La température de recuit influe sur l'épaisseur des couches et le taux de cristallinité de TiO<sub>2</sub>, puis la taille des grains qui influe à son tour sur le gap optique.

#### **IV.3.1.3. Influence du dopant :**

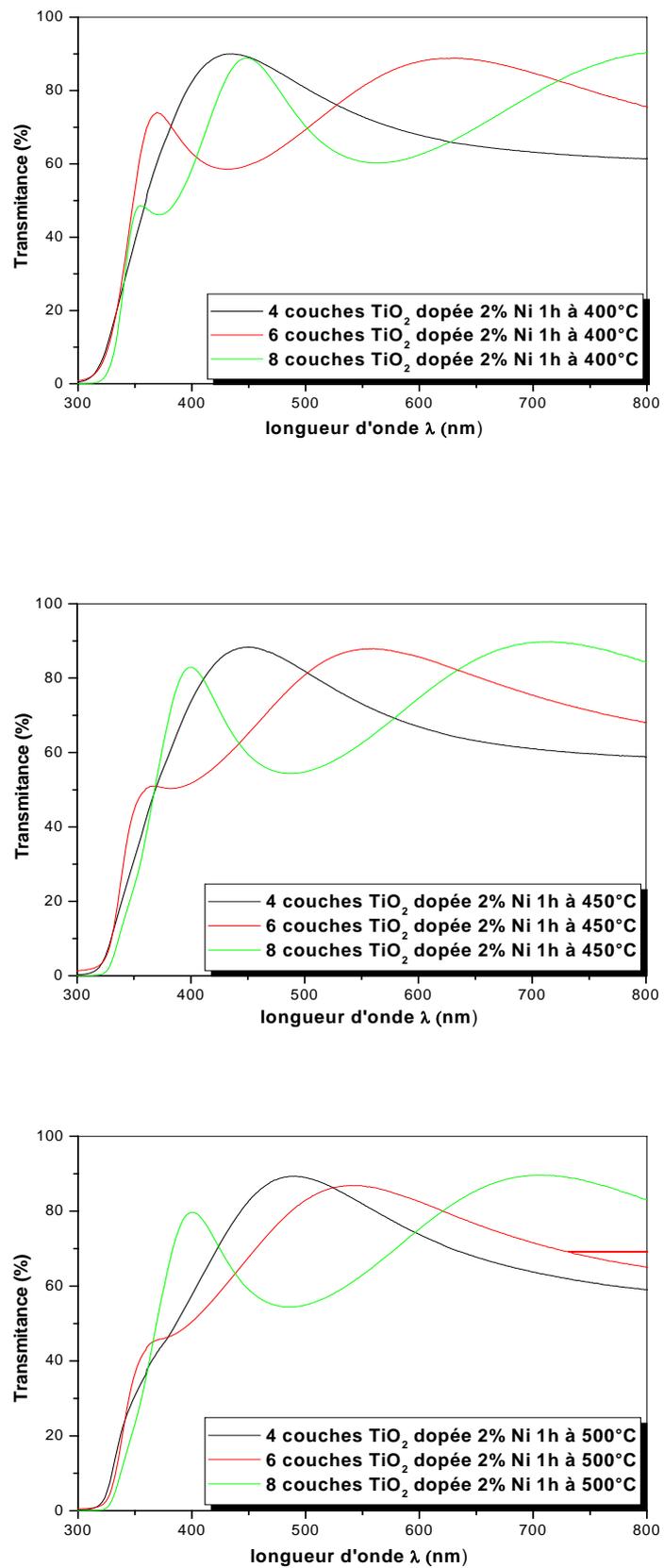
La figure (IV-19) montre les spectres de transmittance des couches minces de TiO<sub>2</sub> pour l'état non dopé, dopé à 2% et dopé à 5% de Ni et à différentes températures de recuit.

Nous remarquons un décalage des spectres de transmittance vers le domaine du visible (350-800 nm) et la diminution de la transmittance de 90% jusqu'à 50%. Ces phénomènes dépendent de l'augmentation du taux de dopant, l'épaisseur et la température de recuit.

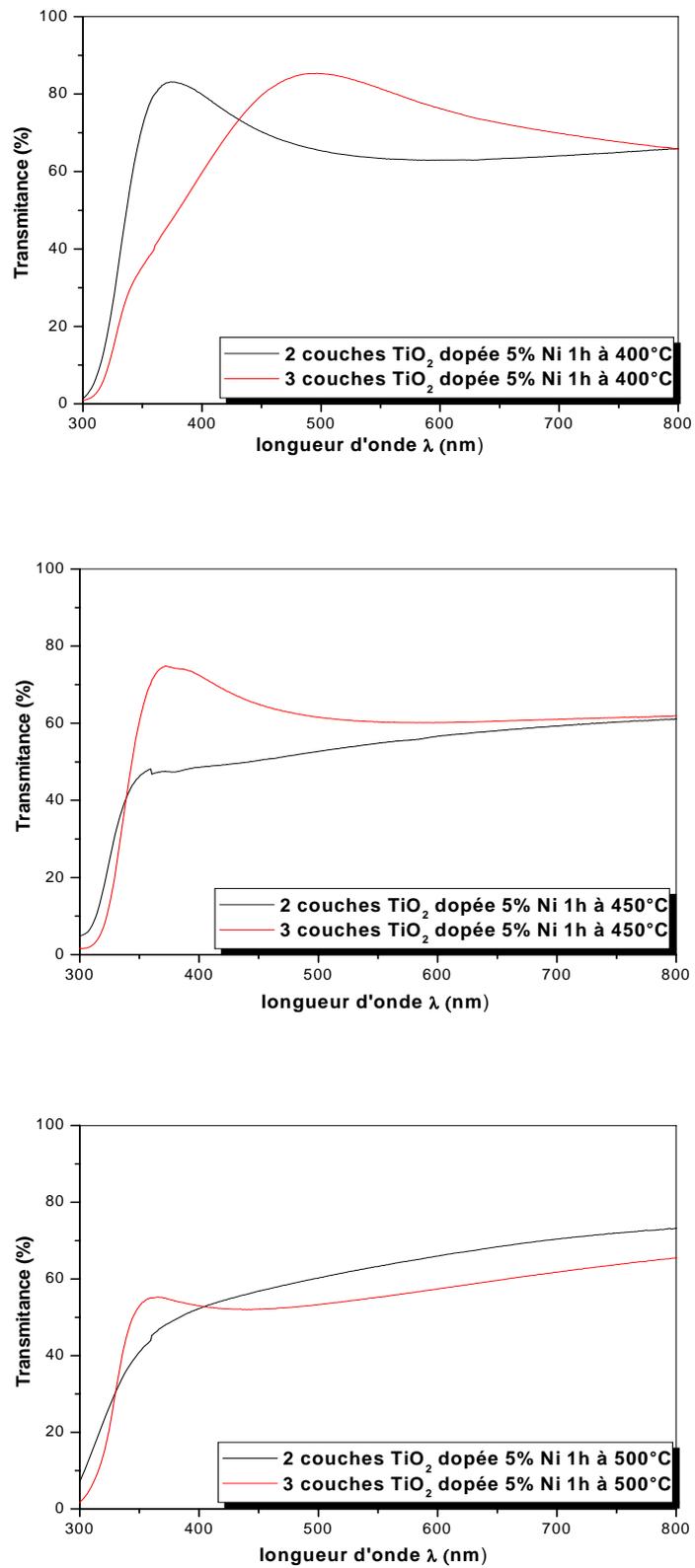
Selon la littérature [92,116] les résultats d'UV-visible montrent un décalage des spectres vers le domaine visible. Ce décalage est la conséquence de l'introduction du Ni comme dopant. La particule de Nickel absorbe la lumière UV et interdit la pénétration dans le TiO<sub>2</sub> [92], ou le niveau d'énergie du Ni<sup>2+</sup> / Ni<sup>+</sup> est au-dessous du bord de la bande de conduction du TiO<sub>2</sub> [116].



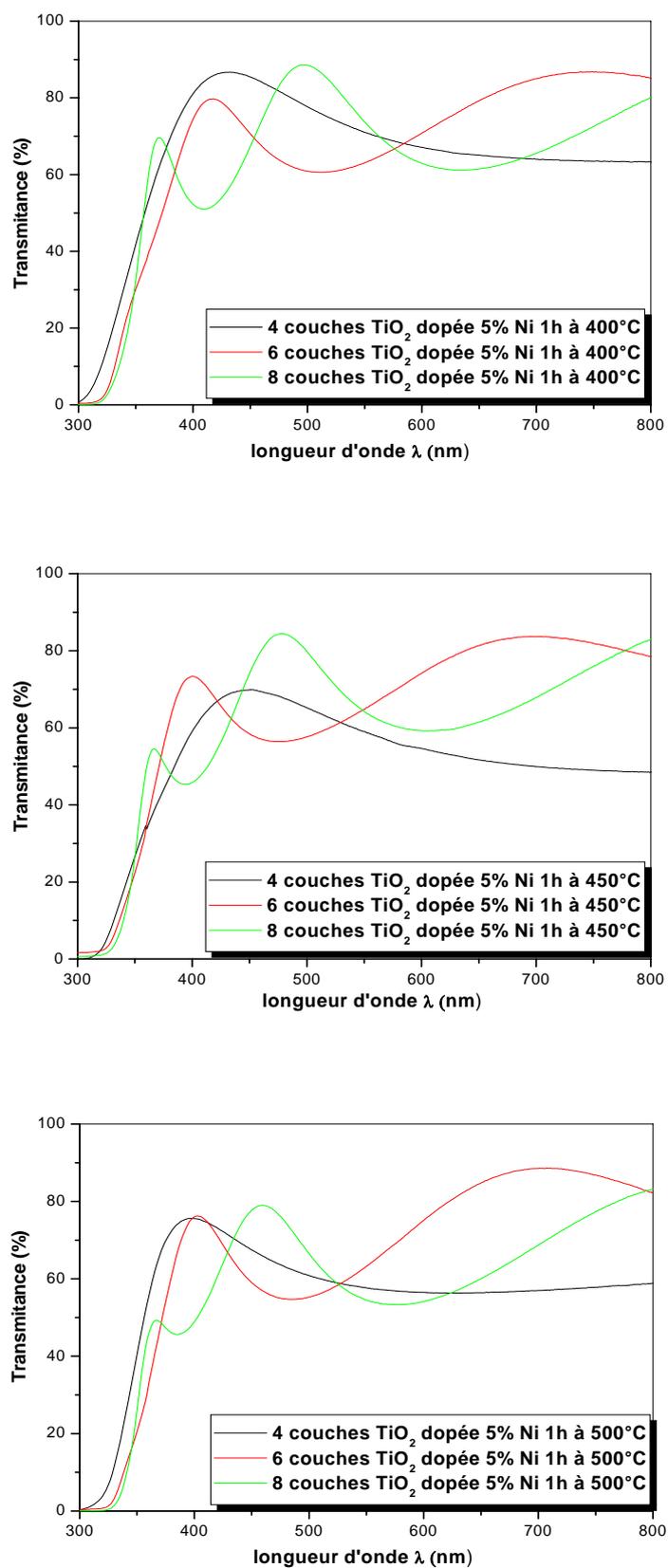
**Figure IV.15.** Spectres de transmittance des couches minces TiO<sub>2</sub> dopées 2% Ni : Pour 2 et 3 couches et différentes températures de recuit.



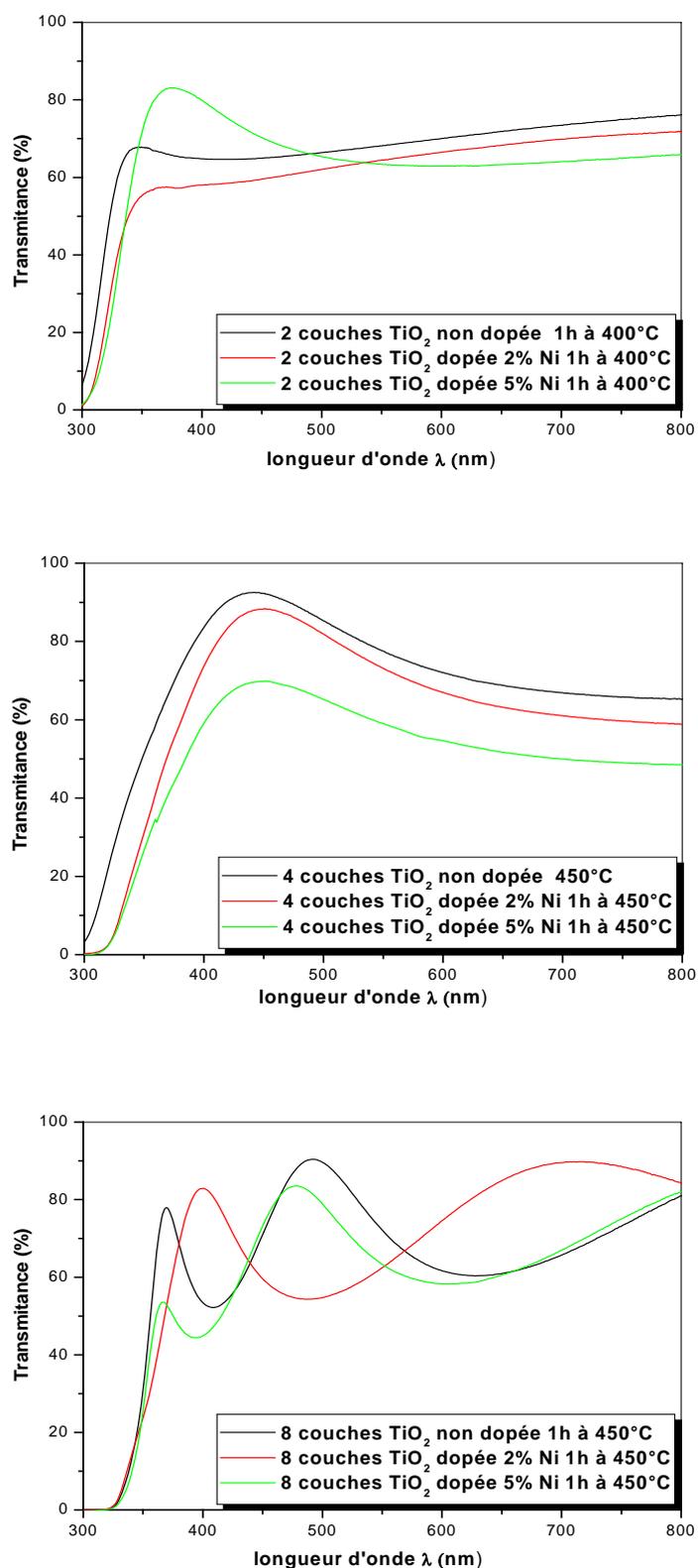
**Figure IV.16.** Spectres de transmittance des couches minces TiO<sub>2</sub> dopées 2% Ni : Pour 4, 6 et 8 couches et différentes températures de recuit.



**Figure IV.17.** Spectres de transmittance des couches minces TiO<sub>2</sub> dopées 2% Ni : Pour 2 et 3 couches et différentes températures de recuit.



**Figure IV.18.** Spectres de transmittance des couches minces TiO<sub>2</sub> dopées 2% Ni : Pour 4, 6 et 8 couches et différentes températures de recuit.



**Figure IV. 19.** Spectres de transmittance des couches minces TiO<sub>2</sub> non dopées, dopées 2% Ni et 5% : Pour différent nombre de trempage et différentes températures de recuit.

### IV.3.2. Calcul des paramètres optiques :

#### IV.3.2.1. Indice de réfraction ( $n$ ) :

L'oxyde de titane est un matériau transparent, dont l'indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2,5 (phase rutile) [121]. Sous forme de couche mince, son indice de réfraction varie en fonction des conditions d'élaboration.

Les indices de réfraction pour nos couches minces de TiO<sub>2</sub> ont été calculés à partir du spectre de transmittance mesuré.

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

$$S = \frac{1}{2} \left( n_o^2(\lambda) + n_s^2(\lambda) \right) + 2n_on_s \frac{T_{\max}(\lambda) - T_{\min}(\lambda)}{T_{\max}(\lambda) \times T_{\min}(\lambda)} \quad (\text{IV.3})$$

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

**Tableau IV.3:** Variation de l'indice de réfraction ( $n$ ) calculé en fonction des températures de recuit et les cas non dopé, dopé à 2% et dopé à 5% du Nickel.

<i>Nombre de trempage</i>	<i>Température (°C)</i>	<i>Indice de réfraction(n)</i>		
		<i>Pourcentage de dopant</i>		
		<i>Non dopé</i>	<i>Dopé 2%</i>	<i>Dopé 5%</i>
<b>6</b>	<b>400</b>	<b>2,54</b>	<b>2,42</b>	<b>2,47</b>
	<b>450</b>	<b>2,68</b>	<b>2,01</b>	<b>2,48</b>
	<b>500</b>	<b>2,79</b>	<b>/</b>	<b>2,60</b>
<b>8</b>	<b>400</b>	<b>2,65</b>	<b>2,12</b>	<b>2,61</b>
	<b>450</b>	<b>2,71</b>	<b>2,73</b>	<b>2,44</b>
	<b>500</b>	<b>2,67</b>	<b>2,65</b>	<b>2,18</b>

Nous constatons que les valeurs expérimentales de l'indice calculées des échantillons dopés sont nettement inférieures à celle des échantillons non dorés.

#### IV.3.2.2. Epaisseur ( $h$ ) :

D'après la méthode des franges d'interférence [119.120.122], nous tirons les constantes physiques ( $T$ ,  $\lambda$ ,  $n$ ,  $s$ ) à partir des courbes mesurés figures (IV.15-17). Ces dernières sont utilisées pour le calcul des épaisseurs et de l'indice de réfraction ou :

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

$$h = \lambda_1 \lambda_2 / 2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1) \quad (\text{IV.4})$$

Où :

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

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

$$n_{1,2} = 2S \left[ N + (N^2 - S^2)^{1/2} \right]^{1/2} \quad (\text{IV.5})$$

$S$  : indice de réfraction du substrat.

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

$$N_{1,2} = 2S \cdot \left[ \frac{(T_M - T_m)}{T_M T_m} \right] + \left[ \frac{S^2 + 1}{2} \right] \quad (\text{IV.6})$$

Où :

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

Afin de calculer l'épaisseur des couches minces de l'oxyde de titane dopées au Ni, nous avons utilisé les spectres de transmittance pour les nombre de trempage de 6 et 8.

Nous remarquons que l'épaisseur diminue en fonction de la température de recuit et ceci quelque soit le cas considéré. Cette diminution de l'épaisseur est expliquée par la transformation désordre → ordre de la matière (amorphe → cristalline).

**Tableau IV.4.** 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 h (nm)</i>		
		<i>Pourcentage de dopant</i>		
		<i>Non dopé</i>	<i>Dopé 2%</i>	<i>Dopé 5%</i>
<b>6</b>	<b>400</b>	<b>271</b>	<b>271</b>	<b>284</b>
	<b>450</b>	<b>268</b>	<b>220</b>	<b>270</b>
	<b>500</b>	<b>256</b>	<b>/</b>	<b>260</b>
<b>8</b>	<b>400</b>	<b>421</b>	<b>280</b>	<b>304</b>
	<b>450</b>	<b>368</b>	<b>268</b>	<b>230</b>
	<b>500</b>	<b>272</b>	<b>260</b>	<b>227</b>

#### **IV.3.2.3. Gap optique :**

D'après le tableau (IV.5), nous pouvons constater que la valeur du gap optique diminue en fonction de la température de recuit et de la concentration de dopant. La diminution des valeurs des gaps optiques des couches minces TiO<sub>2</sub> dopées au Ni est une conséquence de l'effet du Nickel sur la matrice de l'oxyde de titane. Elle est causée principalement par l'augmentation de la concentration des électrons libres dans les couches minces.

**Tableau IV.5:** Largeur de la bande interdite.

Nombre de trempage (épaisseur)	Température (°C)	Gap optique (eV)		
		Pourcentage de dopant		
		Non dopé	dopé 2%	dopé 5%
4	400	4.04	3.88	3.94
	450	4.01	3.86	3.83
	500	3.92	3.82	3.82
6	400	3.91	3.80	3.81
	450	3.80	3.78	3.72
	500	3.76	3.75	3.73
8	400	3.82	3.74	3.71
	450	3.72	3.69	3.69
	500	3.70	3.67	3.64

#### IV.4. Propriétés électriques :

##### IV.4.1. Résistivité électrique :

La figure (IV.20) représente les valeurs mesurées de la résistance carrée (par unité de surface) des couches minces de TiO<sub>2</sub> déposées sur des substrats en Aluminium.

D'après la courbe et la relation de la résistivité électrique suivante:

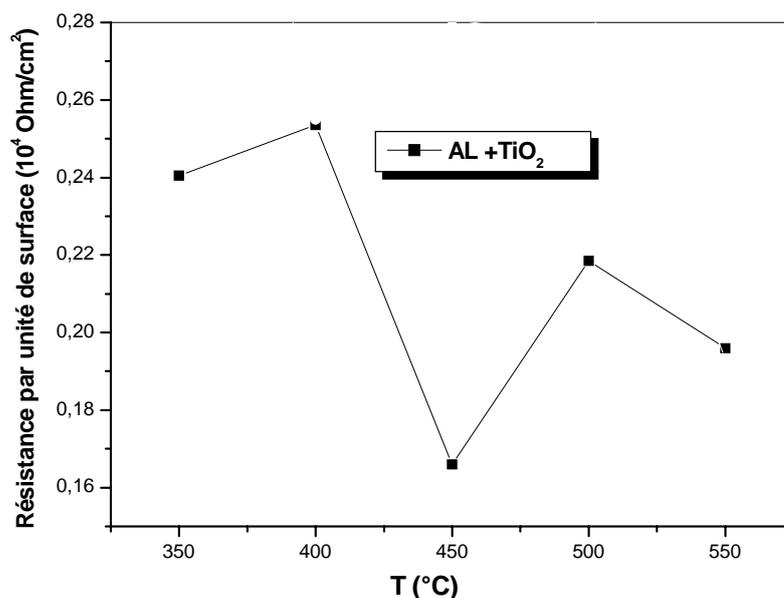
$$\rho = R_s \cdot h \quad (\text{IV.7})$$

Où :

$R_s$  : est la résistance carrée (La résistance par unité de surface).

$h$  : l'épaisseur de la couche.

La valeur de la résistivité électrique pour les épaisseurs qui varient entre 80 et 140 nm selon [28], est de l'ordre de  $10^{-1} \Omega/\text{cm}$ .



**Figure IV.20.** Courbe de variation de la résistance carrée de TiO<sub>2</sub> en fonction et la température de recuit.

#### IV.4.2. Conductivité électrique :

Les mesures électriques que nous avons effectuées sont principalement des caractéristiques courant-tension ( $I = f(U)$ ). En variant la tension de polarisation de 0 – 9 V le courant qui circule dans l'échantillon est mesuré à l'aide d'un pico-ampèremètre (KEITHLEY 617) qui peut mesurer des courants jusqu'à  $10^{-12}$  A.

La mesure de la pente de la caractéristique courant-tension conduit à la valeur de la résistance, à partir de la loi d'ohm [123]:

$$U = R \cdot I \quad (\text{IV.8})$$

Cette loi représente une variation linéaire entre le courant et la tension (contact ohmique).

I : le courant qui passe entre les deux points.

R : la résistance de la couche.

Tenant compte de la géométrie (distance inter-électrodes L, épaisseur h et section de la couche conductrice S), la résistance des échantillons est donnée par :

$$R = \rho.L/S = (\rho.L/w.h) = (1/\sigma).(L/w.h) \quad (IV.9)$$

Donc à partir de la caractéristique ohmique  $I = f(U)$ , nous pouvons déduire la conductivité  $\sigma$  à différentes températures (fig. IV.21). La conductivité est donnée par l'expression suivante (pour chaque température) :

$$\sigma = \left( \frac{L}{w.h} \right) \left( \frac{1}{R} \right) \quad (IV.10)$$

$\sigma$  : la conductivité électrique du film.

R : la résistance.

W : la largeur de l'électrode

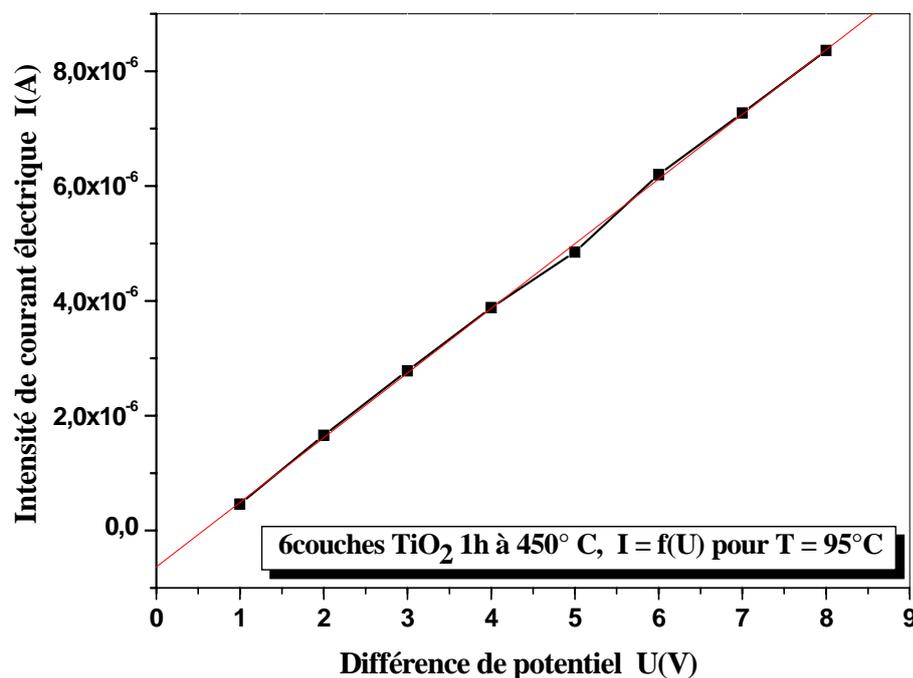
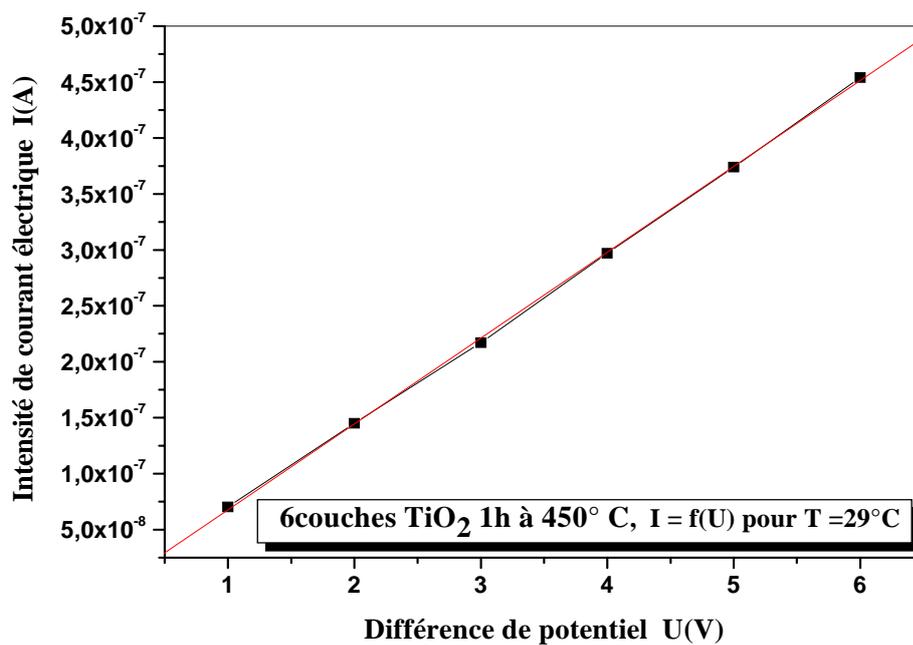
h : épaisseur du film à caractériser

L : distance entre les deux électrodes

S : la section de la couche conductrice.

#### **Calcul de l'énergie d'activation :**

Les mesures (courant-tension) des structures coplanaires sont effectuées dans l'obscurité en fonction de la température de l'ambiante jusqu'à 95° C pour 6 couches et 105 °C pour 4 couches. L'ensemble des caractéristiques courant-tension obtenues est ohmique comme le montre la linéarité de la caractéristique I-V typique obtenue dans l'échantillon TiO<sub>2</sub> Figure (IV.21).



**Figure. IV.21.** caractéristique courant tension, pour la détermination de la résistance électrique des films de TiO<sub>2</sub>.

Sachant que l'augmentation de la température du semi conducteur entraine une augmentation progressive de la densité des porteurs libres, et par conséquent la conductivité croit suivant la relation :

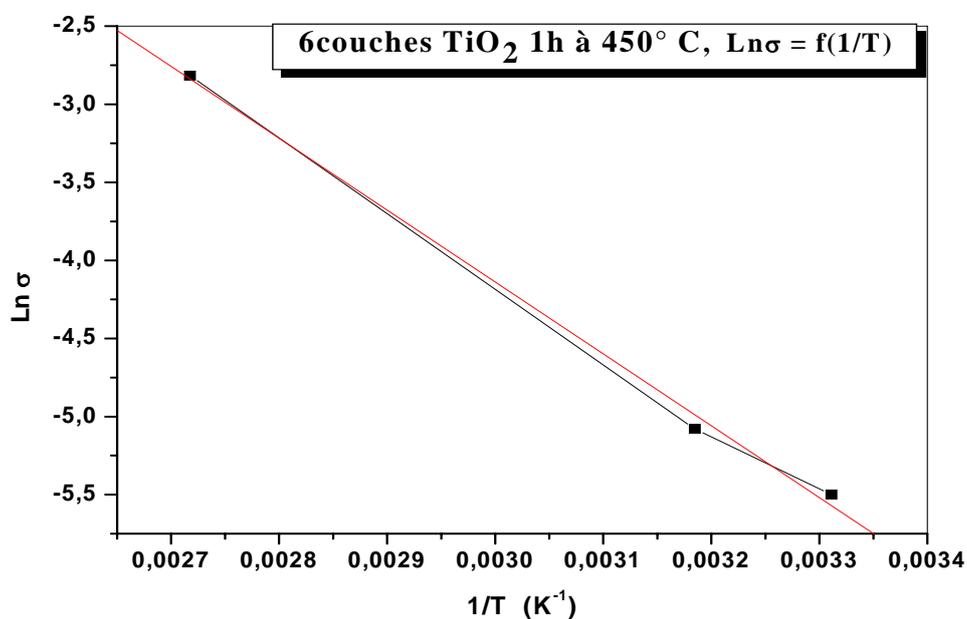
$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp(-E_a / KT) \quad (IV.11)$$

Donc:

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - E_a / KT \quad (IV.12)$$

$E_a$  : l'énergie d'activation,  $K$  : constante de Boltzmann,  $\sigma_0$  : constante,  $T$  : la température

Le tracé logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température  $\ln \sigma = f(1/T)$ , donne une courbe linéaire, et l'exploitation de la pente permet d'obtenir l'énergie d'activation Figure(IV.22).



**Figure IV.22.** Tracé du logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température, pour la détermination de l'énergie d'activation

Les conductivités électriques  $\sigma$  des films ont été calculées à partir des pentes des courbes  $I=f(V)$ . Cependant, les énergies d'activation de la conductivité ont été estimées à partir de la représentation d'Arrhenius des variations  $\ln \sigma = f(1/T)$  comme le montre la figure (IV.22).

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  $\text{TiO}_2$  non dopées sont très petites devant celle du Gap optique, ceci implique que le  $\text{TiO}_2$  est un semi conducteur de type n. D'après les valeurs obtenues de l'énergie d'activation **0.397** ev pour 4 couches  $\text{TiO}_2$  et **0.107** ev pour 6 couches à la même température de recuit  $450^\circ \text{C}$ . Nous observons que l'évolution de l'énergie d'activation diminue au fur et à mesure que l'épaisseur  $h$  augmente.

## *Conclusion générale*

### ***Conclusion générale :***

Au cours de cette étude, nous avons élaborés par voie sol-gel des couches minces de TiO<sub>2</sub> dopées aux nickel et déposées sur différents substrats. Nous avons également étudié l'influence du dopant sur les propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de TiO<sub>2</sub>.

Dans un premier temps, nous avons préparé la solution de dopant à partir de la poudre de nickel pur dissout dans l'acide chlorhydrique. Dans une seconde étape, nous avons préparé la solution de TiO<sub>2</sub> dopée au Ni. Cette dernière est homogène et stable dans le temps.

L'analyse calorimétrique différentielle (DSC) montre que la cristallisation de la poudre de TiO<sub>2</sub> a été mise en évidence à partir de 370 °C pour les échantillons à 2% de Ni, et 390 °C pour les échantillons à 5% de Ni. La quantité de la phase de TiO<sub>2</sub> dopé à 5% Ni est plus importante que celle de TiO<sub>2</sub> dopé à 2% Ni. Nous constatons aussi la formation de la phase du TiO<sub>2</sub> sur les substrats d'Aluminium. Ainsi, l'analyse quantitative EDX nous confirme la présence de l'oxyde de titane.

L'analyse par diffraction X des couches minces élaborées des états dopés pour les deux concentrations 2 et 5% en volume, montre que les couches minces 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 du pourcentage de dopant. Quand ces derniers deviennent importants, nous observons l'apparition d'autres raies de diffraction de TiO<sub>2</sub> qui correspondent à la phase anatase. Nous avons observé également, que les films de TiO<sub>2</sub> dopés à 5% au Ni ont des pics plus intenses que ceux des films de TiO<sub>2</sub> dopés à 2% Ni et non dopés. Nous constatons d'une part la diminution de la taille des grains et la disparition complète de la phase Brookite et d'autre part le décalage des pics de diffraction vers les grands angles par rapport à l'état non dopé. Nous remarquons aussi que le taux de cristallinité et la taille des grains augmentent en fonction de la température de recuit. Dans le cas d'aluminium, la formation de la phase anatase de TiO<sub>2</sub> se fait uniquement dans la direction [101].

Que Les couches minces soient dopées au Ni ou non, nous observons que celles-ci sont transparentes dans le visible et opaques dans l'ultra-violet. Nous avons constaté aussi que la transmission et le gap diminuent en fonction de l'épaisseur, la concentration du dopant et de la température de recuit.

Les mesures électriques montrent que la résistivité électrique diminue dans le cas des couches minces déposées sur des substrats en aluminium.

Par contre la caractéristique  $\text{Ln } \sigma = f(1/T)$  des couches minces de  $\text{TiO}_2$  non dopées recuit à  $450^\circ\text{C}$ , montre que la conductivité présente une linéarité en fonction de la température. Alors que l'énergie d'activation diminue en fonction de l'augmentation de l'épaisseur des couches minces.

## *Références*

## Références :

---

- [01]. S. Pons, thèse de thèse de doctorat d'état, Université Joseph Fourier, Grenoble I (2002).
- [02]. D.P. Partlow, T.W. O'Keeffe, *Applied. Optics*, 29 (1990) 1526.
- [03]. A. Brunilk, H. Cztemastek, K. Zakrzewska, M. Jachimowski, *Thin Solid Films*, 199 (1991) 45.
- [04]. L. Yang, S.S. Saavedra, N.R. Armstrong, J. Hayes, *Analytical. Chem*, 66 (1994) 1254.
- [05]. X. Wang, M. Fujimaki, K. Awazu, *Optics. Express*, 13 (2005) 1486.
- [06]. S. E. Park, H. Joo, J.W. Kang, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 83 (2004) 39-53.
- [07]. F. Yakuphanoglu, M. Okutan, K. Korkmaz, *Journal of Alloys and Compounds* 450 (2008) 39-43.
- [08]. D.L. Hou, H.J. Meng, L.Y. Jia, X.J. Ye, H.J. Zhou, X.L. Li, *Physics Letters A* 364 (2007) 318-322.
- [09]. X.-H. Xia, Z.-J. Jia, Y. Yu, Y. Liang, Z. Wang, L.-L. Ma, *Carbon* 45 (2007) 717.
- [10]. Z. Ding, X. Hu, P. L. Yue, G. Q. Lu, P. F. Greenfield, *Catalysis Today*, 68 (2001) 173.
- [11]. F.-D. Duminica, F. Maury, R. Hausbrand, *Surface and Coatings Technology*, 201(2007) 9304.
- [12]. Y. Ma, J. b. Qiu, Y. a. Cao, Z. s. Guan, J. n. Yao, *Chemosphere*, 44 (2001) 1087.
- [13]. B. R. Sankapal, M. C. Lux-Steiner, A. Ennaoui, *Applied Surface Science*, 239 (2005) 165.
- [14]. W. Ho, J. C. Yu, S. Lee, *Applied Catalysis B: Environmental* 73, (2007) 135-143.
- [15]. J.M.Frigerio, oxydes et composées métalliques, Laboratoire d'Optique des Solides - UMR CNRS 7601 Université Pierre et Marie Curie, Ecole de printemps 2004.
- [16]. G. Li Puma, P. L. Yue, *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002) 5594.
- [17]. F. Thevenet, O. Guaitella, E. Puzenat, J.-M. Herrmann, A. Rousseau, C. Guillard, *Catalysis Today*, 122 (2007) 186.
- [18]. H. Lachheb, E. Puzenat, A. Houas, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard, J.-M. Herrmann, *Applied Catalysis B: Environmental* 39, (2002), 75.
- [19]. C. Sarantopoulos, thèse de doctorat, Polytechnique De Toulouse (2007).
- [20]. J.A. Dumesic, N.Y. Topso, Y. Chen, T.Slabiak, Kinetics of selective catalytic reduction of nitric oxide by ammonia over vanadia/titania, *Journal of catalysis*, vol. 163 (1996) no.2, p. 409-417.
- [21]. Z. Pintier, these de doctorat, Lyon(2002).

- [22]. M.P. Dradham, J.B. Joshi, absorption of NO<sub>x</sub> Gases in Aqueous NaOH solutions: selectivity and optimization, *AIChE Journal*, vol.45, (1999), n°1, p. 38-50.
- [23]. Lozovskii-VA, Novoselvo-SS, Svetlichny-VA, Ryzhkov-VA, Simachev-VYU, The role of ozone in oxidizing reactifs when it interacts with the gases from thermal power stations: *thermal-engineering*, vol. 35, (1988), no. 8, p.442-444.
- [24]. Y.U. Ahn and al. *Mater. Lett*, 4578 (2003) 143.
- [25]. A. Fujishima, K. Honda, *Nature*, 238 (1972) 37.
- [26]. H. Berger, H. Tang, F. Levy. *J. Crystal. Growth*, 103 (1993) 108.
- [27]. H. Tang, K. Prasad, R. Sanjines, P.E. Schimid, F. Levy. *J. App. Phys*, 75 (1994) 2042.
- [28]. R. mechiekh, thèse de doctcrat, Université Constantine (2007).
- [29]. F. Bosc, thèse de doctcrat, Université Montpellier II (2004).
- [30]. Mills, S. Lehunte. *Journal of photochemistry and photobiology*, 108 (1997) 1.
- [31]. L. Castaneda, J.C. Alonso, A. Ortiz, E. Andrade, J.M. Saniger, J. G. Bañuelos, *Mater. Chem. Physics*, 77 (2002) 938.
- [32]. R.C. Weast, *Handbook of chemistry and Physics*, CRC Press 63 (1982).
- [33]. U. Diebold, *Surface Science Reports*, 48 (2003) 53.
- [34]. H. Zhang, J. F. Banfield, *J. Mat. Chem.* 8 (1998) 2073.
- [35]. J. F. B. Amy A. Gribb, *Am. Mineral*, 82 (1997) 717.
- [36]. J. M. McHale, A. Auroux, A. J. Perrotta, A. Navrotsky, *Science* 277 (1997) 788.
- [37]. K. kajihara and T. Yao, *J. sol-gel Sci. Technol*, 16 (2000) 257.
- [38]. H.Y. Ha, S.W. Nam, T.H. Lim, I.H. Oh and S.A. Hong, *J. Membr. Sci*, 81 (1996) 111.
- [39]. S. Takeda, S. Suzuki, H. Odaka, H. Hosono, *Thin Solid Films*, 392 (2001) 338.
- [40]. N.I. Al-Salim, S.A. Bagshaw, A. Bittar, T. Kemmit, A.J. Mc Quillan, A.M. Mills and M.J. Ryan, *J. Mater. Chem*, 10 (2000) 2358.
- [41]. S. Vargas, R. Arroyo, E. Haro and R. Rodriguez, *J. Mater. Res*, 14(10) (1999) 3932.
- [42]. R. Rodriguez, S. Vargas, R. Arroyo, R. Montiel and E. Haro, *J. Mater. Res*, 12 (2) (1997) 439.
- [43]. Y.L. Wang and K.Y. Zhang, *Surf. Coat. Technol*, 140 (2001) 155.
- [44]. R. Arroyo, G. Cordoba, J. Padilla and V.H. Lara, *Materials Letters*, 54 (2002) 397-402 .
- [45]. S. Oh, D. J. Kim, S. H. Hahn and E. J. Kim, *Materials Letters*, 4491 (2003) 1-5.
- [46]. T. Nishide, M. Sato and H. Hara, *J. Mater. Sci*, 35 (2000) 465.
- [47]. T. Nishide , F. Mizukami, *J. Ceram. Soc. Jpn*, 100 (1992) 1122.

- [48]. D. J. Kim, S. H. Hahn, S. H. Oh and E. J. Kim, *Materials Letters*, 57 (2002) 355-360; *materials Letters*, 57 (2002) 355-360.
- [49]. N. Negshi and K. Takeuchi, *Mater. Lett*, 38 (1999) 150.
- [50]. A. Meriem, these de mageester, Université Constantine (2007).
- [51]. L. Q. Wu, P. Huang, N. Xu, J. Shi, *J. of Membranes Science*, 173 (2000) 263.
- [52]. K.P. Kumar, V.T. Zaspalis, *J. Non-Cryst. Solids*, (1992) 147.
- [53]. H. Lin, H. Kozua, T. Yoko, *Thin Solid Films*, 315 (1998) 111.
- [54]. V.I. Anisimov, M.A. Korotin, I.A. Nekrasov, A.S. Mylnikova, A.V. Lukoyanov, J.-L. Wang, Z. Zeng, *Journal Phys. : Condens Matter* 18, N 5 (2006) 1695-1704.
- [55]. Y. Bessekhoud, thèse de Doctorat, Université de Metz(2003).
- [56]. M. Bahtat, J. Mugnier and C. Bovier, *Mater. Chem. Phys*, 32 (1992) 203.
- [57]. P. P. Hermann and D. Wildmann, *IEEE J. Quant. Electron*, 19 (1983) 1735.
- [58]. X. Zhang et Q. Liu, *Materials Letters*, 62 (2008) 2589–2592.
- [59]. Y. R. Uhm, S. H. Woo, W. W. Kim, S. J. Kim, C. K. Rhee, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 304 (2006) e781–e783.
- [60]. A. Fernandez, G. Lassaletta, V. M. Jimenez, A. Justo, A. R. Gonzalez-Elipe, J.-M. Herrmann, H. Tahiri, Y. Ait-Ichou, *Applied Catalysis B: Environmental*, 7 (1995) 49.
- [61]. L. Cecchetto, C. Million, D. Riassetto, M. Langlet, *Applied Surface Science* 254 (2008) 1604–1607.
- [62]. A. Peng, E. Xie, C. Jia, R. Jiang, H. Lin, *Materials Letters*, 59 (2005) 3866– 3869.
- [63]. M.Anpo, P. Tundo, P.Anastas, Eds.; *In Green Chemistry*; Oxford University Press, 2000.
- [64]. L.Zang, W. Macyk, C. Lange, W. F. Maier, C.Antonius, D. Meissner, H.kisch, *Chem. Eur. J.* 6 (2000) 379.
- [65]. A. Danion, thèse de Doctorat, L'ecole centrale de Lyon (2004).
- [66]. H. Tang, K. Prasad, R. Sanjines, P. E. Schmid, F. Levy, *J. Appl. Phys.* 75 (1994) 2042.
- [67]. K. M. Schindler, M. Kunst, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 8222.
- [68]. M. Maeda, T. Watanabe, *Surface and Coatings Technology*. 201 (2007) 9309.
- [69]. C. B. Almquist, P. Biswas, *Journal of Catalysis*. 212 (2002) 145.
- [70]. W. Choi, A. Termin, M. R. Hoffmann, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 13669.
- [71]. O'.Regan, B. Gratzel, M. Nature. 353 (1991) 737.

- [72]. J. Szczyrbowski, G. Bräuer, M. Ruske, J. Bartella, J. Schroeder and A. Zmelty, Some properties of TiO<sub>2</sub> layers prepared by medium frequency reactive sputtering, *Surface and coatings technology*, 112 (1999) 261-266.
- [73]. J. Szczyrbowski, G. Bräuer, M. Ruske, H. Schilling and A. Zmelty, New low emissivity coating on TwinMag sputtered TiO<sub>2</sub> and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> layers, *Thin solid films*, 351 (1999) 254-259.
- [74]. M.A. Aegelter, M. Menning, P. Muller, H. Schmid, Revêtements fonctionnels déposés sur les verres par des techniques Sol-Gel, functional coating obtained on glass by Sol-Gel process, *Revue du Verre*, 6, (2000).
- [75]. J. LIVAGE, *L'actualité chimique*, 10 (1997) 4.
- [76]. Mendelejev D. I, *Khim. Zhur. Sok. i. Eng*, 4 (1860) 65.
- [77]. J.P. Boilot, F. Chaput, L. Malier, A. Brun, Y. Lévy et J.-P. Galaup. *Images de la Physique*, 44 (1998).
- [78]. B Darracq, F. Chaput, K. Lahlil, J.P. Boilot, Y. Levy, V. Alain, L. Ventelon, M. Blanchard-Desce, *Optical Materials* 9, 265 (1998).
- [79]. D.B. Wolfe, J.C. Love, K.E. Paul, M.L. Chabiny, G.M Whitesides, *Appl. Phys. Let.* 80, 12 (2002) 2222.
- [80]. J. Zhang, B. Li, Z. Wang, G. Cheng, S. Dong, *Analytica Chimica Acta* 388, 71 (1999) .
- [81]. C.J. Brinker and G.W. Scherer, *Sol-gel sciences, the physics and Chemistry of sol-gel Processing*, Academic press, San Diego (1990).
- [82]. S. Rabaste, Thèse doctorat, Claude Bernard Lyon1 (2003).
- [83]. D. Gallagher, T.A. Ring, *Sol-gel processing of ceramics films*, *Chimia* 43 (1989) 298.
- [84]. C.J. Brinker et G.W. Scherer, *Sol → gel → glass : I. Gelation and gel structure*, *Journal of Non-Crystalline Solids* 70 (3) (1985) 301.
- [85]. T. Gacoin, L. Malier and J.P. Boilot, *J. Mater. Chem*, 7 (1997) 859.
- [86]. D.Gallagher and T.A. Ring, *sol-gel processing of ceramics films*,
- [87]. M. Bahtat, thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1 (1992).
- [88]. E.J.A. Pope et J.D. Mackenzie, *Sol-gel processing of silica : II. The role of the catalyst*, *Journal of Non-Crystalline Solids* 87 (1-2) (1986) 185.

- [89]. J. Livage, M. Henry et C. Sanchez, Sol-gel chemistry of transition metal oxides, Progress in Solid State Chemistry 18 (4) (1988) 259.
- [90]. C. Sanchez, J. Livage, M. Henry et F. Babonneau, Chemical modification of alkoxide precursors, Journal of Non-Crystalline Solids 100 (1) (1988) 65.
- [91]. D. Gallagher et T.A. Ring, Sol-Gel processing of ceramic films, Chimia 43 (1989) 298.
- [92]. H.-H. Tseng, M.-C. Wei, S.-F. Hsiung, C.- W. Chiou, Degradation of Xylene Vapor over Ni-doped TiO<sub>2</sub> Photocatalysts prepared by Polyol-mediated Synthesis, Chemical Engineering Journal (2008), doi:10.1016/j.cej.2008.12.015.
- [93]. D. Meyerhofer, J. of Appl. Phys. 49 (1978) 3993.
- [94]. R. Mechiakh, F. Meriche, R. Kremer, R. Bensaha, B. Boudine, A. Boudrioua, Optical Material. (2007) Article in press.
- [95]. D. Adnane, Thèse de Magister, Université de Constantine (2005).
- [96]. Mechiakh, R. Bensaha, R. Gheriani. Proceedings Fourth Arab Congress on Materials Science ACMS–IV. Tripoli, Libya (2005) 298.
- [97]. G.W. Sherer, J. of Am. Ceram. Soc. 73 (1990) 3.
- [98]. R.P. Spiers, C.V. Subbaraman, W. L. Wilkinson, Ch. Eng. Sciences 29 (1974) 389.
- [99]. C.J. Brinker, G.C. Frye, A.J. Hurd et C.S. Ashley, Fundamentals of sol-gel dip coating, Thin Solid Films, 201 (1) (1991) 97.
- [100]. P. Gastaldo, thèse de doctorat, Grenoble (1999).
- [101]. A. Othmani, thèse de doctorat, Lyon (1994).
- [102]. L.C. Klein, Sol-gel Optics: Processing and applications, Kluwer academic publishers, London (1994).
- [103]. A. Bahtat, M. Bouderbal, M. Bahtat, M. Bouzaouri, J. Mugier and M. Druetta, Thin Solids Films, 59 (1998) 323.
- [104]. J.C. Pienet, A. Othmani, F. Paille, J. Mugnier, E. Bernstein and J. Dumas, Optical Materials, 7 (1997) 129.
- [105]. J.J. Perez-Bueno, L.L. Diaz-Flores, J.F. Perez-Robles, F.J. Espinozabeltrain, R. Ramirez-Bon, Y.V. Varobiev and J. Gonzalez-Henandez, Microelectronic Engineering, 667 (2000) 51-52.
- [106]. P. DUVAL, High vacuum production in the microelectronics industry, Elsevier, Amsterdam, (1988)

- [107]. C. Blouet, D. Chambonnet, D. Keller and C. Villard, *Ann. Phys*, C1 (1997) 153.
- [108]. B. Boudjema, Thèse de doctorat 3<sup>ème</sup> cycle, Université Claude Bernard Lyon 1, (1983)
- [109]. C. Legrand–Buscema et al, *Thin Solid Films* 418 (2002) 79.
- [110]. R. Mechiakh, R. Bensaha, *M. J. Condensed. Mater.* 7 (2006) 54.
- [111]. Jean Barraud, *principe de radiocristallographie*, Masson et Cie, Paris (1960)
- [112]. R. Jurgen Meyer-Arendt, *introduction to classical and modern optics*, fourth edition, published by prentice-hall Inc, (1995).
- [113]. M. Ivanda et al, *Journal of Molecular structure*, 480 (1999) 645.
- [114]. S. Musé et al, *Materials Sciences and engineering*, B47 (1997) 33.
- [115]. B.D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, Addison-Wesley Pub, Notre Dame, 1978.
- [116]. S. D. Sharma, D. Singh, K. K. Saini, C. Kant, V. Sharma, S. C. Jain, C. P. Sharma, *Appl. Catal. A-Gen.* 314 (2006), 40.
- [117]. X. Zhang, Q. Liu , *Applied Surface Science* 254 (2008) 4780–4785.
- [118]. O. Zubillaga, F.J. Cano , I. Azkarate , I.S. Molchan , G.E. Thompson , A.M. Cabral , P.J. Morais , *Surface & Coatings Technology* 202 (2008) 5936–5942.
- [119]. S.h. Oh, D.J. Kim, S.H. Hahn, E.J. Kim, *Mater. Lett.* 57 (2003) 4115.
- [120]. D.J. Kim, S.H. Hahn, S.H. Oh, E.J. Kim, *J. Mater. Lett.* 57 (2002) 355.
- [121]. J. D’Ans, P. Ten Bruggengate, A. Eucken, G. Joos, W.A. Roth, *Landolt-Börnstein* 6 II/8, Springer Verlag, Berlin (1965) 145.
- [122]. T. Badreddine ,Thèse de magister, Université Constantine (2009).
- [123] M. Dhanam, R. Balasundraprabhu, S. Jayakumar, P. Gopalakrishnan, M.D. Kannan, *Phys. Status Solide. (a)* 191 (1) (2002) 149.

## الخصائص الفيزيو كيميائية للشرائح الرقيقة لأكسيد التيتان. تأثير التركيز

ملخص:

في هذا العمل نحن مهتمون بتحضير ودراسة الخواص الفيزيائية للشرائح الرقيقة لأكسيد التيتان  $TiO_2$  مطعمة بالنيكل Nickel وكذلك فوق صفائح الألمونيوم و ITO بطريقة (سائل- جامد) انطلاقا من محلول :

$Ti(OC_2H_5)_4$  tétrabutyl- orthotitanate و مطعمت بالنيكل.

تم دراسة تطور الخصائص الضوئية ، البنيوية و الكهربائية لهذه الشرائح بدلالة خصائص الوضع (درجة حرارة التلدين ، زمن التلدين.... ) ، من أجل هذا استعملت عدة تقنيات للتحليل :

MEB, UV-visible, DRX, DSC مجهر المسح الالكتروني، طريقة النقطتين و الأربع نقاط.

تحليل مسح المسعرية (DSC) يظهر تحول تبلور من مسحوق  $TiO_2$  ابتداءا من 370 درجة مئوية لعينات من 2 % نيكل و 390 درجة مئوية لعينات مع 5 % نيكل. وأكد تشكيل الطور أكسيد التيتان على صفائح من مادة الألمنيوم. كذلك فإن التحليل الكمي EDX أكد لنا وجود أكسيد التيتان.

من خلال تحليل حيود الأشعة السينية (DRX) للشرائح ، يدل على أن الشرائح الرقيقة مبلورة في الطور البلوري anatase. ونلاحظ تطور شدة مختلف قمم الحيود مع زيادة النسبة المئوية للسلك والمطعم. نلاحظ ظهور خطوط أخرى للحيود تعود للطور  $TiO_2$  anatase. كما لوحظ أن شرائح  $TiO_2$  المطعمة 5 % نيكل أن الذروة كانت أكثر شدة من تلك التي 2 % نيكل و غير المطعمة. انخفاض حجم البلورات واختفاء الطور Brookite ، وكذلك انحياد قمم الحيود الزاوي الى الزوايا الكبرى .

من أطيايف الأشعة فوق البنفسجية (UV-visible) . من الملحوظ انخفاض في الشفافية من 90 % إلى أقل من 50 % اعتمادا على زيادة نسبة النيكل المطعم، والانخفاض في الفجوة (gap) بصفة معتبرة بالمقارنة مع غير المطعمة. و كذلك نستطيع أن نستنتج أن أكسيد التيتان نصف ناقل من نوع n وطاقة التنشيط تنخفض بزيادة السلك.

الكلمات المفتاحية :  $TiO_2$  , الشرائح الرقيقة المطعمة نيكل , سائل- جامد , anatase , Brookite , سمك الشرائح. الخصائص الكهربائية.

**Physicochemical properties of the thin films of titanium oxide. Effect of the concentration**

## **Abstract:**

In this work, we are interested in the development and the characterization of the thin layers of TiO<sub>2</sub> doped Nickel and deposited on various substrates (of aluminium, glass and ITO). The thin layers were obtained by Sol-Gel process. The solution of steeping containing tétrabutyl-orthotitanate Ti (OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> is doped with nickel.

The evolution of optical properties, structural, morphological and electric of films was studied according to the parameters of deposit (temperatures of calcination, time of maintain...), for that, we used the following techniques of investigation: DSC, UV-VISIBLE optical Spectroscopy, DRX, scanning electronic microscopy (SEM), techniques of two points and four points.

The differential calorimetric analysis (DSC) shows that the crystallization of the powder of TiO<sub>2</sub> is starting from 370 °C for the samples with Ni 2%, and 390 °C for the samples with Ni 5%. We note also the formation of the TiO<sub>2</sub> phase on the aluminium substrates. Thus, quantitative analysis EDX assure us the presence of titanium oxide.

The analysis by X-rays diffraction of the elaborate thin layers of the states doped for the two Nickel concentrations shows that the thin layers crystallize in the anatase structure. And we notice an evolution of the intensities of the various peaks of diffraction according to the increase thickness, percentage of doping agent and the temperature of annealing. We observe the appearance of other lines of diffraction of TiO<sub>2</sub> corresponds to anatase phase and disappearance of others. We also observed, whom the films of TiO<sub>2</sub> doped to Ni 5% have peaks more intense than those of 2% Ni and un-doped. Reduction in the grains size and the disappearance of the Brookite phase and in addition the shift of the peaks of diffraction towards the great angles.

We notice that the transmittance of the doped thin layers reduced of 90% up to 50% and the gap calculated those decreases considerably compared to un-doped state. We can conclude that the thin layers obtained behave like a semi conductor of the type n and that the activation energy decreases when the thickness increases.

**Key words:** TiO<sub>2</sub>, Thin films Doped Ni, Sol-Gel, anatase, Brookite, thicknesses of the films, Electric properties.

## **Résumé :**

Dans ce travail, nous nous intéressons à l'élaboration et la caractérisation des couches minces de TiO<sub>2</sub> dopées au nickel et déposées sur différents substrats (en aluminium, verre et ITO). Les couches minces ont été obtenues par voie sol-gel. La solution de trempage est à base de tétrabutyl-orthotitanate Ti (OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> et dopée au nickel.

L'évolution des propriétés optiques, structurales, morphologiques et électriques des films a été étudiée en fonction des paramètres de dépôt (températures de recuit, temps de maintien,...), pour cela, nous avons utilisé les techniques d'investigation suivantes : DSC, Spectroscopie optique UV-visible, DRX, Microscope électronique à balayage (MEB), techniques des deux pointes et quatre pointes.

L'analyse calorimétrique différentielle (DSC) montre que La cristallisation de la poudre du TiO<sub>2</sub> est à partir de 370 °C pour les échantillons à 2% de Ni, et 390 °C pour les échantillons à 5% de Ni. Nous constatons aussi la formation de la phase cristalline du TiO<sub>2</sub> sur les substrats d'aluminium. Ainsi, l'analyse quantitative EDX nous confirme la présence de l'oxyde de titane.

L'analyse par diffraction X des couches minces élaborées des états dopés pour les deux concentrations du nickel montre que les couches minces se cristallisent dans la structure anatase. Nous notons une évolution des intensités des différents pics de diffraction en fonction de l'augmentation de l'épaisseur, du pourcentage de dopant et de la température de recuit. Nous observons l'apparition d'autres raies de diffraction de TiO<sub>2</sub> correspond à la phase anatase et la disparition d'autres pics. Nous avons observé également que les films de TiO<sub>2</sub> dopés à 5% en Ni possèdent des pics plus intenses que ceux dopés à 2% de Ni et non dopés. Nous constatons, d'une part la diminution de la taille des grains et la disparition de la phase brookite et d'autre part le décalage des pics de diffraction vers les grands angles.

Nous remarquons que la transmittance des couches minces dopées décroît de 90% jusqu'à 50% et le gap calculé de celles-ci diminue considérablement par rapport à l'état non dopé. Nous pouvons conclure que les couches minces obtenues se comportent comme un semi conducteur de type n et que l'énergie d'activation diminue lorsque l'épaisseur augmente.

**Mots clés :** TiO<sub>2</sub>, Couches Minces dopées Ni, Sol-Gel, anatase, Brookite, épaisseurs des couches, Propriétés électriques.