

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

**Elaboration et caractérisation des couches minces de TiO₂
dopées à l'erbium, à différentes températures et épaisseurs**

METALLURGIE

Présenté par

MOHAMED CHERIF BENACHOUR

Soutenu le : / /2011

Devant le jury :

Président : S. BARAMA Prof. Univ. Mentouri – Constantine

Rapporteur : R. BENSABA Prof. Univ. Mentouri – Constantine

Examineurs M.F. MOSBAH Prof. Univ. Mentouri – Constantine

A.CHELOUCHE M.C.A. Univ. Abde arahman mira – Béjaia

A ma mère

إلى أُمي الغالية

A mon père

إلى أبي العزيز

A Toute ma famille,

إلى بنتي آلاء

Remerciements

*Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au Laboratoire de Céramique, du département de physique, faculté des sciences exactes, université Mentouri - Constantine, sous la direction du professeur **Rabah Bensaha**. Je tiens à lui exprimer ma gratitude de m'avoir gracieusement fait bénéficier, tout le long de ce travail, de ses précieuses compétences et connaissances, de sa longue expérience dans le domaine des nanocristaux et d'avoir été disponible malgré son plan de travail chargé.*

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

*J'exprime toute ma gratitude à Monsieur **MOSBAH Mohamed Fayçal**, Professeur à l'Université Mentouri de Constantine, pour avoir accepté de faire partie du jury et d'examiner mon travail.*

*Je remercie vivement **A.CHALOUCHE**, Professeur à l'Université de Béjaia, d'avoir bien voulu juger ce travail.*

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

Enfin, nombreuses sont les personnes que je voudrais remercier pour leur aide scientifique, morale et leur amitié, que celles que je n'ai pas pu citer me pardonnent.

Sommaire

Sommaire

Introduction générale.....	02
----------------------------	----

Chapitre I : Le dioxyde de titane

I.1. Le dioxyde de titane	04
I.1. Les 11 variétés de TiO ₂ :.....	04
I.1.1.1. La phase rutile :.....	05
I.1.1.2. La phase anatase :.....	06
I.1.1.3. La phase brookite	07
I.1.2. Stabilité des phases cristallines :.....	08
I.1.3. Diagramme d'équilibre titane-oxygène	09
I.2. Comparaison des propriétés physiques et thermodynamiques des différentes phases du dioxyde de titane :.....	11
I.2.1. Propriétés pigmentaires :.....	13
I.2.2. Propriétés catalytiques :.....	14
I.2.3. Propriétés optiques et électroniques	15
I.3. Les applications du dioxyde de titane :.....	18
I.3.1. Photocatalyse hétérogène :.....	18
I.3.2. La photochimie :.....	21
I.3.3. L'optique :.....	21
I.3.4. Autres applications :.....	21
I.4. L'erbium :.....	22

Chapitre II : Généralités sur la méthode sol-gel

II.1. Historique.....	24
II.2. Les précurseurs :.....	25
II.2.1. Réaction en phase liquide :.....	26
II.3. Les mécanismes réactifs et non réactifs	28

II.3.1. L'hydrolyse :	28
II.3.2. La polymérisation :	30
II.3.2.1. La polycondensation :	31
II.3.2.1.1. L'alcoxolation :	31
II.3.2.1.2. L'oxolation :	31
II.3.2.2. La polymérisation par coordination:	32
II.3.2.2.1. L'alcoolation :	32
II.3.2.2.2. L'olation :	33
II.3.2.3. Les réactions inverses :	33
II.3.3. Stabilisation du sol:	34
II.4. Formation du gel :	36
II.4.1. La gélification:	36
II.4.2. La synérèse:	37
II.5. Paramètres influençant la cinétique des réactions :	37
II.6. Solution de TiO_2 :	38
II.7. les couches TiO_2 dopé à l'erbium :	38
II.8. Méthodes de dépôt des couches minces par voie sol-el.	39
II.8.1. Dépôt en couches minces :	39
II.8.1.1. Centrifugation « Spin-coating » :	39
II.8.1.2. Trempage-retrait « Dip-coating » :	41
II.8.1.2.a. Principe :	41
II.8.1.2.b. L'épaisseur des couches :	43
II.8.1.3. L'enduction laminaire :	44
II.8.1.4. L'aérosol-Gel :	45
II.8.2. Cas particulier des couches minces:	45
II.8.3. Traitements thermiques:	46
II.4. densification des couches minces :	47
II.8.4.1. le séchage des couches minces :	48
II.8.4.2. le recuit des couches minces :	49
II.9. Les avantages de la technique :	50
II.10. Les applications de la technique :	50

Chapitre III: Procédures expérimentales

III.1. Elaboration des couches minces :.....	53
III.1.1. Préparation de la solution de trempage:.....	53
III.1.1.1. Le précurseur:.....	53
III.1.1.2. Préparation de la Solution de TiO ₂ :.....	54
III.1.1.3. Préparation de la solution de dopage à l'Erbium :.....	55
III.1.2. Choix des substrats :.....	55
III.1.2.1. Les lames de verre:	56
III.1.2.2. Les substrats de silicium:.....	56
III.1.3. Nettoyage des substrats :.....	56
III.2. Le dépôt des couches minces:.....	57
III.2.1. Le dispositif d'élaboration par la méthode de trempage-tirage :.....	57
III.2.2. Influence de séchage sur la structure obtenue:.....	59
III.2.3. Traitement thermique :.....	59
III.3. Méthodes d'analyse des couches minces élaborées :	61
III.3.1. Etudes structurales:.....	61
III.3.1. 1.Analyse calorimétrique différentielle (DSC) :	61
III.3.1.2. Spectroscopie Raman :	61
III.3.1.3. Microscopie Electronique a Balayage (MEB).....	62
III.3.1.4. Spectroscopie UV-Visible :.....	63
III.3.1.5. Diffraction des rayons X (DRX):.....	64
Microscopie à force atomique (AFM) :.....	65

Chapitre IV : Résultats et discussions

IV.1. Analyses thermique par DSC :.....	68
IV.2. Propriétés structurales :.....	70
IV.2.1 Diffraction des rayons X (XRD) :.....	70
IV.2.1.2. L'influence de l'épaisseur :.....	70
IV.2.1.3. L'influence de la température de recuit :	71
IV.2.1.4. L'influence du pourcentage de dopant:	72
IV.2.2. Analyse des spectres Raman :.....	76

IV.3. Observation Microscopique :.....	77
IV.3.1. Microscopie électronique à balayage (ME) :... ..	77
IV. 3.2. Microscopie optique à Force Atomique (AFM) :.....	80
IV. 4. Propriétés Optiques :.....	82
IV. 4.1 ANALYSE DES SPECTRES UV- VISIB :..... ..	82
IV. 4.2. Influence des paramètres de dépôts :..... ..	83
IV.4.2.1. Influence de nombre des couches déposées et traitements thermiques.	83
IV. 4.2.2. Détermination du Gap :..... ..	87
IV. 4.2.3.L'indice de réfraction (n) et la densité massique ρ :.... ..	89
IV. 4.2.3. La porosité (p) des couches minces :.....	90
Conclusion générale.....	93
Références.....	96

Introduction générale

Introduction générale

La synthèse des matériaux à une échelle nanométrique ouvre des nombreuses perspectives, l'oxyde de titane TiO_2 est un semi-conducteur ayant des propriétés physicochimiques intéressantes notamment dues à sa grande stabilité chimique en milieu basique et à son activité photo-catalytique. La recherche sur les matériaux dopés terre rare menée a débouché sur des applications majeures tirant parti des spécificités des terres rares.

Comparé à d'autres méthodes d'élaboration, le procédé sol-gel est une méthode assez récente permettant de produire des matériaux oxydes (verres, céramiques, ...). Les avantages inhérents à la chimie sol-gel en ont fait une méthode très populaire, l'utilisation de réactifs chimiques très purs garantit à son tour la pureté des matériaux synthétisés, la stoechiométrie des différents éléments chimiques peut être facilement contrôlée en mélangeant les différents précurseurs dans la solution initiale, la faible viscosité (en général) permet d'obtenir une bonne homogénéité à l'échelle moléculaire. Ces différentes propriétés font du procédé sol-gel une méthode de choix pour l'élaboration de matériaux amorphes ou cristallisés.

L'incorporation des différents constituants se faisant dans la solution, il est très facile d'obtenir de nombreux types d'oxydes avec différents dopages. La forte concentration de terre rare, on rencontre souvent des problèmes de solubilité et d'interactions non radiatives entre les terres rares. Ces taux de dopage élevés représentent le défi majeur des guides amplificateurs et l'obtention d'un gain significatif n'est pas évidente. L'application majeure utilisant les terres rares comme des dopants, apparaît dans les dispositifs optiques actifs pour les télécommunications, les guides d'ondes amplificateurs dopés erbium (EDWA) et (EDFA) ont été développés pour diminuer les pertes d'énergie, l'autre application qui a connu également un grand succès est l'écran de télévision couleur [1].

Le premier chapitre de ce mémoire est consacré à l'étude bibliographique. Alors que dans le second chapitre, nous représentons les rappels sur le procédé sol-gel, les protocoles d'élaboration des solutions et des films de TiO_2 dopés. L'influence des paramètres physicochimiques sur la structure finale de l'espèce condensée sera également soulignée et illustrée. Dans le chapitre III, nous avons étudiés, d'une part les techniques de caractérisations employées, et d'autre part, la synthèse des solutions pures et dopées, ainsi que l'élaboration des couches minces de TiO_2 dopées au erbium sera aussi présentée. Enfin le chapitre IV, sera consacré à l'étude optique, au comportement structural (DSC, DRX, MEB, AFM) des couches minces et de la poudre de TiO_2 dopées et non dopées. Les indices de réfractions et le gap optique des films, seront aussi soulignés dans ce dernier chapitre.

Chapitre I

Les matériaux étudiés

I.1. Le dioxyde de titane :**I.1. Les 11 variétés de TiO₂ :**

Actuellement, onze variétés de dioxyde de titane sont répertoriées. Dont sept sont stables à température et à pression ambiante : la hollandite (TiO₂(H)), le TiO₂(B), la ramsdellite (TiO₂(R)), l'anatase, la brookite, le rutile et la columbite isotype à α -PbO₂ (ou TiO₂-II, columbite) [2-11]; et quatre qui ne sont stables qu'à haute pression : la baddeleyite (TiO₂-III), le TiO₂ type OI, le TiO₂ type OII (cotunnite) et le c-TiO₂ (type CaF₂) [12-14]. Le tableau I.1 regroupe par ordre croissant de densité, les paramètres cristallins des variétés TiO₂ et le nombre de motifs Z par maille.

À l'exception de la baddeleyite, le titane exerce dans tous ces composés une coordinence oxygénée octaédrique et la structure des TiO₂ ne diffère que par le mode d'association des octaèdres TiO₆ qui peuvent être reliés entre eux par des arêtes et/ou par des sommets.

Dans notre étude, nous nous sommes intéressés qu'aux phases rutile, anatase et brookite. Le TiO₂ possède de nombreuses applications technologiques. L'anatase possède un indice de réfraction élevé et n'absorbe pas dans le visible ; ses propriétés optiques en font un très bon pigment blanc pour les plastiques, la peinture ou le papier [15]. La phase anatase a aussi été étudiée pour ses propriétés catalytiques et son utilisation en optoélectronique. De nombreuses études ont été également menées sur ces phases pour leurs applications en photocatalyse [16].

Tableau I.1 : Paramètres cristallins et densité massique des variétés de TiO₂.

	$a(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	$\beta(^{\circ})$	$V(\text{Å}^3)$	Z	d
<i>TiO₂(H)</i>	10,182	10,182	2,966	90	307,49	8	3,45
<i>TiO₂(B)</i>	12,163	3,735	6,513	107,29	282,51	8	3,76
<i>TiO₂(R)</i>	4,9022	9,459	2,9583	90	137,18	4	3,87
<i>Anatase</i>	3,777	3,777	9,501	90	135,54	4	3,92
<i>Brookite</i>	9,174	5,449	5,138	90	256,84	8	4,13
<i>Rutile</i>	4,594	4,594	2,9586	90	62,44	2	4,25
<i>TiO₂(II)</i>	4,531	5,498	4,9	90	122,07	4	4,35
<i>TiO₂(III)</i>	4,606	4,986	4,933	99,17	111,84	4	4,75
<i>TiO₂ OI</i>	9,046	4,834	4,621	90	202,07	8	5,25
<i>TiO₂ OII</i>	5,163	2,9898	5,966	90	92,09	4	5,76
<i>c-TiO₂</i>	4,516	4,516	4,516	90	92,10	4	5,76

I.1.1.1. La phase rutile :

La structure TiO₂ rutile, dont la maille élémentaire est quadratique (figure I.1a), se décrit comme un empilement hexagonal compact d'atomes d'oxygène dont un site octaédrique sur deux est occupé par un ion Ti⁴⁺. Dans sa forme stœchiométrique, le réseau de Bravais est tétragonal et contient six atomes par maille. Ses paramètres cristallins sont $a = 0,45937$ nm et $c = 0,29581$ nm. C'est la forme la plus dense du dioxyde de titane, stable à hautes températures et hautes pressions. Lorsqu'il est stœchiométrique, le TiO₂ rutile est isolant avec une bande interdite d'environ 3 eV. Cependant, des écarts à la stœchiométrie peuvent être obtenus par recuit à haute température (> 500 °C) sous ultraviolet ou sous atmosphère réductrice et par l'interaction avec un faisceau de particules chargées (électrons ou ions). Des défauts ponctuels se présentant soit sous la forme d'ions du titane interstitiels (défauts majoritaires en cas de faibles sous-stœchiométries), soit sous la forme de lacunes

d'oxygène [17] sont alors créés, ce qui rend l'oxyde semi-conducteur de type n [18]. De plus, la constante diélectrique du rutile est bien plus élevée que celle du SiO_2 couramment utilisé dans les dispositifs de microélectronique, ce qui en fait un remplaçant potentiellement intéressant [19,20].

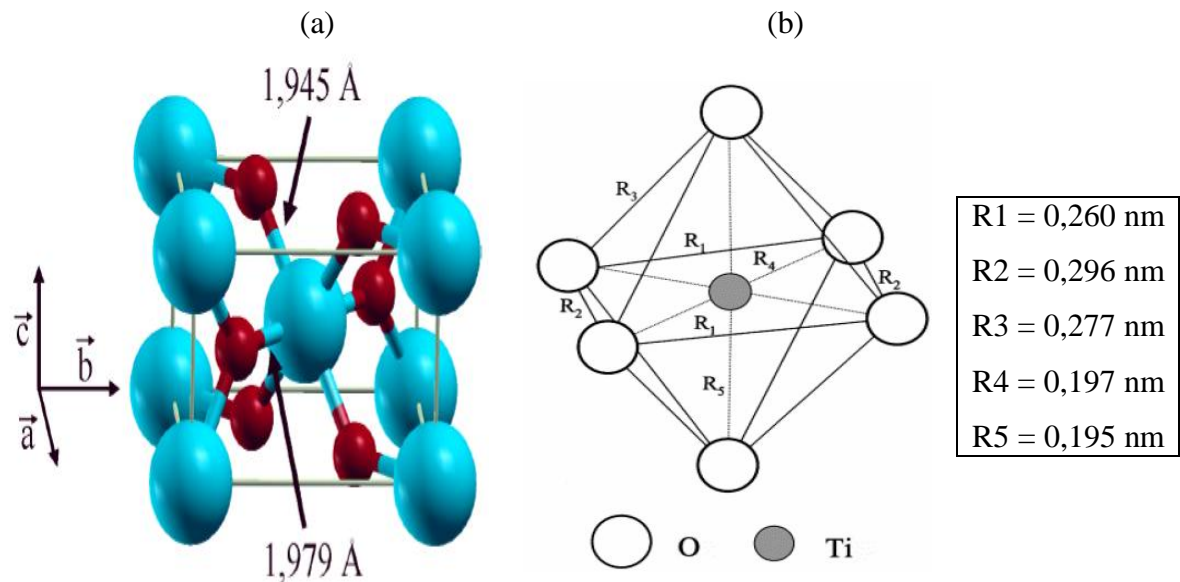


Figure I.1 : (a) Structure de la phase rutile de TiO_2 . (Ti en bleu, O en rouge) (b) structure de l'octaèdre constitutif du rutile [21].

Dans cette structure, chaque atome de titane est au centre d'un octaèdre (figure I.1b) légèrement distordu d'atomes d'oxygène avec quatre liaisons équatoriales Ti-O courtes (1,945 Å) et deux liaisons apicales plus longues (1,979 Å). L'enchaînement de ces octaèdres se fait soit par des arrêtes soit par des sommets. Les atomes d'oxygène sont, quant à eux, tous liés à trois atomes de titane (deux liaisons courtes et une liaison longue).

I.1.1.2. La phase anatase :

L'anatase est une structure tétraédrique (figure I.2a) allongée avec des octaèdres d'oxygène irrégulier (figure I.2b), Les distances dans le cristal sont très légèrement raccourcies par rapport à la phase rutile : quatre liaisons quasi-équatoriales courtes (1,933 Å) et deux liaisons apicales longues (1,978 Å) pour chaque atome de titane. Les atomes d'oxygène sont trivalents avec deux liaisons courtes et une liaison longue. L'anatase est également un isolant avec une bande interdite d'environ 3,2 eV [22,23]. Cette structure est

formée à des températures plus basses que celles de la formation du rutile et encore de la brookite.

La phase anatase est surtout utilisée pour sa tonalité bleutée, et sa compatibilité avec les azurants optiques. Ils sont également moins abrasifs que les rutiles. En fait, cette phase a été peu étudiée, bien qu'elle intéresse beaucoup de chercheurs, à cause de son utilisation en photo-catalyse et dans la technologie des cellules solaires. Récemment, des monocristaux d'anatase ont été synthétisés, et leurs études ont montrées des propriétés électriques complètement différentes de celles du rutile. Ces observations sont en accord avec l'étude des propriétés électroniques et optiques des films minces d'anatase [24–25].

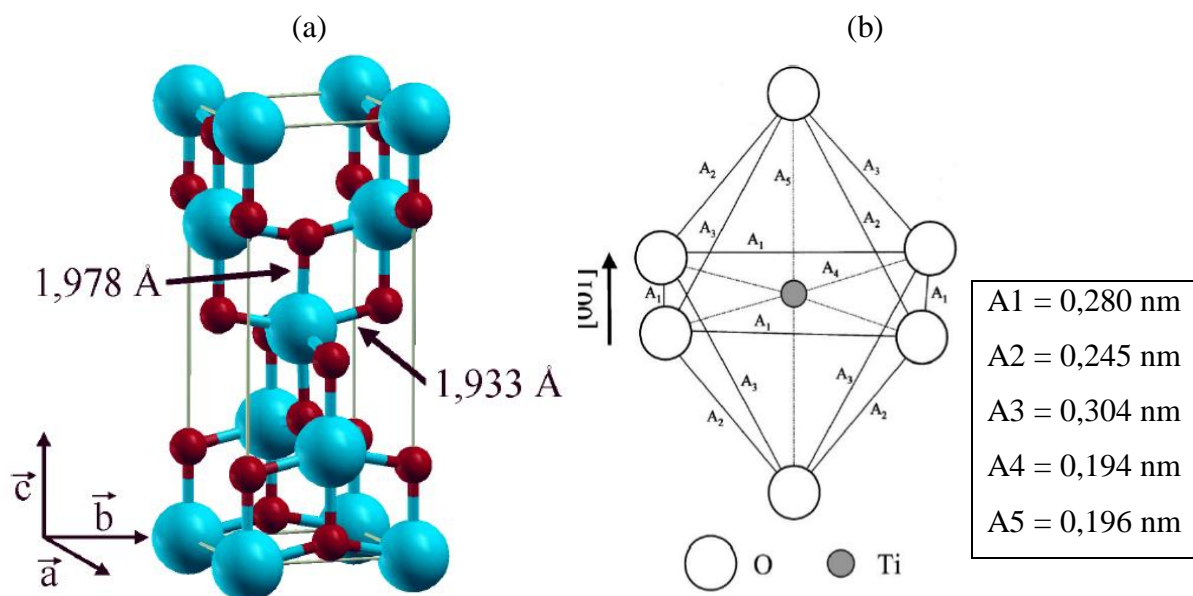


Figure I.2 : (a) Structure de la phase anatase de TiO₂. (Ti en bleu, O en rouge) (b) structure de l'octaèdre constitutif de l'anatase [21].

I.1.1.3. La phase brookite :

La troisième forme cristalline métastable du TiO₂ est la brookite de structure orthorhombique (figure I.3); ses paramètres de maille sont : $a = 0,546$ nm; $b = 0,918$ nm ; $c = 0,514$ nm. La synthèse de la brookite pure est très difficile à réaliser. La plupart des études portant sur la synthèse du TiO₂ brookite montrent la présence simultanée des phases de brookite et du rutile et/ou de l'anatase. A hautes températures, à partir de 750 °C, la brookite se transforme en rutile. Elle a une masse volumique $\rho_m = 4.12$ g/cm³, intermédiaire entre celle de l'anatase ($\rho_m = 3.89$ g/cm³) et du rutile ($\rho_m = 4.25$ g/cm³).

La brookite a un groupe de symétrie D_{2h} [26, 27], il comprend huit molécules par maille. Les octaèdres TiO_6 sont disposés en chaînes parallèles à la direction [28], et celles-ci en couches parallèles [2].

La phase brookite de TiO_2 est moins symétrique que les phases rutile et anatase ce qui engendre des surfaces plus compliquées ayant une plus grande activité intrinsèque des sites acido-basiques de surface. Récemment certaines études ont examiné le comportement photocatalytique du TiO_2 -pure brookite en couches minces préparées par le procédé sol-gel et ont conclu sur une excellente performance photocatalytique pour la dégradation du propanol-2 gazeux.

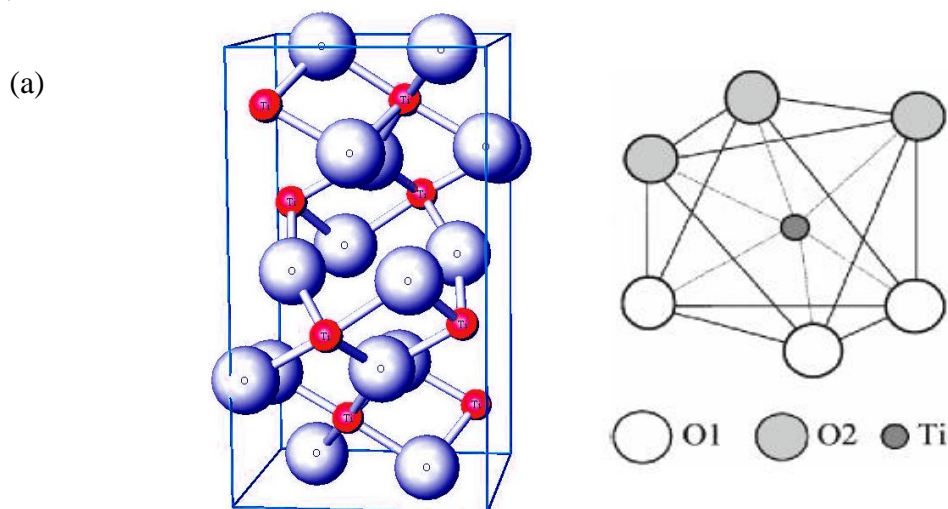


Figure I.3 : (a) Structure de la phase brookite de TiO_2 . (Ti en rouge, O en bleu)(b) structure de l'octaèdre constitutif de la brookite.

I.1.2. Stabilité des phases cristallines :

Si le rutile est la phase stable à haute température, la phase anatase est majoritairement obtenue lors des synthèses par chimie douce. La phase anatase est stabilisée dans les nanomatériaux. Ce renversement de stabilité est dû à l'énergie de surface γ des matériaux.

Banfield et al. [29] ont étudié la stabilité de diverses phases polymorphes de TiO_2 par diffraction des rayons X lors de réactions isochrones et isothermes. Banfield (Fig. I.4.1) a montré que pour des nanocristaux de taille inférieure à 11 nm, la phase anatase est stable. Entre 11 et 35 nm, la phase stable est la brookite et pour des tailles supérieures à 35 nm, le rutile est stabilisé. Dans le cas de la transition anatase-rutile, la taille critique de transition, déterminée dans cette étude expérimentalement est de 16 nm. La taille critique de transition de phase calculée à partir de données thermodynamiques est de 14 nm [30]. Les deux approches conduisent à des tailles critiques de transition très proches.

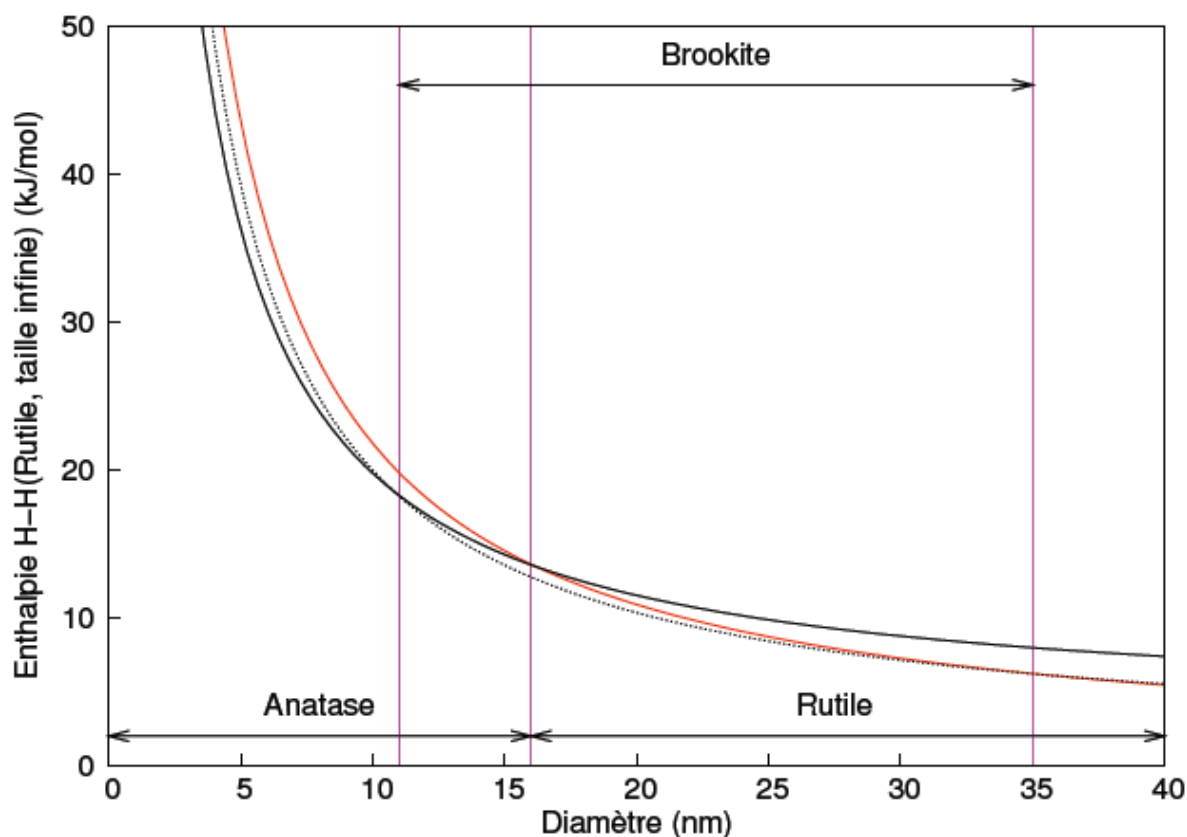


Figure I.4.1 : Evolution de l'enthalpie :anatase (trait gras), rutile (trait fin) et de la brookite (pointillés) en fonction de la taille des nanocristaux. Les traits verticaux correspondent à la transition brookite-anatase pour un diamètre de 11 nm, la transition anatase-rutile pour un diamètre de 16 nm et la transition brookite-rutile à 35 nm.

Barnard et al. [31] ont montré par modélisation que la taille critique de la transition de phase anatase-rutile était fonction de l'état de surface des nanocristaux. L'adsorption d'eau sur la surface de l'anatase conduit à augmenter sa stabilité par rapport à la phase rutile (Figure I.4.2). En effet, la phase anatase est stable jusqu'à une taille de 15 nm pour une surface hydratée alors que pour un nanocristal d'anatase avec une surface sans molécules d'eau ou groupes hydroxyles adsorbés à la surface, cette taille critique passe à 9,6 nm. La taille de 15 nm prédite par Barnard correspond aux tailles expérimentales (16 nm) et calculées (14 nm) par Banfield, précédemment. Une étude similaire montre l'influence des surfaces dans des conditions acides ou basiques sur la transition anatase/rutile. Pour représenter les conditions acides, la surface de TiO₂ est saturée en hydrogène (tous les sites de surface sous-coordinés sont terminés par un atome d'hydrogène). Une surface neutre correspond à l'adsorption d'eau sur cette surface et pour des conditions basiques, les atomes de titane sous-coordinés sont terminés par des atomes d'oxygène [32]. Plus les conditions ne sont acides pas, plus la phase

anatase est stabilisée. La transition anatase/rutile a lieu pour une taille de 22,7 nm pour une surface acide et 7 nm pour une surface basique [33]. Ce résultat expliquerait pourquoi la synthèse de nanocristaux de TiO₂ anatase serait favorisée en milieu acide.

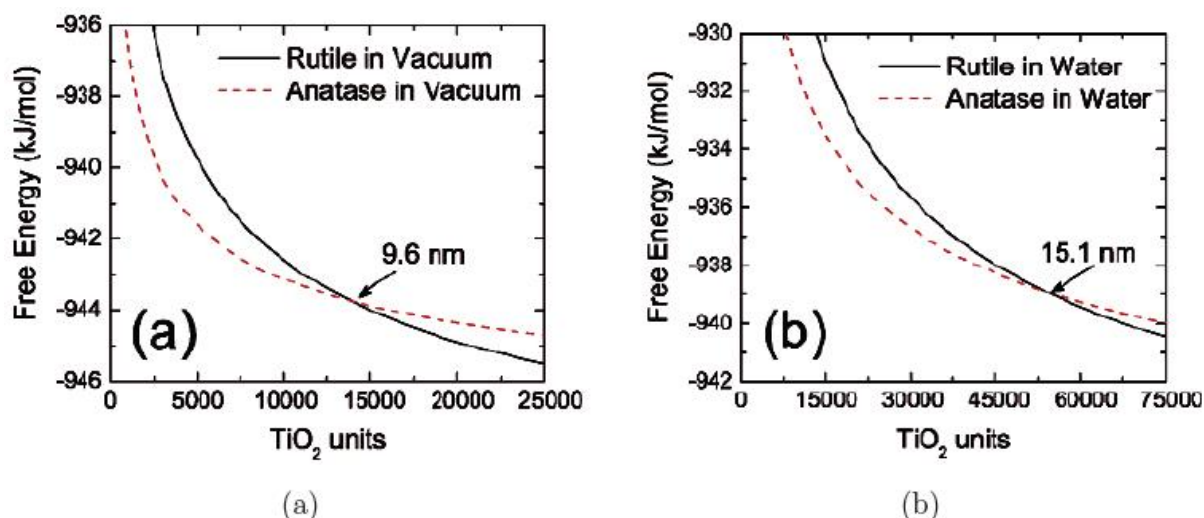


Figure I 4.2 : Stabilité thermodynamique des phases TiO₂ anatase et rutile obtenue par modélisation d'après Barnard et al. [31] : (a) pour une surface propre et (b) pour une surface hydratée.

Enfin, des nanocristaux de TiO₂ anatase inclus dans une matrice de silice sont stables jusqu'à des températures supérieures à 1000°C sans changement de la taille des cristaux. En effet, la présence de la silice empêche la diffusion et la croissance des grains. Au contraire, une poudre de ces mêmes cristaux d'anatase chauffée à 600°C pendant 1 heure montre que leur taille est multipliée par deux et que la conversion en rutile est complète à 800°C [34]. Cependant, il est possible d'obtenir une phase anatase métastable dont la taille des cristaux est supérieure à 16 nm : la formation de l'anatase à partir du précurseur doit être plus rapide que la formation du rutile à une température donnée. La cinétique de transformation est dépendante de l'histoire du matériau (méthode de synthèse, contre-ions, présence d'impuretés, atmosphère) [35]. Pour conclure, la transition de phase TiO₂ anatase/TiO₂ rutile dépend de la taille des cristaux mais aussi de leur état de surface.

I.1.3. Diagramme d'équilibre titane-oxygène :

Comme le montre le diagramme de phase, le rutile est la structure la plus stable elle existe dans un domaine de température inférieur à 1870°C, qui est la température de fusion de TiO₂. Ce pendant la structure anatase disparaît totalement à une température supérieure à 700°C suite à une transformation irréversible anatase-rutile. Cette transformation peut avoir lieu à des températures inférieures ou supérieures à 700°C à savoir du type et du pourcentage

d'impuretés qui contient la matrice du TiO_2 . Quand la stœchiométrie du dioxyde de titane varie de 0 à 2, nous trouvons les phases suivantes : Ti, Ti_2O , TiO , Ti_2O_3 , Ti_3O_5 , $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ et TiO_2 (figure I.5).

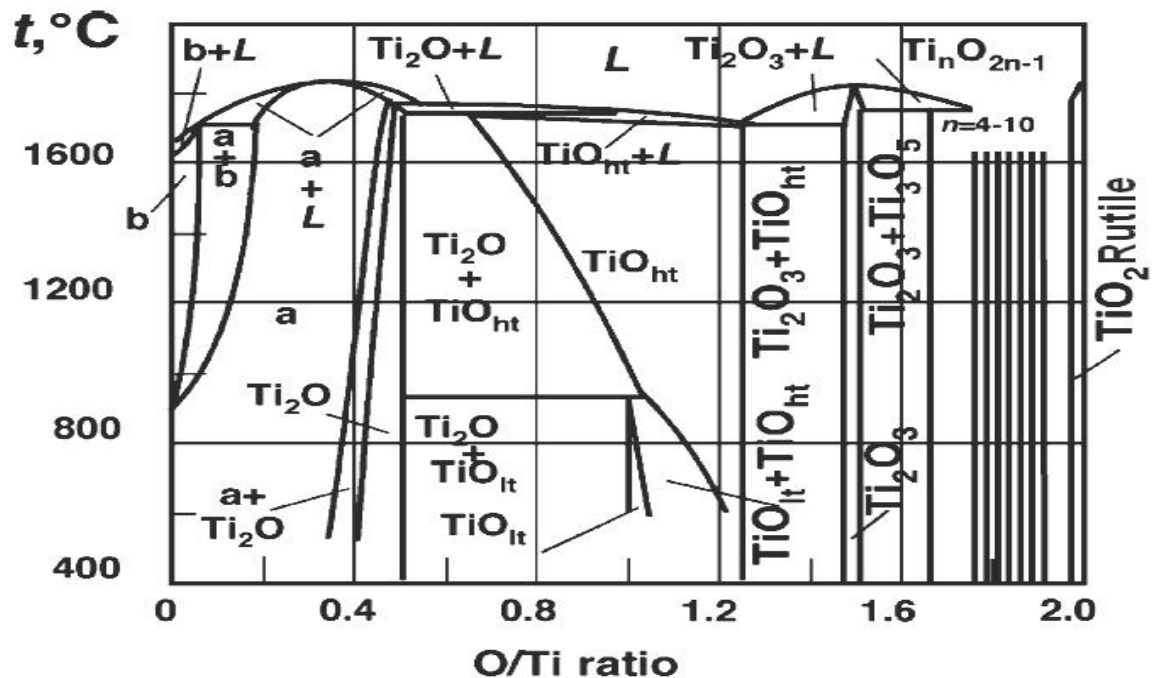


Figure 5: Diagramme d'équilibre titane-oxygène [36]

I.2. Comparaison des propriétés physiques et thermodynamiques des différentes phases du dioxyde de titane :

L'oxyde de titane existe sous trois formes cristallines principales (tableau 1.2). Une forme rhomboédrique, la brookite, difficile à synthétiser en laboratoire et peu abondante, et deux formes tétraogonales : le rutile, phase thermodynamiquement stable, et l'anatase, forme métastable. La transformation anatase \rightarrow rutile a lieu à une température $> 623 \text{ K}$ [37]. La transition a lieu suivant un processus de nucléation croissance et suit une loi du premier ordre avec une énergie d'activation d'environ $377 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, cette cinétique dépendant fortement de la présence d'impuretés au sein du matériau. La brookite apparaît comme forme intermédiaire avec un domaine de stabilité très étroit [38], dans la structure rutile d'une part et anatase et brookite d'autre part, le titane occupe respectivement la moitié des sites octaédriques d'un empilement de type hexagonal compact, et cubique à faces centrées compact d'ions O^{2-} . Chaque octaèdre est une structure TiO_6 centrée sur l'atome de titane. Les sommets des octaèdres sont les atomes d'oxygène créant la liaison entre les atomes de titane. Chaque atome

de titane est en contact avec 6 oxygènes, les atomes d'oxygène étant eux-mêmes en liaison avec 3 atomes de titane. La structure des différents TiO_2 diffère par la façon dont sont arrangés entre eux ces octaèdres TiO_6 , qui peuvent être reliés entre eux par des arêtes et/ou des sommets. Le dioxyde de titane est très stable grâce à de très fortes liaisons entre les cations Ti^{4+} , tétravalents, et les anions O^{2-} , bivalents ; il est ainsi très inerte chimiquement. Il est insoluble dans tous les liquides à l'exception de l'acide sulfurique concentré et l'acide fluorhydrique.

Tableau I.2 : Comparaison des propriétés physiques et thermodynamiques des différentes phases du dioxyde de titane [39].

<i>Phase</i>	<i>Rutile</i>	<i>Anatase</i>	<i>Brookite</i>
<i>Système</i>	<i>quadratique P</i>	<i>quadratique I</i>	<i>orthorhombique Pbca</i>
<i>Symétrie</i>	D_{4h}^{14}	D_{4h}^{19}	D_{2h}^{15}
<i>Nombre de TiO_2 par maille</i>	2	4	8
<i>Paramètres de maille (Å)</i>	$a = 4,594$ $b = 2,958$	$a = 3,785$ $b = 9,514$	$a = 9,184$ $b = 5,447$ $c = 5,145$
<i>Rayons atomique (Å)</i>	$r(\text{Ti}^{4+}) = 0,605$ $r(\text{O}_2^-) = 1,36$	$r(\text{Ti}^{4+}) = 0,605$ $r(\text{O}_2^-) = 1,36$	$r(\text{Ti}^{4+}) = 0,605$ $r(\text{O}_2^-) = 1,36$
<i>$d(\text{Ti}^{4+} - \text{O}_2^-)$ (Å)</i>	1,95 – 1,99	1,93 – 1,98	1,86 – 2,04
<i>Coordinnence</i>	$[\text{Ti}^{4+}] = 6$ $[\text{O}_2^-] = 3$	$[\text{Ti}^{4+}] = 6$ $[\text{O}_2^-] = 3$	$[\text{Ti}^{4+}] = 6$ $[\text{O}_2^-] = 3$
<i>Compacité</i>	0,705	0,645	0,655
<i>Masse volumique (g.cm^{-3})</i>	4,24	3,89	4,12
<i>Dureté (Mohs)</i>	6 – 6,5	5,5 – 6,0	5,5 – 6,0
<i>Indice de réfraction</i>	2,61-2,89	2,48-2,56	2,58-2,70
<i>Enthalpie de formation $\Delta_f H^\circ(298,15\text{K})$ (kJ.mol^{-1})</i>	-944,50±0,96	-939,27±1,26	-941,00
<i>Entropies de formation $\Delta_f S^\circ(298,15\text{K})$ ($\text{kJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)</i>	50,37±0,21	49,95±0,42	-

I.2.1. Propriétés pigmentaires :

Parmi les trois phases cristallines du TiO_2 , le rutile a l'indice de réfraction le plus élevé (tableau I.3), en plus de son grand pouvoir couvrant, ce qui fait de lui un pigment de choix, massivement utilisé dans l'industrie des peintures.

Tableau I.3: Indices de réfraction des polymorphes de TiO_2 , diamant et ZnO . [40]

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

Le TiO_2 en poudre présente pour le spectre de la lumière visible un coefficient de diffusion élevé, 96% de la lumière est réfléchi (figure 6) ce qui donne à l'œil humain l'impression de couleur blanche.

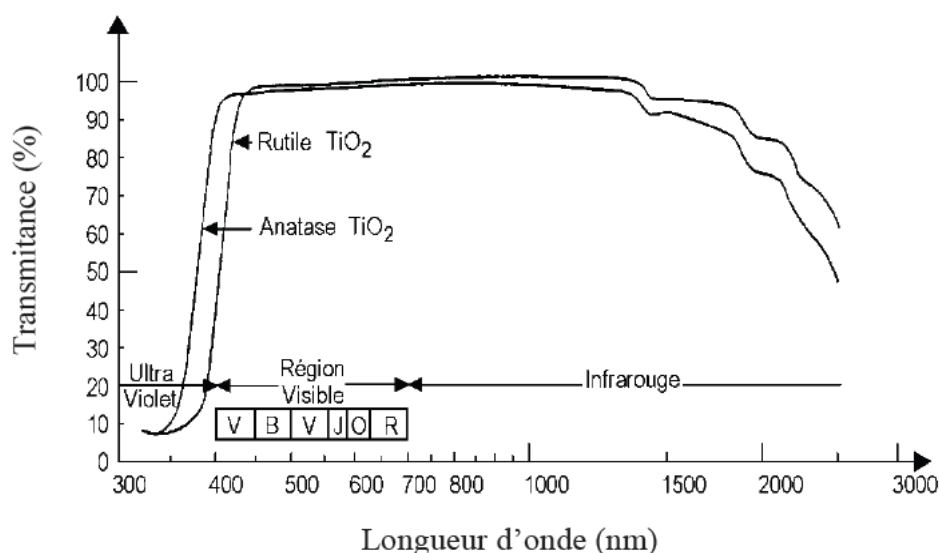


Figure I.6 : Réflectance du dioxyde de titane

Les différentes variétés de dioxyde de titane ont un indice de réfraction n élevé dans le visible. Il résulte, par relation de causalité donnée par la relation de Kramer-Konig, d'une forte absorption dans l'UV. La relation empirique de Gladstone-Dale relie n à la densité massique ρ du TiO_2 selon l'équation :

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

La variété rutile possède ainsi un indice de réfraction n proche de 2,66 plus élevé que celui de la variété anatase ($n \sim 2,54$). Cette dépendance vis-à-vis de la densité massique est liée à la densité de sites d'absorption qui est plus importante dans les variétés denses. De par

son indice de diffusion élevé dans le visible, le dioxyde de titane est le pigment blanc le plus utilisé. Avec une production annuelle de 4,5 à 5 millions de tonnes, le marché se divise en trois secteurs d'activité : pigments de peinture (59%), charges de papiers (13%), résines et fibres de plastique (20%). Grâce à son absorption importante dans l'UV, le dioxyde de titane est aussi abondamment utilisé dans les crèmes solaires comme absorbeur UV.

I.2.2. Propriétés catalytiques :

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 photosensibilisateurs. 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 :

- ✓ Transfert des molécules réactives dispersées dans le fluide vers la surface du catalyseur ;
- ✓ Adsorption des molécules réactives sur la surface du catalyseur ;
- ✓ Réaction sur la surface de la phase adsorbée ;
- ✓ Désorption des produits ;
- ✓ Eloignement des produits de l'interface fluide/catalyseur.

Les réactions photocatalytiques avec le TiO_2 , sont limitées à des longueurs d'ondes inférieures à 400 nm, c'est-à-dire dans l'ultraviolet UV (figure I.7).

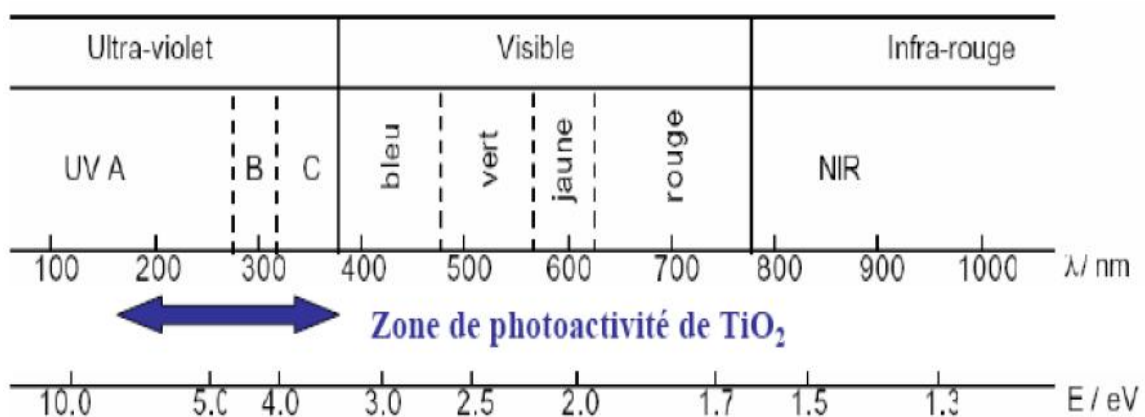


Figure I.7 : Spectre de la lumière avec la zone d'action du TiO_2 [41].

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_2 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_2 . 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 [42, 43].

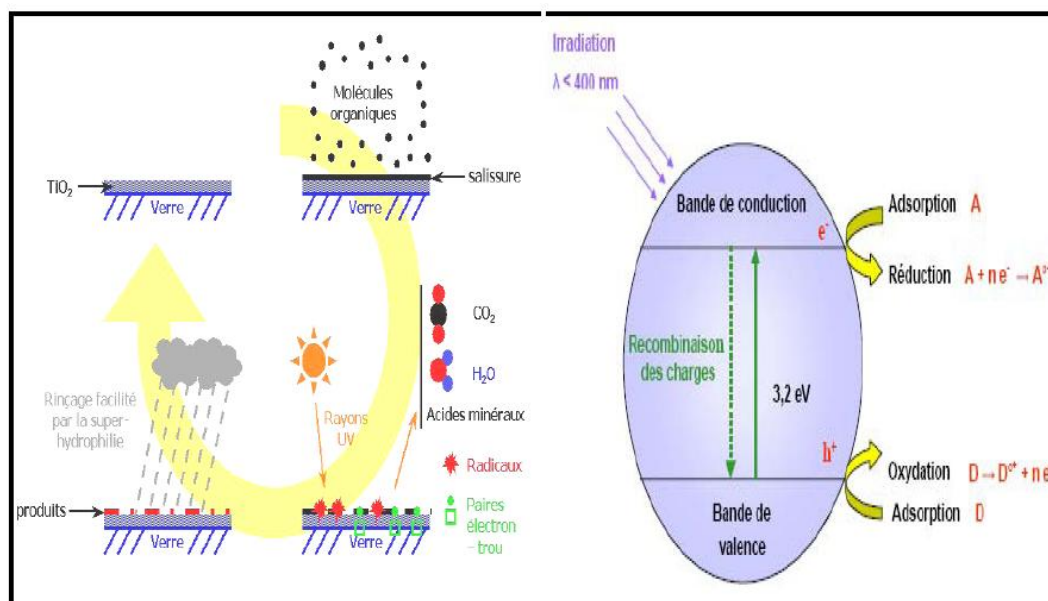


Figure I.8 : Principe de la photocatalyse hétérogène avec le semi-conducteur TiO_2 [44].

I.2.3. Propriétés optiques et électroniques :

Pour les trois formes cristallines de TiO_2 précédemment citées, la bande de valence est formée par le recouvrement des orbitales e_g du titane et $2p$ de l'oxygène (Figure I.9.1). La bande de conduction est quant à elle formée par les orbitales e_g et t_{2g} du titane. La largeur de la bande interdite, à l'origine de l'absorption, varie selon la phase considérée. La construction

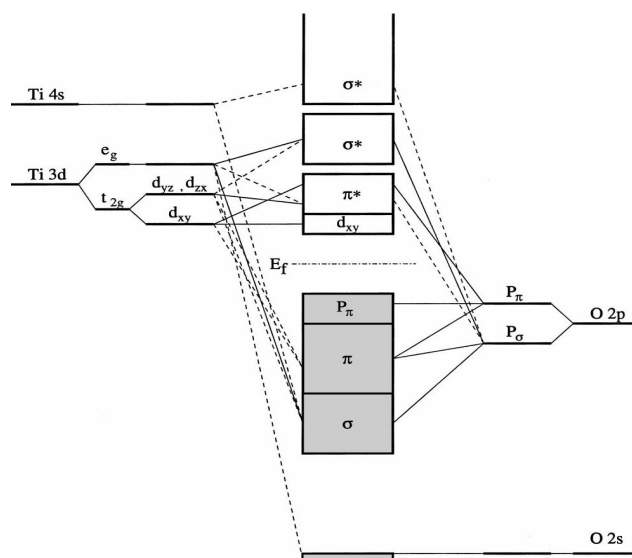


Figure I.9.1 : Représentation schématique de la structure électronique de TiO₂.

des orbitales moléculaires se fait à partir des orbitales atomiques de Ti et de O. Les lignes pointillées et continues représentent respectivement les contributions faibles et fortes des orbitales atomiques aux orbitales moléculaires [45].

Une méthode pour déterminer les énergies des transitions optiques est d'utiliser les relations entre le coefficient d'absorption α d'un composé et l'énergie du rayonnement.

Ces relations sont les suivantes :

✓ pour une transition indirecte : $\alpha \propto \frac{1}{h\nu} \cdot (h\nu - E_g)^2$ si $h\nu > E_g$

✓ pour une transition directe : $\alpha \propto \frac{1}{h\nu} \cdot (h\nu - E_g)^{1/2}$ si $h\nu > E_g$

Ainsi, le tracé des courbes $(\alpha \cdot h\nu)^{1/2}$ et $(\alpha \cdot h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ permet, par extrapolation, d'extraire la valeur des énergies des transitions indirectes et directes.

Pour déterminer le coefficient d'absorption α , il sera nécessaire d'utiliser des méthodes différentes suivant la mise en forme du matériau étudié. S'il s'agit de suspensions de particules non diffusantes, de simples mesures d'absorption permettent d'extraire α , à partir de la relation :

$$\alpha = 2303 \cdot \left(\frac{A \rho}{lc} \right) \text{ où :}$$

- A est l'absorbance de l'échantillon ;
- ρ est la masse volumique de l'anatase (3,89 kg/dm³) ;
- c est la concentration en TiO₂ (en g/dm³) ;
- l est le chemin optique parcouru par le faisceau (en cm).

Le TiO₂ anatase est un semi-conducteur à gap indirect. Par conséquent, son coefficient d'absorption est faible pour les longueurs d'onde d'énergie proche de l'énergie du gap. Il est donc nécessaire de mesurer l'absorption de TiO₂ sur des solutions concentrées, afin de diminuer l'erreur sur la mesure.

Une limitation de cette méthode est que TiO₂ a un indice de réfraction important : 2,55 pour l'anatase à 590 nm [46]. Un important contraste d'indice entre TiO₂ et son milieu environnant peut être à l'origine d'importants phénomènes de diffusion. Pour éviter cela, la taille des particules doit être au moins dix fois plus petite que la longueur d'onde de la lumière incidente. Par conséquent, si la mesure d'absorption est réalisée sur des colloïdes (nanoparticules en suspension dans un milieu, par exemple de l'eau) de diamètre supérieur à 30 nm, le résultat sera biaisé du fait de la diffusion. Une alternative permettant de s'affranchir de ce problème est de réaliser des mesures sur poudre en réflexion diffuse. En effet, les travaux de Kubelka et Munk permettent de lier le coefficient d'absorption de poudres K à leur coefficient de diffusion S (ces coefficients étant exprimés par unité d'épaisseur) [47] :

$$\frac{K}{S} \propto \frac{(1 - R)^2}{2R}$$

où R est la réflectance, c'est-à-dire le ratio entre l'intensité diffusée et l'intensité incidente.

K étant proportionnel à α , le tracé des courbes $(K \cdot hv)^{1/2}$ et $(K \cdot hv)^2$ en fonction de hv permettra, comme précédemment, d'évaluer les valeurs des énergies des transitions directes et indirectes.

Dans le cas de TiO₂ anatase, ces deux méthodes ont été utilisées et ont permis de mettre en évidence deux transitions indirectes et deux transitions directes. Leurs énergies sont respectivement de 3,2 eV et 3,55 eV d'une part [48], et de 4 eV et 4,3 eV d'autre part [49]. Par conséquent, la section efficace d'absorption de TiO₂ sera très faible pour les longueurs d'onde supérieure à 350 nm (3,55 eV), où le rayonnement UV solaire est le plus intense (Figure I.9.2).

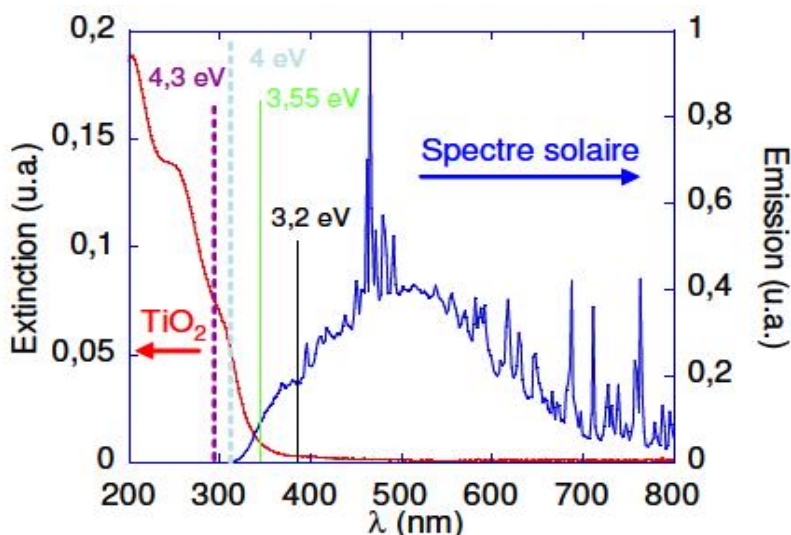


Figure 1.9.2 : Spectres d'émission solaire et spectre d'extinction UV-Visible d'une solution colloïdale de TiO_2 anatase à 10 mg/L. L'extinction est déterminée lors de mesures en transmission. Elle correspond à la fois à l'absorption et à la diffusion. Les traits verticaux indiquent les longueurs d'onde correspondant aux énergies des gaps indirects (traits) et directs (pointillés).

I.3. Les applications du dioxyde de titane :

Comme tous les oxydes de métaux de transitions, le dioxyde de titane présente de nombreuses applications, tant dans le domaine de la catalyse qu'en électronique ou en optique. Etant facilement réductible, le dioxyde de titane occupe une place privilégiée parmi ces oxydes.

I.3.1. Photocatalyse hétérogène :

Depuis la découverte des propriétés photo-électrochimiques du TiO_2 , notamment la capacité à décomposer l'eau, en produisant de l'hydrogène en 1972 [50]. La photocatalyse commence alors à avoir plus d'attention, dès lors, les recherches s'accroissent, et les applications de cette technologie émergente se diversifient. Les propriétés électroniques du TiO_2 , son faible coût économique, sa stabilité chimique, et sa non toxicité, font de lui un catalyseur de choix pour cette technologie.

Le tableau I.4, résume les domaines d'applications du TiO_2 dans la photocatalyse [51]. Le Japon est leader dans ce domaine, la commercialisation de ces produits auto-nettoyants a commencé au début des années 90, cette industrie a réalisé une croissance fulgurante, avec un marché de 30 milliards de Yens Japonais en 2003, et plus de 2000

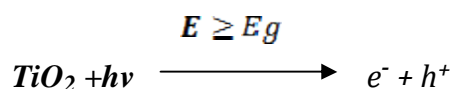
compagnies ont investi massivement dans cette technologie émergente en proposant une large variété de produits (tableau I.4)

Tableau I.4: Récapitulatif des applications du TiO₂ en photocatalyse

Catégorie	Application	Propriétés
Matériaux de constructions	Ciment, tuiles, vitre, tentes, feuilles de plastique, panneaux en aluminium, enduits, rideau	Autonettoyant, antibactérien purification de l'air purification de l'eau
	papier peint, abat-jour de fenêtre	
Système de purifications d'effluents	Murs insonorisés, murs de tunnel, enduits, panneaux signalétiques et réflecteurs, dépôt sur lampes de tunnels	
Hôpitaux	Purificateur d'air, climatiseurs, système de purification pour l'eau usagée et eaux d'égout, système de purification pour des piscines	
	Carrelage, murs de salle d'opération, outils, uniformes	Stérilisation (TiO ₂ -Cu) Autonettoyant

La photocatalyse repose sur un processus électronique qui se produit à la surface du catalyseur (TiO₂), il est schématisé d'une façon succincte dans la figure 1.10.

L'irradiation avec une énergie égale ou supérieure à la bande interdite (band-gap) du semi conducteur (TiO₂) a pour effet le passage d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction et cet état excité se traduit par la création de deux espèces très réactives, un électron sur la bande de conduction et un trou sur la bande de valence. Cette étape initiale est représentée par cette réaction :



Toutefois, seule une partie de ces couples sera réellement utilisée dans un processus éventuel de dégradation des polluants. En effet, de par leur énergie, ces espèces seront confrontées à plusieurs processus :

- i) Recombinaison, en libérant leur énergie sous forme de chaleur et/ou lumière (photons).
- ii) Piégeage en surface ou en profondeur du semi-conducteur.
- iii) Réaction avec les accepteurs d'électrons et les donneurs d'électrons adsorbés en surface du catalyseur pour former par exemple des radicaux hydroxyles OH*.

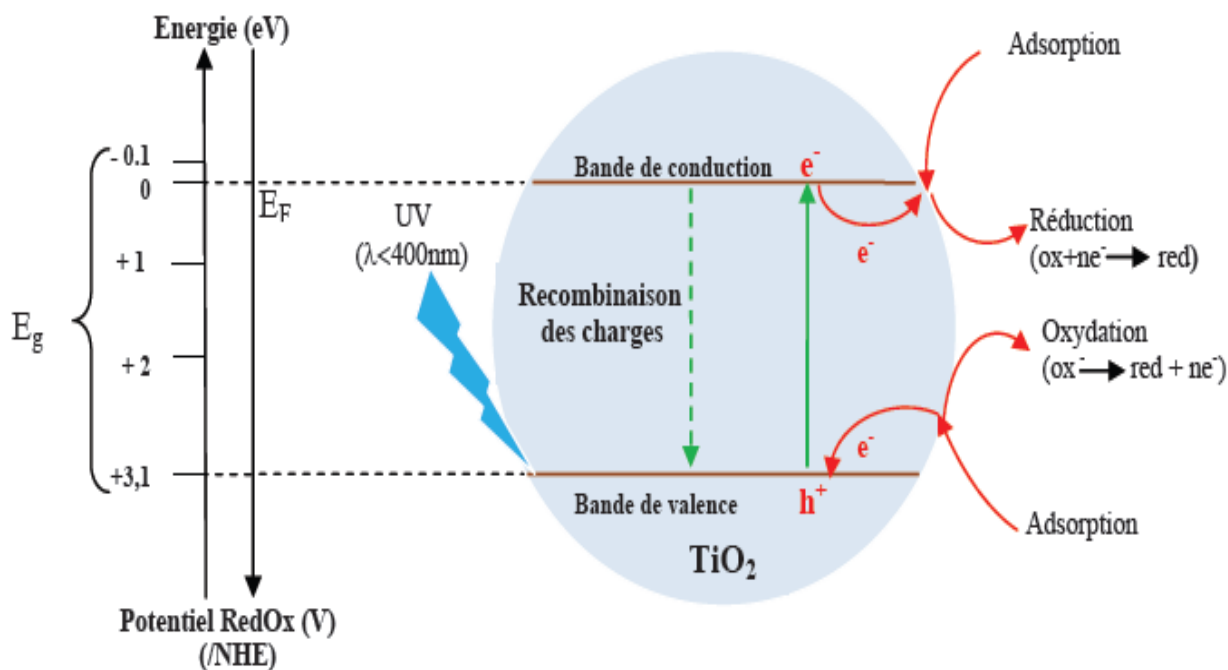


Figure I.10 : Schéma synoptique du processus de photocatalyse sur une particule de TiO_2 [52]

Ces phénomènes sont en compétition : La recombinaison entre les charges créées avec leur piégeage (de l'ordre du pico à nanoseconde, et la recombinaison des charges piégées avec leur transfert en surface sur les donneurs ou accepteurs d'électrons (microseconde à milliseconde). Serpone et al. [53] ont montré que les réactions de réduction se produisant à la surface du catalyseur sont dues aux électrons et aux trous piégés en surface plutôt qu'aux trous libres de la bande de valence et aux électrons libres de la bande de conduction.

Herrmann et al. [52] a résumé le processus de photocatalyse hétérogène en cinq étapes principales :

- i) Le transfert par diffusion des polluants de la phase fluide vers la surface du semiconducteur.
- ii) L'adsorption d'au moins un des polluants.
- iii) Réaction de la phase adsorbée.
- iv) Désorption des produits de la réaction.
- v) Elimination de ces produits de l'interface solide / fluide vers la phase fluide.

L'anatase et le rutile, sont connus pour leur activité photocatalytique [52]. Cette activité est due aux propriétés électroniques des deux polymorphes. En effet, l'énergie de la bande interdite de l'anatase (3,23 eV, 384 nm) et du rutile (3,02 eV, 411 nm) [54] et la

position de la bande de valence permet la formation de trous énergétiques et une oxydation facile des espèces adsorbées [55]. L'anatase a été identifié comme la variété la plus efficace des deux en photocatalyse. Cette différence d'efficacité peut être attribuée à différents paramètres. La mobilité des charges créées dans la matrice du semi-conducteur TiO₂ sous l'impact des photons, la taille des grains, la surface spécifique, le teneur en OH de la surface, l'adsorption des espèces à décomposer, l'absorption des photons UV sont des paramètres dont l'effet joue un rôle primordial sur la différence d'activité entre les deux variétés allotropiques.

I.3.2. La photochimie :

Le TiO₂ sous forme pulvérulente est très utilisé en photocatalyse hétérogène [56, 57] car il est très stable, non toxique, efficace, peu coûteux et ne libère pas de métaux lourds, ce qui permet son utilisation à l'échelle industrielle. C'est, de plus, un excellent support pour les métaux du groupe VIII. Des catalyseurs à base de nickel et de fer déposés sur TiO₂ sont employés respectivement pour l'hydrogénation du monoxyde de carbone et la synthèse de l'ammoniac [58]. Dans le domaine de la photochimie, le dioxyde de titane permet l'initiation de réactions telles que la photolyse de l'eau, la photoréduction de l'azote [59] et la purification d'effluents liquides et gazeux. Ces phénomènes sont basés sur la création de paires électron-trou lorsque les photons utilisés ont une énergie supérieure à la bande interdite de TiO₂, générant ainsi un système oxydo-réducteur.

I.3.3. 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 [60, 61] ou pour modifier l'indice de réfraction de la surface des verres [62, 63]. Les applications de TiO₂ concernent également la microélectronique, la conversion de l'énergie solaire [64] et les capteurs de gaz [65].

I.3.4. Autres applications :

Le TiO₂ est également utilisé comme revêtements pour la protection contre la corrosion [66,67], en photovoltaïque avec le développement d'une nouvelle génération de pile solaire sensibilisée dite de type Grätzel [68] et en matériaux photochromiques.

Certaines variétés de TiO_2 sont susceptibles de stocker des ions lithium au sein de leur structure. Cette propriété est notamment intéressante pour la réalisation d'accumulateurs [69].

I.4. L'erbium :

L'erbium ($Z = 68$) est un métal argenté faisant partie de la famille des terres rares. Il est présent sous forme hexagonale (groupe d'espace $P 6_3/mmc$) et a pour paramètre de maille : $a = 3,56 \text{ \AA}$ et $c = 5,59 \text{ \AA}$ à température ambiante. Il fond à $1529 \text{ }^\circ\text{C}$

Cet élément est peu utilisé dans l'industrie métallurgique mais ces propriétés neutroniques (coefficient d'absorption) en font un bon acteur pour le contrôle des neutrons dans les réacteurs nucléaires. Pour un lanthanide, l'erbium possède une cinétique d'oxydation relativement faible et se conserve assez bien à atmosphère ambiante. Il présente une pression de vapeur élevée [70] qui le rend volatile à haute température (forte tendance à la sublimation). À $1896 \text{ }^\circ\text{C}$ ($\approx T_{\text{fusionZr}}$ et $T_{\text{fusionEr}} + 367^\circ\text{C}$), l'erbium a une pression de vapeur de 10^{-2} atm . Pour comparaison, le magnésium a une pression de vapeur équivalente à $740 \text{ }^\circ\text{C}$, soit $90 \text{ }^\circ\text{C}$ au dessus de sa température de fusion.

Dans un deuxième temps, il a été envisagé d'utiliser l'erbium, de configuration électronique $[\text{Xe}] 6s^2 4f^{12}$, en tant qu'espèce luminescente pour doper le cœur nanocomposite de ces fibres.

Chapitre II

Généralités sur la méthode

sol-gel

II.1. Historique :

Dès le milieu du 19^{ème} siècle, J. J. Ebelmen montre que sous l'action d'une atmosphère humide, un ester silicique se solidifie en une masse transparente [71,72]. En particulier, l'hydrolyse en milieu acide d'alcoxydes de silicium ($\text{Si}(\text{OR})_4$ où R est un groupement alkyle) conduit à la formation d'oxydes de silicium SiO_2 , présentant une très bonne transparence optique. En 1939, un premier brevet est déposé par la société Schott Glaswerke sur le dépôt de films minces sur verre par trempage. L'industrie commence alors à développer ce type de matériau sous forme de couches minces, plus facile à mettre en forme et présentant un temps de séchage rapide contrairement aux gels massifs, appelés xérogels. En effet, cette mise en forme permet d'éviter les problèmes classiques de fissuration du gel lors du séchage. Ainsi, des revêtements de silice par étalement de solutions colloïdales d'acide silicique sur une plaque de verre ont été élaborés par la compagnie allemande Scott & Genossen. Dans les années 1950-1960, le procédé sol-gel permet de synthétiser de nombreux matériaux céramiques à base d'oxydes d'aluminium, de silice, de titane ou de zirconium dont la fabrication était impossible avec les méthodes traditionnelles d'élaboration de céramiques. Depuis une vingtaine d'années, il suscite un intérêt croissant car le contrôle des différentes étapes allant du précurseur au matériau permet d'élaborer des matériaux sur mesure, avec une grande variété de mise en forme, comme illustré sur la figure II.1

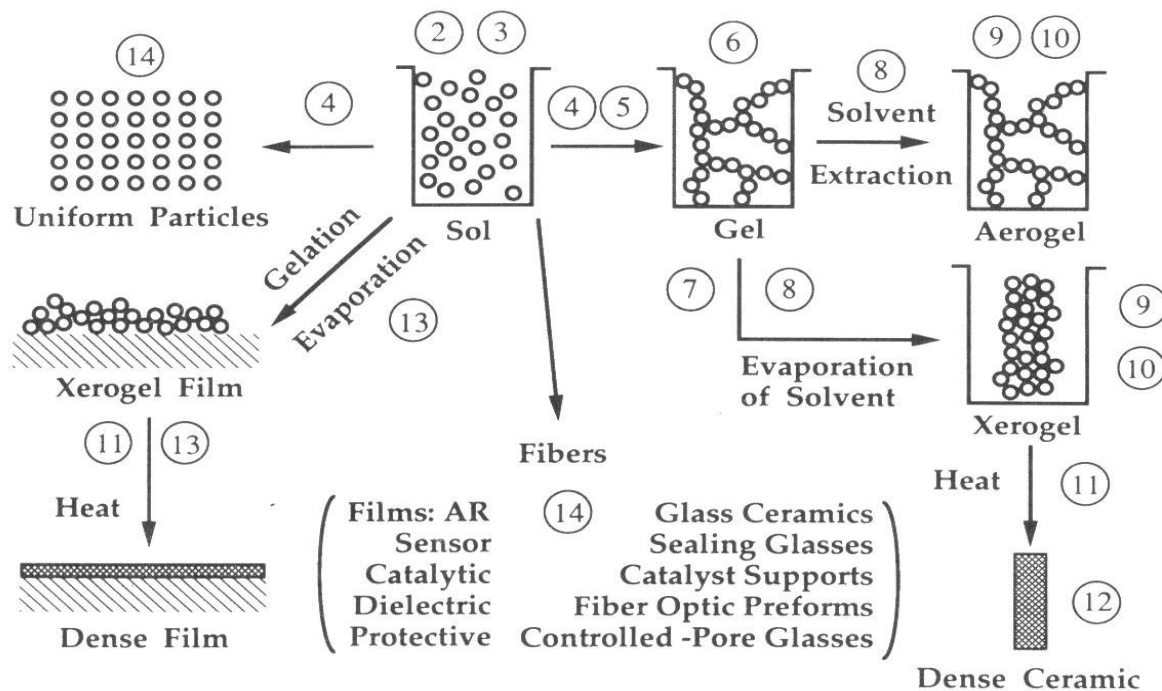


Figure II.1 : le procédé sol-gel, ses technologies et ses produits [73]

Ainsi, par le procédé sol-gel, il est possible d'obtenir aussi bien des couches minces denses, des fibres ou des monolithes (verres massifs) [74]. La réalisation de verres massifs par le procédé sol-gel est cependant très délicate. Les tensions internes qui apparaissent lors du séchage peuvent entraîner la fissuration du matériau. Par contre, la viscosité du sol est bien adaptée à la réalisation de dépôts sur des substrats de forme et de nature variée. C'est donc dans le domaine des couches minces que les procédés sol-gel ont trouvé leurs principales applications. Les procédés de dépôt le plus utilisés sont le trempage (« dip-coating ») et la tournette (« spin-coating ») [75]. Le dépôt par dip-coating consiste à plonger le substrat à revêtir dans le sol. La polymérisation de la matrice sol-gel se fait lors de l'évaporation du solvant lorsque le substrat est tiré à l'air libre ou sous atmosphère contrôlée. Cette technique permet de réaliser des revêtements sol-gel sur les deux faces d'un vitrage afin de modifier ses propriétés optiques [76]. Par exemple, des films de TiO₂ dans lesquels sont dispersés de petites particules métalliques (Au, Pd) permettent de modifier la réflectivité du vitrage [77]. Le spin-coating, que nous détaillerons plus loin, consiste à déposer quelques gouttes de sol sur un substrat, puis la rotation du substrat entraîne l'étalement du liquide. Le film ainsi formé s'amincit par écoulement centrifuge et évaporation. Ce procédé de dépôt permet d'obtenir facilement des revêtements sol-gel pour la protection des circuits électroniques, ou des métaux contre la corrosion [78]. L'avantage du procédé sol-gel est donc sa grande facilité de mise en œuvre, associée à des coûts de production relativement bas par rapport aux méthodes de dépôt physique.

II.2. Les précurseurs :

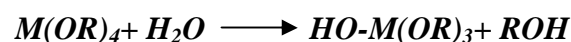
Les précurseurs les plus couramment utilisés pour la fabrication d'oxydes par voie sol-gel sont des organométalliques hydrolysables, appelés alkoxydes et notés M(OR)_x (M: métal, OR: groupe alkoxy). D'autres précurseurs tels que les nitrates et les chlorures hydratés sont aussi très utilisés. Le tableau 6 donne une vision des précurseurs généralement employés pour l'élaboration de couches minces dopées avec les terres rares.

Tableau II.1: Précurseurs généralement employés pour l'élaboration de couches minces dopées terre rare.

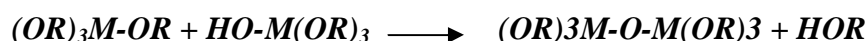
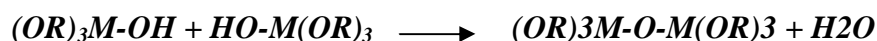
Élément	Nom usuel	Formule
Silicium	Tétraethoxysilane (TEOS)	Si(OC ₂ H ₅) ₄
Germanium	Tétraethoxyde de germanium (TEOG)	Ge(OC ₂ H ₅) ₄
Titane	Isopropoxyde de titane (TIPT) ou Tétraisopropyl orthotitanate (TPOT)	Ti(OC ₃ H ₇) ₄
Aluminium	Butoxyde d'aluminium Nitrate d'aluminium hydraté	Al(OC ₄ H ₉) ₃ Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O
Terre Rare	Nitrate de terre rare hydraté Chlorure de terre rare	La(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O LaCl ₃

II.2.1. Réaction en phase liquide :

Les précurseurs que nous venons de décrire sont introduits dans une solution contenant essentiellement un solvant. C'est dans cette solution que démarrent les réactions sol-gel. Décrivons cette étape en prenant l'exemple d'alkoxydes métalliques coordonnés quatre fois introduits dans une solution d'alcool contenant également des molécules d'eau. Les alkoxydes réagissent directement avec les molécules d'eau par une réaction d'hydrolyse suivant la réaction



En fonction de la quantité d'eau présente dans la solution et de la présence d'éventuels catalyseurs, la réaction d'hydrolyse peut se poursuivre jusqu'au remplacement de tous les groupes OR par des groupes OH. L'alkoxyde peut également rester partiellement hydrolysé. Ces molécules hydrolysées (partiellement ou totalement) peuvent se lier entre elles par une réaction de condensation. Cette réaction produit alors de l'eau ou de l'alcool



Si la condensation produit une molécule d'eau, cette réaction est appelée oxolation ; si elle produit une molécule d'alcool, elle est appelée alcoxolation. Les réactions élémentaires qui sont à l'origine de l'hydrolyse et de la condensation sont dans la plupart des cas des mécanismes de substitution nucléophile qui suivent le schéma décrit sur la figure II.2 : (a) dans un premier temps, l'oxygène nucléophile de la molécule XOH se lie au métal électrophile de la molécule MOR (addition nucléophile); (b) puis il s'opère un transfert de proton H^+ dans l'état de transition, de l'oxygène nucléophile jusqu'à l'oxygène du groupe MOR; (b') la protonation peut aussi avoir lieu par apport d'un proton contenu dans le solvant (catalyseur acide); (c) enfin le groupe HOR protoné ainsi formé quitte l'état moléculaire de transition et le monomère XOM est formé.

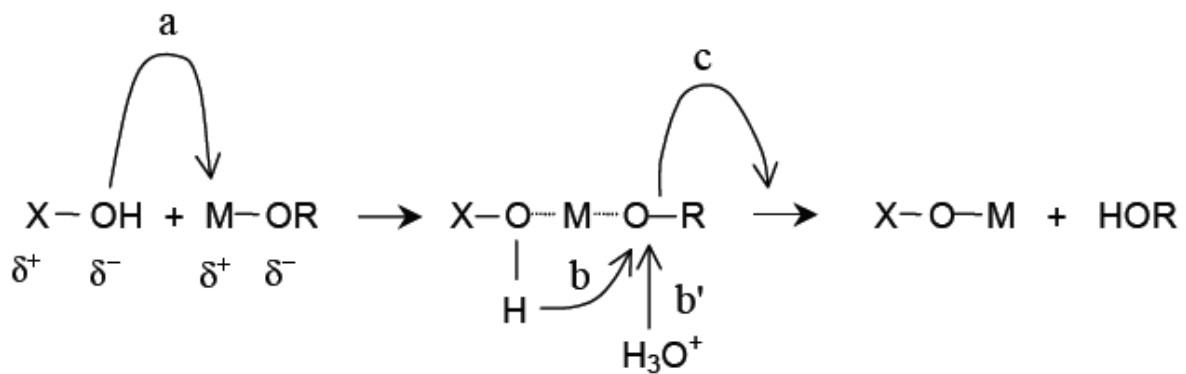


Figure II.2 : Réactions de substitution nucléophile. Si X est un atome de métal, la réaction est une condensation, si X est un proton H^+ la réaction est une hydrolyse.

Les monomères formés par les premières réactions d'hydrolyse et de condensation vont à nouveau subir d'autres réactions successives d'hydrolyse et de condensation (réactions de polycondensation). Ce processus réactionnel aboutit finalement à la formation de polymères inorganiques.

Ainsi la solution devient un sol à travers les réactions d'hydrolyse et de condensation des monomères d'alkoxydes. De manière générale, le sol est " une suspension colloïdale de particules (dont la taille varie entre 1 nm et 1 μm) contenue dans un liquide (l'alcool dans notre exemple)".

II.3. Les mécanismes réactifs et non réactifs :

La réactivité des précurseurs est due aux groupements alcoxy électroattracteurs qui renforcent le caractère électrophile du métal. Dans le cas des métaux de transition, la réactivité est aussi due aux insaturations de coordinance [79-81].

Le mécanisme chimique de transformation se décompose en deux étapes :

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

II.3.1. L'hydrolyse :

L'hydrolyse est définie par l'équation-bilan suivante :



Elle débute dès l'ajout d'eau ou d'un mélange eau/alcool dans la solution, par une substitution nucléophile (étape 1) sur l'atome de silicium avec transfert de proton (étape 2) et départ du groupe partant (étape 3), (figure II.3).

Cette réaction d'hydrolyse est d'autant plus favorisée que :

- ✓ La molécule entrante est nucléophile $\delta(H_2O) > 0$.
- ✓ Le centre métallique est électrophile, $\delta(O) \ll 0$, $\delta(M) \gg 0$.
- ✓ Le groupe partant est nucléofuge, $\delta(ROH) \gg 0$.

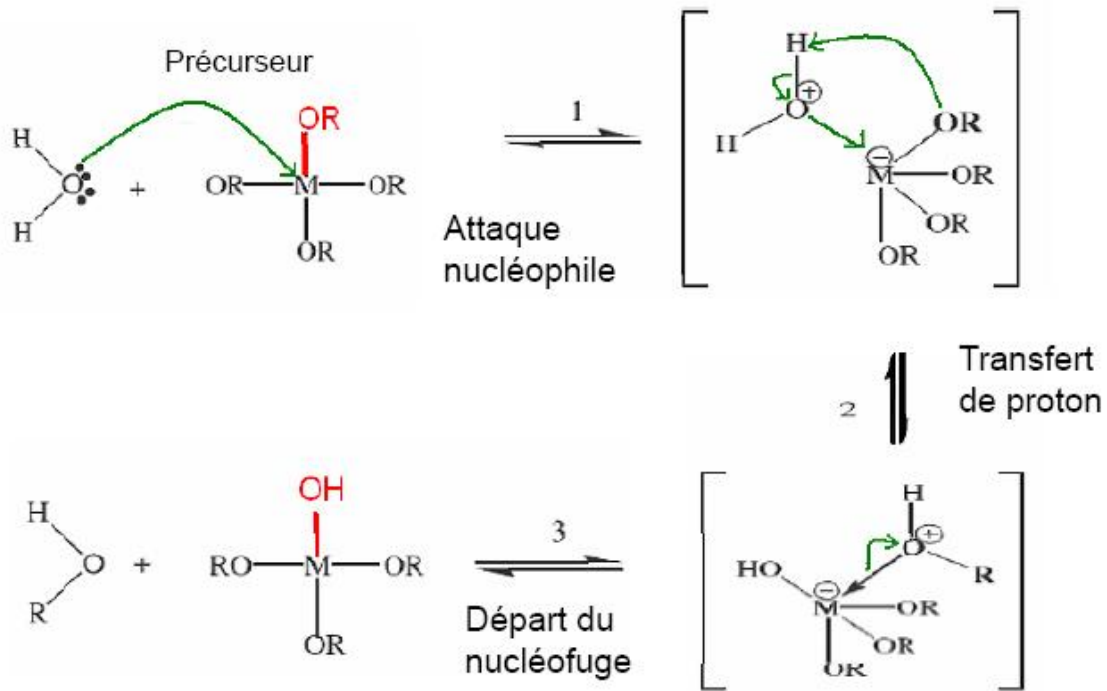


Figure II.3 : Mécanisme d'hydrolyse des alcoxydes métalliques $M(OR)_n$. [82]

De plus, la vitesse de la substitution nucléophile dépend de :

✓ L'insaturation de coordination du centre métallique M dans l'alcoxyde, qui est la différence entre le nombre maximum de coordination N de l'atome métallique dans l'oxyde et son état d'oxydation z . Plus $(N-z)$ est élevé plus l'énergie d'activation associée à l'addition nucléophile de l'étape (1) est faible.

✓ La capacité du proton à être transférée dans l'étape (2). Plus le proton est acide plus l'énergie d'activation liée à ce transfert sera faible.

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

Dans le cas de la catalyse acide [83], un groupe alcoxyde, portant une charge partielle négative, est facilement protoné. La densité électronique du centre métallique est diminuée ce qui le rend encore plus électrophile et la protonation augmente le caractère nucléofuge du groupe partant. Au niveau cinétique le transfert de proton entre le groupe entrant et le groupe partant n'est plus nécessaire (figure II.4).

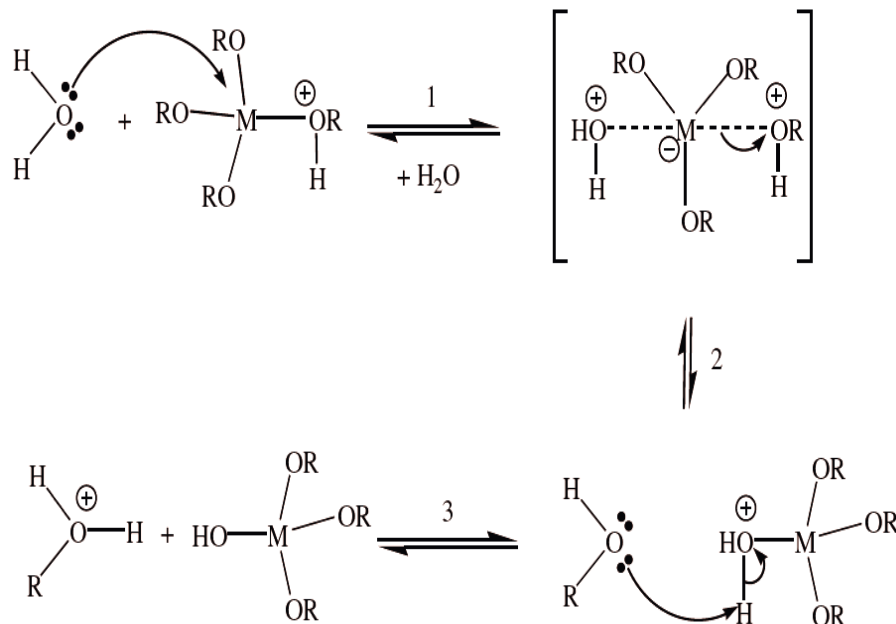


Figure II.4 : Mécanisme d'hydrolyse par catalyse acide des alcoxydes métalliques $M(OR)_n$. [82].

Pour les catalyses basiques l'ion hydroxyde remplace l'eau comme agent nucléophile car il est bien plus réactif, l'étape (1) se retrouve accélérée (figure II.5).

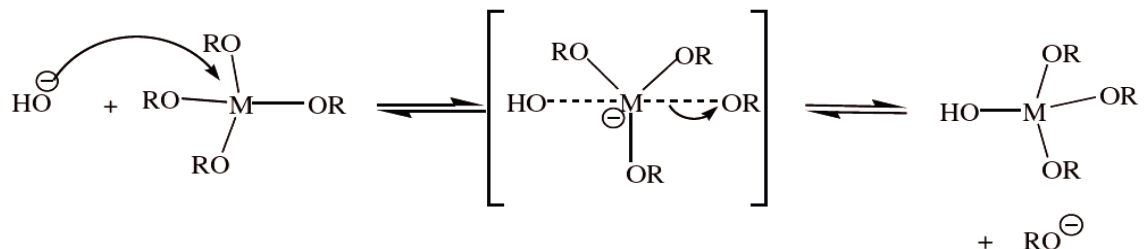


Figure II.5 : Mécanisme d'hydrolyse par catalyse basique des alcoxydes métalliques $M(OR)_n$. [82].

II.3.2. La polymérisation :

La polymérisation commence souvent avant que l'hydrolyse ne soit complètement achevée. Le phénomène est complexe car quatre mécanismes (l'alcoxolation, l'oxolation, l'alcoolation, et l'olation) peuvent être en concurrence pour la polymérisation. L'importance relative de chacun des mécanismes dépend des conditions expérimentales.

II.3.2.1. La polycondensation :

Tout d'abord le groupement hydroxyle formé lors de l'hydrolyse est bien meilleure nucléophile que le groupement alcoxyde. Il s'ensuit que le groupement hydroxyle réagit par substitution nucléophile avec un mécanisme analogue à l'hydrolyse.

Il va se former un pont M-O-M avec une augmentation provisoire de la coordinence du métal. Deux mécanismes entrent alors en concurrence : l'alcoxylation et l'oxolation.

II.3.2.1.1. L'alcoxylation :

Cette réaction se produit entre deux alcoxydes métalliques dont l'un seulement a été partiellement hydrolysé :



Son mécanisme réactionnel est semblable à celui de l'hydrolyse (figure II.6).

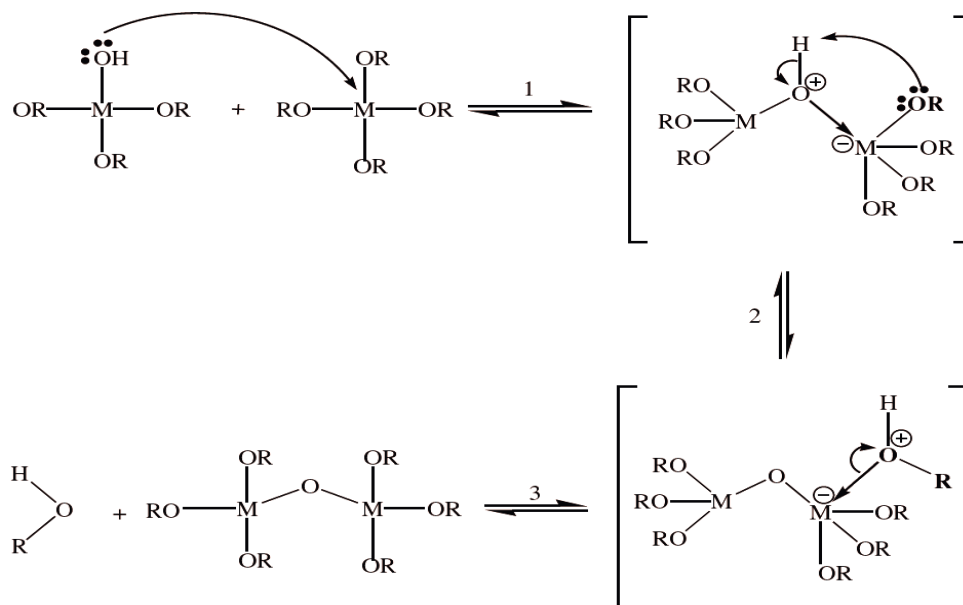
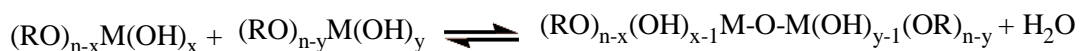


Figure II.6: Mécanisme d'alcoxylation des alcoxydes métalliques $M(OR)_n$ [82].

II.3.2.1.2. L'oxolation :

Ce mécanisme se produit entre deux alcoxydes partiellement hydrolysés :



Le mécanisme reste le même si ce n'est que le groupe partant est une molécule d'eau (figure II.7). Tout comme l'hydrolyse les réactions de polycondensation n'augmentent pas la coordination des centres métalliques.

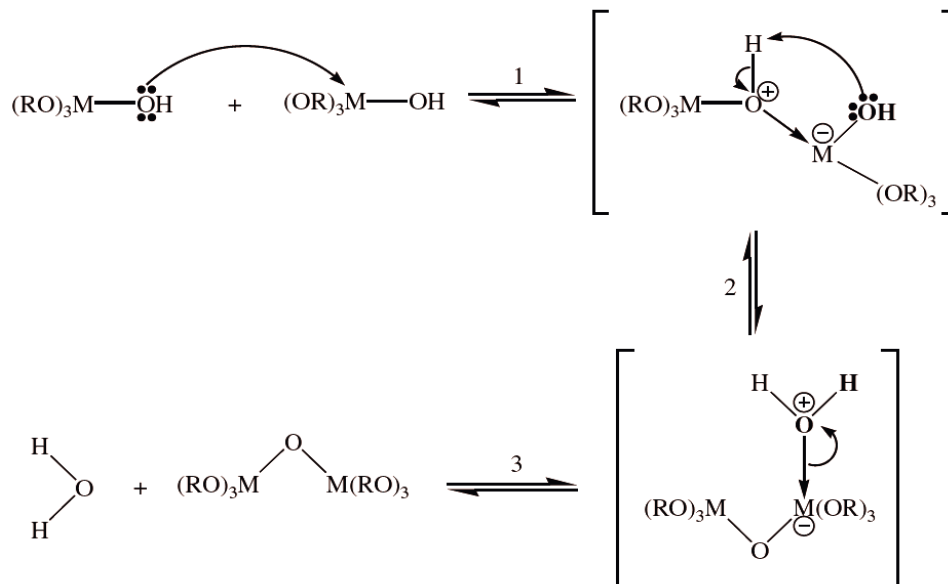


Figure II. 7 : Mécanisme d'oxolation des alcoxydes métalliques $M(OR)_n$.

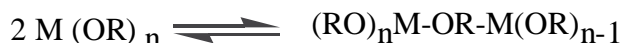
II.3.2.2. La polymérisation par coordination :

Ces mécanismes ont lieu quand la coordination du métal n'est pas satisfaite sous sa forme alcoxyde ($N-z$ différent de 0). Dans ce cas et à condition que l'encombrement stérique dû aux ligands le permette, un pont $M-OX-M$ peut être formé. Là aussi, deux mécanismes entrent en concurrence : l'alcoolation et l'olation.

Il s'agit d'une simple addition nucléophile entre un groupement OR (alcoolation) ou OH (olation) chargé négativement et un centre métallique chargé positivement.

II.3.2.2.1. L'alcoolation :

Elle ne nécessite pas d'hydrolyse pour se faire :



Certains ligands OR terminaux (liés à un seul centre métallique) peuvent servir de pont entre les centres métalliques (figure II.8).

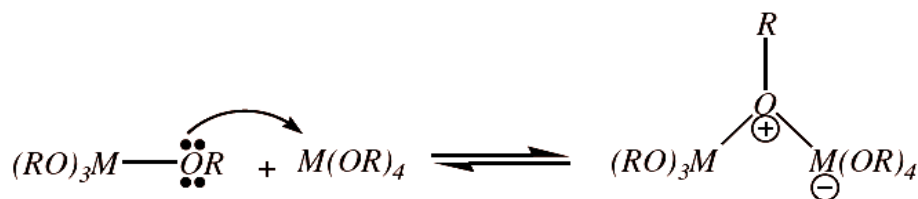


Figure II.8 : Mécanisme d'alcoolation des alcoxydes métalliques $M(OR)_n$ [82].

C'est l'alcoolation qui induit la complexité moléculaire des espèces au cours de la polymérisation par formation d'oligomères avant ajout d'eau. Avant que ne commence l'étape d'hydrolyse, il est en général difficile de former des molécules de fortes masses, cette réaction étant fortement sensible à l'encombrement stérique du système.

II.3.2.2.2. L'olation :

L'olation est très proche de l'alcoolation, mais elle nécessite une hydrolyse préalable d'un alcoxyde métallique :



Elle suit le même mécanisme que l'alcoolation, sauf que le pont formé est un pont hydroxyle (figure II.9).

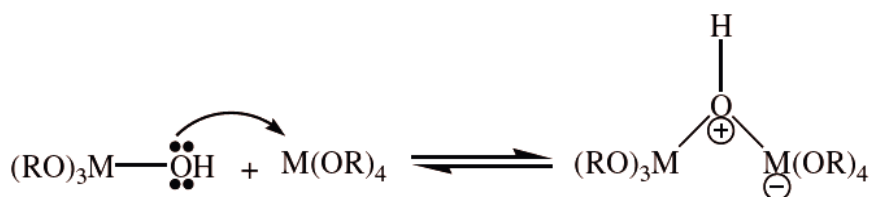


Figure II.9 : Mécanisme d'olation des alcoxydes métalliques $M(OR)_n$.

II.3.2.3. Les réactions inverses :

Toutes les réactions décrites précédemment sont réversibles.

✓ Pour l'hydrolyse, la réaction inverse est la réestérification. Ces réactions de réestérifications sont bien plus importantes [84] en catalyses acides comparées aux catalyses

basiques. De multiples explications ont été avancées. La plus simple est que dans les conditions utilisées en catalyse acide (pH = 1-3), il est plus facile de protoner une fonction hydroxyle du silane que de déprotoner l'alcool dans les conditions faiblement basique normalement utilisées (pH = 8-10).

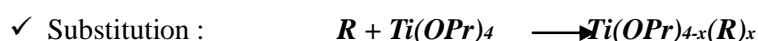
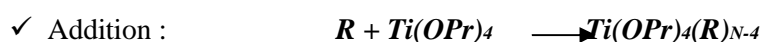
✓ Pour la polymérisation, la réaction inverse est l'hydrolyse ou l'alcoolyse des ponts oxo. Les mécanismes sont encore mal connus. On sait seulement que la dissolution de gels en milieux aqueux est très fortement dépendante des ions hydroxydes, qui en augmentant la coordination des centres métalliques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

II.3.3. Stabilisation du sol:

En l'absence de précaution particulière, les alkoxydes de titane réagissent directement avec les molécules d'eau pour former un précipité blanchâtre incompatible avec la formation de couches mince optiques. La structure du composé final va donc dépendre de la manière dont on peut contrôler les taux de réactions d'hydrolyse et de condensation. Le tétraisopropyl orthotitanate (TIPT) est un des précurseurs alkoxydes de titane les plus employés pour le dépôt de couches minces de TiO₂. La stabilisation de ce précurseur très réactif se fait principalement par deux méthodes : l'emploi d'additifs chimiques et/ou l'introduction de catalyseurs.

✓ Ajout d'additifs chimiques : ils permettent de modifier la coordination du titane.

Dans les alkoxydes de titane, pour lesquels la coordination du titane N est insaturée, la modification se fait par addition et/ou substitution nucléophile entre un agent R et l'alkoxyde selon les réactions



Ces réactifs, en se substituant à des groupements alkoxy hydrolysables ou en saturant la coordination du titane, permettent de réduire la fonctionnalité de l'alkoxyde. Les cinétiques des réactions d'hydrolyse et de condensation dépendent alors de la stabilité des composés formés à partir des additifs chimiques introduits et/ou de la stabilité de ces additifs chimiques. Deux grandes familles d'additifs chimiques se distinguent :

- les ligands hydrolysables : ils sont éliminés par hydrolyse quand les autres ligands (plus réactifs) ont été éliminés. Par exemple, l'acide acétique est un très bon stabilisateur pour TIPT [85]. Durant l'hydrolyse, les groupes propoxy OPr sont hydrolysés préférentiellement,

tandis que les ligands acétates restent liés au titane durant la quasi-totalité du processus de densification.

- les ligands non hydrolysables : ils ne peuvent être éliminés que par pyrolyse lors du traitement thermique final. L'acétylacétone (acac) est un bon agent de stabilisation du TIPT. La réaction de modification est représentée sur la figure 20 d'après [86].

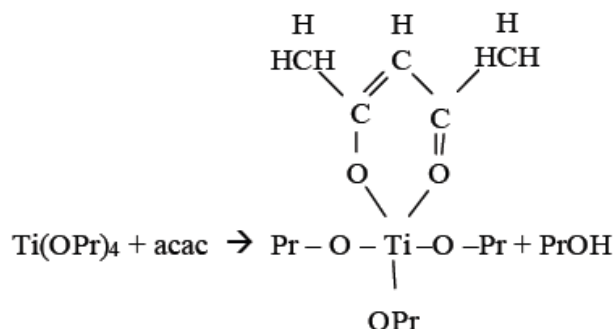


Figure II.10 : Structure du complexe $Ti(OPr)_3acac$ d'après [86].

✓ Introduction de catalyseurs acides: l'introduction d'acides dans la solution est un moyen efficace de contrôle des réactions d'hydrolyse et de condensation. Les acides permettent de protoner les groupes alkoxy, accélérant ainsi les cinétiques de réactions en supprimant la nécessité d'avoir un transfert de proton dans l'état de transition. Toutefois, il apparaît que les solutions fortement acides (pH de l'ordre de 1) ont une réactivité faible. En effet, la répulsion électrostatique entre espèces chimiques suffisamment chargées positivement minimise leur probabilité d'interaction et retarde la réaction de polycondensation. La condensation prend place essentiellement après évaporation du solvant lors de la reconcentration des espèces diluées. Ce mécanisme de stabilisation a été largement étudié par M. Burgos dans le cas du TIPT associé à l'acide chlorhydrique HCl en vue de formuler des solutions stables compatibles avec le procédé aérosol-gel et présentant une longue durée de vie en bouteille [87-89]. Cette étude a également montré qu'une augmentation de concentration en TIPT favorise l'interaction entre les espèces diluées et donc la réactivité de la solution. La diminution de la quantité d'eau dans la solution permet de compenser cet effet en diminuant le degré d'hydrolyse du TIPT. Les meilleures conditions de stabilisation définies dans cette étude sont un pH de 1,27, une concentration en TIPT de 0,2 à 0,4 mol/l et un rapport molaire eau/TIPT de 0,82.

II.4. Formation du gel :

II.4.1. La gélification:

Le point de gélification correspond au moment où la polymérisation est suffisamment avancée pour que le sol devienne un gel. Il s'établit alors des liaisons entre les particules du sol de façon à former un réseau tridimensionnel solide. Mais la gélification est très différente de la solidification classique d'un liquide puisque la structure solide reste extrêmement ouverte et imprégnée par la partie liquide restante du sol. La théorie thermodynamique de la gélification développée par Flory et Stockmayer (théorie classique) [90, 91] montre que les réactions de condensation des monomères produisent des chaînes de polymères de longueur infinie. Ces chaînes sont limitées uniquement par la taille du réacteur où est effectuée la réaction, lorsque le degré d'avancement de la réaction atteint une valeur critique. Cet état critique très précis où se forme un polymère de dimension infinie, comparée à l'échelle moléculaire, définit le point de gélification. A ce stade, le produit résultant de la condensation polymérique se transforme brutalement d'un fluide visqueux en un solide doué d'élasticité. La figure II.11 représente l'évolution de la viscosité et du module d'élasticité en fonction du temps [92].

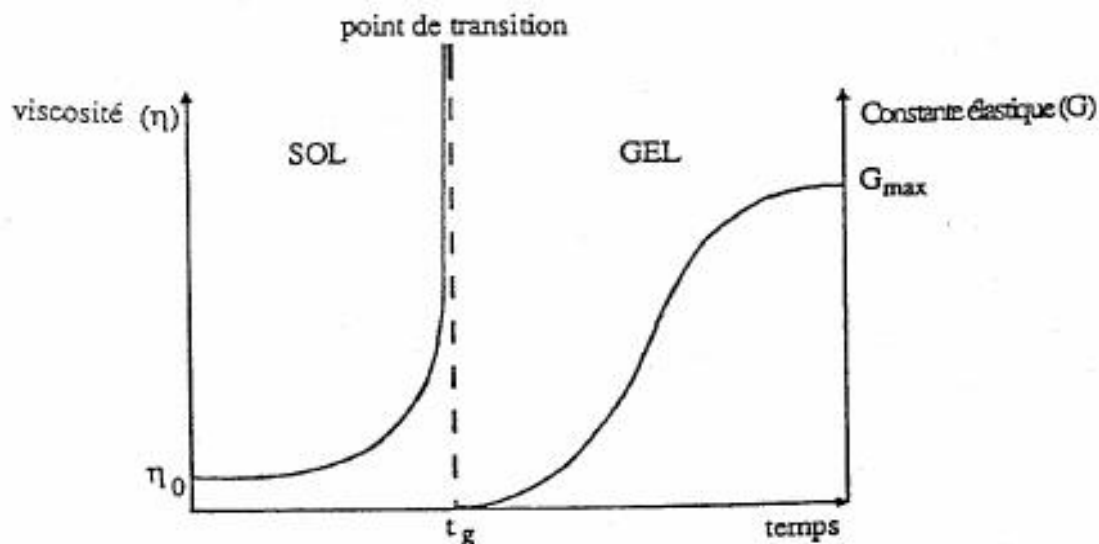


Figure II.11 : Evolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel; t_g correspond au temps au bout duquel la transition sol-gel est atteinte [92].

A l'état fluide, on peut mesurer une viscosité dont la valeur tend vers l'infini à l'approche du point de gélification. A l'état solide, on peut mesurer un module d'élasticité dont la valeur vaut zéro au point de gélification. Pour obtenir des couches minces, il faut

généralement attendre que la solution ait atteint une viscosité suffisante (avant le point de gélification) pour la déposer. On utilise généralement des solutions contenant des taux de solvant suffisamment élevés ($s > 5$) afin d'obtenir des viscosités adéquates (10-20 cps) et des temps de gélifications longs, tendant vers « l'infini » lorsque le sol est conservé dans un récipient étanche.

II.4.2. La synérèse:

Tant que le gel n'est pas sec, les réactions d'hydrolyse et de condensation se poursuivent. Au cours de la gélification, l'expulsion hors des pores des sous-produits des réactions d'hydrolyse et condensation entraîne une expansion du gel, c'est-à-dire un accroissement de son volume. Puis le gel commence à se contracter du fait de l'avancement des réactions de polycondensation, c'est la synérèse. Cette contraction se poursuit ensuite pendant le séchage des gels. D'une part, le solvant résiduel et les sousproduits de réaction (eau et alcools) s'évaporent, ce qui induit des forces capillaires importantes. D'autre part, les réactions de condensation se poursuivent bien après la gélification. Il reste en effet de nombreux groupements hydroxyle $-OH$ pendants qui peuvent encore se condenser entre eux.

Dans le cas des couches minces, les étapes de gélification et de synérèse sont si rapides qu'elles ne peuvent être distinguées.

II.5. 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 [93]. 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** [94] 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** [95] 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 [96], 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.6. Solution de TiO₂ :

les alkoxydes ou les sels métalliques peuvent être utilisés comme précurseurs pour l'élaboration de sols d'oxydes métalliques. Dans le cas du TiO₂, l'alkoxyde de départ utilisé est le tétra butyle-ortho titanate [Ti(C₄H₉O)₄].

La procédure de préparation inclut la dissolution du butanol (C₄H₉OH) comme dissolvant et d'acide acétique (C₂H₄O₂) comme catalyseur, suivi de l'ajout d'eau distillée permettant de contrôler les réactions de polymérisation, puis d'alkoxyde.

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

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

II.7. les couches TiO₂ dopé à l'erbium :

Les couches de TiO₂ pures cristallisent autour de 350-400°C [97]. Dans le cas des couches minces dopées à l'erbium, la température de cristallisation dépend des concentrations

d'erbium et de titane. Des cristallites telles que : Er_2TiO_5 , $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, TiO_2 (anatase ou rutile) peuvent se former dans la matrice.

Le dioxyde de titane présente à la fois un haut indice de réfraction et une faible énergie de phonon ($< 800 \text{ cm}^{-1}$). L'utilisation de TiO_2 pur à la place du mélange $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ permet également d'éviter les problèmes de séparation de phase. L'émission de photoluminescence a été observée pour des couches minces de TiO_2 dopées Er^{3+} [98]. Le dopage à l'erbium influence énormément le comportement microstructural des couches. Des observations par effet Raman et microscopie électronique à transmission (TEM) montrent que le dopage à l'erbium a tendance à inhiber la cristallisation du TiO_2 . Une étude récente montre que l'ajout d'yttrium permet d'améliorer l'intensité de l'émission infrarouge de l'erbium [99]. Les auteurs de cette étude suggèrent que l'ajout d'yttrium induit une meilleure dispersion des ions Er^{3+} . Des mesures EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) montrent que l'environnement de l'erbium dans ces couches est identique à celui de l'erbium dans Er_2O_3 . De plus, l'ajout d'yttrium empêche la cristallisation du TiO_2 .

II.8. Méthodes de dépôt des couches minces par voie sol-gel :

II.8.1. Dépôt en couches minces :

La voie sol-gel permet l'élaboration de couches possédant une épaisseur comprise entre quelques nm et μm . Plusieurs techniques ont été développées pour le dépôt de couches minces sur un substrat donné. Le choix de la technique dépend des caractéristiques du substrat tel que sa géométrie ou sa taille ainsi que les propriétés géométriques qu'on veut donner à la couche mince. Nous allons passer en revue les plus couramment utilisées :

II.8.1.1. Centrifugation « Spin-coating » :

La technique « spin-coating » [100] consiste à réaliser, par centrifugation, une couche mince à partir d'une solution déposée en excès sur un substrat. La préparation d'une couche passe donc par quatre phases essentielles :

- ✓ Le dépôt de la solution sur le substrat.
- ✓ L'accélération : c'est le début de la rotation, cette étape provoque l'écoulement du liquide vers l'extérieur du substrat.

✓ La rotation uniforme : cette phase permet l'éjection de l'excès du sol sous forme de gouttelettes et la diminution de l'épaisseur de la couche de façon uniforme.

✓ L'évaporation : durant cette étape, le substrat tourne toujours à une vitesse constante et l'évaporation des solvants les plus volatils est dominante ce qui diminue l'épaisseur du couche déposé.

Ces 4 étapes de dépôt d'une couche mince sont schématisées sur la figure II.12 :

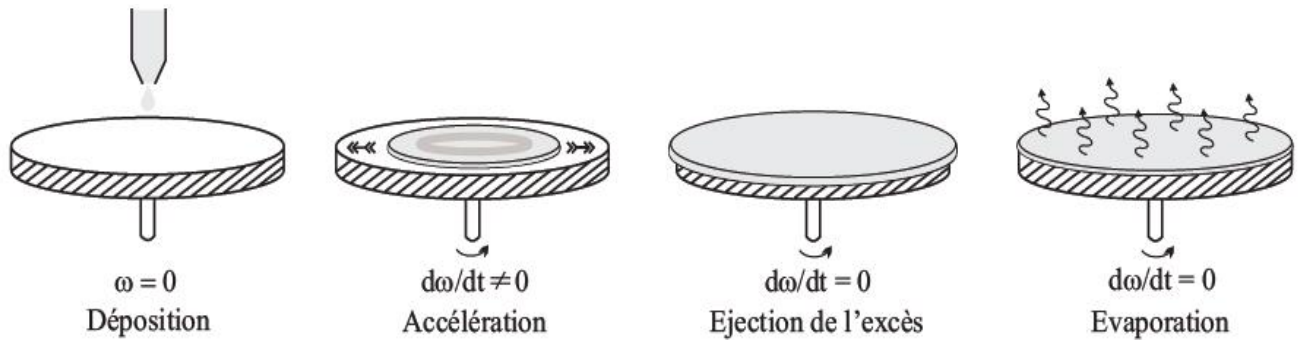


Figure II.12 : Les 4 étapes de dépôt par la technique spin-coating. ω est la vitesse de la rotation du substrat [100].

Cette technique a l'avantage d'être facilement mise en œuvre. Elle permet également la réalisation des couches d'excellente qualité sur des substrats plans de dimensions de l'ordre de quelques cm^2 . L'épaisseur déposée dépend de différents paramètres comme le montre la relation empirique [101] :

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

Avec :

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

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

II.8.1.2. Trempage-retrait « Dip-coating » :

II.8.1.2.a. Principe :

C'est la technique employée durant ce travail de thèse. En plus, de la facilité à la mettre en œuvre, elle a la particularité de permettre des dépôts en couches sous champ magnétique, ce qui permet d'orienter les nanoparticules magnétiques au sein de la matrice ainsi formée.

Son principe est illustré sur la figure II.13, est consiste à immerger le substrat dans le sol et à le retirer dans des conditions très contrôlées et stables, pour obtenir une couche d'épaisseur régulière. En effet, lors du retrait le liquide va s'écouler sur le substrat. A la fin de l'écoulement, le substrat sera recouvert d'une couche uniforme [102].

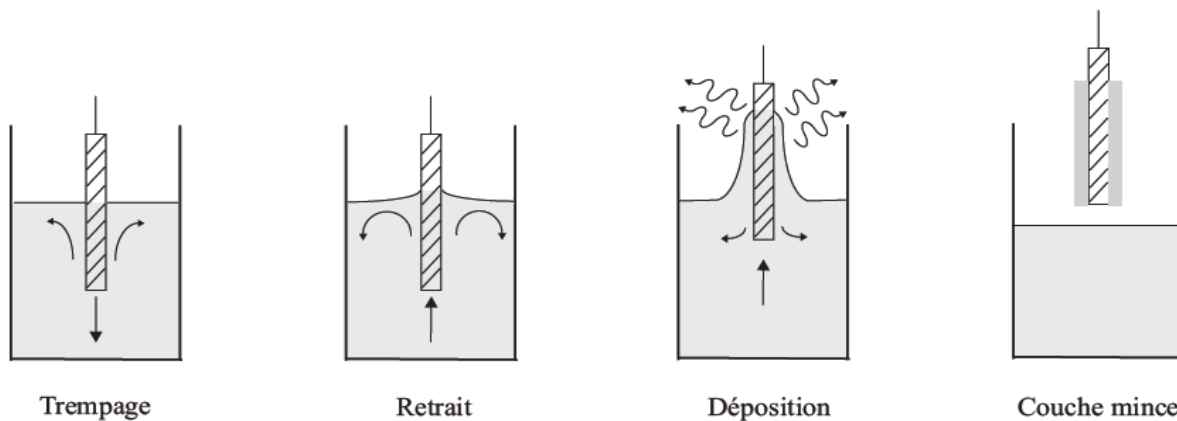


Figure II.13: Les différentes étapes de la technique dip-coating (trempage-retrait) [102].

La figure II.14 montre tous les phénomènes physico-chimiques qui se produisent simultanément lors de la remontée. Il s'agit de changements structuraux de la couche déposée par le drainage de la solution, l'évaporation des solvants, la condensation et les forces capillaires.

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

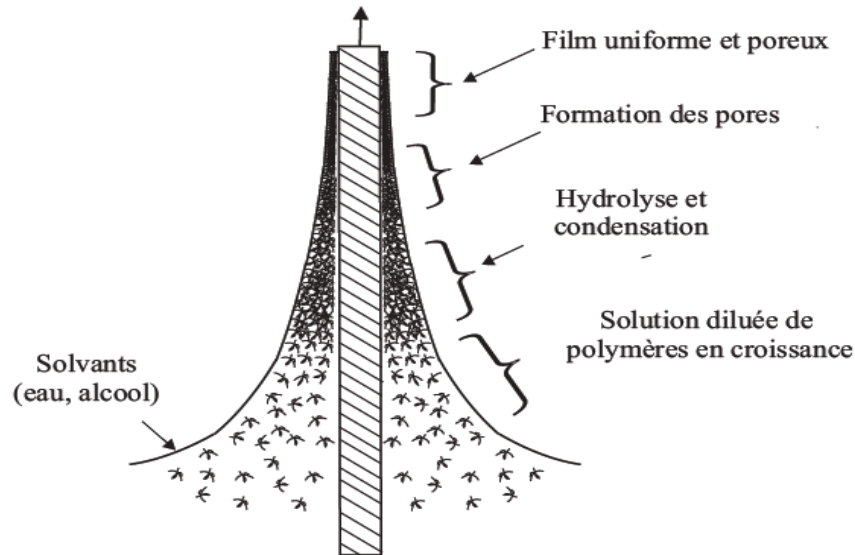


Figure II.14 : Schéma de la formation de la couche lors du retrait du substrat. Tous les processus physico-chimiques présentés se déroulent simultanément [102].

La physique utilisée lors d'un dépôt par dip-coating a été étudiée par Brinker et Scherer [103]. La figure II.15 en rappelle les principaux aspects. Lors de son retrait, le substrat entraîne une partie du sol sous forme d'un fluide qui se scinde en deux à l'approche du ménisque. La partie située au voisinage immédiat du substrat l'accompagne dans son ascension, tandis que l'autre retourne dans le récipient. L'intersection du ménisque avec la surface séparant les deux parties définit une ligne de stagnation traduisant l'équilibre entre l'entraînement visqueux et la pesanteur. La position de cette ligne détermine l'épaisseur de la couche déposée. Six forces principales régissent l'équilibre du point de stagnation (S) :

- ✓ La force d'entraînement (ou force visqueuse) d'une couche superficielle de liquide par le substrat qui est proportionnelle à la viscosité η du sol et à la vitesse de retrait U ;
- ✓ La force de pesanteur (gravitation) proportionnelle à la densité ρ du sol ;
- ✓ La résultante des forces de tension superficielle γ dans la partie concave du ménisque ;
- ✓ Le gradient de tension superficielle ;
- ✓ La force d'inertie de la ligne de séparation (entre les parties ascendante et descendant du sol) arrivant dans la région de dépôt ;

✓ La pression de raccordement (où inversement de rupture), importante pour des épaisseurs inférieures à 1 μm .

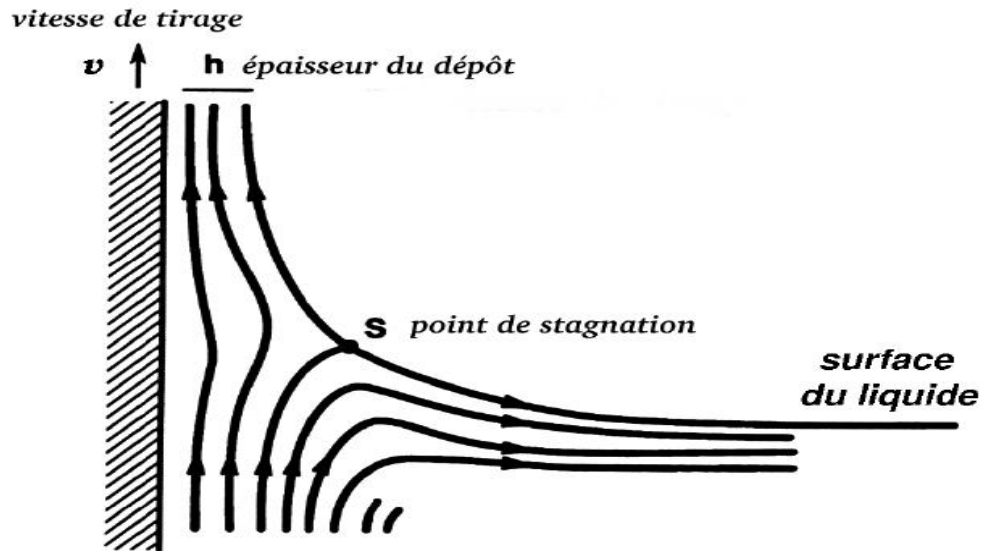


Figure II.15 : Aspect physique du dépôt du couche par “dip-coating” [103].

II.8.1.2.b. L'épaisseur des couches :

Différents travaux ont été effectués pour étudier les paramètres influençant l'épaisseur des couches dont deux d'entre eux ont retenus notre attention. Tout d'abord, d'après une première étude, l'épaisseur est conditionnée par les paramètres suivants :

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

Lorsque la viscosité du liquide et la vitesse de retrait du substrat sont assez élevées pour abaisser le rayon de courbure du ménisque, l'épaisseur du couche déposé, notée d , est donnée par la relation suivante [104] :

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

Avec :

- c une constante, elle égale à 0,8 pour un liquide considéré comme newtonien.
- η la viscosité du sol en $Kg.m^{-1}.s^{-1}$.
- U la vitesse de tirage en $m.s^{-1}$.
- ρ la densité de la solution en $Kg.m^{-3}$.
- g la constante de gravité en $N.Kg^{-1}$.

Dans le cas contraire où la viscosité et la vitesse de tirage du substrat ne permettent pas de s'affranchir du rayon de courbure de ménisque (ce qui est souvent le cas dans le procédé sol-gel), la relation précédente est modifiée afin de tenir compte de la tension de surface γ_{lv} . L'épaisseur est alors donnée par la relation de Landau et Levich [102] :

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

Ces deux relations montrent que nous pouvons ajuster l'épaisseur de la couche déposée en modifiant la vitesse de tirage du substrat. Cet ajustement de la vitesse peut être couplé à une dilution de la solution, pour diminuer la viscosité et ainsi abaisser la quantité de matière emportée par le liquide. Le tableau II.6 résume les principaux paramètres qui affectent l'épaisseur du dépôt par ce procédé.

Tableau II.6 : Paramètres qui affectent l'épaisseur des couches par "dip-coating".

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

II.8.1.3. L'enduction laminaire :

On fait défiler le substrat sur un rouleau dont la moitié baigne dans la solution[105]. Ce procédé permet de traiter de grandes surfaces, ce qui conduit à son utilisation dans le domaine industriel.

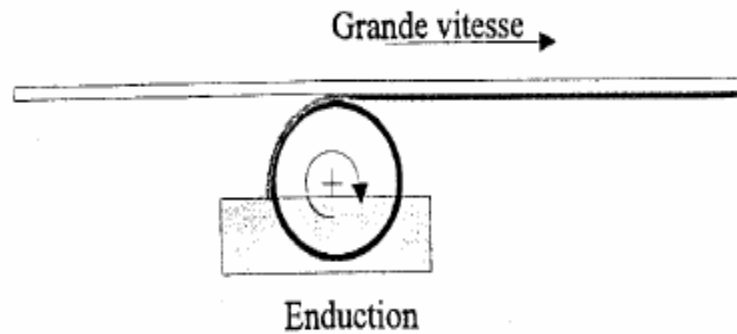


Figure II.16 : Dépôt de couches minces : enduction laminaire

II.8.1.4. 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 .17). Cette technique offre des possibilités particulières très intéressantes, principalement lorsque le substrat possède des surfaces complexes [106]. Cependant son utilisation est difficile pour des grandes surfaces.

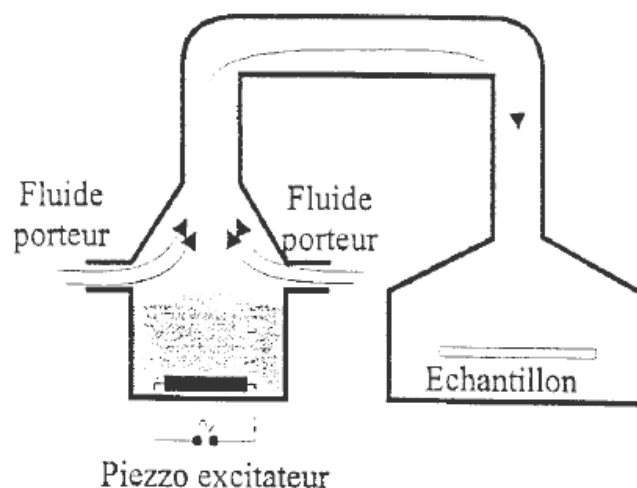


Figure II.17: Dépôt de couches minces : Aérosol-gel.

II.8.2. Cas particulier des couches minces:

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

II.8.3. Traitements thermiques:

Bien que le procédé sol-gel permette d'obtenir des matériaux solides à température ambiante, il est souvent nécessaire de recourir à un traitement thermique du gel sec obtenu afin de parfaire ses propriétés. Suivant les fonctionnalités recherchées, ce traitement thermique aura lieu à plus ou moins à haute température et provoquera de nouvelles

transformations structurales du réseau oxyde. Dans le cas de xérogel monolithiques, un traitement à haute température permet l'obtention de matériaux vitreux (par exemple à base de silice) ou conduit à la fragmentation sous forme de nanoparticules qui peuvent ensuite être compactées sous la forme de céramiques denses (par exemple TiO_2 ou matériaux dérivés). Dans ce qui suit, nous nous focaliserons uniquement sur le traitement thermique de couches minces. Dans le cas de couches minces obtenus à partir de sols particuliers, un traitement à basse température permet d'éliminer les résidus de solvants et d'améliorer l'adhérence de la couche sur son substrat. Si ce traitement est réalisé à suffisamment haute température, il produira une densification de la couche par frittage des particules initialement déposées. Ce frittage pourra s'accompagner éventuellement d'une cristallisation et d'une croissance cristalline des particules formant le matériau. Dans le cas de couches minces obtenues à partir de sols polymériques, les traitements thermiques pourront avoir différentes utilités. Un traitement à température suffisamment haute induit la pyrolyse des derniers groupes alkoxy présents dans le couche xérogel et la condensation des derniers groupes hydroxyles, menant à un couche oxyde pur. Le traitement induit également une densification thermoactivée du réseau oxyde, laquelle est généralement bien plus efficace que la densification induite lors du séchage du gel à température ambiante. L'oxydation et la densification tendent à améliorer la résistance à l'abrasion des couches minces sol-gel. Des approches polymériques conduisant au même résultat lors d'un traitement à basse température ont également été prospectées dans la littérature récente, dont celle qui sera présentée au chapitre IV. Par ailleurs, des couches oxydes cristallins peuvent également être obtenues après un traitement à plus ou moins haute température. La cristallisation est, par exemple, nécessaire pour tirer avantage des propriétés semi-conductrices des couches d'oxydes métalliques tel que ceux de TiO_2 anatase. Elle requiert une pyrolyse totale des résidus alkoxydes (ou des ligands organiques ajoutés) qui jouent le rôle d'impuretés structurales et inhibent la cristallisation à basse température. Or, ces espèces sont en principe très stables d'un point de vu thermique. Ainsi, des couches sol-gel TiO_2 cristallisés, formés à partir de sols polymériques, ne sont usuellement obtenues qu'après un traitement thermique post-dépôt à relativement haute température (350 °C ou plus). Par ailleurs, nous avons également mentionné qu'un mécanisme de peptisation acide peut conduire à la formation de nanoparticules en solution liquide. Au chapitre IV, nous montrerons comment ce mécanisme, en permettant un ajustement adéquat des cinétiques d'hydrolyse et de condensation, peut même être mis à profit pour induire la cristallisation de ces particules en solution liquide. Ce protocole permet ainsi le dépôt à température ambiante de couches TiO_2 cristallisés, sans recourir à un post-traitement thermique.

II.4. densification des couches minces :

Cette 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.

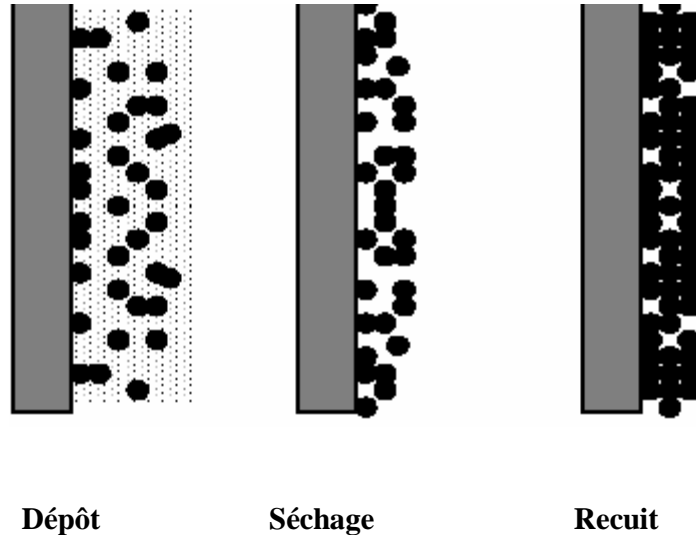


Figure II.18: influence du traitement thermique sur la porosité des couches minces.

II.8.4.1. 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

[107] comme l'illustre la figure II.19, où les forces capillaires sont données par la relation suivante :

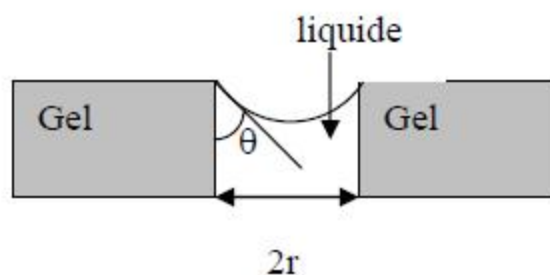


Figure II.19 : Schéma de principe de l'apparition des contraintes lors du séchage

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

où θ est l'angle de mouillage, γ 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 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.

II.8.4.2. le recuit des couches minces :

Le traitement thermique ou recuit, est séparé de la phase de séchage ; cette phase est primordiale dans la formation du matériau. Le recuit a deux fonctions principales : l'élimination des espèces organiques présentes dans la solution de départ et la densification du matériau. C'est uniquement après ce recuit que l'on peut obtenir le matériau désiré. En effet, après le séchage, les groupements organiques de type Alkyles (-OR-) sont toujours présents dans le film déposé. Seul le recuit peut les éliminer. Les recuits sont généralement réalisés à des températures comprises entre 300 °C et 700 °C ; dans la suite du texte et pour cette gamme de températures, on parlera de recuits conventionnels. Pour des températures supérieures, ces recuits seront appelés recuits à hautes températures. Afin d'accélérer l'élimination des espèces carbonées, pour une température donnée, de l'oxygène gazeux est souvent injecté dans le four lors du recuit.

La seconde caractéristique du recuit est la contraction du matériau. Comme le séchage, ce phénomène est responsable de l'apparition de contraintes mécaniques dans le film mince déposé. La fermeture des pores va s'accélérer lors du recuit ; cette contraction s'accompagne d'une réduction du volume. Celle-ci s'opère dans le plan de la couche mince mais également dans l'épaisseur. L'autre source de contrainte provenant des recuits est la possible différence de coefficients de dilatation thermique entre le matériau déposé sous forme de couche mince et le substrat. Le substrat, beaucoup plus épais que la couche, va alors imposer sa déformation à la couche mince, celle-ci étant fixée au substrat, des failles ou des craquelures destructives

peuvent apparaître afin de relaxer le film. De tels défauts peuvent rendre les échantillons inutilisables pour leurs études ou leurs applications.

II.9. Les avantages de la technique :

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

✓ Le procédé sol-gel rend possible la réaction de précurseurs métalliques entre eux pour générer des matériaux nouveaux multi composants inaccessibles par d'autres voies. L'utilisation de précurseurs liquides volatils permet d'atteindre des matériaux de grande pureté. Ainsi, ces composites permettent d'accéder à des propriétés optiques (indice de réfraction) et mécaniques modulables.

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

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

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

✓ Le procédé sol-gel permet d'élaborer les matériaux sous diverses formes (massif, fibre, poudre ou couches.). La mise en forme se faisant à partir d'une solution, des couches minces pourront être déposés sur une grande variété de substrats. De plus des technologies de production de masse telles que le moulage peuvent être envisagées.

II.10. Les applications de la technique :

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

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

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

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

✓ Les applications de “structure” pour fabrication de verres, de céramiques, d’isolants, de matériaux réfractaires ou composites, de fibres, d’abrasifs et de revêtements. Parmi ces matériaux, il faut encore y inclure les applications électroniques pour la synthèse de revêtements diélectriques, ferromagnétiques et de matériaux électro-chromiques.

Chapitre III

Procédures expérimentales

III.1. Elaboration des couches minces :

Dans ce chapitre, nous visons d'un part l'élaboration des couches minces d'oxyde de titane (TiO_2) dopé à l'erbium (Er^{3+}), obtenues par la voie Sol-Gel, et d'autre part de décrire les principes des différents appareillages de caractérisation utilisés au cours de ce travail.

III.1.1. Préparation de la solution de trempage:

III.1.1.1. Le précurseur:

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

Le précurseur moléculaire métal-organique utilisé dans cette étude est le butoxyde de titane IV (Figure III.1), qui est utilisé pour la préparation de la solution du dépôt de TiO_2 par la méthode sol-gel. Les propriétés du précurseur sont consignées dans le tableau III.1

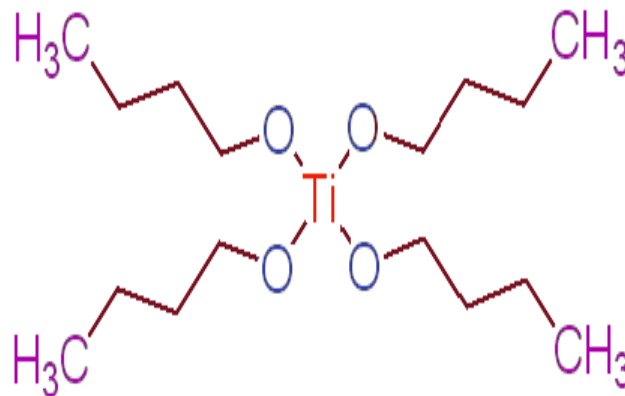


Figure III.1 : Schéma de la structure moléculaire du butoxyde de titane (IV).

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

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

Le procédé sol-gel présente en effet plusieurs avantages, à savoir : l'obtention d'un matériau de grande pureté et un dopage homogène à l'échelle moléculaire (sans phénomène d'agrégation) [68], le contrôle de la morphologie du matériau (taille de grains, distribution monodisperse,...) l'utilisation de traitements thermiques à des températures inférieures que celles utilisées dans les autres procédés de synthèse de matériaux, ainsi que la mise en forme sous diverses manières (poudres, films...).

L'élaboration de TiO_2 par voie sol-gel s'est développée ses dix dernières années. C'est une méthode efficace pour la préparation des poudres et des films [107,108].

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

III.1.1.2. Préparation de la Solution de TiO_2 :

Les alkoxydes ou les sels métalliques peuvent être utilisés comme précurseurs pour l'élaboration de sols d'oxydes métalliques. Dans le cas du TiO_2 , l'alkoxyde de départ utilisé est le tétra butyle-ortho titanate [$Ti(C_4H_9O)_4$]. La procédure de préparation inclut la dissolution du butanol (C_4H_9OH) comme dissolvant et d'acide acétique ($C_2H_4O_2$) comme catalyseur, suivi de l'ajout d'eau distillée permettant de contrôler les réactions de polymérisation [108], puis d'alkoxyde.

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

III.1.1.3. Préparation de la solution de dopage à l'Erbium :

Lors de cette étape, la solution du dopage est constituée de L'Erbium (Er^{3+}) sous forme de poudre ($\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), dissous dans l'eau distillée.

La quantité d'Erbium est d'1g pour 10 ml d'eau distillée, cette réaction est réalisée à la température ambiante et homogénéisée par agitation magnétique pendant 5 heures. Elle est conservée sous hotte pendant 30 jours. A la fin, nous obtenons la solution recherchée, qui est (Er_2O_3) de couleur rose claire

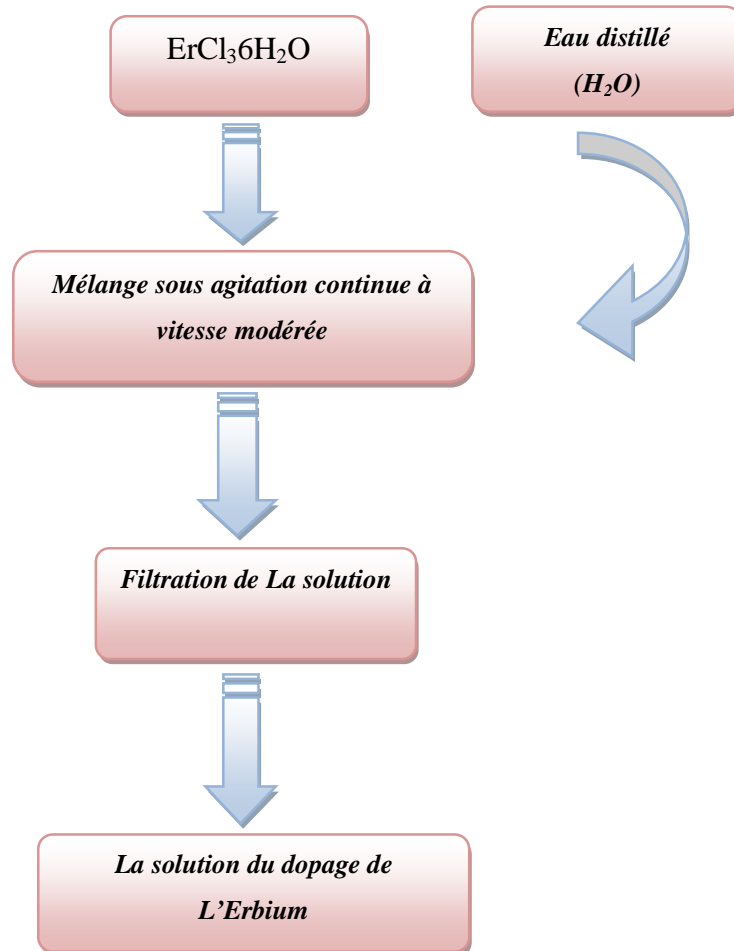


Figure III.2 : Organigramme représentant les différentes étapes de préparations de la solution de dopage à l'erbium

III.1.2. Choix des substrats :

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, 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 des recuits. Suivant l'étude que l'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 peut jouer un rôle important, lors des recuits nécessaires à la densification du matériau ; cette dernière propriété sera explorée beaucoup plus précisément dans le chapitre suivant.

III.1.2.1. Les lames de verre:

Ces substrats sont ceux que nous avons couramment utilisés pour les essais préliminaires vu leur faible coût ; l'indice de réfraction est de 1,513 pour une longueur d'onde de 632.8 nm. Cependant leur utilisation est limitée par la température de ramollissement de ce type de verre qui est de 500°C.

III.1.2.2. Les substrats de silicium:

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

III.1.3. Nettoyage des substrats :

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

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

Le nettoyage de la surface des substrats se fait comme suit :

- ✓ Les substrats sont coupés à l'aide d'un stylo à pointe en diamant ;
- ✓ Immersion dans un bain savonneux sous ultrasons pendant 10 minutes ;

- ✓ Rinçage à l'eau distillée et puis à l'acétone pendant 15 min ;
- ✓ Rinçage à l'eau distillée ;
- ✓ Lavage dans le méthanol à température ambiante dans un bain à l'Ultrason pour éliminer les traces de graisses et d'impuretés collées à la surface du substrat ensuite ils sont nettoyés dans un bain d'eau distillée à l'Ultrason.
- ✓ Nettoyage et séchage à l'aide d'un séchoir et au papier optique.

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

III.2. Le dépôt des couches minces:

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

III.2.1. Le dispositif d'élaboration par la méthode de trempage-tirage :

Dans cette partie, nous présentons la technique permettant l'élaboration des couches minces, ainsi que les différentes techniques de caractérisation. Le dépôt des couches minces de TiO_2 sur un substrat de verre ou de silicium par la voie sol-gel est réalisé grâce à un dispositif de trempage conçu et réalisé par notre équipe (figure III.3).

L'échantillon est soigneusement disposé au-dessus de la solution. Il est fixé par une pincette et descend à une vitesse constante; une fois le substrat immergé dans la solution, on laisse quelques minutes pour stabiliser et homogénéiser la solution. Et puis nous le remontons à une vitesse constante. La stabilité de la solution est primordiale pour éviter la formation de traces sur l'échantillon, traces qui sont généralement dues à la présence de petites vaguelettes. Nous laissons notre échantillon immobile hors de la solution pour permettre l'évaporation des solvants les plus volatils. La figure III.3 illustre les différentes étapes de la formation d'une couche mince par trempage-retrait.



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

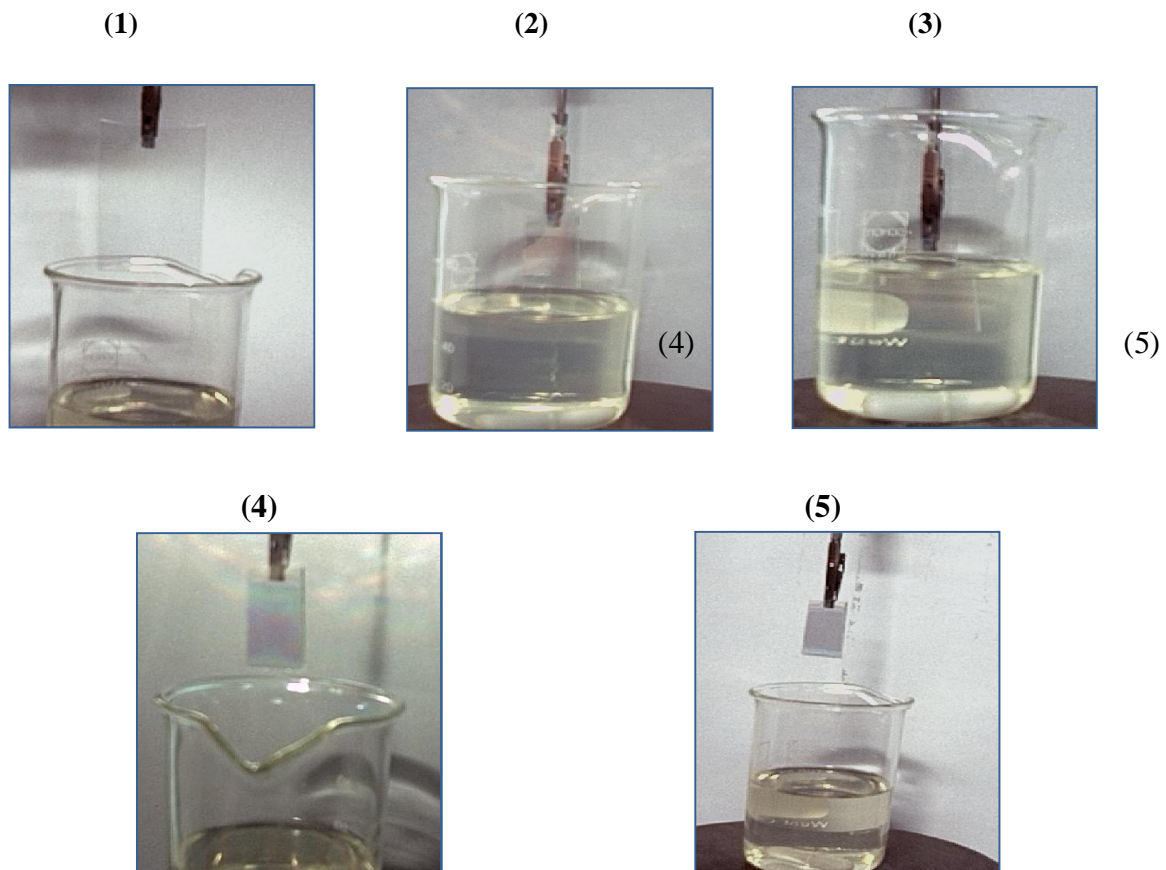


Figure III.4: Les différentes étapes de la formation d'une couche mince par la méthode de trempage- tirage : le substrat est situé au dessus du récipient contenant la solution (1), puis il est immergé dans le liquide (2). Après avoir attendu quelques minutes la stabilisation de la surface de la solution, 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.2.2. Influence de séchage sur la structure obtenue:

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

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

Cependant, il est possible d'obtenir des xérogels. Cela nécessite d'une part un très bon contrôle du séchage du gel [109] avec en particulier un séchage très lent ce qui permet de limiter les contraintes que subit l'échantillon. D'autre part le traitement thermique doit être adapté [110], afin de permettre l'élimination douce des radicaux organiques.

III.2.3. Traitement thermique :

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

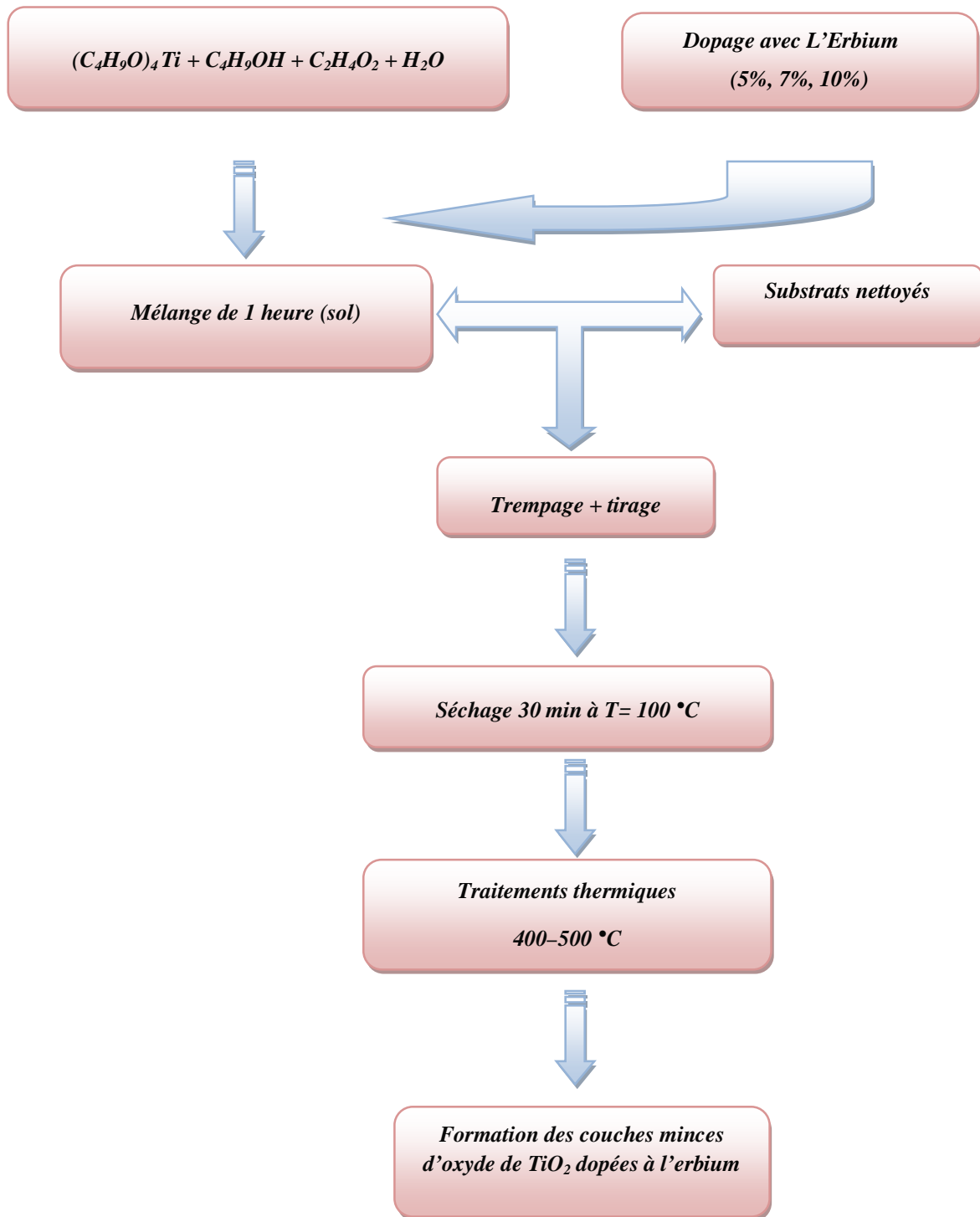


Figure III.5 : Différentes étapes de préparation des couches minces d'oxyde de titane dopées à l'erbium

III.3. Méthodes d'analyse des couches minces élaborées :

Nous présenterons les différentes techniques d'investigation que nous avons utilisées pour la caractérisation des couches minces et la poudre de l'oxyde de titane. Nous étudions en particulier les caractéristiques structurales.

III.3.1. Etudes structurales:

III.3.1. 1. Analyse calorimétrique différentielle (DSC) :

Tout matériau soumis à un programme thermique subit des transformations qui absorbent de l'énergie. Autrement dit, à toute transformation est liée une variation d'enthalpie que l'on mesure par calorimétrie. Initialement, seule une différence de température ΔT entre l'échantillon et la référence inerte était mesurée. L'évolution technologique a permis actuellement que l'on transforme ce ΔT en une différence de flux thermique. Et pour cela nous avons utilisé un analyseur SETARAM DSC92, afin de suivre l'évolution structurale des poudres, le cycle thermique appliqué consiste en un chauffage de l'ambiante jusqu'à la température 520°C, avec un maintien de 5 minutes à cette température et une vitesse de chauffage de 5 °C.min⁻¹, suivi d'un refroidissement jusqu'à l'ambiante avec la même vitesse.

III.3.1.2. Spectroscopie Raman :

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

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

La figure III.6 illustre de manière schématique les transitions d'énergie à la base des spectroscopies infrarouges et Raman. Un relevé de l'intensité de la lumière dispersée par rapport à la différence d'énergie (ou décalage) fournit un spectre Raman. Chaque pic correspond à un décalage Raman de l'énergie de lumière incidente, $h\nu$.

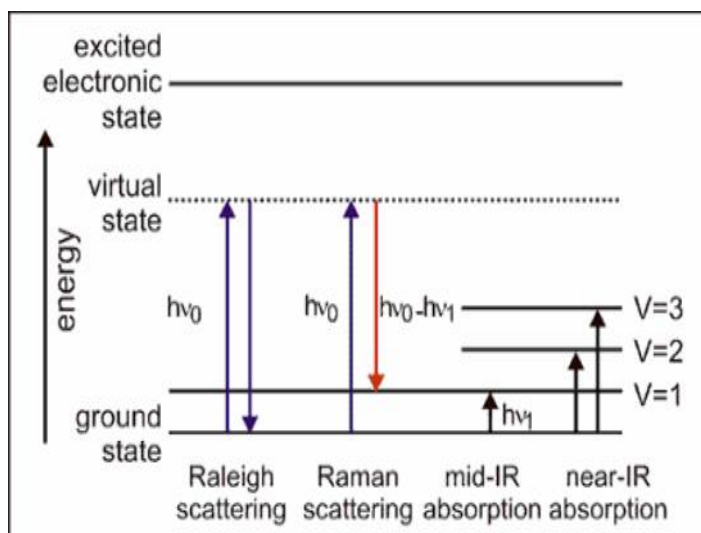


Figure III.6 : Diagramme des niveaux d'énergie pour différentes transitions en spectroscopie vibrationnelle

Comme la spectroscopie IR, la spectroscopie Raman met en jeu les états d'énergie vibrationnels et rotationnels d'une molécule et donne des renseignements sur la structure des composés : nature et environnement des atomes, distances inter-atomiques, symétrie, constantes de force, structures cristallines.... Un spectre Raman est donc une empreinte vibrationnelle et rotationnelle du composé analysé au niveau moléculaire et/ou cristallin. Il se présente comme un ensemble de raies d'intensité variable dont les positions correspondent aux fréquences de vibrations existantes dans la molécule (ou le solide) et dont l'observation est permise par les règles de sélection de la symétrie moléculaire (différentes de celles de la spectroscopie IR).

Dans notre étude nous avons utilisé la rétro-diffusion (μ -Raman). Le dispositif de Laboratoire Matériaux Optique Photonique et Systèmes CNRS UMR 7132, de l'Université de Metz.

III.3.1.3. Microscopie Electronique a Balayage (MEB) :

La microscopie électronique à balayage (MEB) a le grand avantage de pouvoir donner une image topographique réelle de la surface. L'étude d'une image permet de visualiser la forme, les dimensions des particules et permet d'accéder à une description morphologique et structurale de la surface. Les résultats obtenus par cette technique semblent bien performants, notamment dans la gamme des cristallites dont la taille varie du nano jusqu'au micromètre.

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

III.3.1.4. Spectroscopie UV-Visible :

La qualité optique des couches minces de TiO₂ dopées et non dopées, déposées sur des substrats transparents, ainsi que l'épaisseur de ces couches, ont été étudiées par spectrométrie UV-Visible en transmission. La spectrométrie UV-Visible permet la quantification des interactions entre un rayonnement électromagnétique de la matière dans une gamme d'excitation lumineuse s'étendant du proche UV (longueur d'onde supérieure à 200 nm) au proche infrarouge (longueur d'onde inférieure à 1100 nm). Dans cette gamme spectrale, l'absorption du rayonnement par la matière entraîne la transition d'électrons depuis une orbitale moléculaire vers une autre d'énergie supérieure. Ces transitions électroniques se traduisent par des modifications de la lumière transmise et réfléchi par le matériau, lesquelles sont notamment responsables de la couleur des objets. Dans le cas de matériaux déposés en couches minces sur substrats transparents, la lumière transmise et réfléchi sera aussi modulée en intensité par des phénomènes interférentiels liés aux réflexions multiples aux interfaces couche/support et couche/air. La position et l'amplitude des franges d'interférences résultantes étant caractéristiques de l'épaisseur et de l'indice de réfraction des couches minces analysées, elles permettent la détermination de ces grandeurs en exploitant ces courbes. Il est possible d'estimer l'épaisseur du film, et de déterminer ses caractéristiques optiques ; le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, la largeur de la bande interdite, l'indice de réfraction et la porosité.

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

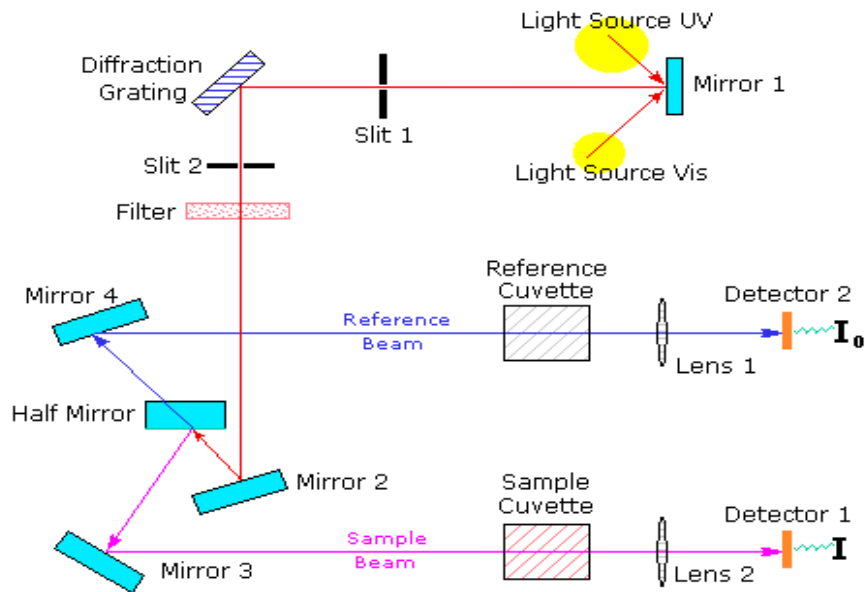


Figure III.7 : Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau.

III.3.1.5. Diffraction des rayons X (DRX):

La diffraction des rayons X a été utilisée, afin d'identifier les phases cristallines et de calculer la taille des cristaux constituant les couches minces de TiO₂ dopées à l'erbium.

Les mesures DRX des poudres ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre Bruker D8 Advance . Les rayons-X ont été produits à partir d'une source de radiation CuK α , ayant une longueur d'onde de 1.542 Å, avec une tension d'accélération de 30kV et un courant de 40 mA.

Alors que les analyses des couches minces ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre **Brunkers Axs Advanced** (figure III.8). Les spectres de diffraction des rayons X ont été enregistrés avec une anticathode de cuivre (I =30 mA et V = 40 KV) en utilisant la radiation K α du cuivre de longueur d'onde $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$. Le balayage a été fait entre $10^\circ < 2\theta < 70^\circ$, avec un angle d'incidence $\theta = 0.5^\circ$ et un pas de déplacement de 0.05° avec un temps de 0.6s.

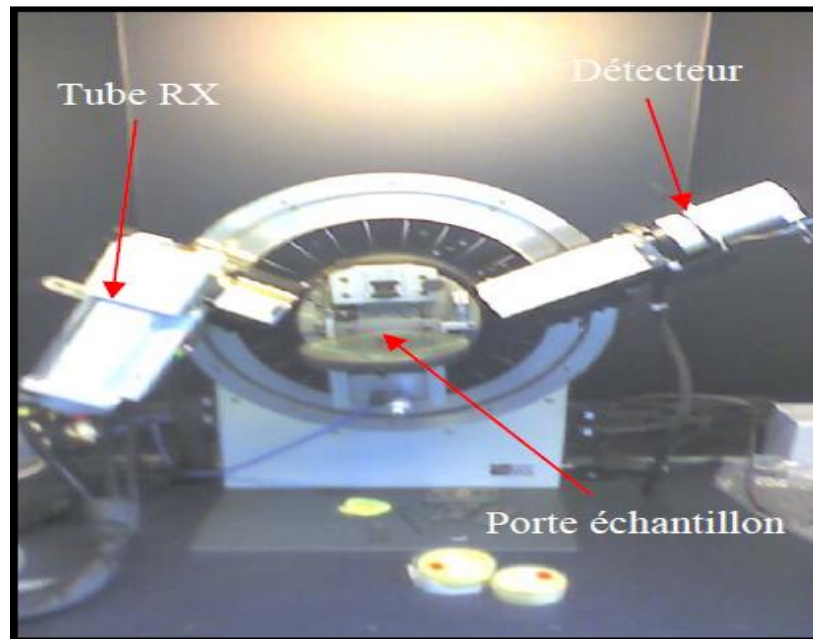


Figure III.8 : Diffractomètre Brunkers Axs Advanced.

III.3.1.6. Microscopie à force atomique (AFM) :

Le principe de microscope à force atomique l'AFM consiste à déplacer une pointe située au bout d'un levier à la surface d'un échantillon qui peut être conducteur ou non conducteur (figure III.9). Cette surface d'échantillons. La déflexion du levier, résultant des forces d'interaction pointe/surface est enregistrée à l'aide d'un laser et d'un détecteur (figure III.10).

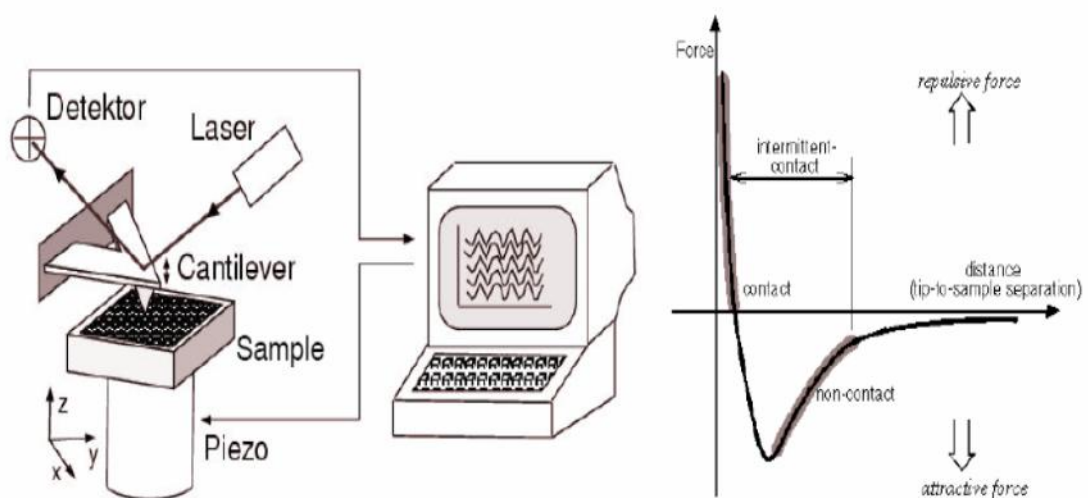


Figure III.9: Schéma de principe de la Microscopie à force atomique (AFM).

Il existe deux modes d'utilisation de l'AFM et qui sont schématisés sur la figure III.10. Le mode contact (forces répulsives) correspond au cas où la pointe est systématiquement en contact doux avec la surface. Par contact doux, il faut comprendre un contact tel que les forces de contact soient inférieures en norme aux forces de liaison qui existent au sein de l'échantillon. Le mode vibrant utilise une pointe en vibration permanente de telle sorte que la pointe touche l'échantillon uniquement au plus bas de la déflexion.

La morphologie de surface des couches élaborées a été analysée à l'aide d'un microscope à force atomique (PACIFIC NANOTECHNOLOGY) en mode contact. La résolution de l'appareil est de $2\mu\text{m}$ en X et Y. Les leviers utilisés sont en nitrure de silicium.

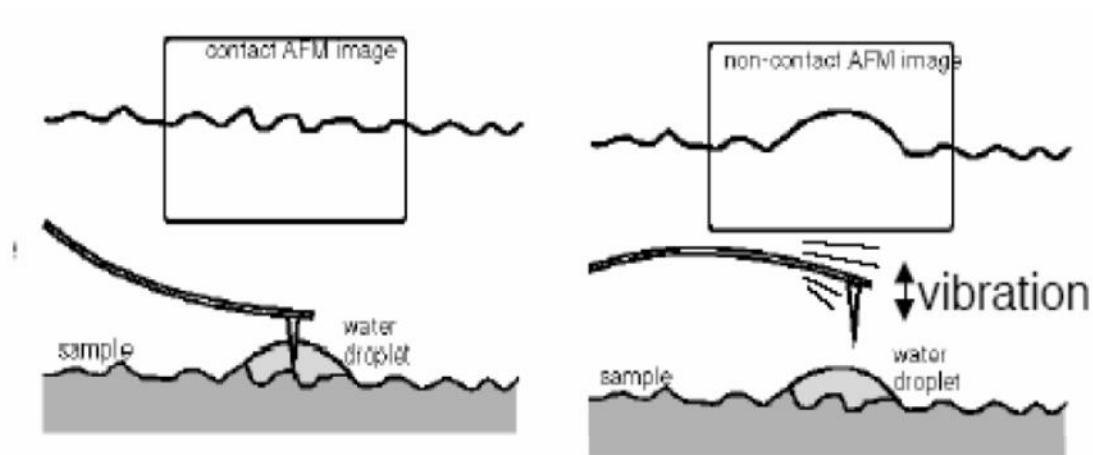


Figure III.10 : les modes d'utilisation de l'AFM : contact (a) et mode vibratoire (b).

Chapitre IV

Résultats et discussions

Ce chapitre est consacré à l'étude des propriétés thermiques, optiques et structurales des couches mince TiO_2 dopées au Er^{3+} et déposées sur des substrats en verre et silicium. La méthode de dépôt utilisé est le dip-coating (trempage- tirage).

IV.1. Analyses thermique par DSC :

Afin de suivre l'évolution structurale en fonction de la température de recuit des xérogels de TiO_2 dopés au Er^{3+} . Nous avons procédé à une analyse calorimétrique différentielle (DSC) de la poudre (xérogel) de TiO_2 non dopée et dopée à 5%, 7% et 10% atomique en Er^{3+} .

Les courbes d'analyse thermique DSC (figure . IV.1) des xérogels de TiO_2 non dopé ainsi que ceux dopés avec 5%, 7% et 10% atomique en Er^{3+} se subdivisent en deux parties l'une endothermique et l'autre exothermique:

✓ Le pic endothermique s'étalant de 50 à 200°C présente un comportement similaire dans leur perte de poids. En général, il est attribué à l'élimination de l'eau, à la décomposition thermique du butanol, à la carbonisation de l'acide et aussi aux résidus de matières organiques provenant de la synthèse;

✓ L'ajout de l'erbium provoque une formation de deux pics exothermique qui ont les mêmes allures : le premier pic correspond à la température de 260 °C et ceci quelque soit la teneur du dopant (figures . IV.1.). Celle-ci est inférieure à celle correspondant à l'état non dopé qui est proche de 338 °C (figure IV.1.a). Cette dernière correspond à un début de transformation de l'oxyde de titane. En première conclusion, l'effet de dopage à l'erbium provoque un décalage de transformation du TiO_2 vers les basses températures de 338°C à 260 °C. Donc un dopage avec l'erbium mène à un début d'accélération de la cristallisation de l'oxyde de titane par rapport à l'état non dopé ;

✓ Par contre la formation du second pic exothermique qui correspond aussi à l'ajout de 5%, 7% et 10% atomique en Er^{3+} provoque un décalage de celui-ci vers les hautes températures de 357 °C à 383 °C (figure IV.1.b ,c ,d). Ils correspondent probablement à la cristallisation de l'oxyde de titane et la formation d'autres phases. Nous pouvons conclure donc un dopage avec des taux de dopage élevé provoque soit un retard de la cristallisation de l'oxyde de titane ou une formation de nouvelles phases par rapport à l'état non dopé.

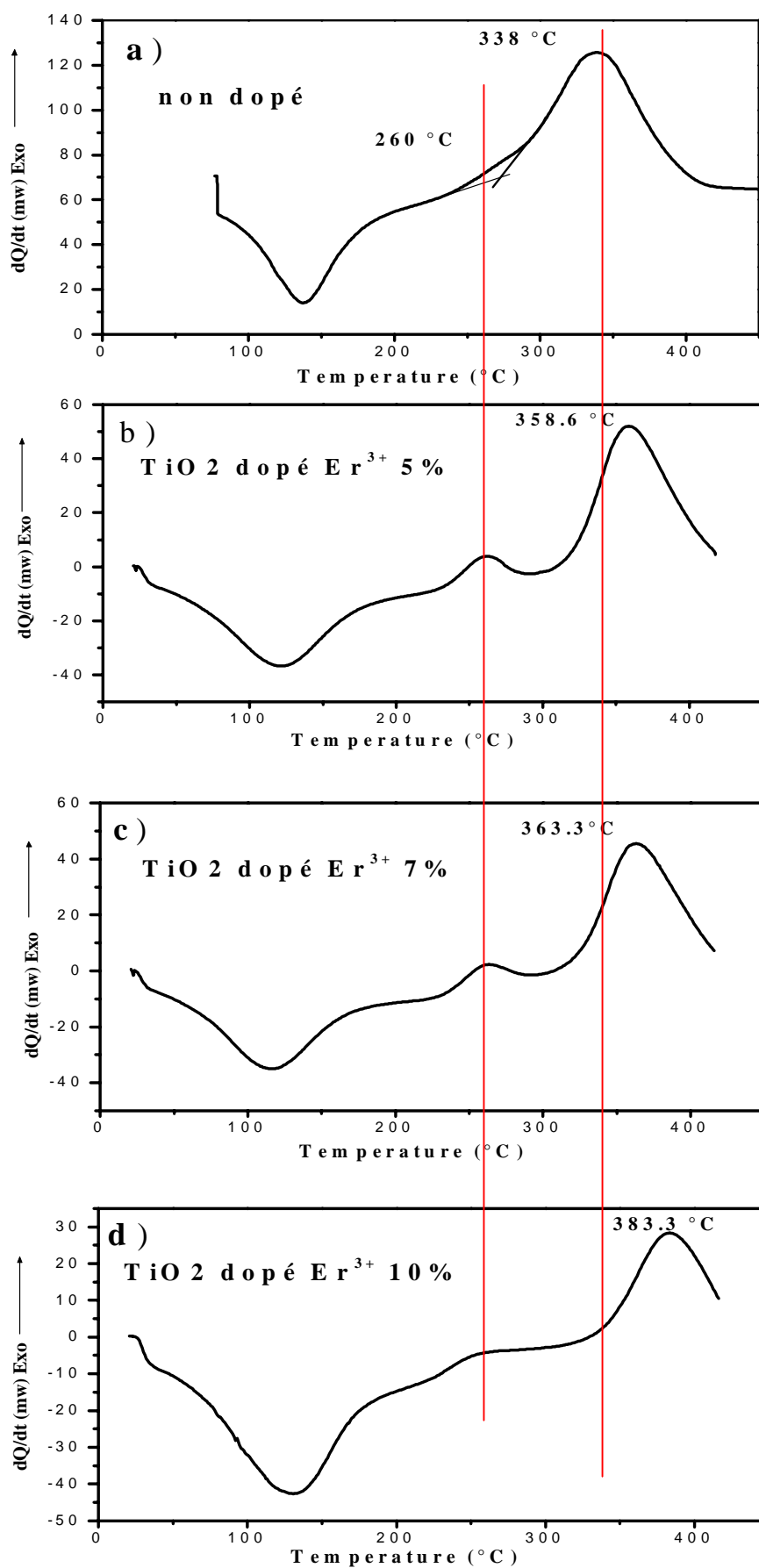


Figure. IV.1. Courbe d'analyse thermique des xérogels dopés au Er^{3+} .

IV.2. Propriétés structurales :

IV.2.1 Diffraction des rayons X (XRD) :

Afin d'assurer la qualité structurale des échantillons, nous avons effectué des mesures de diffraction des rayons X sur plusieurs échantillons. Les films ont été analysés par diffraction de rayons X (DRX) en incidence rasante.

Nous avons suivi l'évolution structurale des couches minces de TiO_2 en fonction des trois concentrations d'erbium (5, 7 et 10% Er^{3+}) et du nombre de trempages (1, 3, 4 et 6 trempages). Les couches minces ont subi un recuit dans un domaine de températures allant de 400°C à 500°C , pendant un temps de maintien de 1 heure.

IV.2.1.2. L'influence de l'épaisseur :

La figure IV.2 montre les diagrammes de diffraction des rayons X correspond aux couches minces de TiO_2 dopées à 7% d' Er^{3+} et ayant subi un recuit à la température 450°C et pour différents nombres de trempages (1, 3, 4, et 6 trempages). Nous notons sur le diagramme de la figure IV.2 la présence de plusieurs raies de diffraction situées à $2\theta(^{\circ})$: 25.17, 37.50, 48.16 et 55.33. Ces pics correspondent aux plans : (101), (004), (200), et (105), et ils sont attribués à la phase anatase de structure tétragonal. Alors pour la raie qui apparaît à $2\theta(^{\circ})$: 30.41° est attribuée, quand a elle au plan (211) de la phase brookite, de structure orthorhombique où les paramètres de maille sont : $a = 0,546$ nm; $b = 0,918$ nm et $c = 0,514$ nm. Par contre celles correspondantes aux phases de pyrochlore ($\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$), de (Er_2TiO_5) et de l'oxyde d'erbium (Er_2O_3) correspondent respectivement aux plans (220), (211) et (100). En analysant ces spectres, nous remarquons la présence de plusieurs raies bien définies, ce qui prouve que les échantillons sont bien cristallisés. Et celles-ci sont caractéristiques des phases d'anatase, brookite, pyrochlore $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, Er_2TiO_5 et aussi d'oxyde d'erbium Er_2O_3 . Nous pouvons conclure que l'ajout de l'erbium dans la matrice de l'oxyde de titane cause beaucoup de changement de phases par rapport à l'état non dopé. C'est-à-dire, il provoque la formation de nouvelles phases, ce qui est en accord avec les résultats de la DSC.

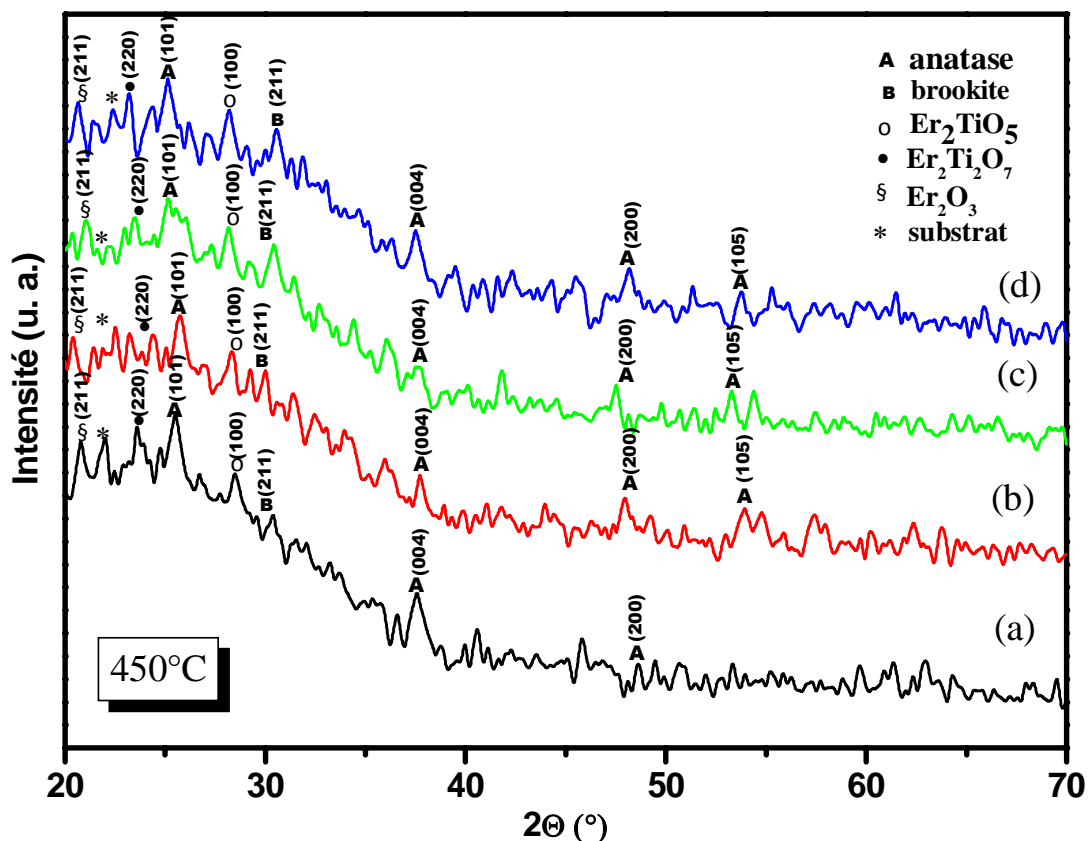


Figure IV.2. Diagramme de diffraction des rayons X des différents nombres des couches minces de TiO_2 dopées à 7% d' Er^{3+} et traitées à 450°C pendant 1 heure.

(a) : 1 trempage, (b) : 3 trempage, (c) : 4 trempage, (d) : 6 trempage .

IV.2.1.3. L'influence de la température de recuit :

Les diagrammes de diffraction des rayons X figure IV.3 indiquent l'évolution structurale des couches minces de TiO_2 dopées à 5% Er^{3+} en fonction de la température de recuit allant de 400°C à 500°C et pour une même épaisseur. Ils montrent que les couches minces cristallisent dans tout le domaine de température considérée. Cette évolution se traduit par une augmentation de l'intensité diffractée des plans (101) de l'anatase, qui est probablement due à la croissance et l'orientation privilégiée de la taille de cristallite. Nous remarquons aussi, pour une même épaisseur et quel que soit la teneur de l'erbium incorporé dans la matrice de l'oxyde de titane, des nouveaux pics sur le diagramme de diffraction des rayons X (figure IV.3). Ces derniers correspondent à la phase rutile et ils apparaissent dans le cas des traitements thermiques des couches minces à 500°C . Nous pouvons conclure donc que l'ajout de l'erbium active la recristallisation de la phase rutile, qui a lieu à 500°C au lieu de 800°C ,

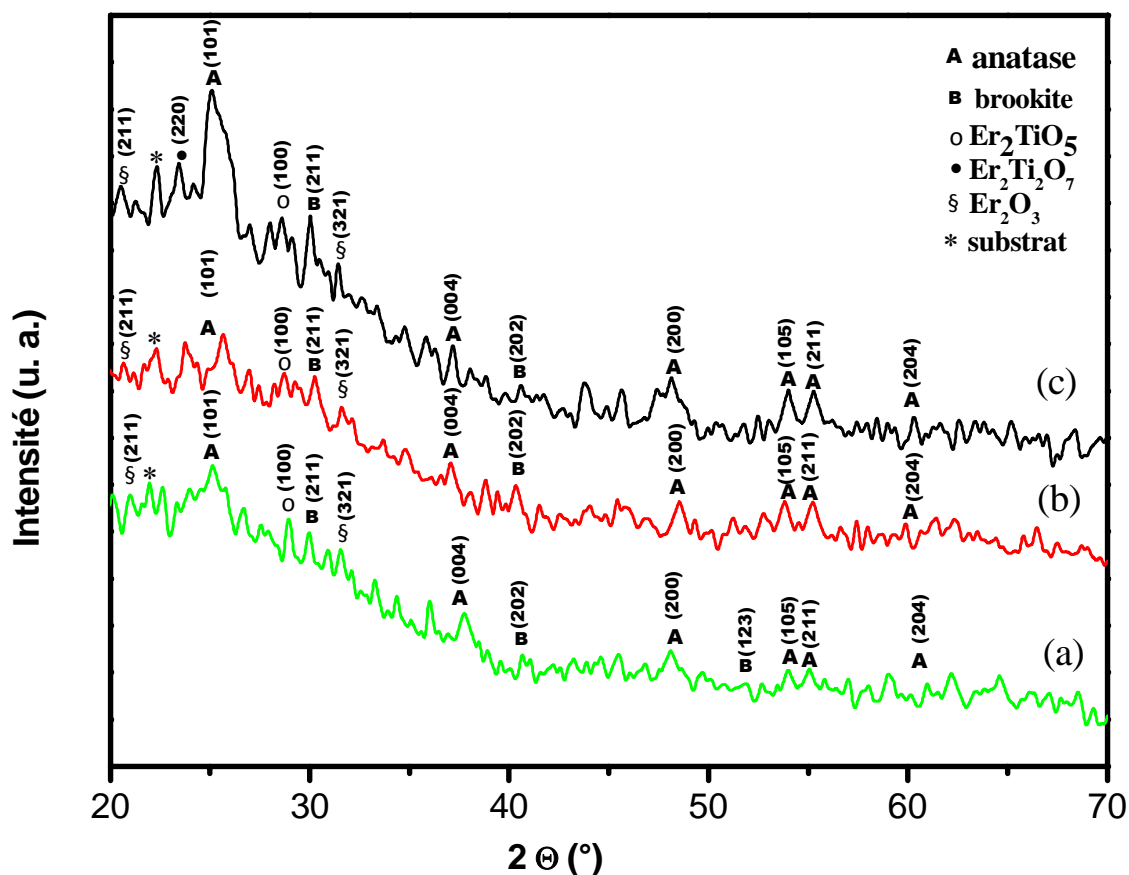


Figure IV.3. Diagramme de diffraction des rayons X des couches minces de TiO_2 dopées à 5% d' Er^{3+} , traitées à différentes température de recuit et pour une même épaisseur.

((a) : 400°C, (b) : 450°C, (c) : 500°C).

IV.2.1.4. L'influence du pourcentage de dopant:

La figure IV.4, 5, 6 illustre les diagrammes de diffraction des rayons X des couches minces de TiO_2 dopées à différents taux d'erbium (5 % , 7% et 10 %), même épaisseur et pour des températures de recuit 400°C, 450° et 500°. Les diagrammes de Rx correspondant aux couches minces de TiO_2 dopées à différentes teneur d'erbium présentent toute la même allure. Nous observons que le diagramme de diffraction des rayons X correspondant au TiO_2 dopé à 10 % d'erbium se déplace vers les grands angles par rapport aux états dopés à 5 et 7 % d'erbium.

En analysant ces spectres obtenus, nous remarquons la présence de plusieurs raies. Ces derniers sont celles caractéristiques des phases anatase, brookite, Er_2TiO_5 , $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, Er_2O_3 et ceci quel que soit la teneur de l'erbium insère dans la matrice du TiO_2 . Nous constatons aussi une élévation de l'intensité des pics en fonction de la teneur du dopant. Les raies du spectre de l'état dopé avec 10 % d'erbium sont plus intenses que celles de l'état dopé avec 5 et 7 %

d'erbium. Cette évolution se traduit par une augmentation de l'intensité diffractée du plan (101) de l'anatase, couplée à une diminution de la largeur à mi-hauteur du pic correspondant, qui se traduit par une augmentation de la taille de cette dernière.

Nous avons constaté, que pour la température de 500°C et les différents teneurs d'erbium incorporé dans la matrice du TiO₂, l'apparition de la phase rutile en plus des autres phases formées. Par contre, celle-ci apparaît aussi pour l'échantillon traité à 450°C et dopé avec 10% Er⁺³. Il est bien connu que la transformation de la phase anatase vers la phase rutile commence à partir de 800°C [111,112]. Alors que dans notre cas, elle apparaît à 500°C et pour tous les taux d'erbium insère dans la matrice du TiO₂ et à 450°C uniquement pour l'échantillon dopé à 10% Er⁺³. Cette apparence est du probablement à la température de recristallisation et au rôle que joue l'erbium sur l'accélération ou la diminution du phénomène de nucléation et de croissance [113]. Ces résultats sont en bon accord avec ceux de la littérature [114]. Les auteurs ont utilisé comme méthode d'élaboration de leurs échantillons la Radio fréquence de traitement à plasma (RF plasma processing). Les diagrammes de diffractions des rayons X montrent que leurs couches minces cristallisent selon les phases anatase, brookite et rutile ainsi que l'apparition de la phase pyrochlore (Er₂Ti₂O₇). Celles-ci sont obtenues pour des taux élevés d'erbium et des hautes températures (800-900°C), alors que dans notre cas ces phases ont été obtenues à partir de la température de 450°C et un taux de dopage de 10 % d'erbium. Nous pouvons conclure que le choix et la concentration du dopant, ainsi que la méthode d'élaboration utilisée jouent un rôle primordial sur les propriétés structurales et optiques des couches minces.

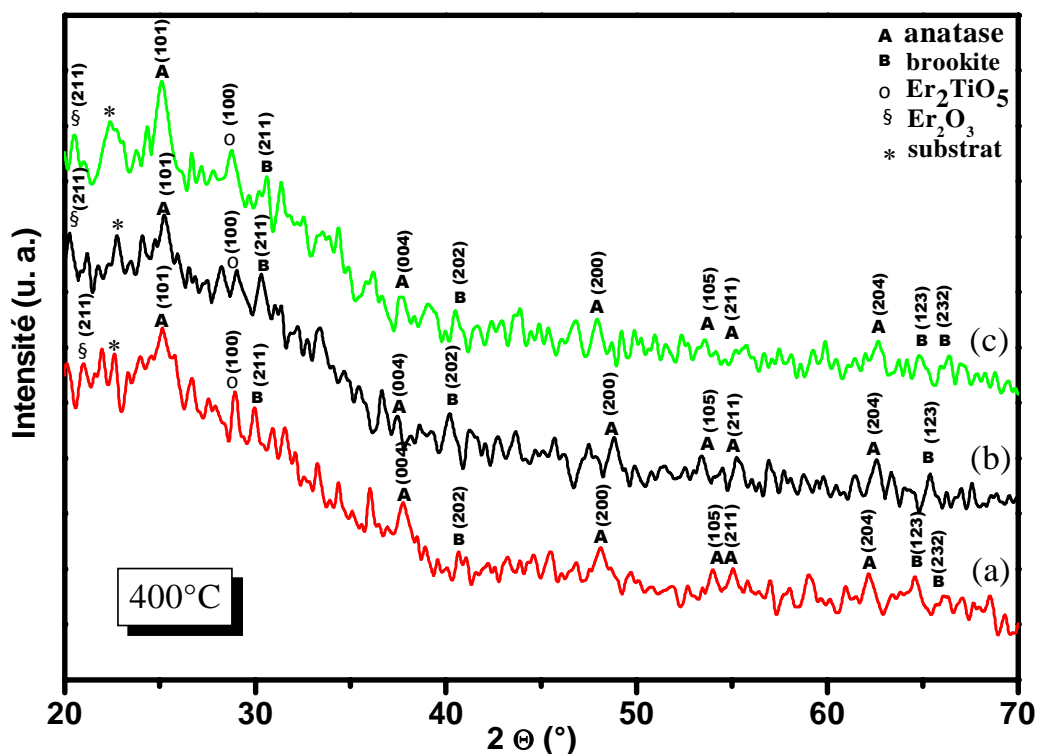


Figure IV.4. Diagramme de diffraction des rayons X des couches minces de TiO_2 dopées à (a) 5 % Er^{3+} , (b) 7% Er^{3+} , (c) 10 % Er^{3+} et traitées à $400^\circ C$, pour une même épaisseur (6 trempage).

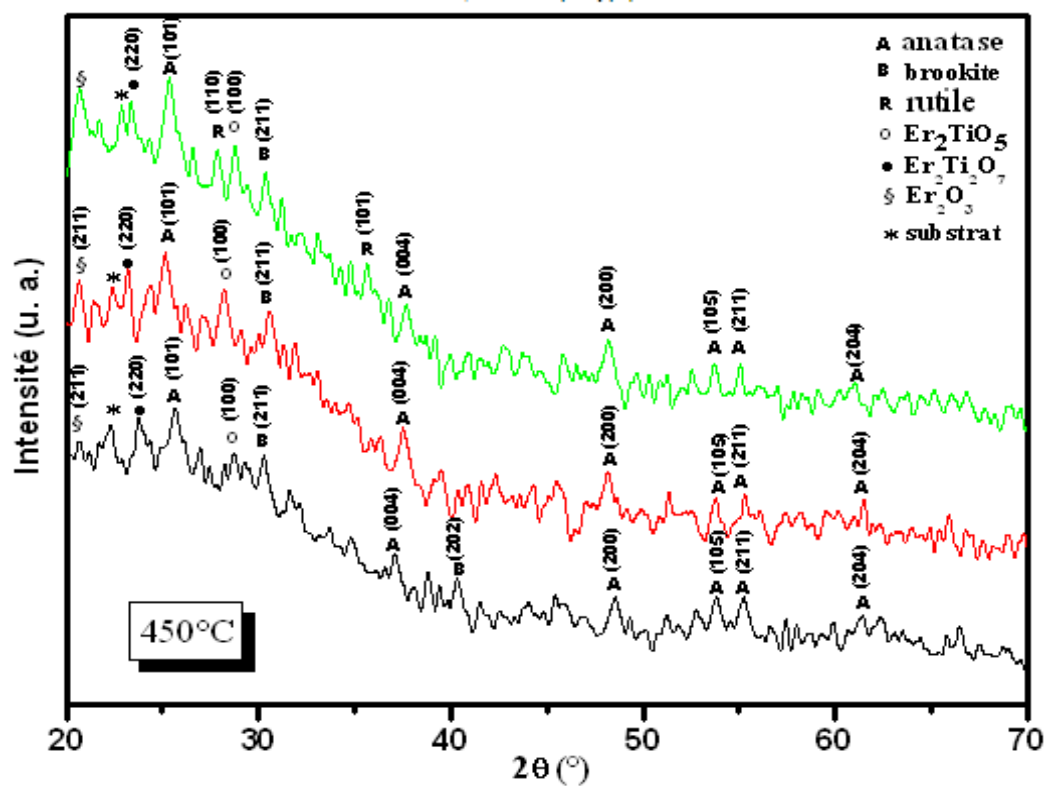


Figure IV.5. Diagramme de diffraction des rayons X des couches minces de TiO_2 dopées à 7 % Er à $450^\circ C$, pour une même épaisseur (6 trempage). (a) 5 % Er^{3+} , (b) 7% Er^{3+} , (c) 10 % Er^{3+} et traitées à $500^\circ C$, pour une même épaisseur (6 trempage).

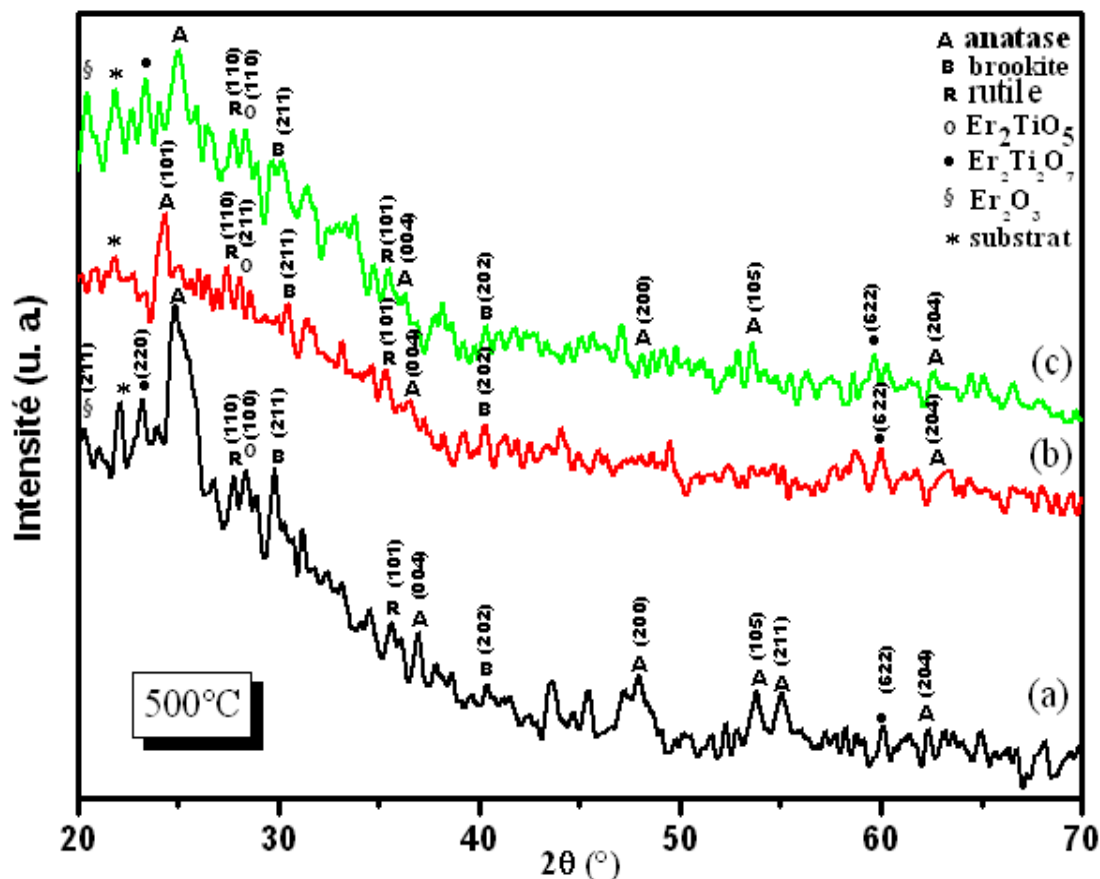


Figure IV.6. Diagramme de diffraction des rayons X des couches minces de TiO_2 dopées à (a) 5% Er^{3+} , (b) 7% Er^{3+} , (c) 10% Er^{3+} et traitées à 500°C, pour une même épaisseur (6 trempage).

Le Tableau IV.1 représente les paramètres structuraux calculés à différentes températures de recuit et pour les trois teneurs de dopant. Nous constatons que quel que soit la teneur du dopant (5, 7 et 10 % d'Er), la taille des cristallites croît en fonction de la température de recuit. Cela peut être dû à l'effet de la teneur du dopant sur la recristallisation ainsi qu'au taux d'avancement de la transformation des couches minces. Comme, nous notons aussi la variation de la taille des cristallites en fonction de la teneur du dopant. L'élévation de la température de recuits conduit à une recristallisation des nanoparticules. En effet, les étapes de nucléation, de coalescence et de croissance deviennent stables.

Tableau IV.1: Taille des grains calculée à partir des diagrammes de diffraction des rayons X. (A : Anatase ; B : brookite, R : Rutile).

Nombre de trempage	T (°C)	Taille des grains L (nm)								
		Phases								
		Concentration de dopant (Erbium)								
		A (101)			B (211)			R (110)		
5%	7%	10%	5%	7%	10%	5%	7%	10%		
6 Couches	400	0.43	1.22	1.36	2.93	2.05	1.24	/	/	/
	450	1.54	1.86	2.43	3.28	2.17	4.09	/	/	4.02
	500	2.77	2.85	1.60	3.78	4.55	1.82	3.35	4.05	3.53

IV.2.2. Analyse des spectres Raman :

La figure IV.7. illustre le spectre Raman de l'échantillon de TiO₂ dopé à 5 % d'Er et traité à 500 °C. Ce dernier montre l'influence de l'épaisseur sur la formation des phases. Le spectre exhibe les mêmes phénomènes que ceux observés sur le diagramme des rayons X. Le spectre montre une série de bandes de vibration repérées vers à 142, 406, 502, 632,...cm⁻¹. Ces vibrations sont attribuées à la présence de la phase anatase. Par contre les bandes de vibration situées à 239 cm⁻¹, 367, et 561cm⁻¹ correspondent à la phase brookite. Donc ces bandes deviennent de plus en plus intenses et mieux définies, ce qui implique une augmentation de la cristallinité du matériau et de la taille des grains.

Dans la figure IV.7 nous comparons entre les spectres Raman de l'état dopé à 5% Er et celui non dopée, pour le même nombre de trempage et la même température de recuit, nous constatons que l'allure générale entre les deux états est complètement différente : Une étude sur le TiO₂ non dopé a été réalisée auparavant au laboratoire [115]. Les spectres Raman de ce dernier montre des bandes de vibrations situées à 146 et 188 cm⁻¹, ces deux vibrations sont attribués aux phases Anatase et Brookite respectivement. Alors que pour l'état dopé à 5 % d'Er, nous observons d'autre des vibrations situées à : 142, 406, 502, 632 cm⁻¹ et 239, 367, cm⁻¹ correspondant respectivement à la phase Anatase et la phase Brookite. Nous remarquons

aussi dans ce cas la présence d'autres bandes de vibration, les uns sont situés à : 341 et 446 cm^{-1} correspondent à la phase rutile, 560 cm^{-1} 700 et 800 cm^{-1} la phase pyrochlore ($\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$) [116], alors que les autres sont attribués à Er_2O_3 et Er_2TiO_5 .

Nous observons un décalage du pic le plus intense (anatase) vers les petites longueurs d'ondes pour la couche mince de TiO_2 dopée à l'erbium par rapport à celle de TiO_2 non dopée. Ce phénomène peut être lié à l'effet de confinement de la phase anatase. Nous pouvons conclure aussi que les résultats de spectroscopie Raman confirment les résultats obtenus par la diffraction des rayons X.

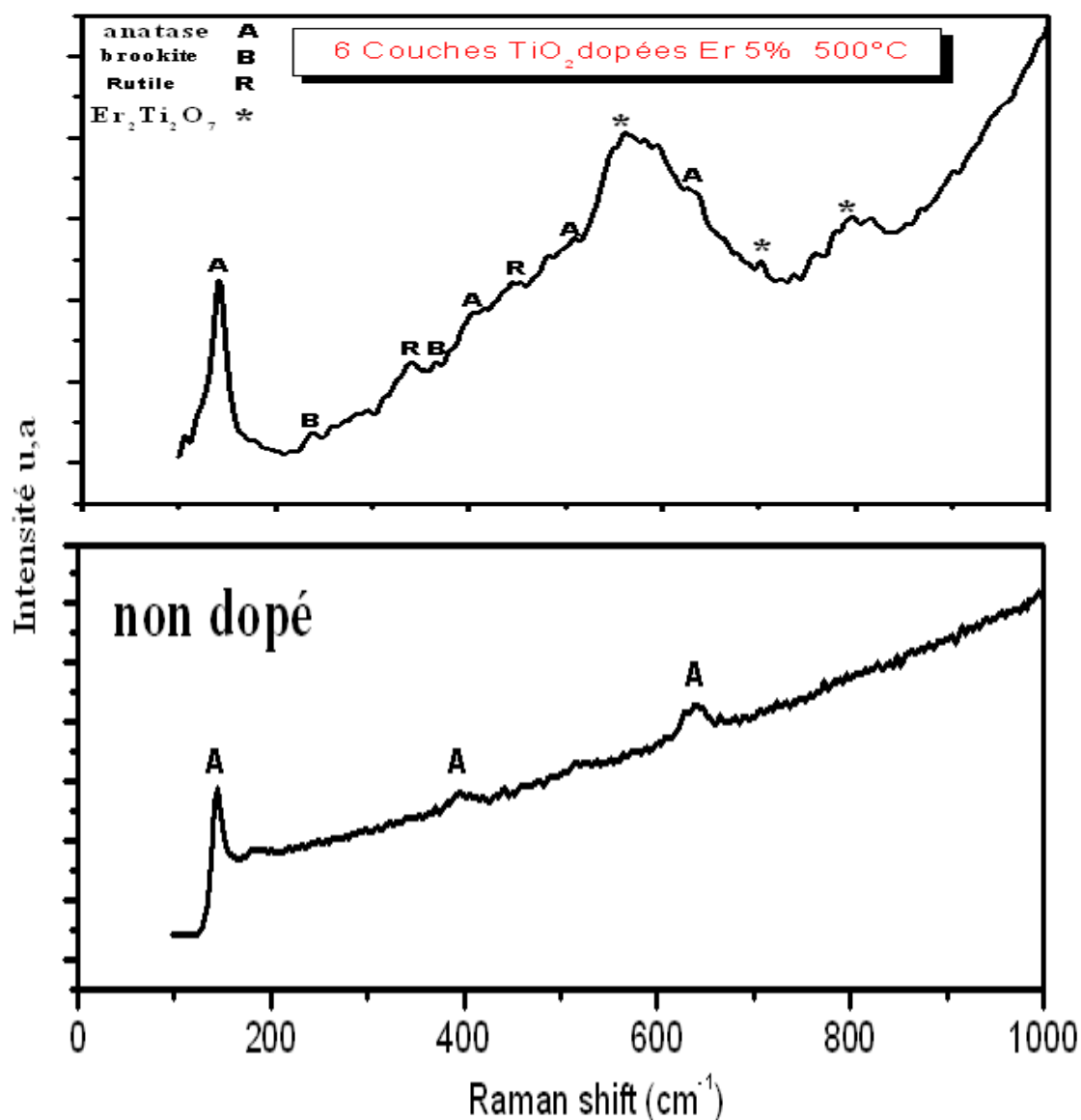


Figure IV.7. Spectres Raman des couches minces de TiO_2 non dopées et dopées à 5% Er traitées à 500°C pour 6 trempages. A: anatase, B:brookite, R: rutile, * : $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

IV.3. Observation Microscopique :

IV.3.1. Microscopie électronique à balayage (MEB) :

L'échantillon dopé à 5% d'Er, traité à 500°C pendant 1h et trempé 6 fois a été déposé sur du silicium poreux (figure IV.8.). Cette couche mince est observée par la microscopie électronique à balayage (MEB), afin d'étudier les aspects de surface.

Les micrographies (figure IV.8) montrent que la couche mince de TiO₂ dopée à 5 % d'Er est homogène et présente un état de surface sans craquelure et surtout exempts de fissuration sur toute la surface de l'échantillon pour la température de recuit de 500°C. Ces observations traduisent le fait que les contraintes introduites par la température lors de la cristallisation ne sont pas si importantes au point de détériorer la continuité de surface de la couche mince. Un des aspects liés à la morphologie de la surface est la porosité où les images du MEB de la couche mince de TiO₂ dopée à l'Er illustre la croissance des différentes structures des pores dans le film (figures IV.9. a, b). Nous observons aussi que la quantité des pores est importante et de formes différentes

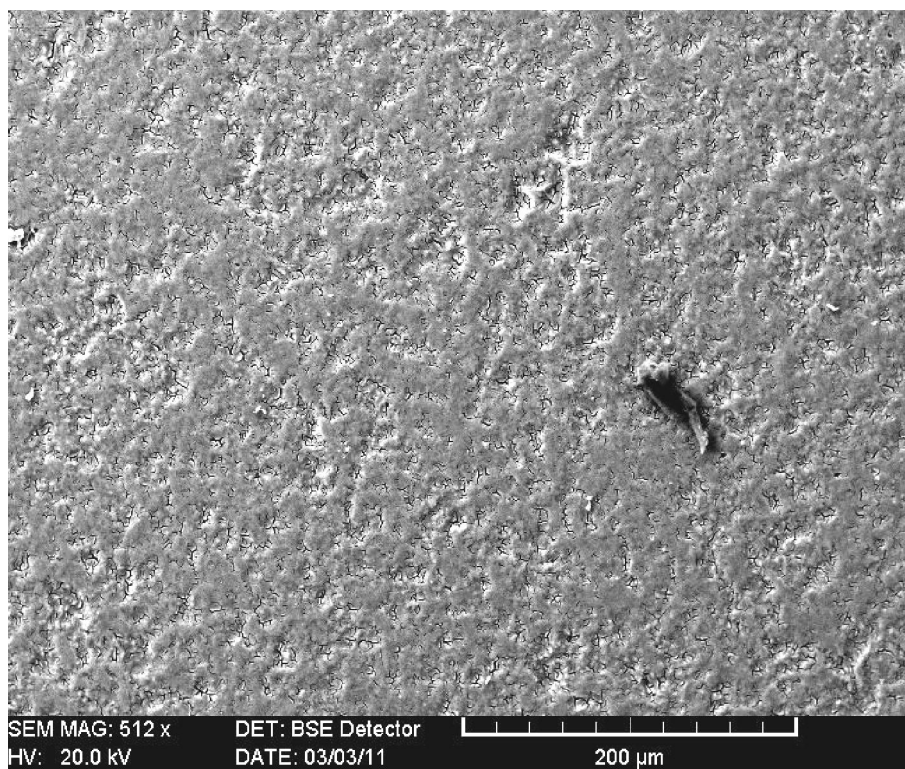


Figure IV.8. Image du MEB d'une couche mince de TiO₂ dopée à 5 % d' Er³, traitée à 500°C et déposée sur du silicium poreux.

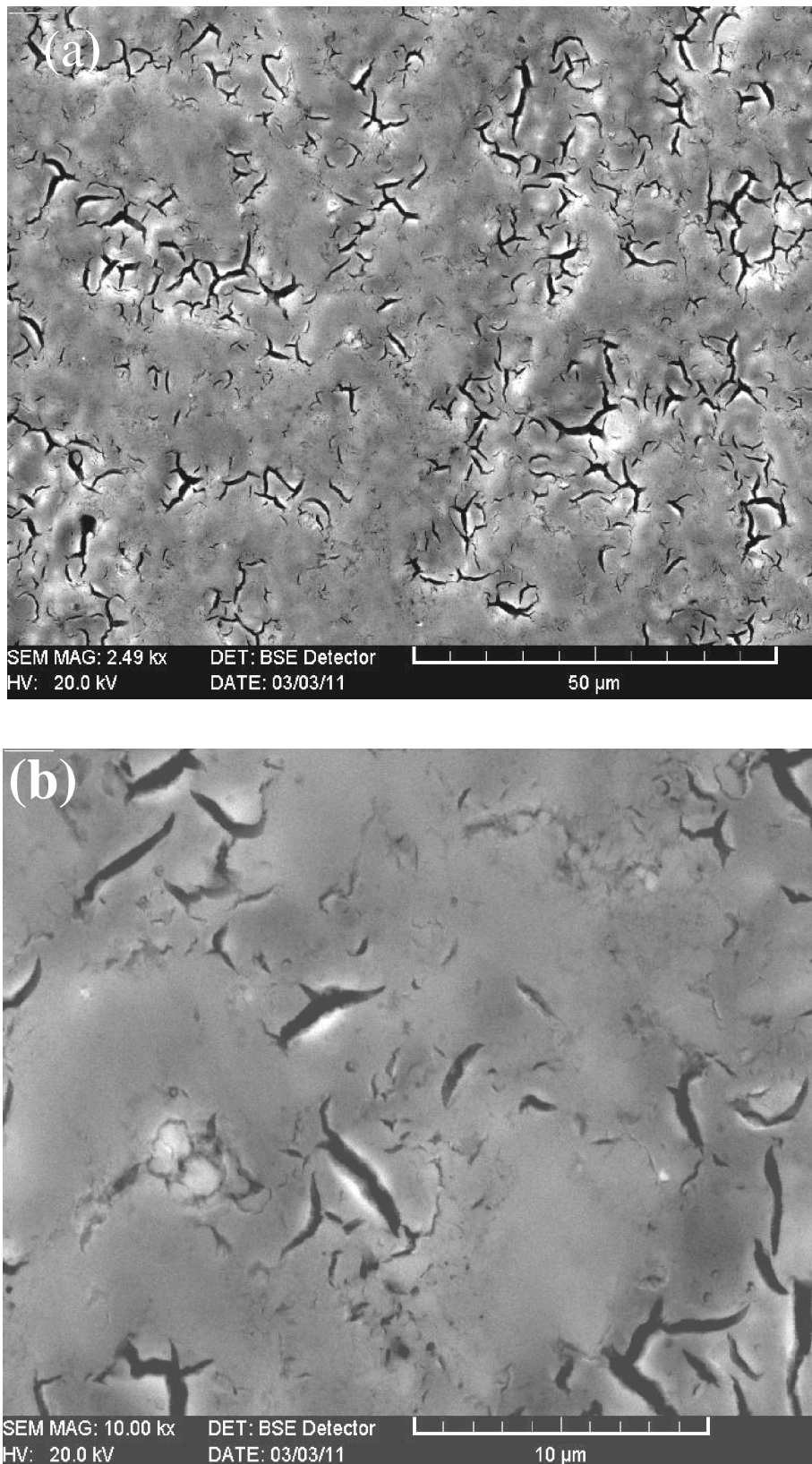


Figure IV.9. Image du MEB d'une couche mince de TiO_2 dopée à l'Er, obtenues pour 6 trempages et traitée à 500°C .

IV. 3.2. Microscopie optique à Force Atomique (AFM) :

Nous avons réalisé des études microstructurales des couches minces de TiO_2 en utilisant la microscopie à force atomique pour mettre en évidence certains effets sur la morphologie et la rugosité due au changement du taux de dopant et de la température de recuit sur les couches minces de TiO_2 . Les micrographies obtenues par microscopie à force Atomique (AFM) des surfaces des échantillons de TiO_2 dopés, sont présentées respectivement sur les figures IV 10 a, 10 b. Ces résultats révèlent des nanostructures. La taille de ces nano grains dont l'extrémité apparaît en surface du dépôt augmente avec le taux de dopage à l'Er et la température de recuit. Les images révèlent qu'elles sont composées de nombreux nanocristaux avec une haute densité sur le substrat. Les nano grains spontanément organisés dans un certain ordre, des structures parallèles avec l'axe majeur dirigeant perpendiculairement à la surface du substrat pour les films préparés avec 5% et 7% d'Er, mais ils sont aléatoirement orientés.

L'effet du dopage est bien visible sur les micrographies AFM (figures. IV. 10 a, 10 b), la taille des grains augmente et leur orientation croit avec l'augmentation de taux de dopage et la température de recuit. Nous pouvons bien noter que les échantillons dopés présentent des nanostructures. L'orientation des ces nanostructures semble être liée à l'incorporation de l'erbium et à la température puisque leur densité et leur orientation augmentent avec la quantité de l'erbium et de la température dans le film. L'effet du dopage et de la température sur la rugosité des couches a été également mis en évidence. Nous avons suivi l'évolution de la rugosité de la surface des films en fonction du taux d'Er et de la température de recuit. Ceci est dû à la coalescence des grains résultant à la température de recuit qui est de 400°C et 500°C et aussi à l'effet de l'erbium sur la matrice du TiO_2 . Tandis que nous observons une augmentation de la rugosité RMS (Ra) dans le cas de l'état de TiO_2 dopé à 7 % d'Er et traité à 500°C , qui est de l'ordre de 10,834 nm, puis elle décroît pour celui dopé à 5 % d'Er, traité à 400°C qui est de 3,239 nm. Nous pensons que la surface est plus lisse dans le cas traité à 400°C et dopé à 5 % d'Er que dans le cas traité à 500°C et dopé à 7% d'Er. Nous pouvons conclure que l'effet du dopage et de la température semble suivre une logique sur la rugosité des films. La taille des grains à la surface évolue différemment. Cette structuration est parfaitement en accord avec ce qui est observé pour l'analyse par diffraction des rayons X, il y a donc corrélation directe entre les mesures de diffraction des rayons X et les mesures AFM. De plus, la morphologie des couches minces montre que la structure est dense et compacte quelque soit l'état du TiO_2 considéré.

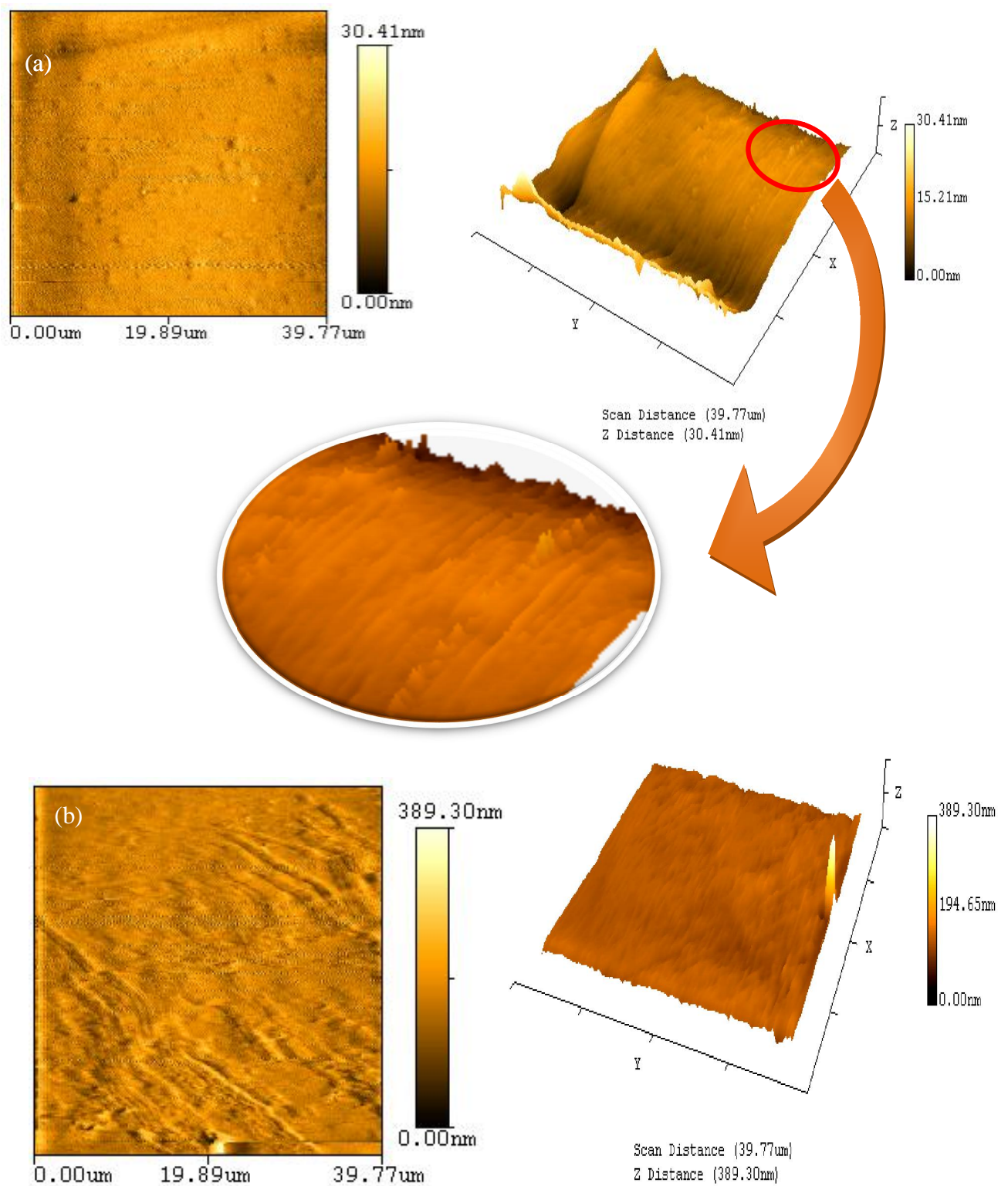


Figure IV.10: Image AFM de la surface des couches minces de TiO₂ déposées sur des substrats en verre, pour un même trempage (6) : (a) dopées à 5 % Er recuit à 400 °C, (b) dopées à 7 % Er recuit à 500 °C

IV. 4. Propriétés Optiques :

IV. 4.1 ANALYSE DES SPECTRES UV- VISIBLE :

Dans ce travail, nous avons suivi l'évolution de la transmittance T des couches minces de TiO_2 dopées à l'erbium et à différentes températures en fonction de la longueur d'onde. La transmittance T étant définie comme le rapport de l'intensité transmise à l'intensité incidente. De plus, l'exploitation de ce type de spectre nous permet d'accéder à la détermination de l'épaisseur des films, ainsi qu'à certaines autres caractérisations optiques : seuil d'absorption optique, le gap optique, l'indice de réfraction et la porosité du matériau.

La figure IV. 11 montre les spectres de transmission des couches minces de TiO_2 dopées à différents trempage et teneur d'erbium et pour une même température de recuit en fonction de la longueur. Les courbes montrent l'influence de l'épaisseur et la teneur du dopant sur les propriétés optiques des couches minces de TiO_2 . L'allure générale des spectres est presque identique, ils sont composés de deux régions :

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

- ✓ Une région d'une grande transmittance, elle est de l'ordre de 60 à 90 % pour l'ensemble des films sur une large gamme de longueur d'onde de 380 à 800 nm. Cette transparence élevée est l'une des propriétés qui explique l'intérêt porté aux couches minces de TiO_2 dopées.

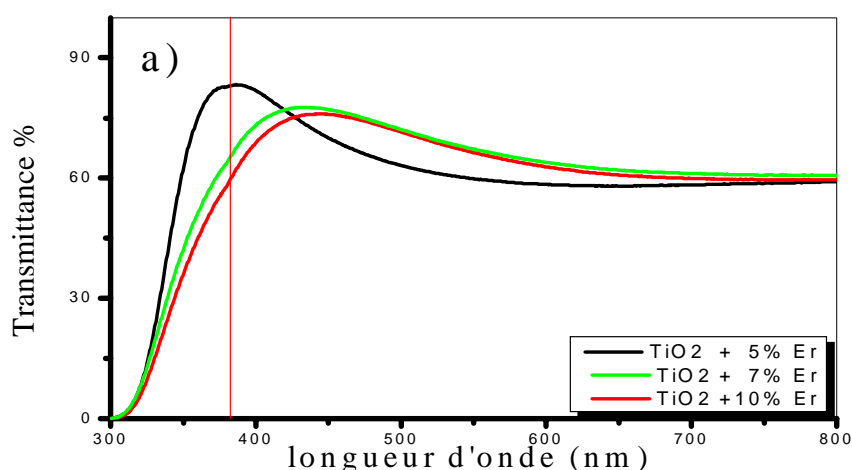


Figure IV.11. Spectres de transmittance : (a) Région inférieure ($\lambda < 380$ nm) du spectre de transmission proche ultra-violet, (b) Région supérieure ($\lambda > 380$ nm) du spectre de transmission domaine visible.

IV. 4.2. Influence des paramètres de dépôts :

Il est bien connu que la production des matériaux à une échelle nanométrique va être influencée par l'environnement et l'entourage dont laquelle ils sont produits. Dans notre travail les paramètres qui influent sur les couches minces de TiO₂ dopées sont : la concentration de dopage, les traitements thermiques et le nombre des couches déposées.

IV.4.2.1. Influence de nombre des couches déposées et traitements thermiques :

Les couches minces de TiO₂ dopées à l'Er obtenues sont caractérisées par des spectres optiques très proches. Ces derniers montrent que nos films sont transparents dans le visible et opaques dans l'ultra-violet. Nous remarquons aussi que l'augmentation des nombres de couches conduit à un décalage des bandes de fluctuation vers les grandes longueurs d'onde. Ces dernières sont une conséquence due aux augmentations des nanoparticules en nombres et en tailles. Lorsque les épaisseurs sont prépondérantes, nous observons que l'amplitude des spectres d'interférence et le nombre de franges de fluctuation augmentent avec le nombre des couches déposées, qui apparaissent dans l'intervalle de longueur d'onde 350–800 nm. Ces dernières sont dues à l'augmentation de la température de recuit, de l'indice de réfraction et de l'épaisseur des couches minces ainsi que de la teneur du dopant. Ces amplitudes sont d'autant plus importantes dans le cas des couches minces de 6 trempages (figures IV. 12, 13, 14)

La figure IV.15 regroupe les spectres de transmission de différents trempages de TiO₂ dopées à 5, 7 et 10 % d'Er obtenus à différentes températures de recuits allant de 400 à 500 °C. Les courbes montrent l'influence de la température de recuits, l'épaisseur et du dopant sur les propriétés optiques des couches minces. L'allure générale des spectres est presque identique, mais nous observons que l'amplitude des franges d'interférences augmente au fur et à mesure que la température de recuit augmente. Ces dernières sont dues à l'augmentation de l'indice de réfraction, de l'erbium ainsi que de l'épaisseur des couches minces. Cette élévation de l'amplitude des franges d'interférences, implique une augmentation du gap optique.

Il faut noter la présence des franges d'interférences dans la région de forte transparence. Ces franges sont dues aux réflexions multiples aux niveaux des interfaces film/substrat et film/air. La présence de telles franges traduit le fait que nos films sont suffisamment épais d'une part et présentent un aspect plus lisse à la surface libre d'autre part. Si la surface des films est rugueuse, à l'interface film/air les rayonnements subissent une diffusion dans plusieurs directions au lieu d'une réflexion. Oh et al. [117], Kim et al. [118]

montrent que les franges de fluctuation sont dues à l'interférence de couleur et à l'augmentation de l'épaisseur des couches minces.

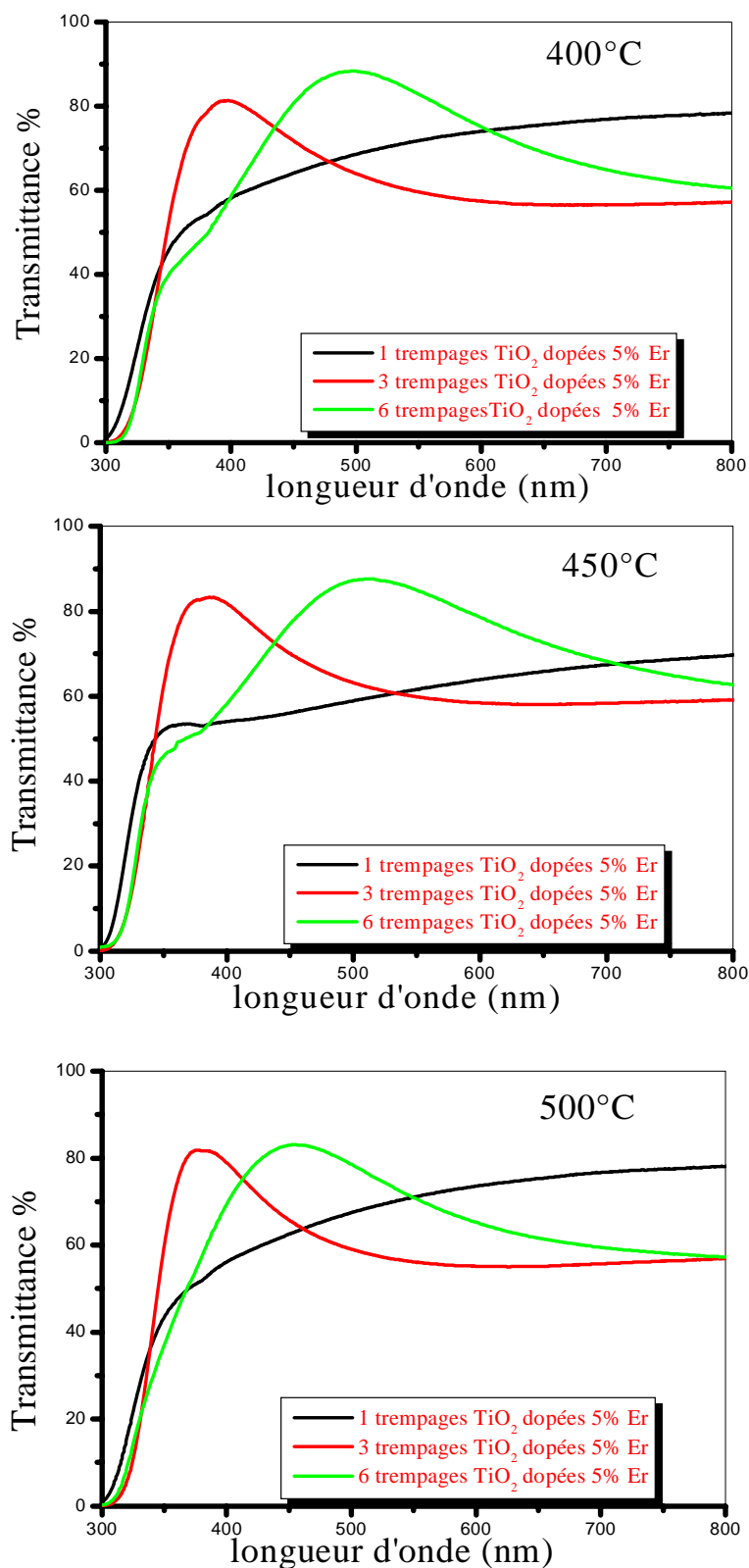


Figure IV. 12. Spectres de transmission des couches minces de TiO₂ dopées à 5% Er : Pour différentes température de recuit et épaisseurs.

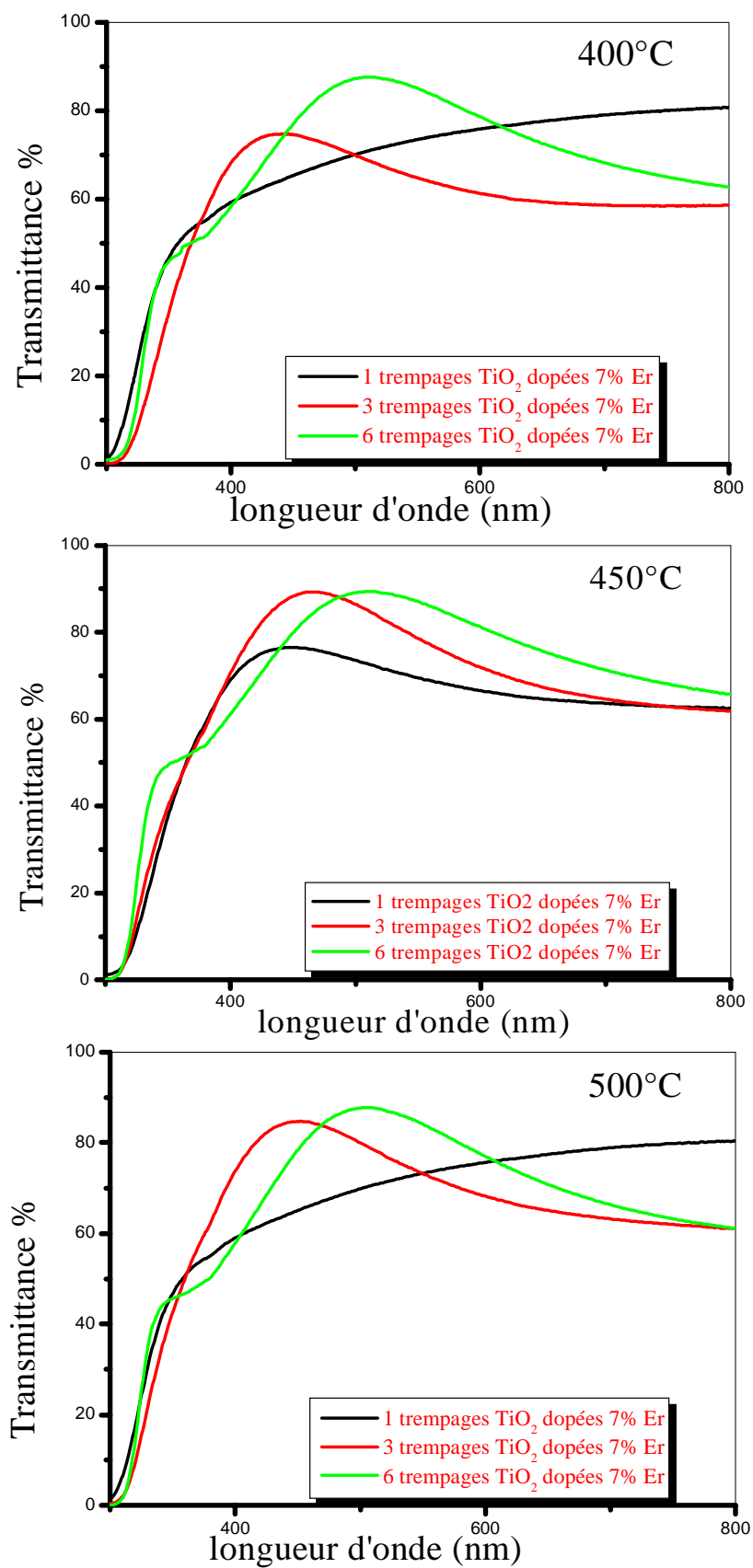


Figure IV. 13. Spectres de transmission des couches minces TiO_2 dopées à 7% Er : Pour différentes température de recuit et épaisseurs.

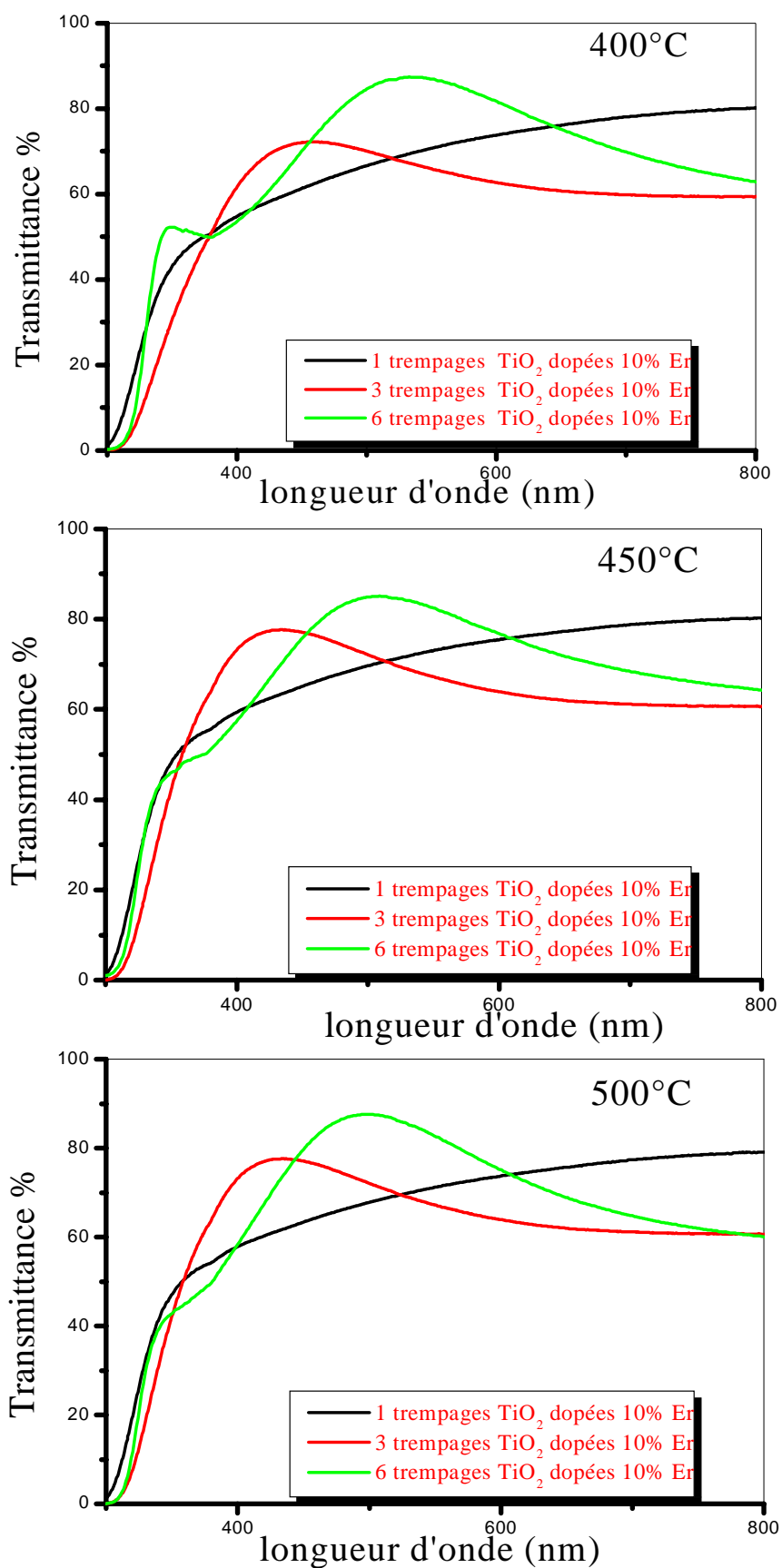


Figure IV. 14. Spectres de transmission des couches minces de TiO_2 dopées à 10% Er : Pour différentes température de recuit et épaisseurs.

IV. 4.2.2. Détermination du Gap :

Dans le domaine UV, la diminution abrupte de la transmittance des films est due à l'absorption fondamentale de la lumière. Elle correspond à des transitions entre les bandes, par exemple l'excitation d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction. Au-delà du seuil d'absorption fondamentale, le coefficient d'absorption suit une variation avec l'énergie ΔE_g qui est exprimé par la relation suivant [119] :

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

Ou :

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

Les valeurs de la bande interdite des couches minces de TiO_2 dopées à l'Er (tableau IV. 2) varient de 3,80 eV à 3,90 eV, pour les trempages élevés (3 et 6), les recuits de 400°C - 500°C et pour tous les taux de dopant, sauf pour un seul trempage, la valeur de celle-ci est de l'ordre de 4.00 eV. Nous remarquons sur le tableau IV. 2. l'augmentation de la bande interdite au fur et à mesure que la température de recuit ou le nombre de couche diminue. Cette diminution peut être corrélée avec la taille de grains qui croît avec la température. Lorsque cette dernière augmente les défauts et les impuretés tendent à disparaître, ce qui provoque une réorganisation de la structure. Nous constatons que le dopage à l'erbium provoque une augmentation de la bande interdite par rapports à celle de l'état non dopé [115] qui est de l'ordre de 3,50 eV.

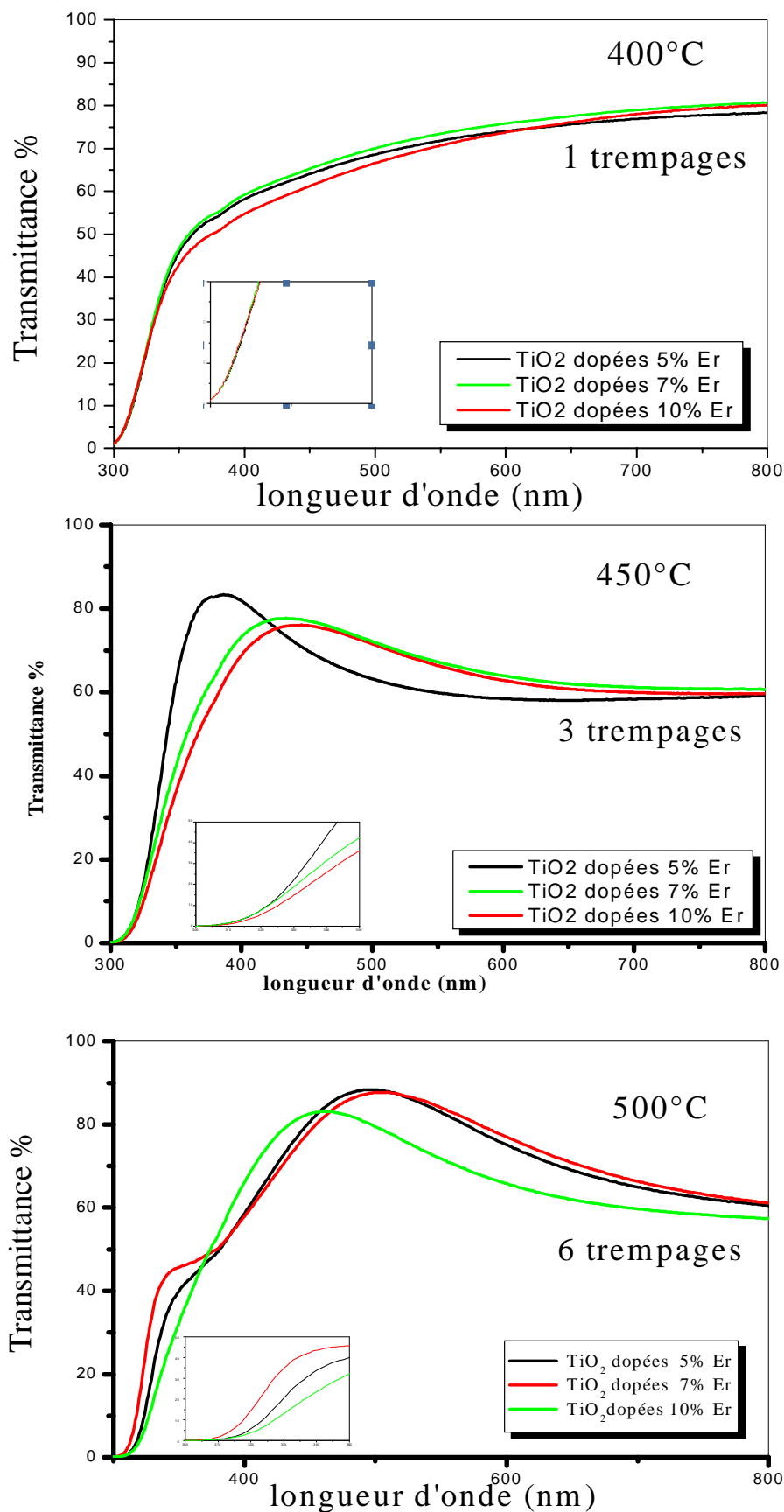


Figure IV. 15. Spectres de transmission des couches minces d'oxyde de titane obtenus pour différentes température de recuitet pour les trois cas : dopé 5%, 7% et 10% Er.

Tableau IV. 2. la variation du Gap optique en fonction de nombre de trempage et du pourcentage de dopant.

<i>Nombre de trempage</i>	<i>Température (°C)</i>	<i>Gap optique (eV)</i>		
		<i>Pourcentage de dopant (Er %)</i>		
		<i>dopé 5 %</i>	<i>dopé 7 %</i>	<i>dopé 10%</i>
6	400	3,9	3,9	3,9
	450	3,8	3,9	3,9
	500	4,0	3,9	3,9
3	400	3,8	3,9	3,9
	450	3,9	3,9	3,9
	500	3,8	3,9	3,9
1	400	4,0	4,00	4,0
	450	4,0	4,0	4,0
	500	4,0	4,1	4,1

IV. 4.2.3.L'indice de réfraction (n) et la densité massique ρ:

L'oxyde de titane est un matériau transparent, dont l'indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2,5 (phase anatase) [120]. Alors que, sous la forme de couche mince, son indice de réfraction varie en fonction des conditions d'élaboration. L'indice de réfraction à une valeur qui varie entre 1,9 et 2,5 selon les auteurs [121-122].

Les indices de réfraction des couches minces de TiO₂ dopées aux différents pourcentages de Er ont été calculés à partir du spectre de transmittance mesuré. L'indice de réfraction $n(\lambda)$ sur l'intervalle spectral est calculé on utilisant les relations suivantes :

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

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

Où n_o est l'indice de réfraction de l'air, n_s est l'indice de réfraction du substrat.

T_{max} est la transmission maximale, T_{min} est le minimum adjacent. L'épaisseur des couches minces a été ajustée de façon à donner la meilleure correspondance avec les spectres mesurés.

Les valeurs calculées de l'indice de réfraction (n) des couches minces obtenues pour différents trempages (3 et 6), températures de recuit et teneurs d'Er sont illustrées sur le tableau. IV. 3.

On constate que l'indice de réfraction des couches minces d'oxyde de titane dopées avec l'erbium fluctue en fonction de l'augmentation de la température de recuit, du nombre de trempage et de la teneur de l'erbium. Cette fluctuation peut être liée d'une part à la cristallisation, la destruction des pores et à la densification du film associé, ainsi qu'à l'élimination des composés organiques, et d'autre part à l'apparition de nouvelles phases telles que : le rutile, pyrochlore ($\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$), (Er_2TiO_5) et l'oxyde d'erbium (Er_2O_3).

Tableau IV.3. Indice de réfraction calculé en fonction de la température de recuit et du taux de dopant

Nombre de trempage	Température (°C)	Indice de réfraction (n)		
		Pourcentage de dopant (Er %)		
		5% Er ³⁺	7% Er ³⁺	10% Er ³⁺
6	400	2.27	2.37	2.47
	450	2.38	2.30	2.27
	500	2.49	2.43	2.47
3	400	2.46	2.26	2.15
	450	2.43	2.25	2.21
	500	2.48	2.24	2.21

IV. 4.2.3. La porosité (p) des couches minces :

Nous supposons que les couches minces déposées sont homogènes. La porosité des couches minces est calculée à partir de l'équation suivante [123].

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

Où n_d est l'indice de réfraction de l'anatase sans pores ($n_d = 2,52$) [124], et n l'indice de réfraction des couches minces poreuses.

Les valeurs calculées de la porosité (p) des couches minces obtenues pour différents trempages (3 et 6), températures de recuit et teneurs d'Er sont illustrées sur le tableau IV .4.

Nous constatons que la porosité des couches minces d'oxyde de titane dopées à l'erbium fluctue aussi comme l'indice de réfraction en fonction de l'augmentation des mêmes paramètres à savoir le nombre de trempage, la température de recuit et le taux de l'erbium. Celle-ci est probablement provoquée par les mêmes phénomènes : la cristallisation, la destruction des pores, la densification de la surface,

Tableau IV.4. Variation de la Porosité calculée en fonction de la température de recuit et du taux de dopant.

Nombre de trempage	Température (°C)	Porosité P (%)		
		<i>Pourcentage de dopant (Er %)</i>		
		5% Er ⁺³	7% Er ⁺³	10% Er ⁺³
6	400	5.0	13.7	5.0
	450	13.1	19.5	22.1
	500	2.4	8.0	4.7
3	400	5.5	23.5	32.3
	450	8.6	24.5	27.7
	500	3.4	24.7	27.2

Conclusion générale

Conclusion générale :

Dans cette étude, les propriétés optiques, structurales et thermiques des couches minces d'oxyde de titane (TiO_2) dopées avec l'erbium et traitées dans un domaine de température de 400-500°C, obtenues par voie sol-gel ont été étudiées. Nous avons mis en évidence l'influence de la teneur d'erbium, de l'épaisseur et de la température de recuit sur les propriétés physiques des couches minces obtenues.

Dans un premier temps, nous avons préparé la solution de TiO_2 dopée avec différentes teneur d'erbium (5, 7 et 10 %). Ces solutions sont homogène, stable dans le temps et de couleur rosâtre. Nous remarquons lorsqu'on augmente le taux de l'erbium la solution de TiO_2 dopée devient plus visqueuse au cours du temps. Cette évolution s'explique par l'influence de l'erbium sur le taux d'avancement des réactions chimiques qui forment le réseau minéral.

L'analyse calorimétrique différentielle (DSC) illustre la cristallisation des xérogels de TiO_2 non dopé ainsi que ceux dopés à 5%, 7% et 10% d'Er. Elle montre que l'effet de dopage à l'erbium sur les xérogels provoque un décalage de transformation du TiO_2 vers les basses températures de 338°C à 260°C. Donc un dopage avec l'erbium mène à un début d'accélération de la cristallisation de l'oxyde de titane par rapport à l'état non dopé. Par contre, l'ajout de 5%, 7% et 10% d' Er^{3+} provoque aussi un second décalage de la transformation vers les hautes températures de 357°C à 383°C. Ils correspondent probablement à la cristallisation de l'oxyde de titane et la formation d'autres phases. Nous pouvons conclure donc un dopage avec des taux de dopage élevé provoque soit une accélération ou un retard de la cristallisation de l'oxyde de titane et la formation de nouvelles phases par rapport à l'état non dopé.

L'analyse par diffraction X des couches minces élaborées montre que les couches minces cristallisent dans les structures anatase, brookite, rutile, pyrochlore ($\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$), Er_2TiO_5 et aussi oxyde d'erbium (Er_2O_3). Nous pouvons conclure que l'ajout de l'erbium dans la matrice de l'oxyde de titane conduit à des changements de phases par rapport à l'état non dopé. C'est-à-dire, il provoque l'apparition de nouvelles phases, ce qui est en accord avec les résultats de la DSC.

Nous constatons aussi une élévation de l'intensité des pics en fonction de la nature du dopant, de l'augmentation de l'épaisseur et de la température de recuit, couplée à une

Conclusion générale

diminution de la largeur à mi-hauteur du pic correspondant, qui se traduit par une augmentation de la taille de grain de cette dernière.

Les spectres Raman confirment les résultats obtenus par la diffraction des rayons X, ils montrent une série des bandes de vibration correspond à la cristallisation des phases anatase, brookite, rutile, pyrochlore ($\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$), Er_2TiO_5 et aussi oxyde d'erbium (Er_2O_3).

Les micrographies MEB illustrent les couches minces sont homogènes et exempts de fissuration. Celles-ci révèlent une nanostructuration de la couche mince et qui est constituée de nano grains cohérents avec des dimensions variées. Tandis que les images AFM montrent qu'elles sont composées de nombreux nanocristaux avec une haute densité sur le substrat. La taille de ces nano grains dont l'extrémité apparaît en surface du dépôt augmente avec le dopage à l'erbium. Elles révèlent aussi que les nano grains sont spontanément organisés dans un certain ordre. L'effet du dopage est bien visible sur la microstructure, la taille des grains diminue et leur orientation croît avec l'augmentation de taux de dopage. Ce dernier semble suivre une logique sur la rugosité des films.

Les spectres de transmission des couches minces d'oxyde de titane indiquent que les films minces d'oxyde de titane sont transparents dans le visible et opaques dans l'UV. Le calcul de l'indice de réfraction et la porosité des couches minces de TiO_2 dopées à partir des spectres de transmittance montre une fluctuation de ces derniers en fonction de la température de recuit, de l'épaisseur et du taux d'erbium.

On peut conclure que le gap optique des couches minces d'oxyde de titane (TiO_2) qui est de l'ordre de 3,50 eV, est affecté par le type du dopant. Les valeurs de la bande interdite des couches minces de TiO_2 dopées à l'Er varient de 3,80 eV à 3,90 eV, pour les trempages élevé (3 et 6), les recuits de 400°C - 500°C et pour tous les taux de dopant, sauf pour un seul trempage, la valeur de celle-ci est de l'ordre de 4.00 eV. Nous constatons que le dopage à l'erbium provoque une augmentation de la bande interdite par rapports à celle de TiO_2 non dopé qui est de l'ordre de 3,50 eV. Donc l'incorporation de l'erbium dans la matrice de TiO_2 provoque une augmentation du gap optique.

Les résultats obtenus ont permis de montrer qu'il était possible de modifier les films de dioxyde de titane en y insérant un dopant. Ceci laisse espérer dans un proche avenir des applications telles que : l'électrochimie, les guides ondes, les fibres optiques, les cellules solaires...etc.

Référence

Référence:

[1] Pierre JENOUVRIER, thèse de doctorat, Relations entre propriétés spectroscopiques et microstructurales de couches minces de titanates de terres rares élaborées par sol-gel et intégration dans des dispositifs actifs INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

[2] M. Latroche, L. Brohan, R. Marchand, M. Tournoux; *J. Solid State Chem.* ; 81 (1989) 78.

[3] R. Marchand, L. Brohan, M. Tournoux; *Mat. Res. Bull.* ; 15 (1980) 1129.

[4] T. P. Feist, O. K. Davies; *J. Solid State Chem.* ; 101 (1992) 275.

[5] J. Akimoto, Y. Gotoh, N. Nonose, T. Kumagai, K. Aoki, H. Akei; *J. Solid State Chem.* ; 113 (1994) 27.

[6] T. E. Weirich, M. Winterer, S. Seifried, H. Hahn, H. Fuess; *Ultramicroscopy* ; 81 (2000) 263.

[7] JCPDS ref. 21-1272 ; *Nat. Bur. Stand. (US) Monogr* ; 25 (1969).

[8] E. P. Maegher, G. A. Lager; *Canadian Mineralogist* ; 17 (1979) 77.

[9] R. J. Swope, J. R. Smyth, A. C. Larson; *American Mineralogist* ; 80 (1995) 448.

[10] K. Bendeliani ; *Geochem. Int.* ; 3 (1966) 387.

[11] P. Y. Simons, F. Dachille; *Acta Crystal.* ; 23 (1967) 334.

[12] Dubrovinskaia N. A., Dubrovinsky L. S., Ahuja R., Prokopenko V. B., Dmitriev V., Weber H.-P., Osorio-Guillen J. M., Johansson B. ; *Phys. Rev. Lett.* ; 87 (2001) 275-501.

[13] L. S. Dubrovinsky, N. A. Dubrovinskaia, V. Swamy, J. Muscat, N. M. Harrison, R. Ahuja, B. Holm, B. Johansson; *Nature*; 410 (2001) 653.

[14] M. Mattesini, J. S. Almeida, L. Dubrovinsky, N. Dubrovinskaia, B. Johansson, R. Ahuja; *Physical Review B*; 70 (2004) p.212101.

[15] [Http://www.sfc.fr/Donnees/mine/tio2/textio2.htm](http://www.sfc.fr/Donnees/mine/tio2/textio2.htm).

[16] M. Grätzel, *Comments Inorg. Chem.* 12, (1991) 93.

[17] J. F. Marucco and B. Poumellec, *J. Phys. Chem. Solids*, 46 (1985) 709.

[18] W. Göpel, J. A. Anderson, D. Franckel, M. J. Aehrig, K. Phillips, J. A. Schäffer and G. Rocker, *Surface science*, 139 (1984) 333.

[19] R. C. Weast and M. J. Astle, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca-Raton, Florida, 63^{ème} édition, (1982-1983)

[20] L. B. Lin, S. D. Mo and D. L. Lin, *J. Phys. Chem. Solids*, 54 (1993) 907.

[21] X. Bokhimi, A. Morales, M. Aguilar, J. A. Toledo-Antonio, and F. Pedraza, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2001, 26, 1279.

- [22] V. Eliet, Thèse de l'Université de Paris 11, 1996.
- [23] L. Kavan, M. Gratzel, S. E. Gilbert, C. Klemenz, H. J. Scheel, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 6716-6723.
- [24] H. Berger, H. Tang, F. Levy. *J. Crystal. Growth.* 103 (1993) 108.
- [25] H. Tang, K. Prasad, R. Sanjines, P.E. Schimid, F. Levy. *J. App. Phys.* 75 (1994) 2042.
- [26]. Z. Pintier, these de doctorat, Lyon(2002).93
- [27]. M.P. Dradham, J.B. Joshi, absorption of NO_x Gases inAqueous NaOH solutions: selectivity and optimization, *AIChE Journal*, vol.45, (1999), no1, p. 38-50.
- [28] Pere Rocai Cabarrocas, Thèse de Doctorat, Paris VII (1988).
- [29] H. Zhang and J. Banfield, "Understanding polymorphic phase transformation behavior during growth of nanocrystalline aggregates : insights from TiO₂," *Journal of Physical Chemistry B* 104, 3481 (2000).
- [30] H. Zhang and J. Banfield, "Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania," *Journal of Materials Chemistry* 8(9), 2073 (1998).
- [31] A. Barnard, P. Zapol, and L. A. Curtiss, "Modeling the morphology and phase stability of TiO₂ nanocrystals in water," *Journal of Chemical Theory and Computation* 1(1), 107 (2005).
- [32] A. Barnard, P. Zapol, and L. A. Curtiss, "Anatase and rutile surfaces with adsorbates representative of acidic and basic conditions," *Surface Science* 582, 173 (2005).
- [33] A. Barnard and L. A. Curtiss, "Prediction of TiO₂ nanoparticle phase and shape transitions controlled by surface chemistry," *Nano Letters* 5(7), 1261 (2005).
- [34] A. Pottier, S. Cassaignon, C. Chanéac, F. Vilain, E. Tronc, and J. P. Jolivet, "Size tailoring of TiO₂ anatase nanoparticles in aqueous medium and synthesis of nanocomposites. Characterization by Raman spectroscopy," *Journal of Materials Chemistry* 13, 877 (2003).
- [35] H. Zhang, M. Finnegan, and J. F. Banfield, "Preparing single-phase nanocrystalline anatasefrom amorphous titania with particle sizes tailored by temperature," *Nano Letters* 1(2), 81 (2001).
- [36] G. V. Samsonov, *The Oxide Handbook*, IFI/Plenum Press, New York, 1982.
- [37] Zhang, H. and Banfield, J.F.,*J.Phys.Chem.B*, 2000. 104: p. 3481.
- [38] Chrétien, A. and Freundlich, W.,*Masson et Cie*, 1963. 9: p. 1-8.
- [39] Rajeshwar K. and *Journal of Applied Electrochemistry*, 1995. 25 (12): p. 1067-1082.:
- [40] Hoffmann M.R., Martin S.T., Choi W. Et Bahnemann D.W.,*Chem. Rev.*, 1995. 95,: p. 69 - 96.
- [41]. Mills, S. Lehunte. *Journal of photochemistry and photobiology*, 108 (1997) 1.

- [42]. M.Anpo, P. Tundo, P.Anastas, Eds.; In Green Chemistry; Oxford University Press, 2000.
- [43]. L.Zang, W. Macyk, C. Lange, W. F. Maier, C.Antonius, D. Meissner, H.kisch, Chem. Eur. J. 6 (2000) 379.
- [44]. A. Danion , thèse de Doctorat, L'école centrale de Lyon (2004).
- [45]. R. Asahi, Y. Taga, W. Mannstadt, A. J. Freeman, *Phys. Rev. B*, 2000, 61, 7459-7465
- [46]. <http://www.sfc.fr/Donnees/mine/tio2/textio2.htm>
- [47]. P. Kubelka, F. Munk, *Z. Tech. Phys.*, 1931, 12, 593-601
- [48]. H. Tang, H. Berger, P. Schmid, F. Levy, G. Burry, *Solid State Commun.*, 1993, 87, 847-850
- [49]. N. Serpone, D. Lawless, R. Khairutdinov, *J. Phys. Chem.*, 1995, 99, 16646–16654
- [50]. Fujishima A. , Honda K. ,*Nature*, 1972. 238: p. 37-38.
- [51]. Fujishima, A., Zhang, X. and Tryk, D. A.,*Surface Science Reports*, 2008. 63(12): p. 515-582.
- [52]. Herrmann, J.M. ,*Catalysis. Today*, 1999. 53: p. 115-129.
- [53]. Serpone, N., Lawless, D. and Pellizzetti, E.,E. Pelizzetti (ed), Kluwer Academics Publishers, 1996: p. 657-673.
- [54]. Rajeshwar, K.,*Journal of Applied Electrochemistry*, 1995. 25 (12): p. 1067-1082.
- [55]. Litter, M.I.,*Applied Catalysis B: Environmental*, 1999. 23: p. 89-114.
- [56] J. M. Hermann, *Entropie* 36, 228 (2000) 12.
- [57] C. Jaussaud, O. Paise and R. Faure, Photocatalysed degradation of uracil in aqueous titanium dioxide suspensions mechanisms, pH and cadmium chloride effects, *J. of phoyochemistry and photobiology A*, 2-3 (2000) 157.
- [58] D. Diakité, Thèse de Doctorat, Dijon, (1985).
- [59] G. N. Schrauzer and T. D. Guth, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1997) 7189.
- [60] M. Bathat, J. Mugnier and C. Bovier, *Mater. Chem. Phys.*, 32 (1992) 203.
- [61] P. P. Hermann and D. Wildmann, *IEEE J. Quant. Electron*, 19 (1983) 1735.
- [62] J. Szczyrbowski, G. Bräuer, M. Ruske, H. Schilling and A. Zmelty, New low emmissivity coating on TwinMag sputtered TiO₂ and Si₃N₄ layers, *Thin solid films*, 351 (1999) 254-259.
- [63] J. Szczyrbowski, G. Bräuer, M. Ruske, J. Bartella, J. Schroeder and A. Zmelty, Some properties of TiO₂ layers prepared by medium frequency reactive sputtering, *Surface and coatings technology*, 112 (1999) 261-266.
- [64] T. Maruyama and T. Nishimoto, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30 (1991) 1634.

- [65] T. Y. Tien, H. L. Dtdler and E. F. Gibson, American ceramic society bulletin, 54 (1975) 280.
- [66] Ngaotrakanwivat, P. , Tatsuma, T. , Saitoh, S., Ohko, Y. , et al., Phys. Chem.Chem. Phys., 5 (2003) 3234-3237.
- [67] Y. Ohko, S. Saitoh, T. Tatsuma, and A. Fujishima, J. Electrochem. Soc. , 148 (2001) 24-28.
- [68] B. Oregan, and M. Grätzel, Nature, 353 (1991) 737–740.
- [69] T. BEUVIER, thèse de doctorat, ÉCOLE DOCTORALE -3MPL- (2009).
- [70] Beaudry, B. et Gschneidner, K. Preparation and basic properties of the rare earth metals, volume 1, chapitre 2, 225. North Holland, Amsterdam (1978)
- [71] Ebelmen, M., "Chimie sur une production artificielle de silice diaphane", Compt. Rendus Acad. Sci., 21, 502-505, 1845
- [72] Ebelmen, M., "Sur les éthers siliciques", Compt. Rendus Acad. Sci., 19, 398-400, 1844
- [73] J. Brincker, G.W. Scherer, Sol-gel science, The physics and chemistry of sol-gel processing. 1990: Academic Press.
- [74] Phalippou, J., "From Gel to Glass", C. R. Chimie, 5, 855-863, 2002
- [75] Scriven, L. E., Better Ceramics through Chemistry III, C.J. Brinker, Editor. 1988, Mat. Res. Soc.: Pittsburgh. p. 717.
- [76] Schroeder, H., Physics of Thin Films, E.G. Hass, Editor. 1969, Academic Press, New York. p. 87- 141.
- [77] Dislich, H.; Hussmann, E., "Amorphous and crystalline dip-coatings obtained from organometallic solutions: Procedures, chemical processes and products", Thin Solid Films, 77, 129-140, 1981
- [78] Schmidt, H., Better Ceramics Through Chemistry. Elsevier, New York ed, ed. D.E.C. Eds. C. J. Brinker, and D. R. Ulrich. 1984. 397.
- [79] C.J. Brinker, Sherrer G.W., Sol-Gel Science, the Physic and Chemistry Sol-Gel Processing, Academic Press, San Diego, 1989.
- [80] J. Livage, P. Barboux, M. Navabi, P. Judeinstein, Solid State Ionics, 135 (1989), 131.
- [81] H. Cattey, Thèse, Université de Franche-Comté, Besançon, 1997.
- [82] M. S. SALLARD, thèse de doctorat, L'école normale Supérieure de Cachan(2007).
- [83] E. R. Pohl, F. D. Osterholtz, Molecular Characterisation of Composites Interfaces, New York, 1985.
- [84] C.J. Brinker, K.D. Keefer, D.W. Schaefer, and C.S. Ashley, J. Non crystalline Solids, 48, (1982) 47-64

- [85] J. Livage, C. Sanchez, M. Henry et S. Doeuff, The chemistry of the sol-gel process, *Solid State Ionics* 32&33, 633 (1989)
- [86] C. Sanchez, F. Babonneau, S. Doeuff et A. Leautic, *Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics*, Eds J. D. Mackenzie and D. R. Ulrich, Wiley, New York, 1988.
- [87] M. Burgos et M. Langlet, Condensation and densification mechanism of sol-gel TiO₂ layers at low temperature, *J. Sol-Gel Scien. & Technol.* 16, 267 (1999).
- [88] M. Burgos et M. Langlet, The sol-gel transformation of TIPT coatings: a FTIR study, *Thin Solid Films* 349, 19 (1999).
- [89] M. Burgos, *Dépôt Aérosol-gel et traitement basse température de couches minces de TiO₂*, Thèse de doctorat, INP Grenoble, France, 2000.
- [90] Flory, P. J., "Molecular Size Distribution in Three Dimensional Polymers. I. Gelation", *J. Am. Chem. Soc.*, 63, 3083-3090, 1941
- [91] Stockmayer, W. H., "Theory of Molecular Size Distribution and Gel Formation in Branched- Chain Polymers", *J. Chem. Phys.*, 11, 45-55, 1943
- [92] Winter, H. H.; Chambon, F., "Analysis of linear Viscoelasticity of a crosslinking polymer at the Gel point", *J. Rheol.*, 30, 367-382, 1987
- [93]. C.J. Brinker et G.W. Scherer, Sol → gel → glass : I. Gelation and gel structure, *Journal of Non-Crystalline Solids* 70 (3) (1985) 301.
- [94]. J. Livage, M. Henry et C. Sanchez, Sol-gel chemistry of transition metal oxides, *Progress in Solid State Chemistry* 18 (4) (1988) 259.
- [95]. C. Sanchez, J. Livage, M. Henry et F. Babonneau, Chemical modification of alkoxide precursors, *Journal of Non-Crystalline Solids* 100 (1) (1988) 65.
- [96]. D. Gallagher et T.A. Ring, Sol-Gel processing of ceramic films, *Chimia* 43 (1989) 298.
- [97] R. M. Almeida et E. E. Christensen, Crystallization behavior of SiO₂-TiO₂ sol-gel thin films, *J. Sol-Gel Scien. Technol.* 8 (1-3), 409 (1997).
- [98] A. Bahtat, M. Bouazaoui, M. Bahtat et J. Mugnier, Fluorescence of Er³⁺ ions in TiO₂ planar waveguides prepared by a sol-gel process, *Opt. Comm.* 111 (1-2), 55 (1994).
- [99] C. Ting, S. Chen, W. Hsieh et H. Lee, Effects of yttrium codoping on photoluminescence of erbium-doped TiO₂ films, *J. Appl. Phys.* 90 (11), 5564 (2001).
- [100] C. J. Brinker, A. J. Hurd, G. C. Frye, P. R. Shunkand, et C. S. Ashley. *J. Ceram. Soc. Japan*, 99 (1991) 862.
- [101] D. Meyerhofer. *J. Appl. Phys.*, 49 (1978) 3993-3997,.
- [102] C. J. Brinker, A. J. Hurd, P. R. Schunk, G. C. Frye, et C. S. Ashley. *J. Non Cryst. Sol.*, 147 (1992) 424-436.

- [103] C. J. Brinker and G. W. Scherer. *Sol Gel Science*, Academic Press, San Diego, (1990).
- [104] R. P. Spiers, C. V. Subbaraman, et W. L. Wilkinson. *Chem. Eng. Sci.*, 29 (1974) 389-396.
- [105]. P. Gastaldo, thèse de doctorat, Grenoble (1999).
- [106]. S. Rabaste, Thèse doctorat, Claude Bernard Lyon1 (2003).
- [107] R.P. Spiers, C.V. Subbaraman, W. L. Wilkinson, *Ch. Eng. Sciences* 29, 389 (1974)
- [108]. J. Zarzycki, *Les verres et l'état vitreux*. 1982: Masson
- [109]. Y.R. Lee, A.K. Ramdas, R.L. Aggarwal, *Phys. Rev.*, B 38 (1988) 10600.
- [110]. Xiaohua Liu, Shaojun Chen, Ming Li, Xiaodong Wang *Thin Solid Films* 515 (2007) 6744–6748.
- [111] Jie Zhang a,b, Xin Wang a, Wei-Tao Zheng a,* ,Xiang-Gui Kong b, Ya-Juan Sun b, Xin Wang b *Materials Letters* 61 (2007) 1658-1661
- [112].S.Brovelli a,* , A. Galli c, R. Lorenzi b, F. Meinardi b, G. Spinolo b, S. Tavazii b, v. Sigaev d, S. Sukhov d, P. Pernice e, A. Aronne e, E. Fanelli e, A. Paleari b *Journal of Non-Crystalline Solids* 353 (2007) 2150-2156
- [113].Xavier Orignac a,* ,Denis Barbier a, , Xin Min Du b, Rui M. Almeida b, Orla McCarthy c, Eric Yeatman c *Optical Materials* 12 (1999) 1±18
- [114] Ji-Guang Li a,* , Xiao-Hui Wang a, Hiroshi Kamiyama a, Takamasa Ishigaki a, Takeshi Sekiguchi b *Thin Solid Films* 506-507 (2006) 292 - 296
- [115] R. Mechiakh, F. Meriche, R. Kremer, R. Bensaha, B. Boudine et A. Boudrioua, *Journal of Optical Materials* 30 (2007) 645.
- [116] M. Maczka, J. Hanuza, K. Hermanowicz, A. F. Fuentes, K. Matsuhira and Z. Hiroi, *Journal of Raman Spectrosc.* 2008; 39: 537–544
- [117]. S.h. Oh, D.J. Kim, S.H. Hahn, E.J. Kim, *Mater. Lett.* 57 (2003) 4115.
- [118]. D.J. Kim, S.H. Hahn, S.H. Oh, E.J. Kim, *J. Mater. Lett.* 57 (2002) 355.
- [119] J. Mass, P. Bhattacharya, R.S. Katiyar *Materials Sciences and Engineering B103* (2003)9-15.
- [102] M.D. Hernandez-Alonso et al., *Thin Solid Films* 502 (2006) 125– 131.
- [121] A. Turković, M. Ivanda, J. Tudorić-Ghemo, N. Godinović and I. Sorić, in *Non-Stoichiometry in Semiconductors*. In: H.-L. Hwang and C. Schwab, Editors, Elsevier Sci. Publ. B.V. (1992) 307
- [122] S. Balaji, Y. Djaoued, J. Robichaud. *J. Raman Spectrosc*, 37 (2006) 1416.
- [123] T. Ohsaka, S. Yanaoka, O. Shimomura, *Solid State Commun*, 30 (1979) 345.
- [124] M.-H. Liao et al. / *Journal of Solid State Chemistry* 179 (2006) 2020.

ملخص :

هذه الدراسة هو تطوير وتوصيف للشرائح الرقيقة من أكسيد التيتانيوم (TiO₂) مطعمة بالإربيوم بنسب مئوية مختلفة (5 و 7 و 10 % من حيث الحجم) ، ومعالجتها في نطاق درجة حرارة 400-500 درجة مئوية بطريقة (سائل -جامد). وتودع هذه الشرائح الرقيقة على ركائز الزجاج والسيليسيوم المسامي. لقد أثبتنا تأثير السمك، ومعدل درجة الحرارة ويستعمل كعامل إشابة الصلب على الخصائص البصرية، والخصائص الهيكلية والحرارية للشرائح رقيقة و xerogels. لهذا استخدمنا هذه التقنيات المختلفة : مسح المسعرية (DSC) ، حيود الأشعة السينية (DRX) ، spectroscopie Raman . والمسح الضوئي المجهر الالكتروني (MEB) ، مجهر القوة ذرية (AFM) ، أطيف الأشعة فوق البنفسجية (UV-visible) .

النتائج التي حصل عليها من DSC تبين ان تطعيم TiO₂ بالإربيوم يدفع الى انسحاب التحول الأول ل TiO₂ نحو درجات الحرارة المنخفضة (من 338 درجة مئوية إلى 260 درجة مئوية). ادن تطعيم TiO₂ بالإربيوم يؤدي إلى تسارع تبلور أكسيد التيتانيوم مقارنة مع أكسيد التيتانيوم الغير مطعم . و من جهة أخرى فان الزيادة في نسبة التطعيم (5 % ، 7 % و 10 %) بالإربيوم أيضا يؤدي إلى يدفع هو كذلك لانسحاب التحول الثاني نحو درجات الحرارة المرتفعة (من 357 درجة مئوية إلى 383 درجة مئوية). لذلك فان هذا الأخير يؤدي إلى تأخير التبلور، ولكن تشكيل أطوار الأخرى.

وXRD من الشرائح رقيقة تظهر من جهة ،إن زيادة نسبة الإربيوم (5 % ، 7 % و 10 %) في TiO₂ تدفع زيادة تشكيل أطوار anatase و Brookite بالإضافة إلى وجود أطوار أخرى : rutile ، Er₂Ti₂O₇ ، Er₂TiO₅ ، Er₂O₃ ، و spectroscopie Raman يؤكد هذه النتائج.

وMEB micrographs تبين أن الشريحة الرقيقة متجانسة وخالية من التشقق. إنها تكشف عن وجود طبقة رقيقة من nanostructuring الذي يتكون من الحبوب نانو (nano grains) يتفق مع الأحجام. في حين أن الصور التي تظهر AFM تتكون من بلورات أنها ذو كثافة عالية. حجم هذه نانو الحبوب (nano grains)، ونهاية يظهر على السطح من زيادات مع تطعيم بالإربيوم. فإنها تكشف أيضا أن يتم تنظيمها بشكل تلقائي لحبوب نانو في ترتيب معين.

أطيف انتقال الشرائح رقيقة من أكسيد التيتانيوم مطعم تشير إلى أنها شفافة في المجال المرئي وغير شفافة في UV' حساب معامل الانكسار والمسامية من الشرائح رقيقة من TiO₂ مطعم بالإربيوم ، من أطيف النفاذية، ويظهر تذبذب الأخير اعتمادا على السمك الصلب ودرجة الحرارة (recuit) ونسبة الإربيوم. بينما يزيد le gap البصرية.

الكلمات الرئيسية : TiO₂ الأغشية الرقيقة، Er₃ + ، سول، جل، anatase ، brookite ، الروتيل، Er₂Ti₂O₇ ، Er₂O₃ ، Er₂TiO₅.

ABSTRACT :

This study is to develop and characterize thin films of titanium oxide (TiO₂) doped with different erbium content (5, 7 and 10% by volume) and processed in a temperature range 400-500 ° C. obtained by the sol-gel. These thin films are deposited on glass substrates and porous silicon. We have demonstrated the influence of the thickness, the rate of dopant and annealing temperature on optical properties, structural and thermal properties of thin films and xerogels. For this, various investigative techniques were used: DSC, XRD, Raman spectroscopy, scanning electron microscope (MEB), atomic force microscopy (AFM) and UV-visible spectroscopy.

The results obtained by DSC show that the doping of TiO₂ with erbium produces a first shift conversion of TiO₂ to the low temperatures of 338 ° C to 260 ° C. So doping with erbium leads to an early acceleration of the crystallization of titanium oxide compared to the undoped state. For cons, the same addition of 5%, 7% and 10% of Er³⁺ also causes a shift of the second transformation to the high temperatures of 357 ° C to 383 ° C. So it causes a delay of crystallization, but the formation of other phases.

The DRX of thin films show the one hand, the addition of 5%, 7% and 10% of Er in the matrix of TiO₂ causes in addition to the training phase of anatase and brookite, the presence of other phases: Rutile, Er₂Ti₂O₇, Er₂TiO₅, Er₂O₃ and secondly, the Raman spectrum confirms these results.

The SEM micrographs show that the thin layer is homogeneous and free from cracking. They reveal a nanostructuring of thin layer which consists of nano grains consistent with the sizes. While the AFM images show that they are composed of many nanocrystals with high density on the substrate. The size of these nano-grains, the end appears on the surface of the deposit increases with the doping with erbium. They also reveal that the nano grains are spontaneously organized in a certain order.

The transmission spectra of thin films of titanium oxide doped indicate that they are transparent in the visible and opaque in the UV. The calculation of the refractive index and porosity of thin films of erbium-doped TiO₂, from the transmittance spectra, shows a fluctuation of the latter depending on the annealing temperature, thickness and grade erbium. While the optical gap increases.

Keywords: TiO₂, Thin Films, Er³⁺, Sol-Gel, anatase, Brookite, rutile, Er₂Ti₂O₇, Er₂TiO₅, Er₂O₃.

Résumé :

Cette étude consiste à l'élaborer et caractériser des couches minces d'oxyde de titane (TiO_2) dopées à différentes teneur d'erbium (5, 7 et 10 % en volume) et traitées dans un domaine de température 400-500°C, obtenues par voie sol-gel. Ces couches minces sont déposées sur des substrats en verre et en silicium poreux. Nous avons mis en évidence l'influence de l'épaisseur, du taux de dopant et de la température de recuit sur les propriétés optiques, structurales et thermiques des couches minces et des xérogels. Pour cela, diverses techniques d'investigation ont été utilisées : DSC, DRX, spectroscopie Raman, Microscope électronique à balayage (MEB), Microscopie à Force Atomique (AFM) et la Spectroscopie UV-visible.

Les résultats obtenus par la DSC montrent que le dopage de TiO_2 à l'erbium provoque un premier décalage de transformation du TiO_2 vers les basses températures de 338°C à 260°C. Donc un dopage avec l'erbium mène à un début d'accélération de la cristallisation de l'oxyde de titane par rapport à l'état non dopé. Par contre, ce même ajout de 5%, 7% et 10% d' Er^{3+} provoque aussi un second décalage de la transformation vers les hautes températures de 357°C à 383°C. Donc il provoque un retard de cristallisation, mais la formation d'autres phases.

La DRX des couches minces montrent d'une part, que l'ajout de 5% , 7% et 10% d'Er dans la matrice de TiO_2 provoque en plus de la formation des phase d'anatase et brookite, la présence d'autres phases : rutile, $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, Er_2TiO_5 , Er_2O_3 et d'autre part, le spectre Raman confirme ces résultats.

Les micrographies MEB montrent que la couche mince est homogène et exempt de fissuration. Elles révèlent une nanostructuration de la couche mince et qui est constituée de nano grains cohérents avec des dimensions variées. Tandis que les images AFM montrent qu'elles sont composées de nombreux nanocristaux avec une haute densité sur le substrat. La taille de ces nano grains dont l'extrémité apparaît en surface du dépôt augmente avec le dopage à l'erbium. Elles révèlent aussi que les nano grains sont spontanément organisés dans un certain ordre.

Les spectres de transmission des couches minces d'oxyde de titane dopées indiquent que ces derniers sont transparents dans le visible et opaques dans l'UV. Le calcul de l'indice de réfraction et la porosité des couches minces de TiO_2 dopées à l'erbium, à partir des spectres de transmittance, montre une fluctuation de ces derniers en fonction de la température de recuit, de l'épaisseur et la teneur d'erbium. Alors que, le gap optique augmente.

Mots clés : TiO_2 , Couches Minces, Er^{3+} , Sol-Gel, anatase, Brookite, rutile, $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, Er_2TiO_5 , Er_2O_3 .