



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté des Sciences Exactes et SNV
Département des Sciences de la Matière

MÉMOIRE DE MASTER

Sciences de la matière

Physique

Physique des matériaux

Réf. : Entrez la référence du document

Présenté et soutenu par :
Meddas Hanane

Le : mercredi 30 septembre 2020

***Effet du dopage par l'azote sur les propriétés des films minces de dioxyde de titane
préparés par procédé sol gel (spin coating)***

Jury :

M.	Attaf Abdallah	Pr	Université Med Khider Biskra	President
Mme.	Saidi Hanane	Pr	Université Med Khider Biskra	Rapporteur
M.	Hamani Nadjette	MAA	Université Med Khider Biskra	Examineur

Année universitaire : 2019 - 2020

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

DEDICACES

Tout d'abord, je veux rendre grâce à Dieu,

C'est ainsi que je dédie ce travail

L'homme de ma vie, mon exemple éternel, mon soutien moral et source de joie et de bonheur, celui qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir., à toi mon père.

La lumière de mes jours, la source de mes efforts, la flamme de mon cœur, ma vie et mon bonheur ; maman que j'adore.

Mes chers frères et mon fiancé Nabil pour leur appui et leur encouragement,

Aux personnes qui m'ont toujours aidé et encouragé, qui étaient toujours à mes côtés, et qui m'ont accompagné durant mes études supérieures, mes aimables amis, collègues d'étude, et frères de cœur, à Lamia , Wassila et Hafsia





REMERCIEMENTS



Tout d'abord, louange à ALLAH, le tout puissant, le très miséricordieux qui nous a donné la santé, la force, le courage et l'opportunité de mener ce travail à terme.

J'exprime ma profonde gratitude à mon encadreur, madame Saïdi Hanane, Professeur à l'université de Biskra, pour tous les efforts qu'elle a consentis tout au long de l'élaboration de ce modeste travail, ses encouragements et ses précieux conseils.

Je tiens à remercier très chaleureusement Monsieur Attaf abdallah, Professeur à l'université de Biskra de m'avoir guidé lors de mon travail expérimental avec beaucoup de sérieux et de sympathie et aussi qui m'a fait l'honneur de présider le jury.

Je dois également remercier M^{me} Hamani Nadjette pour m'avoir fait l'honneur d'accepter d'être examinateur de ce travail.

Je remercie en particulier mes collègues Okba Ben KHetta, Messemeche Radhia et SAïdi Botina et à tous ceux et celles qui ont contribué de près ou de loin, par leurs conseils, leurs suggestions et par leurs encouragements, à la réalisation de ce travail.

Enfin, à toute ma famille, et plus particulièrement à mes parents, j'exprime ma profonde reconnaissance pour le soutien qu'ils m'ont apporté en toute circonstance. Qu'ils trouvent dans ce travail le témoignage de mon affection.

Sommaire

Dédicace	I
Remerciement	II
Sommaire	III
Introduction générale	1
Références	3

Chapitre I : Généralités sur l'oxyde de titane

I.1 Les oxydes transparents et conducteurs	4
I.2. Dioxyde de titane	5
I.2.1.définition	5
I.2.2.Propriétés structurales	5
I.2.2.1. La phase rutilé	7
I.2.2.2 .Phase anatase	8
I.2.2.3. Phase brookite	9
I.2.3. propriété optique	10
I.2.4.Propriétés électriques	11
I.2.5 .Propriétés électroniques	11
I.3. Les semi-conducteurs	12
I.3.1. Types de semi-conducteurs	13
I.3.1.1 Semi-conducteur intrinsèque	13
I.3.1.2 Semi-conducteur extrinsèque	13
I.4. Dopage de Semi-conducteurs	13
I.4.1 Dopage de type n	13
I.4.2 Dopage de type p	14
I.5.Le dopage du dioxyde de titane	14
I.5.1. Dopage cationique avec métaux de transition	15
I.5.2. Dopage anionique avec les non métaux	15
I.6.le dopage par l'azote	16

I.7. Application de TiO₂	17
I.7.1 Photocatalyse	17
I.7.2 Les cellules solaires à colorant	19
I.7.3 Application dans l'optique : Guides d'ondes	20
Référence	21

Chapitre II : Sol gel et les techniques de caractérisation

II.1. Les couche mince	24
II.1.1.Etapes de formation et croissance d'une couche mince	25
II.1.2.Classification et mécanisme de formation d'une couche mince	25
II.1.3.Procédure de dépôt des couches minces	26
II. 2.Techniques de dépôt des couches minces	27
II.2.1. Méthode sol gel	28
II.2.2. Les étapes de la préparation sol-gel	30
II.2.3. Les précurseurs.....	31
II.2.3.1 Voie inorganique (minérale ou colloïdale).....	31
II.2.3.2 Voie métallo-organique ou polymérique.....	31
II.2.4.Réactions chimiques	32
II.2.4.1.L'hydrolyse.....	32
II.2.4.2.La condensation.....	33
II.2.4.2.1.L'alcoxolation.....	33
II.2.4.2.2.L'oxolation.....	34
II.2.4.3La polycondensation.....	35
II.2.5. La transition sol-gel.....	36
II.2.6. Paramètres influant sur les cinétiques de réaction.....	37
II.2.6.1.L'influence de la température.....	37
II.2.6.2.Le choix du précurseur et la concentration.....	37
II.2.6.3.Le solvant	38

II.2.6.4. Le pH du sol (choix du catalyseur).....	38
II.2.7. Dépôt en couches minces.....	39
II.2.7.1. Centrifugation «Spin-coating».....	39
II.2.7.2. Trempage-retrait «Dip-coating».....	40
II.2.8. Traitement des couches minces.....	40
II.2.8.1. Le séchage de la couche déposée.....	40
II.2.8.2. Recuit.....	41
II.2.9. Avantages de la technique sol-gel.....	42
II.2.10. Les limites du procédé sol gel.....	43
II.2.11. Les applications de la technique sol-gel.....	43
II.3. Les techniques de caractérisation.....	43
II.3.1. Diffraction des rayons X.....	44
II.3.1.1. Détermination de la taille des grains et des contraintes.....	45
II.3.1.2. La déformation.....	46
II.3.2. La spectrophotométrie UV-Visible.....	47
II.3.2.1. Mesure de l'épaisseur.....	48
II.3.2.2. Détermination de la largeur de la bande interdite (le gap).....	49
II.3.2.3. Détermination de l'énergie d'Urbach.....	50
Références.....	52

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.1. Procédures expérimentales.....	56
III.1.1. Préparation de la solution.....	56
III.1.2. Préparation des substrats.....	56
III.1.2.1. Choix des substrats.....	56
III.1.2.2. Nettoyage des substrats.....	57

III.1.3. Conditions expérimentales.....	57
III.1.4. Dépôt des couches minces.....	58
III.1.5. Traitement thermique.....	58
III.1.5.1. Séchage des couches minces.....	58
III.1.5.2. Recuit des couches minces.....	58
III.2. Résultats et discussions.....	59
III.2.1. L'adhérence et l'épaisseur des couches minces de TiO ₂	59
III.2.2. Caractérisation structurale.....	60
III.2.2.1. Diffraction des rayons X.....	60
III.2.2.2. La taille des grains (D).....	63
III.2.2.3. Les paramètres de maille.....	65
III.2.3. Caractérisation optique.....	66
III.2.3.1. Spectres de transmittance.....	66
III.2.3.2. L'énergie de gap (E _g).....	67
III.2.3.3. L'énergie d'Urbach.....	67
Références.....	69
Conclusion générale.....	71

Introduction Générale

Introduction générale

Pendant les dernières années, les oxydes transparents conducteurs (OTC) étaient l'objet de très nombreux travaux de recherches. Le développement de ces matériaux est lié à leurs propriétés physiques intéressantes, qui combinent la conduction électrique et la transparence optique dans le domaine spectral du visible. Parmi les OTC, on trouve le dioxyde de titane TiO_2 connaît par ses propriétés intéressantes (grande stabilité chimique, indice de réfraction élevé, constante diélectrique élevée, transparence dans le visible...) qui permettent de l'utiliser dans plusieurs applications parmi lesquelles la fabrication des couches minces qui trouvent un large éventail d'applications dans divers domaines tels que la photocatalyse, les cellules solaire et les guides d'ondes [1].

Le dioxyde de titane a été le sujet de nombreuses recherches, parce que c'est un matériau bon marché, non toxique et qui a une grande stabilité chimique et mécanique. En plus, il possède aussi un indice de réfraction élevé et une grande transmittance dans le domaine de la lumière visible ce qui en fait un composé fort attractif dans plus d'un domaine d'applications optiques. Mais sur le plan électronique, par contre, c'est d'abord un composé instable. Selon le point de vue, il pourrait être un modeste semi-conducteur ou un médiocre isolant [2].

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 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. Les réactions Sol-Gel prennent place à température ambiante. Des traitements thermiques sont généralement effectués après formation de la couche mince pour densifier et pyrolyse les impuretés résiduelles [2].

L'objectif de ce travail est de maîtriser la synthèse des films de dioxyde de titane par la méthode sol gel et d'étudier l'effet de dopage par l'azote sur les propriétés structurales, optiques de ces films, afin d'optimiser ce paramètre.

Ce travail est présenté en trois chapitres, comme suit :

Le premier chapitre de ce mémoire est consacré à une recherche bibliographique sur le dioxyde de titane, ses propriétés et ses applications.

Le deuxième chapitre expose des rappels sur le procédé sol-gel, et les techniques de caractérisations utilisées dans notre travail.

Le troisième chapitre est consacré la description des différentes étapes d'élaboration des couches minces de dioxyde de titane par la méthode sol gel et regroupe les résultats expérimentaux obtenus dans ce travail concernant l'effet de la concentration de dopage par l'azote (N) et les discussions correspondantes. En fin nous terminons notre travail par une conclusion générale et quelques pistes à compléter.

Références

[1] Guettaf Amal, « L'effet du dopage par l'étain sur les propriétés des couches minces de TiO_2 élaborées par voie sol-gel (sping-coating) », mémoire de master, univ Mohamed khider-Biskra, (2017).

[2] Messemeche Radhia,« Caractérisation des couches minces d'oxyde de titane (TiO_2) obtenue par sol-gel (spin-coating): L'effet de la concentration de la solution», Mémoire de Master, Université de Biskra 2016.

Chapitre I :

Généralités sur le dioxyde de titane

Le dioxyde de titane est l'un des oxydes transparents et conducteurs (OTC) que l'on retrouve dans de nombreuses applications. Dans ce chapitre nous présentons une recherche bibliographique sur l'oxyde de titane et ces propriétés et ces applications.

I.1 Les oxydes transparents et conducteurs :

Les oxydes constituent une famille chimique de première importance tant par la quantité de composés qu'elle contient et par l'abondance de ces composés dans la nature. En particulier une famille à cause de leurs intéressés propriétés physique qui conjugue conduction électrique et transparence optique dans le domaine spectral du visible, on appelle ces oxydes (oxydes transparent et conducteurs OTC) [1].

Un OTC est un semi-conducteur à large gap, qui est à la fois, transparent dans le domaine des ondes électromagnétiques visibles, et conducteur grâce à sa concentration de porteurs libres relativement élevée. En fait, il existe des semi-conducteurs théoriquement transparents dans le domaine visible, ce sont les oxydes ayant un gap supérieur à 3.1 eV [2], ce qui correspond à une longueur d'onde de 400 nm. Dans ce cas, les photons du spectre visible avec des énergies entre 2 et 3.1 eV [400 nm-620 nm] ne peuvent pas exciter les électrons de la BV vers la BC, par transmission à travers le semi-conducteur. La conduction des OTCs est reliée à des niveaux d'énergie d'impuretés, qui résultent soit des défauts dans le matériau soit du dopage extrinsèque, ces niveaux sont proche de la BC (donneur d'électrons) pour un OTC de type-n ou de la BV (accepteur d'électrons) pour un OTC de type-p. Les OTC sont des composés binaire ou triples contenant un ou deux des éléments métalliques qui se lient à l'oxygène c'est-à-dire qu'ils sont similaires au transport de l'oxygène[3].

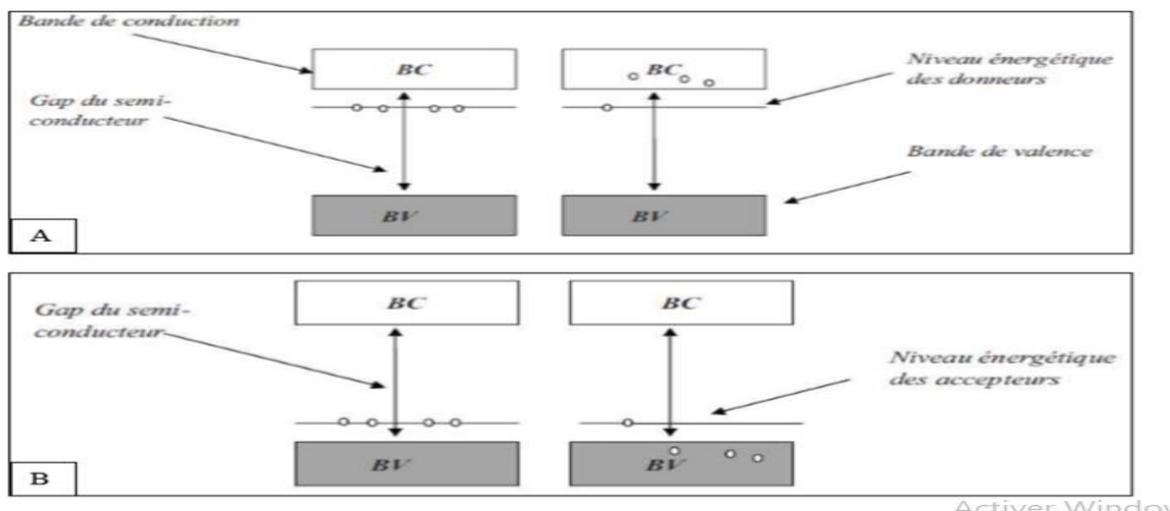


Fig.I.1. diagramme énergétique d'un semi-conducteur :(A)de type n, (B) de type p

I.2. Le dioxyde de titane

I.2.1. définition

Le titane a été découvert en 1791, en Angleterre, par William Gregor qui a identifié ce nouvel élément dans le minéral d'ilménite FeTiO_3 . Quatre ans plus tard, le chimiste allemand Martin Heinrich Klaproth redécouvrit cet élément dans le minerai rutile, et lui a donné le nom de titane. Le titane propre de ce minéral ne peut pas être extrait et se trouve uniquement dans des corps composés comme le dioxyde de titane (**Fig.I.2**) [4].

Le dioxyde de titane représente un marché mondial d'environ 4,5 millions de tonnes par an. C'est, en particulier, le pigment blanc le plus utilisé en raison de son indice de réfraction élevé. Le marché se divise en trois gros secteurs qui sont les pigments de peinture de l'ordre de 60%, les charges de plastique 20% et de papier 20% [5]. A côté de ces tonnages très importants, à faibles marges, il existe des applications à forte valeur ajoutée dont le tonnage ne représente que quelques pour cents. En effet, le dioxyde de titane est un matériau bon marché, chimiquement stable et non toxique. Il est très largement utilisé dans de nombreux domaines de haute technologie du fait de ses propriétés remarquables. Grâce à son coefficient de réfraction élevé, il est utilisé dans l'industrie photovoltaïque ou comme pigment pour le papier glacé. Sa constante diélectrique élevée en a fait un candidat potentiel pour le remplacement de SiO_2 dans les dispositifs MOSFET



Fig.I.2.Espèces minérales formée d'oxyde de titane: (a) anatase; (b) rutile; (c) brookite.

(Source:Wikipé)

I.2.2. Propriétés structurales

Le dioxyde de titane est principalement connu sous trois formes (**Tableau I.1**): anatase, rutile et brookite sont les formes les plus couramment rencontrées pour des conditions de synthèse « classiques » (**Tableau I.1**). Sous certaines conditions de pression et de

température, d'autres formes ont également été observées : TiO_2 (B) type Bronze de Wadsely, TiO_2 (H) type Hollandite, TiO_2 (R) type Ramsdelite et TiO_2 (II) type $\alpha\text{-PbO}_2$ (Figure 1.4) [6].

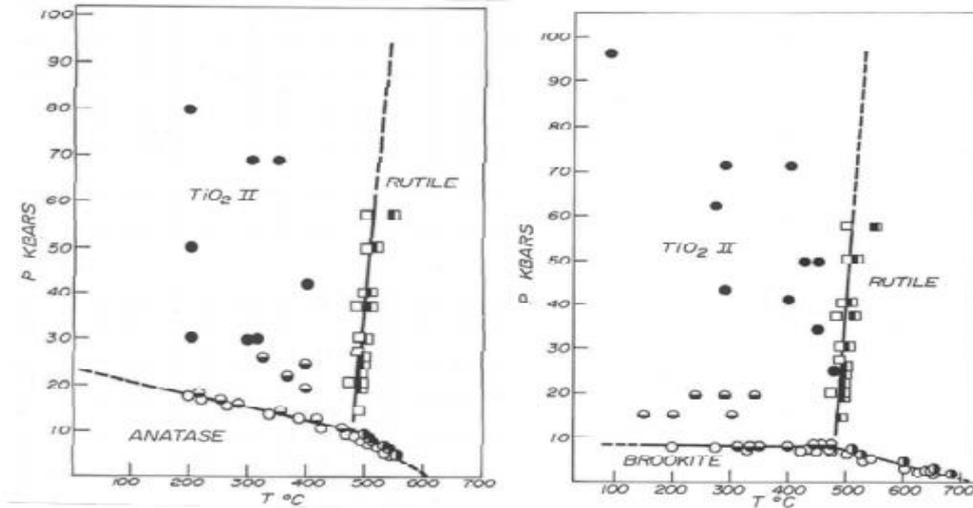


Fig.I.3. Diagramme pression-température illustrant les conditions de transformations de (a) l'anatase et (b) de la brookite en rutile ou en TiO_2 de type II (type $\alpha\text{-PbO}_2$) [7].

De plus, dans le système Ti-O, à l'équilibre thermodynamique, la stœchiométrie en oxygène des phases TiO_x peut varier entre $0 < x < 2$. Il est possible de rencontrer les phases suivantes, Ti, TiO_2 , TiO_2O_3 , Ti_3O_5 , $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ (**Fig.I.4**).

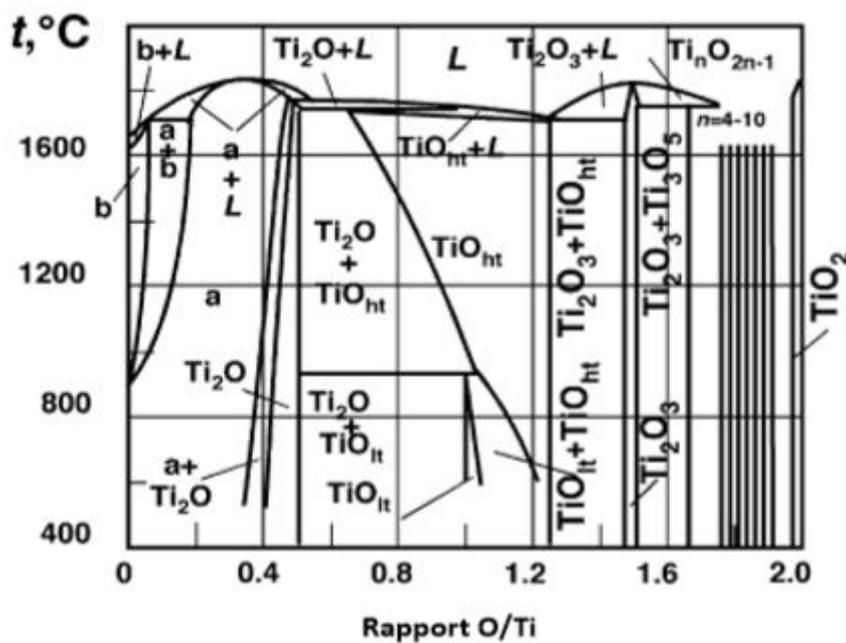


Fig. I. 4. Diagramme de phase Ti-O

I.2.2.1. La phase rutile :

La structure TiO_2 rutile, dont la maille élémentaire est quadratique (**Fig.I.5.a**), se décrit comme un empilement hexagonal compact d'atomes d'oxygène dont un site octaédrique sur deux est occupé par un ion Ti^{4+} [8].

Dans cette structure, chaque atome de titane est au centre d'un octaèdre légèrement distordu d'atomes d'oxygène avec quatre liaisons équatoriales Ti-O courtes (1,945 Å) et deux liaisons apicales plus longues (1,979 Å). L'enchaînement de ces octaèdres se fait soit par des arêtes 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)[5]. Dans sa forme stœchiométrique, le réseau de Bravais est tétragonal et contient six atomes par maille. Ses paramètres cristallins sont $a = b = 0,4594 \text{ \AA}$ et $c = 0,29581 \text{ \AA}$ paramètre interne $x = 0,305$ et $c / a = 0,644$ [9]. C'est la forme la plus dense du dioxyde de titane, stable à hautes températures et hautes pressions. Lorsqu'il est stœchiométrique, le TiO_2 rutile est isolant avec une bande interdite d'environ 3 eV.

Le rutile peut exister à n'importe quelle température au-dessous de 1800°C , le point auquel le dioxyde de titane devient liquide.

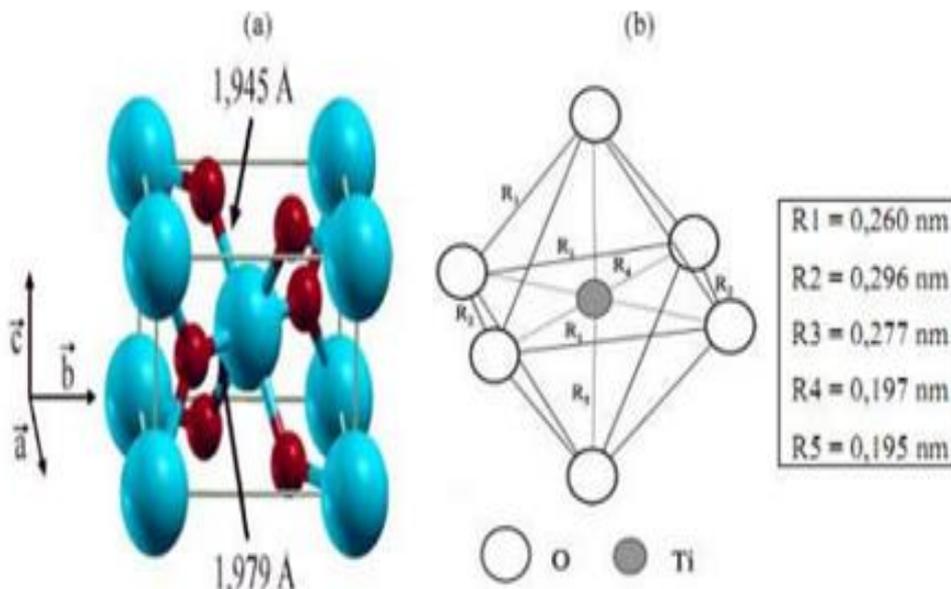


Fig.I.5. (a) structure de la phase rutile de TiO_2 (Ti en bleu, O en rouge) (b) structure de l'octaèdre constitutif du rutile.

I.2.2.2.Phase anatase :

L'anatase est un état métastable qui revient sous forme rutile si la température de croissance dépasse 400°C. En tant que matériau massif, l'anatase se transforme de façon irréversible en rutile à une température d'environ 820°C [10]. La structure de maille de la phase anatase (**Fig.I.6.a**) est plus complexe que celle de la phase rutile (**Fig.I.5.a**). La maille élémentaire est toujours quadratique. Les paramètres cristallins mesurés par diffraction de neutrons à 15 °K sont les suivants : $a = b = 3,782 \text{ \AA}$, $c = 9,502 \text{ \AA}$, $c / a = 2,512$ et densité de 3,82 à 3,97 [13,9], L'anatase est également un isolant avec une bande interdite d'environ 3,23 eV. Cette structure est généralement formée à des températures plus basses que celles de la formation du rutile et encore du brookite. En tant que matériau massif, l'anatase se transforme de façon irréversible en rutile à une température d'environ 820°C. Par contre, dans les films mince la température de transformation est différente, car elle est dépendante de la méthode de synthèse utilisée et même des conditions de l'expérience et des produits qui peuvent y être introduire.

La température de transformation peut être modifiée en ajoutant des impuretés dans le TiO_2 . Par exemple, la phase d'anatase disparaît complètement à la température environ de 530°C, de 680°C, et de 830°C pour des échantillons de poudre contenant le vanadium, le molybdène, et le tungstène respectivement [5]

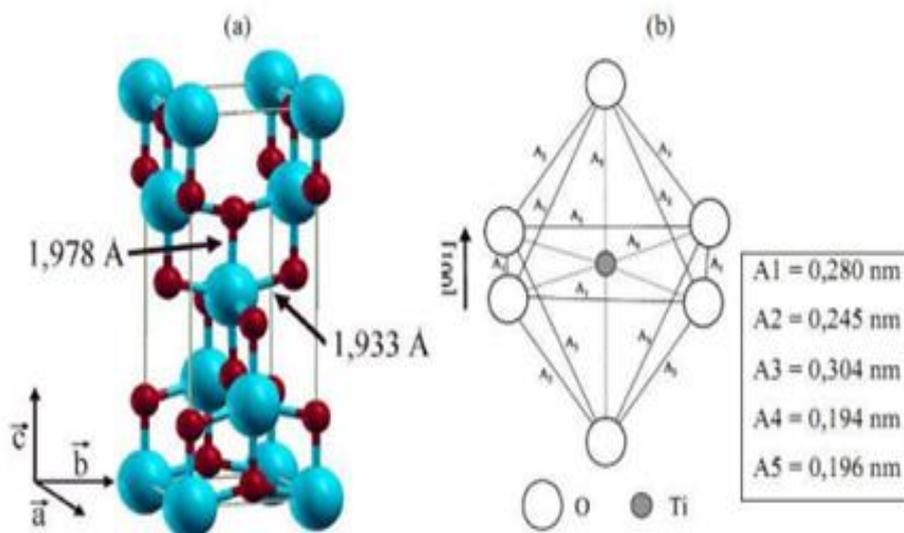


Fig.I.6. (a) structure de la phase anatase de TiO_2 . (Ti en bleu ,O en rouge) (b) structure de l'octaèdre constitutif de l'anatase.

I.2.2.3.Phase brookite :

La troisième forme cristalline métastable du TiO_2 est la brookite de structure orthorhombique (**Fig.I.7.a**); ses paramètres de maille sont : $a = 0,546 \text{ nm}$; $b = 0,918 \text{ nm}$; $c = 0,514 \text{ nm}$. Les octaèdres TiO_6 sont disposés en chaînes parallèles à la direction $[001]$ et celles-ci en couches parallèles $[10,11]$.

La synthèse de la brookite pure est très difficile à réaliser. Elle se forme à des températures plus basses que celles du rutile. A température élevée, environ $800 \text{ }^\circ\text{C}$, la brookite se transforme en rutile elle partage presque les mêmes propriétés que le rutile: la couleur, la dureté et la densité [12]. Aux yeux de la communauté scientifique, cette phase présente un potentiel électrochimique élevé par rapport aux deux autres structures.

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 [8].

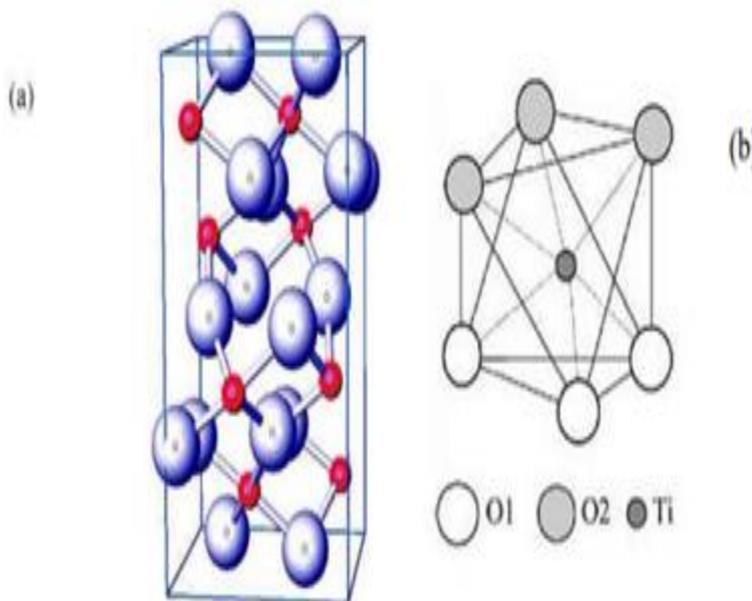
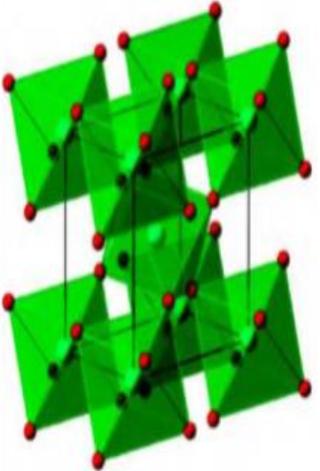
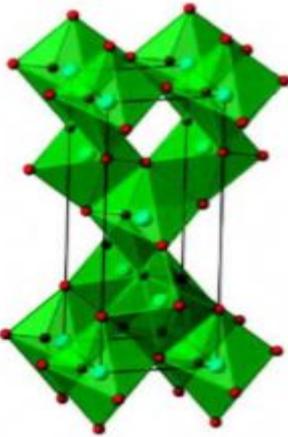
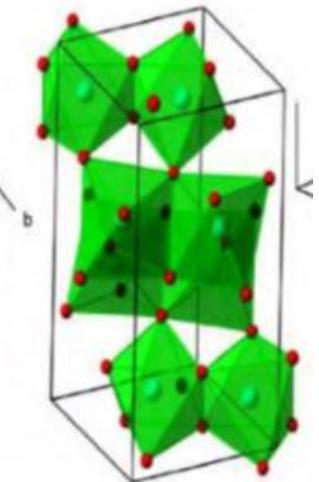


Fig.I.7. (a) structure de la phase brookite de TiO_2 (Ti en rouge ,O en bleu) (b) structure de l'octaèdre constitutif de la brookite.

Tableau I.1 Schéma de l'enchaînement de l'octaèdre TiO_2 de chacune des trois variétés cristallines courantes de TiO_2 : Anatase; Rutile et Brookite. Source:

phase	Rutile	anatase	Brookite
Système cristallin	Quadratique	Quadratique	Orthorhombique
Nombre de TiO_2 par maille	2	4	8
Paramètre de maille (Å)	a=b=0.594 c=0.29581	a=b=3.782 c=9.502	a=5.46 b=9.18 c=5.14
Masse volumique (g.cm^{-3})	4.24	3.89	4.12
Densité	4240	3830	4170
Enchaînement d'octaèdres O^{2-} : Rouge Ti^{4+} : bleu			

I.2.3. propriété optique :

Dans ce paragraphe nous allons nous intéresser aux propriétés optiques et photoniques. La réponse optique d'un matériau est déterminée par sa structure électronique, elle-même entièrement liée à la structure cristallographique. Nous avons mentionné précédemment que le TiO_2 cristallise sous trois formes : rutile, brookite et anatase. Le TiO_2 est un matériau semi-conducteur avec une large bande interdite, les gaps du rutile, l'anatase et de la brookite sont indirects et ont pour valeur 3,02 eV, 3,23 eV et 3,10 eV respectivement [13]. Avec ces valeurs de gap, les différentes structures du TiO_2 ont des indices de réfraction élevés, qui ont pour valeurs : rutile (2,605-2,903), anatase (2,561-2,488) et brookite (2,583-2,700). (**Tableau I.2**). Indice de réfraction et largeur de la bande interdite des différentes phases de TiO_2 .

Tableau I.2. indice de réfraction et largeur de la bande interdite des différentes phases de TiO₂

Phase	Rutile	Anatase	Brookite
Indice de réfraction	2.605-2.903	2.561-2.488	2.583-2.700
Energie de gao (ev)	3.00	3.23	3.10

I.2.4. Propriétés électriques

Le dioxyde de titane A-TiO₂ et R-TiO₂ présente des propriétés électriques caractéristiques des semi-conducteurs classiques. La conductivité des films des A-TiO₂ et RTiO₂ est modifiée pour les films minces sous stœchiométrie déficitaires en oxygène TiO_x (1.75 < x < 2). la conductivité augmente nettement avec la sous stœchiométrie, passant de 10⁻⁷ et 10⁻³ S.cm⁻¹, à une conductivité de 1 et 10² S.cm⁻¹, pour la phase A-TiO₂ et RTiO₂. l'augmentation de la conductivité est expliquée par la création de défauts tels que les lacunes d'oxygène et les ions Ti³⁺, qui créent un excès d'électrons dans le matériau, augmentant, le nombre de porteurs. Les lacunes d'oxygènes agissent comme des donneurs d'électrons, le TiO_x (x < 2) est un semi-conducteur de type n. la nature de la conduction dans un matériau peut être caractérisée par l'évolution de la conductivité (ou résistivité) en fonction de la température. En effet, la conductivité d'un métal diminue lorsque la température augmente tandis que le phénomène inverse se produit généralement dans les semi-conducteurs classiques [12].

I.2.5 .Propriétés électroniques

La structure électronique de bandes diffère d'une phase à une autre pour le dioxyde de titane, parce que la largeur de la bande interdite à température ambiante est de 3,2 eV (380 nm) pour l'anatase, alors que sous sa forme rutile la bande interdite est de 3,0 eV (407 nm) et enfin sous forme brookite elle est de 3,14 eV (395 nm).

TiO₂ est un matériau semi-conducteur, donc une absorption d'énergie lumineuse $h\nu \geq E_g$ (par exemple TiO₂ = 3,2 eV, qui correspond à une longueur d'onde inférieure à 380 nm) génère des paires électron-trou. Les niveaux énergétiques du haut de la bande de valence sont essentiellement constitués des orbitales 2p des atomes d'oxygène alors que le bas de sa bande de conduction est construit à partir des orbitales 3d des atomes de titane. Les interactions formant les différentes orbitales moléculaires sont montrées à la (**Fig.I.8**) [9]

En outre TiO_2 est un solide à caractère ionique prédominant constitué d'ions Ti^{4+} et O^{2-} .



Le chevauchement des niveaux 2p, entièrement peuplé d'ions oxygène, conduit dans l'oxyde à la formation de la bande de valence, tandis que le chevauchement de l'orbitale 3d des ions titane conduit à la formation de la bande de conduction du solide (Fig.I.8). Du point de vue microscopique, l'absorption intrinsèque de la lumière par ce solide correspond à une transition 2p (O) \rightarrow 3d (Ti).

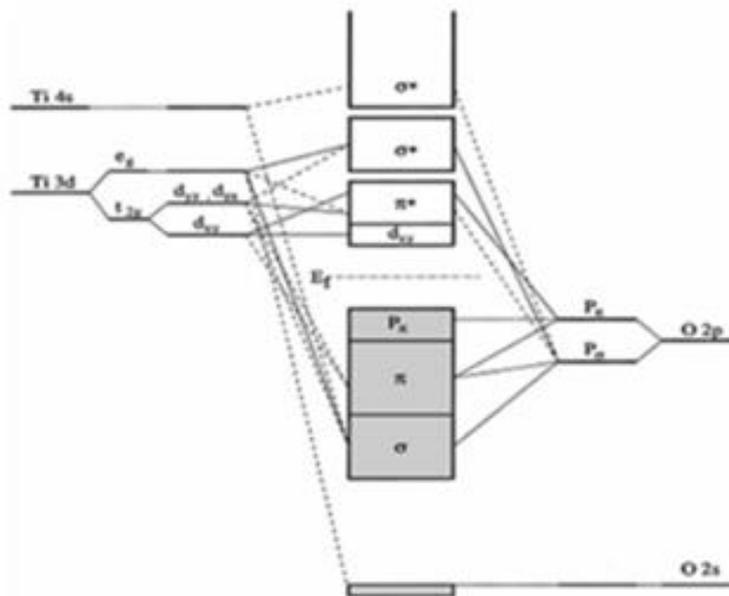


Fig.I.8. structure électronique schématisée du TiO_2 anatase.

I.3. Les semi-conducteurs

Un semi-conducteur est un solide cristallin dont les propriétés de conduction électrique sont déterminées par deux bandes d'énergie particulières : d'une part, la bande de valence, qui correspond aux électrons impliqués dans les liaisons covalentes ; d'autre part, la bande de conduction, comprenant les électrons dans un état excité, qui peuvent se déplacer dans le cristal. Ces deux bandes sont séparées par un gap, une bande interdite que les électrons ne peuvent franchir que grâce à une excitation extérieure (par exemple, l'absorption d'un photon) [14].

I.3.1. Types de semi-conducteurs

Il y a deux types de semi-conducteurs

I.3.1.1. Semi-conducteur intrinsèque

Un semi-conducteur intrinsèque, ou pur, il n'y a aucun atome dopant. Tous les électrons présents dans la bande de conduction proviennent donc de la bande de valence [15].

I.3.1.1.2. Semi-conducteur extrinsèque

Un semi-conducteur extrinsèque est un semi-conducteur intrinsèque dopé par des impuretés spécifiques lui conférant des propriétés électriques adaptées aux applications électroniques (diodes, transistors, etc...) et optoélectroniques (émetteurs et récepteurs de lumière, etc...) [7].

I.4. Dopage de Semi-conducteurs

Il existe deux types de dopage de type n et de type p

I.4.1. Dopage de type n

Un semi-conducteur type n est un semi-conducteur intrinsèque dans lequel on a introduit des impuretés de type donneurs. On dit que le semi-conducteur est dopé.

Les matériaux ainsi formés sont appelés semi-conducteurs de type N parce qu'ils contiennent un excès d'électrons [7]. L'introduction d'atomes donneurs d'électrons entraîne l'apparition d'un pseudo niveau d'énergie situé juste sous la bande de conduction. Ainsi, l'énergie nécessaire pour que les électrons passent dans la bande de conduction est bien plus facilement atteinte que dans un semi-conducteur intrinsèque (Fig.I.9).

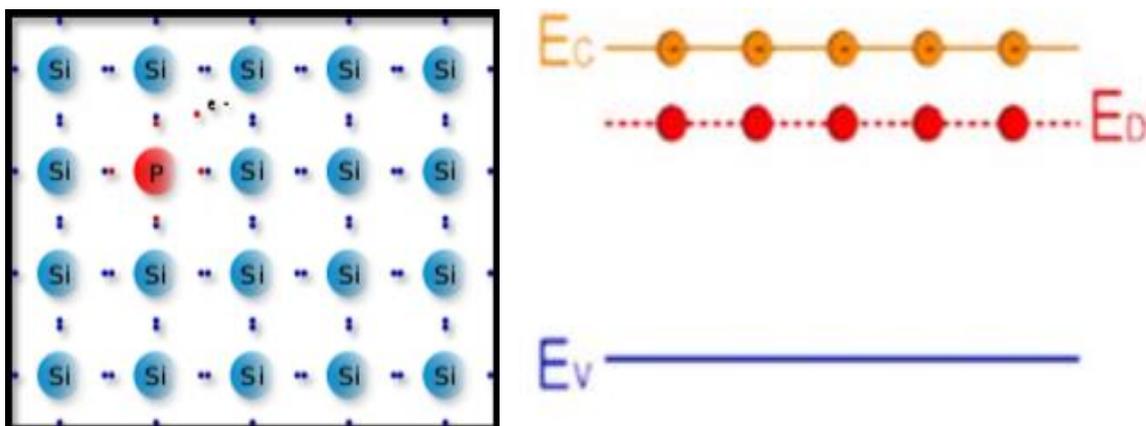


Fig.I.9. dopage de type n.

I.4.2. Dopage de type p

Ce sont les semi-conducteurs dans lesquels nous avons introduit volontairement des impuretés accepteurs. Ces impuretés peuvent facilement capter un électron pour saturer sa couche externe. On dit que le semi-conducteur est dopé. L'introduction d'atomes accepteurs d'électrons entraîne, de manière analogue, l'apparition d'un niveau situé au-dessus de la bande de valence où l'énergie à fournir aux électrons de valence pour passer sur ce niveau accepteur est faible, et le départ des électrons entraîne l'apparition de trous dans la bande de valence (**Fig.I.10**) [15].

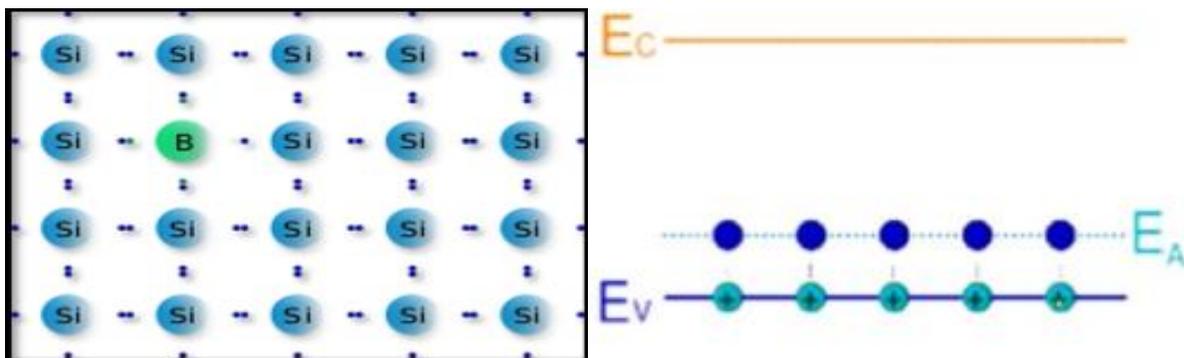


Fig.I.10. dopage de type p

I.5. Ledopage de dioxyde de titane

Le dioxyde de titane possède de très bonnes propriétés semi-conductrices, ce qui a engendré un engouement important de la part des scientifiques pour des applications en photocatalyse, s'inscrivant dans des thématiques environnementales de dépollution de différents effluents gazeux et liquides [16].

C'est au début des années 80 que la deuxième génération de photocatalyseur actif à la fois dans l'UV (290-380 nm) et dans le visible (380-700 nm) commence à voir le jour, cela est possible grâce à l'effet du dopage qui déplace l'absorption du TiO_2 vers les grandes longueurs d'ondes « Redshift » (**figure I.11**), en introduisant des impuretés et des défauts dans la structure électronique dans la bande interdite, la nature de ces impuretés est primordiale. Les travaux d'Asahi et al. [17] en 2001, montrent la possibilité de réaliser cet objectif en effectuant un dopage anionique du TiO_2 .

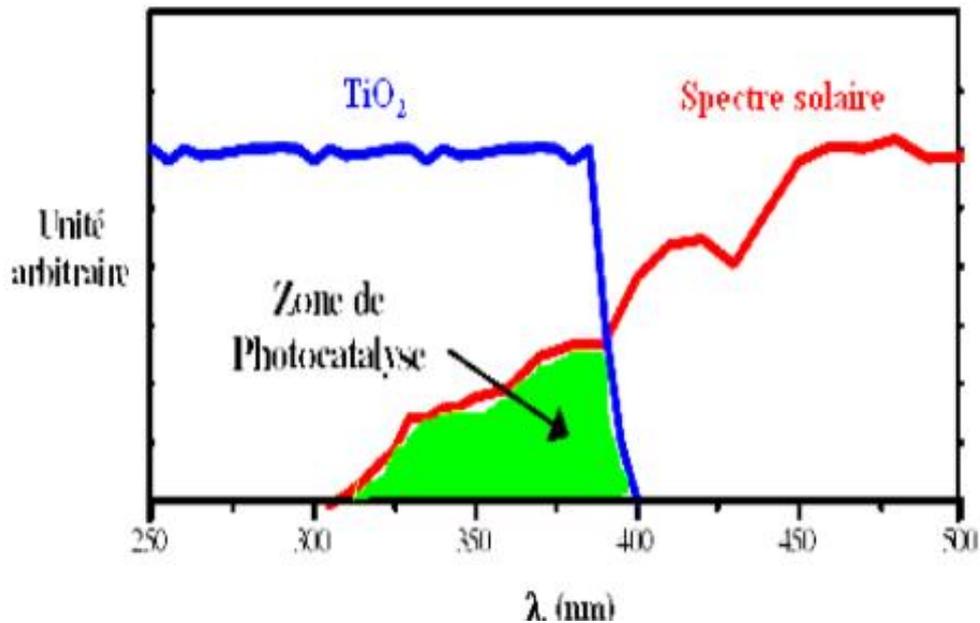


Fig.I.11. Comparaison du spectre solaire avec le spectre d'absorption fondamentale du TiO₂.

I.5.1. Dopage cationique avec métaux de transition

Le dopage de le dioxyde de TiO₂ avec des métaux de transition est l'une des plus importantes approches et plusieurs travaux ont été réalisés avec différents métaux : fer (III), zirconium, cérium, manganèse, chrome et cobalt, tungstène, argent [18].

Plusieurs auteurs rapportent que ce type de dopage cationique diminue le seuil énergétique du TiO₂ en réduisant la largeur de sa bande interdite. Cependant, la majorité des travaux adhèrent au fait que ce dopage augmente la recombinaison des charges (électrons et trous)[19].

I.5.2. Dopage anionique avec les non métaux

C'est au début des années 1990 que le premier rapport sur le dopage anionique a été réalisé par Sato et al. [16] en utilisant de l'azote. Il a fallu attendre les travaux d'Asahi et al. en 2001 [17], ont évalué, sur la base de calculs de densités d'états, l'effet de tous les dopants non métalliques déjà cités. Ils ont conclu de ces calculs que le dopage à l'azote est le plus efficace parmi tous les autres dopants non métalliques.

I.6.le dopage par l'azote

En effet, l'azote peut s'incorporer dans la maille du TiO_2 soit par insertion soit par substitution (remplacement de O par N). La manipulation du gap énergétique se fait par le mélange entre les niveaux $\text{N}2p$ et $\text{O}2p$.

La Figure I.12. Illustre l'influence des deux types de dopage sur le gap énergétique du TiO_2

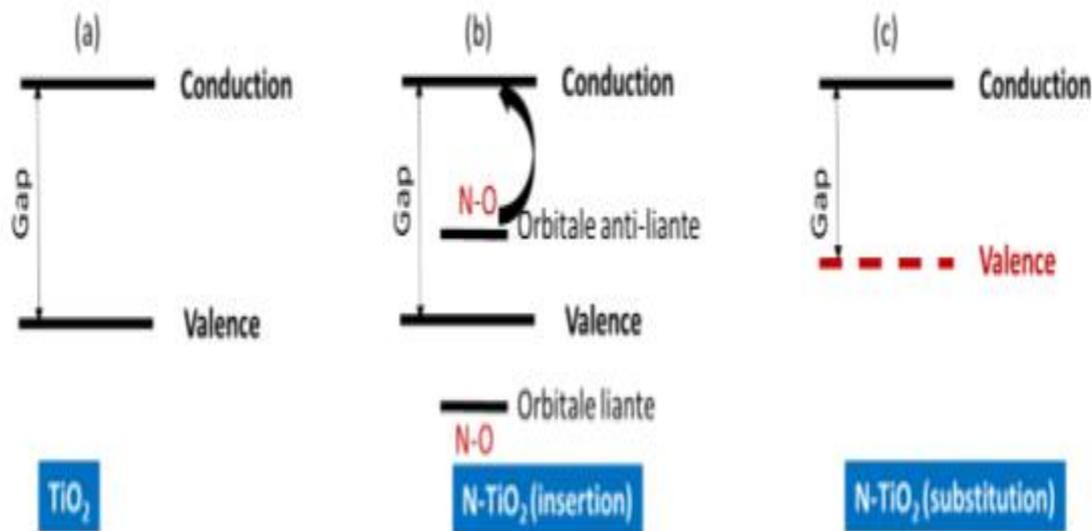


Fig.I.12. Gap énergétique du (a) TiO_2 non dopé, (b) TiO_2 dopé à l'azote par insertion et TiO_2 dopé à l'azote par substitution.

Au cours du dopage par insertion, un atome d'azote est lié à l'oxygène dans la maille du TiO_2 . Il introduit deux orbitales liante et anti-liante de part et d'autre de la bande de valence. C'est l'orbitale anti-liante, incluse dans la bande interdite, qui est responsable de l'amélioration de l'absorbance du TiO_2 dans le visible parce qu'elle raccourcit le chemin qu'ont à parcourir les électrons pour passer à la bande de conduction.

Le dopage par substitution consiste à remplacer les atomes d'oxygène par ceux de l'azote. Ce dernier ayant un électron en moins que l'oxygène, il relève la bande de valence vers la bande de conduction et le gap énergétique est réduit. Les références de la littérature rapportent que le dopage par substitution est responsable de la majorité de l'activité du TiO_2 sous la lumière visible [20].

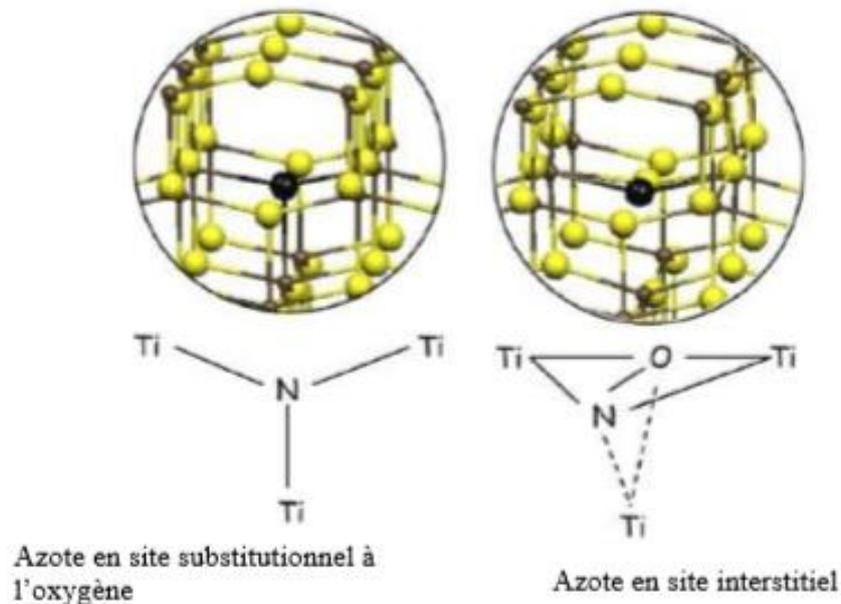


Fig.I.13.Modèle des structures dans le cas du dopage à l'azote en substitution(s) et interstitielle (i) dans le TiO_2 anatase [7,5]. : Atome d'azote, atome d'oxygène, atome de titane.

I.7. Application de TiO_2

I.7.1. Photocatalyse

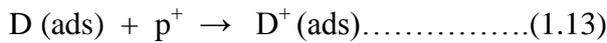
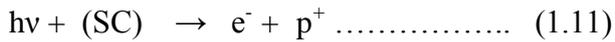
La photocatalyse hétérogène est un procédé complexe qui a fait l'objet de nombreuses études de recherche. Comme pour tout procédé incluant des réactions en phase hétérogène, le procédé photocatalytique peut être divisé en cinq étapes :

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

La réaction photocatalytique se produit lors de l'étape 3. Quand un catalyseur semi-conducteur(SC) de type oxyde (TiO_2 , ZnO) ou chalcogénure (CdS , ZnS) est illuminé par des photons d'énergie égale ou supérieure à la largeur de bande interdite E_g ($h\nu \geq E_g$), il y a absorption de ces photons et création, dans la masse du solide, de paires électron-trou qui

se dissocient en photoélectrons libres dans la bande de conduction et en photo-trous dans la bande de valence (**Figure 1.14**) [21].

Simultanément, en présence d'une phase fluide (gaz ou liquide), une adsorption spontanée se produit et selon le potentiel redox (ou le niveau d'énergie) de chaque adsorbat, un transfert d'électron a lieu vers les molécules de caractère accepteur (A), tandis que les photo-trous positifs sont transférés vers les molécules de caractère donneur (D)



Chaque ion formé réagit pour donner les produits intermédiaires et les produits terminaux. D'après les équations 1.11-1.13, l'excitation photonique du catalyseur apparaît comme l'étape initiale de l'activation du système catalytique total. Le photonefficace doit être considéré comme un réactif et le flux photonique comme une phase particulière, la phase électromagnétique. L'énergie photonique est adaptée à l'absorption de photons par le catalyseur et non par les réactifs. L'activation du processus passe par l'excitation du catalyseur solide non par celle des réactifs : il n'y a pas de processus photochimique dans la phase adsorbée, mais uniquement un régime de photocatalyse hétérogène [22]

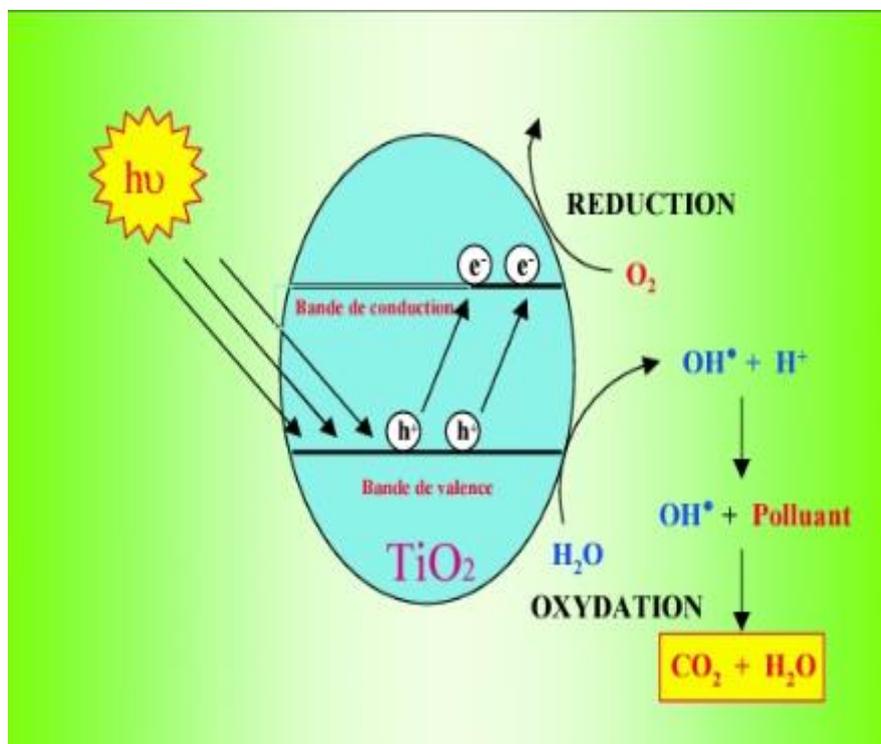


Fig.I.14.schéma synoptique du processus de photocatalyse sur une particule de TiO_2

I.7.2. Les cellules solaires à colorant :

Depuis les travaux de Grätzel en 1980, le domaine des cellules solaires à colorant (DSCs) a attiré un grand intérêt, résultant de leur faible prix de revient, la compatibilité avec l'environnement et la haute efficacité photovoltaïque en comparaison avec les cellules solaires de silicium [23]. L'absorption de la lumière est assurée par une mono-couche de colorant adsorbé chimiquement à la surface du semi-conducteur. Après avoir été excité par l'absorption d'un photon de lumière, un colorant de propriétés bien choisies, généralement un complexe organique, peut transférer un électron au semi-conducteur (injection). Le champ régnant au sein du matériau permet l'extraction de cet électron.

La charge positive est transférée au colorant du médiateur (redox) présent dans la solution dont est remplie la cellule (interception) et est par son intermédiaire acheminée à la contre-électrode. Par ce dernier transfert d'électron, qui voit le médiateur retourner à l'état réduit, le circuit est bouclé (**figure I.14**). La phase anatase de TiO_2 , dont la structure nanocristalline, poreuse et la taille de grains la plus petite constitue la meilleure photo-électrode dans les matériaux DSCs, car cette structure possède une surface spécifique importante, ce qui permet d'adsorber une grande quantité du colorant [24].

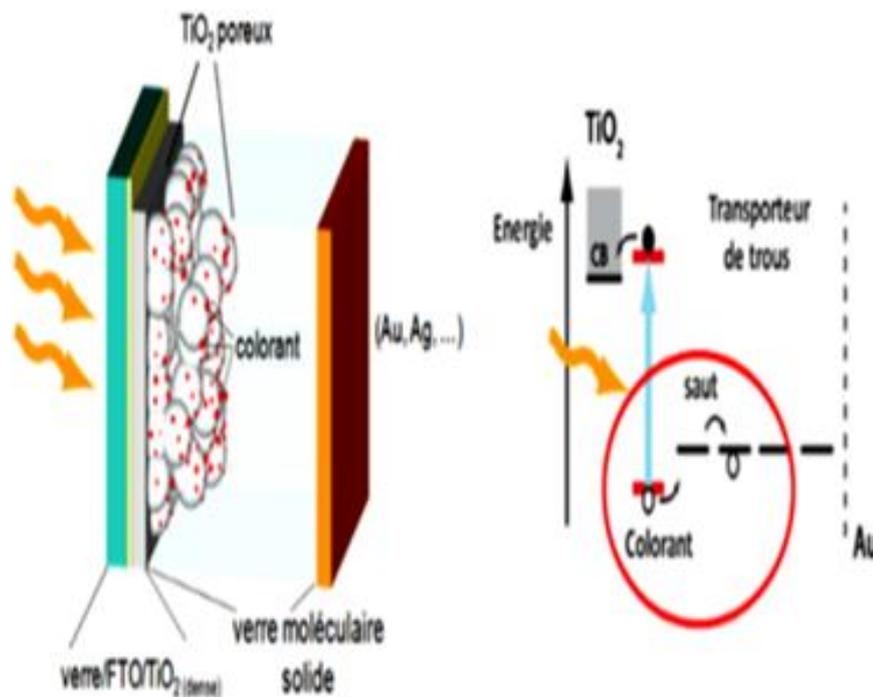


Fig.I.14. schéma d'une cellule sensibilisée à colorant à base transporteur de trous solide.

I.7.3. Application dans l'optique : Guides d'ondes

L'optique intégrée, plus particulièrement la fabrication de guides d'ondes actifs, constitue l'un des plus grands champs d'application des couches minces. Le fort confinement de la lumière dans les guides permet d'atteindre de fortes intensités lumineuses et d'accroître ainsi l'efficacité d'interaction entre les ions actifs et les photons. Le principe du guidage optique est de contraindre un champ électromagnétique à se propager dans une direction bien précise tout en gardant ce champ confiné dans un espace restreint. Pour cela, on utilise le fait qu'il peut y avoir réflexion totale du champ électromagnétique à l'interface entre deux milieux d'indices différents. Par exemple, dans une fibre optique la lumière se propage dans le cœur de la fibre d'indice n_c . Ce milieu de cœur est entouré d'un autre milieu que l'on appelle gaine d'indice $n_g < n_c$ de telle sorte que la lumière soit en condition de réflexion totale à l'interface entre les deux milieux (**Figure I.15 a**). Ce concept a été transposé à l'optique intégrée : on obtient un confinement du champ dans une direction avec un guide plan (**Figure I.15b**) et dans deux directions avec un guide confiné (**Figure I.15 c**) [25].

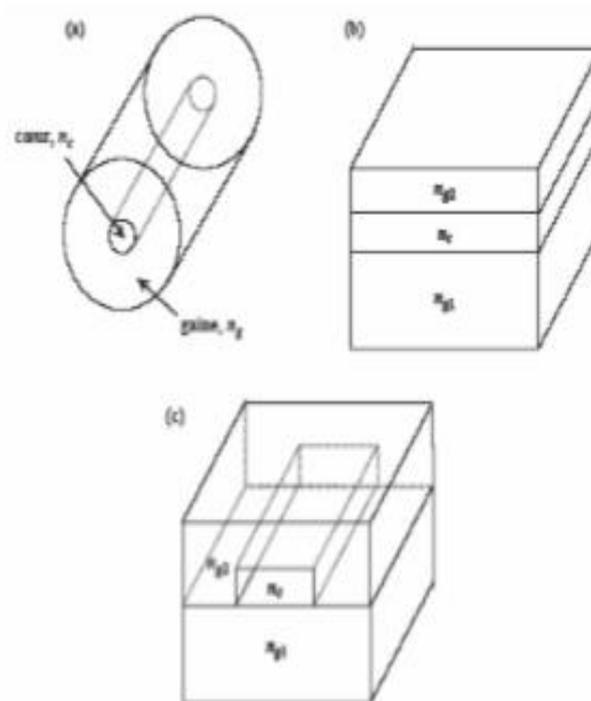


Fig.I.15. Schéma d'une fibre optique (a), d'un guide plan (b) et d'un guide confiné (c).

Références

- [1] Y.Benkhetta, « L'effet du débit de la solution sur les propriétés des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) déposées par spray ultrasonique », Mémoire de Master, Université de Biskra 2013.
- [2] S.Chala « L'effet du dopage par l'Aluminium sur les propriétés des couches minces de TiO₂ élaborées par voie sol-gel (spin-coating) », Mémoire de Master, Université de Biskra 2017.
- [3] A.Yahia, « Optimisation des couches minces d'oxyde d'indium propriétés préparées par sol gel spin procédé de revêtement pour optoélectronique applications », Thèse de Doctorat, univ Mohamed khider-Biskra, (2020).
- [4] M.Dahnoun, « Preparation and characterisation of Titaniumdioxide and Zinc oxidethin films via Sol-Gel (spin coating) technique for optoelectronic applications », mémoire de doctorat, université de Biskra.(2020)
- [5] R.Benattia, «Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de titane (TiO₂) obtenue par procédé Sol-Gel : l'effet de la température du recuit, Mémoire de Master Université de Biskra 2016.
- [6] K.Laidi, « Etude ab-initio des propriévf-gêtés structurales, électroniques et optiques du dioxyde de titane TiO₂ dopé Fe, Au », Mémoire Magister, université aboubakrbelkaïd – tlemcen (2019).
- [7] S.Yaici,B.J ait, « Elaboration des couches minces de TiO₂, TiO₂ dopée Ag, et nano composites Ag/TiO₂ par voie sol-gel. Caractérisations structurales et optiques. », mémoire de master en physique, Université Abderrahmane Mira de B'ejaja (2016).
- [8] R.Messemeche,« Caractérisation des couches minces d'oxyde de titane (TiO₂) obtenue par sol-gel (spin-coating): L'effet de la concentration de la solution », Mémoire de Master, Université de Biskra 2016.
- [9] F.Mdjaldi, « préparation et caractérisation de couches minces d'oxyde de titane et du couple d'oxydes (TiO₂/SnO₂), Mémoire de magister, université Mentouri Constantine (2012).

- [10] A.Guettaf, « L'effet du dopage par l'étain sur les propriétés des couches minces de TiO₂ élaborées par voie sol-gel (sping-coating) », mémoire de master, univ Mohamed khider-Biskra, (2017).
- [11] Y.Bouachiba, « contribution à l'élaboration de l'oxyde de titane par le procédé sol-gel : effet du dopage et des conditions expérimentales », thèse de doctorat, université contantine1 (2014).
- [12] P.Peng, « étude électrochimique et photo-électrochimique des modes conduction dans les films de TiO₂ nanostructures », thèse de doctorat, université Pierre et Marie Curie.
- [13] A. Douayar, Thèse de Doctorat, Université Mohammed V-Agdal, 2013.
- [14] K. Tomkouani, « Etudes et caractérisations de couches minces de semi-conducteurs nanostructures dopés et non dopés en vue de leur utilisation pour la dépollution des eaux », thèse de doctorat, 'université de lome (2006).
- [15] Z. Daas, « Contribution à l'étude des propriétés de films TiO₂ », mémoire de magister en physique, Université Mentouri – Constantine (2010).
- [16] M. Aounallah, « Étude des propriétés physiques de couches minces de TiO₂ élaborée par voie Sol Gel », mémoire de master en physique, univ- Larbi Tebessi – Tébessa(2016).
- [17] Y.Benkhetta, « Elaboration and caractérisations of thinlayers of Zinc Oxide (ZnO) deposited by ultrasonic spray for photovoltaic and optoelectronic applications», thèse de doctorat, Physique des Couches Minces, soutenue le 14/03/2019, Université de Biskra de Med Khider, Biskra(2018).
- [18] M.Othmane , « Synthesis and characterization of Zinc Oxide (ZnO) Thin films deposited by spray pyrolysis for : applyingelectronics and photonics», Thèse de Doctorat en sciences, Physique des Matériaux, soutenue le 30/09/2018, Université de Biskra.
- [19] H. Dehdouh, «Propriétés physico-chimiques des couches minces de l'oxyde de titane. Effet de la concentration.», thèse de doctorat, Université de Constantine, (2009).
- [20] F.abbas, « Etude de l'influence des effets des éléments lourds sur les proprietes physique des couches minces de TiO₂» thèse de doctorat, Universitéfrèresmentouri (2015).

[21] O. Boussoum, «Etude de l'effet d'une couche mince de TiO_2 sur les paramètres d'une cellule solaire au Silicium», Mémoire de magister, université de TiziOuzou, (2011).

[22] M.Belarbi, « contribution à la modélisation des paramètres électrique des cellules solaires sensibilisées par colorant », thèse de doctorat, université Abou-BekrBelkaid-telemcen (2016).

[23] E. L. Boulbar, Thèse de Doctorat, Université d'Orléans, (France), 2010.

[24] Y. Laurène, « Développement par procédé plasma de couches minces de type TiO_2 dopé à l'azote pour la production d'hydrogène par photo-électrolyse de l'eau sous lumière solaire », thèse de doctorat, Université Libanaise, LIBAN (2018).

[25] Ch. Sarantopoulos, « photocatalyseurs a base de TiO_2 préparés par infiltration chimique en phase vapeur (cvi) sur supports micro fibreux », thèse doctorat, université de Toulouse (2007).

Chapitre II

Sol gel et techniques de caractérisation

Dans ce deuxième chapitre nous présentons un aperçu général sur la méthode sol gel utilisée pour le dépôt de nos échantillons, puis nous décrivons quelques méthodes de caractérisation des couches minces.

II.1. Les couches minces

Par principe, une couche mince est une fine pellicule d'un matériau déposé sur un autre matériau, appelé 'substrat' dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur a été fortement réduite de telle sorte que cette faible distance entre les deux surfaces limites reste de l'ordre du μm , ce qui confère à la couche la quasi bidimensionnelle, ce qui entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques. Très souvent un tel petit nombre de couches atomiques possède des propriétés très différentes [1]. par exemple la réflexion optique ou l'absorption peuvent être maîtrisées de manière très précise, de même pour la conductivité électrique [2].

Différence essentielle entre le matériau à l'état massif et celle en couches minces est que dans l'état massif on néglige généralement avec raison le rôle des limites dans les propriétés, tandis que dans une couche mince ce sont, au contraire, les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible plus cet effet de bidimensionnelle sera important. Cependant, lorsque l'épaisseur dépassera un certain seuil ; son effet deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif. La seconde caractéristique essentielle d'une couche mince est quelle que soit la procédure employée pour sa fabrication, une couche mince est toujours solidaire d'un substrat sur lequel elle est construite. En conséquence, il sera impératif de tenir compte de ce fait majeur dans la conception, à savoir que le support influe très fortement sur les propriétés structurales de la couche. Ainsi une couche mince d'un même matériau, de même épaisseur pourra avoir des propriétés physiques sensiblement différentes selon qu'elle sera déposée sur un substrat isolant amorphe tel le verre, ou un substrat monocristallin de silicium [3].

Le but de la couche mince est de donner des propriétés particulières à la surface → de la pièce tout en bénéficiant des propriétés massives du substrat (en général : tenue mécanique), par exemple :

Conductivité électrique : métallisation de la surface, par exemple pour observer un échantillon isolant au microscope électronique à balayage.

Optique : tain du miroir, traitement antireflet des objectifs d'appareil photo, nickelage des casques de pompiers pour réfléchir la chaleur (infrarouges), dorure de leur visière pour éviter l'éblouissement.

Economique : élaboration des composants électroniques avec peu d'étape technologique [4].

II.1.1. Etapes de formation et croissance d'une couche mince

La formation d'une couche mince passe toujours par trois étapes qui peuvent être séparées les unes des autres ou complètement superposées selon le processus suivi [5]:

- Synthèse ou création de la ou des espèces à déposer : elles peuvent provenir de sources différentes ; solide, liquide ou vapeur.
- Transport de ces espèces de la source vers le substrat : c'est la partie cruciale d'un dépôt, parceque la manière de transport détermine la qualité de la couche (film).
- Dépôt et croissance de la couche sur le substrat : l'état de la surface du substrat joue un rôle important dans le processus du dépôt et essentiellement dans l'orientation de la structure de la couche.

L'obtention de propriétés optimales des couches minces impose de conférer une structure texturée et orientée aux couches. Pour réussir une telle croissance, nous devons prendre en compte certains paramètres dont [6] :

- ✓ Technique de dépôt
- ✓ Accord de maille entre film et substrat
- ✓ Qualité du substrat
- ✓ Température de dépôt
- ✓ Composition chimique
- ✓ Vitesse de dépôt

II.1.2. Classification et mécanisme de formation d'une couche mince

On peut résumer le processus de croissance d'une couche mince en disant que c'est une suite statistique de nucléation, puis une croissance par diffusion de surface et formation d'îlots, puis une formation d'îles de plus grandes dimensions, et enfin la formation d'une couche continue par remplissage de espèces entre ces îles. Selon les paramètres thermodynamiques du dépôt et de la surface du substrat, les étapes de nucléation et de croissance d'îlots peuvent être décrites comme étant [7] :

- Du type îles (appelé Volmer-Weber).
- Du type couche (appelé Frank-van der Merwe).
- Du type mixte (appelé Stranski-Krastanov).

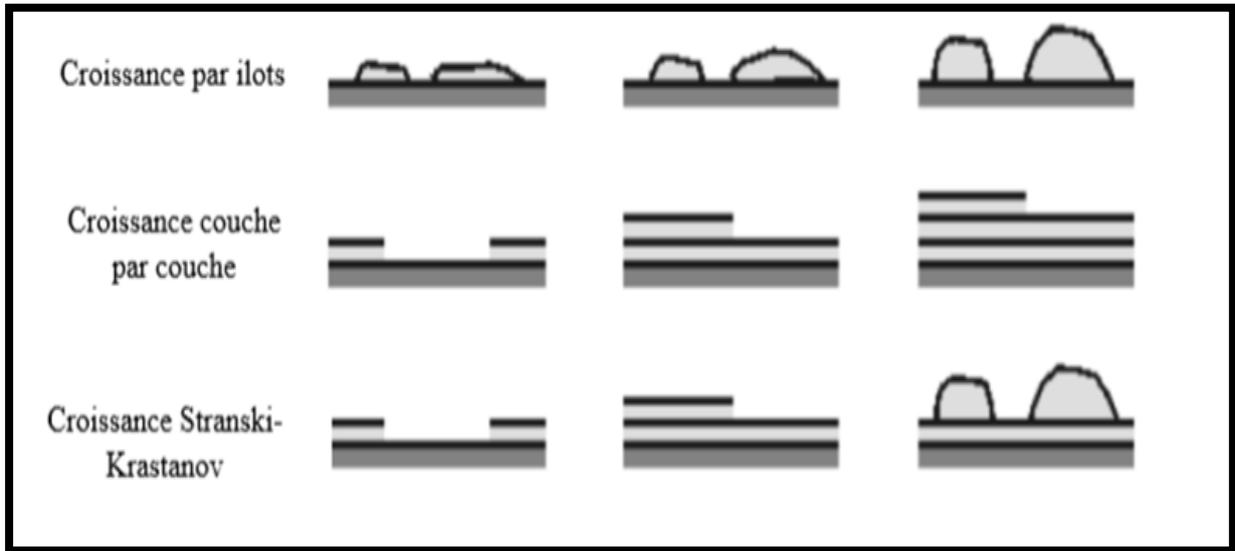


Fig.II.1. Les trois principaux modes de croissance des couches minces

II.1.3.Procédure de dépôt des couches minces

Pour former une couche mince sur une surface solide (substrat) les particules du matériau du revêtement doivent traverser un milieu conducteur jusqu'à un contact intime avec le substrat. Tous les procédés de déposition de couches minces contiennent quatre (parfois cinq) étapes successives [8], comme le montre la Figure(II.2).

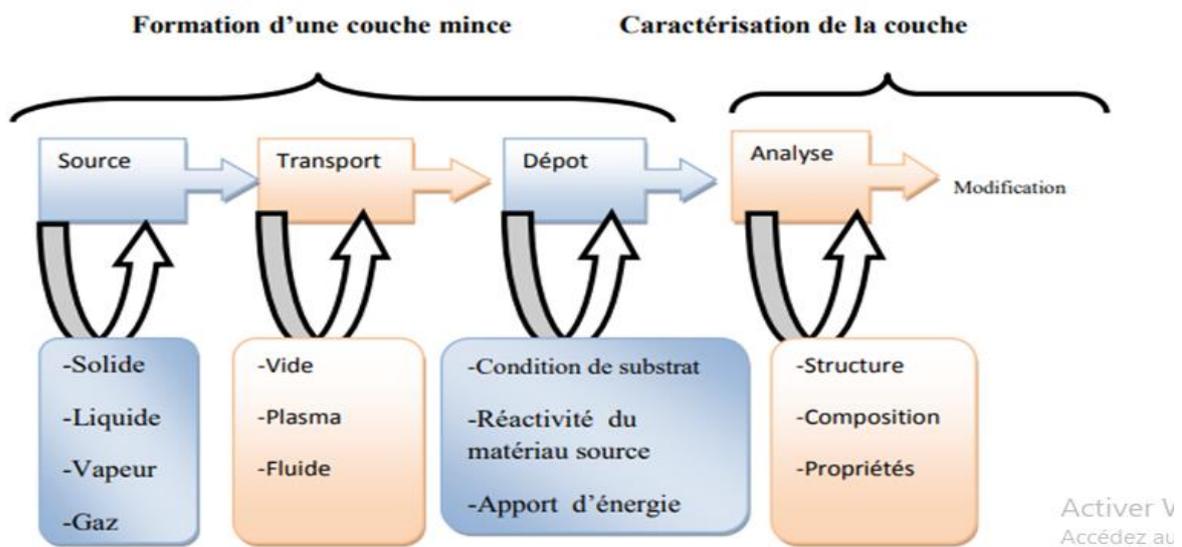


Fig.II.2.Diagramme des étapes du procédé de fabrication des couches minces

La source qui constitue le matériau de base du film mince à élaborer peut être un solide, un liquide, une vapeur ou un gaz.

Dans l'étape de transport, l'uniformité du flux des espèces qui arrivent sur la surface du substrat est un élément important, plusieurs facteurs peuvent affecter cette uniformité et dépendent du milieu dans lequel s'effectue le transport, un vide poussé ou un fluide ou un milieu plasma.

La troisième étape dans les procédés d'élaboration des films minces est le dépôt du film sur la surface du substrat. Cette phase passe par les étapes de nucléation et de coalescence.

La dernière étape dans le processus de fabrication est la nécessité de l'analyse du film obtenu [9].

II. 2. Techniques de dépôt des couches minces

Il existe de nombreuses techniques de dépôt des couches minces qui sont réparties en général classées en deux grandes familles : méthodes physiques et méthodes chimiques. Parmi les méthodes physiques, les plus connues sont : la pulvérisation sous toutes ses formes [10], l'évaporation par effet joule [11], l'évaporation par faisceau d'électrons [12], et l'ablation laser [13]. Les méthodes chimiques sont utilisées dans deux types de dépôts : en phase vapeur [14] ou en solution, le procédé Sol-Gel [15], l'électrodéposition [16], et la technique pulvérisation chimique réactive (spray) [17]. La figure 2-3, résume le classement de toutes ces méthodes. Un des avantages de ces techniques est qu'on peut optimiser au mieux l'utilisation de la matière première [18].

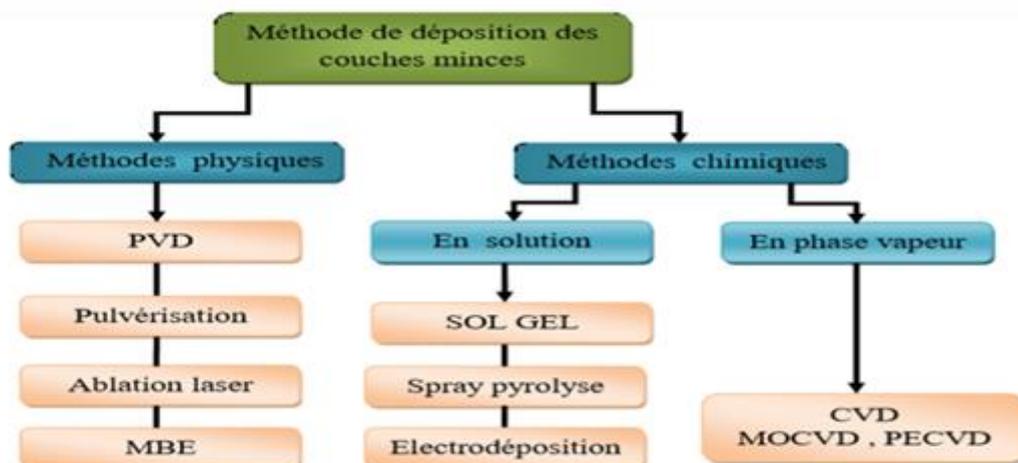


Fig.II.3. Technique de dépôt des couches minces.

Dans le tableau suivant on donne les principales différences entre les deux procédés [19]

Tableau.II.2. principales différences entre les deux procédés (PVD et CVD)

Procédé	Avantages	Inconvénients
PVD	<ul style="list-style-type: none"> -Nombre élevé de matériaux à déposer y compris les matériaux diélectrique. -densité des films élevée -moins de contamination. -contrôle facile du processus 	<ul style="list-style-type: none"> -faible vitesse de dépôt -difficulté du traitement simultané des couches
CVD	<ul style="list-style-type: none"> -Réalisation des dépôts sélectifs. -bonne qualité des couches 	<ul style="list-style-type: none"> -Faible densité -Contamination -Difficulté de contrôle du processus

II.2.1. La méthode sol-gel

La technique sol-gel est un procédé d'élaboration de matériaux permettant la synthèse de verres, de céramiques et de composés hybrides organo-minéraux, à partir de précurseurs en solution. Il permet de réaliser, dans des conditions dites de chimie douce, des couches minces constituées d'empilement de nano particules d'oxydes métalliques.

Ce terme met en avant un atout essentiel de ce type de procédé qui est de produire des matériaux céramiques, des poudres, des fibres, et des films minces, et il est particulièrement bien adapté à la réalisation de revêtements tels que des couches minces d'oxydes [20], à des températures relativement basses. Que celles des voies classiques de synthèse. Ce procédé peut être utilisé dans différents domaines tel que l'encapsulation et l'élaboration de matériaux hyper-poreux, mais c'est dans la réalisation de dépôts en couches minces qu'il trouve ses principales applications.

Le principe du procédé sol-gel repose sur l'utilisation d'une succession de réactions d'hydrolyse-condensation à température proche de l'ambiante, pour préparer des réseaux d'oxydes, qui peuvent être à leur tour traités thermiquement [21].

La première synthèse "sol-gel" d'un verre de silice a été décrite par un chimiste français, J.J. Ebelmen lors de la séance de l'Académie des Sciences du 25 Août 1845. Selon ses observations, "sous l'action d'une atmosphère humide, un éther silicique se transforme progressivement en une masse solide transparente qui n'est autre que de la silice comparable au cristal de roche le plus limpide". Le procédé "sol-gel" était né, mais il fallut attendre près d'un siècle pour que cette idée soit reprise par l'industrie verrière. Le premier brevet "sol-gel" a été déposé en 1939 en Allemagne par Schott Glaswerke pour la réalisation de rétroviseurs. Ces rétroviseurs, commercialisés en 1959, ont été suivis de beaucoup d'autres produits, en particulier des revêtements antireflets qui améliorent les propriétés optiques des vitrages pour le bâtiment. Des revêtements permettant d'accroître le contraste optique des écrans cathodiques sont maintenant produits par plusieurs fabricants de téléviseurs [22].

L'appellation sol-gel est une contraction des termes "solution-gélification". Avant que l'état de gel soit atteint, le système est dans l'état liquide : il est constitué d'un mélange d'oligomères colloïdaux et de petites macromolécules. Cette dispersion stable de particules colloïdales au sein d'un liquide est appelé "sol". Le gel est constitué d'un réseau d'oxyde gonflé par le solvant, avec des liaisons chimiques assurant la cohésion mécanique du matériau en lui donnant un caractère rigide, non déformable. Le temps nécessaire au "sol" pour se transformer en "gel" est appelé temps de gel (ou point de gel).[23]. Le procédé sol-gel est une méthode idéale pour fabriquer des matériaux céramiques, des poudres, des fibres et des films minces. Il consiste en l'hydrolyse et la condensation de précurseurs chimiques.

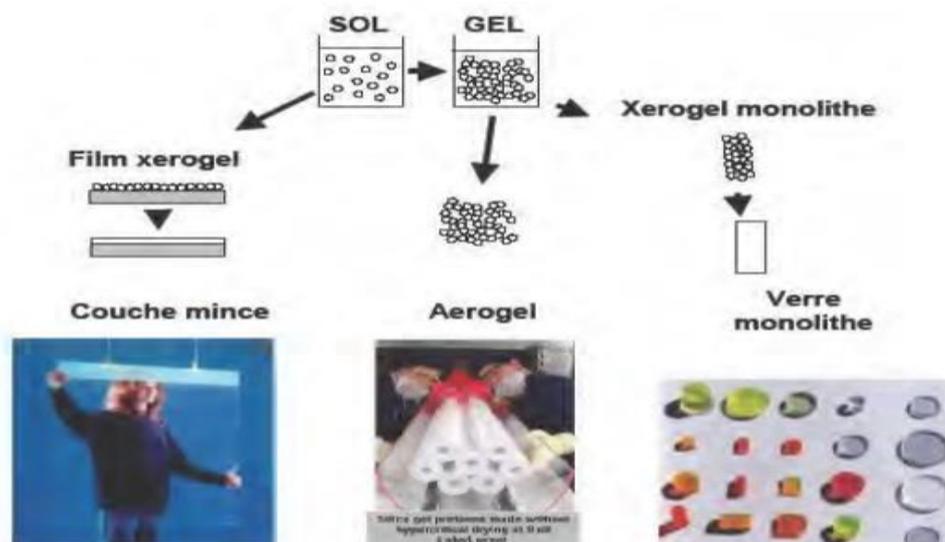


Fig. II.4. Les possibilités de la voie chimique Sol-Gel.

II.2.2. Les étapes de la préparation sol-gel

Le principe de base des procédés sol-gel repose sur le processus solution- gélification ; cela consiste à réaliser une solution stable contenant les précurseurs moléculaires et d'initier des réactions d'hydrolyse-condensation afin de rigidifier une structure en trois dimensions au sein de laquelle réside le solvant initial (**figureII-5**) [24]. Les étapes principales dans une synthèse sol- gel sont :

- L'étape physico-chimique où prédominent les paramètres chimiques, c'est en fait l'étape de préparation de la solution de dépôt;
- L'étape de dépôt où les paramètres physico-chimiques jouent un rôle important. C'est à cette étape que se forme le gel;
- L'étape de séchage où la température joue un rôle fondamental. A ce stade se forme les monolithes d'aérogel;
- L'étape de densification par traitements thermiques où les paramètres physiques et mécaniques influent grandement sur les performances de monolithe finale. Dans cette étape, se forme le matériau cristallin et acquiert ses propriétés finales [25].

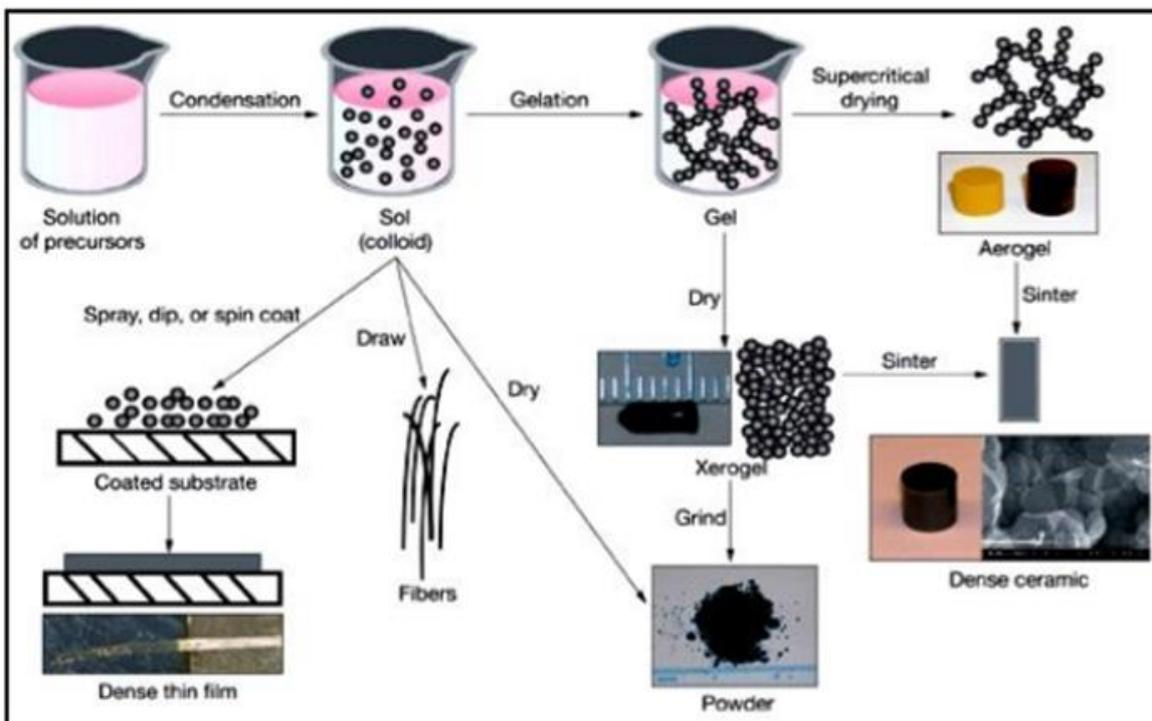


Fig.II.5.Principales étapes de synthèse d'un matériau par voie sol-gel.

II.2.3. Les précurseurs

Le précurseur est un réactif chimique qui permet d'amorcer la réaction. Il existe deux types principaux de précurseurs chimiques (produits de départ) ont été utilisés: des sels métalliques ou un alcoolate (les alcoxydes de métaux de transition de formule $M(OR)_n$: où M est un métal et R un groupe organique alkyle C_nH_{n-1}) [26]. Un des intérêts de ces précurseurs existent pour un grand nombre de métaux et non-métaux. Selon ces deux types de précurseurs, on peut distinguer alors deux modes de préparation distincts de revêtements à base de sols d'oxydes métalliques.

II.2.3.1. Voie inorganique (minérale ou colloïdale)

On l'appelle aussi la Déstabilisation de Suspensions Colloïdales (DSC), obtenue à partir de sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures) en solution aqueuse. Cette voie est peu chère mais difficile à contrôler, c'est pour cela qu'elle est encore très peu utilisée. Elle consiste à disperser des cations métalliques dans une solution aqueuse afin que ses derniers s'hydrolysent pour former des liaisons métal-oxygène. Cette voie mène principalement à des systèmes colloïdaux dans lesquels la proportion des charges électriques au sein de la suspension détermine le mécanisme d'agrégation menant à la réalisation du gel. Toutefois, c'est la voie privilégiée pour obtenir des matériaux céramiques.

II.2.3.2. Voie métallo-organique ou polymérique

Appelée aussi La Polymérisation d'Entité Moléculaire (PEM), obtenue à partir d'alcoxydes métalliques dans des solutions organiques. Cette voie est relativement coûteuse mais permet un contrôle assez facile de la granulométrie [27]. Leur formule générale simplifiée peut s'écrire $M(OR)_n$, M est un métal de degré d'oxydation n (par exemple : Zn, Al, Sn, Ce, Ti....) et R un groupement organique alkyle de formule C_nH_{2n+1} (OR un groupement alcoxyde correspondant à un alcool déprotoné). $M(OR)_n$, indiquant qu'ils sont le résultat d'une réaction directe entre un métal M et un alcool ROH. Le mode opératoire général de ces deux voies d'élaboration est regroupé dans la figure II.6.

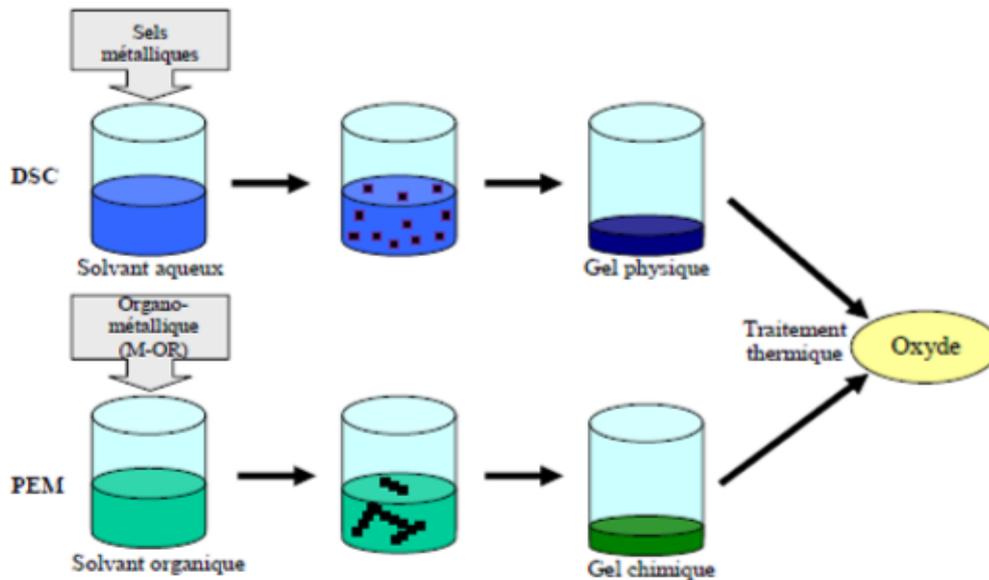


Figure II.6. Principe de « Sol Gel » [17]

Dans les deux voies, la réaction est initiée par hydrolyse permettant la formation de groupes M-OH puis intervient la condensation permettant la formation de liaisons M-O-M.

II.2.4. Réactions chimiques

Le mécanisme chimique de transformation se décompose en deux étapes :

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

Afin d'obtenir une vitesse de réaction appropriée, on ajoute à la formulation un catalyseur ou, au contraire, un inhibiteur de réaction [28].

II.2.4.1. L'hydrolyse :

Les réactions chimiques simples à la base du procédé sont déclenchées lorsque les précurseurs sont mis en présence d'eau : l'hydrolyse intervient tout d'abord, puis la condensation. Pour que les alkoxydes puissent condenser à température ambiante, l'hydrolyse des groupements –OR doit débiter le processus réactionnel.

Cette étape est nécessaire pour donner naissance aux groupements hydroxyles –OH :



La figure II.6 montre les étapes d'hydrolyse pour un alkoxyde métallique ; une substitution nucléophile (étape 1) sur l'atome métallique avec transfert de proton (étape 2) et départ du groupe partant (étape 3).

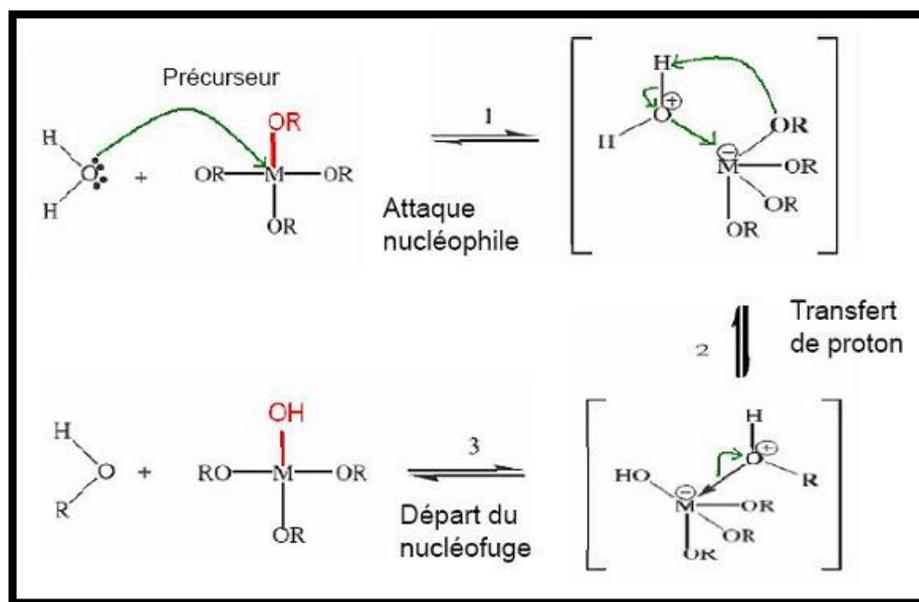


Fig. II.7. Mécanisme d'hydrolyse des alkoxydes métalliques

II.2.4.2. La condensation

Une condition à la condensation est généralement l'hydrolyse au moins partielle des précurseurs. Cette hydrolyse génère un groupe hydroxyle bien meilleur nucléophile que le groupe alkoxyde.

Il s'ensuit que le groupe hydroxyle réagit par substitution nucléophile avec un mécanisme analogue à l'hydrolyse. Il va se former un pont métaloxane (M-O-M) avec une augmentation provisoire de la coordinence du métal. Deux mécanismes entrent en concurrence : l'alcoxolation et l'oxolation [29].

II.2.4.2.1. L'alcoxolation

La réaction se produit entre deux alkoxydes métalliques dont un seulement est partiellement hydrolysé. Son mécanisme réactionnel est semblable à celui de l'hydrolyse.



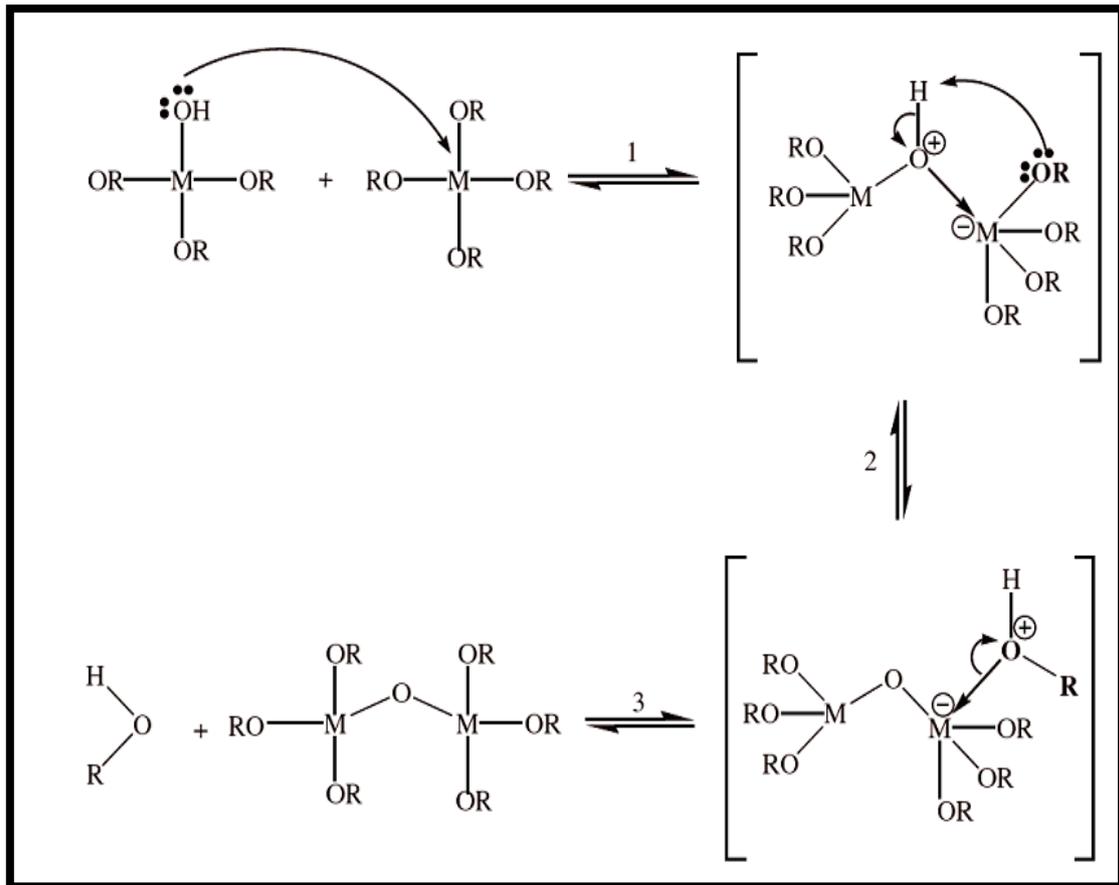
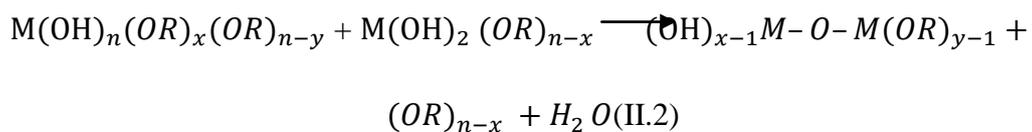


Fig.II.8. Mécanisme d'alcoxylation des alcoxydes métallique $M(OR)_n$

II.2.4.2.2.L'oxolation

La réaction 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. Tout comme l'hydrolyse, les réactions de polycondensation n'augmentent pas la coordination des centres métalliques [4].

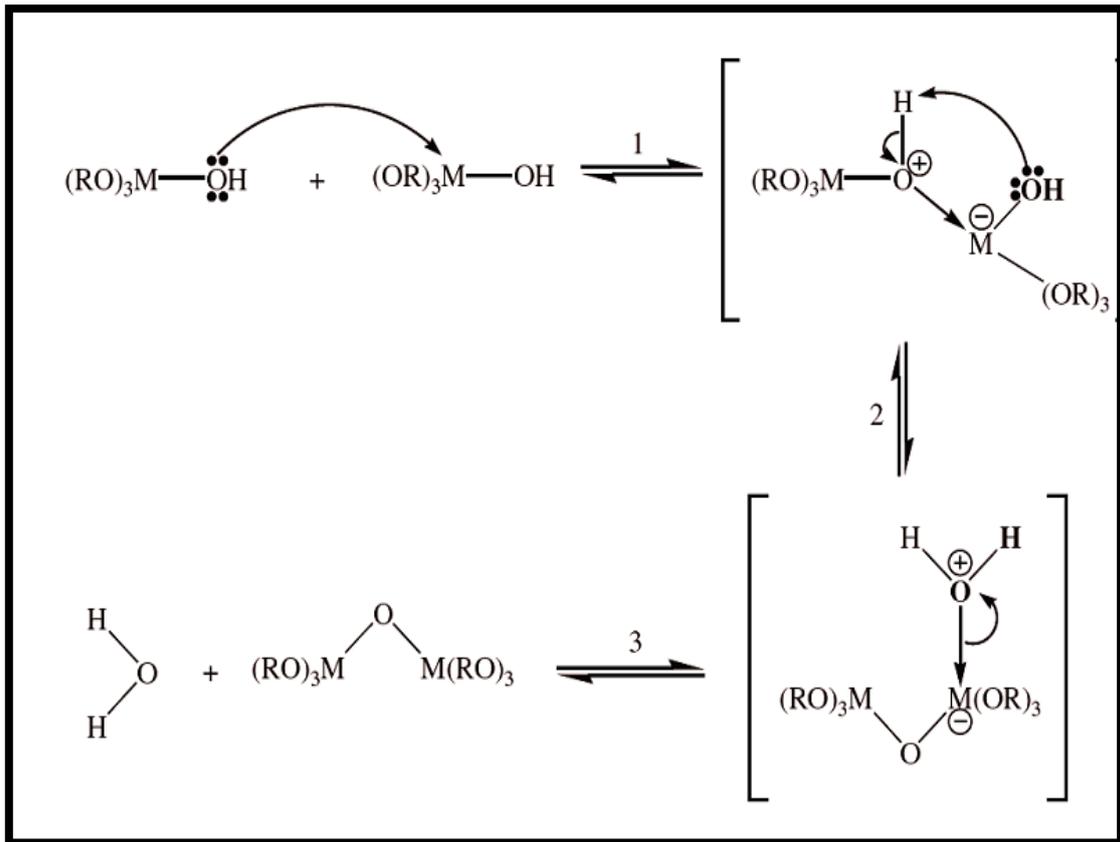


Fig.II.9. Mécanisme d'oxolation des alcoxydes métallique $M(OR)_n$

II.2.4.3. La polycondensation

La réaction se produit entre deux alcoxydes métalliques dont l'un seulement est partiellement hydrolysé. Son mécanisme réactionnel est semblable à celui de l'hydrolyse. Les chaînes polymériques en croissance qui s'agglomèrent par polycondensation pour former des amas [30].

Cette réaction constitue la polymérisation proprement dite des précurseurs. Les différentes étapes sont résumées dans la figure(II.10). La taille des amas croît en s'accompagnant d'une augmentation de la viscosité de la solution. Lorsque toutes les liaisons auront été utilisées, le gel est formé.

La transformation de la solution en un gel solide est alors appelée la transition sol-gel. A partir de cet instant l'amas infini, appelé fraction gel, continue à incorporer les groupements polymériques plus petits, et la constante élastique du gel augmente [4].

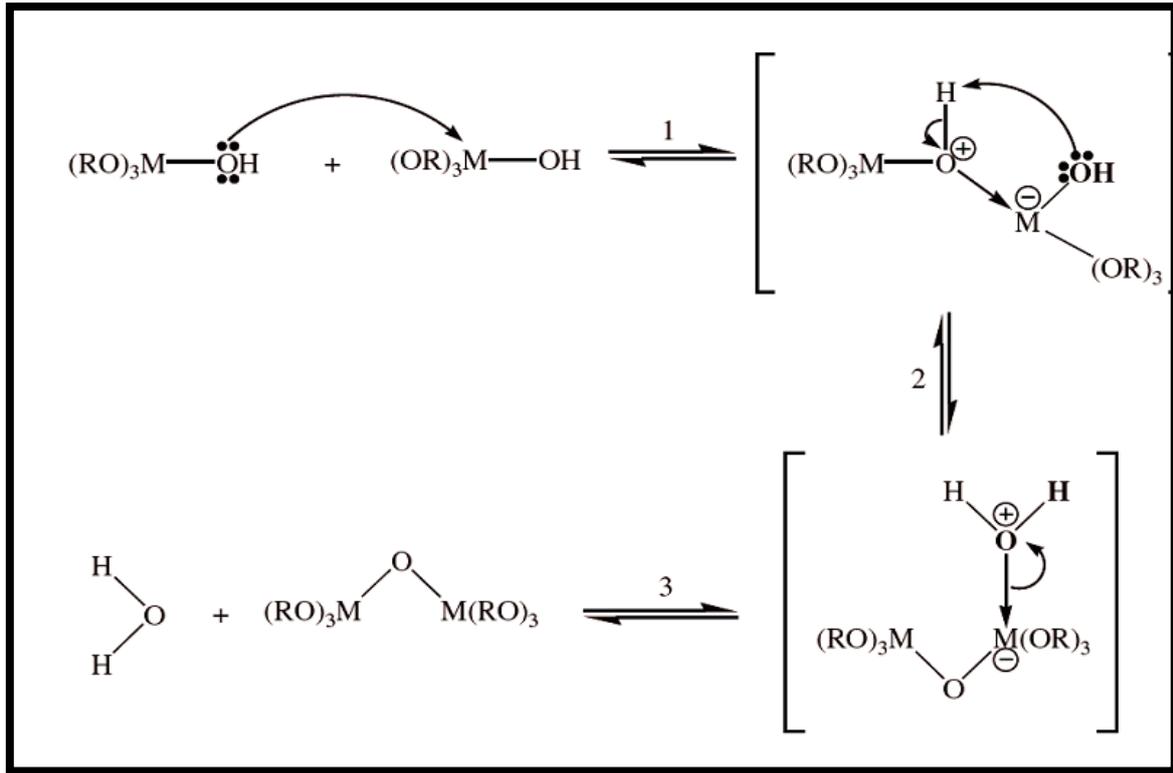


Fig.II.10.Hydrolyse, condensation et polycondensation d'un alcoxyde métallique

II.2.5. La transition sol-gel

Le schéma généralement adopté pour la gélification est celui de chaînes polymériques en croissance qui s'agglomèrent par condensation les monomères s'agrègent par création de liaisons (M-O-M) pour former des particules puis des amas [31].

Au cours de l'avancement des réactions d'hydrolyse et de condensation, des amas polymériques, dont la taille croît avec le temps, sont créés. Lorsque l'un de ces amas atteint une dimension infinie (c'est à dire de façon pratique la taille du récipient), la viscosité devient également infinie: c'est le point de transition sol-gel.

A partir de cet instant, l'amas infini appelé «fraction gel » continue à grossir en incorporant les groupements polymériques plus petits. Lorsque toutes les liaisons ont été utilisées, le gel est formé. D'un point de vue macroscopique, la transition peut être suivie par le comportement mécanique de la solution. Elle se traduit alors par la divergence de la viscosité de la solution et d'une croissance de la constante élastique en phase gel G (ou module de Coulomb) [32]. L'évolution de la viscosité d'un sol et celle de son module de Coulomb en fonction du temps sont ainsi présentées schématiquement sur la figure(II.11). A la formation complète du gel, la viscosité devient infinie, alors que la constante élastique tend vers sa valeur maximale.

L'amas solide formé à partir de la solution de base peut alors être vu comme une imbrication des chaînes polymériques formant une structure solide désordonnée. Cette structure contient encore des masses liquides emprisonnées [4]. Leur élimination se fait par chauffage thermique.

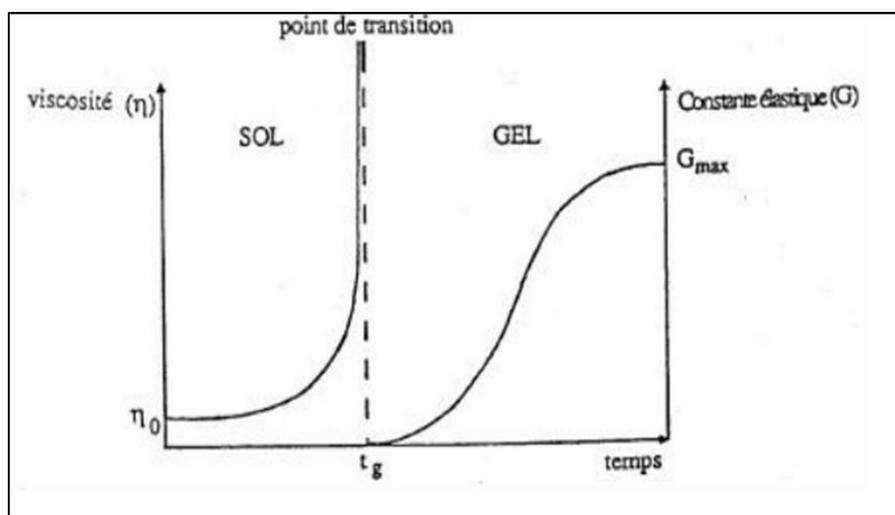


Fig.II.11. Caractérisation macroscopique de la transition sol-gel

II.2.6. Paramètres influant sur les cinétiques de réaction

Dans le cas des précurseurs alkoxydes, la transition sol-gel n'est pas réversible. Étant donné que la structure finale du gel se met en place au moment des réactions, leurs cinétiques auront une grande importance quant à la détermination des propriétés futures de la couche mince.

II.2.6.1. L'influence de la température

La température et l'humidité de l'air sont les premiers paramètres à considérer lors de la préparation de la solution de dépôts. En effet, ils influent grandement sur les vitesses de réactions d'hydrolyse et de condensation [33].

II.2.6.2. Le choix du précurseur et la concentration

Ce choix se fait en fonction de la réactivité de l'alkoxyde et de la nature du matériau que l'on veut élaborer. La concentration dans le sol, quant à elle, est surtout importante lors de la condensation ; plus elle est faible, plus les molécules aptes à se lier sont éloignées les unes des autres, ce qui retarde les réactions [34].

II.2.6.3. Le solvant

Les alcoxydes ne sont en général peu ou pas miscibles dans l'eau. Il est donc nécessaire de mélanger ces précurseurs, l'eau (et éventuellement le catalyseur) dans un solvant commun. Il est alors préférable d'utiliser comme solvant l'alcool correspondant au ligand $-OR$ de l'alcoxyde, ceci afin d'éviter d'éventuelles réactions entre les différents composants susceptibles de modifier les cinétiques de réaction. Le sol de départ est donc généralement une solution alcoolique. Le choix du solvant est également dicté par des impératifs de procédé (facilité de séchage, intégrité du matériau final), de toxicité éventuelle ou de contraintes environnementales (émission de composés organiques volatils) [34].

II.2.6.4. Le pH du sol (choix du catalyseur)

Etant donné les mécanismes réactionnels mis en jeu lors de la gélification, il semble évident que le pH va jouer un rôle important dans l'évolution des réactions. En effet les radicaux libres, hydronium $-(H_3O)^+$ et hydroxyle $-(OH)^-$, n'ont pas la même influence sur les deux types de réaction. Le cation hydronium $-(H_3O)^+$ attiré par l'oxygène facilitera la substitution des groupements $-(OR)^-$ par $-(OH)^-$, donc la présence d'ions hydroniums $-(H_3O)^+$ favorisera la réaction d'hydrolyse. Alors que l'anion hydroxyle $-(OH)^-$ attiré par le cation métallique M privilégiera la formation de liaisons $M-O-M$, donc la présence d'anions hydroxydes $-(OH)^-$ favorisera la réaction de condensation [33].

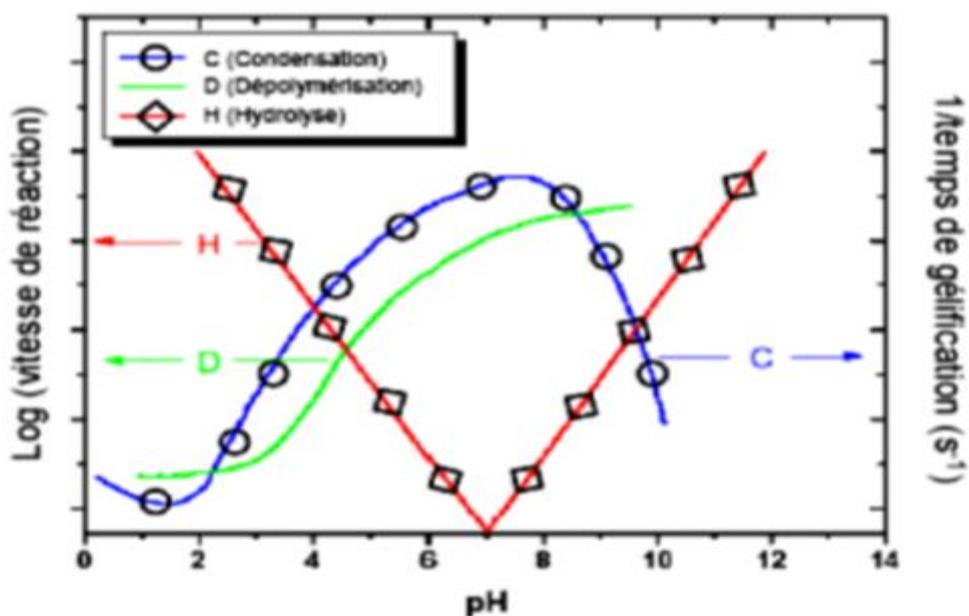


Fig.II.12. Hydrolyse, condensation et dissolution en fonction du PH.

II.2.7. Dépôt en couches minces

La voie sol-gel permet l'élaboration de couches possédant une épaisseur comprise entre quelques nm et quelques 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 telle que l'épaisseur. Nous allons passer en revue les plus couramment utilisées [35].

II.2.7.1. Centrifugation «Spin-coating»

C'est la technique employée durant ce travail. La technique «spin-coating» consiste à réaliser, par centrifugation, une couche mince à partir d'une solution déposée en excès sur un substrat [41]. La préparation d'une couche passe donc par quatre phases essentielles :

✓ **Le dépôt de la solution sur le substrat**

Cette étape consiste à verser la solution au centre du substrat, ce dernier peut être immobile ou entraîné dans une rotation adéquate dans le but d'étaler le produit sur la surface du substrat. Habituellement, la quantité versée sur le substrat est quelques gouttes.

✓ **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 du film 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 film déposé. Ces 4 étapes de dépôt d'une couche mince sont schématisées sur la (**figureII-13**).

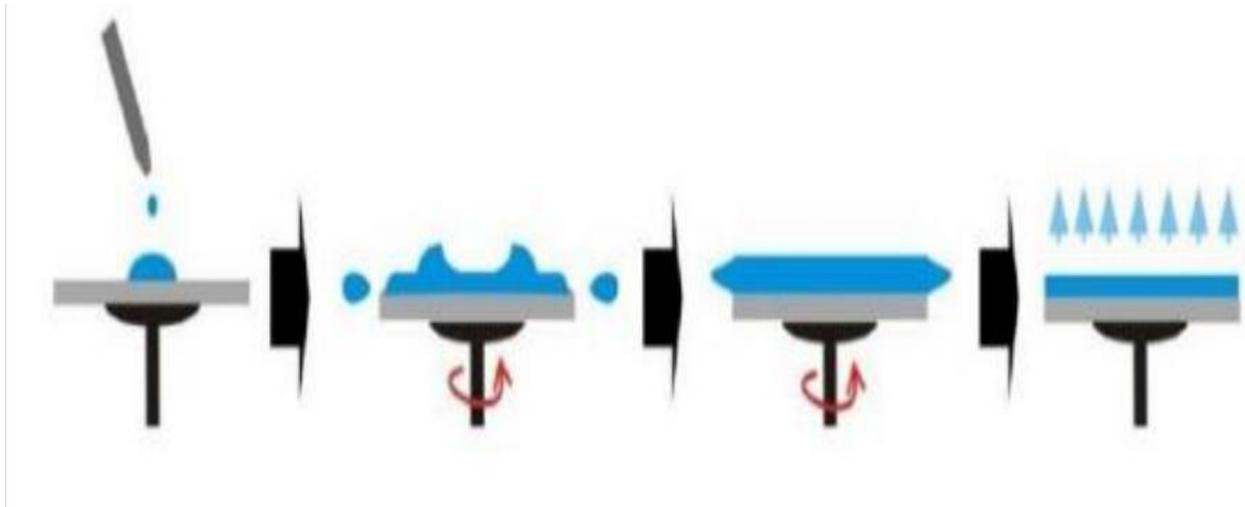


Fig.I.13.Principe du spin-coating

II.2.7.2. Trempage-retrait «Dip-coating»

Cette technique consiste simplement à immerger le substrat dans la solution contenant le « sol » et à le retirer dans des conditions très contrôlées et stables pour obtenir un film 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'un film uniforme [36].

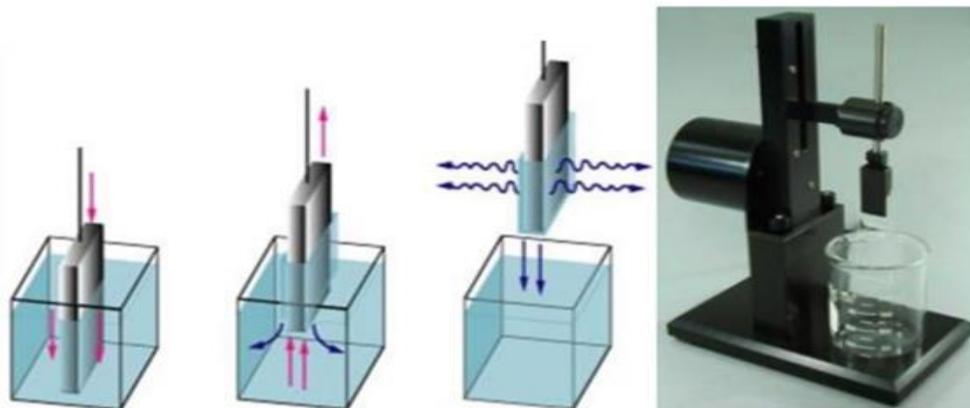


Fig.14.Principe du dip-coating et influence de la vitesse de tirage sur l'épaisseur des films.

II.2.8. Traitement des couches minces

II.2.8.1. Le séchage de la couche déposée

L'opération de séchage consiste à extraire le solvant contenu dans les pores du gel afin de le remplacer par de l'air, en tentant de conserver au mieux la structure et l'intégrité du réseau solide formé. L'extraction totale du solvant est envisageable. Lors du séchage des gels il y a deux facteurs qui rendent cette étape délicate :

- ✓ La présence de pores de dimensions nanométriques;
- ✓ La faible quantité de matière solide rend les propriétés mécaniques des gels très faibles.

L'essentiel lors du séchage d'un gel est de réduire du minimum les modifications dimensionnelles afin de ne pas altérer le réseau solide, différents modes de séchage sont possibles, les deux principaux sont présentés dans la figure. (II.15) [37] :

- ✓ Séchage évaporatif qui donne un xérogel;
- ✓ Séchage supercritique qui donne un aérogel.

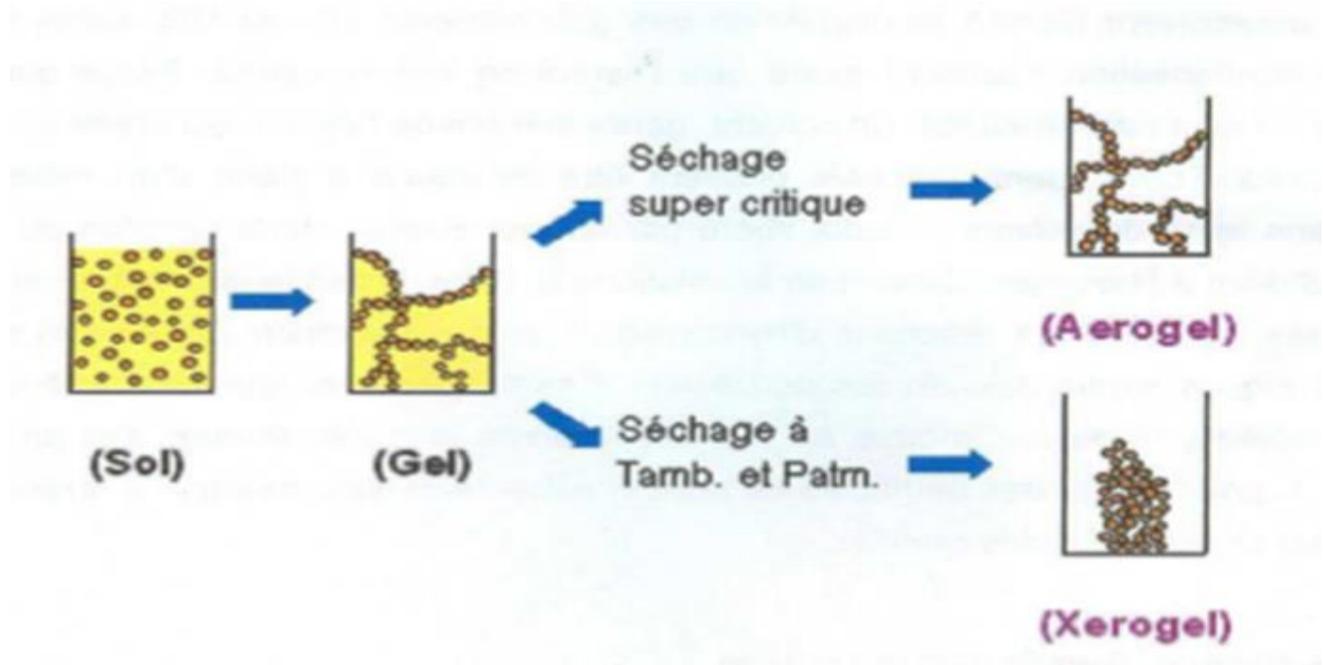


Fig.II.15.Développement de matériau de propriétés distinctes par différentes méthodes de séchage

II.2.8.2. Recuit

Le traitement thermique opéré après l'élaboration des aérogels monolithiques permet d'éliminer les résidus des précurseurs utilisés dans le sol. Le traitement thermique permet également de densifier le matériau et éventuellement de le cristalliser dans la phase désirée. Dans notre cas, le traitement thermique est réalisé dans un four à atmosphère naturelle.

Pour éviter un chauffage rapide qui pourrait modifier les processus de cristallisation du composé, le four est réglé de sorte que la température désirée (700°C ou 1200°C) soit atteinte après une durée de 2h. Une fois la température du four est atteinte, les échantillons y sont restés pendant 2h. Après le recuit, les échantillons ont subi un refroidissement conventionnel.

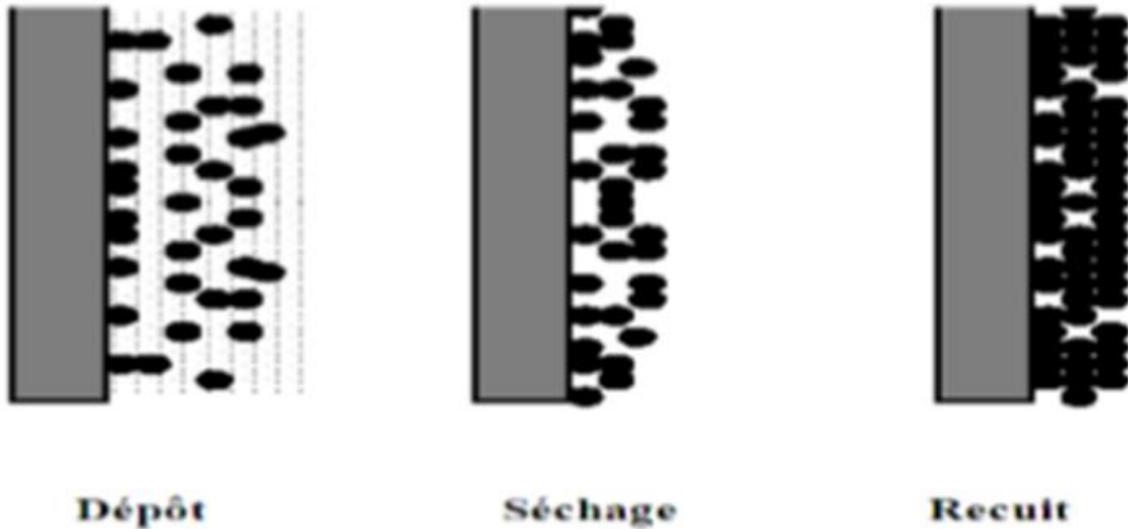


Fig.II.16.Influence du séchage et traitement thermique sur la porosité des couches minces

II.2.9. Avantages de la technique sol-gel

Le procédé sol-gel possède certains avantages suivants [4]:

- ✓ La synthèse à basse température par rapport aux techniques utilisées actuellement pour la réalisation de verres (fusion ou procédé en phase vapeur, pour la silice : 800-2000°C). Ceci implique notamment un coût des matériels relativement faible.
- ✓ La pureté du matériau obtenu, grâce à la pureté des précurseurs et à l'élimination des résidus organiques.
- ✓ Les nombreuses textures réalisables (poudres, fibres, monolithes et couches minces).
- ✓ La possibilité de dopage, c'est-à-dire l'insertion d'éléments actifs, relativement simple durant l'élaboration du sol.
- ✓ La porosité contrôlée du matériau obtenu qui permet un dopage du gel par imprégnation. Grâce à ces nombreux avantages, le procédé sol-gel est une méthode très compétitive pour l'élaboration de matériaux à base d'oxydes. Il compte de nombreuses applications (revêtements antireflets, guides d'onde, matériaux transparents conducteurs,...), notamment en tant que matrice hôte pour l'optique.

II.2.10. Les limites du procédé sol gel

- ❖ Cout des précurseurs alcoxydes élevé.

- ❖ Maitrise délicate du procédé et temps de processus longs.
- ❖ Manipulation d'une quantité importante de solvants.

L'inconvénient majeur est la faible épaisseur des couches, ainsi on doit effectuer plusieurs étapes de dépôt et de séchage afin d'obtenir une épaisseur de plusieurs centaines de nanomètres [4].

II.2.11. 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.

II.3. Les techniques de caractérisation

Après la réalisation des films minces d'oxyde de titane TiO_2 , ces derniers sont ensuite analysés par différentes techniques de caractérisation structurale et optique. Les techniques expérimentales mises en œuvre sont :

- ❖ la diffraction des rayons X (DRX) pour étudier les propriétés structurales telles que la qualité et la nature cristallines des couches, le coefficient de texture, la taille des grains, les paramètres de mailles, et l'évaluation des contraintes, la spectroscopie
- ❖ la spectrophotométrie UV-Visible pour discuter les caractéristiques optiques, et aussi les épaisseurs moyennes de dépôts.

II.3.1. Diffraction des rayons X

La caractérisation structurale des solides cristallins peut être faite par plusieurs moyens et en particulier par la DRX. En plus de la qualité et la nature cristallines des couches, elle permet de mesurer le coefficient de texture, la taille des grains, les paramètres de mailles, et l'évaluation des contraintes. La DRX consiste à diriger un faisceau monochromatique de rayons X sur un matériau polycristallin. Une partie du faisceau est réfléchiée par les plans atomiques de certains cristaux. Pour que la diffraction des photons X soit mesurée, l'incidence du faisceau par rapport aux plans atomiques doit avoir lieu sous un angle particulier. Il faut en effet que les ondes réfléchiées soient en phase pour interférer de manière constructive et être ensuite mesurées par le détecteur. Ceci est illustré sur la figure (II.17).

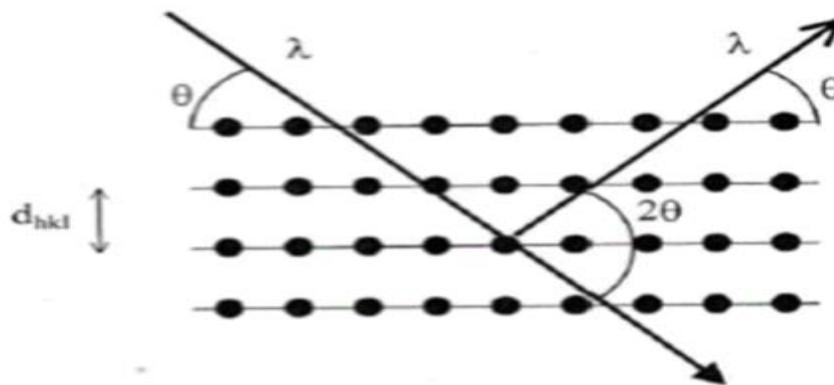


Fig.II.17.Famille de plans cristallins en condition de Bragg

Les conditions nécessaires à cette interférence constructive sont données par la loi de Bragg [1] :

$$n \lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (\text{II.3})$$

d_{hkl} est la distance inter-réculaire séparant les plans définis par les indices de Miller (h, k, et l), θ : l'angle d'incidence et donc aussi de réflexion par rapport à ces plans, n représente l'ordre de diffraction, et enfin λ est la longueur d'onde du rayonnement X.

Le diffractogramme est un enregistrement de l'intensité diffractée en fonction de l'angle 2θ formé avec le faisceau direct.

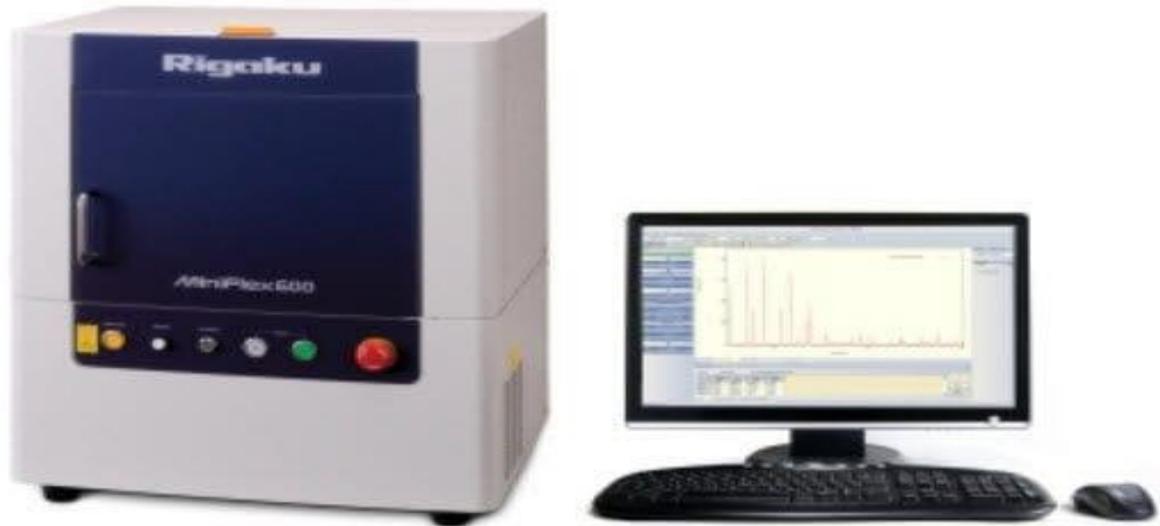


Fig.II.18.Diffractomètre RIGAKU MINIFLEX 600.

L'étude de l'état cristallin a été faite de manière systématique sur toutes les couches par DRX à l'aide d'un diffractomètre RIGAKU MINIFLEX 600 (**Figure II.18**) en configuration de BraggBrentano (θ - 2θ). La source des rayons X est une anticathode de cuivre ($\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1.5418 \text{ \AA}$). Les diffractogrammes ont été enregistrés dans l'intervalle angulaire de $20\text{--}80^\circ$. La nature des phases présentes dans les échantillons est déterminée par la comparaison des spectres DRX expérimentaux avec ceux de références dans les bases de données (fiches ASTM) [4].

II.3.1.1. Détermination de la taille des grains et des contraintes

La taille des grains des différents échantillons a été déduite en premier lieu à partir des spectres de diffraction des rayons X en utilisant la relation de Scherrer [38, 39] :

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{II.4})$$

Où :

D : est la taille des grains.

λ : est la longueur d'onde du faisceau des rayons X.

θ : est l'angle de diffraction en radian.

β : est la largeur à mi-hauteuren radian (figure. II.19).

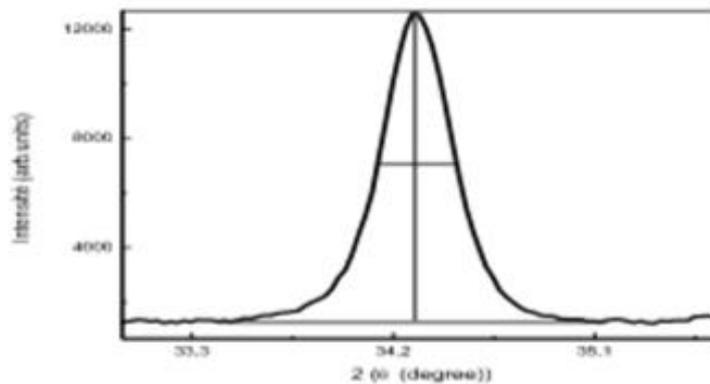


Fig.II.19. Illustration montrant la définition de β à partir de la courbe de diffraction des rayons X

A partir de la taille de grain on peut calculer la densité de dislocation δ en utilisant la relation suivante [40]

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (\text{II.5})$$

II.3.1.2. La déformation

Pour calculé la déformation en utilisés la relation suivante[40] :

$$\varepsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4} \quad (\text{II.6})$$

β : Est la largeur à mi-hauteur du pic calcule en radians (FWHM : full width at half maximum).

θ : l'angle de Bragg correspondant à la position du plan principal en radians

II.3.2. La spectrophotométrie UV-Visible

La spectroscopie UV-Visible est une méthode non destructive qui repose sur la transition d'un état fondamental vers un état excité d'un électron, d'un atome ou d'une molécule par excitation par une onde électromagnétique. Le principe du spectrophotomètre consiste en une source constituée de deux lampes qui permettent d'avoir un continuum d'émission sur toute la gamme de longueur d'onde UV-Visible. Un monochromateur permet de sélectionner des longueurs d'ondes (λ) en faisant un balayage de la gamme UV-Vis-NIR. Le faisceau de photons de longueur d'onde sélectionnée traverse un miroir qui sépare le faisceau pour traverser la référence et l'échantillon puis les intensités en sortie sont traitées par un amplificateur. A partir des spectres de transmittance, il est possible de déterminer : l'épaisseur moyenne du film déposé, le coefficient d'absorption, la valeur de la largeur de la bande interdite (le gap optique), le paramètre d'Urbach, l'indice de réfraction [4]. Le spectrophotomètre UV-Vis-NIR utilisé est à double faisceau, model Perkin Elmer Lambda 25 UV-Visible(**Figure II.20**),



Fig.II.20.Dispositif de la spectroscopie UV-visible

Donc le principe de fonctionnement est représenté par la photo de la figure (**II-21**). Piloté par ordinateur, il peut effectuer un balayage entre 300 nm et 1500 nm avec une résolution de 1 nm. Le traitement des spectres s'effectue à l'aide du logiciel UVPC. Les spectres obtenus donnent la variation de la transmittance en pourcentage (%) en fonction de la longueur d'onde (nm)[1].

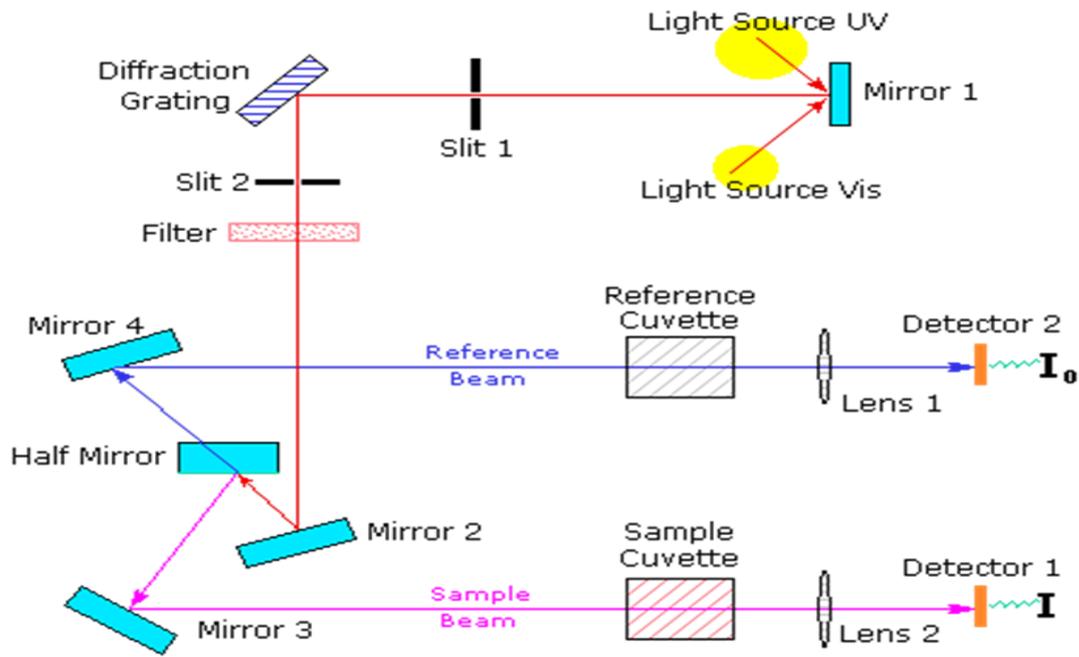


Fig.II.21.Représentation schématique du spectrophotomètre à double faisceau.

II.3.2.1. Mesure de l'épaisseur

Par spectroscopie de transmission Comme cité auparavant, on peut mesurer l'épaisseur d'un échantillon par la spectroscopie de transmission dans l'intervalle UV visible - IR. L'épaisseur de la couche est déterminée à partir de la relation [41] :

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)} \quad (II.7)$$

λ_1, λ_2 sont les longueurs d'ondes de deux maxima consécutifs (**figure II-21**), n_1, n_2 sont les indices de réfraction de la couche pour les longueurs d'onde λ_1, λ_2 ces deux indices peuvent être tirés de la relation :

$$n_{1,2} = [N + (N^2 - S^2)] \quad (II.8)$$

S : indice de réfraction du substrat.

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

$$N_{1,2} = 2S \left[\frac{(T_M - T_m)}{T_M * T_m} \right] + \left(\frac{S^2 + 1}{2} \right) \quad (II.9)$$

T_M : la transmission maximale.

T_m : la transmission minimale qui se trouve entre les deux maximales

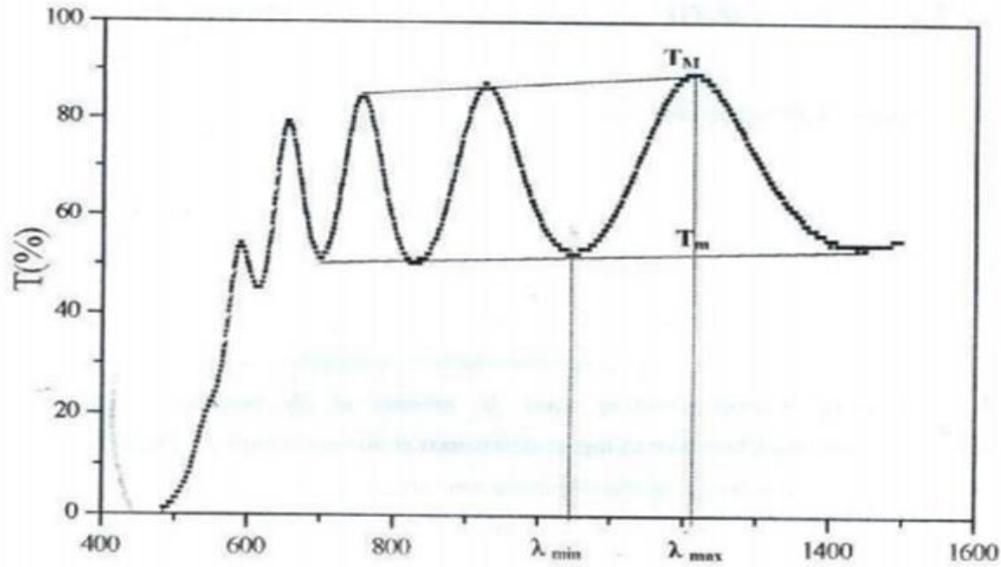


Fig.II.22. Méthode des franges d'interférence pour la détermination de l'épaisseur d'une couche mince.

II.3.2.2. Détermination de la largeur de la bande interdite (le gap)

Dans le domaine spectral où la lumière est absorbée, et en connaissant l'épaisseur de la couche de forte absorption en fonction de la longueur d'onde. On définit par la suite le gap optique E_g . Selon la loi de Beer-Lambert [42]:

$$T = e^{-\alpha d} \quad (\text{II.10})$$

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{1}{T} \quad (\text{II.11})$$

d : épaisseur de l'échantillon (nm)

T : transmission mesurée (%)

Pour un matériau à gap direct, la relation reliant le coefficient d'absorption α à l'énergie $h\nu$ des photons est [43] :

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (\text{II-12})$$

A : constant.

E_g [eV] : gap optique.

$h\nu$: l'énergie d'un photon

En balayant tout le domaine d'énergie on a tracé $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie d'un photon

$E = h\nu$ (sachant que : $h\nu$ (eV) = $\frac{hc}{\lambda} = \frac{12400}{\lambda(\text{\AA})}$) et que l'on prolonge la partie linéaire de α^2 jusqu'à

l'axe des abscisses (c'est-à-dire pour $\alpha^2 = 0$), on obtient la valeur de E_g , (**Fig.II-23**) :

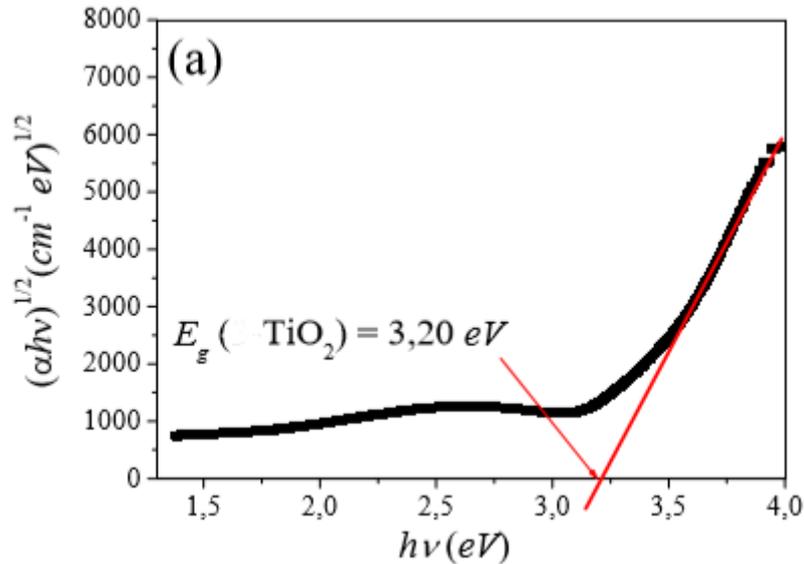


Fig.II.23. Courbes $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de $h\nu$.

II.3.2.3. Détermination de l'énergie d'Urbach

Un autre paramètre important qui caractérise le désordre du matériau est l'énergie de queue d'Urbach. D'après la loi d'Urbach l'expression du coefficient d'absorption est de la forme [1,4] :

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_u}\right) \quad (\text{II.13})$$

En traçant $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$ (**fig.II-24**), on peut accéder à la détermination de la valeur de E_{00} :

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \frac{h\nu}{E_u} \quad (\text{II.14})$$

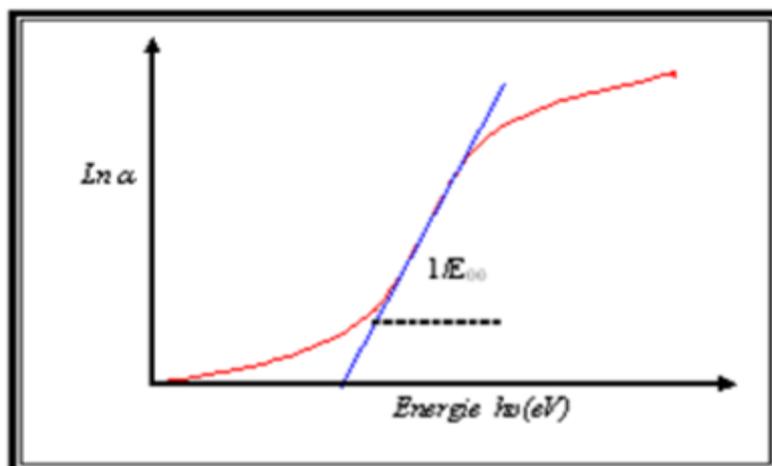


Fig.II.24. Détermination du désordre par l'extrapolation à partir e variation de $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$.

Références

- [1] Y.Benkhetta, « L'effet du débit de la solution sur les propriétés des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) déposées par spray ultrasonique», Mémoire de Master, Université de Biskra (2013).
- [2] S.Hariech, « Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CBD) », mémoire de magister, Université Constantine= (2009).
- [3] O.Benkhetta « Effet de la concentration de la solution sur les propriétés des couches minces de dioxyde de titane déposées par spray pyrolyse ultrasonique », Mémoire de Master, Université de Biskra (2019).
- [4] R.Messemeche, « Caractérisation des couches minces d'oxyde de titane (TiO₂) obtenue par sol-gel (spin-coating): L'effet de la concentration de la solution », mémoire de master en physique, Université de Biskra (2016).
- [5] Y.Benkhetta « Elaboration and characterization of thin layers of Zinc Oxide (ZnO) deposited by ultrasonic spray for photovoltaic and optoelectronic applications», Thèse de Doctorat, Université de Biskra (2019).
- [6] A.Bouhdjer, « Study Study of Thin Layers of Indium Oxide (In₂O₃) Elaborated by Chemical Means», Thèse de Doctorat LMD, Université de Biskra, (2016)
- [7] M. Khechba, « Elaboration et étuve des couches minces d'oxydes d'étain », Mémoire de Magister, Université Mentouri Constantine, 2008.
- [8] M.Dahnoun, Effect of annealing temperature on the properties of zinc oxide thin films deposited by Sol-Gel (spin-coating) technique, Mémoire de Master, Université de Biskra, (2015).
- [9] H.Benamra, « L'Effet de la Température du Substrat et de la Molarité sur les Propriétés des couches Minces de Sulfure de Zinc Déposées par Spray Ultrasonique », Mémoire de Magister, Université de Biskra (2013).
- [10] S. Abed, « Elaboration et étude des propriétés optiques non linéaires des couches minces de ZnO dopées par nickel, fer et bismuth », Thèse de doctorat, Université Constantine 1 (2012).

- [11] L.Heressi , « Eaboration par pulvérisationpyrolytique et caractérisation de couches minces semi-conductrices et transparentes d'oxyde de zinc :Perfectionnement du systèmede dépôt »,mémoire de maister en physique, université Larbi Ben M'Hidi –OUM EL BOUGHDI (2008).
- [12] S.Kemache, « Élaboration et caractérisation de couches minces de $Ni_{1-x}Zn_xO$ », Mémoire de master, Université Larbi Tébessi-Tébessa (2014).
- [13] F.Kermiche , « Elaboration de couches minces ZnO par ablation laser et caractérisation physique », thèse de doctorat , Université Frères Mentouri Constantine (2015)
- [14] S. Venkatachalam, Y. Iida, Y. Kanno, Preparation and characterization of Al doped ZnO thin films by PLD, SuperlatticesMicrostructure. 44 (2008) 127–135.
- [15] Y. R. Park, K. J. Kim, Sol–gel preparation and optical characterization of NiO and $Ni_{1-x}Zn_xO$ thin films, J. Cryst. Growth 258 (2003) 380–384.
- [16] A.C. Sonavane, A.I. Inamdar, P.S. Shinde, H.P. Deshmukh, R.S. Patil, P.S. Patil, Efficient electrochromic nickel oxide thin films by electro deposition, J. Alloy. Compd. 489 (2010) 667–673.
- [17] S. Fay, « L'oxyde de zinc par dépôt chimique en phase vapeur comme contact électrique transparent et diffuseur de lumière pour les cellules solaires », Thèsede doctorat, École polytechnique fédérale, Lausanne (2003).
- [18] F.Hadjersi , « Investigation des propriétés structurales optiques et électriques des films CTO élaborés par pulvérisation cathodique RF ; effet du recuit », mémoire de master , Université Farhat Abbas –Setif (2011).
- [19] M.Salhi, Thèse de Magister, universitaire M'HamedBougarra de Boumerdes, (2006).
- [20] A.Guettaf, « L'effet du dopage par l'étain sur les propriétés des couches minces de TiO_2 élaborées par voie sol-gel (sping-coating) », mémoire de master, univ Mohamed khider-Biskra, (2017).
- [21] S.Chala, « L'effet du dopage par l'Aluminium sur les propriétés des couches minces de TiO_2 élaborées par voie sol-gel (sping-coating) », Mémoire de Master, Université de Biskra 2017.

- [22] N. Tchenar , « Synthèse et caractérisation des oxydes mixtes $M_xO_y-Al_2O_3$ ($M = Cr, Cu, V$) et de 5% $RuO_2/V_2O_5-Al_2O_3$. Application à l'oxydation du cyclohexane », thèse doctorat, université de Tlemcen, Algérie (2013).
- [23] S. Menakh, « Contribution à l'étude des propriétés de films ZnO », thèse magister, université de Constantine, Algérie (2010).
- [24] M. Bourahla « Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxydes transparents conducteurs non dopées et dopées par voie sol-gel », mémoire de master en physique, Université M'hamed Bougara de Boumerdès (2018).
- [25] H. Bensouyad « Elaboration et caractérisation des couches minces nanostructurées d'oxyde de titane (TiO_2) dopées et non dopées avec le ZrO_2 et le ZnO, obtenues par voie sol-gel », thèse doctorat, université de Constantine (2011).
- [26] H. Hallal et D. Bouhadouz « Préparation des couches minces de ZnO dopées au Fer par la méthode sol-gel », mémoire DEUA, université de Bejaia, Algérie (2010).
- [27] H. Dehdouh « Propriétés physico-chimiques des couches minces de l'oxyde de titane. Effet de la concentration. », thèse de doctorat, Université de Constantine, (2009).
- [28] S. Ouidette « Synthèse et caractérisations d'aérogels de ZnO et de couche mince nano composites ZnO/silice » mémoire de master en physique Université A.Mira-Bejaia, (2018).
- [29] M. Attallah, « Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de silicium, obtenues par voie sol-gel. », mémoire de magister, université de Constantine (2010).
- [30] A. Yahia, L'effet de la concentration de la solution sur les propriétés des couches minces de ZnO élaborées par la méthode sol gel (spin coating), Mémoire de Master, Université de Biskra, 2015.
- [31] F. Abbas, « Etude de l'influence des effets des éléments lourds sur les propriétés physique des couches minces de TiO_2 », Mémoire de Master Université Frères Mentouri (2015).
- [32] F. Aoudjit , « Synthèse et caractérisation des catalyseurs xérogels et aérogels à base de molybdène et de tungstène et leur application dans l'isomérisation des paraffines C5-C6 », thèse magister, université de Boumerdes, Algérie (2008).

- [33] M. Aounallah, « Étude des propriétés physiques de couches minces de TiO₂ élaborée par voie Sol Gel », Mémoire de master, Université Larbi Tebessi – Tébessa (2016).
- [34] Y. Bouachiba, « Contribution à l'élaboration de l'oxyde de titane par le procédé sol-gel: Effet du dopage et des conditions expérimentales », thèse de doctorat, Université Constantine 1 (2014).
- [35] Y. Larbah, « Elaboration et caractérisation des couches minces conductrices et transparentes pour les cellules solaire de type TCO/ZnS/CIS », mémoire de Magister, Université d'Oran « Mohamed Boudiaf » (2011).
- [36] S. Kouidri, « Contribution à l'étude de couches minces d'oxydes transparents conducteurs à base de zinc et cobalt par spray pneumatique », thèse doctorat, Université Mohamed Khider Biskra (2019).
- [37] S. Kartout, « Propriétés physiques des composés ternaires élaborés par dépôts séquentiels des éléments (Cu/Ga/Se) », mémoire de magister, Université 20 Aout 1955-Skikda (2008).
- [38] I.B. Kherchachi, « Structural, optical and electrical properties of Sn_xS_y thin films grown by spray ultrasonic » Journal of Semiconductors, Vol. 37, No. 2 (2016)
- [39] R. Messemeche, « Elaboration and characterization of nano-crystalline layers of transparent titanium dioxide (Anatase-TiO₂) deposited by a sol-gel (spin coating) process » Journal de Surfaces and Interfaces 19 (2020) 100482.
- [40] I.B. Kherchachi, « Influence of solution flow rate on the properties of SnS₂ films prepared by ultrasonic spray », Optik 127 (2016) 4043–4046.
- [41] D. Mohamed, « Preparation and characterization of Titanium dioxide and Zinc oxide thin films via Sol-Gel (spin coating) technique for optoelectronic applications », these de doctorat, université de Biskra. (2020)
- [42] Y. Anouar, « Optimisation des couches minces d'oxyde d'indium propriétés préparées par sol gel spin procédé de revêtement pour optoélectronique applications », thèse de Doctorat, Université Mohamed khider-Biskra, (2020).
- [43] A. Attaf, « On tuning the preferential crystalline orientation of spray pyrolysis deposited indium oxide thin films, Thin Solid Films », 625 (2017) 177–179.

Chapitre III

Résultats et discussions

Dans ce chapitre, nous avons présenté les résultats de notre travail concernant l'élaboration et la caractérisation des couches minces d'oxyde de titane dopées par l'azote ($\text{TiO}_2\text{:N}$), et déposées par la technique de sol gel, dans le but d'étudier l'influence du dopage par l'Azote sur les propriétés de couches minces.

III.1. Procédures expérimentales

III.1.1. Préparation de la solution

Pour la préparation de la solution de dépôt avec une concentration de 0,15 mol/l, on dissout tétra-isopropoxide de titane (TTIP) employé comme précurseur et l'acétylacétonedans 10 ml de l'éthanol, avec un certain pourcentage de Chlorure d'ammonium comme source du dopant. Le mélange est agité par un agitateur magnétique sous une température égale à 50 °C pendant 3 heures. Le rapport molaire de l'acétylacétonone (stabilisateur) et de TTIP est égal à 1. La solution finale est transparente de couleur jaunâtre et légèrement visqueuse.

III.1.2. Préparation des substrats

III.1.2.1. Choix des substrats

Le choix des substrats est dicté par les propriétés physico-chimiques du couple substrat/matériau à déposer. Dans notre travail, on a choisi les lames du verre comme substrats pour les films minces ($\text{TiO}_2\text{: N}$) pour les raisons suivants :

- Durant le dépôt il faut bien entendu que l'adhésion du sol liquide sur le substrat soit bonne. Cette propriété est assurée en utilisant les substrats du verre.
- La température de ramollissement du verre est supérieure à la température du traitement thermique que nos films ont subi après le dépôt, et son coefficient de dilatation thermique est compatible avec celui du matériau déposé ce qui sert à limiter les effets de contraintes lors du recuit.
- la composition chimique des substrats du verre n'entraînent pas la contamination de nos films minces par diffusion d'espèces chimiques au cours du recuit.

Les substrats du verre utilisés sont industriels de surface carrée (2.5×2.5) cm^2 et d'épaisseur égale à 1.2 mm, découpés par un stylo à pointe en diamant

III.1.2.2. Nettoyage des substrats

Le nettoyage des substrats, avant le dépôt, est nécessaire pour obtenir de bons résultats, c'est une étape critique dans la réalisation des films de bonne qualité. En effet, l'état de la surface du substrat influe fortement sur les propriétés des films déposés et en particulier sur l'homogénéité et l'adhésion. Il faut nettoyer la surface de chaque substrat pour enlever les différents contaminants qui la recouvrent (les graisses, les poussières, les empreintes, les impuretés organiques, ...) puis vérifier à l'œil sa propreté. Le nettoyage de la surface des substrats se fait comme suit :

- Rinçage à l'eau distillé.
- Nettoyage à l'acétone pendant 5 min.
- Rinçage à l'eau distillé pendant 5 min.
- Nettoyage à l'alcool pendant 5 min.
- Rinçage à l'eau distillé pendant 5 min.
- Séchage à l'aide d'un séchoir.

III.1.3. Conditions expérimentales

Les conditions expérimentales d'élaborations de nos couches de TiO₂dopées par l'azote sont représentées sur le tableau (III.1) suivant :

Tableau.III.1.Les conditions expérimentales.

Solution	Tétra-isopropoxide de titane + l'éthanol + l'acétylacétone + pourcentage de dopant					
Molarité (mol /l)	0,15					
Volume de la solution (ml)	10					
Vitesse de rotation (t/min)	4000					
Accélération (t/min/s)	400					
Temps de dépôt (s)	30					
Température de séchage (°C)	250					
Temps de séchage (min)	10					
Température de recuit (°C)	600					
Temps de recuit (h)	2					
Nombre de répétition (spin + séchage)	5 fois					
Pourcentage de dopage (N at%)	0	2	4	6	8	10

III.1.4. Dépôt des couches minces

La procédure de dépôt vient tout de suite après la préparation des substrats et la solution. Dans notre travail on a utilisé la machine appelée "Holmarc spin coater".

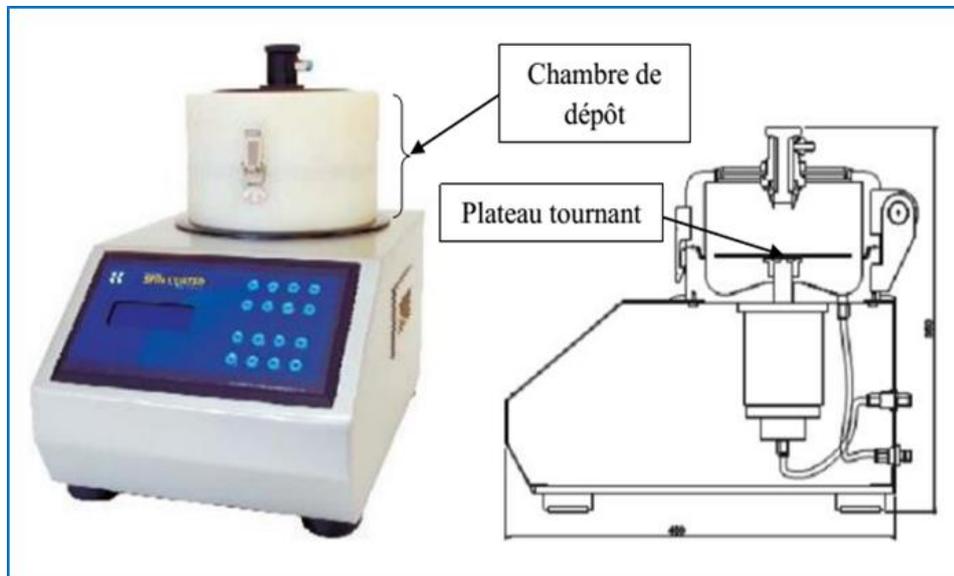


Fig.III.1.Holmarc spin coater.

Tout d'abord on prélève à l'aide d'une seringue une petite quantité $\sim 250 \mu\text{l}$ de la solution. Puis on la dépose sur le substrat mis dans la chambre de dépôt de l'appareil et maintenu par du vide sur le plateau tournant à une vitesse constante afin d'étaler la solution de précurseur de façon uniforme par la force centrifuge.

III.1.5. Traitement thermique

III.1.5.1. 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 à la surface de substrat. Une fois déposées, les couches minces ont subi un séchage à $250 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 10 min. Le cycle : spin + séchage, est répété 5 fois pour l'obtention d'un film final.

III.1.5.2. Recuit des couches minces

La densification finale est obtenue après un recuit dans un four à résistances (**Figure III.2**) pendant deux heures à l'air, et à une température fixée de $600 \text{ }^\circ\text{C}$. C'est uniquement après ce recuit que l'on peut obtenir le matériau désiré.



Fig.III.2. Four de recuit.

III.2.Résultats et discussions

III.2.1.L'adhérence et l'épaisseur des couches minces de TiO₂

Les caractéristiques essentielles d'une couche mince étant son adhérence et sa faible épaisseur. Pour assurer l'adhérence de nos couches, on a utilisé le test de ruban adhésif, et pour déterminer l'épaisseur on a utilisé la méthode des franges d'interférences. Les valeurs de l'épaisseur de nos échantillons sont représentées dans le tableau (III.2) :

Tableau III.2 : Evolution de l'épaisseur avec le pourcentage de dopage.

Pourcentage de dopage (at.%)	L'épaisseur (nm)
0	472.82
2	479.01
4	692.34
6	473.81
8	465.91
10	507.06

La variation de l'épaisseur de nos échantillons de TiO₂ est illustrée dans la figure **III.3** :

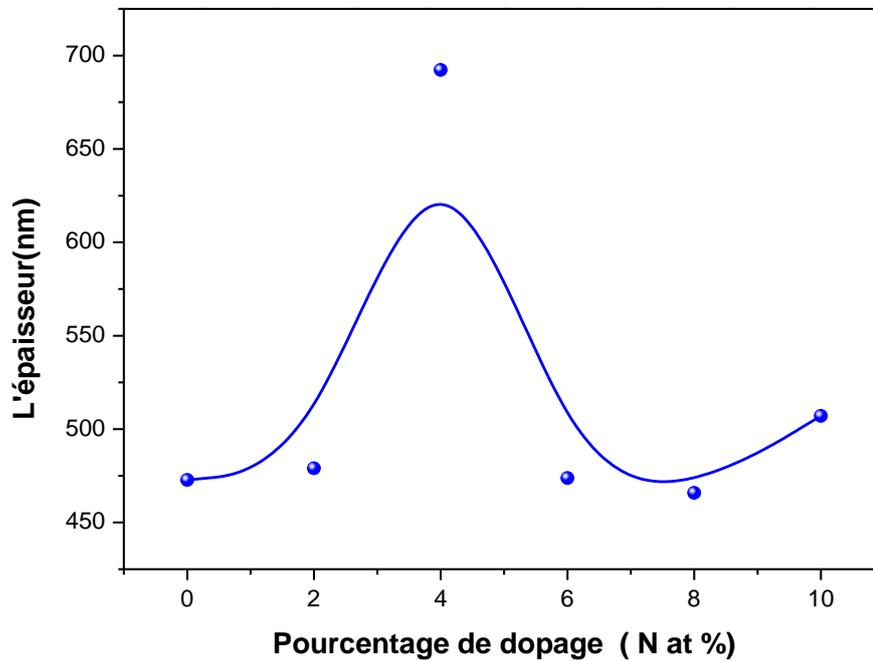


Fig.III.3. Evolution de l'épaisseur avec le pourcentage de dopage d'azote.

Selon la figure **III.3**, on peut remarquer que l'épaisseur augmente avec l'augmentation du pourcentage de dopage jusqu'à 4%. Puis il diminue après ça.

III.2.2. Caractérisation structurale

III.2.2.1. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X permet de déterminer la nature du matériau (cristallin ou amorphe). Les diffractogrammes des couches minces de TiO₂ à différent pourcentage dopée élaborées par la méthode sol gel (spin- coating) (**Figure III. 5**), sont obtenues à l'aide d'un diffractomètre de type RIGAKU MINIFLEX 600. Ces diffractogrammes sont comparés par un banc des données (fiche ASTM, JCPDS n° 21-1272) (**Figure III.4**)

21-1272		Wavelength = 1.54056									
TiO₂		2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l
Titanium Oxide		25.281	100	1	0	1	118.434	4	2	1	9
		36.946	10	1	0	3	120.099	2	2	2	8
		37.80	20	0	0	4	121.720	<2	4	1	3
Anatase, syn		38.575	10	1	1	2	122.331	2	4	0	4
		48.049	35	2	0	0	131.029	2	4	2	0
Rad:	λ :	Filter:	d-sp:								
Cut off:	Int.:	I/Icor.: 3.3									
Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 7, 82 (1969)		53.890	20	1	0	5	135.991	<2	3	2	7
		55.060	20	2	1	1	137.384	4	4	1	5
		62.119	4	2	1	3	143.879	2	3	0	9
		62.688	14	2	0	4	150.028	4	4	2	4
		68.760	6	1	1	6	152.622	2	0	0	12
		70.309	6	2	2	0					
Sys: Tetragonal		74.029	<2	1	0	7					
S.G.: I4₁/amd (141)		75.029	10	2	1	5					
a: 3.7852	b:	c: 9.5139	λ :	C: 2.5134							
α :	β :	γ :	Z: 4	mp:							
Ref: Ibid.		80.725	<2	0	0	8					
		82.136	2	3	0	3					
		82.659	6	2	2	4					
		83.147	4	3	1	2					
		93.217	2	2	1	7					
Dx: 3.893		94.178	4	3	0	5					
Dm: SS/FOM: F₃₀ = 74(.0116 . 35)		95.139	4	3	2	1					
Color: Colorless		98.315	2	1	0	9					
Pattern taken at 25 C. Sample obtained from National Lead Co., South Amboy, NJ, USA. Anatase and another polymorph, brookite (orthorhombic), are converted to rutile (tetragonal) by heating above 700 C. Pattern reviewed by Holzer, J., McCarthy, G., North Dakota State Univ, Fargo, ND, USA, ICDD Grant-in-Aid (1990). Agrees well with experimental and calculated patterns. 02 Ti type. PSC: U12. Validated by calculated pattern. Mwt: 79.90. Volume[CD]: 136.31.		99.801	2	2	0	8					
		101.218	2	3	2	3					
		107.444	4	3	1	6					
		108.959	4	4	0	0					
		112.836	<2	3	0	7					
		113.857	2	3	2	5					
		114.904	2	4	1	1					

Fig.III.4. La fiche ASTM (n° 21-1272) de TiO₂.

La figure (III.5) représente les spectres de diffraction des rayons X des films de $\text{TiO}_2 : \text{N}$

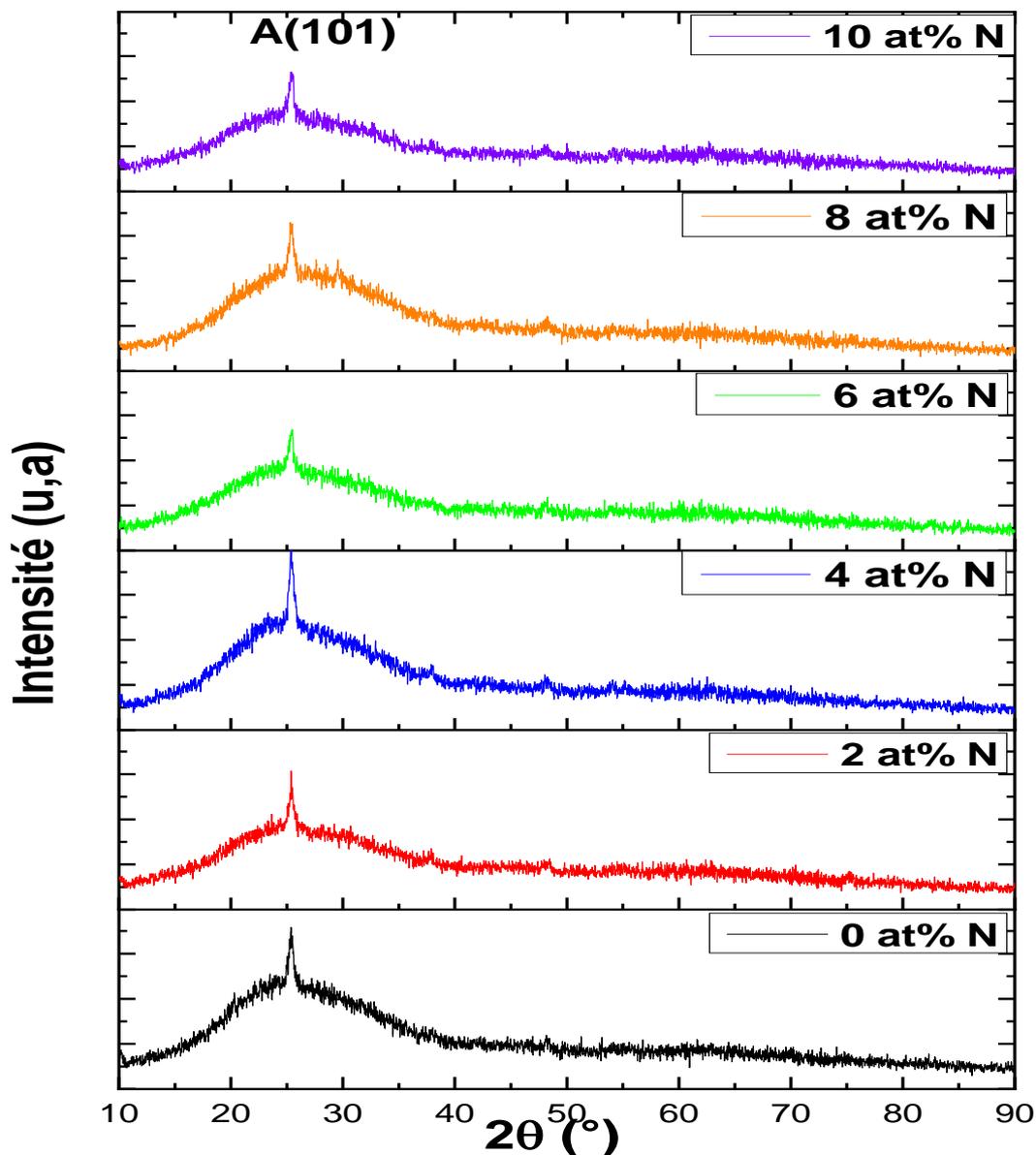


Fig.III.5. Les spectres de diffraction de rayons X des couches minces de TiO_2 dopées par différent pourcentage d'Azote.

La Figure III.5 présente les diffractogrammes des couches minces de dioxyde de titane (TiO_2) élaborées par voie sol gel à partir des différents de pourcentage de dopage d'azote. A partir ce diffractogrammes, on a remarqué que les échantillons sont cristallisés selon le plan (101) qui montre la structure tétragonale phase anatase [1,2,3]. L'intensité du pic le plus intense (101) augmente avec l'augmentation de la quantité d'atome de dopage jusqu'à atteindre 4% at. Puis elle diminue avec l'accroissement du pourcentage de dopage.

III.2.1.2. La taille des grains (D)

On a calculé les différentes tailles des grains de nos couches minces de TiO₂ à différentes pourcentage de dopage d'azote à partir de pic le plus intense (101). Les résultats sont représentés dans le tableau III.3:

Tableau III.3 : Les valeurs des tailles des grains et FWHM et la densité de dislocations en fonction de pourcentage de dopage.

pourcentage de dopage (at. %)	2θ (°)	FWHM (°)	D (nm)	La densité de dislocations (δ) (10 ¹⁵ ligne/m ³)	La déformation (ε) x 10 ⁻³
0	25.32	0.276	29.54	1.15	1.17
2	25.43	0.236	34.47	0.84	1.00
4	25.35	0.157	54.71	0.37	0.67
6	25.47	0.197	41.37	0.58	0.84
8	25.40	0.315	25.85	1.50	1.34
10	25.45	0.480	16.96	3.48	2.04

A partir de la Figure III.6, On peut diviser l'étude de la variation de la taille des grains à deux intervalles :

- Dans la gamme de 0% à 4% l'augmentation de la taille des grains peut être expliquée par le remplacement d'un atome O par N dans l'anatase est moins prononcé, puisque les longueurs de liaison Ti – N (1.964 et 2.081Å) sont légèrement plus longs que le Ti – O (1.942 et 2.002Å), donc dans faible concentration de dopage, les atomes d'azote améliorera la croissance de l'anatase [4, 5].
- Dans la gamme de 4% à 10% la taille des grains diminue ce qui peut être interpréter par le fait que l'excès de dopage par N n'est pas active dans la substitution, mais il sert à accumuler dans les joints des grains se forme oxyde (NO_x),et provoquant alors la distorsion de la structure cristalline de la phase anatase[6, 7, 8,9,10].Un autre explication à la diminution de la taille des grains accord l'augmentation de la densité des sites du nucléation[10, 11].

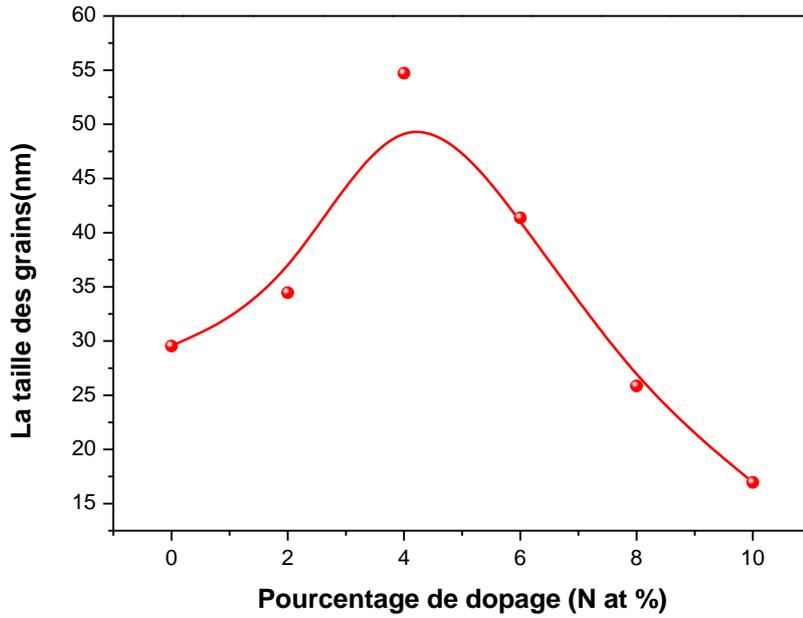


Fig.III.6 : La taille des grains en fonction du pourcentage de dopage.

En réalité la déformation " ϵ " calculée est une grandeur sans unité, qui est proportionnelle aux contraintes structurales bien connues causées par la distorsion du réseau. En utilisant le pic le plus intense (101) pour calculer les différentes valeurs de déformation et de densité de la dislocation de nos couches de TiO_2 dopées à l'azote. Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau (III.3) et illustrés dans la Figure (III.7) :

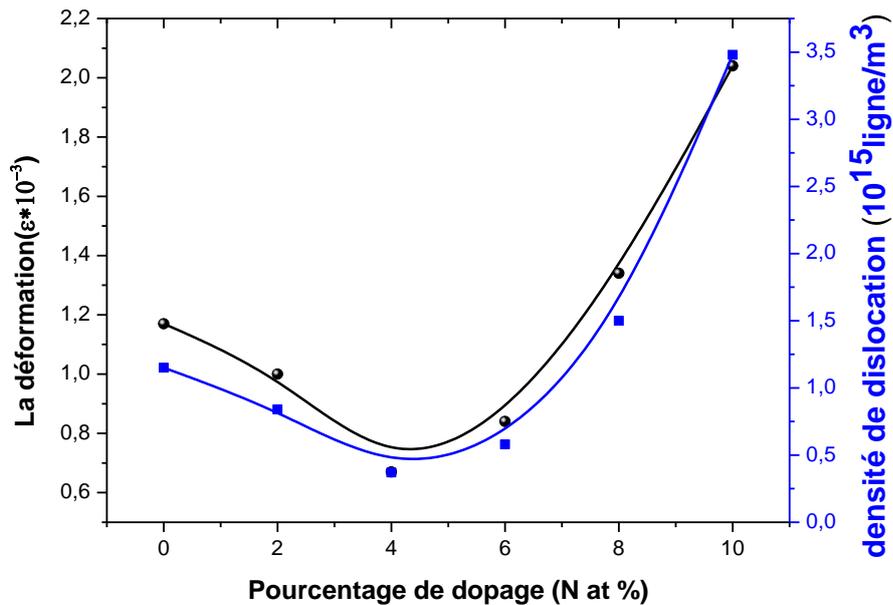


Fig.III.7. La variation de la déformation et la densité des dislocations des couches minces de TiO_2 dopées par l'azote.

À partir de la Figure (III.7), on peut distinguer deux gammes des variations qui sont :

- A partir de **0%**, jusqu'à **4%**, On note dans cet intervalle que la densité des dislocations la déformation diminués avec le dopage d'azote; cette diminution a été causée par l'augmentation des tailles des grains car lorsque la tailles des grains augmente les joints vont automatiquement diminuer.
- A partir de **4%**, jusqu'à **10%**, la déformation et la densité des dislocations augmente avec l'augmentation de dopage ce qui conduit à une accrue à cause de la diminution du taille de grains qui engendre une augmentation des joints des grains, ces derniers vont augmenter les défauts dans le réseau cristallin [12, 13,14].

III.2.1.3. Les paramètres de maille

Les paramètres de maille de nos couches sont calculés pour les mailles orientées sur la direction [101], en utilisant la loi de Bragg (**la relation II.3**) et la relation suivant [15] :

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2 + \frac{l^2}{c^2}} \quad \text{Où} \quad \frac{c}{a} = 2.5134$$

Les paramètres **a**, **c** et le volume sont présentés dans le tableau (III.4).

Tableau III.4 : les valeurs des paramètres de maille à différentes concentrations du dopant

pourcentage de dopage (at. %)	2θ (°)	d _{hkl} (Å)	a (Å)		C(Å)		volume (Å ³)
			c _(JCPDS) =3.785	c _(JCPDS) =9.514			
0	25.32	3.517	3.785		9.5141	136.3275	
2	25.43	3.502	3.769		9.4739	134.6069	
4	25.35	3.514	3.782		9.5049	135.9326	
6	25.47	3.498	3.765		9.4617	134.0876	
8	25.40	3.507	3.774		9.4861	135.1263	
10	25.45	3.497	3.764		9.4596	133.9956	

D'après le tableau (III.4) on note qu'il y a une légère différence entre les résultats obtenus et les valeurs standards de la fiche ASTM (JCPDS n° 21-1272) qui indique la compression de la maille. Cette différence peut être due à l'influence de dopage par l'azote [16,8].

III.2.3. Caractérisation optique

III.2.3.1. Spectres de transmittance

Il est clair que l'allure générale de nos spectres de transmittance est identique, ainsi qu'elle est formée de deux régions (figure III.8) :

Une région de forte transparence située entre 350 et 1100 nm, où la valeur moyenne de la transmission varie de 85% à 95% avec la variation du dopage. Les franges d'interférences observées dans tous les spectres sont dues à la réflexion multiple du rayonnement entre les deux interfaces du film mince de TiO₂, ce qui explique clairement l'homogénéité de nos couches et que leurs surfaces sont lisses et uniformes [17].

Une région de forte absorption correspond à l'absorption fondamentale ($\lambda < 350$ nm). Cette absorption est due à la transition électronique inter-bande. La variation de la transmission dans cette région est exploitée pour la détermination du gap optique [18].

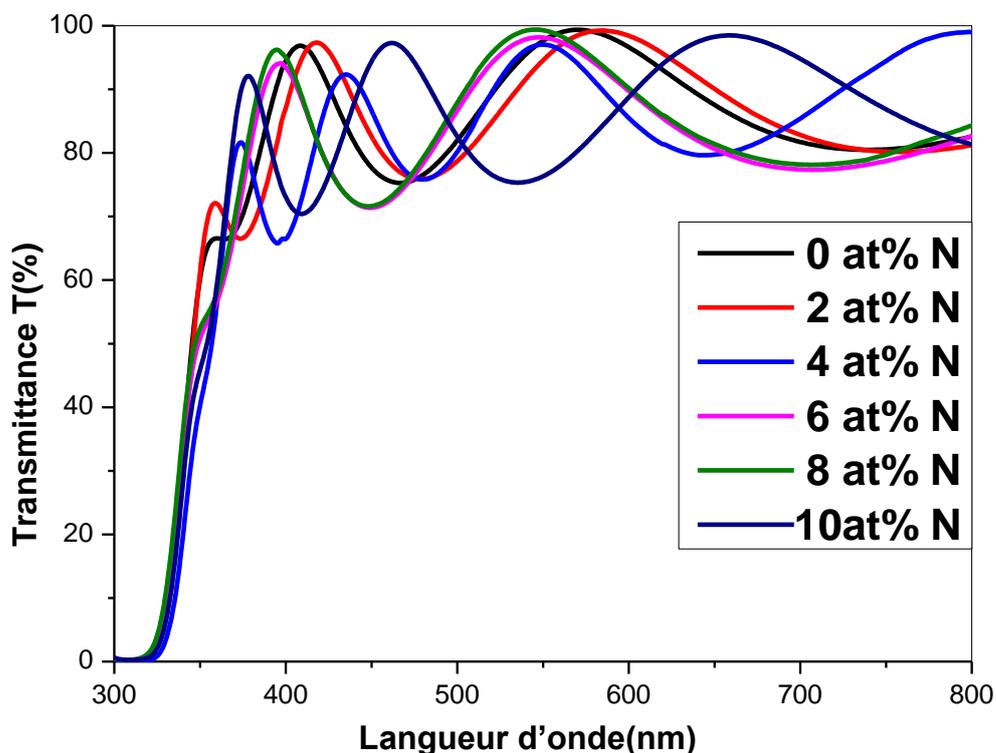


Fig.III.8 .Spectres de transmittance des couches minces deTiO₂ dopé par différent pourcentage d'azote.

III.2.3.2.L'énergie de gap (Eg)

On a balayé tout le domaine d'énergie et tracé la courbe $(\alpha hv)^2$ en fonction de l'énergie d'un photon $E = hv$. La partie linéaire est extrapolée à l'axe des x ($E = hv$) c'est-à-dire pour $\alpha = 0$, on obtient la valeur de E_g .

Les résultats de L'énergie de gap (E_g) de non couche minces de TiO_2 sont représentés dans le tableau III.4.

Tableau.III.4. Les valeurs de l'énergie de gap E_g à différents pourcentages de dopage.

Pourcentages de dopage (%)	E_g (eV)
0	3.754
2	3.748
4	3.717
6	3.742
8	3.752
10	3.723

On n'a pas observé une variation claire de l'énergie de gap E_g avec l'augmentation de pourcentage de dopage. On peut déduire que le dopage par l'élément d'azote n'est pas influé clairement sur l'énergie de gap E_g .

III.2.3.3.L'énergie d'Urbach

On obtient la valeur d'énergie d'Urbach à partir de l'inverse de la pente de la partie linéaire de la courbe $\ln \alpha$ en fonction de l'énergie d'un photon $E = hv$ (Fig.III.10).

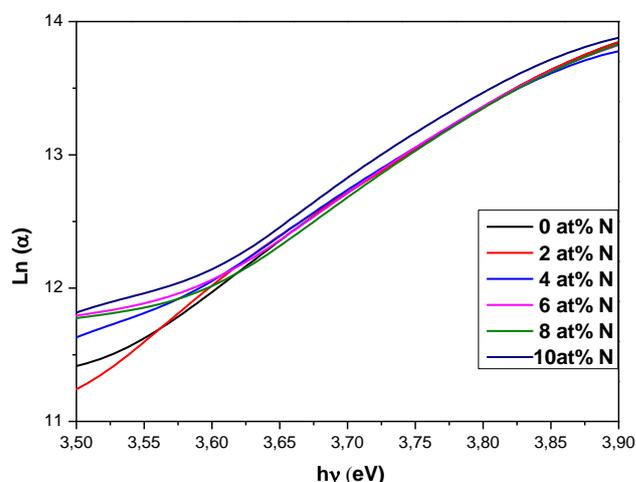


Fig.III.10. Détermination d'énergie d'Urbach (E_u) par l'extrapolation linéaire à partir de la variation de $\ln(\alpha)$ en fonction de l'énergie du spectre hv pour un film de TiO_2 .

Les résultats de L'énergie d'Urbach (E_u) de non couche minces de TiO_2 sont représentés dans le tableau III.5.

Tableau.III.5 : Les valeurs de l'énergie d'Urbach (E_u) à différents pourcentages de dopage.

Pourcentages de dopage (%)	E_U ($10^{-1}eV$)
0	1.45
2	1.54
4	1.59
6	1.53
8	1.52
10	1.49

Les résultats obtenus sont représentés dans la Figure (III.11)

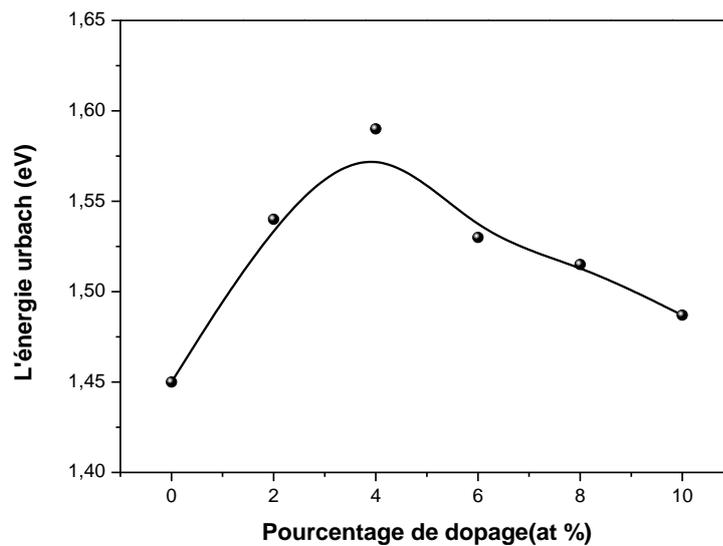


Fig.III.11 : La variation de l'énergie d'Urbach en fonction de pourcentage de dopage.

On a observé une augmentation de l'énergie d'urbach avec l'augmentation de pourcentage de dopage jusqu'à 4%. On peut expliquer cet accroissement de l'énergie d'urbach par l'augmentation de la taille des grains. Après 4%, l'énergie d'urbach est diminuée avec l'accroissement de taux de dopage. Dans ce cas, le comportement de l'énergie d'urbach relié à l'amélioration de l'état cristalline des couches minces élaborées.

Référence

- [1] A.Nakaruk , C.Y.Lin ,D.S.Perera ,C.C.Sorrell , Effect of annealing temperature on titania thin films prepared by spin coating, *J Sol-Gel SciTechnol* (2010) 55 328–334.
- [2] A. Taklit, «Dopage et caractérisation des couches minces d'oxyde de Titane(TiO₂) élaborées par voie sol-gel : L'effet du taux de chlorure d'Aluminium», mémoire de master, université de Biskra, (2018).
- [3] D.Mohamed, « Preparation and characterisation of Titanium dioxide and Zinc oxide thin films via Sol-Gel (spin coating) technique for optoelectronic applications», these de doctorat, université de Biskra.(2020).
- [4] I. OjaAcik, et al, Characterisation of samarium and nitrogen co-doped TiO₂ films prepared by chemical spray pyrolysis, *Applied Surface Science* 261 (2012) 735–741.
- [5] K.Prabakar,et al, Visiblelight-activenitrogen-dopedTiO₂ thin films prepared by DC magnetron sputtering used as a photocatalyst, *RenewableEnergy*33(2008)277–281.
- [6] Arunachalam, A., S. Dhanapandian, and C. Manoharan. "Effect of Sn doping on the structural, optical and electrical properties of TiO₂ films prepared by spray pyrolysis." *Journal deMaterialsScience:Materials in Electronics* 27.1 (2016): 659-676.
- [7] M. Ajili, N. Jebbari, N.K. Turki, M. Castagné, Effect of Al-doped on physical properties of ZnO Thin films grown by spray pyrolysis on SnO₂: F/glass, *Eur. Phys. J. Conf.* 29 (2012) 00002.
- [8] GuettafAmal, « L'effet du dopage par l'étain sur les propriétés des couches minces de TiO₂ élaborées par voie sol-gel (sping-coating) », mémoire master, univ Mohamed khider-Biskra, (2017).
- [9] Yahia Anouar, « Optimisation des couches minces d'oxyde d'indium propriétés préparées par sol gel spinprocédé de revêtement pour optoélectroniqueapplications», mémoire Doctorat, Univ Mohamed khider-Biskra, (2020).
- [10]A. Pustovalova, et al, Formation and structural features of nitrogen-doped titanium dioxide thin films grown by reactive magnetron sputtering, *Applied Surface Science*, Volume 534 (2020) 147572 .

- [11] S. Chala, «L'effet de dopage par l'aluminium sur les propriétés des couches minces de TiO₂ élaborées par voie Sol-Gel (spin coating)», mémoire de master, Université de Biskra, (2017).
- [12] ImenBouhafKherchachi, HananeSaidia, AbdallahAttaf, Nadir Attaf, Adel bouhdjar,Hamzabendjdidi, youcefBenkhetta, RahilAzizia, Mohamed Jlassi, "Influence of solution flow rate on the properties of SnS₂ films prepared by ultrasonic spray", *Optik* 127 (2016) 4043–4046.
- [13] R.Messemeche, H.Saidi, A.Attaf, Y. Benkhetta, S. Chala, R. Azizi, R. Nouadji,"Elaboration et caractérisation de couches nanocristallines de transparent dioxyde de titane (Anatase-TiO₂) déposé par un sol-gel (spin coating) processus" *Journal de Surfaces and Interfaces* 19 (2020) 100482.
- [14] O .Benkhetta « Effet de la concentration de la solution sur les propriétés des couches minces de dioxyde de titane déposées par spray pyrolyse ultrasonique », Mémoire de Master, Université de Biskra (2019).
- [15] M.Dahnoun,A. Attaf, H. Saidi, R Benatia, A. Yahia, C. Khelifi, A. Saadi, N. Attaf, H. Ezzaouia, L. Guerbous, High Transparent Titanium Dioxide Anatase Thin Films Deposited by Spin Coating technique: Effect of Annealing Temperature, *Journal of Nano electronics and Optoelectronics*, Vol 13, pp.1–7, 2018.
- [16] J.Tian et al, Effects of Co doping on structure and optical properties of TiO₂ thin films prepared by sol–gel method, *Thin Solid Films* 520 (2012) 5179–5183.
- [17] A. Hafdallah, F. Ynineb, W. Daranfed, N. Attaf et M. S. Aida, *Revue «Nature &Technologie»*, 6, 25-27(2012).
- [18] Senthil, T. S., et al. "Structural and Photoluminescence Properties of Sol-gel Spin Coated Nanocrystalline TiO₂ Films." *Journal of NanoScience and NanoTechnology* 1.1 (2012): P-06.

Conclusion générale

Au cours de ce travail, on s'est intéressé à l'élaboration et la caractérisation des couches minces de l'oxyde de titane dopées par l'azote, et obtenue par la méthode sol gel (sping-coating), dans le but d'étudier l'effet de dopage sur les propriétés des couches préparées.

Dans un premier temps, nous avons élaboré une série des films à différents pourcentage de dopage de 0% à 10% à partir des solutions de dépôt préparées soigneusement. Dans une deuxième étape, nous avons caractérisé nos échantillons par les techniques suivantes : La diffraction des rayons X pour l'étude structurale, la spectroscopie UV-Visible pour la caractérisation optique.

L'analyse des résultats de DRX a montré que les films de TiO_2 dopés et non dopés sont cristallisent dans la structure tétragonale de la phase anatase avec une orientation préférentielle selon le plan (101). La taille des grains varie en fonction de dopage de 29.54nm jusqu'à 16.96nm et la couche dopée à 4% présente la meilleur valeur de la taille des grains.

Les résultats de l'étude optique par la spectroscopie UV-Visible montrent que les couches obtenues ont une forte transmission dans le visible de l'ordre de 90%. Le gap optique de l'ordre de 3.7 eV avec l'accroissement de dopage. Ainsi que l'énergie d'urbach varié entre $1.45 * 10^{-1}$ eV et $1.59 * 10^{-1}$ eV.

Enfin, nous pouvons dire que nous avons réussi à élaborer des couches minces de TiO_2 dopées par l'azote par la méthode sol gel (sping-coating) avec de bonnes propriétés structurales et optiques qui permettent les utiliser comme fenêtres optiques.

Nos perspectives sont d'améliorer les propriétés descouches minces de TiO_2 pour les rends applicables dans les domaines photovoltaïques en utilisant par exemple :

- D'autre dopage.
- Co-dopage.
- Recuit à des températures élevées.

Effet du dopage par l'azote sur les propriétés des films minces de dioxyde de titane préparés par procédé sol gel (spin coating)

Résumé

Dans ce travail nous avons déposés des couches minces d'oxyde de titane non dopées et dopées par l'Azote (0% et 10 %), sur des substrats du verre par la méthode de sol gel (sping-coating). Les films ont été obtenus à partir des solutions de tétra-isopropoxide de titane dissous dans un mélange de l'éthanol, l'acétylacétone et le Chlorure d'ammonium comme source de dopant.

Les échantillons ont été analysés par la diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie UV-Visible (UV-Vis). Les résultats obtenus par la DRX ont montrés que les films préparés ont une structure tétragonale de type anatase. L'orientation préférentielle est (101) et la taille des grains varie entre 29.54 nm et 16.96 nm. Les spectres d'UV-Vis ont indiqué que la transmittance moyenne des films dans le visible est de l'ordre 90 %, et le gap de l'ordre 3.7 eV. Ainsi que l'énergie d'urbach varié entre $1.45 * 10^{-1}$ eV et $1.59 * 10^{-1}$ eV.

Mots clés : Couches minces, oxyde de titane, sol-gel (spincoating), Azote, dopage.

تأثير التطعيم بالازوت على خصائص الشرائح الرقيقة لثنائي أكسيد التيتانيوم المحضرة بطريقة سائل-هلام

ملخص

قمنا في هذا العمل التطبيقي بترسيب شرائح رقيقة لأكسيد التيتانيوم غير مطعمة ومطعمة بالازوت بنسبة تطعيم تتغير من 0% الى 10% على مساند من الزجاج باستعمال تقنية سائل-هلام (طريقة الترسيب باللف). الشرائح تم تحضيرها انطلاقا من محاليل رباعي ايزوبروبوكسيد التيتانيوم المذابة في خليط من الايثانول, الاستيل اسيتون و نترات الازوت المهدرج كمصدر للمطعم. العينات تم توصيفها باستعمال انعراج الاشعة السينية و مطيافية الاشعة فوق البنفسجية والمرئية.

نتائج انعراج الاشعة السينية ومطيافية الاشعة فوق البنفسجية و المرئية بينت ان الشرائح المحضرة هي لثنائي أكسيد التيتانيوم ذو بنية رباعية من نوع أناتاز. الاتجاه المفضل هو (101) ومقاس الحبيبات يتغير من 29.54 نانومتر الى 16.96 نانومتر، منحنيات مطيافية الاشعة فوق البنفسجية والمرئية اظهرت ان متوسط النفاذية في المجال المرئي في حدود 90%. الفاصل الطاقى في حدود 3.7 الكترون فولط. تتغير طاقة الاضطراب من $1.45 * 10^{-1}$ الكترون فولط إلى $1.59 * 10^{-1}$ الكترون فولط.

الكلمات المفتاحية: الشرائح الرقيقة، أكسيد التيتانيوم، سائل-هلام طريقة (الترسيب باللف)، الازوت، التطعيم.

*Effect of nitrogen doping on the properties of titanium dioxide thin films
prepared by sol gel (spin coating) process*

Abstract

In this study, undoped and N doped titanium oxide thin films were deposited onto glass substrates by sol gel spin coating method. The prepared films were obtained by dissolving titanium (IV) isopropoxide in a mixture of ethanol, acetylacetone, and ammonium chloride as doped source. The films were analyzed by the X-rays diffraction (XRD) and UV-Visible spectroscopy

The results obtained by the XRD showed that the prepared films have a tetragonale structure of anatase phase. The preferential orientation is (101) and the grains size change between 29.54 nm and 16.96 nm. The UV-Vis spectrum indicated that the transmission of the films in the visible is about 90% and the gap is about 3.7eV. In addition, the urbach energy varied between $1.45 \cdot 10^{-1}$ eV and $1.59 \cdot 10^{-1}$ eV.

Keywords: Thin films, titanium oxide, sol gel (Spin coating), nitrogen, doping.