

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

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

**UNIVERSITE DES FRERES MENTOURI-CONSTANTINE-1
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE**

N° d'ordre : 85/DS/2019

Série : 09/Phy/2019

THÈSE

PRÉSENTÉ POUR OBTENIR LE DIPLÔME DE DOCTORAT EN SCIENCES

Spécialité

SCIENCES DES MATÉRIAUX

OPTION

CÉRAMIQUES

**Etude de l'influence de terre rare (Er^{3+}) sur les propriétés structurales,
optiques et magnétiques des couches minces et xérogels de TiO_2**

Présentée par

HEIDER DEHDOUH

Soutenu le : 30/ 04/2019

Devant le jury :

Président : ABDELHAMID BOUBERTAKH Prof. Univ. Mentouri – Constantine 1

Rapporteur : RABAH BENSAHA Prof. Univ. Mentouri – Constantine 1

Examineurs : MOHAMED YACINE DEBILI Prof. Univ. badji mokhtar– anabba

ABDELHAMID SAKER Prof. Univ. badji mokhtar– anabba

Année 2018-2019

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

REMERCIEMENT

Le présent travail a été effectué au sein de l'équipe **OPTO-CERAMIQUES**, de laboratoire de céramiques, à l'Université Université Mentouri-Constantine-1. Je tiens à remercier tous les membres de cette équipe pour l'intérêt qu'ils ont manifesté au cours de la réalisation de ce travail.

Je remercie chaleureusement, Monsieur **Rabah BENSAHA** l'encadreur de cette thèse, de m'avoir accueilli dans son équipe, d'avoir accepté de diriger mes recherches et de réaliser mon travail dans les meilleures conditions. Je lui adresse ma gratitude pour sa disponibilité, ses conseils, son encouragement, sa patience et son amabilité.

Je suis très reconnaissant à Monsieur **ABDELHAMID BOUBERTAKH**, pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury.

Je remercie vivement Monsieur **MOHAMED YACINE DEBILI**, Professeur au Département de Physique à l'université à l'Université Badji Mokhtar-Annaba, d'avoir accepté de juger ce travail.

Je remercie aussi Monsieur **ABDELHAMID SAKER**, Professeur au Département de Physique à l'Université Badji Mokhtar-Annaba, d'avoir accepté d'être examinateur de ma thèse.

Je tiens à témoigner ma profonde reconnaissance et remerciement à le Monsieur **SEDRATI Hichem**, docteur à l'Université de Skikda, pour son soutien envers moi et pour ce travail recherche par tous les moyens disponibles avec beaucoup de gentillesse et politesse.

Mes sincères remerciements s'adressent également à messieurs Mr. **Mohamed cherif BENACHOUR**, doctorant au laboratoire de Céramiques de Université des Frères mentouri-Constantine-1 et attaché de recherche à l'Unité d'Unité de Développement des Couches Minces et Applications UDCMA-Sétif, Pour ses efforts pour entamer ce travail.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur **M.S AIDA** (Professeur au Département de physique, Université du roi Abdulaziz) et Monsieur **Boubakeur BOUDINE** (Professeur au Département de physique, Université des Frères mentouri-Constantine-1), pour l'aide qui m'ont apporté. J'ai pu à maintes reprises bénéficier de ses compétences scientifiques, techniques et humaines.

J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur **Miroslav D Dramicanin**, professeur à **l'Institut de sciences nucléaires de Vinča-Belgrade**, et les membres de son équipe de recherche : **Bojana Milićević, Jelena Papan** et **Ivica T. Vujčić** de m'avoir permis d'effectuer des caractérisations de MEB, DRX, PL et des tests de photocatalyse, au cours d'un stage de courte durée.

Je tiens tout particulièrement à remercier M^{elle} **Nadjet BOUHELAL**, attachée de recherche au **Centre de Développement des Technologies Avancées CDTA-Alger**, pour leur aide dans la caractérisation par diffraction des rayons-X, au cours de ce travail.

Que le professeur **Abderrahmane BOUABELLOU** et le Dr. **Adel TAABOUCHE** et Mr. **Djamel DAOUDI** ingénieur de recherche, du laboratoire des Couches Minces et Interfaces à l'université Mentouri de Constantine-1, trouvent ici l'expression de ma gratitude pour m'avoir fait profiter de la spectroscopie des lignes noires m-lines.

Je profite de cette occasion pour adresser mes sincères remerciements et ma profonde gratitude à Monsieur **Mourad ZERGOUG**, directeur de recherche au **Centre de Recherche en Technologies Industrielles CRTI-Alger**, qui a contribué dans ce travail en me faisant profiter du magnétomètre à échantillon vibrant « VSM », pour caractériser mes échantillons au sein du centre CRTI.

J'exprime mon énorme gratitude à Prof. **Nassira KEGHOUCHE**, Dr. **Chahra BOUKAOUS** Mm. **Nora OUAFK** et Mm. **Nihad DOUAS** du laboratoire microstructures et défauts dans les matériaux (LMDM), pour la caractérisation par DRX.

Je n'oublie pas de remercier le **Centre de recherche en technologies industrielles CRTI**, pour m'avoir accueilli dans **l'Unité d'Unité de Développement des Couches Minces et Applications UDCMA-Sétif**, et pour l'aide qui m'ont apporté. Et aussi notre équipe de recherche au sein de l'UDCMA, **Hakim FATMI, Ahmed Réda KHENTOUL** et **Rahima ZELLZGUI**, Je les en remercie vivement. Je remercie aussi Dr. **Halim MERBTI** le directeur de l'UDCMA Pour sa patience, sa compréhension et sa coopération.

Je suis également reconnaissant à mes nombreux amis, collègues et membre de l'équipe Opto-Céramiques : **Hanene BENSOUYAD**, Mme **Badreddine TOUBAL**, Mme **Dounia ADNANE**, Mme **Manel BRAHIMI**, **Widad BELDJEBLI**, **Aicha DOULA** et **Fatima LATRACHE** pour l'aide morale qu'ils m'ont accordée. Enfin, merci à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Je dédie ce mémoire à :

Mes chers parents. . .

Ma mère et mon père. Grâce à eux que je suis là. Et grâce à eux que je serai loin. Vous restez toujours dans mon cœur,

Mes frères et mes sœurs pour leurs encouragements et leurs soutiens,

Mes neveux et mes nièces,

Ma petite famille surtout mon fils barae,

... Toute la famille DEHDOUH

.... tous mes chers amis,

.... tous ceux et celles que j'aime de près et de loin.

Heider DEHDOUH

Sommaire

Introduction générale.....	2
Chapitre 1 Matériau TiO₂ : propriétés et applications	
I.1	Le dioxyde de titane TiO ₂ 5
I.1.1	Présentation générale 5
I.1.2	Structures cristallines de TiO ₂ 5
I.1.3	Propriétés du dioxyde de titane..... 5
I.1.4	Effet des défauts dans la matrice 9
I.1.5	Les nanomatériaux 10
I.1.6	Applications des couches minces..... 11
II.1	Généralités..... 22
Chapitre 2 : Procédé sol gel et synthèse de TiO₂	
II. 2	Principes physico-chimiques 23
II.2.1	Les précurseurs 23
II.2.1.1	Solution à base d'un précurseur inorganique..... 23
II.2.1.2	Solution à base d'un précurseur organique..... 23
II.2.2	mécanismes réactionnels 24
II.2.2.1	La réaction d'hydrolyse..... 24
II.2.2.2	La réaction de condensation..... 24
II.2.2.3	La réaction de polycondensation..... 24
II.2.3	La Transition sol-gel..... 25
II.2.4	Paramètres influençant la cinétique des réactions 26
II.3	Méthodes de dépôt des couches minces par voie sol-gel..... 27
II.3.1	Les techniques de dépôt des couches minces 28
II.3.1.1	Le spin-coating..... 28
II.3.1.2	Le dip-coating 29
II.3.1.3	L'enduction laminaire ou meniscus-coating 32
II.3.2	Densification des couches minces..... 32
II.3.2.1	Le séchage des couches minces 33
II.3.2.2	Le recuit des couches minces 34
II.4	Les avantages de la méthode sol-gel..... 34
II.5	Synthèse des nanostructures de dioxyde de titane par vois sol gel..... 34
II.5.1	Les ions trivalents des terres rares et leurs propriétés 37

II.5.2	TiO ₂ dopé par des ions d'erbium Er ³⁺	39
II. 6	Autres méthodes de dépôt des couches minces	40

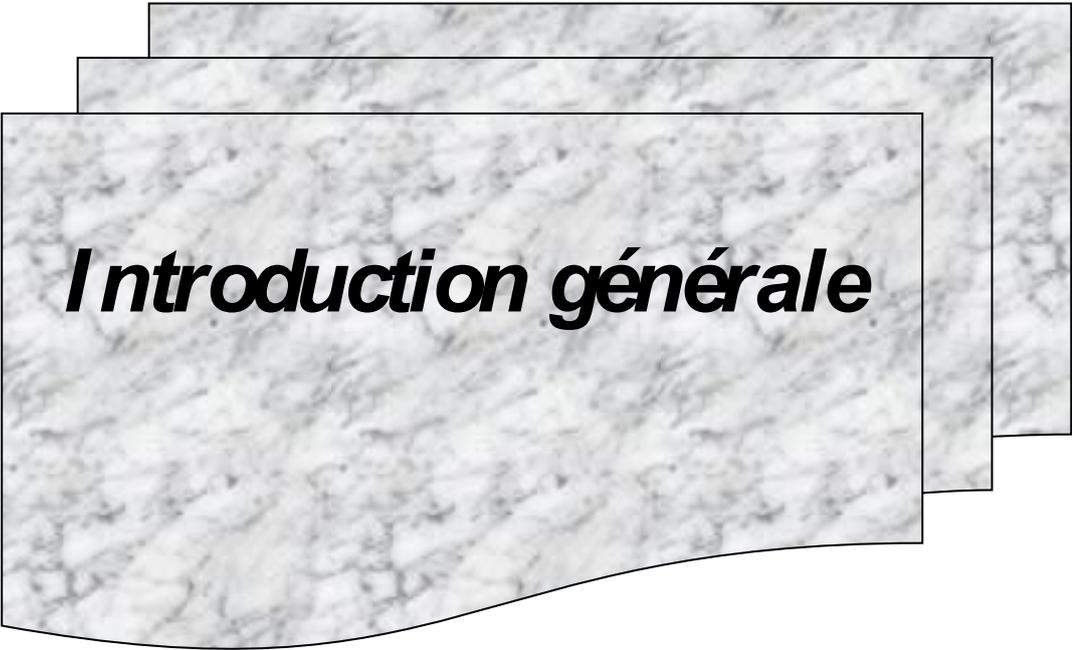
Chapitre 3 : Synthèse et caractérisations

III.1	Elaboration des couches minces et des xérogels.....	44
III.1.1	Préparation de la solution de trempage	44
III.1.1.1	Préparation de la solution de TiO ₂	44
III.1.1.2	Réaction de polycondensation.....	44
III.1.1.3	Préparation de la solution de dopage de l'erbium	46
III.1.1.3	Préparation de xérogels.....	47
III.1.2	Choix des substrats	47
III.1.3	Préparation et nettoyage des substrats	48
III.1.3.1	Préparation des substrats de silicium.....	48
III.1.3.2	Nettoyage des substrats.....	48
III.1.4	Elaboration des couches minces par la méthode trempage-tirage.....	48
III.1.5	Optimisation des paramètres de dépôt	49
III.1.6	Dépôt et recuit des couches minces et xérogels	51
III.1.6.1	Procédure de dépôt des couches minces	51
III.1.6.2	Procédure de recuit.....	51
III.2	Techniques d'analyse des couches minces.....	52
III.2.1	Diffraction des rayons-X(DRX).....	52
III.2.2	Spectrométrie Raman	53
III.2.3	Analyse calorimétrique différentielle (DSC)	54
III.2.4	Microscopie électronique à balayage (MEB)	54
III.2.5	Spectroscopie UV-visible	55
III.2.6	Microscopie à force atomique (AFM).....	55
III.2.7	Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	56
III.2.8	Photoluminescence	57
III.2.9	La spectroscopie des lignes noires : coupleur à prisme [130]	58
III.2.10	Le magnétomètre à échantillon vibrant « VSM »	62
III.2.11	Tests de Photocatalyse	62

Chapitre 4 : Résultats et discussions

IV.1	Analyses calorimétrique différentielle DSC	66
IV.2	Propriétés structurales.....	67

IV.2.1	Analyses Raman.....	67
IV.2.1.1	Effet de l'erbium.....	67
IV.2.1.2	Effet de l'épaisseur (nombre de trempages).....	70
IV.2.1.3	Effet de la température de recuit	71
IV.2.2	Analyses DRX	72
IV.2.2.1	Effet de l'erbium.....	72
IV.2.2.2	Effet de l'épaisseur (nombres de trempages).....	73
IV.2.2.3	Effet de la température de recuit.....	73
IV.2.2.4	Détermination de la taille des grains	74
IV.2.3	Analyses FTIR	75
IV.3	Propriétés morphologiques.....	76
IV.3.1	Microscopie électronique.....	76
IV.3.2	Microscopie à force atomique	80
IV.4	Propriétés optiques.....	85
IV.4.1	UV –vis Spectres de transmittance	85
IV.4.1.1	Indice de réfraction	86
IV.4.1.2	La densité.....	87
IV.4.1.3	Détermination de la largeur de la bande interdite E_g (gap optique).....	87
IV.4.2	Photoluminescence.....	90
IV.4.3	Spectroscopie des lignes noires (M-lines).....	91
IV.5	Propriétés magnétiques.....	94
IV.6	Tests photocatalytiques.....	97
	Conclusion générale.....	101
	Références	104



Introduction générale

Ces dernières décennies, l'utilisation de l'oxyde de titane TiO_2 sous forme de couches minces ou nano poudres est devenue d'une importance scientifique et technologique capitale, en raison de leurs propriétés contrôlables et modifiables. Plus d'attentions ont été concentrés sur les propriétés optiques, qui donnent un large panel d'applications technologiques, en particulier sur le dopage de l'oxyde de titane par des terres rares trivalents (RE) et les métaux de transitions dans les domaines d'optique, électriques et magnétiques tels que : les guides d'ondes, miroirs de Bragg, dispositifs électroluminescents (LEDs), fibres optiques et la photocatalyse [1-5]. Donc, ce type d'oxyde est utilisé comme matériaux multifonctionnel grâce à ses propriétés physiques.

Les oxydes inorganiques stables se sont révélés être d'excellentes matrices pour la production de matériaux luminescents en raison de leur stabilité thermique, chimique et mécanique, de plus, Il est très facile d'obtenir de nombreux types d'oxydes avec différents dopages, il est préférable d'utiliser les voies chimiques pour éviter les problèmes de solubilité et d'homogénéité de la solution du dopage [6]. Par exemple, l'oxyde d'yttrium (Y_2O_3) est une bonne matrice pour le dopage aux ions de terres rares en raison de la faible énergie du phonon, ce qui réduit considérablement la relaxation non radiale des états excités. Cependant, les coûts élevés de fabrication de ce matériau limitent son utilisation ultérieure. En alternative, on peut utiliser l'oxyde de titane TiO_2 , qui appartient à un groupe de matériaux semi-conducteurs avec une large bande interdite, une bonne sensibilité à l'absorption de la lumière et la capacité de transférer de l'énergie au dopant de terres rares. Des recherches particulièrement intéressantes sont consacrées au dopage de nanoparticules de TiO_2 par des ions de terres rares dans le but d'obtenir des nanomatériaux luminescents.

L'idée d'utiliser des ions de terres rares vient du fait qu'elles procédant un grand nombre de niveaux d'énergie excités leur permettent d'absorber et d'émettre des radiations dans un large intervalle de longueur d'onde, à partir de la région proche infrarouge (IR), visible (VIS) et ultraviolet (UV) du spectre électromagnétique. Chaque ion donne une couleur différente dans le spectre électromagnétique en raison des transitions d'énergie caractéristiques entre son état excité et celui de base.

L'erbium a été largement étudié, comme dopant dans les couches minces de TiO_2 [7-10], à cause de ses propriétés de photoluminescence, tels que les émissions multiples dans le domaine du visible et l'infrarouge, sa transition infra-f favorable et son état d'énergie intermédiaire $^4\text{I}_{11/2}$, et possède une longue durée de vie de 400 ps [11]. Donc, c'est un bon candidat pour donner de meilleures propriétés de photoluminescences, de guidage et en photocatalyse.

Actuellement, les semi-conducteurs magnétiques dilués à base d'oxyde (DMO) ou (ODMSs) ont beaucoup d'intérêt en raison de leur comportement ferromagnétique à la température ambiante.

La plupart des travaux dans les applications des ODMS's sont focalisés sur le TiO₂ dopé par des métaux de transition (TM = Mn, Ni, Co, Cu, Fe) [12-17]. La majorité de ces métaux sont ferromagnétiques, peu importe le matériau semi-conducteur accueillant. Il a été cru que les éléments de transitions (*3d*) sont nécessaires à l'excitation magnétique des oxydes, permettant ainsi l'application des DMS à la température de Curie (T_c) et dans la fabrication de dispositifs transparents à base de spin [18]. De plus, les récentes études théoriques basées sur des calculs *ab initio* ont prédit le comportement ferromagnétique avec la température T_c bien au-delà de la température ambiante des couches minces et des nanostructurées de TiO₂ anatase non dopé [19], et celles de TiO₂ dopées par les métaux alcalins comme l'anatase et le rutil [20-21].

L'étude menée dans le cadre de cette thèse porte principalement sur l'analyse des conditions expérimentales (recuit, épaisseur, etc.), en fonction de dopage et l'influence de ce dernier sur les différentes propriétés physico-chimiques des couches minces et des xérogels de TiO₂ nanostructurés. Le présent manuscrit est divisé en quatre chapitres :

Le premier chapitre concerne une étude bibliographique sur le dioxyde de titane ainsi que ses propriétés et ses applications technologiques dans les différents domaines.

Dans le second chapitre nous exposons d'une part les principes généraux relatifs au procédé sol gel, les paramètres influençant la cinétique des réactions et les mécanismes réactionnels du procédé, et d'autre part la synthèse de TiO₂ par voie sol gel.

Le troisième chapitre est consacré au protocole de préparation des couches minces et des xérogels de l'oxyde de titane non-dopées et dopées à l'erbium et les conditions adoptées, ainsi que les différentes techniques utilisées pour la caractérisation.

Les résultats expérimentaux obtenus et leurs interprétations font l'objet du quatrième chapitre. Pour ce faire, une étude paramétrique au cours de laquelle l'influence du dopage et les paramètres de dépôt sur la morphologie, la cristallinité, les propriétés optiques et magnétiques, etc. sera réalisée, pour des éventuelles applications.



Chapitre I

Matériau TiO_2 : propriétés et applications

1.1 Le dioxyde de titane TiO_2

1.1.1 Présentation générale

Le dioxyde de titane, également connu sous le nom d'oxyde de titane (IV) ou de titane, formule chimique TiO_2 . Lorsqu'il est utilisé comme pigment, il s'appelle titane blanc, Pigment blanc 6 ou CI 77891. Il est remarquable pour son large éventail d'applications, de la peinture au crème solaire à la coloration alimentaire. Le dioxyde de titane (TiO_2) existe pur dans la nature sous différentes formes minérales comme le rutile, Anatase et brookite. En outre deux formes à haute pression, la forme monoclinique de baddeleyite et la forme orthorhombique $\alpha\text{-PbO}_2$. Le dioxyde de titane ou l'oxyde de titane (TiO_2) qui est un semi-conducteur de type *na* large gap, est l'un des plus abondants composés sur notre planète et est un matériau très attrayant pour une variété d'applications.

Les caractéristiques physiques et chimiques uniques, l'abondance du matériau brut, la non-toxicité, ainsi que la stabilité thermique et chimique, en font du TiO_2 l'un des matériaux les plus employés dans les pigments, les filtres solaires UV, les cosmétiques, les implants médicaux, et les capteurs [22-25]. En plus de ces applications traditionnelles, le dioxyde de titane est utilisé dans de nombreuses autres applications émergentes, y compris l'optoélectronique, le photovoltaïque, la catalyse, les piles à combustible, les batteries, les fenêtres intelligentes, l'auto-nettoyage et de surfaces antibuée, et les semi-conducteurs magnétique dilués (DMS). Il est également le semi-conducteur de large bande le plus fortement étudié pour leurs propriétés, qui ont gagné un intérêt accru au cours des dernières années dans la communauté scientifique [26].

1.1.2 Structures cristallines de TiO_2

Le dioxyde de titane a une phase stable, le rutile tétragonale et deux phases polymorphes métastables, la brookite orthorhombique et l'anatase tétragonale. Les deux phases métastables se transforment en rutile (stable) lors de traitement thermique du matériau à des températures supérieures à 700 °C (à l'état pur, quand aucun dopant n'a été ajouté) [27]. Le rutile et la brookite aussi bien que l'anatase ont la même chimie, mais ils ont des structures différentes. À températures élevées, l'anatase se transforme en rutile. L'anatase partage plusieurs propriétés avec le rutile telles que la dureté et la densité [28]. Seules les phases rutile et anatase jouent un rôle dans les applications de TiO_2 . Une bonne partie des travaux qui portent sur le TiO_2 synthétisé par voies chimiques à partir de la phase anatase est généralement soumis à un processus de calcination afin d'atteindre la phase rutile stable. La phase brookite apparaît rarement dans les transformations des phases de dioxyde de titane, donc elle sera citée par la

suite dans les propriétés des phases de TiO_2 et nous allons simplement donner une brève synthèse des propriétés cristallines et structurales avec les phases anatase et rutile.

1.1.2.1 La phase TiO_2 Rutile

Son nom dérive du latin rutilus, rouge, en référence à sa couleur observée. Le rutile est la forme la plus stable du dioxyde de titane, et il est produit à haute température. Il est synthétisé et commercialisé depuis 1941. Le rutile a un groupe de symétrie D_{4h} [29], il comprend deux molécules par maille. Il a un réseau tétraédrique de cations de Ti^{4+} , et des octaèdres d'oxygène entourent les cations. L'octaèdre TiO_6 partage une arête commune le long de l'axe [001] et un sommet commun avec un autre octaèdre adjacent comme représenté sur figure I.2. La distance inter-ionique dans le rutile est de 1,983 Å et 1,946 Å pour la liaison Ti–O [30] (figure I. 1b), ainsi que 2,98 Å et 3,57 Å pour les liaisons Ti–Ti. Cette phase présente des activités photovoltaïques et photocatalytiques intéressantes [28-31].

1.1.2.2 La phase TiO_2 Anatase

L'anatase polymorphe du TiO_2 est l'une de ses deux phases métastables associée à la phase de brookite. L'anatase partage plusieurs propriétés avec le rutile telles que la dureté et la densité, mais la structure de la maille de la phase anatase est plus complexe que celle de la phase rutile.

L'anatase est de groupe de symétrie C_{4h} [32, 33], il comprend huit molécules par maille, chaque atome de titane est entouré par six atomes d'oxygène particulièrement équidistants et chaque atome d'oxygène est entouré par trois atomes de titane. L'anatase a une structure tétraédrique allongée avec des octaèdres d'oxygène irréguliers dans lequel les ions Ti^{4+} sont entourés de six ions oxygène, mais les liaisons chimiques entre les quatre ions Ti–O sont plus courtes que les deux autres ions d'oxygène, où les distances entre quatre atomes d'oxygène forment la base d'octaèdre, sont loin de l'ion central de 1,937 Å de titane, et les deux autres à 1,966 Å [31]. La distance entre les ions d'oxygène le long du bord de la cellule est de 3,039 Å et 2,465 Å, tandis que la distance entre les ions d'oxygène internes est de 2,793 Å. Les trois ions de titane entourant l'oxygène reposent sur les nodules d'un triangle équilatéral et forment des angles de 101,92° et 156,16° [34] (figure I.1a). Cette structure est formée à des températures plus basses que celles du rutile et de la brookite.

La phase métastable anatase se transforme en rutile (stable) lors de traitement thermique de recuit du matériau à une température supérieure à 700°C. Cette température de transition anatase-rutile peut inhiber ou promouvoir en fonction de plusieurs facteurs : processus de préparation, du recuit, du dopage et de la porosité [35]. Cette phase intéresse beaucoup de

chercheurs, à cause de son utilisation en photocatalyse et dans la technologie des cellules solaires. D'autres recherches sur des monocristaux d'anatase synthétisés, leurs études ont montrées des propriétés électriques complètement différentes de celles du rutile. Ces observations sont en accord avec l'étude des propriétés électroniques et optiques des films minces d'anatase [36,37].

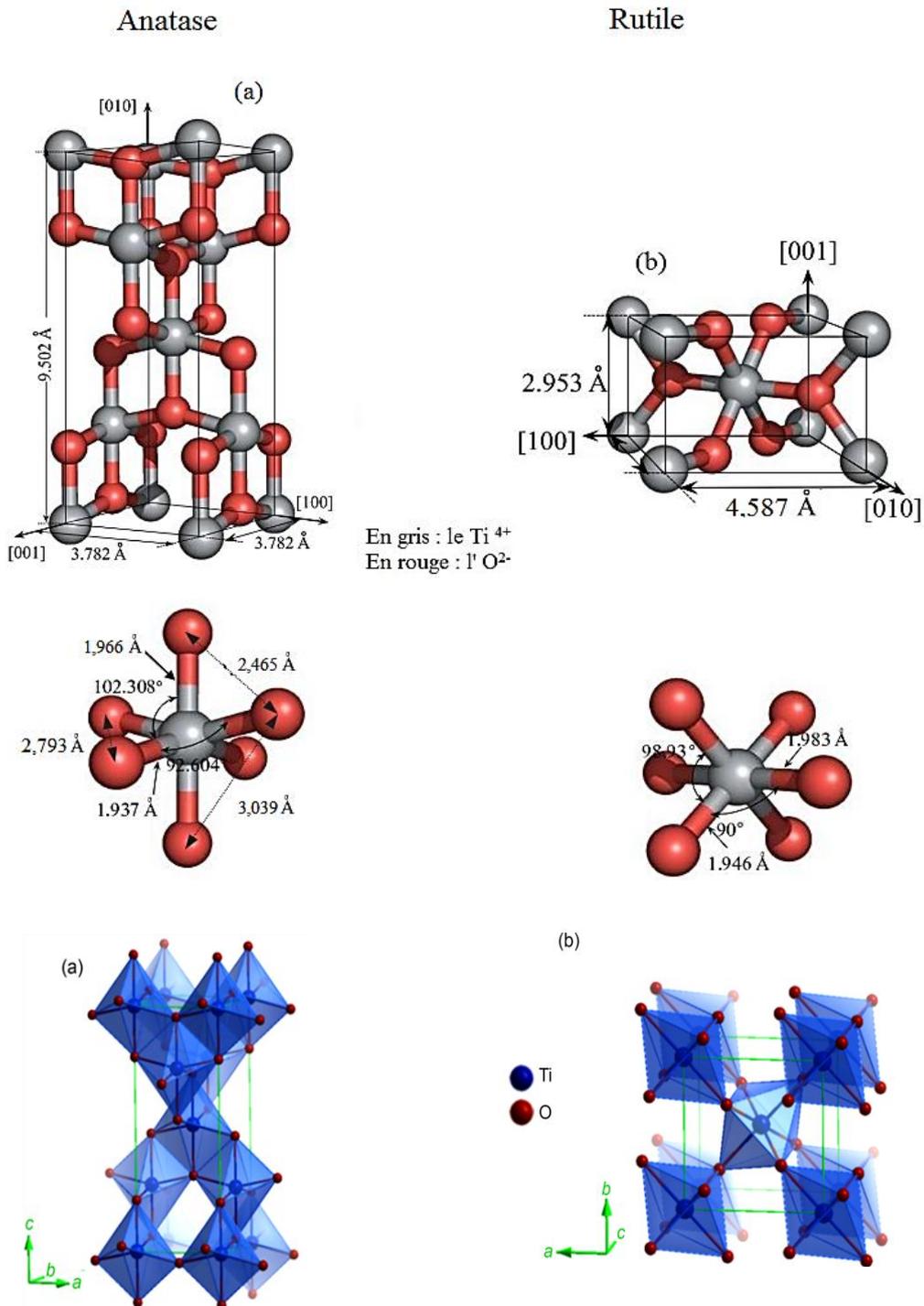


Figure. I.1. Structure de l'Anatase (a) et du Rutile (b) et la structure d'octaèdres [30-34,40].

1.1.2.3 La phase TiO_2 brookite

La structure brookite est plus compliquée et possède un volume de cellules plus important que les deux autres phases, est aussi la moins dense des trois formes (figure I.2). Elle se forme à des températures plus basses que celles du rutile. La brookite est orthorhombique avec une structure plus complexe. La brookite a un groupe de symétrie D_{2h} [38], il comprend huit molécules par maille. Les octaèdres TiO_6 sont disposés en chaînes parallèles à la direction [001], et celles-ci en couches parallèles [100]. La brookite se transforme en rutile à haute température. De plus, elle partage presque les mêmes propriétés que le rutile: la couleur, la dureté et la densité [39]. Cette phase a été peu étudiée. De plus, à l'heure actuelle cette phase présente peu d'intérêt aux yeux de la communauté scientifique.

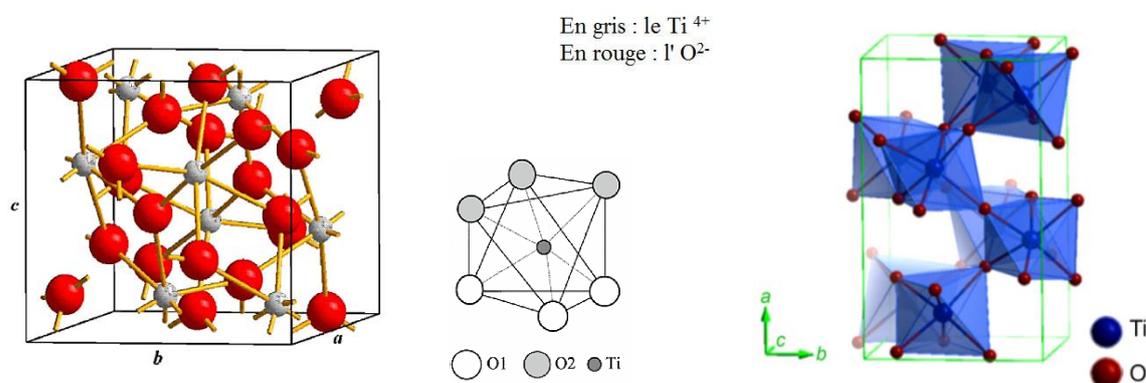


Figure. I.2. Structure de la Brookite et la structure d'octaèdres [40,41].

1.1.3 Propriétés du dioxyde de titane

1.1.3.1 Récapitulatif des propriétés d'anatase, du rutile et de la brookite [30,42]

Nom	Dioxyde de Titane, Oxyde de Titane (IV), Titania		
Formule Chimique	TiO_2		
Masse molaire $g.mol^{-1}$	79,890		
Phase Cristalline	Rutile	Anatase	Brookite
Système cristallin	Quadratique	Quadratique	Orthorhombique
a (Å)	2,953	3,782	9,184
b (Å)	2,953	3,782	5,447
c (Å)	4,587	9,502	5,145
Volume d'espace par unité TiO_2 (Å ³)	31,0	34,1	32,2
Densité (Kg/m ³)	4240	3830	4170
Indice de réfraction	2,75	2,57	2,586
Point de fusion °C	1855	↳transformé en rutile	↳ransformé en rutile
Rayon atomique (nm)	O : 0.066 (covalent) ; Ti : 0.146 (métallique)		
Rayon ionique (nm)	O (-2) 0.14 ; Ti (+4) 0.064		
Configuration électronique	Ti: $1S^22S^22P^63S^23P^63d^4$; O: $1S^22S^22P^4$		

1.1.3.2 Le gap E_g (bande interdite)

Il existe peu d'informations sur la nature de la transition de la bande interdite des films minces d'anatase monocristalline. Les calculs de la bande interdite ont montré que pour le rutile, la bande interdite minimale est directe avec une énergie (calculée) de 1,86 eV [43]. Les calculs mentionnés par Daude et al [44] donnent la même conclusion ; dans le travail de Mathieu et al [45], des valeurs expérimentales de 3,034 eV et de 3,049 eV (à 1,6 K) sont rapportées pour la transition de la bande directe interdite et indirecte permise dans le rutile.

Pour l'anatase, une énergie de bande interdite minimale de 2,11 eV a été calculée par G. Cangiani et al, la nature de cette transition étant définie comme étant nettement indirecte. L'écart direct le plus proche a été calculé à 2,57 eV. La nature indirecte de la bande interdite dans l'anatase est également indiquée dans la littérature [46]. Les résultats expérimentaux de la bande interdite dans Anatase monocristallin ont donné une valeur de 3,2 eV [47-49].

Aucun rapport de détermination expérimentale de la nature de la transition de bande interdite dans l'anatase n'a pu être trouvé. Puisque il n'y a pas une grande différence structurale entre l'anatase et le rutile, il est communément admis que les propriétés électroniques de l'anatase et le rutile sont similaires [47,49,50]. Ce qui n'est pas complètement vrai est montré par les différences obtenues pour les calculs de bande interdite. Il faut donc faire très attention en comparant les résultats rapportés dans la littérature.

1.1.4 Effet des défauts dans la matrice

Les défauts de réseau peuvent être introduits sous la forme de dislocations, de joints de grains, de lacunes ou d'atomes étrangers. Ils provoqueront une perturbation dans les sous-réseaux d'oxygène et/ou de titane, en fonction de leur taille, de leur charge et de leur position. En plus de provoquer une contrainte de réseau, la charge du site de réseau peut être modifiée.

Certains de ces défauts de réseau peuvent avoir une charge variable (par exemple des lacunes et des ions de métaux de transition), par conséquent, peuvent agir en tant que sites pièges pour des porteurs de charge [51]. Un exemple est les lacunes d'oxygène, qui présentent un double site de réseau positivement chargé. Ils peuvent agir comme un site piège aux électrons, en changeant leur charge en signe positif [52].

Les défauts peuvent créer de nouveaux états dans la bande interdite. Si ces états de défaut sont proches des bords de bande, ils permettent aux électrons de passer de la bande de valence de Ti au nouvel état électronique juste en dessous de la bande de conduction (niveaux donneurs), ou passer d'un nouvel état électronique juste au-dessus de la bande de valence (niveaux d'accepteur)

à la bande de conduction. Dans les deux cas, l'énergie nécessaire pour transporter un électron dans la bande de conduction est réduite.

Une autre question importante est la taille des cristallites et des grains du matériau. Avec une taille de particule décroissante, l'influence de la surface de la particule devient plus importante, ce qui signifie également que le nombre de défauts de réseau augmente. La petite taille (confinée) de la particule conduit également à la rupture de la continuité des niveaux électroniques dans la conduction ainsi que la bande de valence en niveaux d'énergie discrets.

1.1.5 Les nanomatériaux

Les matériaux de taille nanométrique sont regroupés sous le terme de «nanomatériaux» ou «nanostructures». Ils sont constitués de particules ou de granulés manufacturés dont l'un ou plusieurs dimensions sont inférieures à 100 nm selon le comité SCENIHR (Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks).

Les nanomatériaux peuvent être classés en quatre types selon leurs formes d'utilisation [53] :

- Nanomatériaux de dimension 0 (**0D**) : matériaux sous forme dispersée, aléatoire ou organisée, comme dans les cristaux colloïdaux pour l'optique ou les fluides magnétiques.
- Nanomatériaux de dimension 1 (**1D**) : matériaux sous forme de nanofils, de nanofibres ou de nanotubes.
- Nanomatériaux de dimension 2 (**2D**) : matériaux sous forme de couche mince, comme dans les dépôts d'agrégats ou de revêtements épais obtenus par projection plasma, voie électrochimique ou chimique, etc.
- Nanomatériaux de dimension 3 (**3D**) : matériaux comportant des nanocristallites.

1.1.5.1 Couche mince

Par définition, une couche mince est une fine pellicule d'un matériau déposée sur un autre matériau, appelé "substrat" dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur a été fortement réduite de telle sorte qu'elle varie de quelques nanomètres "nm" à quelques micromètres " μm " (typiquement ce sont des couches de 10 ... 100 nanomètres d'épaisseur).

Cette faible distance entre les deux surfaces limites entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques [54,55], très souvent un tel petit nombre de couches atomiques possède des propriétés très différentes. Par exemple la réflexion optique ou l'absorption peuvent être maîtrisées de manière très précise, de même pour la conductivité électrique.

La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et celui en couches minces est liée au fait 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. En revanche, lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépasse un certain seuil l'effet d'épaisseur devient minime et le matériau retrouve les propriétés bien connues du matériau massif [55].

1.1.5.2 Intérêt des couches minces et nanostructures

L'intérêt accordé aux couches minces provient essentiellement de l'utilisation économique des matériaux en rapport avec les propriétés physiques et de la simplicité des technologies mise en œuvre pour leur réalisation (élaboration facile, peu coûteuse).

Une grande variété de matériaux est utilisée pour produire ces couches minces. Citons les métaux, alliages (possibilité de faire plusieurs alliages : binaires, ternaires, quaternaires), composés réfractaires (oxydes, nitrures, carbures), les composés intermétalliques et les polymères.

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 support sur lequel elle est construite (même s'il arrive parfois que l'on sépare le film mince dudit support).

En conséquence, il est impératif de tenir compte de ce fait majeur dans la conception, à savoir que le support influence très fortement les propriétés structurales de la couche qui y est déposée. 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 par exemple.

Il résulte de ces deux caractéristiques essentielles d'une couche mince la conséquence suivante : une couche mince est anisotrope par construction [55].

1.1.6 Applications des couches minces

La modification de la surface d'un substrat permet de coupler les propriétés du matériau de cœur (ou substrat) et du matériau de surface, ce dernier peut être soit directement issu du substrat dans le cas d'un traitement de surface ou d'un matériau d'apport pour un revêtement de surface. La modification de la surface d'un substrat apporte une ou plusieurs propriétés physicochimiques supplémentaires à ce dernier (résistance à la corrosion, isolation électrique...) : l'utilisation d'un substrat à faible valeur ajoutée permet de déduire les coûts de fabrication tout en ayant les propriétés physico-chimiques de surface requises.

Au cours du XX^{ème} siècle, les applications les plus pointues des couches minces se sont diversifiées dans de nombreux domaines d'application [56,57] tels que :

- ✚ **La microélectronique** : (les jonctions PN, diodes, transistors, matériaux piézoélectriques, lampes LED, supraconducteurs.
- ✚ **l'optique** : le développement des capteurs de rayonnements plus efficaces, comme les couches antireflet dans les cellules solaires, tains des miroirs. Traitement antireflet comme des objectifs d'appareil photo, photo-détecteurs, afficheurs-écrans plats, applications ophtalmiques, guides optiques (contrôles d'énergie–architecture, véhicules, conversion d'énergie, etc.).
- ✚ **En mécanique** ; des revêtements tribologiques (lubrification sèche ; résistance à l'usure, l'érosion, l'abrasion ; barrières de diffusion).
- ✚ **En chimie** : les couches minces sont orientées vers une meilleure tenue à la corrosion par la création d'un film étanche (résistance à la corrosion) capteurs de gaz, revêtements catalytiques. Notons aussi en biologie surtout dans les micros capteurs biologiques, bio puces, matériaux biocompatibles.
- ✚ **Micro et nanotechnologies** : tels les capteurs chimiques, micro fluide, actionneurs, détecteurs, optique adaptative, nano photonique.
- ✚ **Magnétique** : en stockage d'information (mémoire d'ordinateur), dispositifs de sécurité, capteur. Donc il existe une multitude d'application dans différents domaines. Nous pouvons citer en détails quelle que applications par la suite.

1.1.6.1 Spintronique

Si l'électronique classique utilise principalement des interactions mettant en jeu la charge de l'électron. La spintronique exploite l'influence du spin sur la conduction électrique l'exploitation de ces nouveaux matériaux fait intervenir le spin de l'électron plutôt que sa charge. Son origine est issue de recherches fondamentales sur les propriétés de transport des métaux ferromagnétiques. Elle s'est développée en 1988 après la découverte de la magnétorésistance Géante (GMR) et est aujourd'hui en pleine expansion. C'est un effet quantique observé dans les structures de films minces composées d'une alternance de couches ferromagnétiques et de couches non magnétiques. Elle manifeste sous forme d'une baisse significative de la résistance observée sous l'application d'un champ magnétique externe.

La spintronique est utilisée dans plusieurs domaines d'application ; parmi eux on compte la lecture des disques durs [58].

La réalisation de dispositifs exploitant ce concept nécessite des matériaux dont la conductivité électrique varie fortement, avec la température, sous l'influence d'un champ magnétique. Ces matériaux doivent être ferromagnétiques ou ferrimagnétiques avec des températures de Curie supérieures à la température ambiante. La conductivité des métaux ferromagnétiques (fer, cobalt, nickel) est peu sensible à leur aimantation et il en est de même

pour la plupart des alliages métalliques. Les alliages de fer-nickel à 78 % de nickel, d'une très grande perméabilité magnétique (permalloy) font l'exception puisqu'ils présentent une magnétorésistance saturable par des champs très faibles.

Des efforts considérables sont investis dans l'optimisation des conditions de synthèse afin de finement contrôler et d'améliorer les propriétés de ce système. Des matériaux fortement polarisés en spin à température ambiante, consiste à synthétiser de nouveaux oxydes ferromagnétiques à haute température de Curie en dopant des oxydes semi-conducteurs non magnétiques généralement, avec des ions magnétiques ou non magnétiques. On obtient ainsi des oxydes magnétiques dilués ("Diluted Magnetic Semi-conductors" DMS) Figure I.3. Parmi ceux utilisés, on peut citer le TiO_2 , ZnO ou le CeO_2 [51,59-60]. Un dispositif emblématique du développement récent de la spintronique, est basé sur les propriétés ferromagnétiques de matériaux DMS est le Transistor de Spin à Effet de Champ (SFET). Nous montrons dans la Figure I. 4, un exemple de transistor SFET réalisé à partir d'oxyde de zinc dopé.

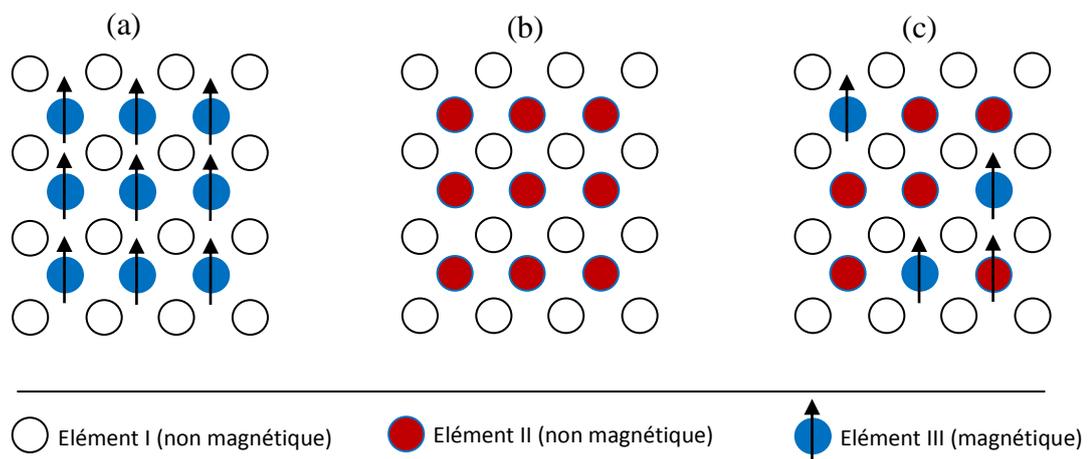


Figure. I.3. Différents types de semi-conducteurs : (a)semi-conducteur magnétique ; (b) semi-conducteur non magnétique; (c)semi-conducteur magnétique dilué DMS [61].

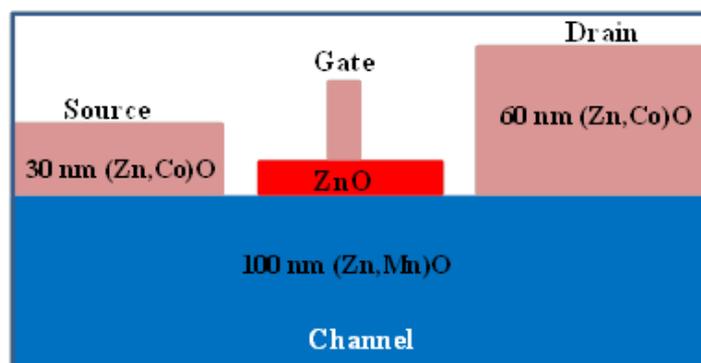


Figure. I. 4. Représentation schématique d'un transistor de spin à effet de champ réalisé à partir d'oxyde de zinc dopé [59].

Dans le cas de TiO_2 en couches minces, Le ferromagnétisme avec une température de Curie supérieure à la température ambiante a été découvert dans des couches minces de TiO_2 dopé au Co par Matsumoto et al [62]. Il s'agit de couches minces de composition $Ti_{1-x}Co_xO_2$ ($0 \leq x \leq 0.08$), synthétisées en utilisant l'épitaxie par jet moléculaire sur des substrats $LaAlO_3$ (001) et $SrTiO_3$ (001) à des températures de 680-720 °C (figure I.5).

Cette découverte a donné lieu à l'étude des semi-conducteurs avec des ions métalliques introduits dans les sites cationiques et les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) avec lesquels on a pu obtenir de nouveaux matériaux avec des applications potentielles dans les dispositifs spintroniques et magnéto-optiques. Il a été constaté que les couches minces de TiO_2 dopé avec les métaux de transition (eg. Fe, Cr, Ni et Mn) sont ferromagnétiques au-delà de la température ambiante [63-66].

D'autre part, de nombreux articles soutenaient les sources intrinsèques du ferromagnétisme à la température ambiante (le ferromagnétisme entre spins localisés se produit via des porteurs délocalisés avec une interaction à longue distance). Une majorité d'articles récents est en faveur du point de vue ultérieur et affirme que le ferromagnétisme est lié à la présence de défauts tels que l'oxygène ou les interstitiels métalliques. Le cobalt dopé au TiO_2 sous différentes formes (film mince, nanoparticules, nanorods) est le système le plus étudié du point de vue des propriétés magnétiques.

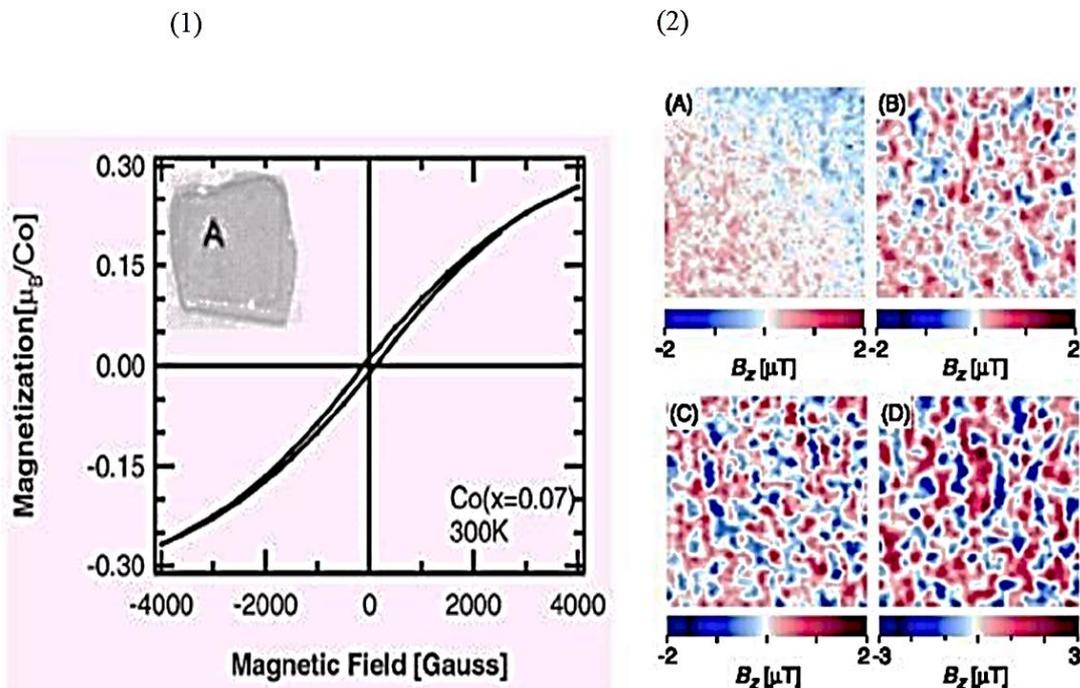


Figure. I.5. (1) Aimantation en fonction du champ pour une couche mince de composition $Co_{0.07}Ti_{0.93}O_2$ [62]. (2) Observation de domaines magnétiques dans des couches minces d'anatase dopées à différents taux de Co : A ($x=0$) ; B ($x=0.02$) ; C ($x=0.03$) et D ($x=0.06$).

1.1.6.2 Guide d'onde planaire (bidirectionnelles)

Un guide d'onde planaire est un milieu diélectrique limité par deux autres milieux (un substrat et un superstrat), donc c'est un empilement de trois couches de matériaux d'indices de réfraction différents. Dans le cas d'un guide plan les interfaces entre les milieux sont planes. Le guide d'ondes planaire est généralement représenté par un milieu diélectrique d'épaisseur (d) et d'indice n_f , limité de part et d'autre par un substrat et un superstrat (en général l'air), d'indices respectifs n_s et n_a ($n_a = 1$), inférieurs à n_f représenté dans la figure I.6.a.

Les guides plans peuvent avoir un profil à saut d'indice (n_f constant sur toute l'épaisseur), Ou à gradient d'indice (n_f varie avec la profondeur). Dans le cadre de ce travail, on limitera notre étude aux guides plans à saut d'indice comme le montre la figure I.6.b.

L'atténuation de la lumière guidée se propageant dans un matériau donné, doit être la plus faible possible, donc avec des faibles pertes.

La propagation de la lumière dans ce type de structure implique que son indice de réfraction (n_c) soit plus élevé que celui du substrat (n_s) ainsi que celui du superstrat (n_a). Le superstrat d'un guide non recouvert correspond à l'air ($n_a = 1$). La figure I.6.a, représente un tel guide qui peut être plan.

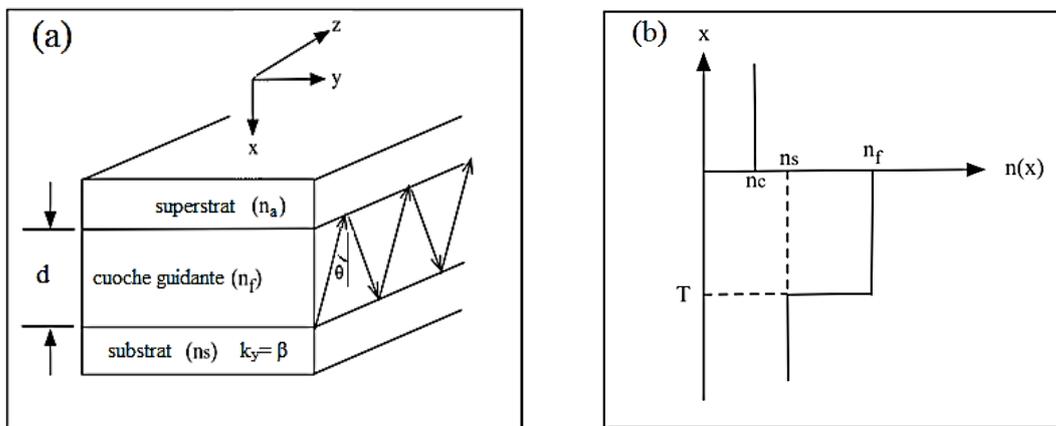


Figure. I.6. Schéma de : (a) propagation d'un rayon lumineux dans un guide optique planaire suivant la direction Y avec la propagation dans un guide à deux dimensions, (b) un Profil à saut d'indice.

On dit qu'il y a propagation guidée lorsqu'un rayon lumineux subit des réflexions totales qui le confinent à l'intérieur du guide et que l'onde électromagnétique sinusoïdale associée se retrouve en phase avec elle-même après un trajet, donc elle peut être traitée dans une première approche par la théorie des rayons, issue de l'optique géométrique, et par l'optique ondulatoire décrite par les équations de Maxwell.

Le modèle du rayon optique permet une approche très simplifiée du processus de guidage de la lumière. La réflexion partielle ou totale du rayon lumineux à l'intérieur du guide est

gouvernée par la loi de Descartes. Le rayon est guidé lorsque son angle d'incidence par rapport à la normale aux interfaces est supérieur aux angles critiques θ_c et θ_s définis par (eq. I.1) :

$$\theta_c = \sin^{-1} \frac{n_a}{n_c} \quad , \quad \theta_s = \sin^{-1} \frac{n_s}{n_a} \quad (\text{I.1})$$

Dans notre cas $n_s > n_a$, d'où $\theta_s > \theta_c$. La lumière est alors confinée dans la couche guidante par des réflexions internes aux interfaces supérieures et inférieures, et se propage suivant des trajectoires en zigzag périodiques le long du guide (figure I.6.a).

Le vecteur d'onde \vec{k} , caractéristique de la propagation, est orienté suivant la normale à la surface du plan d'onde et est défini par (eq. I.2):

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi}{\lambda_0} = k_0 \cdot n_c = \frac{\omega}{v_f} \quad (\text{I.2})$$

Où \vec{k}_0 et k ; vecteurs d'onde dans le vide et dans le guide ;

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

v_f : vitesse de propagation dans le guide ;

ω : fréquence de propagation du signal.

Les modes guidés sont généralement caractérisés par leur constante de propagation β (eq.I.3) :

$$\beta = \frac{\omega}{v_f} = k_0 \cdot n_c \cdot \sin \theta \quad (\text{I.3})$$

Les angles d'inclinaison θ ne prennent que des valeurs discrètes correspondant aux angles de propagation des modes. v_p est la vitesse de phase du mode guidé. Pour chaque angle θ , la constante de propagation normalisée ou de l'indice effectif du mode m- est définie par (eq. I.4) :

$$N_m = \frac{\beta}{k_0} = n_c \cdot \sin \theta \quad (\text{I.4})$$

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

1.1.6.3 Cellules solaires

Dans le contexte mondial de développement des énergies renouvelables, la conversion photovoltaïque se positionne comme alternative prometteuse aux énergies fossiles en raison

d'une ressource potentiellement inépuisable, par conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique, par exploitation de l'effet photovoltaïque qui apparaît à la jonction d'un semi-conducteur.

Au début des années 90, Brian O'Regan et Michael Grätzel [63] ont été les premiers à introduire les composants à base de matériaux organiques dans les cellules hybrides sensibilisées à colorant, ou dye-sensitized solar cells (DSSC), dont le rendement a dépassé le 12%. Dès lors, les cellules sensibilisées à colorant, DSSC, n'ont cessé de se développer et l'utilisation des oxydes semi-conducteurs inorganiques à large bande interdite a connu un grand essor.

Les cellules sensibilisées à colorant, DSSC, existent sous deux formes. La structure d'une cellule sensibilisée solide typique est représentée sur la Figure I.7.a), les deux structures sont similaires, Elles se composent d'une monocouche d'un colorant métallo-organique ou organique greffé à la surface d'un oxyde semi-conducteur nanostructuré sous forme d'une couche poreuse de plusieurs microns d'épaisseur. Le système est alors rempli par un électrolyte liquide contenant un couple d'oxydo-réduction (dans le cas de DSSC solide le TiO_2 mésoporeux est infiltré par l'électrolyte), enfermé entre deux électrodes dont l'une est transparente.

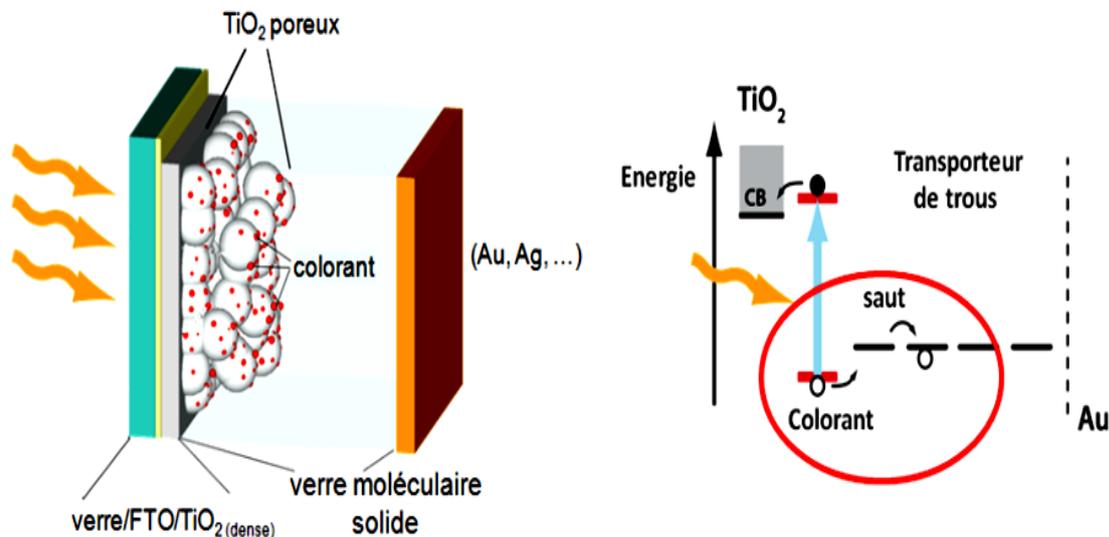


Figure. I.7. Schéma d'une cellule sensibilisée à colorant à base d'un transporteur de trous solide [64].

Le principe de fonctionnement des cellules sensibilisées basées sur le dioxyde de titane TiO_2 comme semi-conducteur est inspiré du phénomène de photosynthèse, où plusieurs molécules pigmentées jouent le rôle d'antennes réceptrices de rayonnement et transfèrent l'excitation vers un centre actif. La conversion photovoltaïque dans ce type de cellules, est initiée par l'absorption des photons incidents par le colorant, qui les font passer de leur état d'énergie fondamentale à un état électroniquement excité, ce qui permet d'injecter les électrons dans la

bande de conduction du dioxyde de titane (TiO_2). Les électrons après l'injection circulent dans les couches poreuses TiO_2 vers l'électrode transparente conductrice FTO (Fluorinated Tin Oxyde). Par Ailleurs, la régénération du colorant est effectuée par l'électrolyte qui reçoit les électrons de l'autre côté de la cellule après la circulation des électrons dans le circuit extérieur [22].

1.1.6.4 Photocatalyse

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

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

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

Les réactions photocatalytiques avec le TiO_2 , sont limitées à des longueurs d'ondes inférieures à 400 nm, c'est-à-dire dans l'ultraviolet UV figure I .8.

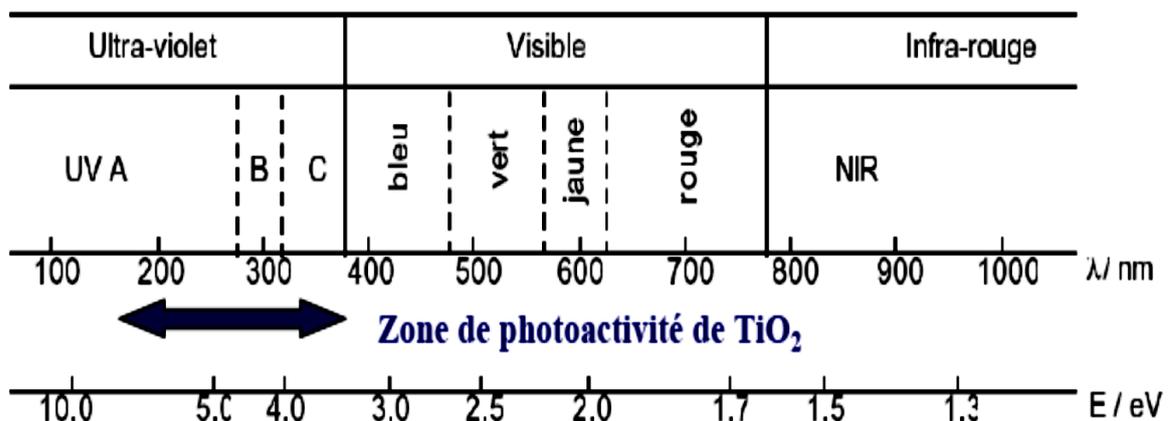
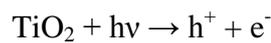


Figure .I .8. Spectre de la lumière avec la zone d'action du TiO_2 .

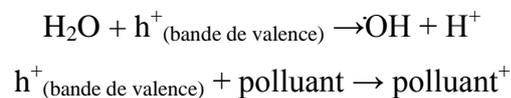
Des matériaux pouvant travaillés dans le visible sont plus souhaitables en termes d'utilisation de la lumière naturelle. En effet, seulement 5% de la lumière solaire est utilisée dans le cas de l'anatase. Pour cette raison, le dopage de TiO₂ anatase a été étudié pour déplacer son gap dans le visible.

Il a été montré que le dopage par les métaux de transition comme V, Cr, Mn, Fe et Ni, permet un décalage vers le visible de la bande d'absorption du TiO₂ (création des défauts dans la bande interdite). Ce décalage dépend de la quantité de dopant introduite. L'effet des éléments dopants sur le décalage est la suivant : V, Cr, Mn, Fe, Ni. Ceci permet d'utiliser la lumière solaire plus efficacement et ce jusqu'à 20% à 30% de mieux [65, 66].

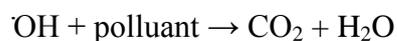
Le processus photocatalytique repose sur l'excitation de TiO₂ par un rayonnement lumineux de longueur d'onde inférieure à 400 nm, ce qui correspond à une énergie supérieure ou égale à la largeur de la bande interdite (3,2 eV) [68], figure I.9:



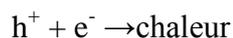
Un électron de la bande de valence est promu à la bande de conduction avec formation d'un trou positif (h⁺). Les trous réagissent avec l'eau et les polluants organiques adsorbés sur la surface de TiO₂, suivant les réactions :



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



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



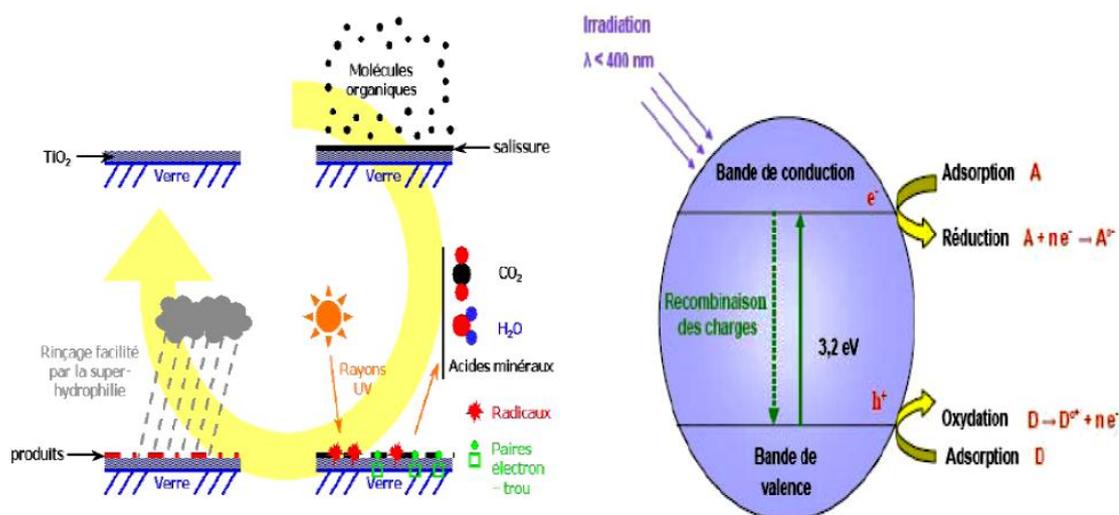
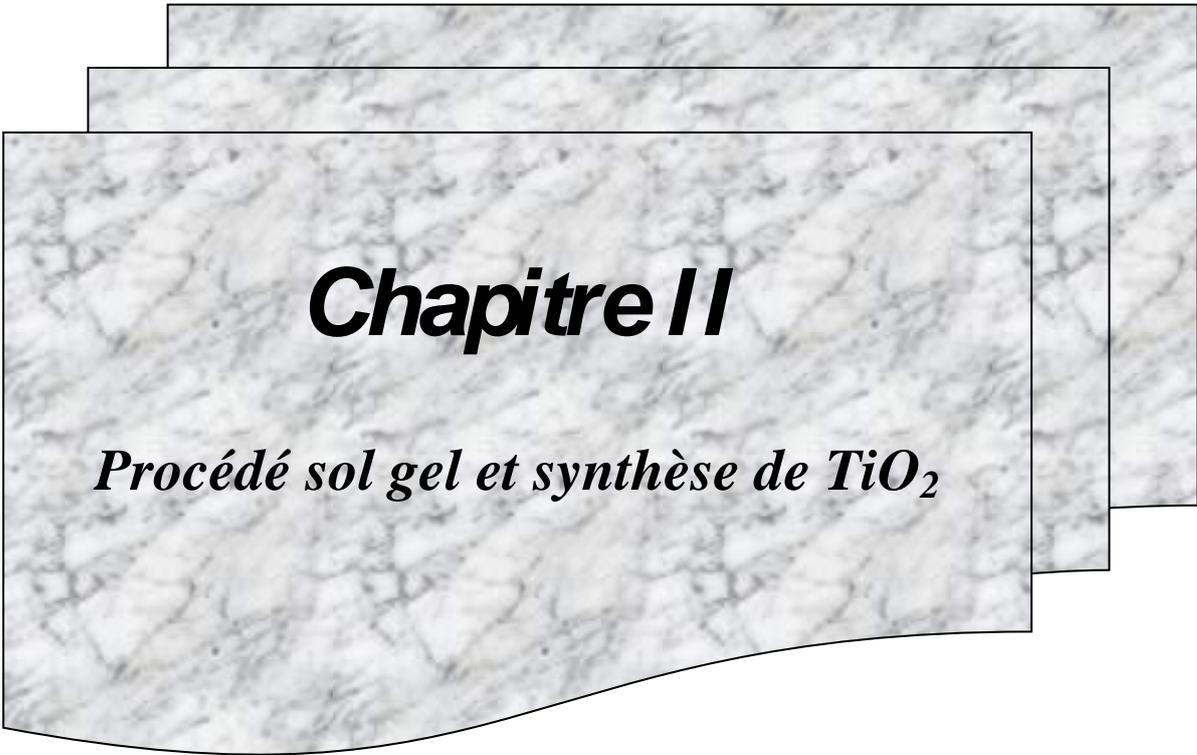


Figure. I. 9. Schéma de principe du mode d'action d'une particule de TiO_2 anatase activée [67].

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

La vitesse de diffusion des paires et leur taux de recombinaison dépendent de plusieurs facteurs, essentiellement structuraux : La composition allotropique [69], la cristallinité [70], la taille des cristallites [71], et le taux de dopage ionique [72]. Ces facteurs ont une influence sur l'activité photocatalytique également. D'autre part, l'activité photocatalytique dépend de la nature chimique du polluant et de la complexité chimique de sa molécule [67].



Chapitre II

Procédé sol gel et synthèse de TiO_2

II.1 Généralités

La méthode sol-gel permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (monolithes, films minces, fibres, poudres). Cette grande diversité, tant de matériaux que de mise en forme, a rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques comme l'optique [73], l'électronique [74] et les biomatériaux [75].

En outre, elle présente l'avantage d'utiliser une chimie douce et de pouvoir conduire à des matériaux très purs et stœchiométriques [76]. Le principe de base du procédé sol-gel (correspondant à l'abréviation de «solution-gélification») est le suivant : une solution à base de précurseurs en phase liquide, se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques de type polymérisation à température ambiante [77].

Ce procédé consiste à synthétiser un réseau inorganique amorphe par une réaction chimique en solution et à température ambiante. Les précurseurs employés sont souvent des organométalliques du type alcoxydes, car ils sont très solubles dans les solvants habituels. Leur taux d'hydrolyse est facilement contrôlable et ils sont sous forme de monomères inorganiques. Les différentes étapes mises en jeu dans un procédé sol-gel sont décrites sur la Figure (II.1).

Le précurseur est mis en solution dans un solvant sous agitation. La solution est alors hydrolysée au contact d'eau. Après hydrolyse, les monomères réactifs se condensent et forment un sol. Après vieillissement et gélification de ce sol, un gel est formé. Il est alors séché puis calciné pour éliminer les traces de solvant et d'impuretés organiques.

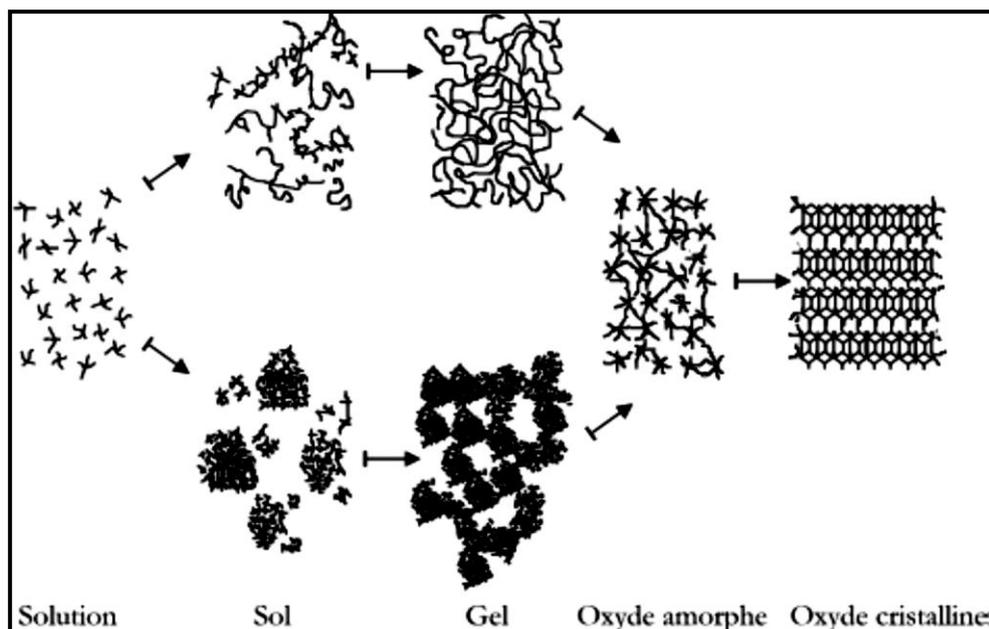


Figure II. 1. Schéma de principe de la synthèse sol-gel d'un oxyde cristallin, Westin [78].

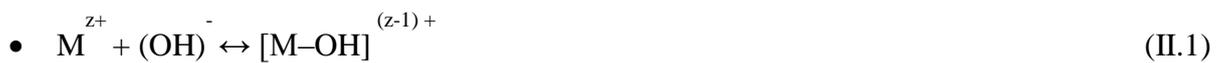
II.2 Principes physico-chimiques

La solution de départ est constituée en général par un précurseur, un solvant (en général un alcool), parfois un catalyseur (acide ou basique) et de l'eau. Chaque composé est dosé de façon très précise, car les propriétés du gel en dépendent. La nature du matériau souhaité impose le précurseur. Le choix du solvant et du catalyseur est alors dicté par les propriétés chimiques du précurseur. Ce dernier étant le composé central de la solution [79].

II.2.1 Les précurseurs

II.2.1.1 Solution à base d'un précurseur inorganique

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



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

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

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

II.2.1.2 Solution à base d'un précurseur organique

Les précurseurs organiques les plus utilisés sont des alcoxydes métalliques de formule générique $M(OR)_z$ où M désigne un métal de valence z et R un radical d'une chaîne alkyle (C_nH_{2n+1}) . Les alcoxydes métalliques doivent être d'une grande pureté et présenter une solubilité élevée dans une grande variété de solvants. Cette condition de grande solubilité ne peut généralement être réalisée que dans des solvants organiques [80].

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

II.2.2 mécanismes réactionnels

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

II.2.2.1 La réaction d'hydrolyse

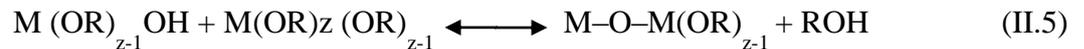
C'est une réaction chimique où un groupement hydroxyle (OH) se lie à une molécule M(OR)_z de l'alcoxydes métallique pour former une liaison HO-M(OR)_{z-1}.



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

II.2.2.2 La réaction de condensation

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

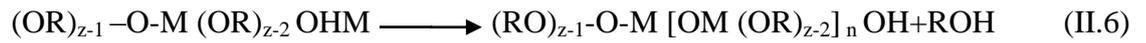


Dans la majorité des alcoxydes métalliques, les réactions d'hydrolyse mènent rapidement à la condensation des particules d'oxydes et d'hydroxydes insolubles, ce qui fait que la solution ne peut pas être utilisée pour déposer des couches minces. Pour éviter cette condensation des solutions non hydrolysées,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

Le précurseur utilisé dans cette méthode est un alcoxyde métallique: l'alcoxyde de Titane {Tetrabutyl-Orthotitanate [Ti(C₄H₉O)₄]} par réaction d'hydrolyse et de condensation, le précurseur dissout dans un alcool, est d'abord hydrolysé et ensuite condensé pour produire des polymères inorganiques contenant des liaisons Ti-O-Ti.

II.2.2.3 La réaction de polycondensation

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



Les chaînes polymériques en croissance qui s'agglomèrent par polycondensation pour former des amas [78]. Cette réaction constitue la polymérisation proprement dite des précurseurs. Les différentes étapes sont résumées dans la figure (II.2). La taille des amas croît en s'accompagnant d'une augmentation de la viscosité de la solution. Lorsque toutes les liaisons auront été utilisées, le gel est formé.

La transformation de la solution en un gel solide est alors appelée la transition sol-gel. A partir de cet instant l'amas infini, appelé fraction gel, continue à incorporer les groupements polymériques plus petits, et la constante élastique du gel augmente [81].

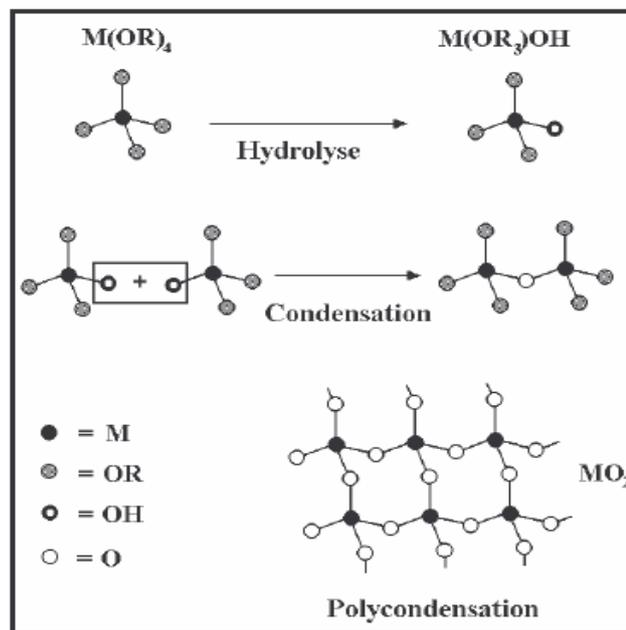


Figure II. 2. Hydrolyse, condensation et polycondensation d'un alcoxyde métallique. Le nombre de valence du métal est 4, comme dans le cas du Titane.

II.2.3 La Transition sol-gel

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

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

masses liquides emprisonnées [82], leur élimination nécessitera donc un léger traitement thermique. Les morphologies des chaînes polymères, indiquent :

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

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

Sur un plan macroscopique, la transition peut être suivie par le comportement mécanique de la solution. Elle se traduit alors par l'augmentation de la viscosité de la solution [80,83]. L'évolution de la viscosité d'un sol, et celle de sa constante élastique, sont présentées schématiquement sur la figure II.3. Où nous remarquons qu'à la formation complète du gel, la viscosité devient infinie, alors que la constante élastique tend vers une valeur finie G_{Max} . Comme toute réaction chimique, la transition Sol-Gel est sensible à son environnement tels que : la température et l'humidité, qui peuvent ainsi modifier la cinétique des réactions mises en jeux.

II.2.4 Paramètres influençant la cinétique des réactions

Pour réaliser des solides sous forme de couches minces, il faut privilégier une porosité fine et donc la prépondérance de l'hydrolyse sur la condensation [78]. Plusieurs paramètres permettent d'influer sur ces cinétiques de réaction et donc sur les structures des couches minces que nous avons réalisées à partir de ces solutions.

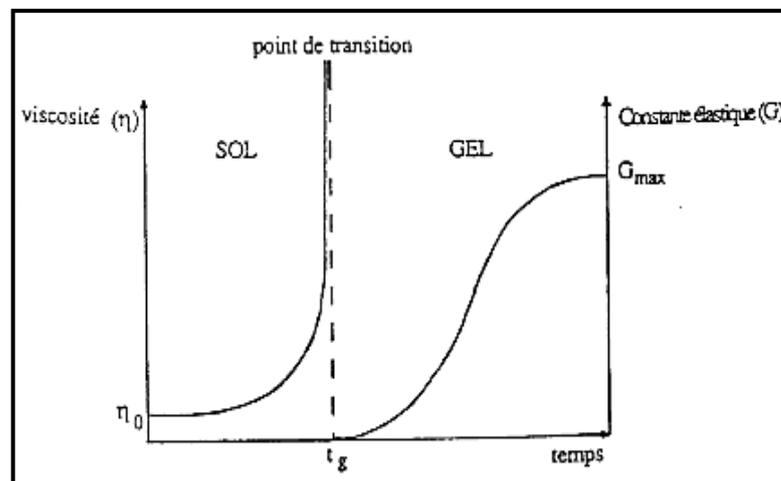


Figure II. 3. Caractérisations macroscopiques de la transition Sol-Gel [83].

- **La température** intervient dans les réactions d'hydrolyse et de condensation en augmentant les cinétiques de réaction, elle influence à la fois la préparation du sol, la formation du gel, et le vieillissement de la solution ;
- **Le pH** [84] [85] de la solution influence différemment hydrolyse et condensation, une catalyse acide accélère l'hydrolyse tandis qu'une catalyse basique augmente la vitesse de réaction de la condensation. Nous recherchons une prépondérance de l'hydrolyse sur la condensation, c'est donc la catalyse acide que nous avons utilisée ;
- **Le taux d'hydrolyse** est défini par le rapport du nombre de moles d'eau par le nombre de moles du métal. Elle influence la prépondérance de l'une des réactions sur l'autre. Elle permet de choisir le type de produit final désiré : film, massif ou poudre ;
- **La concentration en alcoxyde** [86] de la solution influe sur la cinétique de la condensation, plus elle est faible, plus les molécules sont loin les unes des autres et plus la vitesse de la condensation est faible. Inversement, plus la solution est concentrée, plus les molécules sont proches les unes des autres et plus la condensation est rapide ;
- **Les vitesses de réaction** peuvent être sensibles à la nature du solvant [87], pour éviter des réactions parasites entre les alcools produits lors des deux types de réactions, le solvant utilisé est généralement l'alcool correspondant au ligand $-OR$ de l'alcoxyde utilisé. Le sol de départ est donc une solution alcoolique.

II.3 Méthodes de dépôt des couches minces par voie sol-gel

Une fois la solution prête à déposition, il est possible de préparer le matériau souhaité sous différentes formes : couche mince, poudre ou massive. Il est à noter que l'élaboration de matériau sous une forme massive est très délicate. En effet, à cause de la forte contraction du gel au cours du séchage, il est impératif que cette étape doive se produire de façon homogène, isotrope et à très faible vitesse afin de conserver l'intégrité du matériau. Dans le cas contraire des craquelures apparaissent et le matériau peut se rompre en de nombreux fragments.

L'utilisation d'une solution apte à subir une transition sol-gel, permet l'élaboration de couches minces dont les épaisseurs peuvent être comprises entre une dizaine et quelques centaines de nanomètres. L'obtention de cette faible épaisseur est rendue possible grâce à la souplesse des procédés utilisés.

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

II.3.1 Les techniques de dépôt des couches minces

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

II.3.1.1 Le spin-coating

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

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

Le choix de la vitesse de rotation permet des ajustements fins de l'épaisseur de la couche. L'ajustement de l'accélération garantit l'homogénéité de la couche en lien avec la viscosité de la solution. Il est possible de calculer l'épaisseur du film déposé : Meyerhofer a publié un modèle prenant en compte les paramètres entrant en jeu lors du dépôt [88]: l'épaisseur h est alors donnée par la relation suivante :

$$h = c \left(\frac{3\eta e}{2\rho\omega^2} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II.7})$$

Avec :

- c : une constante
- e : la vitesse d'évaporation
- η : la viscosité de la solution
- ω : la vitesse de rotation
- ρ : la densité de la solution

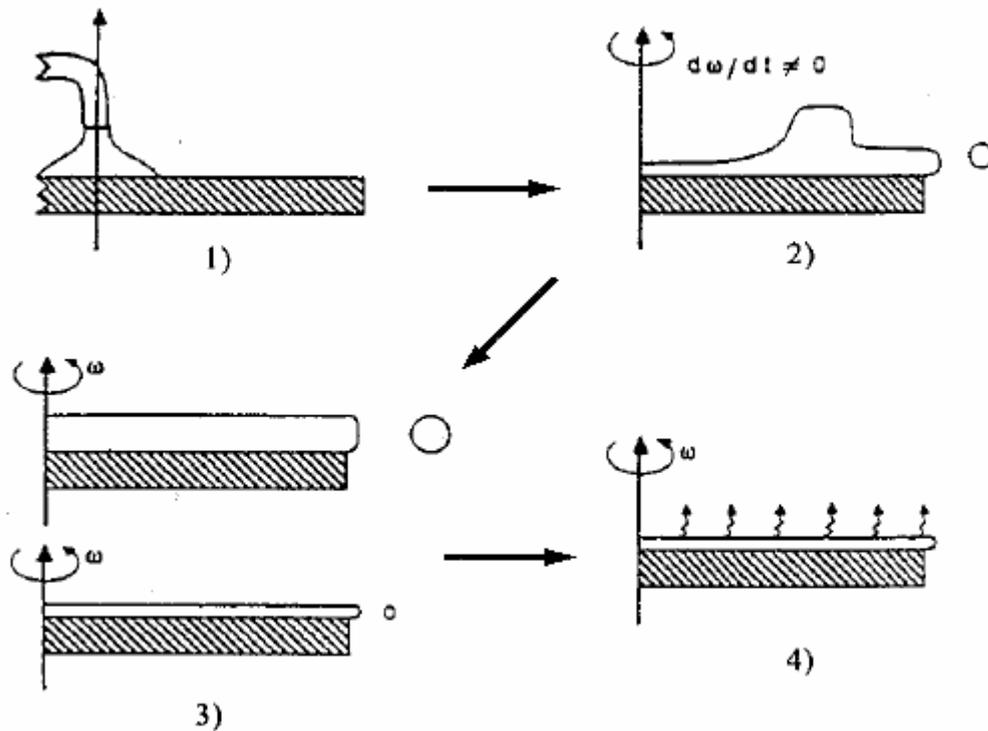


Figure II. 4. Le dépôt de couches mince par spin-coating : les quatre étapes de dépôt. (ω Représente la vitesse de rotation du substrat) [88].

II.3.1.2 Le dip-coating

Cette méthode consiste à tremper le substrat dans la solution et à le retirer à une vitesse constante. Ce système permet de réaliser des films de haute qualité comme en attestent des nombreux travaux [89-91]. Elle permet aussi d'obtenir des couches minces sur des substrats de grande dimension. Le schéma de principe est donné par la figure II.5.

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

nous ajustons également la vitesse de tirage. Les variations de concentration se traduisent par de grandes variations de l'épaisseur, par contre les changements de la vitesse de tirage permettent un ajustement plus précis. Plus la vitesse est grande, plus l'épaisseur déposée est importante. De même, plus la concentration est importante, plus la couche déposée est épaisse. L'épaisseur du film déposé, notée h , est donnée par la relation :

$$h = c \left(\frac{v_0 \eta}{\rho g} \right)^{1/3} \quad (\text{II.8})$$

Où : v_0 est la vitesse de tirage, ρ la densité, g la constante de gravité et c est une constante qui est égale à 0.8 pour les liquides considérés comme newtoniens [92].

Quand la vitesse de tirage du substrat et la viscosité sont faibles (ce qui est souvent le cas dans le procédé sol-gel), la relation précédente est modifiée afin de tenir compte de la tension de surface γ_{lv} , on obtient alors [93] :

$$h = 0.94 \frac{(\eta v_0)^{2/3}}{\gamma_{lv}^{1/6} \sqrt{\rho g}} \quad (\text{II.9})$$

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

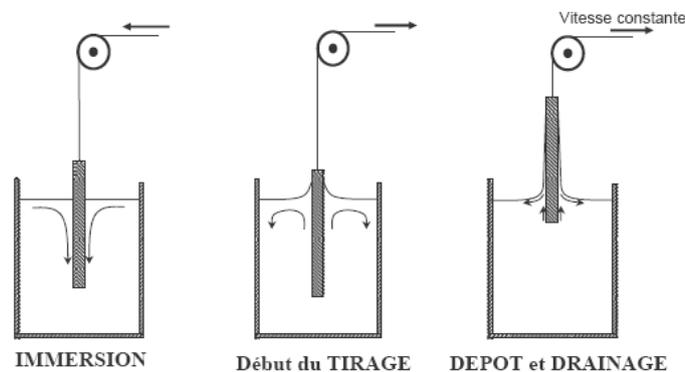


Figure II. 5. Principe de la technique de dip-Coating.

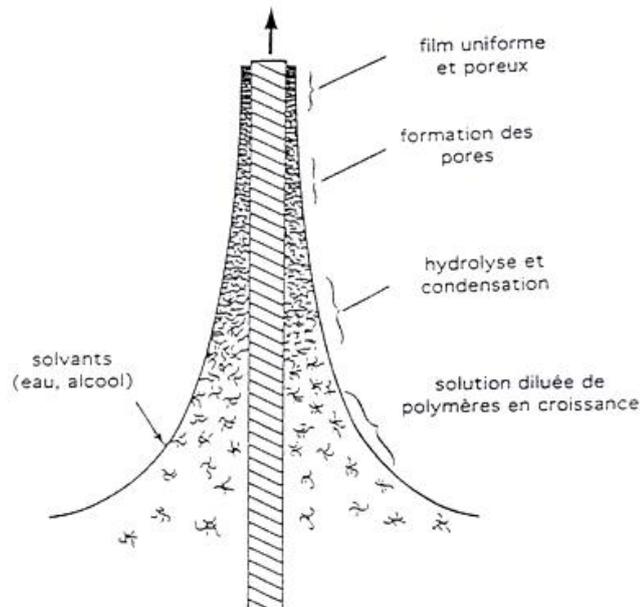


Figure II. 6. Formation de la couche par la technique de dip-coating, tous les phénomènes sont simultanés [94].

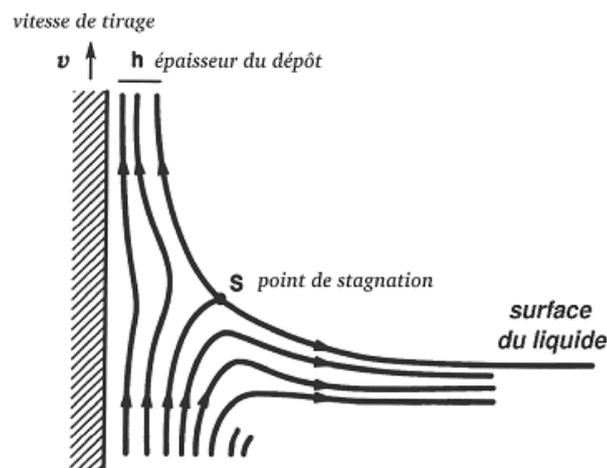


Figure II. 7. Aspect physique du dépôt du film par “dip-coating” [77].

La physique du procédé de “dip-coating” a été largement étudiée par Brinker et Scherer [77]. La figure II.7 en rappelle les principaux aspects. Lors de son retrait, le substrat entraîne une partie du sol sous forme d’un film fluide qui se scinde en deux à l’approche du ménisque. La partie située au voisinage immédiat du substrat l’accompagne dans son ascension, tandis que l’autre retourne dans le récipient. L’intersection du ménisque avec la surface séparant les deux parties définit une ligne de stagnation traduisant l’équilibre entre l’entraînement visqueux et la gravitation. La position de cette ligne détermine l’épaisseur du film déposé.

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

II.3.1.3 L'enduction laminaire ou meniscus-coating

On fait défiler le substrat sur un rouleau dont la moitié baigne dans la solution [95]. Ce procédé permet de traiter de grandes surfaces, ce qui conduit à son utilisation dans le domaine industriel.

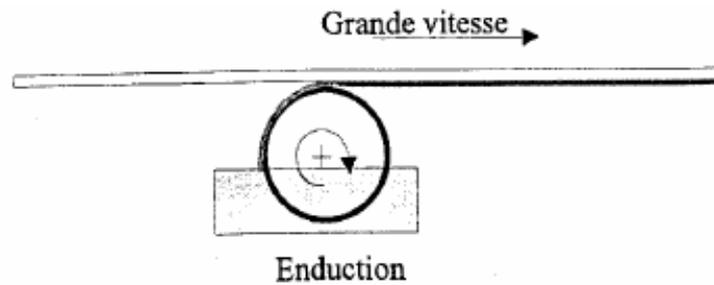


Figure II. 8. Dépôt de couches minces : enduction laminaire.

II.3.2 Densification des couches minces

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

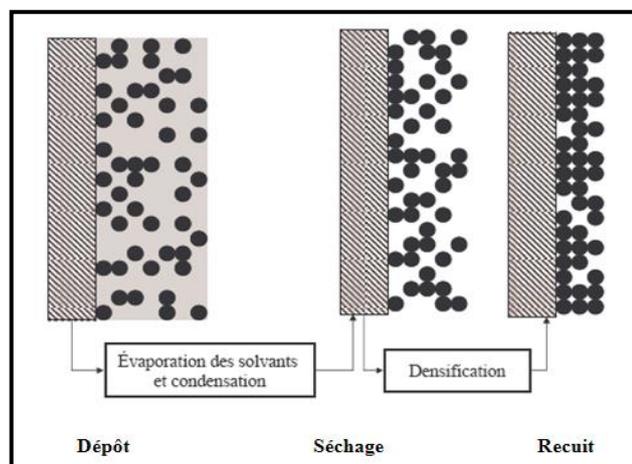


Figure II. 9. Influence du séchage et du recuit sur la porosité des couches minces.

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

II.3.2.1 Le séchage des couches minces

Le séchage de la couche déposée est une étape très importante dans la réalisation de matériaux de qualité ; elle correspond à l'évaporation des solvants résiduels par diffusion à travers les pores. Cette évaporation s'accompagne d'un effondrement de la structure provenant des forces capillaires P induites à l'interface liquide-vapeur à l'intérieur des pores [94], comme l'illustre la figure II.10, où les forces capillaires sont données par la relation équation (II.9).

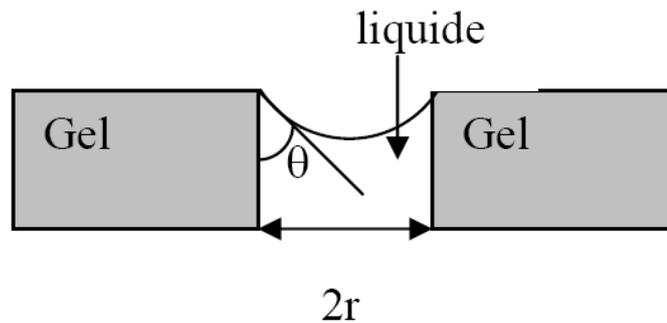


Figure II.10 .Schéma de principe de l'apparition des contraintes lors du séchage.

$$P = \frac{2\gamma \cos \theta}{r} \quad (\text{II.10})$$

Où : θ est l'angle de mouillage, γ la tension superficielle du sol et r le rayon des pores. Sachant que la taille des pores est faible (généralement de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres pour les couches minces), ces forces capillaires entraînent des pressions très élevées, estimées de l'ordre de 50 MPa [96], même pour des sols ayant une faible tension de surface. Ces très fortes pressions induisent des contraintes mécaniques importantes dans le matériau pouvant mener à une dégradation irréversible de la qualité du film déposé. De plus, la taille des pores va diminuer lors du séchage, certains peuvent même se refermer complètement. Si ces pores se referment avant la fin du processus d'évaporation, des craquelures apparaîtront.

Pour l'élaboration de nos couches, nous avons procédé à des séchages de 30 minutes à 100°C après avoir attendu quelques minutes que les produits les plus volatils se soient évaporés à l'ambiante.

II.3.2.2 Le recuit des couches minces

Le traitement thermique ou recuit, permet d'une part l'élimination des espèces organiques résiduelles après séchage, et d'autre part la densification du matériau par cristallisation [97]. C'est uniquement après recuit que l'on peut obtenir le matériau désiré. En effet, après le séchage, les groupements organiques de type Alkyles (-OR-) sont toujours présents dans le film déposé. Seul le recuit peut les éliminer. Les recuits sont généralement réalisés à des températures comprises entre 300 °C et 1400 °C selon le type de substrat.

II.4 Les avantages de la méthode sol-gel

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

1. Simplicité des équipements et facilité de mise en œuvre du matériau.
2. Mise en œuvre simplifiée des matériaux. En effet, la viscosité élevée du gel permet d'élaborer directement les matériaux sous les formes les plus variées : couches minces, fibres, poudres fines et matériaux massifs.
3. Faible coût énergétique.
4. Modulation des propriétés du matériau en fonction des besoins d'utilisation, par le contrôle des réactions de condensation.
5. Conduira à des matériaux très purs, homogènes et stœchiométriques.
6. Les gels secs, sous forme de poudre, peuvent être frittés à plus basse température que celle utilisée dans l'industrie des poudres.
7. Facilité de dopage en grande quantité (de l'ordre de 10 %) d'une matrice d'oxyde pour en faire des émetteurs optiques. Ce dopage est applicable aussi bien aux ions [98], aux nanocristaux [99], qu'aux colorants organiques [100].

II.5 Synthèse des nanostructures de dioxyde de titane par voie sol gel

Le dioxyde de titane nanostructurés est connu par sa surface spécifique relativement grande, le rapport surface/volume, du gap réduit, la haute transmittance, l'amélioration de transports des charges, la durée de vie, les paires électrons/trous photogénérées et la porosité de dioxyde de titane nanostructurés, qui représentent seulement certaines des propriétés d'intérêt dans les applications technologiques [101, 102].

La synthèse sol-gel est un procédé qui s'opère à la température ambiante. Elle est aussi une méthode extrêmement efficace et économique, nécessitant un matériel peu coûteux. Cette technique a les avantages suivant : l'obtention de nanostructures bien définies et aussi la possibilité des d'avoir des matériaux multi-composants homogène, avec répartition uniforme des ions dopants dans la matrice et une morphologie et porosité contrôlées. Elle est basée sur la possibilité de former des mailles inorganiques à partir de solutions dans lesquelles les ions de la matrice et même du dopant ionique sont répartis uniformément.

Li et al [103] trouvent que la transformation de phase anatase au rutile s'est produite dans la gamme de température de 973-1073 K. Alors que, la taille des particules d'anatase et celle du rutile augmente avec l'augmentation de la température, mais leurs taux de croissance est différent, comme le montre la figure II.11. Le rutile à un taux de croissance beaucoup plus élevé que l'anatase. Celui de l'anatase se stabilise à 800 °C. Après nucléation, les particules de rutile augmente rapidement, tandis que la taille celles de l'anatase reste pratiquement inchangée. Une compression accrue du réseau d'anatase avec une température croissante a été observée. Des distorsions plus importantes existaient dans les échantillons ayant une taille de particule plus petite. Les valeurs des énergies d'activation obtenues étaient respectivement de 299, 236 et 180 kJ/mol pour des nanoparticules de TiO_2 de 23, 17 et 12 nm. La diminution de la stabilité thermique dans les nanoparticules plus fines était principalement due à l'énergie d'activation réduite, à mesure que l'enthalpie de surface liée à la taille et l'énergie de contrainte augmentaient.

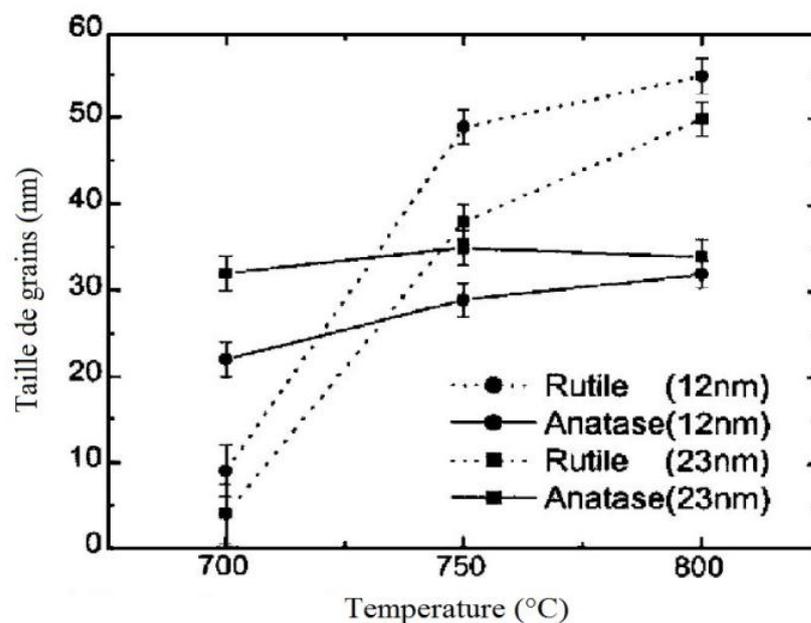


Figure II. 11. Variations de tailles de particules des phases anatase et rutile en fonction des températures de recuit [103].

La taille de grains a été discutée par Tipparach et al. Les résultats montrent que la taille des cristallites de l'anatase augmente de 2,7 nm à 8,1 lorsque la température de recuit varie de 200 à 500 °C, respectivement. La taille des cristallites du TiO₂ anatase augmente légèrement lorsque la température de recuit est entre 200 °C et 300 °C, mais augmente rapidement lorsque la température de recuit est entre 450 °C à 500 °C. Et que cette croissance des cristallites peut être la contribution de l'effet thermique. Arroyo et al. [104], ont constaté qu'à faible concentration les ions Mn²⁺ sont insérés en position interstitielle dans le réseau de TiO₂, ceci aura pour conséquence de stabiliser la phase. Cependant, lorsque la concentration du dopant augmente, une partie du manganèse est ségréguée à la surface de la couche mince de TiO₂, et l'apparition de la phase rutile se fera à plus basse température.

L'influence de la température de recuit sur les propriétés optiques des couches minces de TiO₂ a été discuté par Senthil et al [105] à partir de spectres de transmittance des films minces de TiO₂ recuits à des températures de 350 °C, 450 °C et 550 °C. La diminution rapide de la transmittance dans la région de faible longueur d'onde qui est due à l'absorption de la lumière de bande de valence à la bande de conduction de TiO₂ a été observée.

Le traitement thermique des films de TiO₂ a entraîné une augmentation de la taille des grains, ce qui a fait que la limite de l'absorption s'est déplacée vers l'extrémité rouge du spectre. Des résultats similaires ont été rapportés dans d'autres littéraires [106]. La figure II.12 montre le tracé de $(h\nu\alpha)^2$ par rapport à $h\nu$ des films de TiO₂ recuits à différentes températures, qui indique que les films présentent une bande interdite directe. Les valeurs de bande interdite des films recuits à des températures de 350 °C, 450 °C et 550 °C sont 3,71, 3,25 et 3,19 eV respectivement.

Oh et al [107], ont étudié les propriétés optiques ainsi que l'activité photocatalytique des couches minces de TiO₂ préparées par deux méthodes différentes :

En comparant les deux méthodes suivantes Sol-Gel et celle par faisceau d'électron d'évaporation, les auteurs ont constaté que les films obtenus par la possèdent de bonnes propriétés optiques, en revanche les couches minces obtenues par la méthode sol-gel possèdent d'excellentes propriétés photocatalytiques figure II.13. Ils ont attribué cette activité photocatalytique à la porosité résiduelle des couches minces de TiO₂, élaborées par la voie Sol-Gel, ainsi qu'à l'apparition de cations Ti³⁺ pendant le recuit thermique.

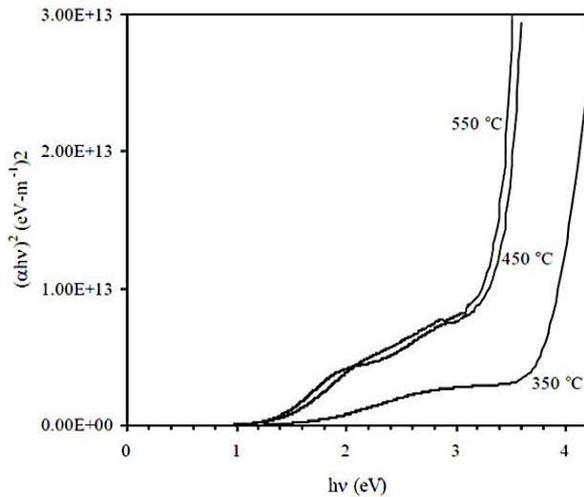


Figure II. 12. Tracé de $(h\nu\alpha)^2$ par rapport à $h\nu$ des Couches de TiO₂ recuits à différentes températures [105].

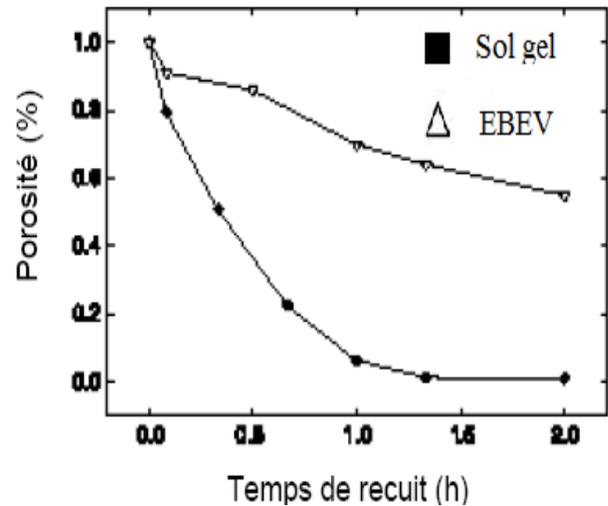


Figure .II .13 . Variation de la porosité d'une couche mince de TiO₂ avec la méthode d'élaboration [107].

II.5.1 Les ions trivalents des terres rares et leurs propriétés

Les terres rares (RE, rare earth) sont situées dans la sixième période du troisième groupe d'éléments du système périodique, et celles-ci comprennent des éléments allant du lanthane (⁵⁷La) au lutécium (⁷¹Lu), qui, en raison de leur similitude avec le lanthane et appartenant à la même période, sont souvent appelés lanthanides. En raison des propriétés similaires, telles que la structure électronique, l'état d'oxydation typique et des rayons ioniques similaires, L'yttrium (³⁹Y) qui est positionné directement au-dessus du lanthane appartient également aux terres rares. Ce groupe est appelé terres rares en raison du fait que des sites rares où de grandes quantités de minerais peuvent être trouvées, ce qui limite leurs production.

Les terres rares se trouvent le plus souvent dans l'état d'oxydation trivalent (RE^{3+}), bien que l'état d'oxydation double et quadrivalent (RE^{2+} , RE^{4+}) est également possible sous certaines conditions. Les atomes de terres rares autres que le lanthane, l'yttrium et le lutécium, ont les configurations électroniques autres que les atomes de xénon, Xe : $1\text{S}^2 2\text{S}^2 3\text{S}^2 4\text{S}^2 2\text{P}^6 3\text{P}^6 3\text{d}^{10} 4\text{d}^{10} 5\text{S}^2 4\text{P}^6 5\text{P}^6$ ([Xe]), comprenant les orbitales 4f non remplies. Ces électrons 4f qui sont responsables des propriétés optiques, car ils représentent les électrons de valence ayant l'énergie de liaison la plus faible. Lorsque des ions se trouvent dans le réseau cristallin, le matériau hôte devient exposé à l'action du champ d'ions cristallins qui les entoure. Cependant, les électrons de valence des ions des terres rares sont protégés de l'action du champ cristallin par les orbitales externes 5s, 5p et 6s. De plus, les ions de terres rares sont situés à une grande distance des ions

environnants dans le réseau cristallin, ce qui rend leurs propriétés optiques très similaires aux propriétés optiques des ions libres [108].

Pour les ions libres, la différence d'énergie entre les orbitales 5p, 4f, 5d est de l'ordre de 10^5 cm^{-1} . Puisque ces niveaux d'énergie ont une contribution radiale et une symétrie sphérique, les niveaux d'énergie 4f ont été dégénérés. La dégénérescence est due aux interactions de coulomb entre les électrons, pour former les petits niveaux de multiplicité ^{2S+1}L , qui sont à des énergies plus faibles, et la distance entre les niveaux d'énergie est de l'ordre de 10^4 cm^{-1} . La multiplicité est le nombre de façons dont les différents états électroniques peuvent être réalisés. De plus, chacun des niveaux $^{(2S+1)}L$ est encore affecté par l'interaction spin-orbite, ce qui conduit à l'élimination de la dégénérescence et les nouveaux niveaux d'énergie sont notés $^{(2S+1)}L_J$, et la distance entre ces niveaux est de l'ordre de 10^3 cm^{-1} . Enfin, lorsque des ions se trouvent sur le réseau cristallin du matériau hôte, en raison de l'effet du champ d'ions cristallins qui les entoure, la dégénérescence du niveau $^{(2S+1)}L_J$ est perdue. On forme ainsi le niveau d'énergie $2J+1$, dont l'énergie dépend de la valeur du nombre quantique total de moment cinétique J et la distance entre eux est de l'ordre de 10^2 cm^{-1} [109]. La séparation de niveau d'énergie $4f^n$ des ions RE^{3+} dû à l'effet de diverses interactions est représentée dans la figure II. 14.

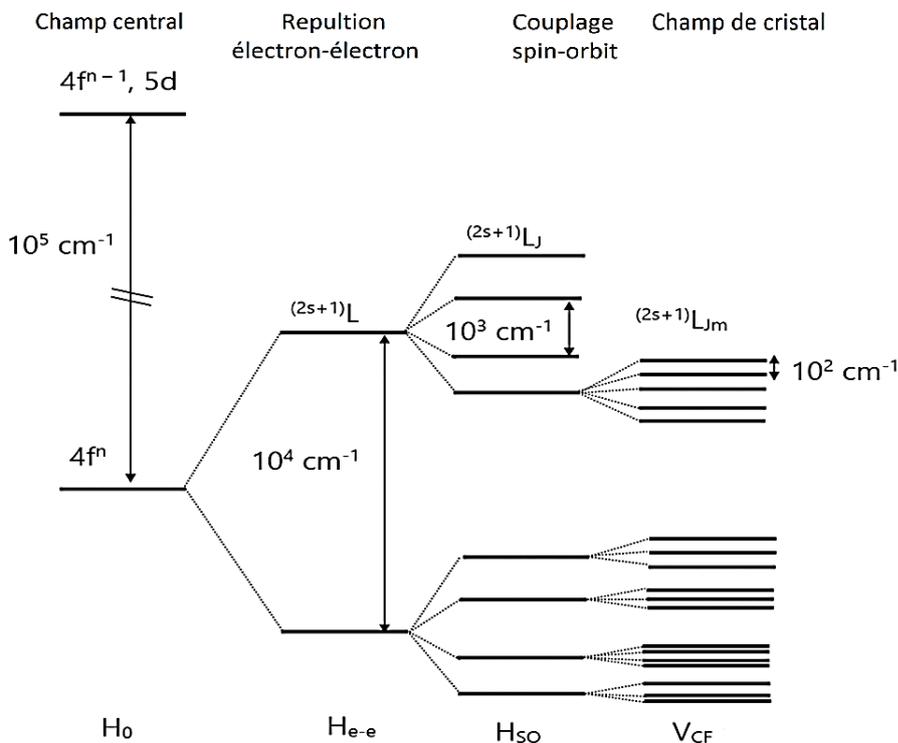


Figure II. 14. Séparation de niveau d'énergie $4f^n$ des ions RE^{3+} dû à l'effet de diverses interactions [109].

II.5.2 TiO_2 dopé par des ions d'erbium Er^{3+}

L'un des moyens les plus efficaces de modifier les propriétés des matériaux nanostructurés est le dopage. Ce dernier est l'addition contrôlée d'impuretés (dopant ionique) au matériau hôte en très petites quantités, de l'ordre de quelques pour cent atomique. Certaines propriétés du matériau, telles que la densité et les constantes élastiques, sont proportionnelles à la concentration des ions ajoutés, tandis que la conductivité, les propriétés magnétiques et les propriétés optiques sont beaucoup plus sensibles à la présence de petites concentrations des dopants ionique dans la matrice. Lorsqu'une concentration élevée d'ions dopants est ajoutée à un matériau particulier, cela peut entraîner : la perturbation de la structure cristalline du matériau et la formation de seconde structure cristalline ou de structures mixtes. De plus, à mesure que la concentration en dopant augmente, la quantité de nanoparticules de TiO_2 diminue, ce qui est particulièrement sensible à la température de recuit plus élevée [110].

La structure cristalline anatase est caractérisée par l'énergie de gap relativement élevée (3,2 eV) et la courte durée de vie des charges photogénérées (électron/tous), ce qui peut limiter son application. Lors du dopage de nanoparticules de TiO_2 par des ions de métaux de transition, type Fe, un recuit est nécessaire à haute température, ce qui peut conduire à l'agglomération des particules. Le dopage par les ions de métaux de transition présente d'autres inconvénients, en particulier l'instabilité thermique et l'apparition de structures cristallines mixtes, mais à des températures d'environ 400 °C.

L'erbium (Er^{3+}) a été largement étudié comme dopant dans les couches minces de TiO_2 . En particulier dans les propriétés de photoluminescence, comme dopant l'erbium est un bon candidat à cause de leur émissions multiples dans le domaine de visible et infrarouge, sa transition favorable infra- f et son état intermédiaire $^4\text{I}_{11/2}$ (figure II. 15), qui as une durée de vie de 400 ps [111].

L'émission de photoluminescence a été observée pour des couches minces de TiO_2 dopées par Er^{3+} [113-114] et Eu^{3+} [115]. Les résultats montrent que le dopage par l'erbium influence énormément le comportement microstructural des couches minces de TiO_2 . Des observations par effet Raman et microscopie électronique à transmission (MET) montrent que le dopage par l'erbium a tendance d'inhiber la cristallisation du TiO_2 . Une étude récente montre que l'ajout d'yttrium permet d'améliorer l'intensité de l'émission infrarouge de l'erbium [116]. Les auteurs de cette étude suggèrent que l'ajout d'yttrium induit une meilleure dispersion des ions Er^{3+} . Des mesures EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) montrent que l'environnement de l'erbium dans ces couches est identique à celui de l'erbium dans Er_2O_3 . De plus, l'ajout d'yttrium empêche la cristallisation du TiO_2 .

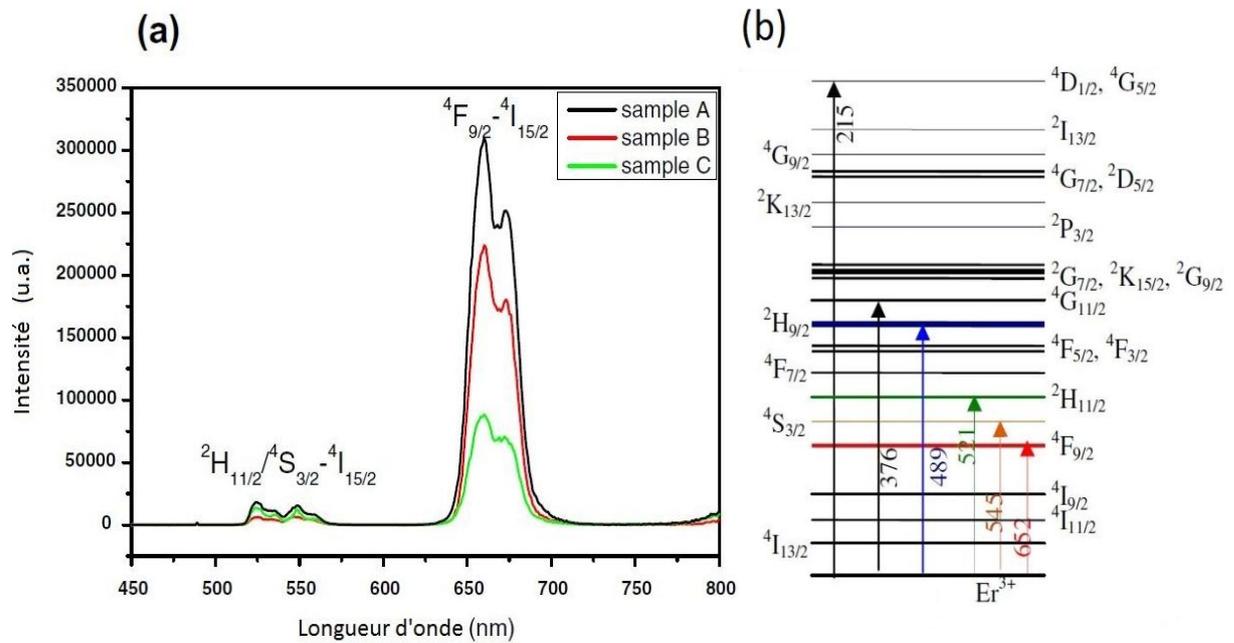


Figure II.15. Spectre d'émission de TiO_2 dopé Er et co-dopé Yb recuit à 800°C avec surface modifiée par $\text{Mo}(\text{NO}_3)_3$ [112].

Les ions d'erbium sont considérés comme un dopant idéal pour la modification des propriétés optiques et photocatalytiques du TiO_2 car ils provoquent : une diminution de la taille des particules, des propriétés morphologiques uniques des particules (surface spécifique plus élevée et taille des pores à l'échelle mésoporeuse). De plus, les ions d'erbium possèdent un grand nombre d'énergies excitées qui leur permettent d'absorber et d'émettre des rayonnements sur un large intervalle de longueurs d'onde [117,118].

L'incorporation de cations de terres rares dans la matrice de TiO_2 , offre la possibilité de conversion efficace de l'énergie et de l'énergie solaire [119]. La possibilité d'absorption de la lumière dans la partie visible du spectre électromagnétique par l'ion RE^{3+} , améliore les propriétés photocatalytiques du photocatalyseur TiO_2 dans la région visible [120] (Figure II.16). En outre, les terres rares dans la matrice de TiO_2 peuvent former des complexes avec divers composés organiques par l'interaction de l'orbite avec leurs groupes fonctionnels, augmentant ainsi l'efficacité de la séparation des porteurs de charge photogénérées, qui se manifeste par des propriétés photocatalytiques améliorées.

II.6 Autres méthodes de dépôt des couches minces

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

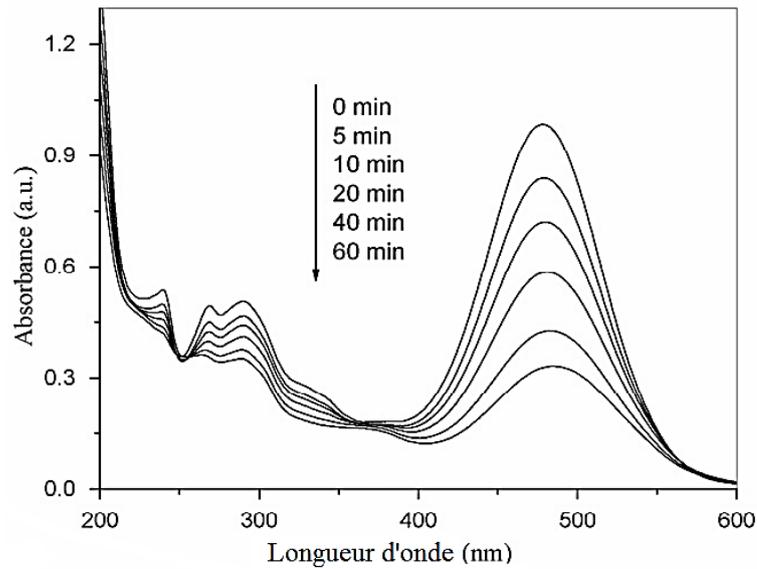


Figure II. 16. Modifications des spectres d'adsorption UV-visible de la solution orange I ($5,2 \times 10^{-5}$ mol/l) sur $1,5\% \text{Er}^{3+}\text{-TiO}_2$ sous irradiation par la lumière visible, (pH 7,0, dosage de catalyseur : 1,0 g/l) [120].

II.6.1 Spray pyrolyse

Une solution de deux ou plusieurs composés réactifs vaporisés puis projeté à l'aide d'un atomiseur sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation thermique de la réaction chimique entre les composés réactifs et le substrat. L'expérience peut être réalisée soit à l'air soit sous atmosphère contrôlée [121].

II.6.2 L'aérosol-Gel

Ce procédé consiste à générer un brouillard de solution et de l'amener jusqu'au substrat où il se dépose Figure II .17. Cette technique offre des possibilités particulières très intéressantes, principalement lorsque le substrat possède des surfaces complexes [122]. Cependant son utilisation est difficile pour des grandes surfaces.

II.6.3 Déposition chimique en phase vapeur «CVD»

Le dépôt est réalisé grâce à une réaction chimique, initiée par des précurseurs sous forme gazeux, dans un réacteur sous vide. La réaction est thermiquement activée par le chauffage du substrat [123].

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

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

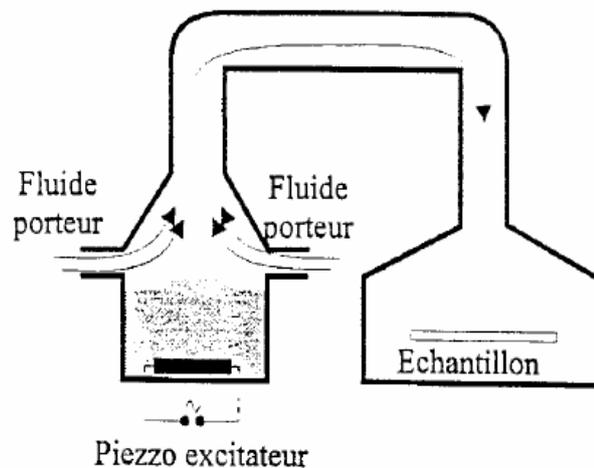


Figure II.17. Dépôt de couches minces : Aérosol-gel.

II.6.4 Pulvérisation cathodique ou sputtering

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

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

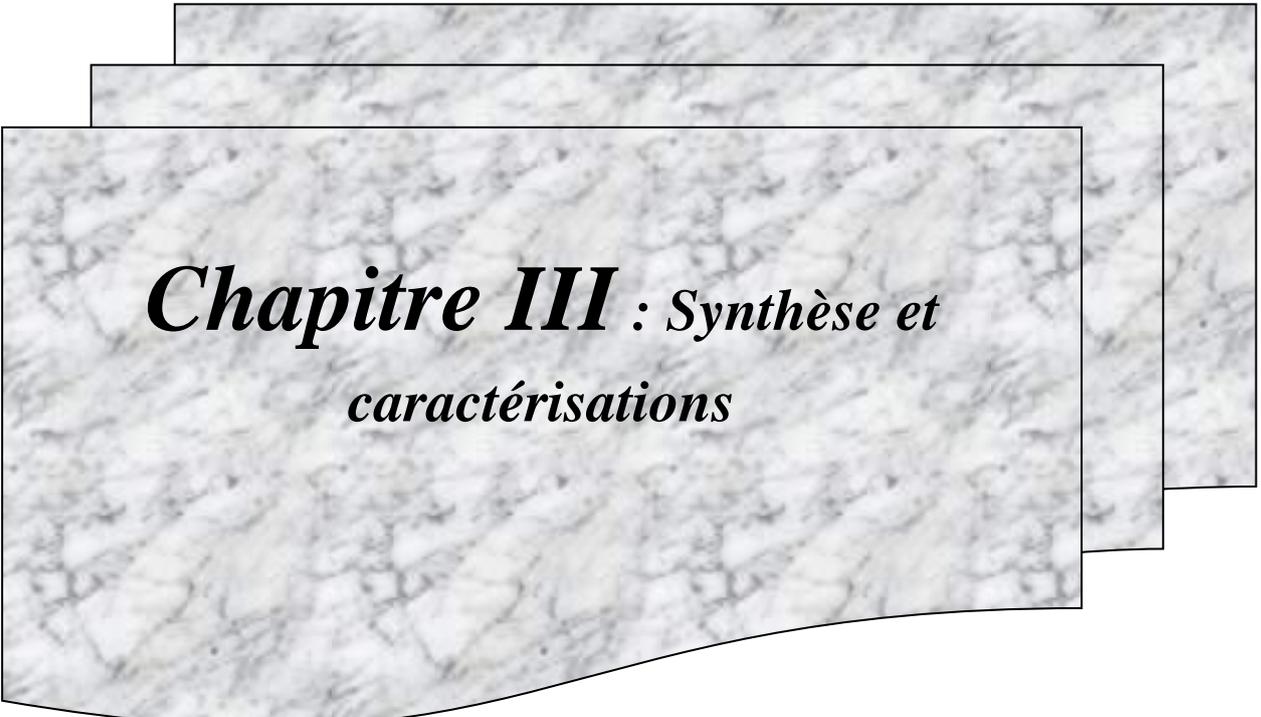
Les inconvénients de cette technique sont ceux déjà mentionnés pour la CVD. Il existe deux variantes de cette technique : la pulvérisation directe et la pulvérisation réactive.

II.6.4.1 Pulvérisation cathodique directe

On crée dans la chambre un plasma de gaz inerte, en général de l'argon, par application sur la cible d'une tension électrique continue de haute fréquence. Les ions positifs du plasma viennent alors bombarder la cathode constituée par le matériau à déposer [124]. Sous l'impact des cations du plasma, des atomes sont arrachés à la cathode et viennent ainsi se déposer sur le substrat (anode).

II.6.4.2 Pulvérisation cathodique réactive

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



***Chapitre III : Synthèse et
caractérisations***

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

Nous décrivons dans un premier temps le protocole expérimental permettant l'élaboration des xérogels et couches minces de TiO_2 non dopées et dopées par l'erbium, à partir d'un alcoxyde organométallique et le chlorure d'erbium pour la solution de dopage, par la voie Sol-Gel, sur différents substrats. Dans un second temps, nous présenterons les différentes techniques d'investigations que nous avons utilisées pour la caractérisation des couches minces et xérogels obtenues.

III.1 Elaboration des couches minces et des xérogels

III.1.1 Préparation de la solution de trempage

La solution de TiO_2 avec les différents pourcentages d' Er^{3+} est obtenues suivant les étapes suivantes :

- La première est la préparation de la solution de TiO_2 .
- La deuxième étape consiste à préparer la solution de dopage de l'erbium.
- En dernière étape nous mélangeons les deux solutions avec des proportions contrôlées.

III.1.1.1 Préparation de la solution de TiO_2

Le précurseur utilisé pour la préparation de la solution de dépôt est un alcoxyde organométallique, à savoir le tétrabutyl-orthotitanate $\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4$. Le solvant retenu est le butanol ($\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$). Comme catalyseur nous avons pris de l'acide acétique ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$). Un ajout d'eau distillée permet de contrôler les réactions de polymérisation [125]. Cette solution est transparente de couleur jaunâtre et légèrement visqueuse. L'hydrolyse est réalisée grâce à l'humidité de l'air de la salle, à la température ambiante sous une agitation magnétique continue. La figure III.1 résume les différentes étapes de préparation de la solution de TiO_2 .

III.1.1.2 Réaction de polycondensation

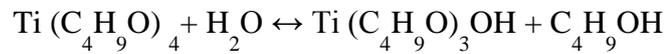
La réaction chimique de polycondensation se fait en deux étapes :

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

a) Hydrolyse partielle

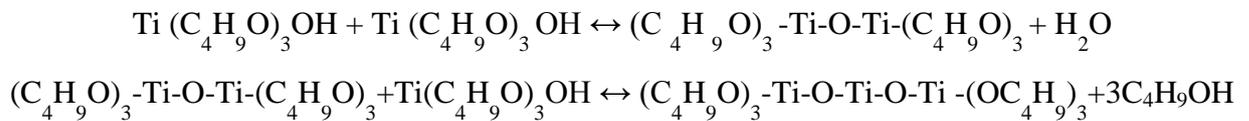
Par hydrolyse de l'alcoxyde de Titane Ti-OR , il y a formation de fonction Titanol (Ti-OH) et d'un alcool R-OH . Cette réaction se fait en présence de l'alcool correspondant à l'alcoxyde de Titane, qui est le butanol ($\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$). Ce dernier permet d'homogénéiser la solution, car l'alcoxyde n'est pas miscible dans l'eau.

La solution de dépôt (alcoxyde + alcool correspondant) est appelée Sol. Cette réaction a pour but l'introduction de groupements fonctionnels actifs ($-OH$) dans la molécule du précurseur, plusieurs groupements $Ti(C_4H_9O)_4OH$ se forment en même temps :



b) Réaction de condensation

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



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

- Dimères, $Ti-O-Ti$.
- Trimères, $Ti-O-Ti-O-Ti$.
- Oligomères linéaires, $(Ti-O-Ti-O-Ti-O-Ti-O-Ti)_n$.
- Oligomères branchées.

Par condensations successives ou polycondensation de ces différentes espèces de molécules, il se forme un réseau tridimensionnel (saturé de solvant et d'eau) appelé Gel. La densification du matériau obtenu se fait par évaporation du solvant piégé dans le gel. On obtient ainsi un xérogel de formule générale TiO_2 . La cinétique de passage du Sol au xérogel est très variable. En effet, ce passage peut durer quelques minutes où plusieurs semaines, le rôle de l'activation thermique est prépondérant. Notons cependant que le solvant doit s'évaporer très lentement afin d'éviter la fragmentation du xérogel le rendant fragile, cassant donc inutilisable. De plus, la fragilité de la couche mince est accrue lors de la densification, par traitement thermique, du matériau à cause du phénomène de retrait. Malgré toutes ces contraintes de synthèse, la méthode sol-gel permet d'obtenir des xérogels constitués d'un réseau inorganique, rigide et indéformable.

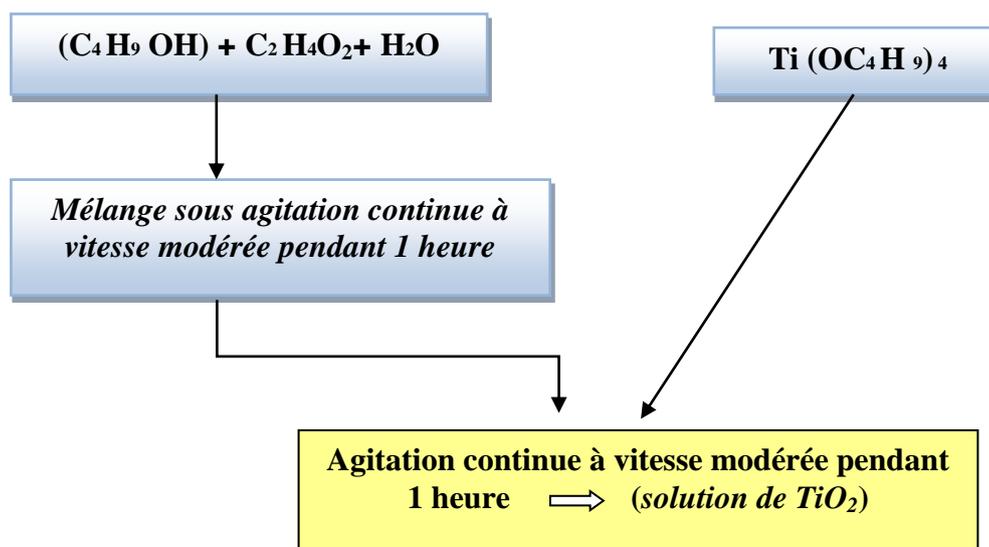


Figure III. 1. Schéma synoptique de la préparation de la solution TiO_2 .

III.1.1.3 Préparation de la solution de dopage de l'erbium

Lors de cette étape, la solution du dopage est constituée de l'erbium sous forme de chlorure $ErCl_3 \cdot 6H_2O$ (99,99 %) dissous dans l'eau distillé (figure III.2).

Les pourcentages atomiques d'erbium sont calculés à partir des masses molaires de solution mère de TiO_2 suivant la relation :

$$n = m/M \quad (III.1)$$

Les calculs sont effectués pour des pourcentages atomiques de : 0.1, 0.5, 1 et 3 at.% pour le chlorure d'erbium, afin de voir l'effet d'erbium dans les faibles concentrations. Les couleurs des solutions obtenus sont inclinées du jaune vers le rose claire (figure III.3.a), la solution est stable en fonction du temps, qui permettra les dépôts pour une longue durée.

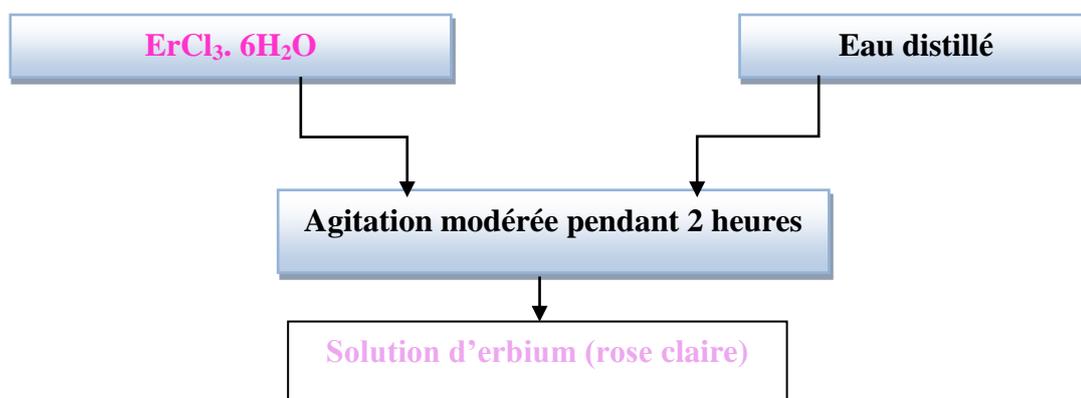


Figure III.2. Les étapes suivies pour préparer la solution de dopage.

Nous remarquons que les solutions obtenus sont stables plus de 25 jours, si on les garde à une température de 10 à 15 °C. Par contre la solution mère est stable pendant plus de deux mois.

III.1.1.4 Préparation de xérogels

Après les dépôts des couches minces, la solution restent dans un milieu loin de la poussière, sous les conditions atmosphérique pour évaporer les éléments organiques résiduels. Après 90 jours les solutions se transforment en xérogels, ensuite, les xérogels obtenus sont soumis à un broyage par un mortier pour avoir des poudres fines (figure III.3.b).

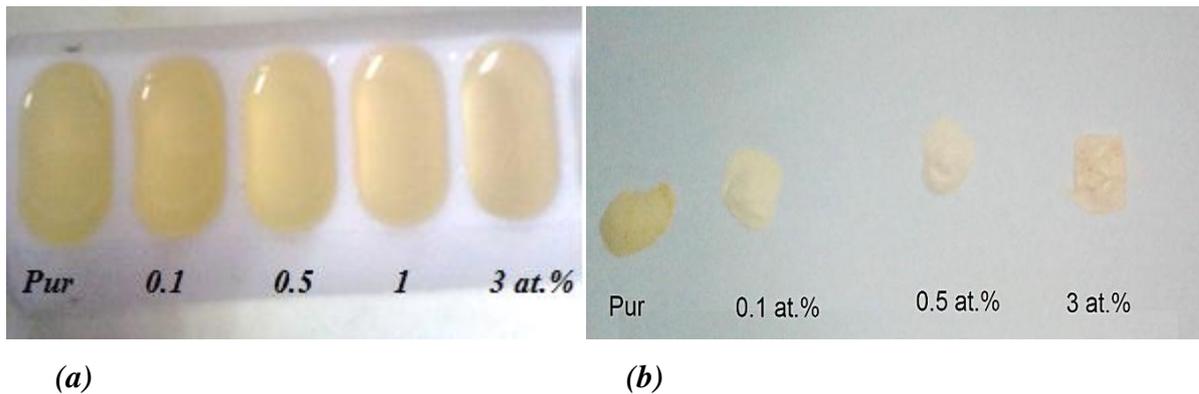


Figure III.3. Image (a) Solutions de TiO_2 non dopées et dopées par l'erbium 0.1, 0.5, 1 et 3 at.%, (b) Poudres xérogels de TiO_2 .

III.1.2 Choix des substrats

La nature et l'état de surface du substrat conditionnent la microstructure et la qualité du dépôt. Dans le cadre de ce travail, deux types de substrats ont été utilisés. Le choix des substrats est dicté par les propriétés physico-chimiques des couples substrat/sol et substrat/matériau à déposer. Pour le premier couple, il faut bien entendu que l'adhésion du sol liquide sur le substrat soit bonne. Pour le second couple, il y a deux cas :

a) Les substrats de verre :

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

Les substrats sont des lames de verre industriel ; dont l'indice de réfraction est de 1,513 pour une longueur d'onde de 632,8 nm. Cependant, leur utilisation est limitée, car leur température de ramollissement est environ de 600 °C. D'autre part, ces substrats s'adaptent bien pour la caractérisation optique de nos couches.

b) Le silicium

Les substrats de silicium sont adaptés pour la caractérisation par microscopie électronique, électriques et optique dans le domaine de l'infrarouge.

III.1.3 Préparation et nettoyage des substrats

La qualité du dépôt des échantillons dépend de la propreté et l'état de surface du substrat. Le nettoyage est donc une étape importante, il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière et vérifier que la surface du substrat ne comporte à l'œil nue, ni rayures ni défauts de planéité. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur les substrats, et son uniformité.

III.1.3.1 Préparation des substrats de silicium

Nous avons aussi utilisé des substrats en silicium mono (100), afin de réaliser des dépôts de couches minces. Le procédé de nettoyage se résume à décaper le substrat, avec l'acide fluorhydrique dilué 5% pendant 1 minutes, pour éliminer la couche d'oxyde juste avant chaque utilisation, puis le rincer à l'eau ultra-pure et le sécher à l'aide d'un sèche-cheveux.

III.1.3.2 Nettoyage des substrats

Avant de tremper les substrats dans la solution, ils sont nettoyés selon le protocole utilisé dans notre laboratoire comme suit :

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

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

Le substrat, soigneusement nettoyé, est disposé bien verticalement au-dessus du récipient de téflon contenant la solution de dépôt. Un mécanisme mobile (coulissant), solidaire du

substrat, immerge à vitesse constante le substrat (verre, Silicium) dans la solution (c'est la phase de trempage). On laisse le substrat dans la solution pendant quelques minutes, afin de lui assurer une bonne imprégnation. On remonte alors le substrat imprégné par le sol avec une vitesse de tirage constante, jusqu'à sa complète extirpation de la solution (c'est la phase de tirage). Notons, que l'agitation de la solution est arrêtée lors de l'opération de tirage. En effet, une agitation même modérée créera des vaguelettes, qui formeront des stries sur le sol imprégnant le substrat. Cela se traduit en fait par l'apparition de stries sur le substrat imprégné. Il est donc impératif que la solution de dépôt soit stable lors de l'opération de retrait le montage utilisé au sein de notre laboratoire et les étapes de dépôt sont présenter dans les figures III.4, 5.

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

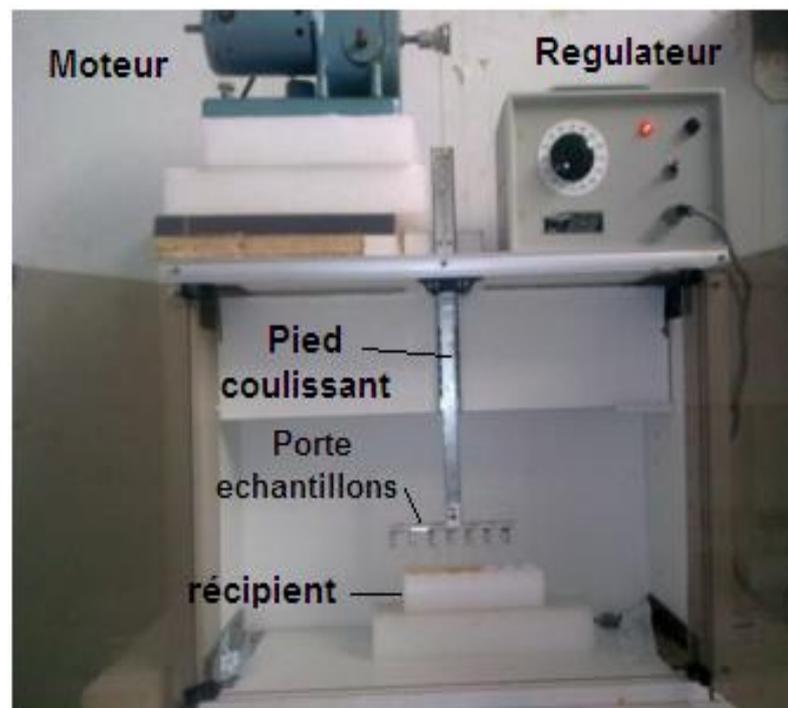


Figure III.4. Dispositif de dépôt des couches minces par Dip-Coating (conception et mise au point au laboratoire).

III.1.5 Optimisation des paramètres de dépôt

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

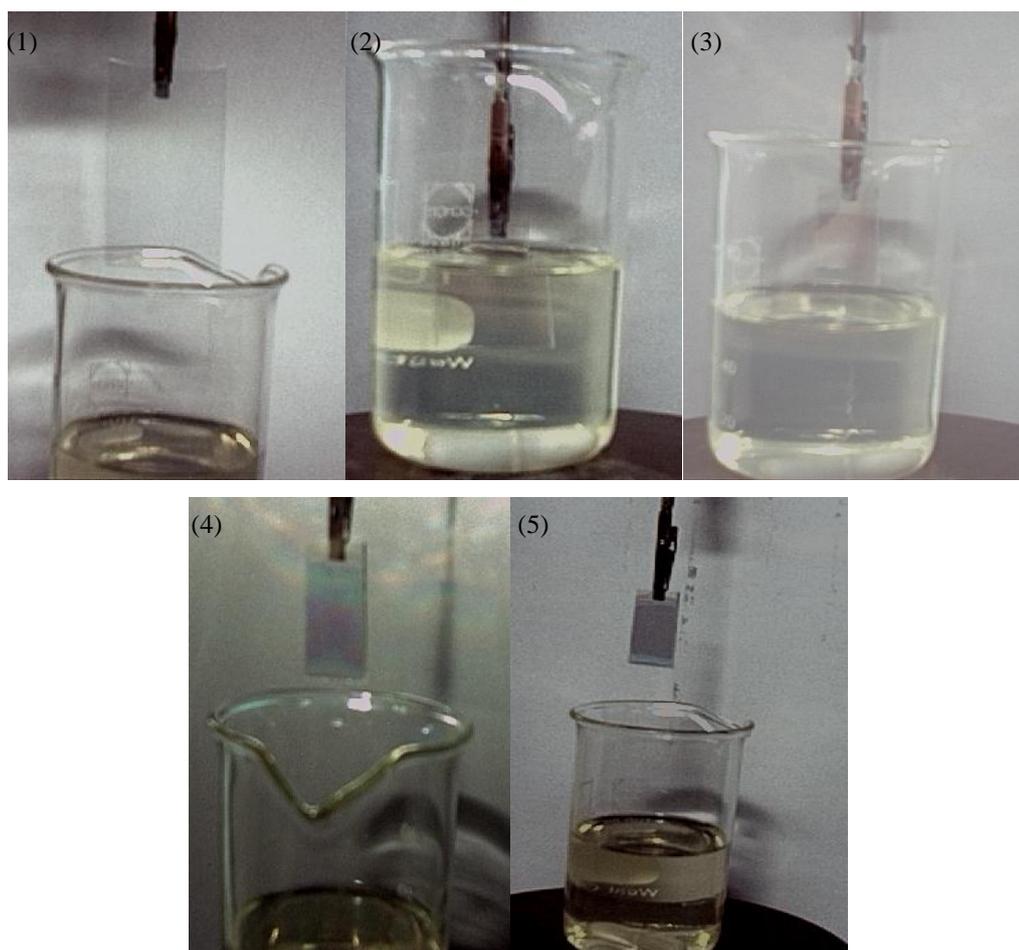


Figure III.5. Les différentes étapes de la formation d'une couche mince de TiO_2 par la méthode de trempage-tirage : le substrat est situé au-dessus du récipient contenant la solution (1), puis il est immergé dans le liquide (2). Après avoir attendu quelques minutes la stabilisation de la surface de la solution, il est procédé à la remontée du substrat (3). Le liquide s'écoule alors uniformément, laissant apparaître le film uniforme et poreux (4). Ce film est formé après l'évaporation des solvants les plus volatils (5).

Comme toute réaction chimique, la transition Sol-Gel est sensible à son environnement. Les paramètres influençant la cinétique de réactions citées dans le chapitre II (Section II.2.4), la température de la salle est le premier paramètre à considérer. En effet, elle influe fortement sur les vitesses d'hydrolyse et de condensation dès la préparation du Sol, plus elle est élevée et plus les cinétiques de réaction sont rapides. La concentration de la solution intervient de manière notable lors de la phase de condensation. En effet, plus elle est faible et plus les molécules aptes à se lier sont éloignées les unes des autres, ce qui retardera la réaction de condensation. Les alcoxydes n'étant pas miscibles dans l'eau, il est impérieux de les mélanger avec un solvant organique. Il est alors préférable d'utiliser comme solvant l'alcool correspondant au ligand

–(OR) de l'alcoxyde. Cette précaution nous évitera d'éventuelles réactions entre les différents composants susceptibles de modifier les cinétiques de réactions. De plus, les différentes réactions d'hydrolyse et de condensation produiront l'alcool correspondant au ligand –(OR) de l'alcoxyde. Ce qui servira à homogénéiser la solution de dépôt. La solution de départ est appelée Sol. Étant donné les mécanismes réactionnels mis en jeu lors de la gélification, il semble évident que le pH de la solution va jouer un rôle important dans l'évolution de ces réactions. En effet, les ions $(\text{H}_3\text{O})^+$ et $(\text{OH})^-$ n'ont pas la même influence sur les deux types de réaction :

- le cation hydronium $(\text{H}_3\text{O})^+$ attiré par l'oxygène, facilitera la réaction d'hydrolyse en substituant des groupements $-(\text{OR})^-$ aux anions $-(\text{OH})^-$.
- L'anion hydroxyle $(\text{OH})^-$ attiré par le titane électro-négatif, privilégiera la condensation (formation de liaisons Ti–O–Ti–O–Ti).

III.1.6 Dépôt et recuit des couches minces et xérogels

III.1.6.1 Procédure de dépôt des couches minces

Lorsqu'un substrat soigneusement lavé et séché est trempé dans la solution de dépôt aux conditions de la salle (à la température ambiante et un taux d'humidité entre 40 et 60 %). Après quelques minutes de maintien dans la solution (entre 5 et 10 minutes), nous le retirons de celle-ci à une vitesse contrôlée. La couche mince se forme sur le substrat (les différentes étapes du procédé de dépôt sont illustrées sur la figure III. 5. Après chaque trempage, les échantillons sont séchés à la température de 100 °C pendant 15 minutes dans un four après le séchage à l'air.

III.1.6.2 Procédure de recuit

Le recuit sur les substrats en verre et en silicium est pratiqué dans un intervalle de température allant de 300 à 500 °C pour le verre, pendant un temps de maintien de 1 heure. Alors que pour le substrat en silicium, il se fait à 600 et 800 °C pour un temps de maintien de 1 et 2 heures.

La figure III.6 représente les échantillons élaborés par voie sol gel avec une vitesse de tirage de $0,6 \text{ cm.s}^{-1}$ [126], les couches minces sont déposées sur différents substrats (silicium, verre) avec la même vitesse.

Pour les xérogels et après broyage, ils ont ensuite été recuits avec une vitesse de 5 °C/min à 210 °C pendant 20 minutes, après quoi le recuit s'est poursuivi à la même vitesse jusqu'à 420 °C où les échantillons ont été conservés pendant 2 heures (temps de maintien).

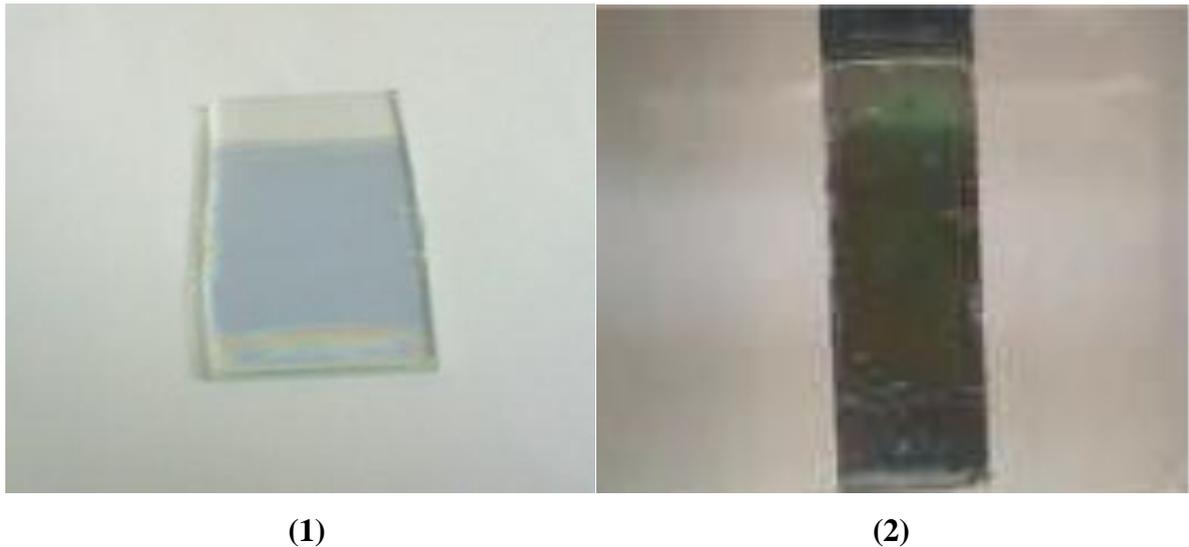


Figure III.6. Les films minces déposés sur différents substrats : (1) verre, (2) silicium.

III.2 Techniques d'analyse des couches minces

III.2.1 Diffraction des rayons-X (DRX)

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

Dans le cas des solides cristallins, les atomes s'organisent de manière régulière en plans réticulaires plus ou moins denses. Ces plans sont désignés par leurs indices de Miller (hkl). Soumis à un rayonnement X, les électrons des atomes constituant ces plans diffusent de manière cohérente, le rayonnement incident. C'est le phénomène de la diffraction cristalline. Cette diffraction est décrite par la relation de Bragg [127] :

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

Les analyses ont été effectuées par un diffractomètre **Brunkers Axis Advanced** (figure III.7, a), au Centre de Développement des Technologies Avancées (CDTA) Alger. En utilisant la radiation K_{α} du cuivre ($I = 30 \text{ mA}$ et $V = 40 \text{ KV}$) de longueur d'onde $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$. Le balayage a été fait entre $10^{\circ} < 2\theta < 90^{\circ}$, avec un angle d'incidence $\theta = 0.5^{\circ}$ et un pas de déplacement de 0.05° avec un temps de 0.6s. Et à l'aide d'un diffractomètre **Rigaku SmartLab** (figure III.7, a), de l'institut de sciences nucléaires de Vinča-Belgrade-Serbie, avec un rayonnement CuK_{α} d'anticathode de Cuivre, d'un courant de 30 mA et d'une tension de fonctionnement de 40 kV est utilisé. La diffraction des rayons-X a été effectuée dans l'intervalle d'angles de 10 à 90° (2θ) avec un pas de 0,05° et avec un temps de 0.6 s.

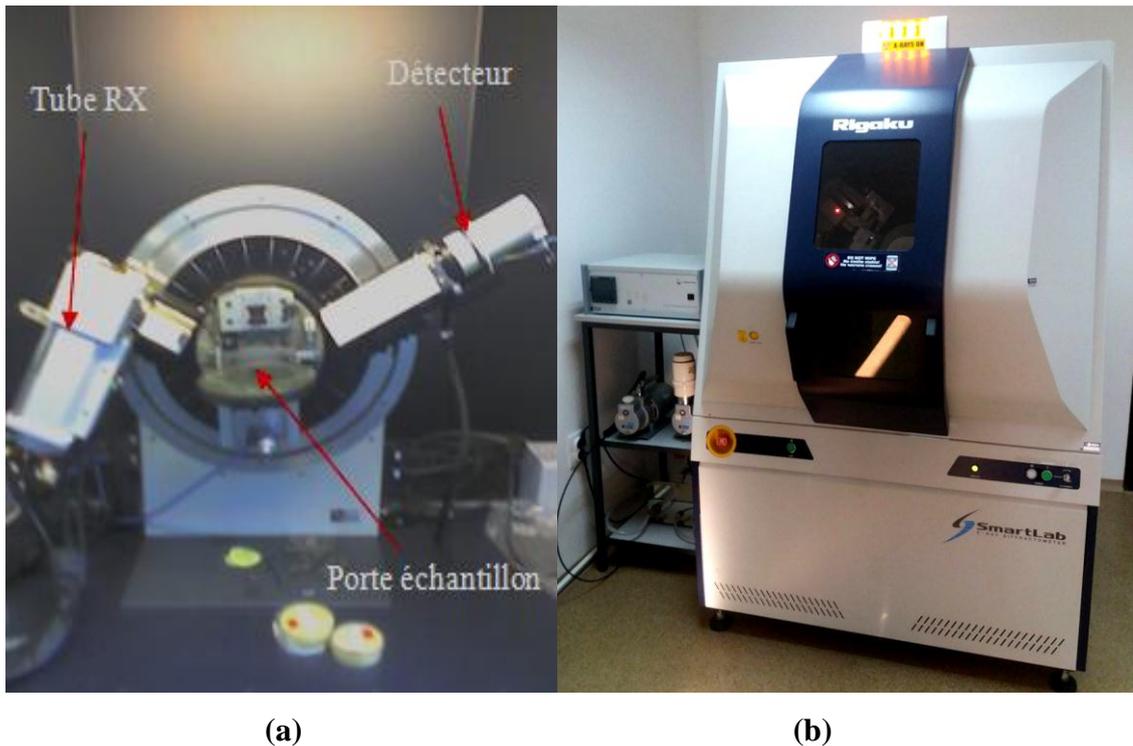


Figure III.7. Diffractomètres (a) *Brunkers Axs Advenced* et (b) *Rigaku SmartLab*

III.2.2 Spectrométrie Raman

La spectroscopie Raman est basée sur l'effet Raman, le phénomène de diffusion inélastique de la lumière. Lorsqu'une molécule irradiée par une onde électromagnétique de fréquence ν_0 , une partie de la lumière est absorbée et l'autre partie est diffusée ν_{diff} . Cette diffusion a lieu soit avec la même fréquence, c'est la partie diffusion élastique ou Rayleigh, soit avec une fréquence différente, c'est la diffusion Raman. Si $\nu_{diff} < \nu_0$ on a la diffusion Raman Stokes. Si $\nu_{diff} > \nu_0$ on a la diffusion Raman anti-Stokes d'intensité beaucoup plus faible, comme présenté dans la figure III.8.

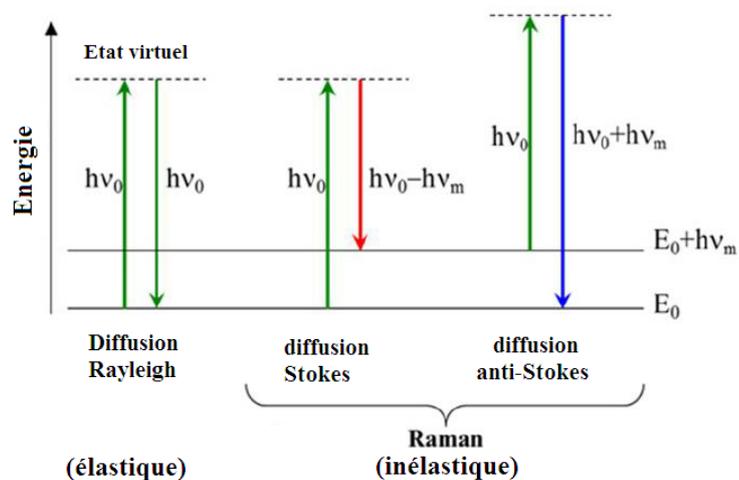


Figure III.8. Illustration des mécanismes de la diffusion Raman.

La spectroscopie Raman met en jeu les états d'énergie vibrationnels et rotationnels d'une molécule et donne des renseignements sur la structure des composés: nature et environnement des atomes, symétrie, structures cristallines...etc. Un spectre Raman est donc une empreinte vibrationnelle et rationnelle du composé analysé au niveau moléculaire et/ou cristallin. Il se présente comme un ensemble de raies d'intensité variables dont les positions correspondent aux fréquences de vibrations existantes et dont l'observation est permise par les règles de sélection de la symétrie moléculaire.

Dans notre étude les spectres Raman ont été obtenus à température ambiante à l'aide d'un spectromètre μ -Raman Bruker SENTERRA R200L de laboratoire de Céramiques à l'université des Frères mentouri Constantine-1. La longueur d'onde du laser d'excitation est de 532 nm d'émission, avec puissance de 10 mW, avec objective x50.

III.2.3 Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

L'évolution structurale des poudres xérogels de l'oxyde de titane non-dopé et dopés par différentes concentrations d'erbium a été suivie à l'aide d'un analyseur SETARAM DSC92 de laboratoire de Céramiques de l'université des Frères mentouri Constantine-1. Le cycle thermique appliqué consiste en un chauffage de l'ambiante jusqu'à la température 500 °C, avec une vitesse de chauffage de 5 °C.min⁻¹ et un maintien de 5 minutes à la température de 500 °C, et finalement le refroidissement pour retourner à la température ambiante.

III.2.4 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La caractérisation morphologique et microstructurale des couches minces de TiO₂ a été réalisée par microscopie électronique à balayage MEB-FEG, à l'aide d'un appareil type ZEISS Gemini SEM 300, du Centre de recherche en technologies industrielles (CRTI) Chéraga-Alger, et un microscope électronique à effet champ TESCAN MIRA3 de l'institut des sciences nucléaires de Vinča-Belgrade-Serbie. Lors de cette analyse, les couches minces sont déposées sur des substrats (verre et silicium). Nous avons aussi utilisé l'analyse EDS, afin de déterminer la composition des couches minces de l'oxyde de titane dopées à différentes concentrations d'erbium. Le rapport des intensités de la raie K α du titane (film), de la raie K α d'oxygène et de silicium (substrat) a été mesuré en plusieurs zones. Pour les dépôts sur verre, Les échantillons doivent être préparés pour l'imagerie par la déposition d'un film mince conducteur de 1-4 nm en or sur les échantillons, par pulvérisation.

III.2.5 Spectroscopie UV-visible

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

Tout au long de cette étude, les spectres d'UV-Visible de nos échantillons sont obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre à double faisceau UV-Visible Shimadzu UV-2600 de l'institut des sciences nucléaires de Vinča-Belgrade, Serbie, avec sphère intégrale, permettez les mesures de la transmittance des couches minces et l'absorbance dans l'activité photocatalytique, avec une gamme de longueurs d'onde de 190 à 2600 nm, dont le principe de fonctionnement est représenté sur le schéma de la figure III.9.

Le type de spectre obtenu représente l'évolution de la transmittance en fonction de la longueur d'onde. La transmittance $T(\%)$, est défini comme étant le rapport de l'intensité lumineuse transmise à l'intensité lumineuse incidente [128].

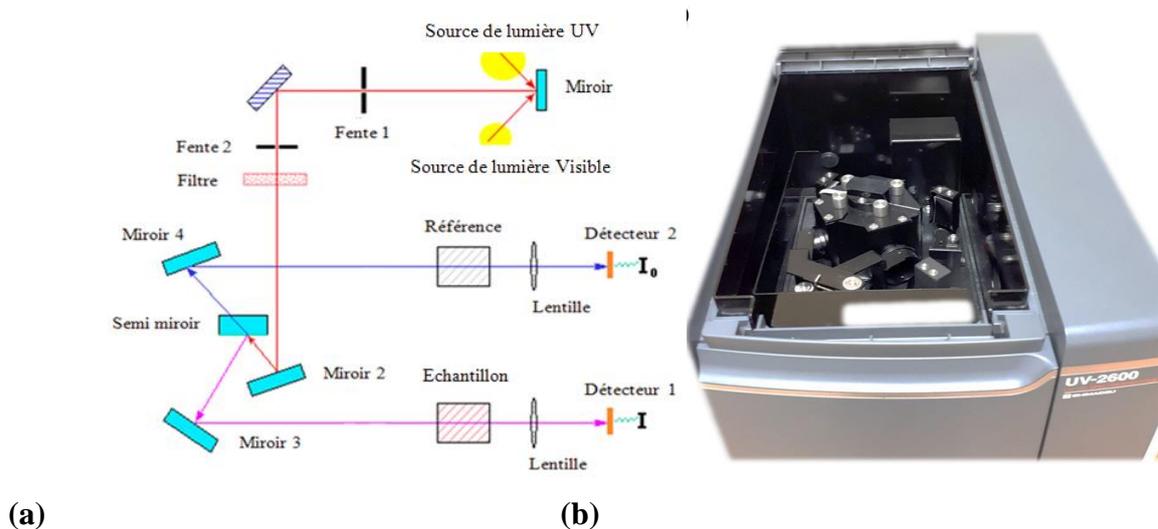


Figure III.9. Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau (a) et le spectrophotomètre Shimadzu UV-2600(b).

III.2.6 Microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique doit son invention en 1985 à G. Binnig et H. Rohrer (prix Nobel de physique en 1986). Cette technique permet d'obtenir des images tridimensionnelles et d'étudier d'autres phénomènes à l'échelle nanométrique indépendamment de la nature des échantillons (biologiques, organiques, minérales, oxydes) mais à condition que ces surfaces soient relativement fixes au cours de l'analyse. Ce type de microscopie à champ proche repose sur le principe de la mesure des forces interatomiques qui s'exercent entre une pointe et la surface d'un échantillon. Ces forces très faibles, de 10^{-12} à 10^{-6} N selon les cas, sont de différentes natures : Van der Waals, coulombiennes et autres. Quand le système détecte un

changement dans la force entre la pointe et la surface, une tension est appliquée sur une céramique piézoélectrique (PZT, situé sous l'échantillon) pour conserver une force constante, et mesurer ainsi la topographie de la surface. La force qui apparaît entre la pointe et la surface de l'échantillon détermine la déflexion du levier. La lecture de cette déflexion s'effectue par la mesure de la déviation d'un faisceau laser réfléchi par l'extrémité du levier, Figure III. 10. Alors, cela permet ainsi d'imager la morphologie de la surface balayée et d'en déterminer sa rugosité Rms , pour Rootmean square, avec une résolution en Z de l'ordre de l'angström. Cette rugosité est définie comme étant la déviation standard des valeurs en Z mesurées par rapport au plan moyen de côté Z_0 :

$$RMS = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (Z_i - Z_0)^2} \quad (\text{III.3})$$

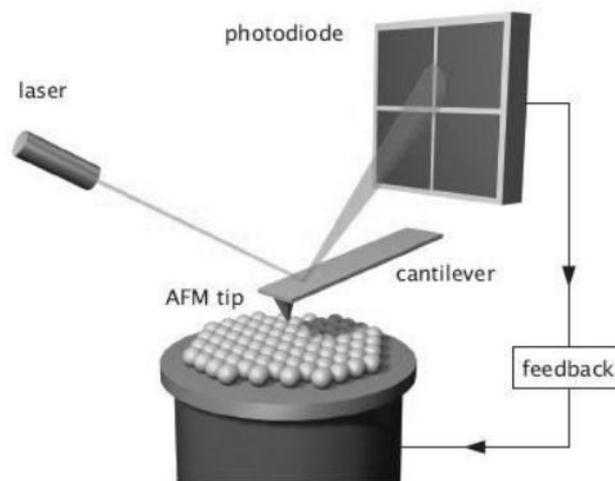


Figure III. 10. Schéma expliquant la mesure de la déviation du levier.

Où N est le nombre de pixels de l'image. Cette technique est adaptée à l'étude des matériaux conducteurs ou isolants. La morphologie de surface des couches minces élaborées a été analysée à l'aide d'un microscope à force atomique (BRUKER ICON SCAN ASYST), du Centre de Recherche en Technologies Industrielles (CRTI) Chéraga-Alger. Le microscope AFM opérant en mode contact (tapping) est équipé de pointes en silicium qui assure une précision de 1nm.

III.2.7 Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Les spectres les plus couramment utilisés en analyse fonctionnelle sont les spectres Infrarouge qui correspondent à la variation simultanée des énergies de vibration et de rotation. Les groupements fonctionnels sont généralement détectés par l'absence ou la présence des

bandes d'absorption enregistrées sur un spectre infrarouge. L'absorption de ce rayonnement infrarouge par cette substance, dépend de ses constituants et du type de liaisons qui les relie. Les couches minces analysées dans ce cas, sont des couches de TiO_2 dopées par l'erbium sur des substrats silicium recuits à différentes températures. Ces échantillons sont alors placés dans le trajet du faisceau lumineux et dont le nombre d'onde varie entre 4000 et 400 cm^{-1} . Avant l'analyse, le spectromètre est entièrement purgé à l'air sec de façon à minimiser les absorptions dues à la vapeur d'eau.

Nous avons utilisé un Spectromètre Infrarouge à Transformer de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed Infra Red Spectroscopy) de type Thermo Nicolet model GENESIS II DTGS présenté dans la Figure III.11, du laboratoire de microstructures et défauts dans les matériaux (LMDM) à l'université de Constantine1. Les spectres enregistrés $\text{Abs} = f(\nu)$ présentent des bandes caractéristiques. L'axe des ordonnées représente l'absorbance et l'axe des abscisses représente les nombres d'ondes.



Figure III.11. Spectromètre Infrarouge du laboratoire de microstructures et défauts dans les matériaux (LMDM).

III.2.8 Photoluminescence

Le principe de la détection repose sur un scintillateur, chargé d'émettre des photons au passage d'une particule. Pour cela il utilise le principe de la photoluminescence (figure III.12). La photoluminescence est un processus pendant lequel un composé chimique absorbe une particule, et passe à un état d'énergie supérieur. Puis il réémet un photon afin de retourner à un état d'énergie stable. La période entre l'absorption et l'émission est en général de l'ordre des 10 nanosecondes (10^{-9} secondes). Les différents états d'énergie et les transitions entre eux sont régis

par les lois de la physique quantique. Dans notre travail, les échantillons analysés sont des couches minces de TiO_2 dopées par l'erbium sur des substrats de verre. Le photon est émis au passage d'un muon, puis transformé en signal électrique par le photomultiplicateur vers lequel il est conduit par un guide de lumière.

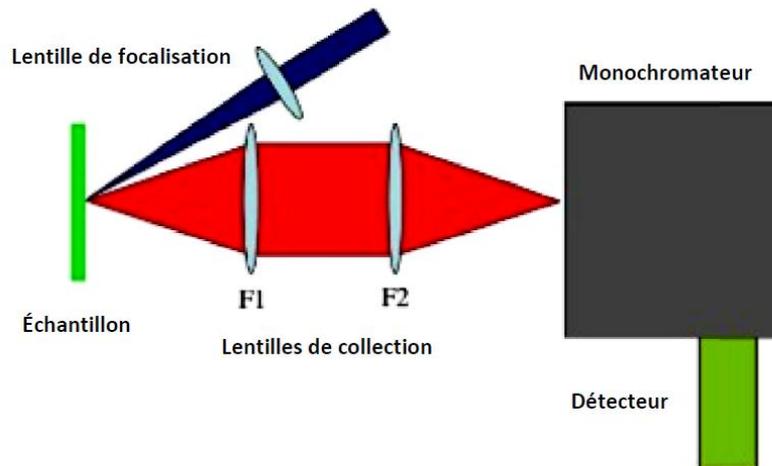


Figure III.12. Schéma de base d'un montage de spectroscopie de photoluminescence [129].

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

III.2.9 La spectroscopie des lignes noires : coupleur à prisme [130]

Cette technique permet de déterminer l'épaisseur du film et son indice de réfraction. Le principe consiste à coupler un faisceau laser dans le guide à étudier par l'intermédiaire d'un prisme (isocèle ou droit) placé à proximité de la surface du guide. L'indice n_p du prisme est supérieur à l'indice n du guide. Une pression est exercée à l'arrière du substrat à l'aide d'un piston pneumatique afin d'optimiser le gap d'air entre le guide et le prisme. Le faisceau incident converge sur la base du prisme où il est réfléchi avec un angle θ_m qui est directement lié par la loi de Descartes à l'angle d'incidence externe i_m . Cette réflexion totale est accompagnée au point de couplage (où le gap d'air est ajusté) d'une onde évanescente qui est couplée dans le guide par effet tunnel optique (Figure III.13).

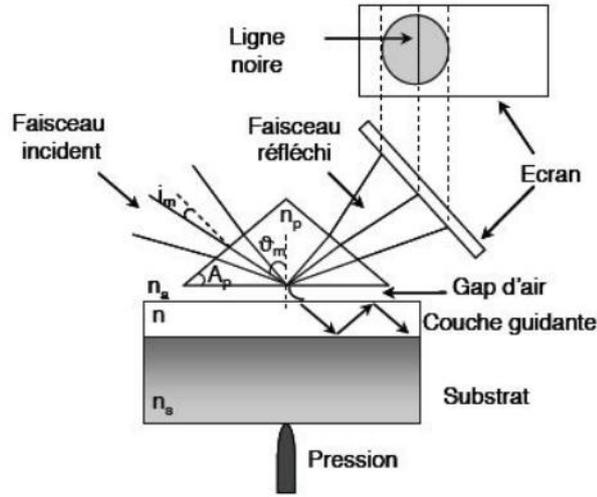


Figure III.13. Système Couplage optique par prisme.

Le transfert d'énergie n'aura lieu que si l'accord de phase entre la composante horizontale du vecteur d'onde de l'onde incidente et du mode guidé d'ordre m est satisfait et cela pour certains angles dits θ "angles synchrones". On enregistre alors une intensité nulle du faisceau réfléchi à l'aide d'une photodiode placée devant la face de sortie du prisme. En utilisant la relation de Descartes aux différentes interfaces, on obtient l'équation qui relie l'indice effectif N_m à l'angle d'incidence i_m :

$$N_m = n_p \sin \theta_m = n_p \sin \left[A_p + \arcsin \left(\frac{\sin i_m}{n_p} \right) \right] \tag{III.4}$$

Avec :

n_p : l'indice du prisme

A_p : l'angle du prisme exprimé en degré

θ_m : l'angle synchrone du mode d'ordre m

A partir de cette relation on peut déterminer les indices effectifs des modes guidés par simple connaissance des angles d'incidence i_m qui sont facilement mesurables. Ces indices effectifs seront ensuite utilisés dans l'équation de dispersion (III.5) pour extraire les valeurs des indices et de l'épaisseur.

$$2kd \sqrt{(n^2 - N_m^2)} = 2 \arctan \left(\sqrt{\frac{N_m^2 - n_a^2}{n^2 - N_m^2}} \right) + 2 \arctan \left(\sqrt{\frac{N_m^2 - n_s^2}{n^2 - N_m^2}} \right) + 2m\pi \tag{III.5}$$

$$2kd \sqrt{(n^2 - N_m^2)} = 2 \arctan \left(\left(\frac{n^2}{n_a^2} \right) \sqrt{\frac{N_m^2 - n_a^2}{n^2 - N_m^2}} \right) + 2 \arctan \left(\left(\frac{n^2}{n_s^2} \right) \sqrt{\frac{N_m^2 - n_s^2}{n^2 - N_m^2}} \right) + 2m\pi$$

avec:

m : ordre du mode

d : épaisseur du guide

n_s : indice du substrat

n_a : indice de l'air

III.2.9.1 Les modes TE et TM dans un guide d'onde plan

Les couches minces que nous avons considérées dans notre travail entrent dans la catégorie des guides d'onde plans. Un guide d'onde est un matériau diélectrique homogène et transparent d'indice n_g et d'épaisseur d , limité d'une part par un substrat d'indice n_s et d'autre part par un superstrat (généralement l'air) d'indice n_a (Figure III.14). La condition essentielle à vérifier pour qu'il y ait guidage optique, concerne l'indice du guide qui doit être supérieur aux indices des deux milieux adjacents ($n_g > n_s, n_a$)

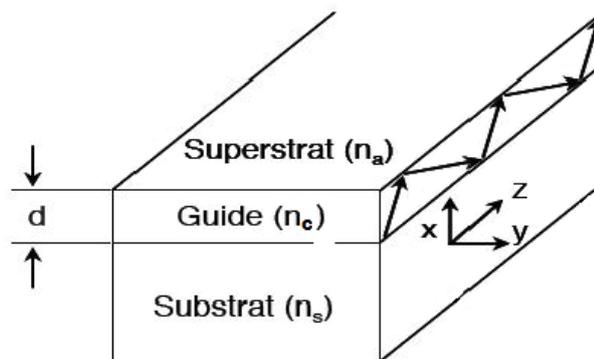


Figure III.14. Schéma d'un guide d'onde plan.

Le traitement de la propagation d'une onde électromagnétique dans un guide d'onde plan peut être effectué en utilisant deux approches :

- La première utilise l'optique géométrique ;
- La seconde est basée sur les équations de Maxwell.

Seule la deuxième approche permet de déterminer les expressions des champs électromagnétiques associés aux modes guidés ainsi que leurs distributions dans le guide.

Soit une structure guidante formée de trois milieux diélectriques, homogènes, isotropes et sans pertes avec une perméabilité magnétique constante et supposée égale à celle du vide ($\mu = \mu_0$). La structure du guide est supposée infinie suivant Oz et de propriétés invariantes suivant la direction Oy (Figure III.14).

L'onde électromagnétique dans chaque milieu est décrite par les équations de Maxwell :

$$\begin{aligned}
\vec{\nabla} \wedge \vec{E} &= -\mu_0 \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \\
\vec{\nabla} \wedge \vec{H} &= \varepsilon_0 n^2 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \\
\vec{\nabla} \cdot \vec{E} &= 0 \\
\vec{\nabla} \cdot \vec{H} &= 0 \\
\vec{B} &= \mu_0 \vec{H} \quad \text{et} \quad \vec{D} = \varepsilon \vec{E}
\end{aligned} \tag{III.6}$$

Supposons que le champ électromagnétique se propage selon la direction z et qu'il écrive sous la forme (une onde plane) :

$$\begin{aligned}
\vec{E}(x, y, z) &= \vec{E}_0 \exp i(\omega t - \vec{k}\vec{r}) = \vec{E}(x, y) \exp i(\omega t - \beta z) \\
\vec{H}(x, y, z) &= \vec{H}_0 \exp i(\omega t - \vec{k}\vec{r}) = \vec{H}(x, y) \exp i(\omega t - \beta z)
\end{aligned} \tag{III.7}$$

$\beta = kn \sin\theta = k n_{eff_m}$ est la constante de propagation dans le guide, n_{eff} (ou bien n) représente l'indice effectif pour un mode donné m , et $k = \omega\sqrt{\varepsilon_0\mu_0}$ est le module du vecteur d'onde dans le vide.

Les équations de Maxwell s'écrivent alors sous la forme de l'équation d'Helmholtz suivante :

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + (k^2 n^2 - \beta^2) \varphi = 0 \tag{III.8}$$

Avec $\varphi = E_y$ ou H_y selon la polarisation de l'onde électromagnétique. La géométrie considérée, Les solutions de ces équations sont de type transverses électriques TE (E_y ou \vec{E} parallèle à O_y) ou transverses magnétiques TM (H_y ou H parallèle à O_y), qui sont orthogonales entre elles.

La solution de cette équation et la prise en compte des relations de continuité aux interfaces du champ électromagnétique transversal conduit à l'équation de dispersion (III.5), et on appelle mode guidée un champ électromagnétique dont la constante de propagation β_m est solution de cette équation. On associe généralement à cette constante l'indice effectif n_{eff_m} (ou bien N_m).

Le dispositif expérimental de la spectroscopie des lignes noires (m-lines) utilisé dans ce travail consiste en un coupleur à prisme de marque Metricon (Modèle 2010/M) de laboratoire de couches minces et interfaces (LCMI) à l'université de Constantine1. Il comprend essentiellement

une source laser He-Ne de longueur d'onde 632.8 nm, un polariseur du faisceau laser (lame $\lambda/2$) permettant d'opérer dans les deux modes optiques TE et TM, et un prisme de couplage ($n_p = 2.8639$ (TE) et 2.5822 (TM) à 632.8 nm, et $A_p = 44.60^\circ$). Un goniomètre supporte la photodiode et le prisme à la base duquel est plaqué l'échantillon à l'aide d'un piston pneumatique.

III.2.10 Le magnétomètre à échantillon vibrant « VSM »

L'appareil utilisé pour les mesures magnétiques est un VSM MICROSENSE EV9 a aimant du Centre de Recherche en Technologies Industrielles (CRTI), qui peut offrir un maximum de champ, ce dernier est commandé directement en temps réel, ce VSM est alors très rapide, très précis, et de très haute sensibilité, et équipé d'un système de contrôle de température.

Les modèles VSM de la série EV ne diffèrent que dans le champ maximum qu'ils peuvent atteindre (de la taille de l'aimant qui est utilisée, allant de 4 à 10 pouces de diamètre). Ce type de matériels permet le contrôle et l'analyse des matériaux à une échelle très réduite de l'ordre de 10^{-9} . Toutes structures (poudre, réseau cristallin, dur, couches minces ...) ayant subi des sollicitations et possédant l'aptitude de magnétisation, le VSM fournit des éléments de réponse sur son histoire et son comportement à travers des mesures magnétiques.

III.2.10.1 Principe de fonctionnement

Dans le VSM, la vibration d'un échantillon magnétique (fer, cobalt, nickel et certain alliage spécifique) à proximité d'un ensemble de bobines crée un flux variable. Ce flux est proportionnel au moment magnétique qui est mesuré et tracé en fonction du champ magnétique (H), de l'angle du champ, et de la température de l'échantillon. L'échantillon est relié par une tige (porte échantillon) à une source de vibration. L'échantillon est placé au milieu d'un ensemble de bobinage de détection dans lesquels une tension est induite. Un électro-aimant entourant l'échantillon est utilisé pour faire varier le champ dans lequel l'échantillon est exposé de sorte que l'aimantation peut être mesurée en fonction du champ appliqué. Le logiciel du VSM, *Easy VSM*, peut être installé pour extraire les différents paramètres magnétiques afin de caractériser une large variété d'échantillons pour différentes gammes de coercivité.

III.2.11 Tests de Photocatalyse

Pour les xérogels de TiO_2 dopés par l'erbium, l'activité photocatalytique a été examinée en surveillant la dégradation de méthylorange (MO) en solution aqueuse dans la figure III.15. Avec un maximum d'absorption à une longueur d'onde de 464 nm d'intensité significativement plus élevée.

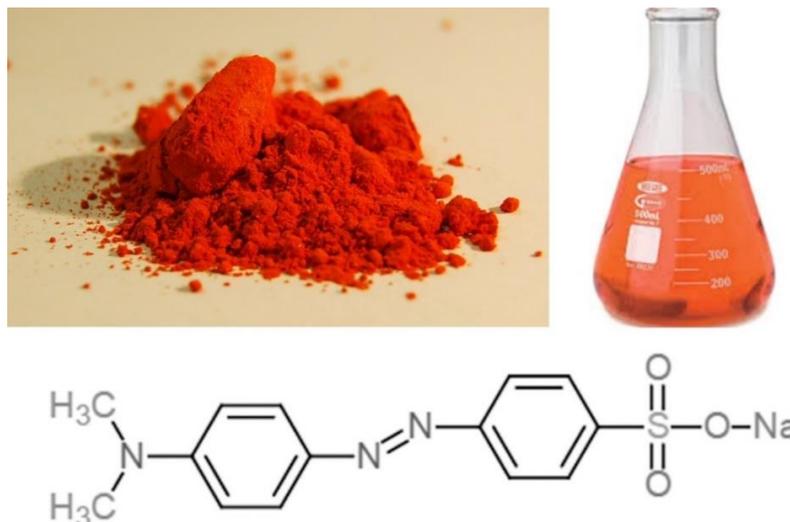


Figure III. 15. méthylorange (nomenclature IUPAC: acide 4-diméthylamino-azo-benzène-4'-sulfonique (sel de sodium)).

Dans une solution de 100 ml de la concentration de 5 mg/l de MO (pH = 5,81), 0,1 g de poudre de TiO_2 a été ajoutée. Avant de surveiller le processus photocatalytique de dégradation des couleurs, il est nécessaire d'établir l'équilibre absorption/désorption de la dispersion de la poudre de TiO_2 dans une solution aqueuse de MO. L'équilibre est atteint en mélangeant intensément le système TiO_2/MO sur l'agitateur magnétique sous obscurité pendant 30 minutes. Une fois l'équilibre est établi, le processus d'activation des particules de TiO_2 commence par l'illumination sous la lumière du soleil simulée (lampe Ultra-Vitalux 300 W, Osram) de spectre d'émission dans la figure III.16. Après l'expiration de 5, 10, 15, 20, 30, 60, 90 minutes, une aliquote de 12 ml est extraite de la solution, qui est ensuite centrifugée pendant 20 minutes à une vitesse de 2500 tr/min.

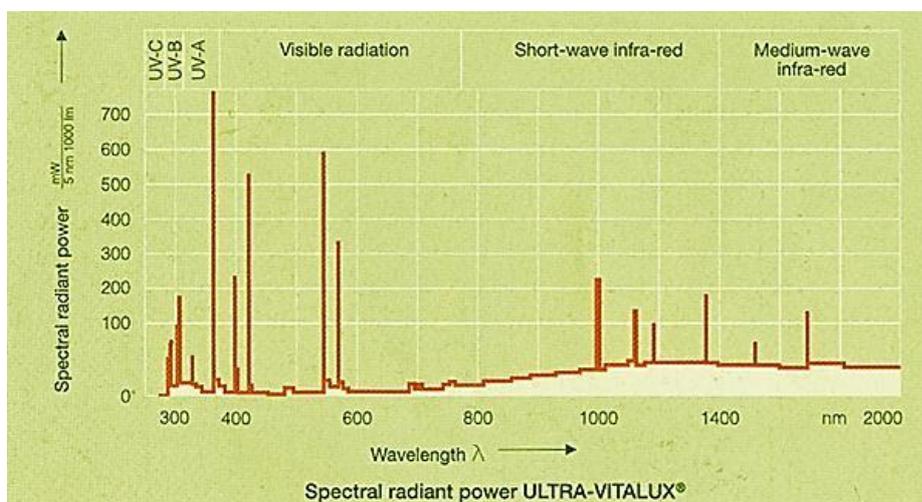


Figure III. 16. Spectre d'émission de la lampe utilisée dans les tests photocatalytiques.

La dégradation de la couleur organique de méthylorange en présence du catalyseur TiO_2 a été suivie en utilisant le spectrophotomètre UV-vis Shimadzu UV-2600 de l'institut des sciences nucléaires de Vinča-Belgrade. Pour ces mesures, des cuvettes de quartz de 1 cm x 1 cm x 4,5 cm ont été utilisées (chemin optique 1 cm).



Chapitre IV:

Résultats et discussions

Ce chapitre est consacré à la caractérisation structurale, morphologique et optique des couches minces de TiO_2 non dopées et dopées par l'erbium (Er^{3+}), déposées sur des substrats en verre et en silicium. Nous avons étudié les différentes propriétés de ces couches minces obtenues par voie sol-gel (trempage-tirage), en fonction de différents paramètres d'élaborations, afin de déterminer les paramètres physico-chimiques des échantillons élaborés et ces derniers sont usités dans différents domaines d'applications.

IV. 1 Analyses calorimétrique différentielle DSC

Afin de suivre l'évolution structurale en fonction de la température de recuit. Nous avons procédé à une analyse calorimétrique différentielle des xérogels de TiO_2 non-dopés et dopés à 0.1, 0.5, 1 et 3 at.% de Er^{3+} , sous chauffage continu avec une vitesse de chauffage de $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, dans un domaine de température compris entre la température ambiante et $500\text{ }^\circ\text{C}$.

La figure IV.1 présente les courbes DSC des xérogels de TiO_2 non dopées et dopés par l'erbium (0.1, 0.5, 1 et 3 at.%). Nous constatons que les pics se subdivisent en deux parties : un pic endothermique et l'autre exothermique :

- Les courbes présentent tous un pic endothermique entre 30 et $200\text{ }^\circ\text{C}$, qui est attribué à l'élimination de l'eau physisorbée et de la décomposition des solvants organiques et de certains autres éléments constituant l'alcoxyde [131-132].
- Alors que le pic exothermique : apparaissent à $339\text{ }^\circ\text{C}$ dans le cas du xérogel de TiO_2 non dopé, correspondant à la transformation de l'amorphe à la phase cristalline anatase de TiO_2 [131,133].
- Et les deux pics exothermiques s'étalent dans les cas des xérogel dopés par l'erbium, le premier pic : à $303.62\text{ }^\circ\text{C}$ dans le TiO_2 dopé à 0.1 at.% et à $251.55\text{ }^\circ\text{C}$ pour ceux de TiO_2 dopé à 0.5, 1 et 3 at.% d'erbium. En suit, les autres pics apparaissent : à 342.97 , 353.31 , 355.72 , 373.04 et $355.72\text{ }^\circ\text{C}$ pour les dopages à 0.1, 0.5, 1 et 3 at.% d'erbium, respectivement.

Les deux pics exothermiques correspondent à la transformation de l'amorphe à la phase cristalline anatase de TiO_2 , cela est probablement dû à la croissance des germes d'anatase selon des orientations préférentiels de germination. De plus, nous remarquons que l'erbium décale la température de début cristallisation vers les basses températures. Le premier pic exothermique situé à environ de $251\text{ }^\circ\text{C}$, devient moins intense lorsque la concentration de l'erbium augmente, ce qui veut dire une diminution de la cristallisation de la phase anatase de TiO_2 .

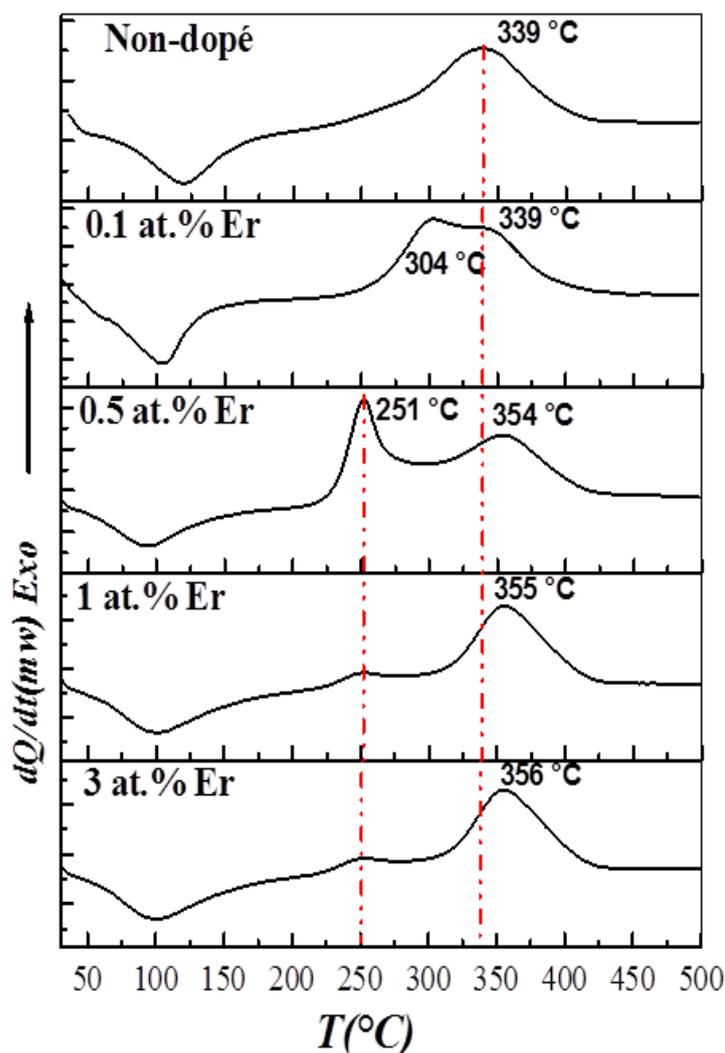


Fig. IV. 1. Courbes DSC de xérogels TiO_2 non dopés et dopés par Er^{3+} .

IV. 2 Propriétés structurales

IV.2.1 Analyses Raman

IV. 2. 1. 1 Effet de l'erbium

Pour avoir une idée sur les changements structuraux et les transformations de phase dues à l'incorporation de l'erbium dans la matrice de TiO_2 , il est nécessaire de déterminer les phases dans la gamme de la température de l'ambiante jusqu'à 500 °C. Les spectres Raman des xérogels de TiO_2 dopés à (0.1, 0.5, 1 et 3 at.%) de Er^{3+} , dans la gamme 50-700 cm^{-1} sont présentés dans la figure IV. 2, ils correspondent aux xérogels traités thermiquement suivant le cycle de la DSC. Ces spectres montrent la présence de six modes Raman actifs ($A_{1g} + 2B_{1g} + 3E_g$), qui apparaissent à : 144 cm^{-1} (E_g), 197 cm^{-1} (E_g), 397 cm^{-1} (B_{1g}), autour 516.5 cm^{-1} (A_{1g}/B_{1g}) doublette non résolus) et 639 cm^{-1}

(E_g). Ces résultats ont été discutés par Ohsaka et al. [134] qui confirment que ces modes sont attribués à la phase cristalline anatase de TiO_2 .

Afin de confirmer que le premier pic exothermique dans les résultats DSC est une transformation de phase de TiO_2 , les xérogels amorphes ont subis le même traitement thermique du cycle de la DSC, à partir de la température l'ambiante jusqu'à 304 °C pour le TiO_2 dopé 0.1 at.% de Er^{3+} et 260 °C pour les autres pourcentages du dopage. D'après les résultats Raman représentés sur la figure IV. 3, nous constatons la formation de la phase anatase et nous distinguons les six modes actifs correspondant à celle-ci, par conséquent, le premier pic exothermique est dû à l'incorporation de Er^{3+} dans la matrice de TiO_2 et provoquant ainsi la transformation de l'amorphe vers la phase anatase de TiO_2 .

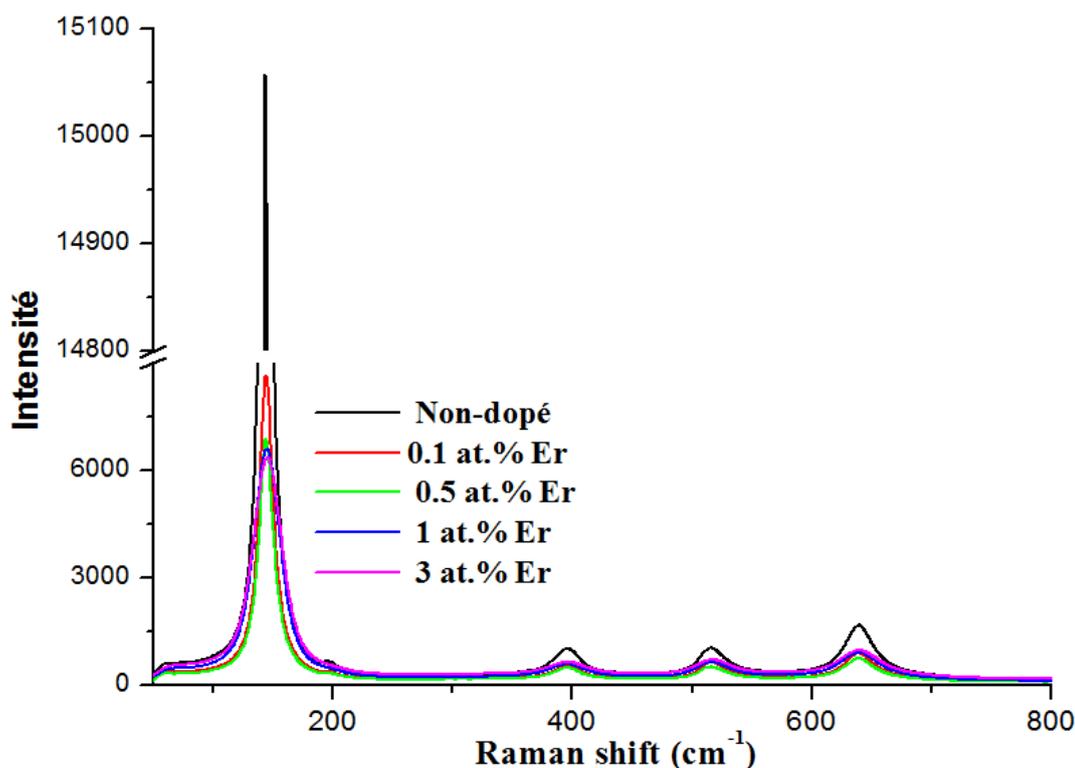


Figure. VI. 2. Spectres Raman des xérogels de TiO_2 non-dopés et dopés à différents pourcentages (0,1, 0,5, 1 et 3 at.%) de Er^{3+} , suivant le cycle de la DSC.

La figure VI. 4, montre les spectres Raman des couches minces de TiO_2 non-dopées et dopées à différents pourcentages (0.1, 0.5, 1 et 3 at.%) de Er^{3+} , obtenues après 4 trempages, recuit pendant 1 heure à 450 °C, déposées sur des substrats en verre. D'après ces spectres, nous notons la présence des mêmes modes que les xérogels, a priori, nous constatons uniquement la présence de la

phase cristalline anatase dans toutes les couches minces obtenues, que ceux soient non dopés ou dopés par l'erbium. Ces résultats obtenus sont en bon accord avec des travaux précédents [135-137].

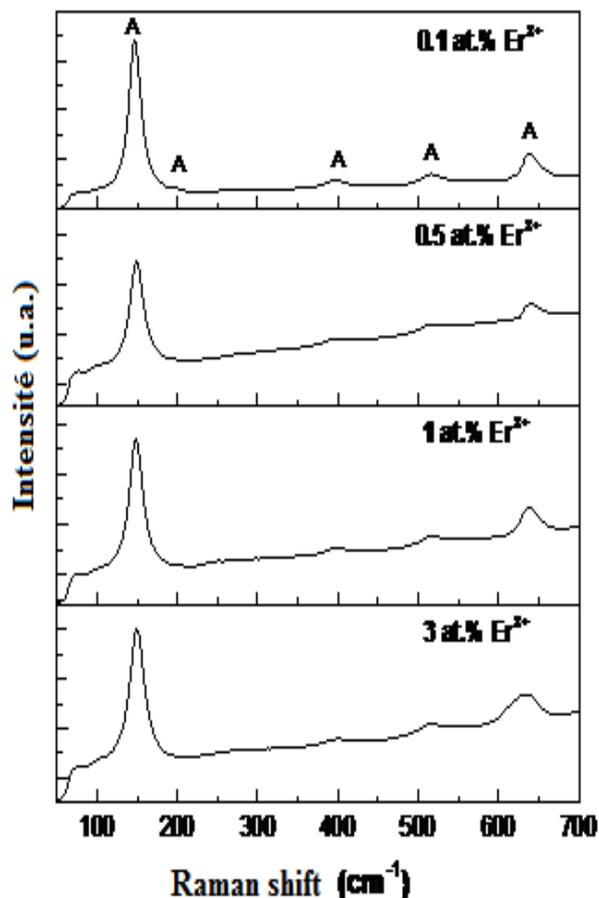


Figure. VI.3. Spectres Raman des xérogels de TiO_2 non-dopés et dopés à différents pourcentages (0.1, 0.5, 1 et 3 at.%) de Er^{3+} , demi traités thermiquement suivant le cycle de DSC.

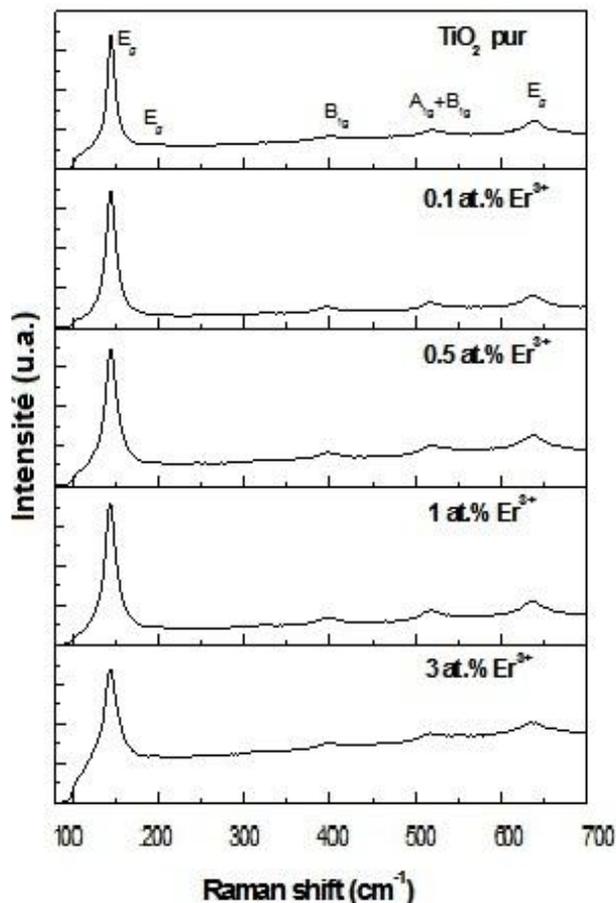


Figure. VI.4. Spectres Raman des couches minces de TiO_2 non dopés et dopés à (0.1, 0.5, 1 et 3 at.%) de Er^{3+} , Recuits à 450 °C.

D'après ces spectres Raman, nous pouvons avancer qu'il n'y a pas de ségrégation d'erbium, cela est dû probablement à la faible teneur en ions d'erbium, qui lui permet une meilleure dispersion dans la maille de TiO_2 . En outre, il est possible de déduire à partir des spectres Raman obtenus, que l'augmentation du taux de l'erbium diminuer significativement les intensités des pics Raman (fig VI. 5), cela signifie que la cristallisation de TiO_2 devient moins importante en fonction de l'augmentation du taux des ions de Er^{3+} [138-139].

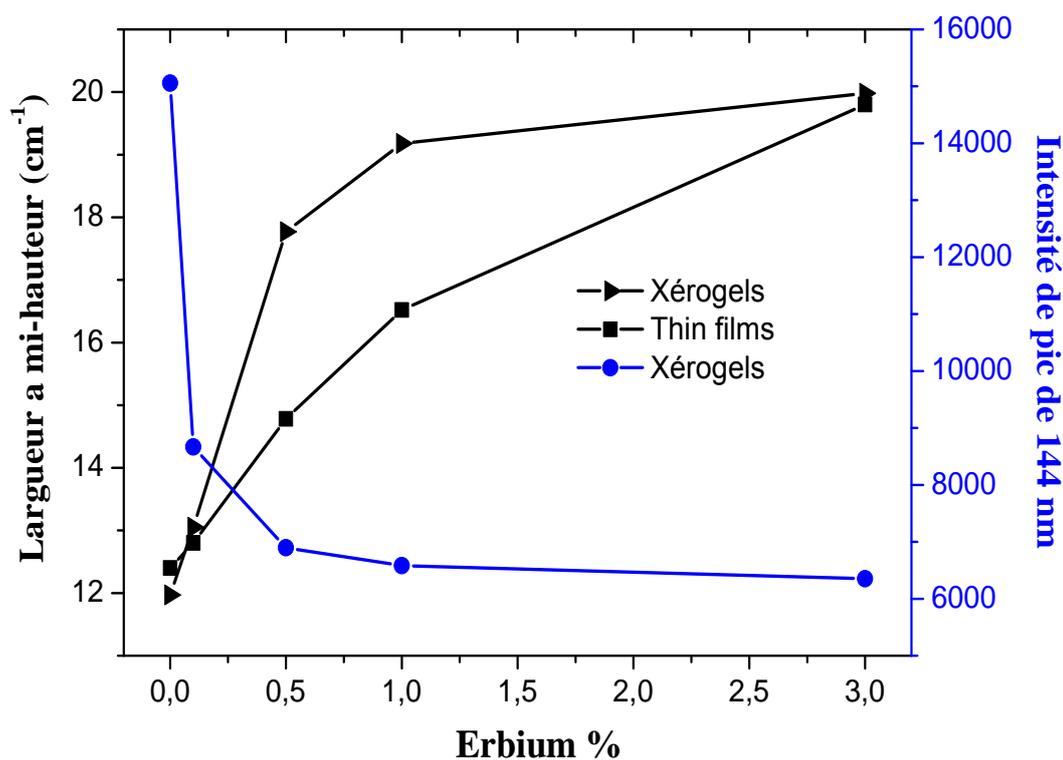


Figure. VI. 5. Illustration de l'intensité du pic principal de 144 cm^{-1} et la Largueur à mi-hauteur, des xérogels et couches minces non-dopées et dopées à différents pourcentages (0.1, 0.5, 1 et 3 at.%) de Er^{3+} .

Mathews et al. [140] ont établi la corrélation entre la largeur à mi-hauteur FWHM de pics et la taille des cristaux. Dans ce sens, l'évolution de la FWHM et les intensités du pic principal d'anatase situé à 144 cm^{-1} des xérogels et des couches minces sont établis en fonction du taux de l'erbium (figure VI. 5). Ils révèlent un élargissement de la FWHM, lors de l'augmentation du taux d'erbium, qui implique une diminution de la taille des cristaux de TiO_2 .

IV. 2. 1. 2 Effet de l'épaisseur (nombre de trempages)

La figure IV. 6 montre les spectres Raman des couches minces de TiO_2 dopées à 0,5 at.% de Er^{3+} , avec différents nombres de trempages (1, 2 et 4), recuit pendant 1 heure à 450 °C . Ces spectres confirment le caractère de faible cristallisation (majoritairement amorphe) du film mono-couche par la présence de la bande de 144 uniquement avec une faible intensité.

La nature cristalline (moyennement cristallisée) de la couche de 2 nombre de trempages par la présence des modes Raman localisées à $144\text{ (E}_g\text{)}$, $197\text{ (E}_g\text{)}$ et $639\text{ (E}_g\text{)}\text{ cm}^{-1}$. La bande située au voisinage de 570 cm^{-1} est attribuée au substrat du verre.

La bonne cristallisation de la couche de 4 trempages permet l'apparition de toutes les bandes Raman à : 144 cm^{-1} (E_g), 197 cm^{-1} (E_g), 397 cm^{-1} (B_{1g}), 516.5 cm^{-1} (A_{1g}/B_{1g}) et 639 cm^{-1} , correspondant à la phase anatase de TiO_2 .

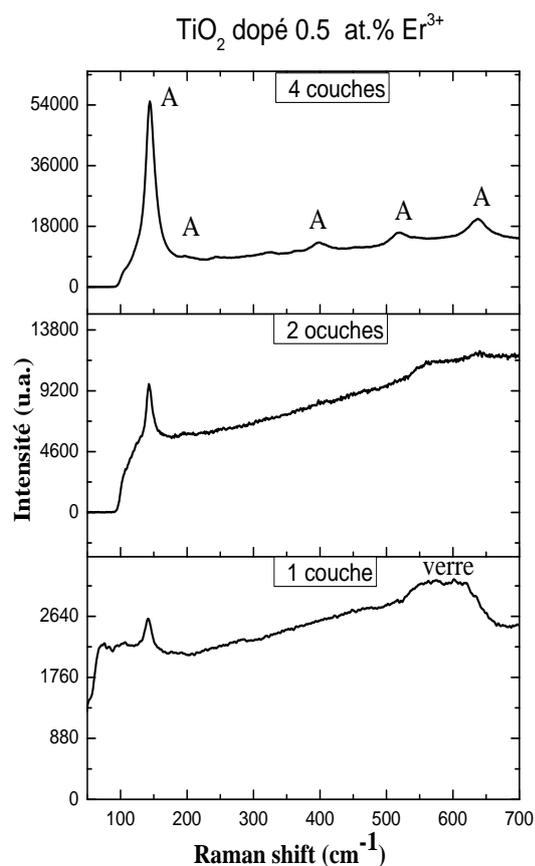


Figure. VI. 6. Spectres Raman des couches minces de TiO_2 dopées par 0,5 at. % Er^{3+} , Recuits à 450 °C, différents nombres de trempages 1, 2 et 4.

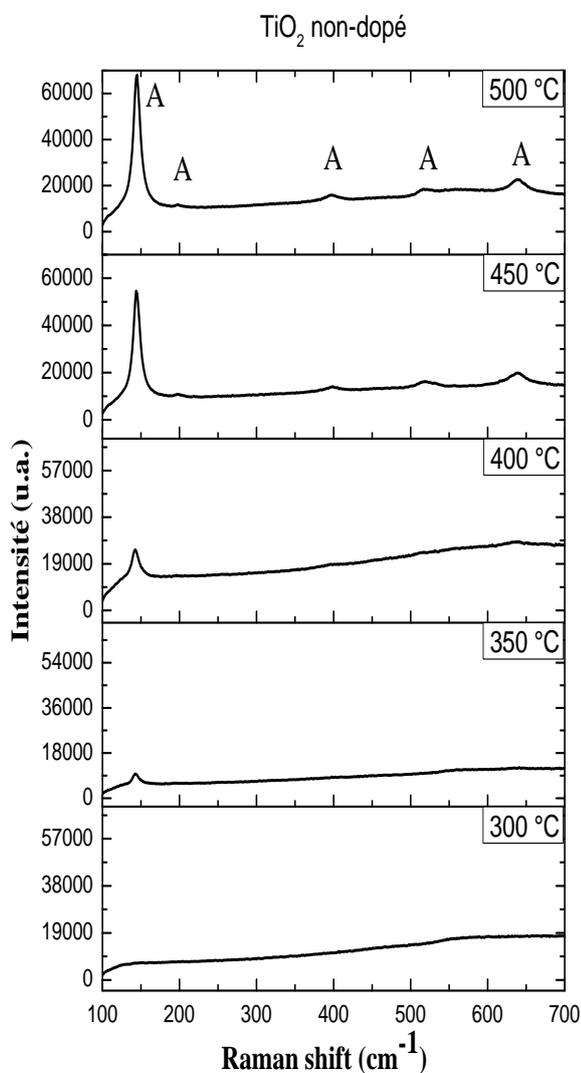


Figure. VI. 7. Spectres Raman des couches minces de TiO_2 non dopées, recuits à 300 °C, 350 °C, 400 °C, 450 °C et 500 °C.

IV. 2. 1. 3 Effet de la température de recuit

La figure IV. 7 présentes les spectres Raman des couches minces de TiO_2 non dopées sur des substrats en verre, recuits à différentes températures : 300, 350, 400, 450 et 500 °C, pendant 1 heure, à la température de 300 °C. Nous observons que la structure obtenue est amorphe. Lors de l'augmentation de la température du recuit à 350 °C, nous constatons l'apparition des modes Raman caractéristiques de la phase anatase $143.5 (E_g) \text{ cm}^{-1}$. Mais, c'est à partir de l'élévation de la

température de recuit jusqu'à 450°C, que nous enregistrons l'augmentation de l'intensité de la bande principale de 144 cm^{-1} et l'apparition des autres bandes caractéristiques de la même phase (144 (Eg), 197 (Eg), 397 (B_{1g}), 516.5 (A_{1g}/B_{1g}) et 639 (Eg) cm^{-1}).

Cette augmentation de l'intensité des bandes indique que la proportion de la phase anatase devient aussi prépondérante. Effectivement, pour développer la structure cristalline, les atomes devraient avoir une énergie suffisante, c'est-à-dire il faut que les atomes acquièrent une mobilité suffisante pour se positionner dans les sites de faible énergie et former la phase cristalline. Les températures élevées peuvent aider les atomes à atteindre une énergie suffisante pour générer les phases cristallines. Ces résultats sont en bon accord avec des travaux précédents relatifs à l'analyse du développement structural en fonction de la température [141-143].

IV. 2. 2 Analyses DRX

IV. 2. 2. 1 Effet de l'erbium

La figure IV. 8 montre les diagrammes de DRX des couches minces de TiO₂ non dopées et dopées à différents pourcentages (0.1, 0.5, 1 et 3% at.%) d'erbium.

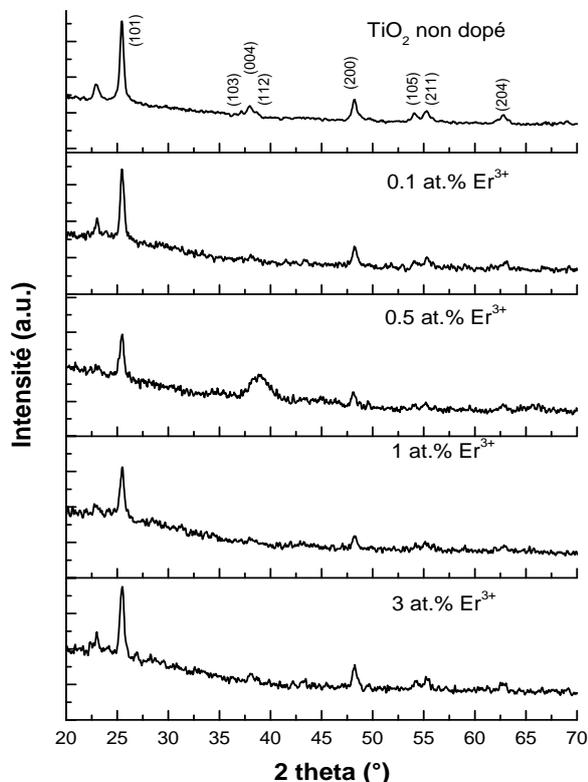


Figure. VI. 8. Diagrammes de diffraction des rayons-X de couches minces de TiO₂ non dopées et dopées par (0.1, 0.5, 1 et 3at. %) de Er³⁺, recuits à 450 ° C, (*) substrat.

Dans le cas des couches non dopées, il est possible d'en déduire que la phase cristalline anatase (tetragonal) est la seule présente, par la présence de pics de diffraction situés à $2\theta(^{\circ})$: 25.45, 38.11, 48.21, 54.24, 55.19, 62.86, qui correspondent aux plans : (101), (004), (200), (105), (211), (204) de la phase anatase de l'oxyde de titane. Dans le cas des couches minces dopées par l'erbium, nous observons la présence des mêmes pics que ceux du cas non dopés, mais avec diminution des intensités de certains pics dont les positions sont à : $2\theta(^{\circ})$: 25.48, 38.12, 48.21, 54.25, 55.21, 62.85. Ces résultats sont en accord avec les travaux [138,144]. En généralement, une bonne cristallisation de la phase anatase est observée dans le cas de couches minces de TiO_2 non dopées.

IV. 2. 2. 2 Effet de l'épaisseur (nombres de trempages)

L'influence du nombre de trempage est illustrée dans la figure IV. 9, qui montre les diagrammes de diffraction des rayons-X correspondants à 2, 3 et 4 trempages obtenues à la température de 450 °C pendant 1 heure, des couches minces de TiO_2 dopées 1 at.% de Er^{3+} . Cette figure montre la présence des raies correspondants aux plans : (101) et (200) de la phase anatase pour 2 trempages. Lorsque, nous augmentons le nombre de trempage à 3, nous observons alors d'autres pics, dont les raies correspondent aux plans : (101), (200), (105), (211). Si l'épaisseur s'élève à quatre trempage, nous notons la présence d'autres plans : (101), (004), (200), (105), (211) et (204), mais toujours de la phase anatase. Nous remarquons aussi une élévation de l'intensité des pics en fonction de l'augmentation de l'épaisseur de la couche. Ce résultat traduit une augmentation du taux de cristallinité du matériau, qui s'accompagne d'une augmentation de la taille des grains (voir tableau 1). Ceci est d'ailleurs en bon accord avec les travaux d'Ivanda et al. [145].

IV. 2. 2. 3 Effet de la température de recuit

Nous avons suivi l'évolution structurale des couches minces de TiO_2 non-dopées, pour 4 trempages, en fonction de la température de recuit : 350 °C, 400 °C et 450 °C, maintenu pendant 1 heure. Les diagrammes sont présentés dans figure IV. 10. Les résultats montrent la présence de la raie correspondant aux plans (101) de la phase anatase avec une faible intensité, pour une température de recuit de 350°C. A la température de recuit 400 °C, nous observons toujours l'apparition de la même phase (anatase) avec l'apparition des autres pics de celle-ci. Par contre, à la température de recuit de 450 °C, nous notons une élévation rapide de l'intensité du pic $2\theta = 25.45^{\circ}$, caractéristique de la phase anatase. Ces résultats traduisent une augmentation du taux de cristallinité du TiO_2 , qui s'accompagne d'une augmentation de la taille des grains.

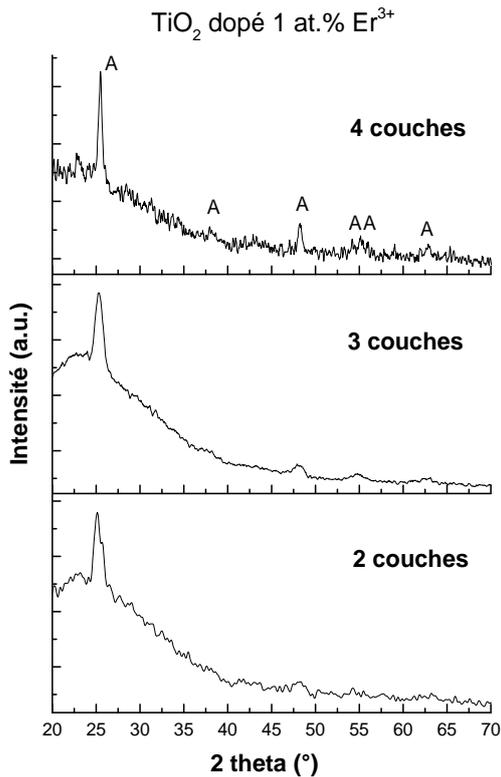


Figure. VI. 9. Diagrammes de DRX des couches minces de TiO_2 dopées Er^{3+} , Recuits à 450°C , différents trempages 2, 3 et 4.

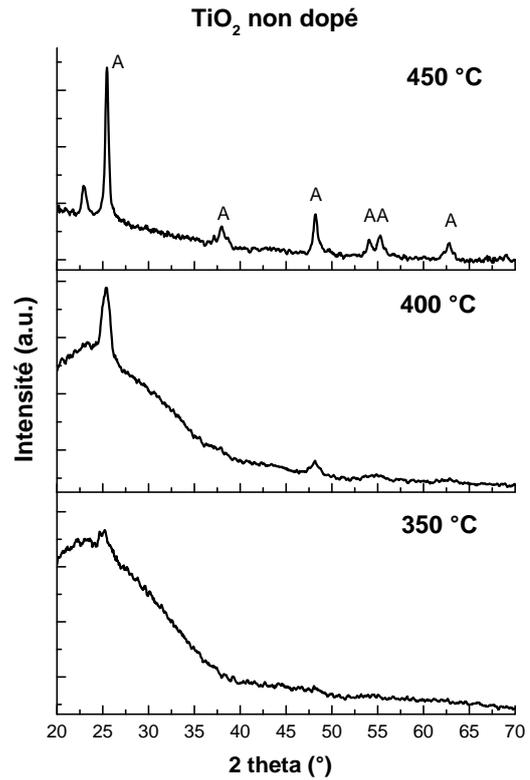


Figure. VI. 10. Diagrammes de DRX des couches minces de TiO_2 non dopées, recuits à 350°C , 400°C et 450°C .

IV. 2. 2. 4 Détermination de la taille des grains

La taille des grains (cristallites) des couches minces a été calculée à partir des spectres de diffraction (DRX) en utilisant l'équation de Scherrer [146] :

$$D = \frac{0.89\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{IV.1})$$

Où :

D est la taille des cristaux de TiO_2 en (\AA) ;

λ est la longueur d'onde du faisceau de rayons X incident ($\text{Cu K}\alpha = 1.54056 \text{\AA}$) ;

$\beta = \Delta(2\theta)$ est la largeur à mi-hauteur (FWHM) de la raie de diffraction ;

θ est l'angle de Bragg en Radian.

Tableau. IV. 1. Illustrant les tailles des cristallites (D) des couches minces de $Er^{3+}:\text{TiO}_2$ calculées à partir des diagrammes de DRX. Déterminés à partir de l'équation de Scherrer.

Echantillon couche mince	Phase	Température de recuit ($^{\circ}\text{C}$)	Plan (hkl)	Taille de cristallite D (nm)
4 couches TiO_2 non-dopée	Anatase	450		24
4 couches TiO_2 non- dopée	Anatase	400		10
4 couches TiO_2 non- dopée	Anatase	350		7
4 couches $Er: \text{TiO}_2$ 0.1 at. %	Anatase	450		23
4 couches $Er: \text{TiO}_2$ 0.5 at. %	Anatase	450	(101)	22
2 couches $Er: \text{TiO}_2$ 1 at. %	Anatase	450		6
3 couches $Er: \text{TiO}_2$ 1 at. %	Anatase	450		9
4 couches $Er: \text{TiO}_2$ 1 at. %	Anatase	450		21
4 couches $Er: \text{TiO}_2$ 3 at. %	Anatase	450		21

A partir du tableau IV. 1, nous observons que la taille des cristallites d'anatase diminue progressivement en fonction de l'augmentation de la teneur de l'erbium, jusqu'à ce qu'elle atteigne la taille de 21.19 nm pour le cas dopé 3 at.%. Cette diminution est attribuée à la présence des liaisons Ti-O-Er, empêchant les particules d'anatase d'adhérer ensemble et gêne aussi la croissance des grains de TiO_2 [147,148]. Pour leur système $Er:\text{TiO}_2$ appliqué à la photodégradation d'orange I, Liang et al. [149] ont rapportés que le dopage en ions d'erbium pourrait inhiber la transformation de phase d'anatase au rutile de TiO_2 , qui conduira à une plus grande stabilité thermique. En outre, l'incorporation des ions de Er^{3+} dans le TiO_2 provoque un élargissement du volume de la maille, conduisant ainsi à une distorsion des sites de réseau, due à la grande différence de rayon ionique entre $\text{Ti}^{4+} = 0.68 \text{ \AA}$ et $Er^{3+} = 0.89 \text{ \AA}$. Les résultats obtenus sont en bon accord avec des travaux [147,150,151].

Dans notre cas, nous voyons un décalage de la température de la transformation de l'état amorphe vers celui cristallin de TiO_2 vers les basses températures. Selon, les résultats obtenus de la DSC, cela est due probablement au faible taux de cristallinité dans les cas dopés, cette inhibition de la croissance permet au germes de TiO_2 de croître dans d'autres directions.

IV. 2. 3 Analyses FTIR

Les spectres d'absorption FTIR des couches minces $\text{TiO}_2:\text{Er}^{3+}$ déposées sur des substrats de Silicium (100), obtenues après 1 heure de recuit à $450 \text{ }^{\circ}\text{C}$, dans la gamme $400\text{-}2000 \text{ cm}^{-1}$, sont présentés dans la figure IV. 11. Nous observons l'apparition des bandes dominantes autour de $\sim 438, 612, 736, 1078 \text{ cm}^{-1}$ et les petites caractéristiques aux environs de ~ 1078 et 736 cm^{-1} , qui correspondent respectivement au mode de vibration de Si-O-Si et Ti-OH [152]. Cependant, les résultats nous indiquent des caractéristiques dominantes, qui apparaissent aux environs de ~ 438 et

612 cm^{-1} et sont attribuées respectivement aux modes de vibrations des bandes de Ti-O et Ti-O-Ti, respectivement [153-155].

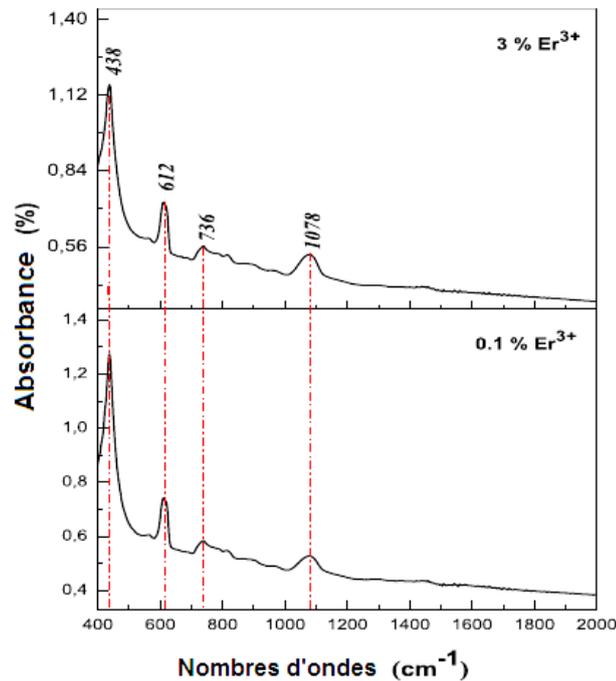


Figure IV.11. Spectres IR des couches minces de TiO_2 dopées par l'erbium.

IV. 3 Propriétés morphologiques

IV. 3 1 Microscopie électronique

La micrographie figure IV. 12. a, obtenue par microscope électronique à effet de champ, correspond à la couche mince de TiO_2 non dopée, déposée sur un substrat de verre, obtenues après 4 trempages et recuit pendant 1 heure à 450 °C . Ces micrographies montrent que les couches minces obtenues sont homogènes et exemptes de fissuration sur toute la surface de l'échantillon. Ces observations traduisent le fait que les contraintes introduites par la température lors de la cristallisation ne sont pas si importantes au point de détériorer la continuité des couches.

La micrographie figure IV.12, b, illustre la morphologie de la couche mince de TiO_2 non dopée avec un agrandissement supérieur. L'image montre clairement des grains nanométriques de l'anatase, les joints de grains et les pores. Des résultats similaires ont été observés dans le cas des couches de TiO_2 non dopée [156]. Les grains ont des orientations aléatoires (qui sont confirmées par la diffraction des rayons-X). Nous constatons aussi que la taille des pores est de même ordre de grandeur que la taille des grains.

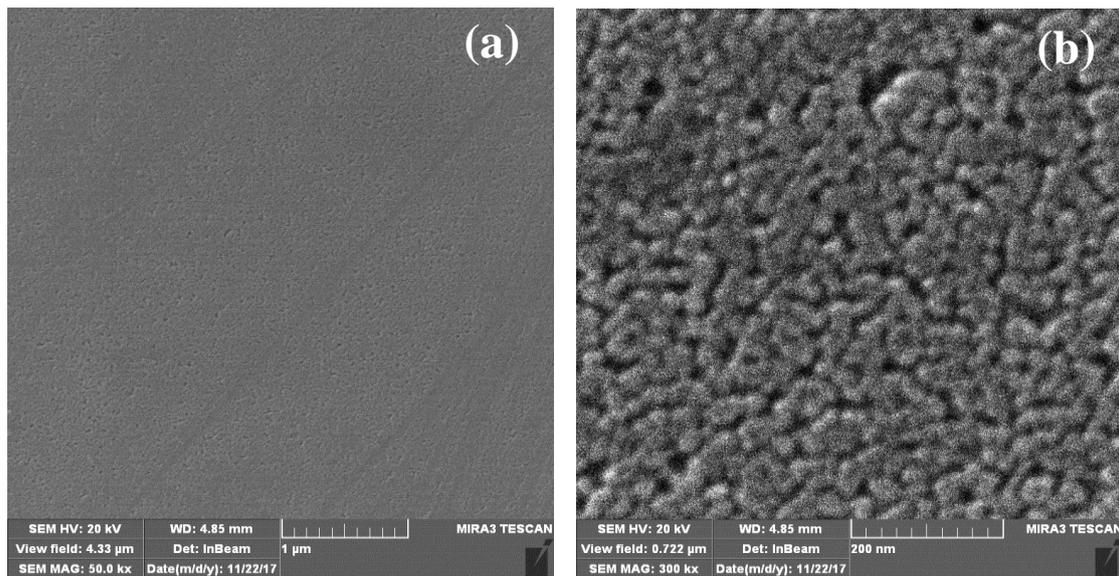


Figure IV.12. Images MEB à effet de champs de la couche mince de TiO_2 non dopée sur un substrat de verre, obtenues après 4 trempages, recuit pendant 1h à 450°C .

Dans le cas de dépôt des couches minces de TiO_2 dopées à 0.1, 0.5, 1 et 3 at.% de Er^{3+} , déposées sur des substrats en verre, obtenues après 4 trempages et recuits pendant 1 heure à 450°C (figure IV. 13, 14, 15, 16-a). Nous observons une apparition des grains à la surface de la couche mince. Nous notons aussi la formation de deux zones séparées par des grains agglomérer dans des zones aléatoires. Ces grains ont une fine granulométrie. Par contre, pour les autres échantillons dopés, les zones sont faiblement cristalliser ou non cristallisées (amorphe).

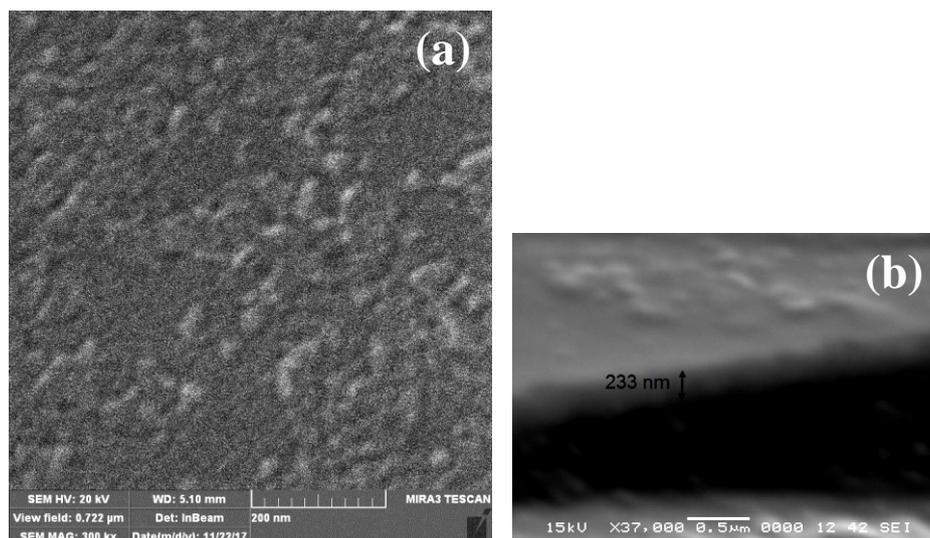


Figure IV.13. Images MEB à effet de champs de la couche mince de TiO_2 dopée 0.1 at.% Er^{3+} , obtenues après 4 trempages, recuit pendant 1 heure à 450°C .

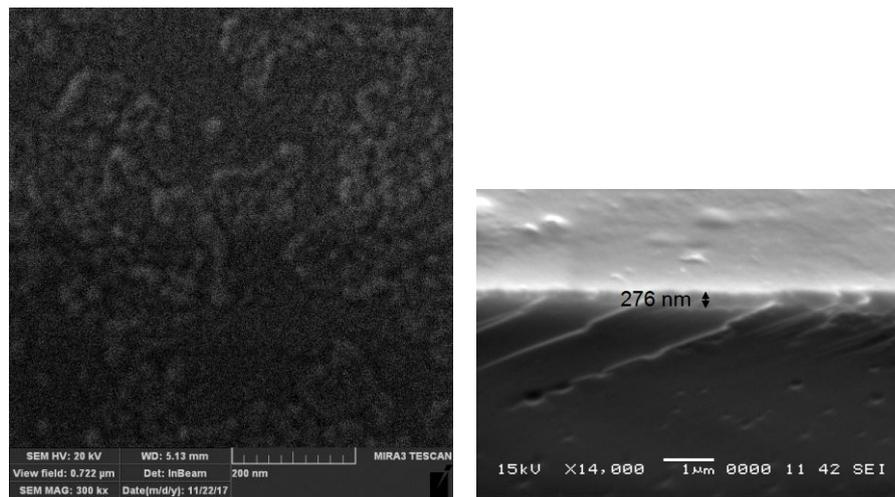


Figure IV.14. Images MEB à effet de champs de la couche mince de TiO_2 dopée 0.5 at.% Er^{3+} , obtenues après trempages, recuits pendant 1 heure à 450 °C.

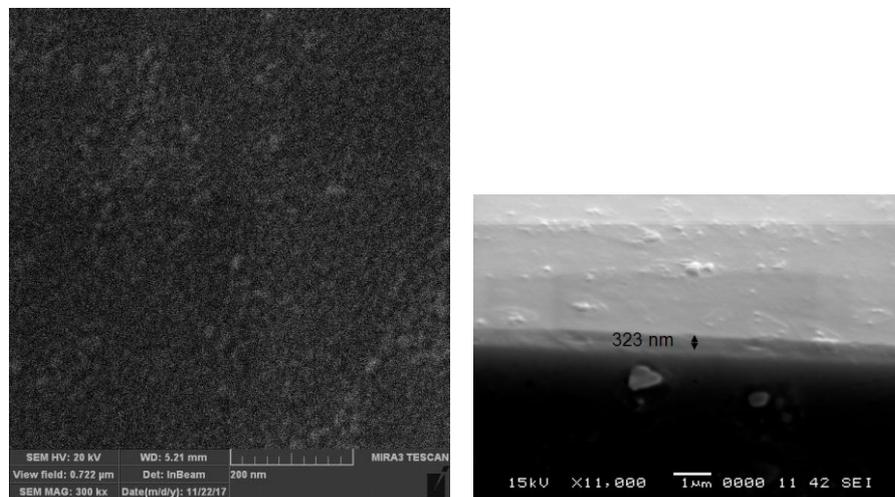


Figure IV.15. Images MEB à effet de champs de la couche mince de TiO_2 dopée 1 at.% Er^{3+} , obtenues après 4 trempages, recuit pendant 1 heure à 450 °C.

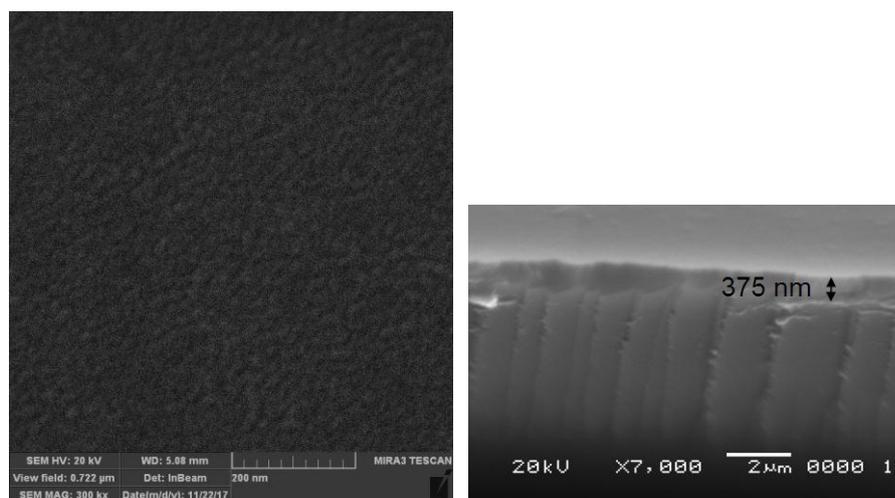


Figure IV.16. Images MEB à effet de champs de la couche mince de TiO_2 dopée 3 at.% Er^{3+} , obtenues après 4 trempages, recuit pendant 1 heure à 450 °C.

Les valeurs des épaisseurs des couches minces sont illustrées sur les figures IV. 13, 14, 15, 16-b. Il est clair que les couches minces dopées ont des structures non poreuses. Nous notons aussi que la surface des zones amorphes augmente en fonction d'augmentations du taux d'erbium.

Pour les températures supérieures à 500 °C, nous avons examiné des échantillons recuits à des températures relativement élevées à 600 °C et 800 °C, maintenus pendant 2 heures. Les résultats sont obtenus à l'aide d'un MEB-FEG. Les images sont en deux modes SE et BSE qui peut nous donner une idée sur la morphologie et la nature chimique des phases présentes (figures IV.17 et 18).

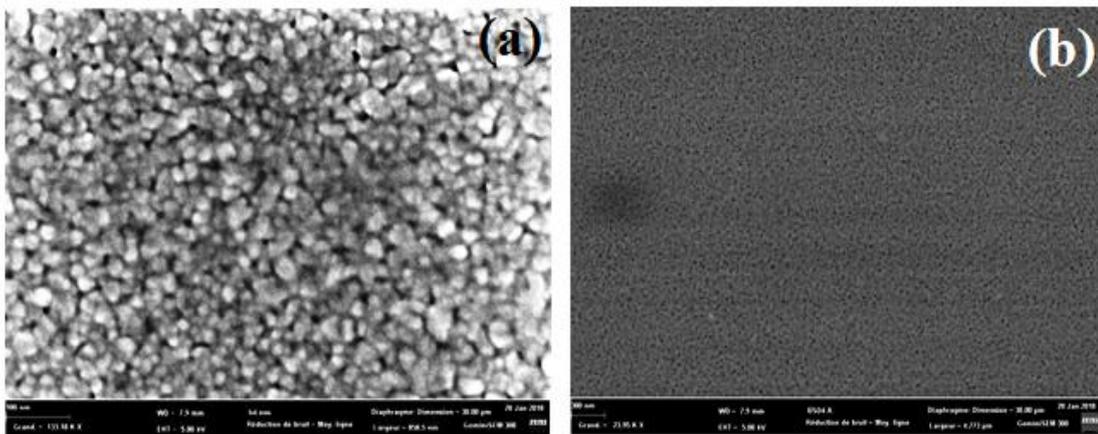


Figure IV.17. Images MEB-FEG de la couche mince de TiO_2 dopée 3 at.% Er^{3+} , obtenues après 4 trempages, recuit pendant 1 heure à 600 °C, (a) image SE, (b) Image BSE.

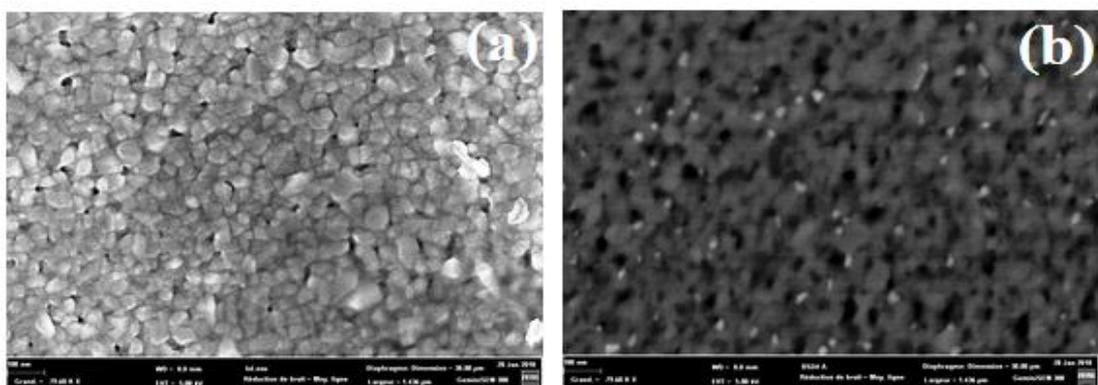


Figure IV.18. Images MEB-FEG de la couche mince de TiO_2 dopée 3 at.% Er^{3+} , obtenues après 4 trempages, recuit pendant 2 heures à 800 °C, (a) image SE, (b) Image BSE.

Les figures montrent les images MEB des couches minces de TiO_2 dopées à 3 at.% de Er^{3+} , traitées à 600 et 800 °C pendant 2 heures. Nous observons aux hautes températures, une structure granulaire dont les cristallites sont claires avec des joints de grains distribués sur toute la surface figure IV. 17, 18 (a), mais de tailles différentes avec des zones comportant de petites cristallites et d'autres de grosses cristallites. Ceci peut-être expliqué par l'apparition des nanopores et la

crystallisation des zones amorphes observées aux basses températures. Nous remarquons aussi sur la figure IV. 18 (b), l'apparition des petites cristallites probablement de rutile, qui commencent à apparaître après deux heures de recuit à 800 °C.

La figure IV. 19, montre l'analyse quantitative par EDX de la couche mince de TiO₂ dopée à 3 at.% d'erbium, recuit à 800 °C pendant 2 heures. Cette figure illustre l'existence des différents éléments, nous notons la présence des éléments : Ti, O et l'absence de l'erbium (due à la faible teneur de celui-ci), le intense correspond au substrat de silicium.

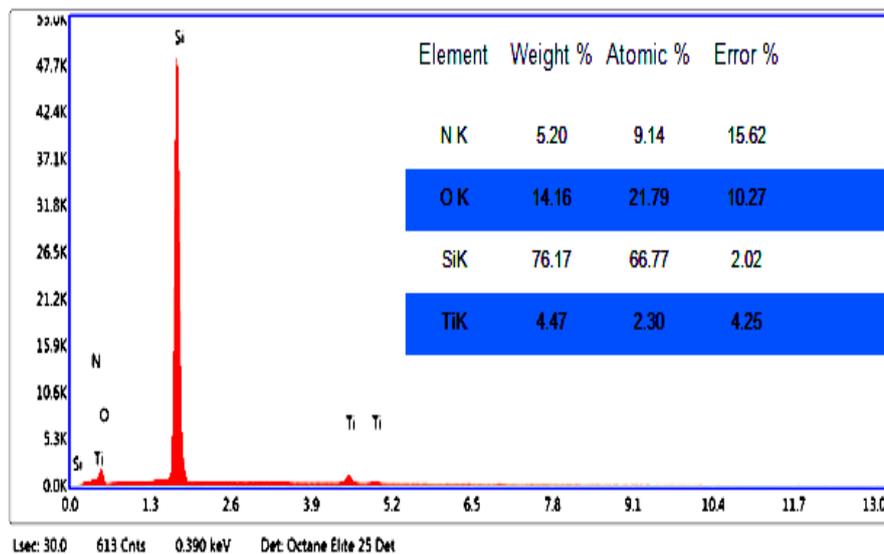


Figure IV.19. Pourcentages des éléments de la couche mince de TiO₂ dopée 3 at.% Er³⁺, obtenues après 4, recuit 2 heures à 800 °C.

IV. 3. 2 Microscopie à force atomique

Afin de compléter la caractérisation microstructurale des couches minces obtenues à, il est nécessaire de faire une analyse topographique l'aide de la microscopie électronique AFM à haute résolution.

Les images AFM en 2D et 3D de la couche mince de TiO₂ non dopée, déposée sur un substrat en verre, obtenues après 4 trempages et recuit pendant 1 heure à 450 °C, sont présentées dans la figure IV. 20. Nous observons que la surface de la couche est homogène et lisse. En revanche, l'échantillon traité à 450 °C présente une surface bien cristallisée, poreuse et sans phase amorphe. Nous remarquons alors la formation des particules d'anatase de formes sphériques. La valeur de la rugosité moyenne *Rms* est 1.893 nm et en plus le profil de la rugosité confirme que la couche mince est lisse.

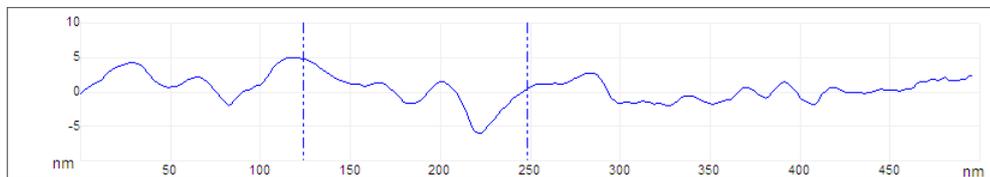
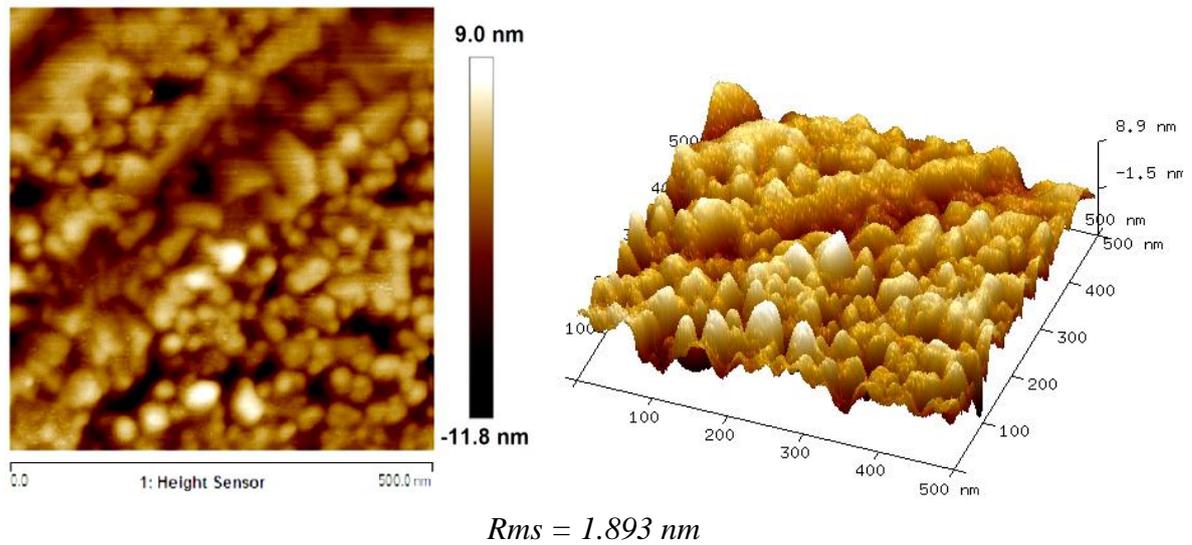


Figure IV.20. Images AFM en 2D et 3D (surface analysée de $500\text{nm} \times 500\text{nm}$) et profil de rugosité de la couche mince de TiO_2 non dopée, obtenue après 4 trempages, recuit 1 heure à 450°C .

D'après les résultats obtenus précédents des DRX, la taille calculée des cristallites d'anatase, pour la couche traitée à 450°C , est de l'ordre de 24 nm. Alors que le profil de la taille de particules, figure. IV. 21, affirme que les tailles de cristallites d'anatase varient entre 21 nm et 26 nm.

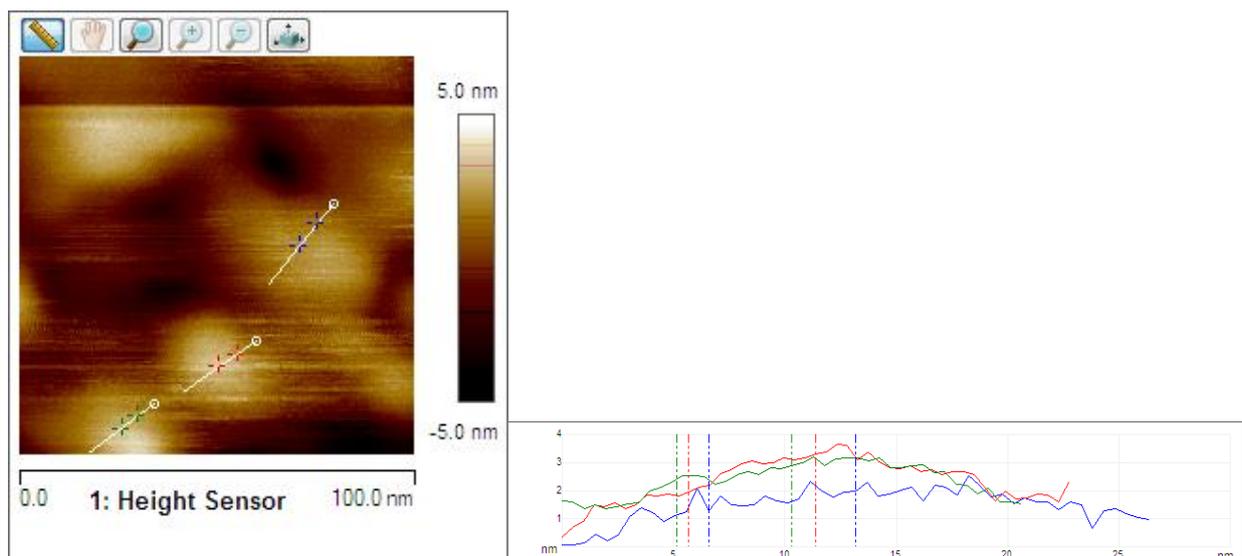


Figure IV.21. Images AFM en 2D (surface analysée de $100\text{nm} \times 100\text{nm}$), profil de taille des particules de la couche mince de TiO_2 non dopée, obtenue après 4 trempages, recuit 1 heure à 450°C .

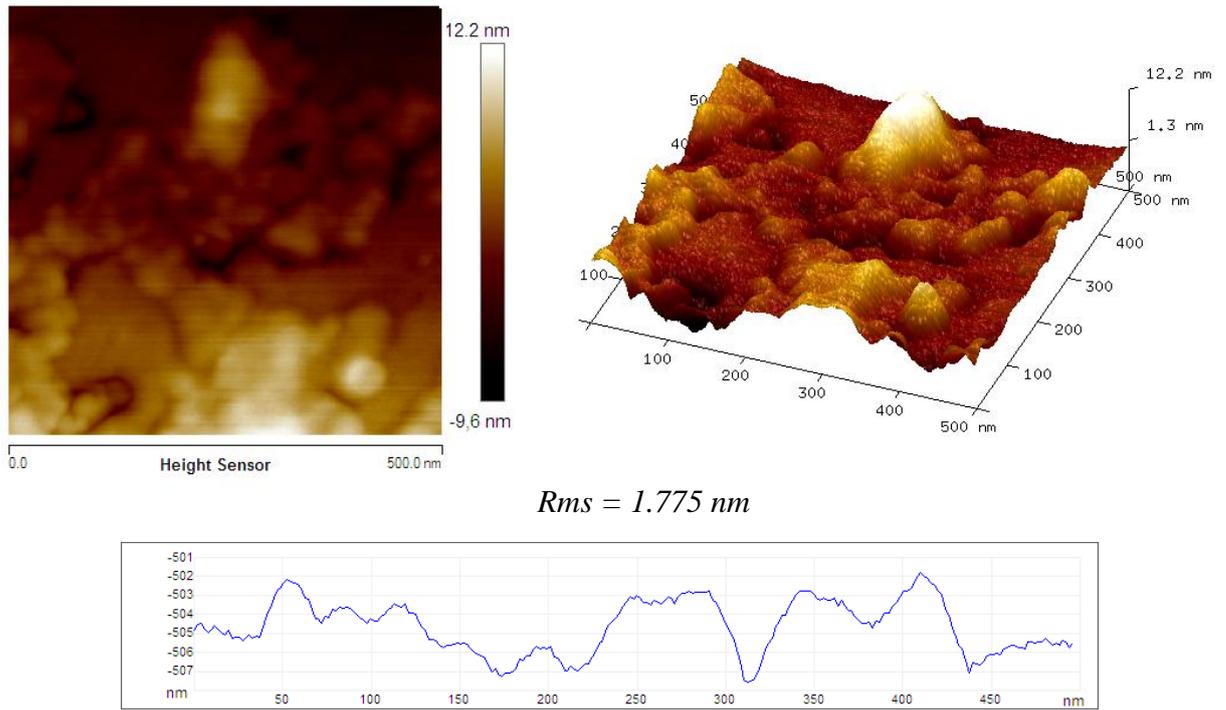


Figure IV.22. Images AFM en 2D et 3D (surface analysée de $500\text{nm} \times 500\text{nm}$) et profil de rugosité de la couche minces de TiO_2 dopée 0.1 at.% Er^{3+} , obtenues après 4 trempages, recuit pendant 1 heure à 450°C

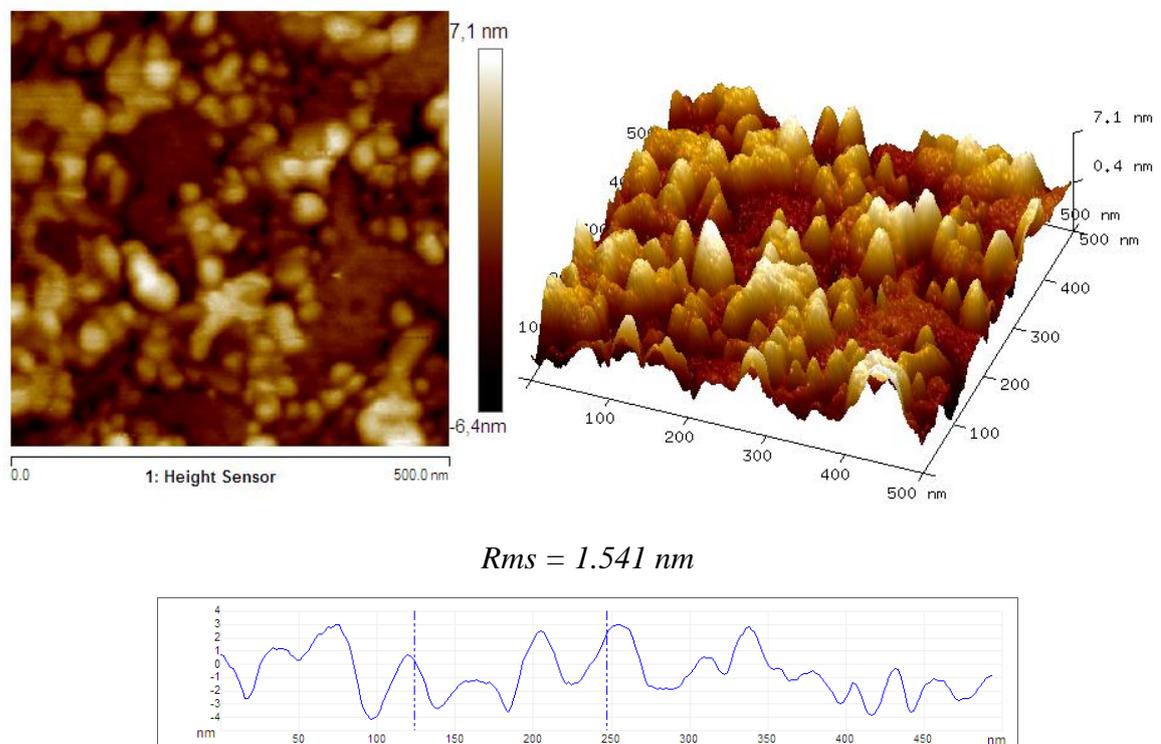


Figure IV.23. Images AFM en 2D et 3D (surface analysée de $500\text{nm} \times 500\text{nm}$) et profil de rugosité de la couche mince de TiO_2 dopée 0.5 at.% Er^{3+} , 4 trempages, recuit 1 heure à 450°C .

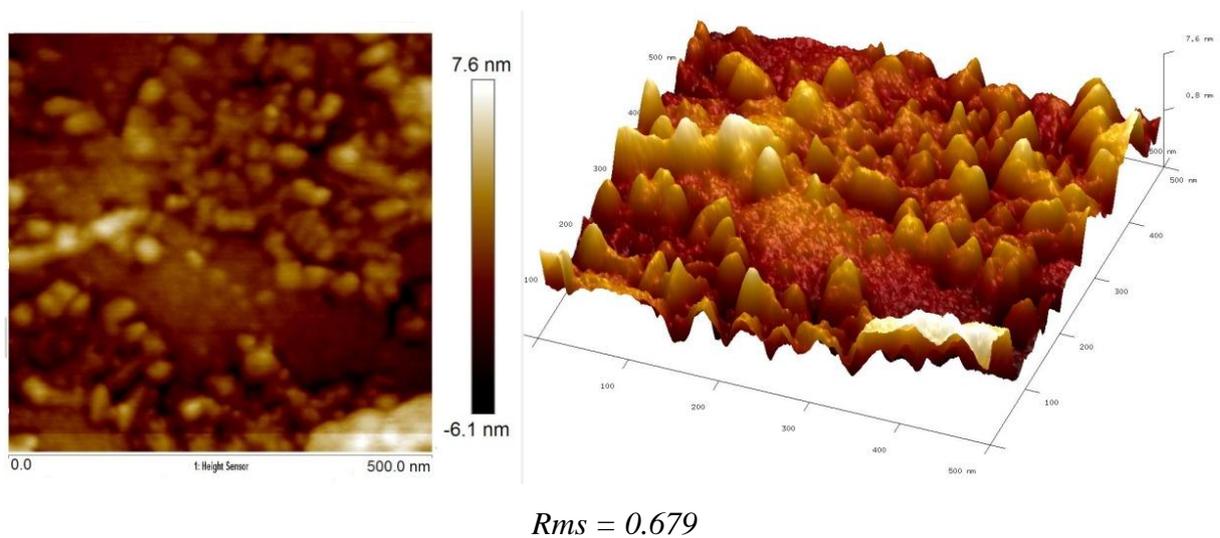


Figure IV.24. Images AFM en 2D et 3D (surface analysée de $500\text{nm} \times 500\text{nm}$) et profil de rugosité de la couche mince de TiO_2 dopée 1 at.% Er^{3+} , 4 trempages, recuit 1 heure à 450°C

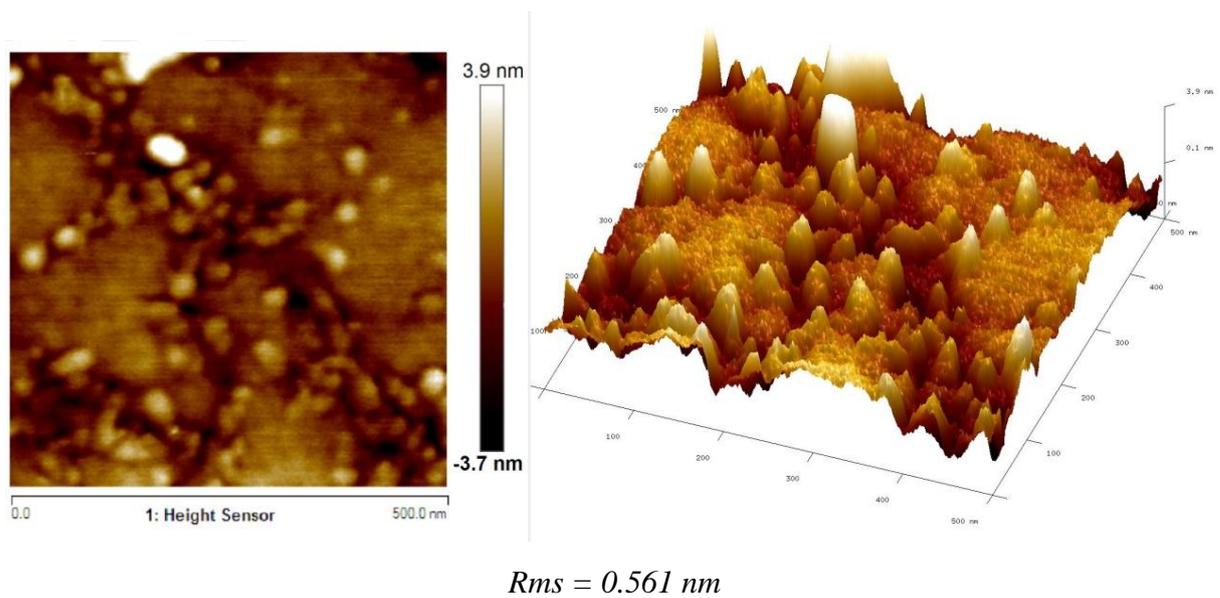


Figure IV.25. Images AFM en 2D et 3D (surface analysée de $500\text{nm} \times 500\text{nm}$) et profil de rugosité de la couche mince de TiO_2 dopée 3 at.% Er^{3+} , 4 trempages, recuit 1 heure à 450°C

Sur tous les échantillons dopés, nous distinguons une granulométrie fine, qui traduit la présence de particules TiO_2 nanocristallines et des particules agglomérées dans des zones aléatoires, alors que dans les autres zones de la couche apparaît des parties non cristallisées (amorphe, ou faible cristallisation). D'après, les valeurs de rugosité moyennes (R_{ms}) : 1.775 nm, 1.541 nm, 0.679 nm et 0.561 nm, correspondant respectivement à 0.1, 0.5, 1 et 3 at.% d' Er^{3+} , les couches minces dopées à différents taux d'erbium présentent des morphologies lisses. Alors, dans ces cas-là, les couches minces révèlent des structures plus denses, qui ne contiennent plus de pores. Nous notons aussi que la croissance des surfaces des zones amorphe, au fur et à mesure de l'augmentation du taux d'erbium.

Les profils de rugosité dans les figures IV. 22, 23, 24 et 25, confirment toutefois une très bonne homogénéité de taille des cristallites. Les couches minces dopées par l'erbium ont une rugosité de surface plus basse que celle des couches minces non dopées et nous remarquons une diminution de taux de cristallinité au fur et à mesure que le taux d'erbium augmente. Euvananont et al. [157] ont également remarqué la diminution de R_{ms} en fonction de l'épaisseur. Il convient de souligner, le fait que la rugosité de la surface est un facteur dominant, qui influe directement sur les propriétés optoélectroniques et photoniques des couches minces.

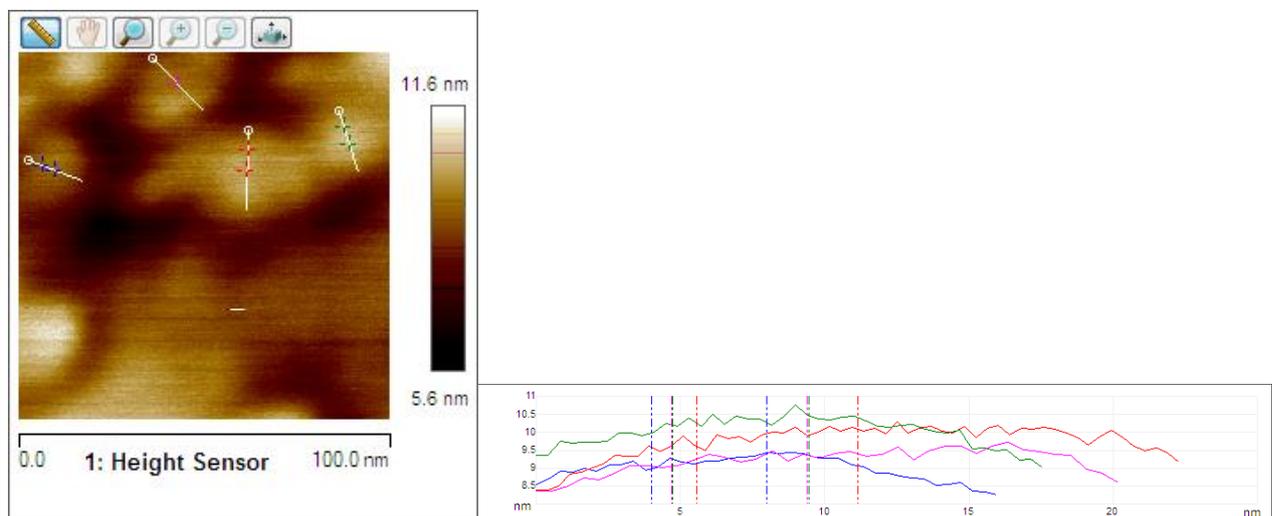


Figure IV.26. Images AFM en 2D (surface analysée de $100\text{nm} \times 100\text{nm}$) et profil de taille des particules de la couche mince de TiO_2 dopée 3 at.% Er^{3+} , obtenues après 4 trempages, recuit pendant 1 heure à 450°C .

La taille de ces cristallites peut être estimée à partir des images AFM et du profil de taille des particules figure. IV. 26. Comme, la taille des cristallites anatase est déjà calculer lors de l'analyse aux DRX et Raman de la couche mince de TiO_2 dopée à 3 at.% de Er^{3+} et traitée à 450°C ,

qui a révélé que celle-ci est de l'ordre de 21 nm. Nous observons aussi que son taux de cristallisation est plus faible que celui du cas non-dopé. Egalement, nous remarquons sur la figure. IV. 26, que les tailles des cristallites d'anatase varient entre 16 nm et 23 nm.

IV.4 Propriétés optiques

IV.4.1 UV –vis Spectres de transmittance

Dans cette partie, nous suivons l'évolution de la transmittance T des couches minces en fonction de la longueur d'onde. La transmittance T étant définie comme le rapport de l'intensité transmise à l'intensité incidente.

Nous constatons une région caractérisée par une forte absorption située à $\lambda < 350$ nm. Cette dernière est due à la transition électronique inter bande, ce qui justifie son utilisation pour la détermination du gap optique des couches minces. Une autre région d'une grande transmittance, elle est de l'ordre de 50 à 90 % pour l'ensemble des couches sur une large gamme de longueur d'onde de 350 à 800 nm. Cette transparence élevée est l'une des propriétés qui explique l'intérêt porté aux couches minces de TiO_2 .

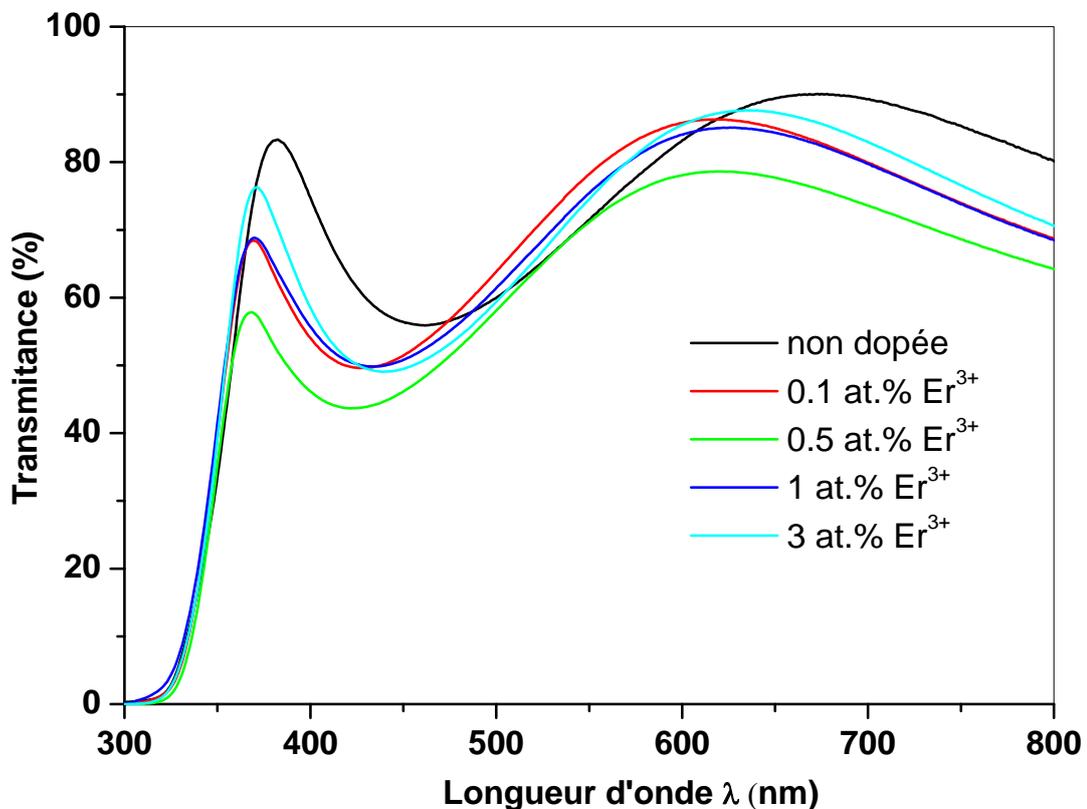


Figure IV.27. Spectres de transmittance des couches minces TiO_2 non dopées et dopées à 0.1, 0.5, 1 et 3 at.% Er^{3+} , recuits à 450 °C.

D'après la figure IV. 27, nous remarquons que l'élévation du taux d'erbium provoque une diminution de la transmission des couches élaborés. Elle est due probablement à la densification des couches sous l'effet de l'erbium.

De plus, l'exploitation de ce type de spectres, nous permet d'accéder à la détermination de l'indice de réfraction des couches, ainsi qu'à certains autres paramètres optiques : seuil d'absorption optique et la porosité du matériau et même la densité des couches.

IV.4. 1.1 Indice de réfraction

L'oxyde de titane est un matériau transparent, dont l'indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2.5 (phase anatase) [158]. Sous forme de couche mince, son indice de réfraction varie en fonction des conditions d'élaboration.

Les valeurs des indices de réfraction des couches minces de TiO_2 non dopées et dopées ont été calculées à partir du spectre de transmittance. La méthode d'évaluation utilisée est basée sur l'analyse du spectre de la transmittance d'une couche mince faiblement absorbante déposée sur un substrat non-absorbant [159,160]. L'indice de réfraction $n(\lambda)$ sur l'intervalle spectral est calculé en utilisant les extrémités par la méthode d'enveloppe par extrapolation parabolique des points déterminés expérimentalement (à partir de la transmittance mesurée) qui correspondent à l'emplacement des maxima et des minima d'interférence sont illustrées, l'indice de réfraction, $n(\lambda)$, peut être calculée à n'importe quelle longueur d'onde λ comme [161] :

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

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

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

Les valeurs obtenues des indices de réfractons sont mentionnées dans le tableau IV. 2.

D'après les résultats du tableau ci-dessus, nous constatons que l'indices de réfraction calculés des couches minces de TiO₂ dopés à différents pourcentages d'erbium et recuit à la température de 450°C, augmente avec l'élévation du taux d'erbium ajouté, ceci peut être interprété par la variation de la structure électronique des couches minces de TiO₂ lors de l'introduction de l'erbium.

IV.4. 1.2. La densité

La relation linéaire entre la densité de la couche ρ en (g/cm³) et l'indice de réfraction d'une couche mince de TiO₂ est donnée comme suit :

$$\rho = \left(\frac{n_f - 0.91933}{0.42751} \right) \quad (\text{IV.4})$$

Où : n_f est l'indice de réfraction de la couches à la longueur d'onde $\lambda = 550$ nm [162].

Ce paramétré est lié à la cristallisation, la destruction des pores ainsi qu'à l'élimination des composés organiques.

D'après les valeurs obtenues, nous observons que l'élévation du taux d'erbium provoque une augmentation de la densité des couches élaborées. Ces résultats expliquent l'augmentation de l'indice de réfraction des couches minces avec l'augmentation de la densité [163]. La porosité p est donnée par la formule dans la littérature [164]. D'après la littérature la porosité et inversement proportionnelle à la densité.

IV.4. 1.3 Détermination de la largeur de la bande interdite E_g (gap optique)

La dépendance entre l'énergie du photon et le coefficient d'absorption optique (α) pour les transitions directes est exprimée par la relation suivante [165,166].

$$\alpha(h\nu) = A (h\nu - E_g)^n \quad (\text{IV.5})$$

Où : A est une constante, E_g est le gap optique [eV], et $h\nu$ est l'énergie d'un photon et α est coefficient d'absorption.

En balayant tout le domaine d'énergie, nous avons tracé $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de l'énergie du photon $E = h\nu$ (sachant que : $h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{12400}{\lambda}$ ($\lambda(\text{\AA})$), et en prolongent la partie linéaire de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ jusqu'à l'axe des abscisses, on obtient la valeur de E_g .

Les valeurs du coefficient d'absorption α et dans le domaine spectral où la lumière est absorbée, et en connaissant l'épaisseur de la couche mince, nous pouvons déterminer le coefficient d'absorption pour chaque valeur de la transmittance T (%), qui correspond à l'énergie par la loi de Beer-Lambert [167].

$$T = \frac{I}{I_0} \cdot 100 \quad (\text{IV.6})$$

Où

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\alpha d} = \frac{T}{100} \quad (\text{IV.7})$$

I_0 : est l'intensité de la lumière incidente ;

I : l'intensité lumineuse transmise ;

α : le coefficient d'absorption ;

d : l'épaisseur de la couche.

On peut écrire :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln (I/I_0) \quad (\text{IV.8})$$

Si on exprime T (λ) en %, cette expression devient :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{100}{T} \quad (\text{IV.9})$$

Cette relation approximative est établie, en négligeant les réflexions à toutes les interfaces, air/couche, air/substrat et couche/substrat [168].

Les tracés de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de $h\nu$ des couches minces de TiO_2 non dopées et dopées par l'erbium sont illustrés sur la figure IV. 28,29. Nous constatons, que la valeur du gap optique des couches de TiO_2 non dopés est de l'ordre de 3.20 eV.

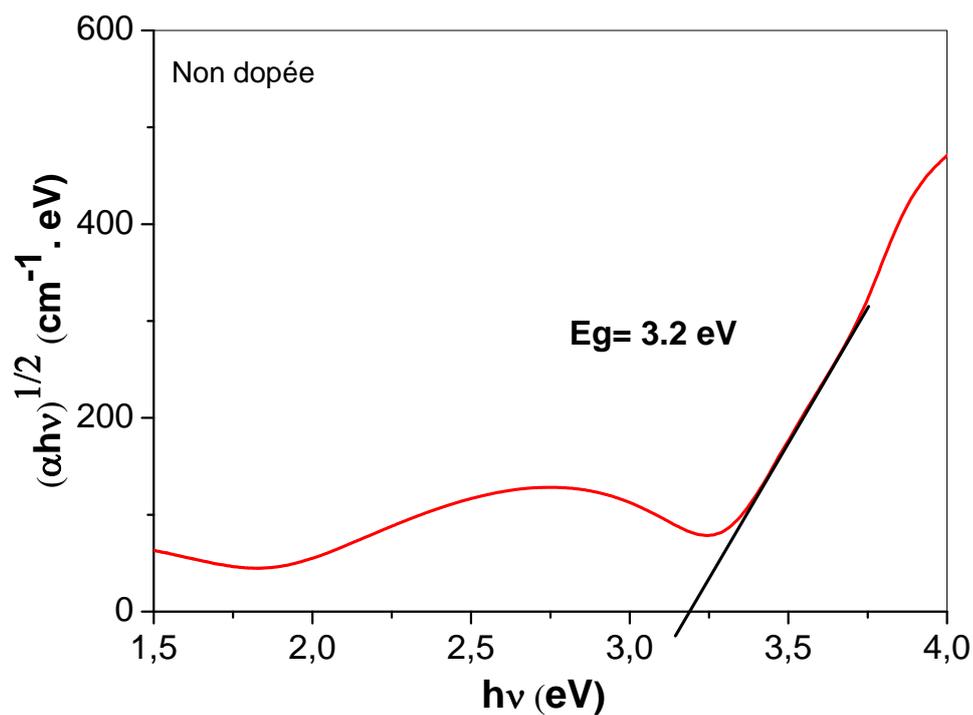


Figure IV. 28. Largeur de la bande interdite (E_g) de la couche mince de TiO_2 non dopée, recuit à $450 \text{ }^\circ\text{C}$.

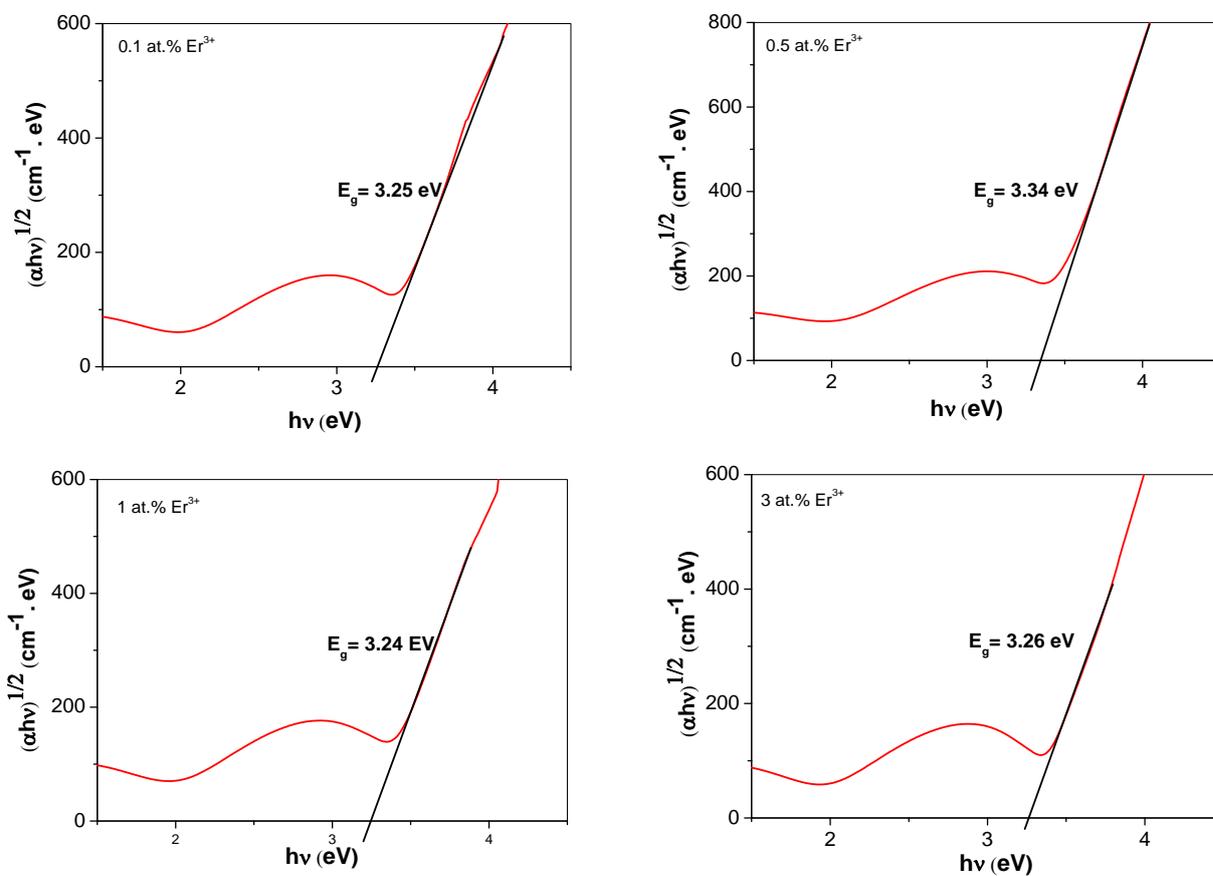


Figure 29. Largeur de la bande interdite (E_g) de couche mince de TiO_2 dopée par différents pourcentage de l'erbium, recuit à $450 \text{ }^\circ\text{C}$.

Tableau. IV. 2. Illustration des paramètres optiques des couches minces TiO₂ non dopées et TiO₂ dopées par l'erbium, calculé à partir des spectres de transmittance.

Echantillon	Température de recuit (°C)	Indice de Réfraction (n)	Densité (g/cm ³)	Gap optique (eV)
4 couches TiO ₂ non- dopée	450	2.36	3.64	3.2
4 couches Er: TiO ₂ 0.1 at. %		2.40	3.69	3.25
4 couches Er: TiO ₂ 0.5 at. %		2.42	3.72	3.34
4 couches Er: TiO ₂ 1 at. %		2.48	3.80	3.24
4 couches Er: TiO ₂ 3 at. %		2.50	3.83	3.26

Les valeurs de bande interdites optiques calculées sont : 3.25, 3.34, 3.24 et 3.26 eV, correspondant, respectivement, aux pourcentages de 0.1, 0.5, 1 et 3 at.% d'erbium. Nous constatons que ces valeurs sont proches avec une légère variation à celle de la couche de TiO₂ non dopée, et elles restent proches à celle de TiO₂ massif : 3.2 eV. Elles sont en parfait accord avec les valeurs rapportées par d'autres travaux [169,170]. Cependant, les valeurs de bande interdites optiques obtenues de nos couches minces par la méthode sol-gel sont inférieures à celles rapportées par d'autres auteurs utilisant d'autres techniques de synthèses que la nôtre [171-173]. Ces résultats indiquent évidemment que la bande interdite optique des couches dépend fortement des conditions et de la méthode d'élaboration.

IV.4. 2 Photoluminescence

Les spectres d'émission de la photoluminescence des couches minces de Er³⁺:TiO₂ dopées avec différents pourcentages 0.1, 0.5, 1 et 3 at.% d'erbium, recuit à 450 °C, sous excitation UV $\lambda_{exc} = 313$ nm (rayonnement de lampe Hg), sont présentées sur la Figure IV. 30. Il est observé que les spectres PL sont dominées par des pics d'émissions dans le visibles observé entre 520-570 nm (vert), entre 640 à 680 nm (rouge) et une large émission autour de ~ 696 nm (rouge). Ces émissions sont dues aux transitions intra-4f de l'erbium. Les émissions les plus intenses : verte est attribuée aux transitions (²H_{11/2}, ⁴S_{3/2}) → ⁴I_{15/2}, alors que les émissions rouges sont attribuées aux transitions ⁴F_{9/2} → ⁴I_{15/2} des défauts de Er³⁺. Les positions des pics dans les spectres de PL de Er:TiO₂ sont similaires aux spectres obtenus dans la littérature PL [174,175]. La plus large émission, observée au environ 697 nm, est associé aux défauts interstitiels dans les nano-cristaux de TiO₂ [176]. Généralement, les résultats montrent qu'il n'y a aucune différence dans les émissions et indique essentiellement l'amélioration des intensités PL des émissions rouge et verte avec l'augmentation de

la concentration d'erbium. Des résultats similaires aux nôtres ont été également trouvés pour des matériaux dopés par l'erbium [177,178]. En outre, l'amélioration de l'émission de 697 nm est due probablement aux défauts de TiO_2 , qui signifie que ces défauts croient en fonction de l'augmentation du taux d'erbium.

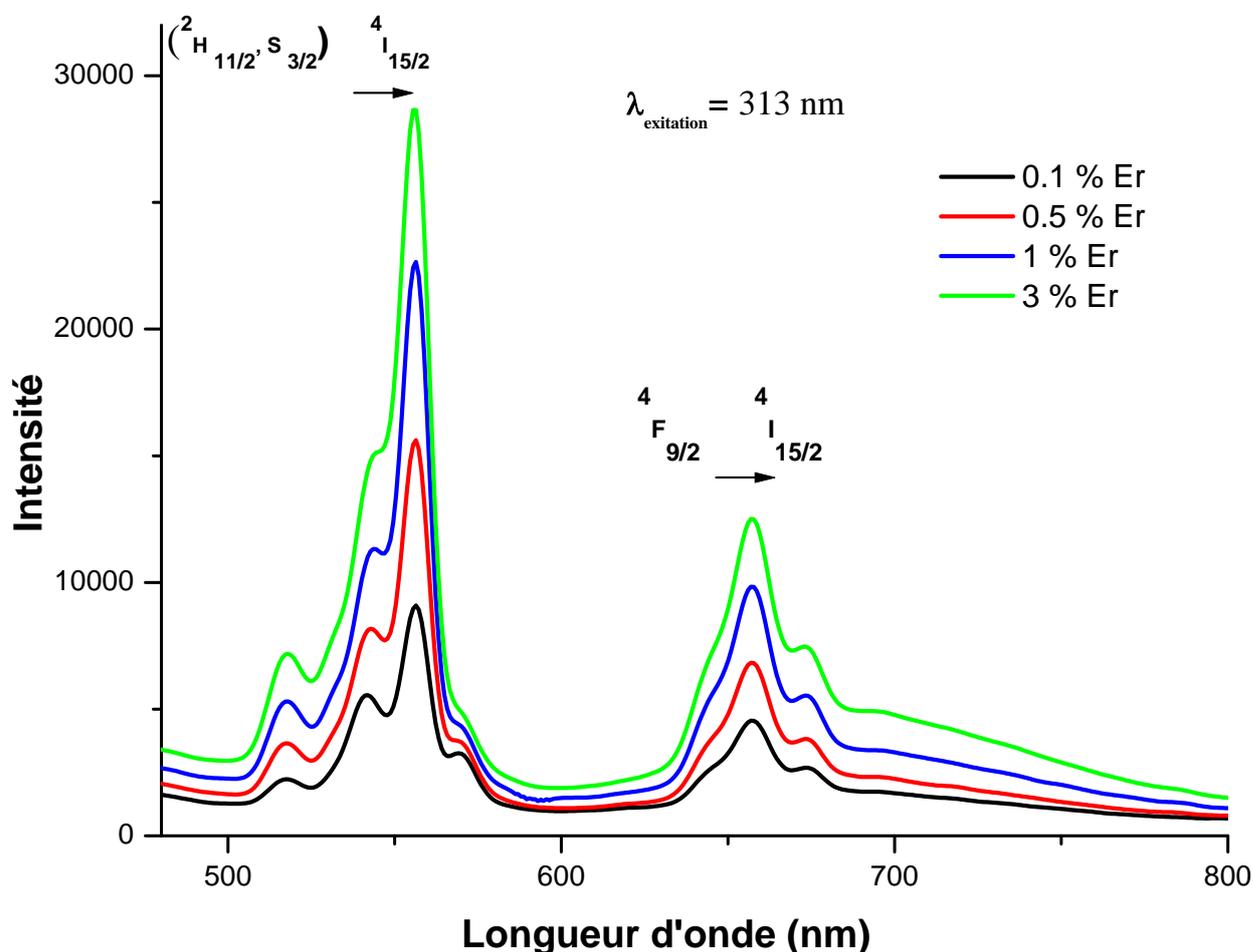


Figure IV.30. Spectres PL des couches minces de TiO_2 dopées 0.1, 0.5, 1 et 3 at.% de Er^{3+} , recuits à $450\text{ }^\circ\text{C}$ sous une excitation de 313 nm, à la température ambiante.

IV.4. 3 Spectroscopie des lignes noires (M-lines)

Les figures IV. 31, 32, 33 illustrent les spectres m-lines des systèmes de couches minces de TiO_2 no-dopées et dopées à 0.1, 0.5, 1 et 3 at.% de Er^{3+} , recuit à $450\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 1 heure.

Les modes obtenus sont déterminées par l'équation suivante :

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

Où " n_e " est l'indice effectif du mode, " n_f " est l'indice de la couche et " θ_i " est l'angle d'incidence.

De la position angulaire du mode guidé TE, nous pouvons déduire les indices effectifs correspondants. Ces valeurs sont ainsi utilisées pour calculer les différents paramètres du système : indice de réfraction (n_f) et l'épaisseur (d), en se basant sur la méthode des moindres carrés largement discuté par Kersten [179].

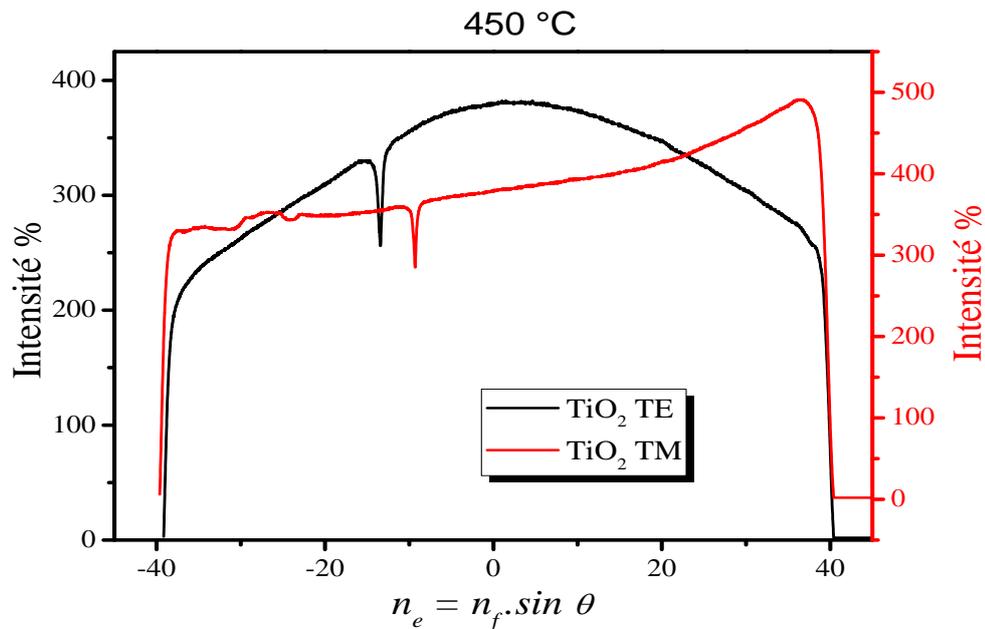


Figure IV.31. Modes guidés de l'échantillon 4 couches TiO₂/verre, recuit à 450 °C.

Les figures montrent que les couches minces sont caractérisées par un mode de propagation dans chaque polarisation (un mode transverse électrique : TE₀ et un mode transverse magnétique : TM₀). Nous pouvons constater que l'incorporation de 0.1 at.% d'erbium provoque une augmentation de l'indice de réfraction et une diminution de l'épaisseur des couches minces. L'augmentation de l'indice de réfraction est accompagnée par une diminution de la cristallisation et la porosité, lors l'introduction de l'erbium.

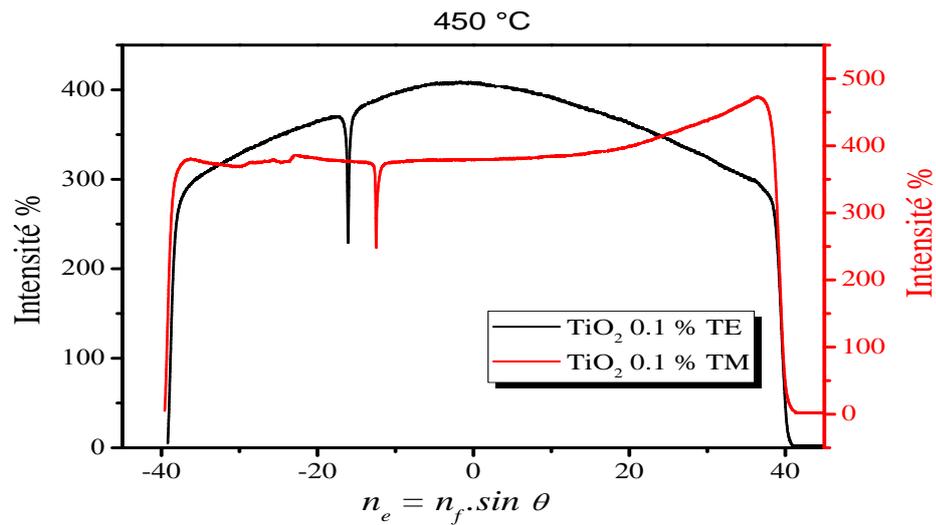


Figure IV.32. Modes guidés de l'échantillon 4 couches $\text{TiO}_2/0.1$ at.% de $\text{Er}^{3+}/\text{verre}$, recuit à 450°C .

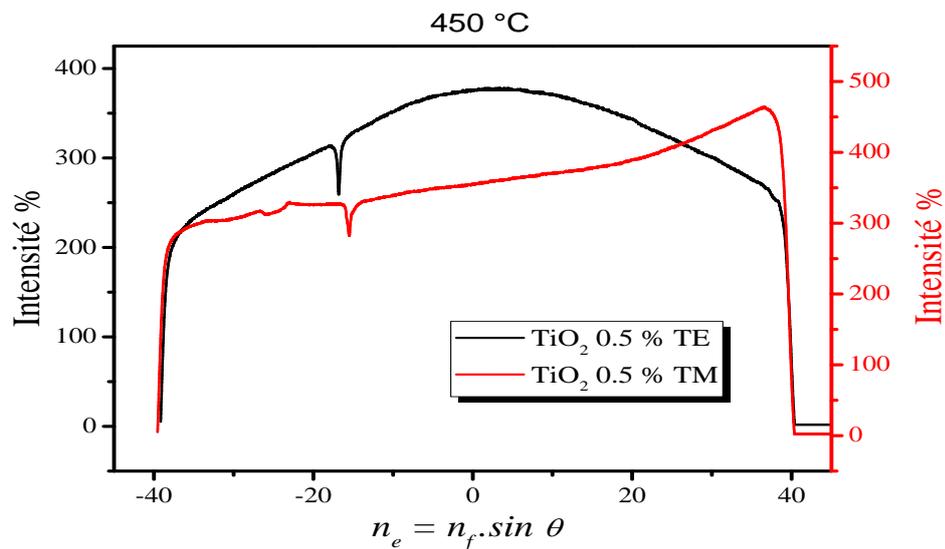


Figure IV.33. Modes guidés de l'échantillon 4 couches $\text{TiO}_2/0.5$ at.% de $\text{Er}^{3+}/\text{verre}$, recuit à 450°C .

Tableau IV. 3. Tableau illustrant l'indice de réfraction (n_f) et l'épaisseur d (nm) des couches minces étudiées.

Échantillons	Polarisation	m	n_f	d (nm)
Couche mince de TiO_2 non dopée	TE	0	2.04	193
	TM	0		
Couche mince de Er: TiO_2 0.1 at. %	TE	0	2.06	181
	TM	0		
Couche mince de Er: TiO_2 0.5 at. %	TE	0	2.10	156
	TM	0		

Il est utile de noter que la propagation optique est fortement influencée par certains facteurs tels que la rugosité et la porosité de surface. Par contre, Hassanpour et al. [180] ont rapporté

qu'avec l'augmentation de la température du recuit, l'énergie apportée devient suffisante pour faciliter le déplacement des atomes et des ions conduira à une couche mince plus dense. Ils ont conclu également que la cristallisation favorise la densification de la couche, fait augmenter son indice de réfraction et réduit son épaisseur.

IV.5 Propriétés magnétiques

La figure IV. 34 montre les courbes d'aimantation typiques, obtenues à la température ambiante à partir de mesures VSM des couches minces de TiO₂ non dopées, déposées sur des substrats en verre et recuits à 450 °C et 500 °C. Toutes les courbes sont enregistrées de telle sorte que le champ magnétique a été appliqué parallèlement à la surface des couches minces. Les résultats révèlent des boucles d'hystérésis évidentes dans la gamme du champ ± 6000 Oe.

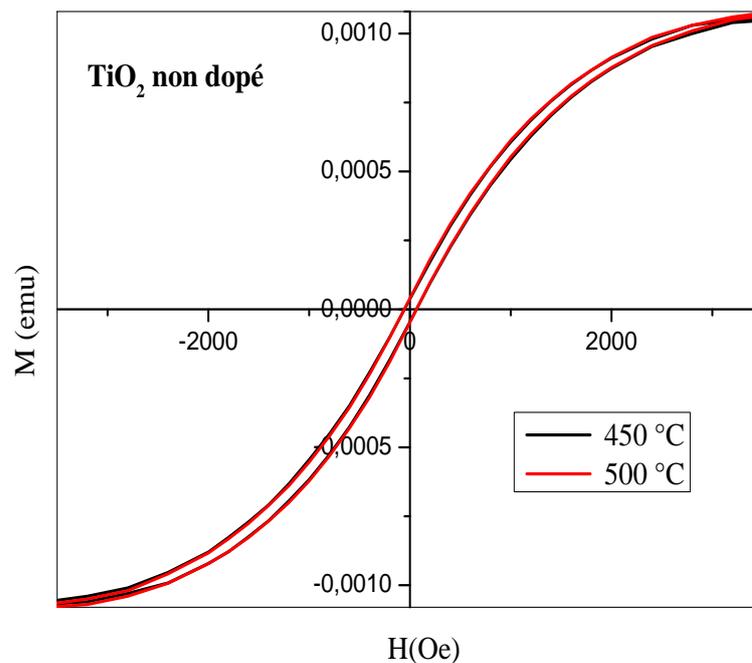


Figure IV.34. Courbes M-H de couches minces de TiO₂ non dopées recuits à 450 et 500 °C, à la température ambiante.

D'après la figure, nous observons un comportement ferromagnétique dans le cas de couches minces de TiO₂ non dopé, donc, elles présentant un comportement ferromagnétique sans aucun électron 3d. Dans ce type d'oxydes, l'origine du comportement ferromagnétique est la résultante de deux facteurs, soit le dopant est un matériau magnétique tel le Co, Ni, Fe [181,182], ou dans certains cas, les lacunes d'oxygène qui provoquent un comportement ferromagnétique. Dans notre cas, ces les lacunes d'oxygène qui provoque ce comportement.

Tableau. IV. 4. Les différents paramètres magnétiques des couches minces de TiO_2 et $\text{Er}^{3+}:\text{TiO}_2$.

Echantillons	Moment de saturation M_s (memu/g)	Coercivité (Oe)	Quadralité M_r/M_s
TiO_2 Non-dopée	± 1.07	59.59	0.039
Er: TiO_2 0.1 at.%	± 1.92	55.35	0.039
Er: TiO_2 0.5 at.%	± 1.1	61.46	0.047
Er: TiO_2 1 at.%	± 1.20	60.24	0.050
Er: TiO_2 3 at.%	± 1.19	56.19	0.049

L'origine du comportement ferromagnétique dans les couches minces de TiO_2 a été fondée par Kim et al. [183], ce phénomène est causé par la déformation de la structure, ce qui explique l'asymétrie de la densité d'états (DOS). Cette distorsion de réseau est une conséquence des lacunes d'oxygène, qui en résultent un moment magnétique dans les atomes de Ti. Les travaux de Wang et al. [184], ainsi que de Choudhury et al. [185] ont confirmé que le ferromagnétisme dans le TiO_2 non dopé pouvait être causé par l'interaction entre les spins des électrons localisés présents dans l'oxygène et aussi les atomes de titane. D'autres résultats expérimentaux ont confirmés qu'on peut avoir le phénomène de ferromagnétisme dans le cas de TiO_2 non dopé [186].

Nous remarquons que l'augmentation de la température de recuit n'apporte pas une amélioration importante des propriétés magnétique, qui confirme aussi que le phénomène ferromagnétique dépend directement des lacunes de l'oxygène. Nous notons une légère diminution de l'aimantation de saturation entre 450 °C et 500 °C, à cause de la diminution des défauts dans la couche mince, en fonction d'augmentation de la température de recuit.

La figure IV. 35 montre les courbes d'aimantation typiques, obtenus à la température ambiante à partir de mesures VSM des couches minces de TiO_2 non dopées et dopées à 0.1, 0.5, 1 et 3 at.% de Er^{3+} , déposées sur des substrats en verre et recuit à 450 °C.

Il est évidemment dans la Fig. 35 qu'un comportement ferromagnétique est observé dans l'ensemble de la série des couches minces, qui présentent toujours un comportement ferromagnétique sans aucun électron 3d. Les valeurs de l'aimantation de saturation (M_s) et du champ coercitif (H_c) sont consignées dans Table IV. 4. Nous pouvons voir que la valeur de M_s des couches augmente dans un premier temps de ± 1.07 memu (non dopé) jusqu'à ± 1.92 memu avec l'augmentation de l'erbium à 0.1 at.%. Cependant, il est à noter que M_s diminue jusqu'à 1.1 memu, si l'augmentation de l'erbium atteint la valeur 0.5at.%. Après cela, M_s prend approximativement la même valeur d'environ 1.19 memu pour les taux de dopages 1 et 3 at.% d'erbium.

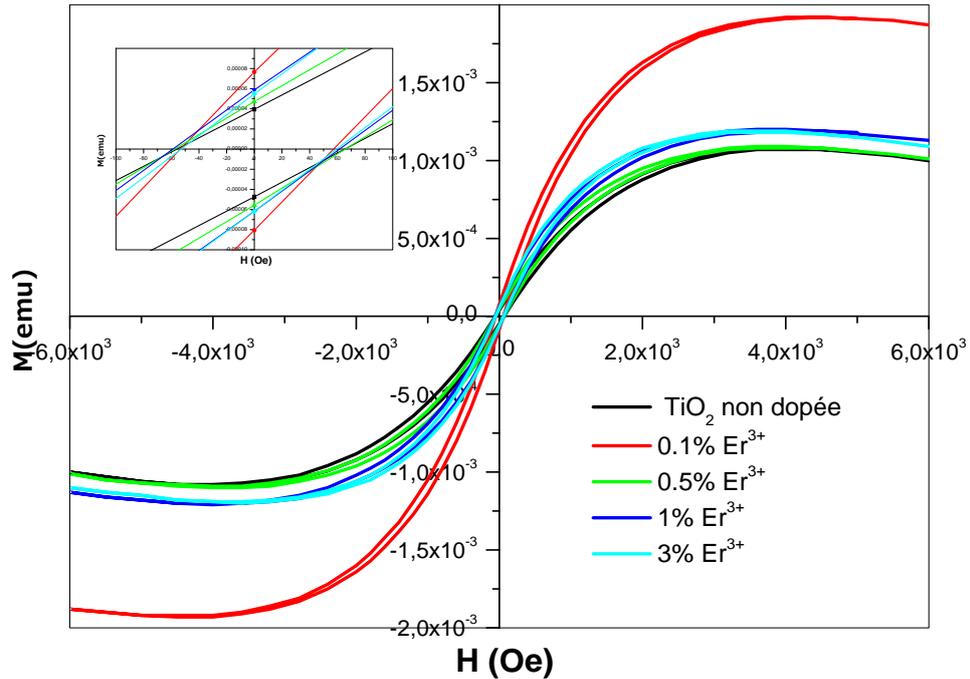


Figure IV.35. Courbes M-H de couches minces non dopées et $\text{Er}^{3+}:\text{TiO}_2$ à la température ambiante.

Il a été observé que le TiO_2 fortement dopé ne donnait pas nécessairement une valeur d'aimantation de saturation élevée [187,188]. Des résultats similaires ont été observés avec (Co, Ni, Fe et Mn) $-\text{TiO}_2$ [185,187,189]. Récemment, Bahadur et al. [190] ont constatés que le moment magnétique du TiO_2 (phases mixte anatase et rutile) augmente et diminue ensuite avec l'augmentation de la teneur en Ni. Les auteurs ont suggéré que les états ferromagnétiques pourraient provenir de l'ordre de spin via des interactions d'échange entre les trous piégés dans l'orbitale 2p d'oxygène adjacente au site Ni qui se substitue aux sites Ti. Cela peut conduire à des interactions d'échange (couplage) locales antiferromagnétiques et tend à réduire le moment moyen par ion dopant [189]. Par conséquent, la faible valeur de l'aimantation des dopages 1 et 3 at.% d'erbium, due principalement au moment magnétique du spin, est totalement atténuée en raison des effets de couplage antiferromagnétique et du champ cristallin [191]. Par conséquent, lorsque le rapport Er^{+3} est supérieur à 0.1 at.%, le couplage antiferromagnétique est favorable.

En outre, Il est également possible de mesurer les champs coercitifs H_c (Table IV. 4). Les valeurs de ce dernier sont : H_c (couche de TiO_2 non dopé) ~ 59.59 Oe, H_c (couche de TiO_2 dopé à 0.1at.%Er) ~ 55.35 Oe, H_c (couche de TiO_2 dopé à 0.5 at.% Er) ~ 61.46 Oe, H_c (couche de TiO_2 dopé à 1 at.% Er) ~ 60.24 Oe et H_c (couche de TiO_2 dopé à 3 at.% Er) ~ 56.19 Oe. Nous rappelons ici la gamme étroite des valeurs de H_c pour les différentes couches minces, et nous pouvons voir que les échantillons sont magnétiquement doux. Par rapport aux autres littératures, une observation similaire a été rapportée par Huang et al. [192] qui a enregistré un champ coercitif $H_c \sim 80$ Oe et M_s

~ 0.5 nm, avec H_{\perp} appliqué perpendiculairement sur la surface des couches minces de $\text{Ti}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{O}_2$, déposées par spin-coating. Ces résultats sont en un bon accord pour le TiO_2 anatase et rutile obtenus par d'autres techniques d'élaborations [193,194,195].

De plus, le rapport carré (quadralité) M_r/M_s reste pratiquement inchangé pour tous les échantillons obtenus (voir tableau IV. 4). Généralement, dans le magnétisme, les solides sont très sensibles à leur nanostructure, mais nous ne constatons aucune influence de cette dernière dans le cas des couches minces obtenues.

IV.6 Tests photocatalytiques

D'après la figure IV. 36, correspondant au spectre d'absorption de la couleur de méthylorange, nous distinguons deux larges maximums d'absorption. À la longueur d'onde de 464 nm, nous remarquons un maximum d'intensité nettement supérieure.

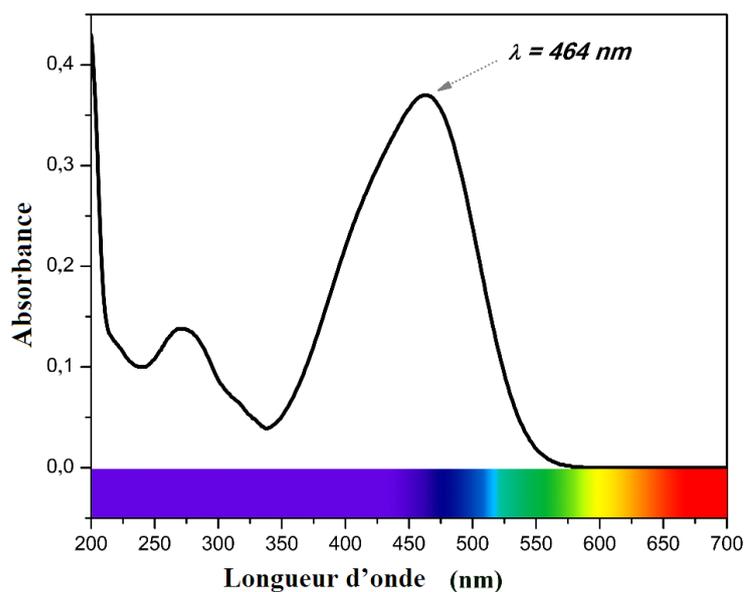


Figure IV. 36. Spectre d'absorption de couleur méthylorange [34].

Par conséquent, nous constatons la modification de la concentration de la solution aqueuse de couleur organique de méthylorange (MO) en présence du photocatalyseur, qui s'accompagne de la variation d'intensité maximum d'absorption à 464 nm, dans la gamme spectrale 250-700 nm.

Les courbes d'absorption de la dégradation de la couleur organique du méthylorange (MO) en présence des nano-poudres de TiO_2 dopés à 3 at.% Er, obtenus par la voie sol gel, après différents temps différents, sont illustrées sur la figure IV. 37a. Les spectres d'absorptions sont obtenus après un temps de dégradation photocatalytique. Les valeurs d'absorption sont mesurées à la longueur d'onde de 464 nm. Ensuite, nous avons mesuré le rapport de concentration (C/C_0) en fonction du temps t ($(C / C_0) = f(t)$). Après l'établissement de l'équilibre d'adsorption-désorption

pendant 20 min, sur la figure IV. 37b est illustrée la courbe correspondant à la concentration initiale de la solution de colorant C_0 (5 mg/l) et à celle du colorant de l'essai (C) au moment de l'instant t .

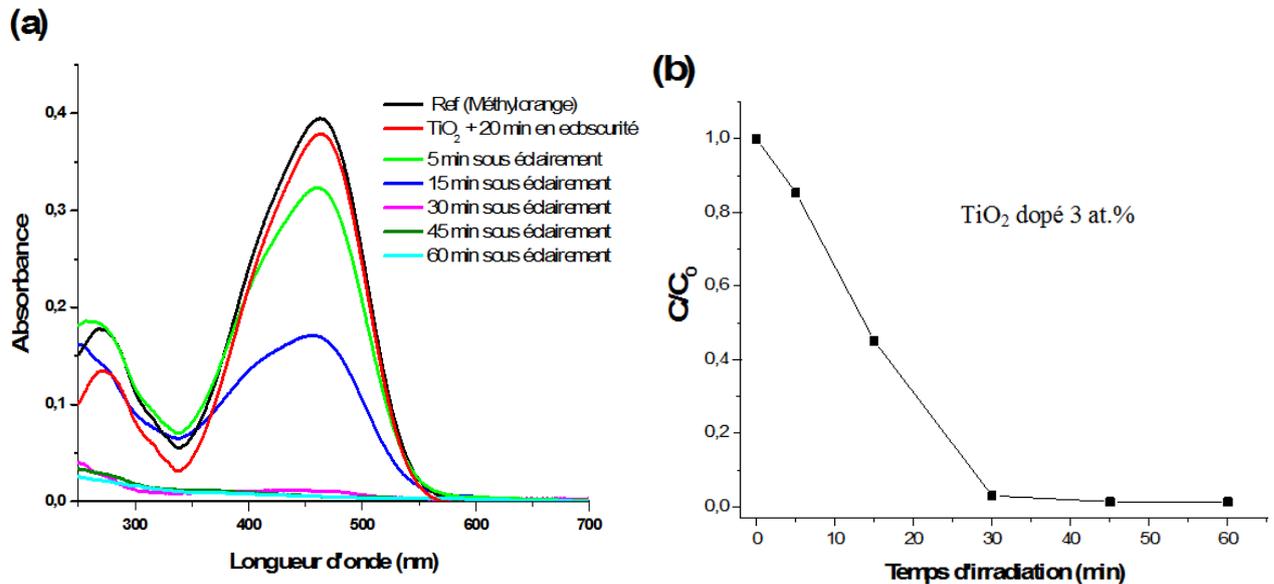


Figure IV. 37. a) Courbes d'absorption de la dégradation du MO après différents temps d'éclairage sous lumière solaire simulée, en présence de particules de TiO₂ dopé par 3 at.% de Er³⁺ obtenues par voie sol-gel, **b)** Modification de la concentration de la solution de MO à un moment donné.

Ces résultats de l'efficacité photocatalytique des nano-poudres anatase de TiO₂ dopées à 3 at.% de Er³⁺, montrent que la fonction $C/C_0 = f(t)$ est linéaire, mais à des intervalles de temps différents pendant le processus de dégradation de MO. Le pourcentage le plus élevé de dégradation de la couleur MO de la solution de départ à lieu dans les premières 30 minutes du processus de dégradation photocatalytique. Par la suite, la fonction $C/C_0 = f(t)$ change de pente et continue à diminuer également d'une façon linéaire. Ceci implique, que le système analysé modifie le mécanisme par lequel se produit le processus de dégradation de la couleur étudiée.

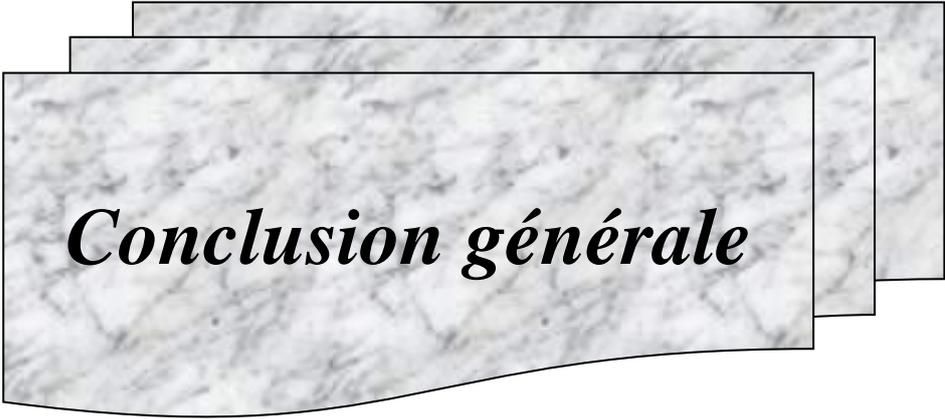
Le pourcentage d'efficacité du processus de dégradation photocatalytique de la couleur MO de la solution aqueuse en présence de particules de TiO₂ peut être calculé à l'aide de l'équation [196]:

$$\eta = \frac{C - C_0}{C_0} \cdot 100 \% \quad (\text{IV.11})$$

Où η représente l'efficacité de la dégradation organique (exprimée en%), C_0 la concentration initiale de la solution colorante MO et C est la concentration de la couleur après un certain temps de dégradation photocatalytique.

Le résultat de la dégradation photocatalytique, après 1 heure de dispersion du système TiO₂:Er (3 at.)/MO sous éclairage, montre que l'incorporation des ions Er³⁺ dans la matrice de TiO₂ à un effet positif sur l'activité photocatalytique de TiO₂ de la phase anatase avec une efficacité de dégradation de la couleur MO (98.5 % après 1 h). Ces résultats sont comparables avec ceux obtenus par d'autres auteurs [34, 197].

L'une des raisons de l'amélioration de l'efficacité photocatalytique peut être attribuée à la recombinaison des paires e⁻/h⁺ photo-générées et surtout en raison de la présence de différents ions du dopant (Er). Ceci améliore les propriétés photocatalytiques du matériau. Le comportement photocatalytique dépend encore d'autres facteurs tels que : la surface spécifique, le taux de cristallinité, la taille de cristaux et le procédé de préparation.



Conclusion générale

Lors de ce travail de recherche, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'influence du dopage par l'erbium et des paramètres de dépôt sur propriétés structurales, morphologiques, optiques et magnétiques des couches minces et xérogels de l'oxyde de titane TiO_2 , élaborés par la voie sol-gel.

L'analyse calorimétrique différentielle (DSC) montre que le xérogel de TiO_2 non dopé cristallise à 339 °C, par contre dans les cas du TiO_2 dopés à l'erbium, la cristallisation provoque la formation de deux pics exothermique, dans ce cas-là, nous constatons un décalage de la température de début cristallisation vers les basses températures.

Les études des propriétés structurales par Raman et DRX ont permis de mettre en évidence les phases formées suivants les conditions d'élaborations. Selon ces critères, nous avons constaté que le TiO_2 cristallise dans la phase anatase dans l'intervalle de températures allant jusqu'à 500 °C. Alors que, l'épaisseur et Le recuit thermique sont avérés être des facteurs importants lors de la cristallisation et la formation de la phase anatase, qui commence à se former à partir de 350 °C. En conséquence, le dopage à l'erbium provoque une diminution de la température de cristallisation et de la taille des cristallites TiO_2 (de 24 nm à 21 nm). Nous avons constaté aussi que la cristallisation est extrêmement rapide entre 400 °C et 450 °C.

Les micrographies obtenues par MEB et AFM illustrent l'aspect des couches minces de TiO_2 qui se présentent sous forme de structures granulaires nanométriques et des nanopores. L'incorporation de l'erbium provoque une diminution de la porosité et ensuit une cristallisation localisée, par conséquent, une faible rugosité est observée. En outre, aux basses températures la taille des cristallites est presque uniforme, alors qu'aux températures élevées, nous notons une différence entre les tailles des cristallites. Nous constatons aussi, que la formation de la phase rutile ne commence qu'à partir de 800 °C.

Selon les émissions dans les gammes de 520-570 nm et de 640 à 680 nm, correspondant aux transmissions ($^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{S}_{3/2}$)- $^4\text{I}_{15/2}$ et $^4\text{F}_{9/2}$ - $^4\text{I}_{15/2}$ respectivement, les spectres de PL révèlent des pics d'émissions du vert et du rouge dans l'ensemble de visible. Nous notons aussi que l'intensité d'émission augmente progressivement en fonction d'augmentation du taux d'erbium.

Les résultats UV-vis montrent que les couches minces non dopées et dopées à l'erbium, sont transparentes dans le visible et opaques dans l'ultra-violet. Nous avons constaté aussi que l'indice de réfraction et la densité sont directement proportionnels au taux d'erbium, par contre, la porosité

est inversement proportionnels à celui-ci. Les valeurs du gap optique des couches minces obtenues sont de l'ordre de 3.2 eV.

Les mesures de guidage optique présentent que les couches minces de TiO₂ non dopées et dopées à l'erbium, déposées sur du verre, se comportent comme des guides d'ondes monomodes avec les deux polarisations TE et TM.

Les résultats du VSM exposent que les couches minces de TiO₂ non dopées, ont un ordre ferromagnétique à la température ambiante. Alors que dans le cas où celles-ci sont dopées à l'Er³⁺ avec un taux plus bas, sont ordonnées magnétiquement avec une aimantation à saturation de 1,92 memu.

Enfin, les tests photocatalytiques de xérogels illustrent une activité significative, due probablement à la bonne séparation des charges e⁻/h⁺ photogénérées et à l'absorption efficace de la lumière visible.

Selon les résultats obtenus lors de cette étude, nous constatons que les propriétés structurales, morphologiques optiques, magnétiques et photocatalytiques du TiO₂ ont été modifiées à cause de l'insertion de l'erbium dans la matrice du TiO₂, tout en conservant la structure anatase, ce qui ouvre la possibilité à de nombreuses applications de ce matériau dans les différents domaines.



Références

Références

- [1] A. Bahtat, M. Bouderbala, M. Bahtat, M. Bouazaoui, J. Mugnier, M. Druetta, *Thin Solid Films*, 323 (1998) 59.
- [2] I. W. Feng, S. Jin, J. Li, J. Lin, H. Jiang, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 31 (2013) 061514(1–4).
- [3] Y. Yang, Y. Li, L. Jin, X. Ma, D. Yang, *Appl. Phys. Lett.*, 102 (2013) 021108(1–5).
- [4] V. Matějček, I. Kašik, D. Berková, M. Hayer, J. Kaňka, *J. Sol-gel Sci. Technol.*, 13 (1998) 617.
- [5] A. Barmeh, M-R. Nilforoushan, S. Otraj, *Thin Solid Films*, 666 (2018)137.
- [6] C. B. Layne, W. H. Lowdermilk, M. J. Weber, *Physical review B*, 16 (1977) 10.
- [7] X. Mao, B. Yan, J. Wang, J. Shen, *Vacuum*, 102 (2014) 38.
- [8] J. Castañeda-Contreras, M. A. Meneses-Nava, O. Barbosa-García, R. Chiu-Zárate, M. V. Félix, R. Rodriguez, *J. Luminesc.*, 130 (2010) 2356.
- [9] J. Dhanalakshmi, J. Celina Selvakumari, D. Pathinettam Padiyan, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 190 (2018) 524.
- [10] Y. Badr, I. K. Batticha, A. Salah, M.A. Salem, *Indian J. Pure Appl. Phys.*, 46 (2008) 706.
- [11] X. Meng, C. Han, F. Wu, J. Li, *J. of Alloys and Comp.*, 536 (2012) 210.
- [12] X. W. Wang, X. P. Gao, G. R. Li, L. Gao, T. Y. Yan, H. Y. Zhu, *Appl. Phys. Lett.*, 91 (2007)143102.
- [13] A. F. Cabrera, L. Errico, C. E. Rodríguez Torres, F. H. Sánchez, *Physica B*, 389 (2007) 103.
- [14] D. L. Hou, H. J. Meng, L. Y. Jia, X. J. Ye, H. J. Zhou, X. L. Li, *EPL (Europhysics Letters)*, 78 (2007) 67001.
- [15] S. K. S. Patel, P. Jena, N.S. Gajbhiye, *journal of materials today proceedings*, 15 (2019) 388.
- [16] S. A. Ahmed, *J. Magn. Magn. Mater.*, 442 (2017) 152.
- [17] N. H. Hong, *J. Magn. Magn. Mater.*, 303 (2006) 338.
- [18] T. Fukumura, Y. Yamada, H. Toyosaki, T. Hasegawa, H. Koinuma, M. Kawasaki, *Appl. Surf. Sci.*, 223 (2004) 62.
- [19] S. Ghosh, P.M.G. Nambissan, *Journal of Solid State Chemistry*, 275 (2019) 180.
- [20] F. Máca, J. Kudrnovský, V. Drchal, G. Bouzerar, *Philos. Mag.*, 88 (2008) 2755.
- [21] J. G. Tao, L.X. Guan, J.S. Pan, C.H.A. Huan, L. Wang, J.L. Kuo, *Phys. Lett., A* 374 (2010) 4451.
- [22] M. Grätzel, *Nature*, 414 (2001) 338.
- [23] A. Hagfeldt, M. Grätzel, *Chem. Rev.*, 95 (1995) 49.
- [24] A. L. Linsebigler, G. Lu, J. T. Yates, *J. Chem. Rev.*, 95 (1995) 735.
- [25] A. Millis, S. Le Hunte, *J. Photochem. Photobiol., A* 108 (1997) 1.
- [26] X. Chen, S. Shen, L. Guo, S. S. Mao, *Chem. Rev.*, 110 (2010) 6503.

Références

- [27] H. Lin, A. K. Rumaiz, M. Schulz, D. Wang, R. Rock, C.P. Huang, S. I. Shah, *Materials Science and Engineering B*, 151 (2008) 133.
- [28] A. Fujishima, K. Honda, *Nature*, 238 (1972) 37.
- [29] V. A. Lozovskii, S. S. Novoselvo, V. A. Svetlichny, V. A. Ryzhkov, VYU. Simachev, *thermal-engineering*, 35(8) (1988) 442.
- [30] U. Diebold, *Surface science reports*, 48 (2003) 53.
- [31] A. Mills, S. Le Hunte, *Journal of Photochemistry and Photobiology A Chemistry*, 108 (1997) 1.
- [32] J.A. Dumesic, N.Y. Topso, Y. Chen, T. Slabiak, *Journal –of-catalysis*, 163 (2) (1996) 409.
- [33] Z. Pintier, *these de doctorat, Université de Lyon* (2002).
- [34] B. R. Milićević, *thèse de doctorat, Université de Belgrade* (2017).
- [35] Houssam FAKHOURI, *Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie* (2012).
- [36] H. Berger, H. Tang, F. Levy. *J. Crystal. Growth*, 103 (1993) 108.
- [37] H. Tang, K. Prasad, R. Sanjines, P.E. Schmid, F. Levy. *J. App. Phys*, 75 (1994) 2042.
- [38] M. P. Dradham, J. B. Joshi, *AIChE Journal*, 45 (1) (1999) 38.
- [39] L. Castaneda, J. C. Alonso, A. Ortiz, E. Andrade, J.M. Saniger, J. G. Bañuelos, *Mater. Chem. Physics*, 77 (2002) 938.
- [40] G. Qing, Z. C. Yao, M. Z. Bo, R. Z. Feng, F. H. Jun, Y. X. Ming, *Acta Phys. -Chim. Sin.*, 32 (1) (2016) 28.
- [41] M. Abdelmalek HALLIL, *Thèse de doctorat, Université Paris sud XI* (2007).
- [42] F. Rodai, K. Hiroharu, G. Harrison, W. Pamiko, *J. Thin Solid Films*, 454 (2004) 162.
- [43] G. Cangiani, *thèse de doctorat, École Polytechnique Fédérale de Lausanne* (2003).
- [44] N. Daude, C. Gout, C. Jouanin, *Physical Review B*, 15 (6) (1977) 3229.
- [45] H. Mathieu, J. Pascual, J. Camassel, *Physical Review B*, 18 (12) (1978) 6920.
- [46] D. Dumitriu, A. R. Bally, C. Ballif, P. Hones, P. E. Schmid, R. Sanjinés, F. Lévy, V. I. Pârvulescu, *Applied Catalysis B: Environmental*, 25 (2000) 83.
- [47] A. Mills, S. L. Hunt, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 108 (1997) 1.
- [48] A. Fujishima, T. N. Rao, D. A. Tryk, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 1 (2000) 1.
- [49] O. Carp, C. L. Huisman, A. Reller, *Progress in Solid State Chemistry*, 32 (2004) 33.
- [50] H. Berger, H. Tang, F. Lévy, *Journal of Crystal Growth*, 130 (1993) 108.

Références

- [51] A. Tiwari, V. M. Bhosle, S. Ramachandran, N. Sudhakar, J. Narayan, S. Budak, A. Gupta, *Appl. Phys. Lett.*, 88 (2006) 142511.
- [52] N. Bahadur, R. Pasricha, Govind, S, Chand, R. K. Kotnala, *Mater Chem Phys*, 133 (2012) 471.
- [53] T. Y. Xin, T. Jie, Z. Y. Yan, W. Tao, T. H. Jun, Z. Y. Rong, *Trans. NonferrousMet. Soc. China*, 19 (2009) 192.
- [54] P-R. Cabarrocas, Thèse de Doctorat, université Paris VII (1988).
- [55] https://fr.wikipedia.org/wiki/Couche_mince, 02/02/2018.
- [56] http://www.upsud.fr/fr/les_formations/les_formations_par_diplome/liscences/sciences_technologies_sante/liscences.mht. (2008)
- [57] http://www.perso.wanadoo.fr/michel.hubin/physique/couche/chap_cm5.htm.#intro, (2008)
- [58] A. Fert, Présent et futur de la spintronique, Conférences du LAAS-CNRS (2008).
- [59] F. Pan, C. Song, X.J. Liu, Y.C. Yang, F. Zeng, *Mater. Sci. Eng.*, R 62 (2008) 1.
- [60] B. Ding, F. Cheng, F. Pan, T. Fa, S. Yao, K. Potzger, S. Zhou, *J Magn Magn Mater.*, 324 (2012) 33.
- [61] R. Janisch, P. Gopal, N. A. Spaldin, *J. Phys.: Condens. Matter*, 17 (2005) 657.
- [62] Y. Matsumoto, M. Murakami, T. Shono, T. Hasegawa, T. Fukumura, M. Kawasaki, P. Ahmet, T. Chikyow, S. Koshihara, H. Koinuma, *Science*, 291 (2001) 854.
- [63] B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature*, 33 (1991) 737.
- [64] H. Mulhem, Thèse de doctorat, Université de Limoges (2011).
- [65] M. Anpo, P. Tundo, P. Anastas, In *Green Chemistry*; Oxford University Press, 2000.
- [66] L. Zang, W. Macyk, C. Lange, W. F. Maier, C. Antonius, D. Meissner, H. kisch, *Chem. Eur. J.* 6 (2000) 379.
- [67] A. Danion, Thèse de Doctorat, L'école centrale de Lyon (2004).
- [68] H. Tang, K. Prasad, R. Sanjines, P. E. Schmid, F. Levy, *J. Appl. Phys.*, 75 (1994) 2042.
- [69] K. M. Schindler, M. Kunst, *J. Phys. Chem.*, 94 (1990) 8222.
- [70] M. Maeda, T. Watanabe, *Surface and Coatings Technology*, 201 (2007) 9309.
- [71] C. B. Almquist, P. Biswas, *Journal of Catalysis*, 212 (2002) 145.
- [72] W. Choi, A. Termin, M. R. Hoffmann, *J. Phys. Chem.*, 98 (1994) 13669.
- [73] J. P. Boilot, F. Chaput, L. Malier, A. Brun, Y. Lévy, J. P. Galaup. *Images de la Physique*, 44 (1998).
- [74] B Darracq, F. Chaput, K. Lahlil, J.P. Boilot, Y. Levy, V. Alain, L. Ventelon, M. Blanchard-Desce, *Optical Materials*, 9 (1998) 265.

Références

- [75] D. B. Wolfe, J. C. Love, K. E. Paul, M. L. Chabiny, G. M Whitesides, *Appl. Phys. Let.*, 80 (12) (2002) 2222.
- [76] J. Zhang, B. Li, Z. Wang, G. Cheng, S. Dong, *Analytica Chimica Acta*, 388 (1999) 71.
- [77] C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-gel sciences*, Academic press, San Diego (1990).
- [78] C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Journal of Non-Crystalline Solids* 70 (3) (1985) 301.
- [79] S. Rabaste, Thèse doctorat, Claude Bernard Lyon1 (2003).
- [80] D. Gallagher, T. A. Ring, *Chimia*, 43 (1989) 298.
- [81] T. Gacoin, L. Malier, J. P. Boilot, *J. Mater. Chem.*, 7 (1997) 859.
- [82] D. Gallagher, T. A. Ring, *J. Chimia*, 43 (1989) 298.
- [83] M. Bahtat, thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1 (1992).
- [84] E. J. A. Pope, J. D. Mackenzie, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 87 (1-2) (1986) 185.
- [85] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, *Progress in Solid State Chemistry*, 18 (4) (1988) 259.
- [86] C. Sanchez, J. Livage, M. Henry, F. Babonneau, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 100 (1) (1988) 65.
- [87] D. Gallagher, T. A. Ring, *Chimia*, 43 (1989) 298.
- [88] D. Meyerhofer, *J. of Appl. Phys.*, 49 (1978) 3993.
- [89] R. Mechiakh, F. Meriche, R. Kremer, R. Bensaha, B. Boudine, A. Boudrioua, *Optical Materials*, 30 (2007) 645.
- [90] D. Adnane, Thèse de Magister, Université de Constantine (2005).
- [91] Mechiakh, R. Bensaha, R. Gheriani, *Proceedings Fourth Arab Congress on Materials Science ACMS-IV. Tripoli, Libya, (2005) 298.*
- [92] G. W. Sherer, *J. of Am. Ceram. Soc.*, 73 (1990) 3.
- [93] R. P. Spiers, C. V. Subbaraman, W. L. Wilkinson, *Ch. Eng. Sciences*, 29 (1974) 389.
- [94] C. J. Brinker, G. C. Frye, A. J. Hurd, C. S. Ashley, *Thin Solid Films*, 201 (1) (1991) 97.
- [95] P. Gastaldo, thèse de doctorat, Grenoble (1999).
- [96] A. Othmani, thèse de doctorat, Lyon (1994).
- [97] L. C. Klein, *Sol-gel Optics: Processing and applications*, Kluwer academic publishers, London (1994).
- [98] A. Bahtat, M. Bouderbail, M. Bahtat, M. Bouzaouri, J. Mugier, M. Druetta, *Thin Solids Films*, 59 (1998) 323.
- [99] J. C. Pienet, A. Othmani, F. Paille, J. Mugnier, E. Bernstein, J. Dumas, *Optical Materials*, 7 (1997) 129.
- [100] J. J. Perez-Bueno, L. L. Diaz-Flores, J. F. Perez-Robles, F. J. Espinozabeltrain, R. Ramirez-

Références

- Bon, Y. V. Varobiev, J. Gonzalez-Henandez, *Microelectronic Engineering*, 667 (2000) 51.
- [101] Y. Wang, Y. He, Q. Lai, M. Fan, *Journal of Environmental Sciences*, 26 (2014) 2139.
- [102] D. R. Zhang, X. Z. Jin, J. H. Li, *Materials Chemistry and Physics*, 176 (2016) 68.
- [103] W. Li, C. Ni, H. Lin, C. P. Huang, S. I. Shah, *Journal of Applied Physics*, 96 (2004) 6663.
- [104] R. Arroyo, G. Cordoba, J. Padilla, V. H. Lara, *Materials Letters*, 54 (2002) 397.
- [105] T. S. Senthil, N. Muthukumarasamy, R. Balasundaraprabhu, C. K. Senthil Kumaran, *Journal of NanoScience and NanoTechnology*, 1 (1) (2012) 6.
- [106] J. C. Yu, X. Wang, X. Fu, *Chem. Mat.*, 16 (2004) 523.
- [107] S-H. Oh, D. J. Kim, S. H. Hahn, E. J. Kim, *Materials Letters*, 4491 (2003) 1.
- [108] G. H. Dieke, Interscience Publishers, New York, 1968.
- [109] P. C. de Sousa Filho, J. F. Lima, O. A. Serra, *Journal of the Brazilian Chemical Society* 26 (2015) 2471.
- [110] K. V. Baiju, P. Periyat, P. Shajesh, W. Wunderlich, K. A. Manjumol, V. S. Smith, K. B. Jaimy, K. G. K. Warriar, *Journal of Alloys and Compounds*, 505 (2010) 194.
- [111] F. Vetrone, J. C. Boyer, J. A. Capobianco, A. Speghini, M. Bettinelli, *Appl. Phys. Lett.*, 80 (2002) 1752.
- [112] X. Meng, C. Han, F. Wu, J. Li, *J. of Alloys and Comp.*, 536 (2012) 210.
- [113] H. Dehdouh, R. Bensaha, M. Zergoug, *Mater. Res. Express.*, 4 (2017) 086408.
- [114] A. Bahtat, M. Bouazaoui, M. Bahtat, J. Mugnier, *Opt. Comm.*, 111 (1-2), (1994) 55.
- [115] R. Palomino-Merino, A. Conde-Gallardo, M. Garcia-Rocha, I. Hernandez-Calderon, V. Castano, R. Rodriguez, *Thin Solid Films*, 401 (2001) 118.
- [116] C. Ting, S. Chen, W. Hsieh, H. Lee, *J. Appl. Phys.*, 90 (11) 5564 (2001).
- [117] P. Mazierski, W. Lisowski, T. Grzyb, M. J. Winiarski, T. Klimczuk, A. Mikołajczyk, J. Flisikowski, A. Hirsch, A. Kołakowska, T. Puzyn, *Applied Catalysis B: Environmental*, 205 (2017) 376.
- [118] H. Liu, L. Yu, W. Chen, Y. Li, *Journal of Nanomaterials*, 2012 (2012) 235879.
- [119] W. Zhou, Y. He, *Chemical Engineering Journal*, 179 (2012) 412.
- [120] C-H. Liang, M-F. Hou, S-G. Zhou, F-B. Li, Ch-S. Liu, T-X. Liu, Y-X. Gao, X-G. Wang, J-L. Lu, *Journal of Hazardous Materials B*, 138 (2006) 471.
- [121] P. Duval, *High vacuum production in the microelectronics industry*, Elsevier, Amsterdam, (1988).
- [122] M. Bahtat, J. Mugnier, C. Bovier, *Mater. Chem. Phys.*, 32 (1992) 203.
- [123] C. Blouet, D. Chambonnet, D. Keller, C. Villard, *Ann. Phys.*, C1 (1997) 153.

Références

- [124] B. Boudjema, Thèse de doctorat 3ème cycle, Université Claude Bernard Lyon 1 (1983).
- [125] C. Legrand-Buscema, C. Malibert, S. Bach, *Thin Solid Films*, 418 (2002) 79.
- [126] R. Mechiakh, R. Bensaha, M. J. *Condensed. Mater.*, 7 (2006) 54.
- [127] J. Barraud, principe de radiocristallographie, Masson et Cie, Paris (1960).
- [128] R. Jurgen Meyer-Arendt, introduction to classical and modern optics, fourth edition, published by prentice-hall Inc, (1995).
- [129] <http://www.lpa.ens.fr/spip/spip.php?article226>
- [130] Y. BOUACHIBA, thèse de doctorat, Université de constantine 1 (2014).
- [131] H. Bensouyad, H. Sedrati, H. Dehdouh, M. Brahimi, F. Abbas, H. Akkari, R. Bensaha, *J. Thin Solid Films*, 519 (2010) 96.
- [132] A. Verma, A. K. Bakhshi, S. A. Agnihotry, *Electrochim. Acta*, 51 (2006) 4639.
- [133] R. Pérez-Hernández, D. Mendoza-Anaya, M. E. Fernández, A. Gómez-Cortés, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 281 (2008) 200.
- [134] T. Ohsaka, S. Yamaoka, O. Shimomura, *Solid State Commun.*, 30 (1979) 345.
- [135] K. Singh, S. Harish, A. P. Kristy, V. Shivani, J. Archana, M. Navaneethan, M. Shimomura, Y. Hayakawa, *Applied Surface Science*, 449 (2018) 755.
- [136] J. Wang, Y.F. Zhao, T. Wang, H. Li, C. Li, *J. of Alloys and Comp.*, 710 (2017) 355.
- [137] S. Obregón, A. Kubacka, M. Fernández-García, G. Colón, *J. Catal.*, 299 (2013) 298.
- [138] J. Dhanalakshmi, J. C. Selvakumari, *P. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 190 (2018) 524.
- [139] K. Singh, S. Harish, A. P. Kristy, V. Shivani, J. Archana, M. Navaneethan, M. Shimomura, Y. Hayakawa, *Applied Surface Science*, 449 (2018) 755.
- [140] N. R. Mathews, E. R. Morales, M. A. Cortés-Jacome, J. A. Toledo Antonio, *Solar Energy*, 83 (2009) 1499.
- [141] K. P. Biju, M. K. Jain, *Thin Solid Films*, 516 (2008) 2175.
- [142] R. Parnaa, U. Joosta, E. Nommiste, T. Kaambre, A. Kikas, I. Kuusik, M. Hirsimaki, I. Kink, V. Kisanda, *Applied Surface Science*, 257 (2011) 6897.
- [143] S. Vives, C. Meunier, N. Boubekour, Y. Kersale, V. Giordano, *Applied Surface Science*, 253 (2007) 7131.
- [144] S. E. Park, H. Joo, J. W. Kang, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 83 (2004) 39.
- [145] M. Ivanda, S. Musić, S. Popović, M. Gotić, *Journal of Molecular structure*, 480 (1999) 645.
- [146] B. D. Culity, S. R. Stock, *Elements of X-ray Diffraction*, Reading, Addition-Wesley, London, 1978.

Références

- [147] S. Obregón, A. Kubacka, M. Fernández-García, G. Colón, *J. Catal.*, 299 (2013) 298.
- [148] F. B. Li, X.Z. Li, M.F. Hou, *Appl. Catal. B: Environ.*, 48 (2004) 185.
- [149] C. H. Liang, M. F. Hou, S. G. Zhou, F. B. Li, C. S. Liu, T. X. Liu, Y. X. Gao, X. G. Wang, J. L. Lü, *J. Hazard. Mater.*, B138 (2006) 471.
- [150] V. C. Bhethanabotla, D. R. Russella, J. N. Kuhn, *Appl. Catal.*, B 202 (2017) 156.
- [151] S. Peng, Y. Huang, Y. Li, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 16 (2013) 62.
- [152] K. V. Arun Kumar, K. P. Revathy, P. Vasudevan, S. Thomas, P. R. Biju, N. V. Unnikrishnan, *J. Rare Earths*, 31 (5) (2013) 441.
- [153] J. Y. Zhang, I. W. Boyd, B. J. O'Sullivan, P. K. Hurley, P. V. Kelly, J. P. Séateur, *J. Non-Cryst. Solids*, 303 (2002) 134.
- [154] H. Bensouyad, D. Adnane, H. Dehdouh, B. Toubal, M. Brahimi, H. Sedrati, R. Bensaha, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 59 (2011) 546.
- [155] S. Maensiri, P. Laokul, J. Klinkaewnarong, *J. Magn. Magn. Mater.*, 302 (2006) 448.
- [156]. X. Zhang, Q. Liu, *Applied Surface Science*, 254 (2008) 4780.
- [157] C. Euvananont, C. Junin, K. Inpor, P. Limthongkul, C. Thanachayanont, *Ceramics International*, 34 (2008) 1067.
- [158] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, *Chem. Rev.*, 95 (1995) 69.
- [159] E. Márquez, J. M. González-Leal, R. Jiménez-Garay, S. R. Lukic, D. M. Petrovic, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 30 (1997) 690.
- [160] E. Márquez, J. Ramirez-Malo, P. Villares, R. Jimenez-Garay, P. J. S. Ewen, A. E. Owen, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 25 (1992) 535.
- [161] C. Baban, G. G. Rusu, I. I. Nicolaescu, G. I. Rusu, *J. Phys.: Condens. Matter*, 12 (2000) 7687.
- [162] A. Bendavid, P. J. Martin, H. Takikawa, *Thin Solid Films*, 360 (1–2) (2000) 241.
- [163] L. Miao, P. Jin, K. Kaneko, A. Terai, N. Nabatova-Gabain, S. Tanemura, *Appl. Surf. Sci.*, 212–213 (2003) 255.
- [164] N. R. Mathews, E. R. Morales, M. A. Cortés-Jacome, J. A. Toledo Antonio, *Sol. Energy*, 83(9) (2009) 1499.
- [165] H. J. Hsu, N. H. Yang, R. S. Tang, T. M. Hsu, H. L. Hwang, *J. Cryst. Growth*, 20 (1984) 83.
- [166] H. Y. Ueng, H. L. Hwang, *J. Phys. Chem. Solids*. 50 (1989) 1297.
- [167] J. Han, C. Spanheimer, G. Haindl, G. Fu, V. Krishnakumar, J. Schaffner, C. Fan, K. Zhao, A. Klein, W. Jaegermann, *Materials Research Bulletin*, 46 (2011) 194.

Références

- [168] S. U. Shaikh, F. Y. Siddiqui, D. J. Desale, A. V. Ghule, F. Singh, P. K. Kulriya, R. Sharma, *Radiation Phys. Chem.*, 106 (2015) 193.
- [169] D. Y. Lee, J. T. Kim, J. H. Park, Y.H. Kim, I. K. Lee, M. H. Lee, B. Y. Kim, *Current Applied Physics*, 13(7) (2013) 1301.
- [170] S. H. Mohamed, O. Kappertz, T. Niemeier, R. Drese, M. M. Wakkad, M. Wuttig, *Thin Solid Films*, 468 (2004) 48.
- [171] C. Yang, H. Fan, Y. Xi, J. Chen, Z. Li, *Appl. Surf. Sci.*, 254 (9) (2008) 2685.
- [172] T. M. R. Viseu, M. I. C. Ferreira, *Vacuum*, 52 (1999) 115.
- [173] S. Khan, I. Ahmed, A. Shah, *Appl. Surf. Sci.*, 317 (2014) 607.
- [174] T.E. Talane, P.S. Mbule, L.L. Noto, K. Shingange, G.H. Mhlongo, B.M. Mothudi, M.S. Dhlamini, *Materials Research Bulletin*, 108 (2018) 234.
- [175] H. N. Luitel, K. Ikeue, R. Okuda, R. Chand, T. Torikai, M. Yada, T. Watari, *Opt. Mater.*, 36 (2014) 591.
- [176] M. A. Pugachevsky, *J. Appl. Spectrosc.*, 79 (5) (2012) 834.
- [177] R-Q. Piao, Q. Xu, Z-B. Zhang, Y. Wang, E. Y-B. Pun, D-L. Zhang, *J. Luminesc.*, 204 (2018) 116.
- [178] Z. Xu, X. Kang, C. Li, Z. Hou, C. Zhang, D. Yang, G. Li, J. Lin, *Inorg. Chem.*, 49 (2010) 6706.
- [179] R. Th. Kersten, *Opt. Commun.*, 9 (1973) 427.
- [180] A. Hassanpour, A. Bananej, *Optik*, 124 (2013) 35.
- [181] Z. Wang, J. Tang, L. D. Tung, W. Zhou, L. Spinu, *J. Appl. Phys.*, 93(2003) 7870.
- [182] D. H. Kim, J. S. Yang, K. W. Lee, S. D. Bu, T. W. Noh, S. J. Oh, Y. W. Kim, J. S. Chung, H. Tanaka, H. Y. Lee, T. Kawai, *Appl. Phys. Lett*, 81 (2002) 2421.
- [183] D. Kim, J. Hong, Y. R. Park, K. J. Kim, *J. Phys.: Condens. Matter*, 21 (2009) 195405.
- [184] M. Wang, M. Feng, X. Zuo, *Appl. Surf. Sci.*, 292 (2014) 475.
- [185] B. Choudhury, S. Paul, G A.m. Ahmed, A. Choudhury, *Mater. Res. Express*, 2 (2015) 096104.
- [186] Sh. Ghosh, P.M.G. Nambissan, *Journal of Solid State Chemistry*, 275 (2019) 174.
- [187] J. Tian, H. Gao, H. Kong, P. Yang, W. Zhang. J. Chu, *Nanoscale Res Lett*, 8 (2013) 533.
- [188] Y. B. Jiang, W. B. Mi, E. Y. Jiang, H. L. Bai, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 27(5) (2009) 1172.
- [189] B. Choudhury, A. Choudhury, A .K .M. MaidullIslam, P. Alagarsamy, M. Mukherjee, *J. Magn. Magn. Mater.*, 323 (2011) 440.
- [190] N. Bahadur, R. Pasricha, G. Gupta, S. Chand, R. Kotnala, *Mater Chem Phys*, 133

Références

(2012) 471.

[191] A. Tiwari, V. M. Bhosle, S. Ramachandran, N. Sudhakar, J. Narayan, S. Budak, A. Gupta, *Appl. Phys. Lett.*, 88 (2006) 142511.

[192] C. Huang, Y. Guo, X. Liu, Y. Wang, *Thin Solid Films*, 505 (2006) 141.

[193] X. Wei, R. Skomski, B. Balamurugan, Z. G. Sun, S. Ducharme, D. J. Sellmyer, *J. Appl. Phys.*, 105 (2009) 07C517.

[194] X. Li, S. Wu, P. Hu, X. Xing, Y. Liu, Y. Yu, M. Yang, J. Lu, S. Li, W. Liu, *J. Appl. Phys.*, 106 (2009) 043913.

[195] S. J. Pearton, W. H. Heo, M. Ivill, D. P. Norton, T. Steiner, *Semicond. Sci. Technol.*, 19 (2004) 59.

[196] S. A. Alim, T. S. Rao, I. M. Raju, M. R. Kumar, K.V. D. Lakshmi, *Journal of Saudi Chemical Society*, 23 (1) (2019) 92.

[197] J. S. Padmaja, T. S. Rao, K. V. D. Lakshmi, I. M. Raju, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6 (5) (2018) 6457.



Résumés

دراسة تأثير العنصر النادر (Er^{3+}) على الخصائص البنيوية والبصرية والمغناطيسية للطبقات الرقيقة ومساحيق ثاني أكسيد

التيتانيوم (TiO_2)

ملخص

الطبقات رقيقة ومساحيق ثاني أكسيد التيتانيوم (TiO_2) غير المطعم والمطعم بالأربيوم (Er) تم تحضيرها باستعمال طريقة السائل-هلام (sol-gel). المساحيق تم تحليلها باستعمال مطيافية رامان (Raman) والمسح المسعري التفاضلي (DSC). النتائج المحصل عليها أظهرت أن تبلور عينة ثاني أكسيد التيتانيوم (TiO_2) غير المطعم له ذروة عظمى متموضعة تبدأ عند درجة الحرارة $339^\circ C$ في حين تظهر هذه الذروة عند $301^\circ C$ بالنسبة للعينة المطعمة بالأربيوم (Er) بتركيز ذري يكافئ 0.1%. بالمقابل، هذا التبلور يبدأ عند درجة حرارة $351^\circ C$ في حالة تطعيم ثاني أكسيد التيتانيوم (TiO_2) بالأربيوم (Er) بالتركيزين الذريين 0.5% و 1% مع وجود ذروتين ناشرتين للحرارة (double exothermique).

كما بيّنت النتائج المستقاة من التحليل بمطيافية رامان (Raman) وتقنية حيود الأشعة السينية (DRX) أن الطبقات ثاني أكسيد التيتانيوم الرقيقة (TiO_2) تتبلور وفق النظام الرباعي (quadrique) لطور الأنتاز (anatase) في مجال درجات الحرارة المختارة. ففي هذا المجال من درجات الحرارة، حجم الحبيبات (D) تتغير تدريجيا مع زيادة تركيز الأربيوم (Er). أما دراسة الهيئة (المرفولوجيا) بواسطة تقنيتي المسح بالمجهر الإلكتروني (MEB) ومجهرية القوة الذرية (AFM)، أكدت أن العينات المحضرة متجانسة وخالية من تشققات وذات بنية نانومترية وتتصف بأن سطوحها ذات خشونة ضعيفة (ملساء؛ برتبة 1 نانومتر).

التحليل الطيفي فوق البنفسجي والمرئي للطبقات الرقيقة المحضرة أبرزت بأن للانعكاس تأثيرا واضحا على قرينة الانكسار والكثافة والمسامية. أما أطراف الاستضاءة الضوئية (PL) فقد كشفت عن حزم انبعاث خاصة بالأربيوم (Er) محصورة بين 520-570 نانومتر و 640-680 نانومتر. هذا من جهة، ومن جهة أخرى فإن شدة الاستضاءة الضوئية (PL) تتزايد بزيادة تركيز الأربيوم (Er). كما بيّنت نتائج مطيافية الخطوط السوداء أن الطبقات الرقيقة تملك نمطين موجهين: TE_1 et TE_0 .

النتائج المحصلة من تقنية العينة الهزارة الممغنطة (VSM) لطبقات ثاني أكسيد التيتانيوم (TiO_2) أظهرت سلوكا مغناطيسيا حديديا عند درجة حرارة الغرفة في حين يؤدي التطعيم بالأربيوم (Er) إلى زيادة عزم الإشباع المغناطيسي (Ms). أما اختبارات التحفيز الضوئي فقد بيّنت أن الطبقات الرقيقة المحضرة ذات مردود جيّد.

للطبقات الرقيقة لثاني أكسيد التيتانيوم المطعم بالأربيوم ($Er^{3+}:TiO_2$) خواص بنيوية جيدة ومميزات ضوئية ملائمة وسلوك جيد كموجه للأموح وبنية شبه ناقل مغناطيسي ما يجعلها ممكنة الاستخدام في تطبيقات النظم الإلكترونية (Optoélectronique).

كلمات مفتاحية: TiO_2 مطعم Er^{3+} ، سائل-هلام ، هيئة (مرفولوجيا) ، إستضاءة ضوئية ، موجه أمواج ، خواص مغناطيسية

Study of (Er³⁺) rare earth influence on the structural, optical and magnetic properties of thin films and xerogels of titanium oxide (TiO₂)

Abstract

The thin films and xerogels of titanium oxide (TiO₂), undoped and doped with erbium (Er³⁺) have been synthesized by the sol-gel process. The xerogels have been characterized by DSC and Raman. The results show that: the maximum crystallization is at 339 °C of undoped TiO₂, whereas for the one doped with 0.1 at.% Erbium, the first maximum is observed at 301°C. And finally for the other cases (0.5, 1 and 3 at.% erbium) the crystallization starts from 351°C with a double exothermic.

The XRD and Raman characterization of the TiO₂ thin films shows that the samples obtained crystallize only in the quadric anatase system in the chosen temperature range. According to the latter, we observe that the grain size varies gradually with the increase of erbium. The study of the morphology by the SEM and the AFM confirms that the films, thus elaborated are homogeneous, without cracking, of nanometric structure and having a very low roughness (~1 nm).

The UV-Vis spectra of the obtained thin films show that the reflection has a significant influence on the refractive index, the density and the porosity. Thereby, photoluminescence spectra (PL) reveal the characteristic bands of erbium emission between 520-570 nm and 640-680 nm, and the intensity of the PL spectrum increases with the erbium ratio. From the results of the m-lines spectroscopy, we notice that the thin layers have two guided modes: TE₀ and TE₁.

Further, the results of the vibratory sample magnetometer (VSM) of the undoped TiO₂ thin films indicate a ferromagnetic behavior at room temperature and doping with erbium (Er³⁺) leads to an elevation of the magnetic saturation moment (Ms). Finally, the photocatalytic tests illustrate a good efficiency in the degradation of MO.

The thin films of Er³⁺:TiO₂ have good structural properties, photoluminescence characteristics, very good guiding behavior and diluted magnetic semiconductor structure. Accordingly, our thin films are promising for possible applications in optoelectronic devices.

Keywords: TiO₂ doped Er³⁺, sol gel, morphology photoluminescence, wave guide, Magnetic properties.

Résumé

Des couches minces et des xérogels de TiO_2 non dopés et dopés par l'erbium ont été élaborés par voie sol gel. Les xérogels ont été caractérisés par DSC et Raman. Les résultats présentent que : le maximum de cristallisation est à $339\text{ }^\circ\text{C}$ de TiO_2 non dopé, alors que pour celui dopé à 0.1 at.% erbium le premier maximum est observé à $301\text{ }^\circ\text{C}$ et enfin, pour les autres cas (0.5, 1 et 3 at.% erbium) la cristallisation débute à partir de $351\text{ }^\circ\text{C}$ avec un double exothermique.

La caractérisation par DRX et Raman des couches minces de TiO_2 expose que les échantillons obtenus cristallisent uniquement dans système quadrique d'anatase dans le domaine de température choisi. Selon ce dernier, nous observons que la taille des grains varie progressivement avec l'augmentation du taux d'erbium. L'étude de la morphologie par le MEB et l'AFM confirme que les films, ainsi élaborés sont homogène, sans fissuration, de structure nanométrique et possédant une très faible rugosité (de l'ordre de 1 nm).

Les spectres UV-Vis- des couches minces obtenus montrent que la réflexion à une influence significative sur l'indice de réfraction, la densité et la porosité. Alors que, les spectres de photoluminescence (PL) révèlent des bandes caractéristiques d'émissions d'erbium entre 520–570 nm et 640–680 nm, et que l'intensité des spectres PL augmente en fonction de taux d'erbium. A partir des résultats de la spectroscopie des lignes noires, nous notons que les couches minces possèdent deux modes guidés : TE_0 et TE_1 .

Les résultats du magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) des couches minces de TiO_2 non dopées révèlent un comportement ferromagnétique à la température ambiante et que le dopage par l'erbium conduit à une augmentation du moment magnétique de saturation (M_s). Enfin, les tests photocatalytiques illustrent une bonne efficacité de dégradation de méthylorange.

Les couches minces de $\text{Er}^{3+}:\text{TiO}_2$ présentent de bonnes propriétés structurales, des caractéristiques de photoluminescence, un très bon comportement de guidage, une structure de semi-conducteurs magnétiques dilués, et donc, sont prometteur pour des éventuelles applications dans les dispositifs optoélectroniques.

Mots-clés: TiO_2 dopé Er^{3+} , sol-gel, morphologie, photoluminescence, guide d'onde, propriétés magnétiques.