République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ CHADLI BENDJEDID - EL TARF

قعمام يلخاشلا نبب ديدج-فراطلا

FACULTÉ DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE

MÉMOIRE DE MASTER

DOMAINE : SCIENCE DE LA MATIÈRE

FILIÈRE : Physique

OPTION : Physique des Matériaux

Thème

Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de titane (TiO2) non dopé et dopées au cobalt (Co) par évaporation sous effet joule

Présenté par :
FEZZAA Manel

Dirigé par :
HAFS Ali

Jury de soutenance :

FOUGHALI Toufik	Président	Pr	Université - El Tarf
ARROUCI Soumia	Examinateur	MCB	Université -El Tarf
HAFS Ali	Rapporteur	MCA	Université -El Tarf

Année Universitaire : 2023/2024

Remerciements

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

Je tiens en premier lieu à remercier Monsieur Hafs Ali, professeur au département au physique de l'université de El Tarf, qui a encadré ce mémoire, m'a accompagné dans la préparation de ce travail avec la plus grande assiduité ainsi qu'avec des qualités humaines remarquable.

J'exprime ma profonde gratitude à Mr Foughali Toufik professeur au département de physique de l'université de El Tarf pour avoir accepter de présider le jury.

Je dois également remercier Mme ARROUCI Soumia pour m'avoir fait l'honneur d'accepter d'être examinateur de ce travail.

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

Dédicaces

Je dédie cette réussite travail :

A l'âme de ma mère, qu'à été ma source de motivation malgré son absence.

À ma grand-mère Fdila que dieu la protège

À mes frères et sœurs Anis, Haitham, Kouloude et Camélia.

A toute ma famille, notamment mes oncles et tantes Fares et Imad, Nadia, Qu' ont été à mes côtés au long du chemin.

A mes cousins et cousines :Rim -Zainb – Khaire eddine - Ramdane .

A tous aux collègues.

A mes amis :-Imane- Houda.

A tous les étudiants de physique des matériaux 2023/2024.

Fazzaa Manel

Résumé

Cette étude présente la préparation et la synthèse des couches minces de TiO_2 non dopées et dopées au Co, déposées sur des substrats de verre par la technique de l'évaporateur sous vide, ainsi que l'influence du dopage au Co sur leurs propriétés structurelles, microstructurales et morphologiques, avec des concentrations de Co de 5, 10 et 15 wt.%.

Les résultats de diffraction des rayons X (DRX) montrent que le produit non dopé correspond à la phase amorphe. Cependant, l'ajout de 5, 10 et 15 wt.% d'impureté Co entraîne l'apparition des pics de la phase anatase aux diffractions des plans (101) et (020), respectivement.

L'étude en microscopie électronique à balayage (MEB) des films de TiO_2, qu'ils soient purs ou dopés, montre une distribution uniforme des grains de nature dense ainsi qu'une couverture homogène de la surface du substrat. L'analyse par Énergie Dispersive de rayons X (EDX) des couches minces de TiO_2 dopées avec différentes teneurs en cobalt (5, 10 et 15 wt.%) montre des répartitions massiques de Co très proches des valeurs nominales.

Mots clés : TiO_2 dopé au Co ; Couche mince ; Évaporateur ; DRX ; MEB.

Abstract

This study presents the preparation and synthesis of undoped and Co-doped TiO_2 thin films using the vacuum evaporation technique, as well as the influence of Co doping on their structural, microstructural, and morphological properties, with Co concentrations of 5, 10, and 15 wt.%.

The X-ray diffraction (XRD) results show that the undoped product corresponds to the amorphous phase. However, the addition of 5, 10, and 15 wt.% of Co impurity leads to the appearance of peaks of the anatase phase in the diffractions of the (101) and (020) planes, respectively.

Scanning electron microscopy (SEM) study of TiO_2 films, whether pure or doped, shows a uniform distribution of dense grains and a homogeneous coverage of the substrate surface. The Energy Dispersive X-ray (EDX) analysis of thin layers of TiO_2 doped with different cobalt contents (5, 10, and 15 wt.%) shows cobalt mass distributions very close to the nominal values.

Keywords : Co -doped TiO_2; Thin film; Evaporator ; XRD; SEM.

LISTE DES FIGURES

Chapitre Ⅰ : Généralités sur le TiO_2

Figure Ⅰ.1 : Gap d'énergie d'un OTC pour exciter les électrons du niveau donneur vers la BC (type-n) ou de la BV vers le niveau accepteur (type-p) ……5

Figure Ⅰ.2 : Illustration de quelques applications des TCO……10

Figure Ⅰ.3 : Exemple de cellules photovoltaïque ……11

Figure Ⅰ.4 : Espèces minérales formée d'oxyde de titane……14

Figure Ⅰ.5 : La couleur et la transparence des trois phases cristallographiques (a) broukite ; (b) Rutile ; (c) anatase……15

Figure Ⅰ.6 (a) L'octaèdre de rutile (b) Structure de la phase rutile de TiO_2 ……15

Figure Ⅰ.7 : (a) La structure cristalline de l'anatase, (b) l'octaèdre l'anatase……16

Figure Ⅰ.8 : (a)La structure cristalline de brookite , (b) L'octaèdre de brookite ……17

Figure Ⅰ.9 : Diagramme de phase Ti-O……19

Figure Ⅰ.10 : Schéma synoptique du processus de photocatalyse sur une particule de TiO_2……21

Figure Ⅰ.11 : Représentation des principales réactions clés se produisant dans une cellule à colorant dite de Gratzel ……22

Figure Ⅰ.12 : Schéma fonctionnel d'un capteur de gaz……23

Figure Ⅰ.13 :Méthodes générales de préparation des couches minces dioxyde de titane……24

Figure Ⅰ.14 : Schéma de la technique de pulvérisation cathodique……25

Figure Ⅰ.15 : Principe de l'évaporation thermique ……26

Figure Ⅰ.16 : Schéma met en évidence les produits qui peuvent être obtenus grâce à cette méthode……27

Figure Ⅰ.17 :Diagramme schématique d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse……27

Chapitre Ⅱ : Procédure expérimentale

Figure Ⅱ.1 : Bain nettoyeur à ultrasons……3

Figure Ⅱ.2 : Appareillage utilisé pour l'élaboration des couche minces de TiO_2 par voie Physique : (a) Evaporateur MECA 2000, (b) Porte substrat, (c) intérieure de la chambre de

dépôt……..……36
Figure Ⅱ.3 : Diffractomètre Bruker D8 Advance……..…37
Figure Ⅱ.4 : Diffraction des rayons X selon la loi de Bragg ……..38
Figure Ⅱ.5 : Microscopie électronique à balayage MEB de type Quanta 250-FEI équipé d'un détecteur de spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS)……40
Figure Ⅱ.6 : Les signaux résultants de l'interaction du faisceau primaire-surface de l'échantillon……..41
Figure Ⅱ.7 : (a) électron secondaire, (b) électron rétrodiffusé, (c) rayon X……..42

Chapitre Ⅲ : Résultats et Discussions

Figure Ⅲ.1 : Spectres de diffraction des rayons X de couches minces de TiO_2 pur et dopé à différentes teneurs en Co de 5,10 et 15wt.%..... 46
Figure Ⅲ.2 :Evolution du paramètre cristallin du TiO_2 en fonction de teneur en Co (wt.%)49
Figure Ⅲ.3 : Variation de la taille moyenne des cristallites, et du taux moyen de microdéformations, de TiO_2 dopés au Co……52
Figure Ⅲ.4 : Image MEB de films (a) TiO_2 pur (b) 5wt.% (c) 10 wt.% et (d) 15wt.% de TiO_2 dopés au Co……..……55
Figure Ⅲ.5 : Spectres EDX de (a) TiO_2 pur (b) 5wt.% (c) 10 wt.% et (d) 15wt.% de TiO_2 dopés au Co ……57

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre Ⅰ

Tableau Ⅰ.1 : Largeur des bandes interdites de quelques TCO……6

Tableau Ⅰ.2 : Schéma de l'enchainement de l'octaèdre TiO_2 de chacune des trois variétés cristallines courantes de TiO_2 : Anatase ; Rutile et Brookite……..……18

Chapitre Ⅲ

Tableau Ⅲ.1 : Les paramètres cristallins de TiO_2 dopés……...…….48

Tableau Ⅲ.2 : Paramètres microstructuraux des couches minces de TiO_2 dopées au Co…..51

SOMMAIRE

Introduction générale	02
Chapitre Ⅰ : Généralités sur le TiO_2	
Introduction	
Ⅰ.1.Les oxydes transparents conducteurs(OTC)	04
Ⅰ.1.1.Définition d'un OTC	04
Ⅰ.1.2.Propriétés des oxydes transparents conducteurs(OTC)	05
Ⅰ.1.2.1.La largeur de la bande interdite des TCOs	05
Ⅰ.1.2.2.Propriétés électriques	06
Ⅰ.1.2.3.Propriétés optiques	07
Ⅰ.1.3.Différents types des défauts dans les oxydes transparents conducteurs(OCO)	08
Ⅰ.1.4.Classification des oxydes transparents conducteurs	08
Ⅰ.1.5.Application des oxydes transparents conducteurs	09
Ⅰ.1.5.1.Les cellules solaires	10
Ⅰ.1.5.2.Revêtements couches protectrices ou intelligentes	11
Ⅰ.1.5.3.Systèmes optoélectronique	11
Ⅰ.1.5.4.Capteurs à gaz	12
Ⅰ.1.5.5.Décoration	12
Ⅰ.2. Le dioxyde de titane	13
Ⅰ.2.1.définition	13
Ⅰ.2.2.Propriétés structurales du dioxyde de titane	14
Ⅰ.2.2.1.La structure rutile	15
Ⅰ.2.2.2. la structure anatase	16
Ⅰ.2.2.3. la structure de phase brookite	16
Ⅰ.2.3.Diagramme de phase Ti-O	18
Ⅰ.2.4. Le dopage de dioxyde de titane	
Ⅰ.2.5.Les applications du dioxyde de titane	20
Ⅰ.2.5.1.Photocatalyseur	20
Ⅰ.2.5.2.Applications photovoltaïques	22
Ⅰ.2.5.3. Applications comme capteurs de gaz	23
Ⅰ.2.5.4. Autres applicationsTiO_2	23
Ⅰ.2.6. Méthodes d'élaboration des TiO_2	24
Ⅰ.2.6.1. Dépôt physique en phase vapeur (PVD)	24
Ⅰ.2.6.1. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	26
Ⅰ.3.Conclusion du chapitre	29
Chapitre Ⅱ : Procédure expérimentale	30
Introduction	31
Ⅱ.1. Technique d'élaboration	31
Ⅱ.1.1.Préparation des substrats	32
Ⅱ.1.1.1.Choix du substrat de dépôt	32
Ⅱ.1.1.2.Nettoyage des substrats	32
Ⅱ.1.2. Elaboration de couches mince de TiO_2 par évaporation	34
Ⅱ.1.2.1.Equipement expérimental	35
Ⅱ.2.Les techniques de caractérisations	36

Ⅱ.2.1.Etude structurale par diffractomètre des rayons X (DRX) 36
Ⅱ.2.1.1.Principe de diffraction des rayons X 37
Ⅱ.2.2. Microscope électrique à balayage (MEB) 39
Ⅱ.2.2.1.Principe de fonctionnement 40
Ⅱ.2.2.3. Type d'interactions électron-matière 41
Ⅱ.2.2.3.1. Les électrons secondaires 41
Ⅱ.2.2.3.2. Les électrons rétrodiffusés 41
Ⅱ.2.2.3.3.Les rayons X 42
Ⅱ.3.Conclusion du chapitre

Chapitre Ⅲ : Résultats et discussions

Introduction 45
Ⅲ.1.Etude structurale par diffraction des rayons-x 45
Ⅲ.1.1. Évolution des paramètres microstructuraux 47
Ⅲ.1.1.1. Évolution de paramètre cristallin 47
Ⅲ.1.1.2. Évolution de la taille moyenne des grains et du taux moyen des microdistorsions 50
Ⅲ.2.Etude de la morphologie et analyse par EDX 52
Ⅲ.3.Conclusion du chapitre 58

Conclusion générale 60

Références 62

Introduction générale

Introduction générale

Pendant les dernières années, les oxydes transparents conducteurs (OTC) étaient l'objet de très nombreux travaux de recherches. Le développement de ces matériaux est lié à leurs propriétés physiques intéressantes, qui combinent la conduction électrique et la transparence optique dans le domaine visible [1].

Parmi les OTC, on trouve le dioxyde de titane (TiO_2) connu par ses propriétés intéressante (grande stabilité chimique, non toxique, indice de réfraction élevé et transparent dans le domaine visible avec un large gap optique). Pour cela le dioxyde de titane utiliser dans plusieurs applications comme : la photocatalyse, photovoltaïque, les capteurs des gaz.

Ce mémoire a pour objectif d'étudier et d'évaluer l'influence du dopage au cobalt (Co) à différentes concentrations (0, 5, 10 et 15 wt.%) sur les caractéristiques structurales, microstructurales et morphologiques des films minces d'oxyde de titane (TiO_2) déposés par évaporation thermique. Le choix de cette méthode de dépôt est motivé par sa popularité croissante, sa simplicité et sa praticité, tout en étant économiquement avantageuse.

Cette mémoire est organisée de la façon suivante :

- Dans le premier chapitre, une attention particulière est accordée aux aspects généraux de l'oxyde de titane. Une description détaillée de sa structure cristalline ainsi que de ses propriétés principales, notamment optiques, électroniques et catalytiques, est présentée. De plus, diverses applications du dioxyde de titane sont examinées pour mettre en évidence son importance dans plusieurs domaines.
- Le deuxième chapitre est dédié à la présentation des méthodes utilisées pour élaborer les dépôts ainsi que pour les caractériser dans cette étude. Il comprend une explication détaillée du procédé d'évaporation thermique sous vide, ainsi qu'une discussion sur les techniques de caractérisation employées, telles que la diffraction des rayons X et la microscopie électronique à balayage (MEB).
- Le troisième chapitre est dédié à la présentation et à la discussion des résultats obtenus à l'aide des différentes techniques de caractérisation.

Enfin, le mémoire se termine par une conclusion générale qui rassemble les principaux résultats obtenus durant ce travail.

Chapitre I

Généralités sur le TiO_2

Chapitre I

Généralités sur le TiO_2

Introduction

Les oxydes conducteurs transparents TCOs caractérisés par leur haute conductivité électrique et leurs propriétés de transmission optique dans le domaine spectral visible. En général, ces deux caractéristiques sont liées à l'épaisseur de la couche déposée. Concernant les oxydes transparents conducteurs (OTC), la coexistence de la double propriété de conductivité électrique et transparence dans le domaine du visible dépend de la nature, le nombre, et arrangements atomiques de cations du métal dans les oxydes à structure cristalline ou amorphe, et la présence des défauts intrinsèques ou extrinsèques.

Dans ce chapitre, nous présentons une recherche bibliographique sur le dioxyde de titane, l'un des oxydes transparents et conducteurs (OTC) largement utilisés dans diverses applications. Nous débuterons par une étude consacrée aux oxydes transparents conducteurs (OTS), puis nous fournirons une définition concise et détaillée du dioxyde de titane, ainsi que ses propriétés structurales, optiques et électriques. Enfin, nous examinerons certains domaines d'application de cet oxyde.

I.1. Les oxydes transparents conducteurs (OTC) :

Les semi-conducteurs transparents, également connus sous le nom d'oxydes transparents conducteurs (OTC) ou transparent conductive oxides (TCO), sont des matériaux spéciaux caractérisés par leur capacité à être à la fois transparents à la lumière visible et conducteurs de l'électricité. Ces propriétés les rendent polyvalents et précieux dans diverses applications technologiques contemporaines.

I .1.1. Définition d'un OTC

Historiquement la première coexistence d'une conductivité électrique et d'une transparence optique dans le visible a été observée en 1957 sur des couches minces d'oxydes de cadmium CdO [2]. Cependant, les avancés dans le domaine des oxydes transparents et conducteurs ont seulement émergé dans les années 40. Le premier oxyde transparent conducteur qui a été

breveté pour sa découverte à l'état non dopé et à l'état dopé est l'oxyde d'étain SnO_2 [3], ceci, respectivement en 1931 et 1942. En 1971 M. Matsuoka a découvert l'oxyde de zinc ZnO. Durant les années 2000, les recherches sur les TCO se sont concentrées sur l'étude et la synthèse des oxydes transparents conducteurs binaires et ternaires tels que : l'oxyde de zinc étain ZTO, l'oxyde de cadmium indium Cd-In-O et l'oxyde d'indium étain gallium (Ga-In-Sn)-O.

Un matériau OTC est un semi-conducteur dégénéré à large gap supérieurs à 3,1 eV, qui est à la fois, transparent dans le domaine visible, et conducteur grâce à sa concentration de porteurs libres relativement élevée. Dans ce cas, les photons du spectre visible avec des énergies entre 2 eV et 3.1 eV [400 nm- 620 nm] ne peuvent pas exciter les électrons de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC) (figure I.1), d'où ils sont transmis à travers le semi-conducteur. La conduction des OTC est reliée à des niveaux d'énergie d'impuretés, qui résultent soit des défauts dans le matériau soit du dopage extrinsèque, situé proche de la BC (donneur d'électrons) pour un OTC de type-n ou de la BV (accepteur d'électrons) pour un OTC de type-p. Ainsi, un photon peut avoir suffisamment d'énergie pour exciter les électrons du niveau donneur vers la BC ou de la BV vers le niveau accepteur [4].

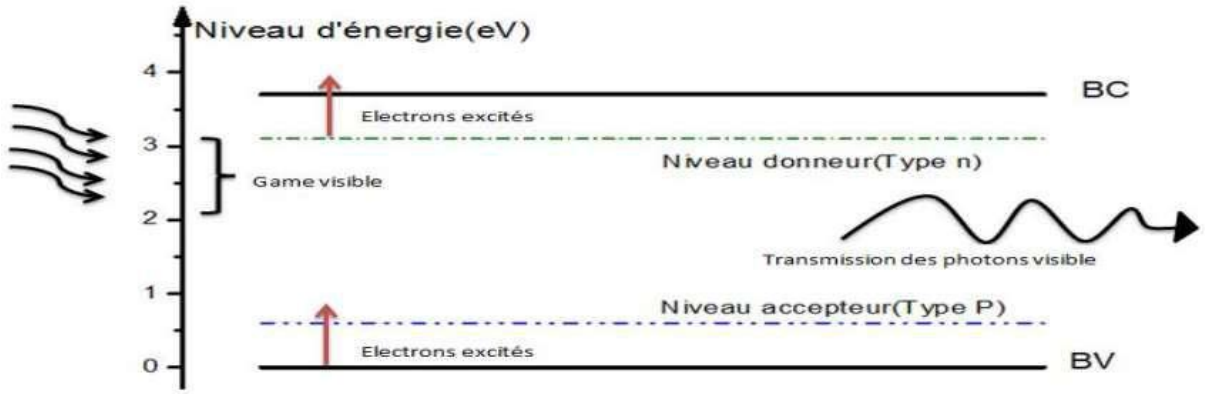


Figure I.1: *Gap d'énergie d'un OTC pour exciter les électrons du niveau donneur vers la BC (type-n) ou de la BV vers le niveau accepteur (type-p) [4].*

I.1.2. Propriétés des oxydes transparents conducteurs (OTC)

Les oxydes transparents conducteurs (OTC) possèdent un ensemble de propriétés uniques qui les distinguent des autres matériaux. Voici quelques-unes des propriétés principales des OTC :

I.1.2.1. La largeur de la bande interdite des TCOs

Les oxydes transparents conducteurs ont un large gap qui varie entre 3,01 et 4,6 eV et leurs bandes interdites varient selon la méthode utilisée pour leurs dépôts.

Tableau I. 1 : *Largeur des bandes interdites de quelques TCO [5].*

TCO	Le gap (ev)
SnO_2	3.6-4.2
ZnO	3.2-3.3
ITO	4.2
ZTO	>3
TiO_2	3-3.2

I.1.2.2. Propriétés électriques

Les propriétés électriques des oxydes transparents conducteurs sont décrites par celles des semi-conducteurs à large gap.

1. **La conductivité électriques σ**, s'exprimant en $S.cm^{-1}$ est le produit de la densité de porteurs de charge N (cm^{-3}), de la mobilité de porteurs de charge μ ($cm^2.V^{-1}s^{-1}$) et de la charge électrique élémentaire de l'électron q (C) **(équation I.1)** [6].

$$= - = . . \quad \textbf{(pour un semi-conducteur type N)} \qquad \textbf{(I.1)}$$

2. **La résistance surfacique R_S (Ω),** Les oxydes transparents conducteurs sont définies par une grandeur important qui est la résistance surfacique RS connue sous le nom de la résistance par carrée. Elle s'exprime par le rapport entre la résistivité ρ et l'épaisseur d de la couche d'oxyde [6].

$$= / \qquad \textbf{(I.2)}$$

3. **La mobilité μ,** La mobilité dépend essentiellement de la diffusion des porteurs de charge dans le réseau du matériau et influe sur la conductivité électrique, et l'augmentation de cette grandeur améliora les propriétés électriques du TCO [7,8].

$$= \frac{\cdot}{\cdot} \quad = \frac{\cdot}{\cdot} \qquad \textbf{(I.3)}$$

τ : le temps de relaxation entre deux collisions,

l : Le libre parcours moyen,

: La vitesse de l'électron,

m* : Masse effective des électrons.

I.1.2.3. Propriétés optiques

Les propriétés optiques des matériaux sont connues par trois phénomènes essentiels que sont la transmission **T** (Transmittance ou facteur de transmission), la réflexion **R** (Réflectance ou facteur de réflexion) et l'absorption **A** (absorbance ou facteur d'absorption) [6].

1. **Le facteur de transmission T,** il est défini comme étant le rapport entre l'intensité de la lumière transmise ( ) à travers un matériau par rapport à l'intensité de la lumière incidente à sa surface(0) [6].

$$T = \frac{}{} \quad \text{Et} \quad (\%) = \qquad \textbf{(I.4)}$$

2. **Le facteur de réflexion R,** l'intensité de la lumière qui est réfléchie au niveau de sa surface ( ) par rapport à l'intensité lumineuse incidente (0) [6].

$$R = \frac{}{} \quad \text{Et} \quad (\%) = \quad . \qquad \textbf{(I.5)}$$

3. **Le facteur d'absorption A,** c'est le rapport entre l'intensité de la lumière adsorbée ( ) et l'intensité lumineuse incidente (0).

$$A = \frac{}{} \quad \text{Et} \quad (\%) = \quad . \qquad \textbf{(I.6)}$$

4. **Le coefficient d'adsorption *α*,** la loi de Beer-Lambert permet de relier le flux transmis, l'épaisseur de la couche d et le coefficient d'absorption α à l'aide de l'équation suivante :

$$T = (1-R)^{-} \qquad \textbf{(I.7)}$$

Avec : **T** et **R :** Transmission et réflexion du film d'oxyde transparent conducteur. étant le coefficient d'adsorption du film, lié au coefficient d'extinction **K** qui traduite l'absorption du rayonnement par le matériau par la relation suivante :

$$K = \frac{}{4} \qquad \textbf{(I.8)}$$

Les mesures de la transmission, de la réflexion et de oxydes transparents conducteurs permettent de déduire l'indice de réfraction **n,** le coefficient d'extinction K et le gap **E**[6].

I.1.3. Différents types des défauts dans les oxydes transparents conducteurs (TCO)

Dans les oxydes transparents conducteurs (TCO), plusieurs types de défauts peuvent influencer leurs propriétés électriques et optiques. Voici quelques-uns des défauts les plus courants :

1. **Défauts ponctuels** : Ce sont des imperfections localisées au niveau des atomes, tels que les lacunes d'oxygène ou les défauts de cation, qui peuvent perturber la structure cristalline et modifier les propriétés de conduction.

2. **Défauts de surface** : Les TCO sont souvent soumis à des défauts de surface, tels que les sites d'adsorption d'impuretés ou les défauts de terminaison atomique, qui peuvent altérer la transparence optique et la conductivité électrique de la couche superficielle.

3. **Défauts de structure** : Ces défauts affectent la disposition des atomes dans le réseau cristallin, comme les défauts de planéité ou les défauts de coordination, qui peuvent entraîner des distorsions locales et des variations de conductivité.

4. **Défauts d'impuretés** : L'incorporation d'impuretés, telles que les dopants pour ajuster les propriétés électriques, peut créer des défauts de réseau et des niveaux de Fermi non souhaités, affectant ainsi la conductivité et la mobilité des porteurs de charge.

5. Défauts de phase : Les TCO peuvent présenter des défauts de phase, tels que les domaines de séparation de phase ou les inclusions de phases secondaires, qui modifient les propriétés optiques et électriques de la couche.

6. **Défauts de croissance** : Les conditions de croissance, telles que la température, la pression et la vitesse de dépôt, peuvent induire des défauts de croissance, tels que les dislocations ou les défauts de stacking, qui affectent la qualité cristalline et la conductivité des films TCO.

Ces différents types de défauts peuvent être étudiés et contrôlés afin d'optimiser les performances des oxydes transparents conducteurs pour diverses applications, telles que les cellules solaires, les écrans tactiles et les dispositifs d'électroluminescence [8].

I.1.4. Classification des oxydes transparents conducteurs

Voici une classification des oxydes transparents conducteurs (TCO) basée sur la polarité des porteurs de charge :

1.**TCO de type n (conducteurs négatifs)** : Dans ce type de TCO, les porteurs de charge sont des électrons. Cela signifie que la conductivité électrique est principalement due aux électrons

libres présents dans la structure cristalline de l'oxyde. Les TCO de type n sont largement utilisés dans diverses applications électroniques et optoélectroniques, telles que les écrans tactiles, les panneaux solaires et les dispositifs d'éclairage.

2.**TCO de type p (conducteurs positifs)** : Les TCO de type p ont des trous comme porteurs de charge dominants. Les trous sont des lacunes dans la structure électronique de l'oxyde, et leur mobilité influence la conductivité électrique du matériau. Les TCO de type p sont moins courants que leurs homologues de type n, mais ils trouvent également des applications dans des domaines tels que les dispositifs optoélectroniques et les capteurs.

Cette classification en TCO de type n et TCO de type p est fondamentale pour comprendre les mécanismes de conduction électrique dans ces matériaux et pour concevoir des dispositifs électroniques et optoélectroniques adaptés à différentes applications.

I.1.5. Applications des oxydes transparents conducteurs :

Les oxydes transparents conducteurs (TCO) de type n jouent un rôle essentiel dans une large variété d'applications technologiques. Leur combinaison de conductivité électrique élevée et de transparence optique en fait des matériaux polyvalents utilisés dans de nombreux domaines (Figure. I.2).

Dans le domaine de l'énergie, les TCO de type n sont largement employés dans les cellules solaires photovoltaïques en tant qu'électrodes transparentes pour collecter et transporter les charges électriques générées par la lumière solaire. De plus, ils sont utilisés dans la production de revêtements à faible émissivité pour améliorer l'isolation thermique des fenêtres, contribuant ainsi à réduire la consommation énergétique des bâtiments.

Dans le secteur de l'automobile, les TCO de type n sont utilisés pour produire des couches chauffantes de protection sur les pare-brise, empêchant le gel et le brouillard, et améliorant ainsi la visibilité du conducteur par temps froid ou humide.

Dans le domaine de l'électronique grand public, les TCO de type n sont indispensables dans la fabrication des écrans tactiles des smartphones, des tablettes et d'autres dispositifs électroniques, où ils servent de couches conductrices transparentes pour détecter les interactions des utilisateurs.

En outre, les TCO de type n trouvent des applications dans les capteurs de gaz pour la détection de composés gazeux, dans les dispositifs d'éclairage pour améliorer la dissipation thermique des lampes, et dans les vitrages "intelligents" qui peuvent changer de teinte en réponse à des conditions environnementales.

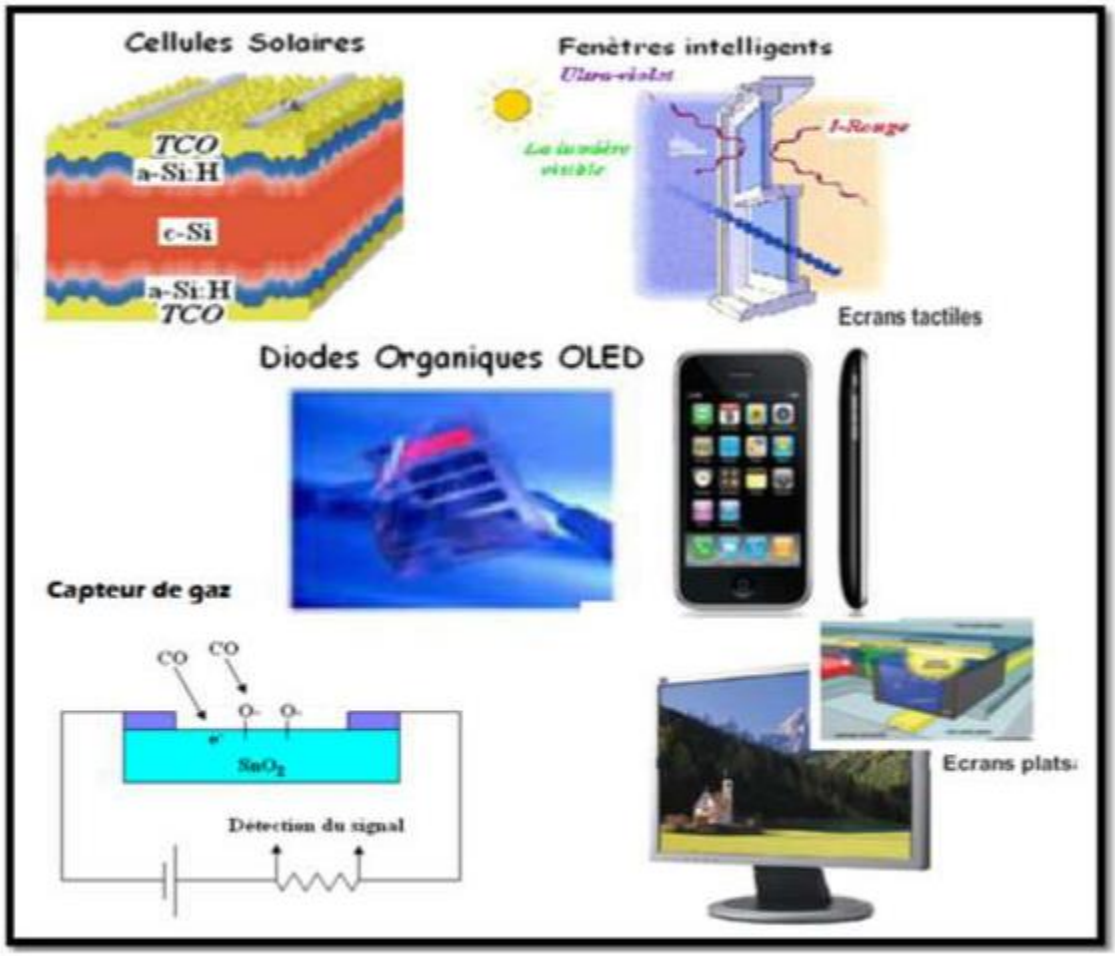


Figure I.2: *Illustration de quelques applications des TCO* [9].

I.1.5.1. Les cellules solaires

Les TCO dans les cellules solaires sont employés comme électrodes transparentes. Ils doivent nécessairement avoir une haute transmission optique afin de permettre un transport efficace des photons jusqu'à la couche active et également une bonne conductivité électrique qui est requise pour obtenir le moins de pertes de transport des charges photo-générées (Figure. I.3). Les TCO se trouvent dans différents types de cellules solaires. Ils peuvent être utilisés dans tous les types de cellules telles que a-Si:H, poly-Si:H, CIGS, polymères,... etc.

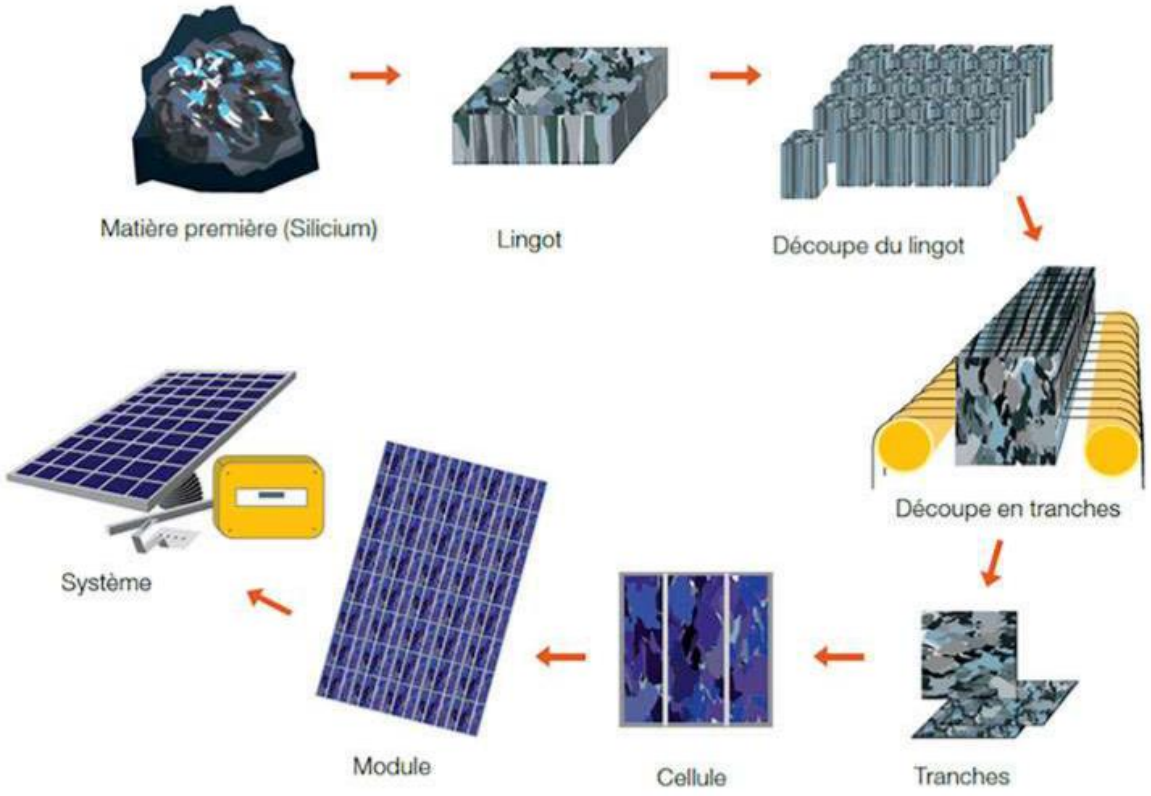


Figure I.3: *Exemple de cellules photovoltaïque [10].*

I.1.5.2. Revêtements couches protectrices ou intelligentes

Les TOC sont aussi utilisés en tant que revêtement de surface. La plus simple des applications est l'application directe d'une de leurs caractéristiques. En effet, les TCO réfléchissent les proches et lointains infrarouges. Cette réflexion peut être mise à profit pour réaliser des couches laissant passer la lumière visible mais réfléchissant les infrarouges. Ces matériaux sont utilisables pour réaliser des dispositifs tels que des miroirs chauffants Heat Mirror film (HMF).

I.1.5.3. Systèmes optoélectronique

Vu leur intérêt, de nombreuses études ont été orientées vers ce domaine d'application. Les oxydes transparents conducteurs ont souvent servi comme électrodes pour des diodes électroluminescentes organiques (OLED). Une cellule OLED reprend en fait le principe de la diode électroluminescente qui produit de la lumière lorsqu'elle est parcourue par un courant électrique qui circule de l'anode (+) vers la cathode (-). D'autres études de photoluminescence ont été effectuées sur des nanoparticules d'oxyde d'indium déposées sur le silicium poreux [11]. L'application principale des TCO se concentre essentiellement dans les afficheurs (Figure. I.2).

Le marché des TCO a pris un essor important ces dernières années et devrait continue à croitre `a l'avenir : ce marché représentait 2,5 milliards de dollars en 2009 et devrait quasiment quadrupler d'ici 2016, d'après les estimations de NanoMarkets [12]. Par ailleurs, l'utilisation des TCO dans le domaine du photovoltaïque devrait également être multiplié par quatre, pour dépasser le milliard de dollars de revenus d'ici les six prochaines années [12].

I.1.5.4 Capteurs à gaz

D'une manière générale les capteurs de gaz sont des dispositifs composés d'un élément sensible, susceptible de pouvoir réagir avec certains gaz présents dans l'atmosphère environnante. Cette réaction peut s'accompagner d'une modification des propriétés physico chimiques de la couche sensible. En présence de certains gaz, les propriétés électriques des TCO peuvent changer. Le gaz considéré s'adsorbe à la surface de la couche mince ou des joints de grains de celui-ci. La molécule adsorbée peut capturer un électron libre. Il en résulte donc une réduction de la conductivité électrique. Le rapport entre les résistivités avant et après la mise en présence du gaz est appelé sensibilité du capteur. Le gaz à détecter ne doit pas nécessairement être adsorbé à la surface du capteur, il peut venir perturber les espèces oxygénées déjà présentes à la surface et perturber indirectement la résistivité. Parmi les différentes performances exigées des capteurs de gaz (coûts, facilité d'emploi, reproductibilité,
...), on insiste généralement sur la nécessite d'obtenir le meilleur compromis entre sensibilité, sélectivité et stabilité dans le temps. La recherche actuelle focalise ses efforts sur l'obtention du meilleur compromis. Les oxydes métalliques utilisés dans la détection des gaz présentent donc des variations des propriétés électriques après adsorption chimique de molécules gazeuses. Le comportement électrique de ces matériaux semi-conducteurs dépend des modes d'interaction du solide avec la phase gazeuse environnante. Ces interactions sont principalement de trois types :

- La réduction ou l'oxydation des oxydes métalliques.
- L'adsorption du gaz `a la surface du semi-conducteur.
- L'échange d'ions.

I.1.5.5 Décoration

Un autre aspect de la technologie couche mince est son emploi dans l'industrie de luxe pour des applications de décoration. Nous citerons les dépôts des couches minces d'or sur les bouchons de certains flacons de parfum et de nombreux dispositifs similaires, tels les bijoux.

L'intérêt est évidemment ici d'utiliser une quantité minimale du matériau pour obtenir un effet visuel donné via un processus de pulvérisation cathodique. En pratique on aura aussi le plus souvent une sous couche de chrome pour assurer l'adhérence de l'or sur le plastique du bouchon, pré-déposée elle aussi par pulvérisation cathodique [13].

I.2. Le dioxyde de titane TiO_2

L'oxyde de titane (TiO_2) appartient à la famille des oxydes transparents conducteurs, caractérisés par leurs propriétés de transparence optique et de conductivité électrique. Les films minces de TiO_2 sont largement utilisés dans une multitude d'applications en raison de leur polyvalence et de leurs excellentes performances. En effet, ces films minces trouvent un large champ d'application dans divers secteurs technologiques, tels que l'électronique, l'énergie solaire, les écrans tactiles, l'éclairage et bien d'autres. Leur transparence optique permet de les utiliser dans des dispositifs nécessitant une transmission de la lumière, tout en offrant une conductivité électrique pour assurer le bon fonctionnement des circuits et des dispositifs électroniques.

I.2.1. Définition

Le dioxyde de titane TiO_2 est un matériau semi- conducteur de type **n** ayant des propriétés physico-chimiques intéressantes dans les plusieurs domaines (Figure. I.4) [14]. En plus de ça il est très stable chimiquement, non volatil, non toxique, inflammable et il a à la fois un indice de réfraction élevé et une constante diélectrique très élevée. Les propriétés de dioxyde de titane dépendent de plusieurs paramètres à savoir la nature de la phase, la structure cristalline et la cristallinité comme les propriétés optiques et électriques.

Le TiO_2 est matériau céramique polyvalent utilisé dans plusieurs domaines, notamment le traitement de l'eau, la production et la transformation de l'énergie et la modification de surfaces. Ces applications propres au TiO_2 découlent de ses propriétés optoélectronique unique, qui dépendent fortement de la structure cristalline, de la recherche aux applications industrielles la possibilité d'inclure des couches minces de TiO_2 cristallin sans procédés chimiques à haute température ou autres est essentielles à la fabrication additive et s'inscrit dans la nouvelle révolution industrielle.

L'oxyde de titane est matériau unique en raison de ses propriétés remarquables qui englobent un indice de réfraction élevé une large bonde interdite (3.2eV).



Figure I.4: *Espèces minérales formée d'oxyde de titane.*

I.2.2. Propriétés structurales du dioxyde de titane

L'oxyde de titane possède plusieurs formes allotropiques on lui connaît trois phases à basse pression : l'anatase, la brookite et le rutile. Parmi ces formes cristallines, l'anatase et le rutile pour possèdent un grand nombre de travaux, aussi bien expérimentaux que théoriques ont été menés.

Les trois principales phases cristallographiques du dioxyde de titane (TiO_2) (Figure. I.5) - le rutile, l'anatase et la brookite - présentent des caractéristiques optiques distinctes. La brookite peut avoir une teinte jaunâtre à brunâtre et est généralement la moins transparente. Le rutile est souvent incolore à blanchâtre, tandis que l'anatase est généralement plus transparent, parfois légèrement bleutée.

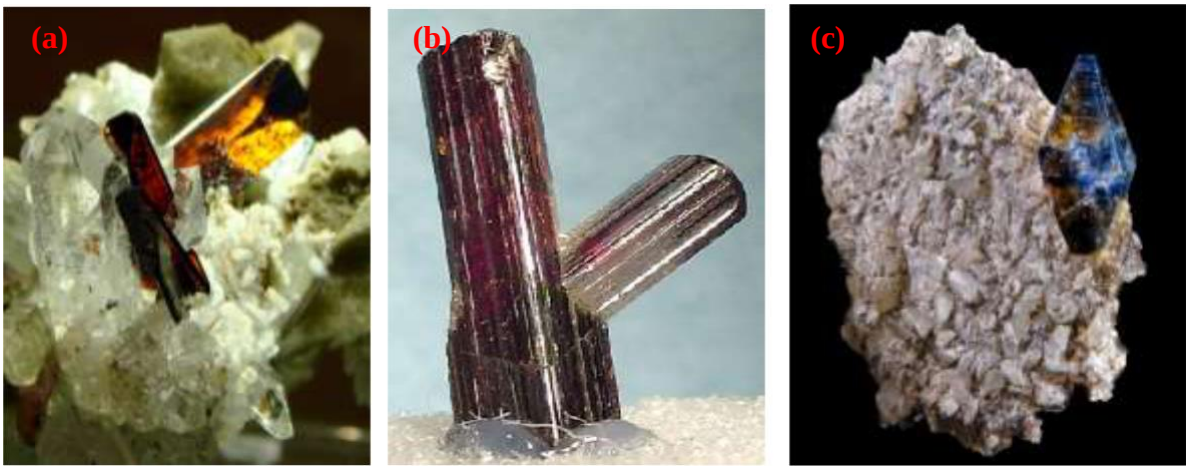


Figure I.5 : *La couleur et la transparence des trois phases cristallographiques (a) brookite ; (b) Rutile ; (c) anatase.*

I.2.2.1. La structure rutile

La forme la plus stable du dioxyde de titane est le rutile, caractérisé par une structure tétragonale. Dans cette structure, chaque atome de titane est entouré par des octaèdres liés par des arêtes ou des sommets (Figure. I.6.a). Les atomes d'oxygène sont tous liés à trois atomes de titane, formant des octaèdres légèrement déformés avec des liaisons courtes et longues (Figure. I.6.b). Le rutile est la forme la plus dense du TiO_2 et reste stable dans des conditions de haute température et de haute pression. Dans sa forme stœchiométrique, son réseau de Bravais est tétragonal avec six atomes par maille. Ses paramètres cristallins comprennent a = b = 0,4594 Å, c = 0,29581 Å, un paramètre interne x = 0,305 et un rapport c / a = 0,644. En ce qui concerne ses propriétés électriques, le TiO_2 rutile agit comme un isolant, avec une bande interdite d'environ 3,02 eV.

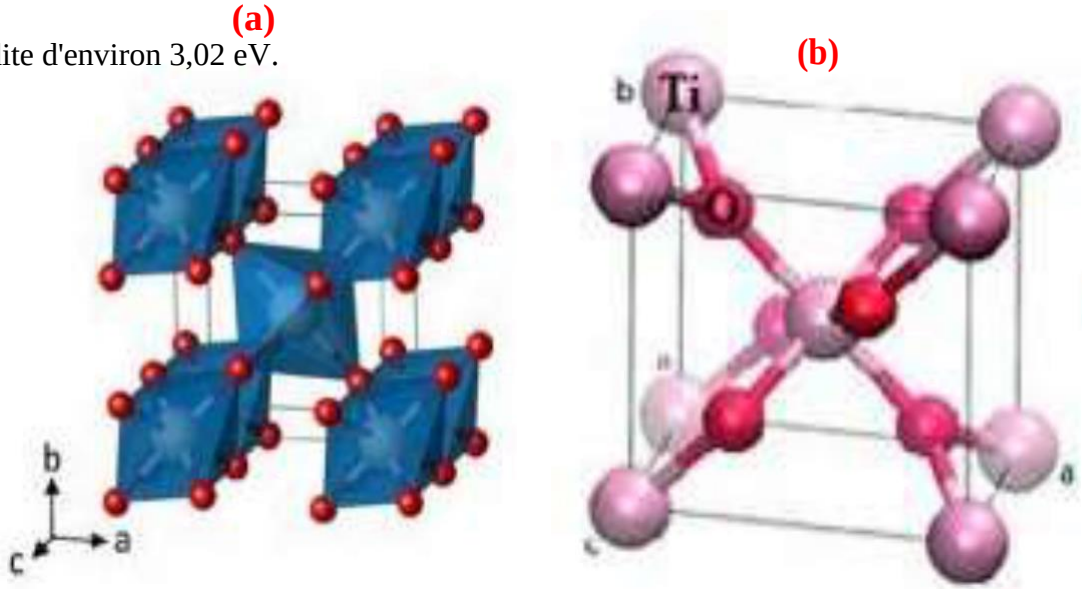


Figure I.6: *(a) L'octaèdre de rutile [15] (b) Structure de la phase rutile de TiO2 [16].*

I.2.2.2. La structure anatase

L'anatase est une structure tétragonale **(**Figure I.7.a) allongée avec des octaèdres d'oxygène irrégulier (Figure I.7.b). Les paramètres de maille sont : a = b = 3.782 Å et c=9.430 Å, sauf que les distances interatomiques dans le cristal sont très légèrement raccourcies: quatre liaisons quasi-équatoriales courtes (1,933 Å) et deux liaisons apicales longues (1,978 Å) pour chaque atome de titane. Les atomes d'oxygène sont trivalents avec deux liaisons courtes et une liaison longue. Elle appartient au groupe d'espace *I41/amd* [17-19]. L'anatase est également un isolant avec une bande interdite d'environ 3,2 eV. Cette structure est formée à des températures plus basses que celles de la formation du rutile puis que cette forme retourne automatiquement à la forme rutile à la température 915°C [20]. Le plan le plus favori par cette structure cristalline est (101) et sa masse volumique 3,89 $g.cm^{-3}$.

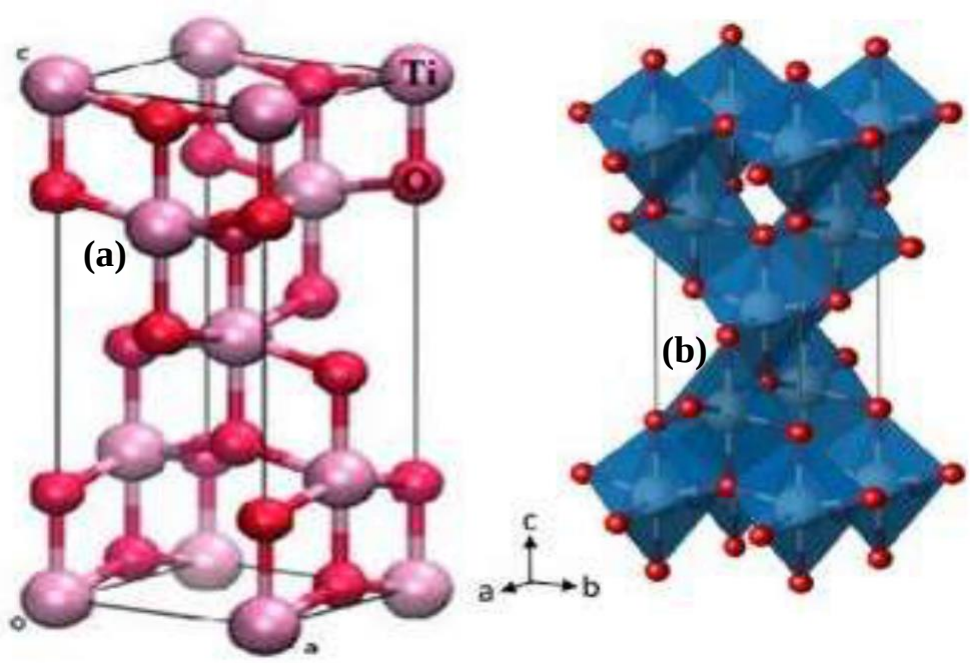


Figure I.7: *(a) La structure cristalline de l'anatase [16], (b) l'octaèdre de l'anatase [15].*

I.2.2.3. La structure de phase brookite :

La brookite se cristallise dans la structure orthorhombique **(**Figure I.8.a***)*** avec la maille élémentaire est décrire par groupe d'espace *Pbca* et les paramètres sont : a=9,18 Å ; b =5,447Å et c= 5,145Å. Cette structure est organisée en façon de l'octaèdre (Figure I.8.b)**,** l'atome de titane est au centre d'un octaèdre et les atomes d'oxygène dans le coin.

L'élaboration de la brookite pure est très difficile à réaliser par ce que l'énergie d'activation de cette phase inférieure à l'énergie d'activation d'anatase et ruile. Le plan le plus favori par cette structure cristalline est le plan (210) et sa masse volumique est de 4,12g. $^{-3}$.

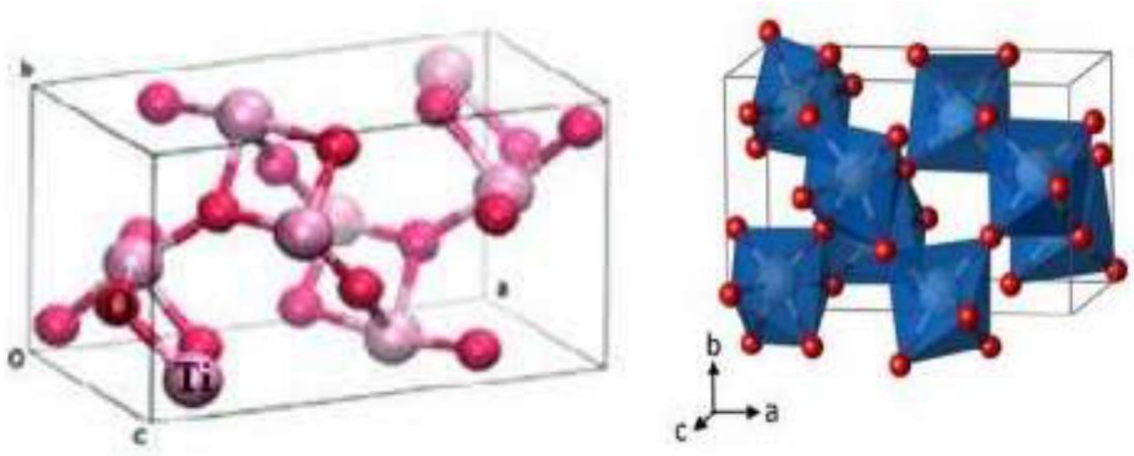
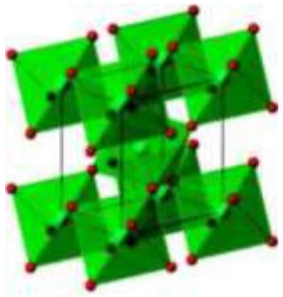
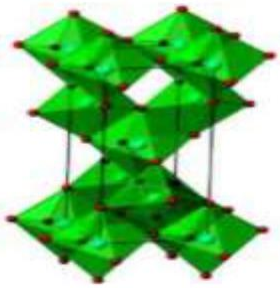
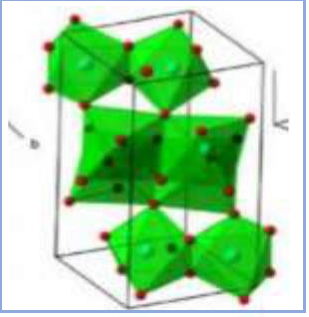


Figure I.8: *(a) La structure cristalline de brookite, (b) L'octaèdre de brookite [16].*

Les principales caractéristiques cristallographiques des phases communes du dioxyde de titane sont réunies dans le tableau suivant :

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

Structure	**Rutile**	**Anatase**	**Brookite**
Système cristallin	Quadratique	Quadratique	Orthorhombique
Nombre de TiO_2 par maille	2	4	8
Paramètre de maille (Å)	a=b=0.594 c=0.29581	a=b=3.782 c=9.502	a=5.46 b=9.18 c=5.14
Masse volumique ($g.cm^{-1}$)	4.24	3.89	4.12
Densité	4240	3830	4170
Enchainement d'octaèdres **O2-:Rouge** **Ti4+ : bleu**			

I.2.3. Diagramme de phase Ti-O

La figure I.9 présente le diagramme d'équilibre Ti-O calculé sous 1 bar de pression d'oxygène par Waldner et al [21] :

.

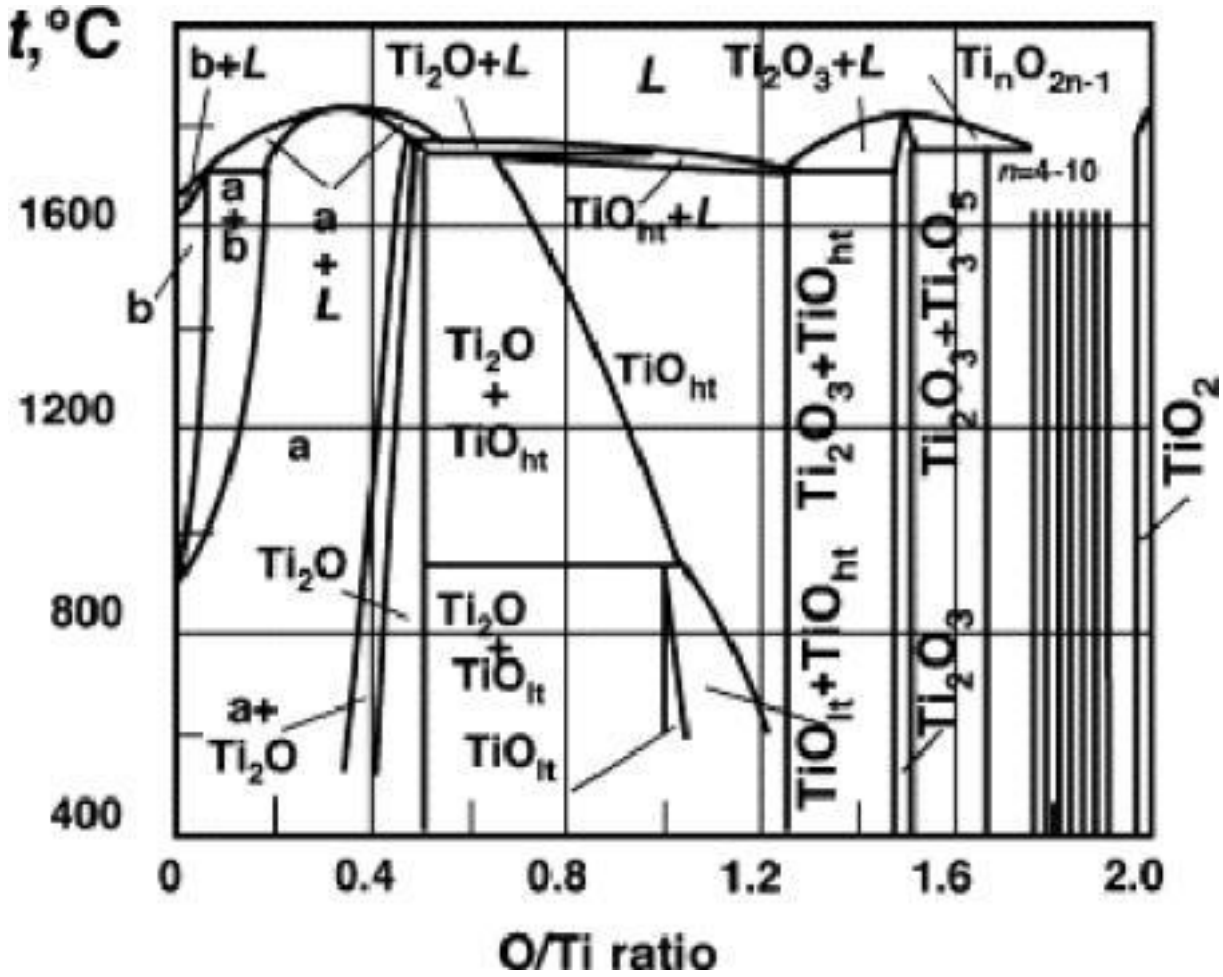


Figure I.9: *Diagramme de phase Ti-O*

Le diagramme de phase Ti-O illustre en effet la formation de nombreux composés résultant de l'insertion d'oxygène dans le titane en fonction de la température. Une observation importante est la forte dissolution d'oxygène dans la phase α par rapport à la phase β, ce qui suggère un changement de comportement lors de l'oxydation à haute température à la température de transition transus β.

Les limites de solubilité de l'oxygène sont d'environ 0,33 en fraction molaire dans α-Ti et d'environ 0,08 en fraction molaire dans β-Ti, des proportions confirmées par plusieurs études.
À partir d'une teneur en oxygène de 15 % at, les phases formées deviennent fragiles, comme le soulignent Deschamps et al [22].

Il est également important de noter la complexité des phases formées avec l'augmentation du pourcentage d'oxygène avant d'atteindre la stabilité du rutile. La zone

comprise entre 0,33 et 0,66 en fraction molaire montre une diversité de sous-oxydes, communément appelés phases de Magnelli, comme décrit par Waldner et al [21].

I.2.4. Le dopage de dioxyde de titane

Le dioxyde de titane (TiO_2) est largement étudié pour ses excellentes propriétés semi-conductrices, en particulier dans le cadre de la photocatalyse pour la dépollution des effluents liquides et gazeux. Parmi les différentes phases cristallines du TiO_2, l'anatase est reconnu comme la plus active photocatalytiquement. Cependant, le TiO_2 présente une limitation majeure dans son utilisation dans le domaine visible en raison de son large bande interdite (band gap) d'environ 3,2 eV, ce qui signifie qu'il absorbe principalement dans la région des ultraviolets (UV) du spectre électromagnétique. Étant donné que la majeure partie de l'énergie solaire se situe dans le domaine visible, cela limite son efficacité dans certaines applications. Pour surmonter cette limitation, diverses méthodes de dopage ont été développées. Le dopage avec des métaux de transition est l'une des approches les plus étudiées. Des études ont été menées sur différents métaux tels que le fer [23, 24], le zirconium [25], le cérium [26], le manganèse, le chrome et le cobalt [27], le tungstène [28], l'argent [29]. Ce type de dopage peut réduire la largeur de la bande interdite du TiO_2, permettant une meilleure absorption dans le domaine visible. Cependant, il peut également augmenter la recombinaison des charges, ce qui peut réduire l'efficacité photocatalytique dans certains cas.

Ainsi, le dopage du TiO_2 offre une voie prometteuse pour améliorer ses performances dans des applications de dépollution environnementale et d'énergie, mais il nécessite une compréhension approfondie des effets du dopage sur les propriétés structurales et photocatalytiques du matériau.

I.2.5. Les applications du dioxyde de titane :

Le dioxyde de titane (TiO_2), tout comme les autres oxydes de métaux de transition, trouve de multiples applications dans des domaines variés tels que la catalyse, l'électronique, l'optique et la photochimie. Grâce à sa facilité de réduction, le TiO_2 est particulièrement privilégié parmi ces oxydes [30-32].

I.2.5.1. Photocatalyseur

Le principe de photocatalyse repose sur un processus électronique qui se produit à la surface du catalyseur (TiO_2), il est schématisé d'une façon succincte dans la figure I.10.

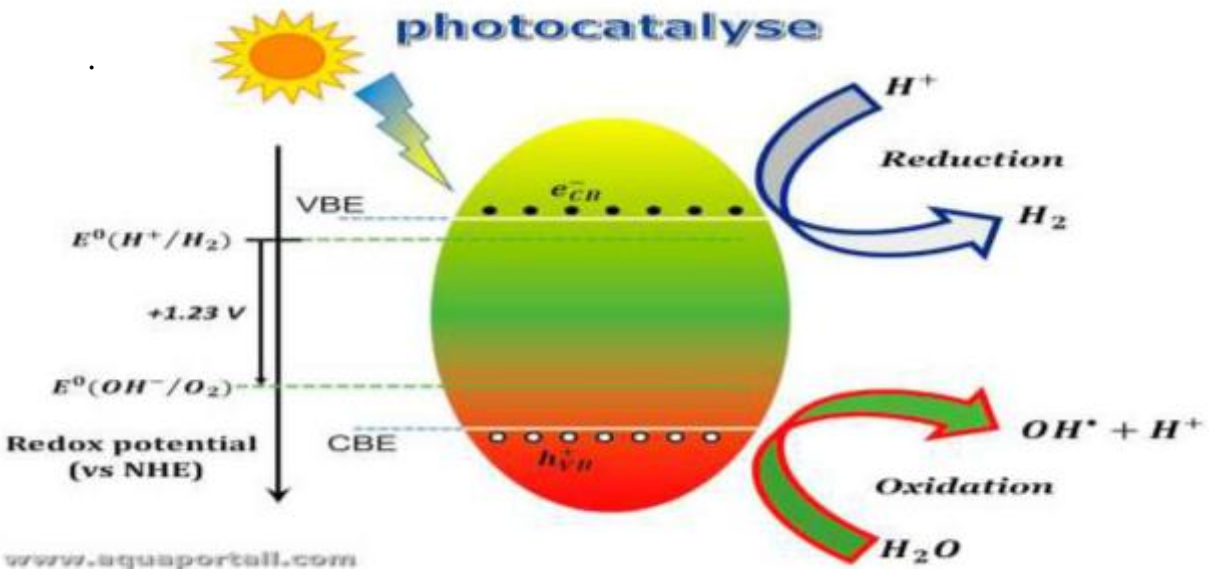


Figure I.10 : *Schéma synoptique du processus de photocatalyse sur une particule de TiO_2* [33].

L'irradiation avec une énergie égale ou supérieure à la bande interdite (band-gap) du semiconducteur (TiO_2) a pour effet le passage d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction et cet état excité se traduit par la création de deux espèces très réactives, un électron sur la bande de conduction et un trou sur la bande de valence. Cette étape initiale est représentée par cette réaction :

$$TiO_2 + h\nu \xrightarrow{E \geq E_g} e^- + h^+$$

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

i) Recombinaison, en libérant leur énergie sous forme de chaleur et/ou lumière (photons).

ii) Piégeage en surface ou en profondeur du semi-conducteur.

iii) Réaction avec les accepteurs d'électrons et les donneurs d'électrons adsorbés en surface du catalyseur pour former par exemple des radicaux hydroxyles $OH^\bullet$ [34].

Le dioxyde de titane (TiO_2) sous sa forme cristalline « anatase » est le photocatalyseur le plus utilisé dans les procédés photocatalytiques sous rayonnement ultraviolet [35,36]. Les UV adsorbés à la surface du TiO_2 nanométrique permettent d'oxyder l'eau en O_2 et H_2 (phénomène connu sous le nom d'effet Honda Fujishima, découvert en 1967 par Akira Fujishima [37]).

I.2.5.2. Applications photovoltaïques

L'une des applications majeures du TiO_2 est son utilisation dans les cellules photovoltaïques comme accepteur d'électrons**.** Depuis les travaux de Grätzel en 1980, le domaine des cellules solaires à colorant (DSCs) a attiré un grand intérêt, résultant de leur faible prix de revient, la compatibilité avec l'environnement et la haute efficacité photovoltaïque en comparaison avec les cellules solaires de silicium**.**

L'absorption de la lumière ne se fait que par la monocouche de molécules de colorant adsorbé chimiquement à la surface du semi-conducteur. Après avoir été excité par l'absorption d'un photon de lumière, un colorant de propriétés bien choisies, généralement un complexe organique, peut transférer un électron au semi-conducteur (injection). Le champ régnant au sien du matériau permet l'extraction de cet électron. La charge positive est transférée au colorant du médiateur (redox) présent dans la solution dont est remplie la cellule (interception) et est par son intermédiaire acheminée à la contre-électrode. Par ce dernier transfert d'électron, qui voit le médiateur retourner à l'état réduit, le circuit est bouclé figure I.11.

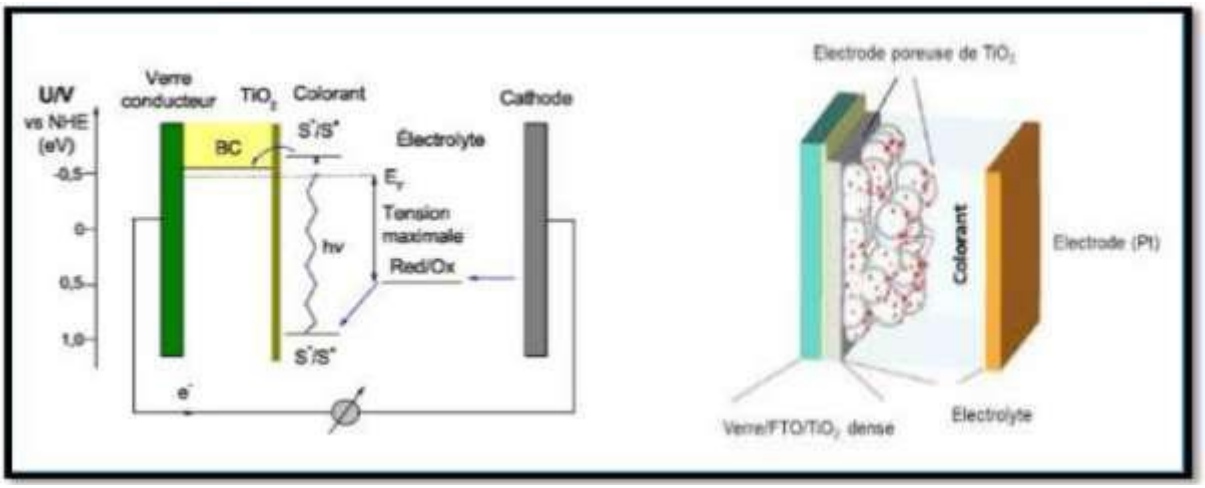


Figure I.11: *Représentation des principales réactions clés se produisant dans une cellule à colorant dite de Grätzel* [38].

La phase anatase de TiO_2, dont la structure nanocristalline, poreuse et la taille de grains la plus petite constitue la meilleure photo-électrode dans les matériaux DSCs, car cette structure possède une surface spécifique importante, ce qui permet d'adsorber une grande quantité du colorant [39].

I.2.5.3. Applications comme capteurs de gaz

La pollution de l'air est un des problèmes qui a besoin du développement de détecteur de gaz surtout dans les pays industriels. Au début des années 60, il y a la découverte des oxydes semi-conducteurs qui sont capables de détecter des gaz (Figure I.12). Le dioxyde de titane est un des oxydes semi-conducteurs utilisés pour sa meilleure sensibilité au gaz comme le gaz d'hydrogène, GPL (**G**az de **P**étrole **L**iquéfié) et Oxygène[40].

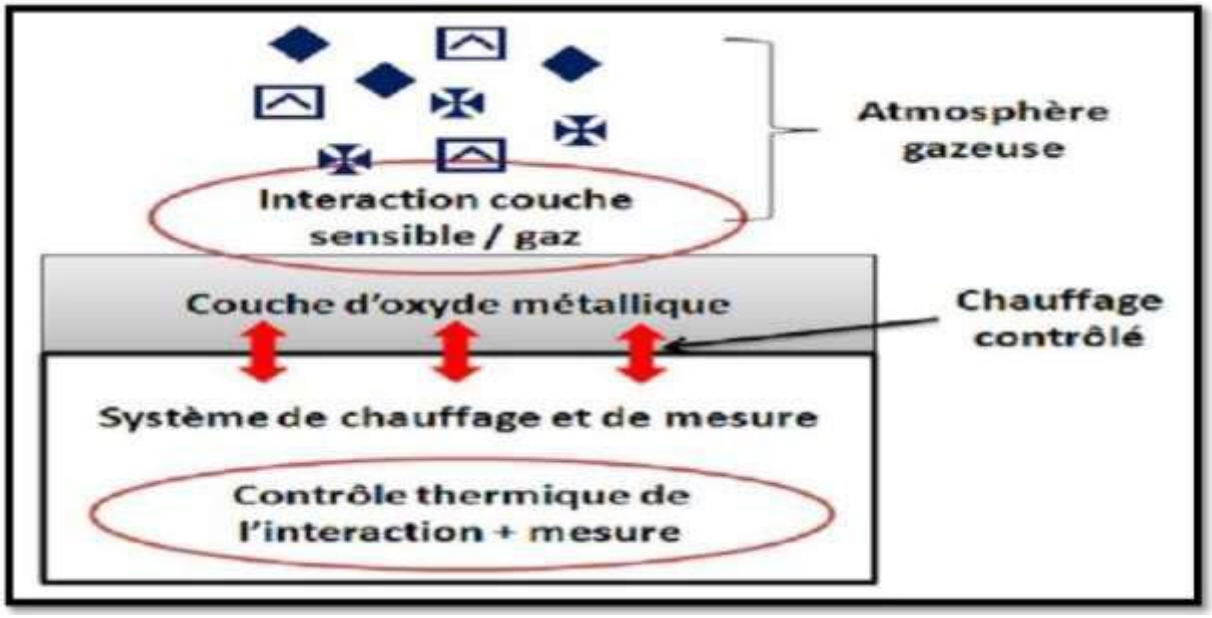


Figure I.12 : *Schéma fonctionnel d'un capteur de gaz [41].*

La réponse des capteurs dépend de deux facteurs, à savoir. La vitesse de réaction chimique à la surface des grains et la vitesse de diffusion des molécules de gaz à cette surface. À basse température, la réponse du capteur est limitée par la vitesse des réactions chimiques. À une température plus élevée, la réponse du capteur est limitée par la vitesse de diffusion des molécules de gaz à cette surface. À une température intermédiaire, les valeurs de vitesse de deux processus deviennent égales et la réponse du capteur atteint alors son maximum. Selon ce mécanisme, il existe une température spécifique pour chaque gaz à laquelle la réponse du capteur atteint sa valeur maximale [42].

I.2.5.4. Autres applications TiO_2

Le TiO2 présente également une bonne résistance à la corrosion et une biocompatibilité qui conduisent à l'utiliser comme revêtement d'implants chirurgicaux. Il constitue le principal revêtement des prothèses osseuses. Il a été utilisé même dans le traitement du cancer (destruction de cellules tumorales et désinfection en raison de ses propriétés bactéricides :

TiO_2/UV). En fait, le titane est utilisé avec succès comme matériel d'implant pour des applications dentales, orthopédiques, ostéosynthèses et son oxyde natal est généralement constitué du dioxyde de titane.

I.2.6. Méthodes d'élaboration des TiO_2

Les méthodes utilisées dans le processus de préparation des couches minces d'oxyde d'étain, se divisent en deux catégories principales : Physique ou Chimique (figure I.13)

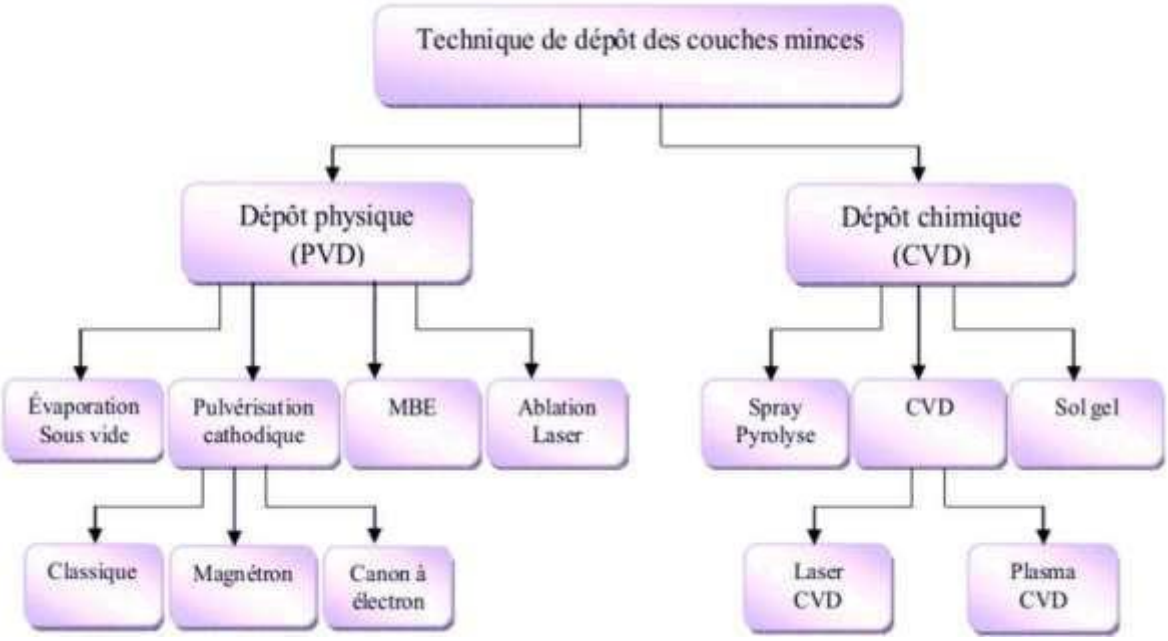


Figure I.13 : *Méthodes générales de préparation des couches minces dioxyde de titane.*

I.2.6.1. Dépôt physique en phase vapeur (PVD)

Les dépôts physiques en phase vapeur sont des systèmes de dépôt sous vide faisant intervenir un procédé de vaporisation d'une cible d'étain ou d'oxyde d'étain pour réaliser la croissance d'un film sur substrat. La pulvérisation peut être thermique, ionique, électronique, par laser ou par plasma. Ces techniques sont majoritairement utilisées pour la croissance de films et de nano-films.

a) Pulvérisation cathodique

Cette technique peut être utilisée pour le dépôt de matériaux conducteurs ou isolants. Le principe de base de la pulvérisation cathodique (voir figure I.14) consiste à bombarder une cible (cathode) par des ions (l'Argon par exemple), pour arracher les ions de la cible et à les envoyer

se déposer sur le substrat qui joue le rôle d'anode, par d'un champ magnétique qui procure aux électrons des trajectoires hélicoïdales favorisant l'ionisation de l'Argon et permettant ainsi des dépôts à basse pression et avec des vitesses élevées.

Pour les dépôts d'isolants, l'accumulation de charges sur des cibles isolantes peut être évitée par l'utilisation d'une tension de polarisation alternative (pulvérisation RF ou RF Sputtering).

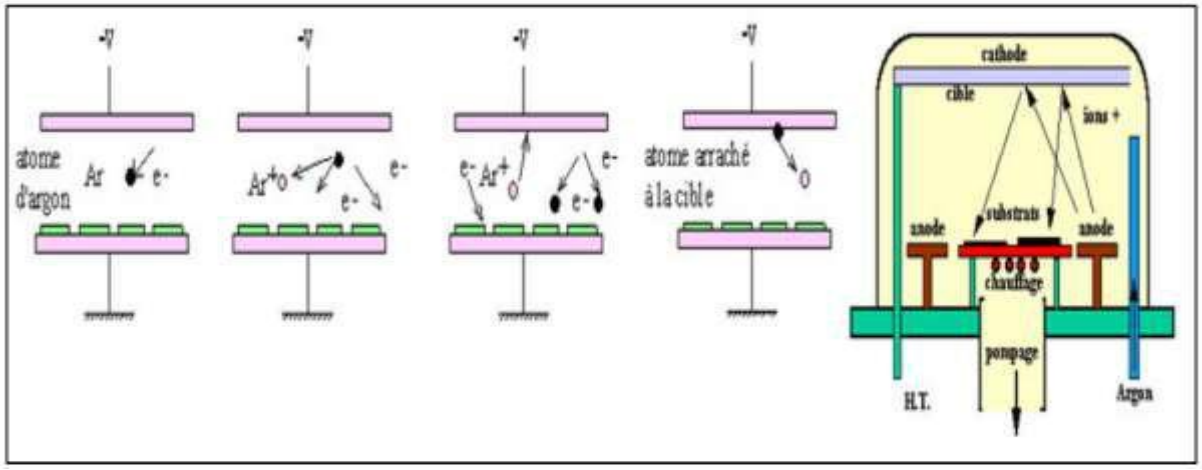


Figure I.14 : *Schéma de la technique de pulvérisation cathodique.*

b) Evaporation sous vide

Ce type d'évaporation pour élaborer les couches minces de Sn consiste simplement à chauffer par effet Joule des métaux qui, vaporisés, vont se déposer sur les substrats (Figure I.15**)**. La charge du matériau à déposer est placée dans une nacelle ou creuset, généralement

fabriqué à base de matériaux réfractaires (tungstène, tantale, molybdène, ou en alumine), dans une chambre sous vide de l'ordre 10^{-6} à 10^{-7} torr. La vitesse de dépôt dépend de la température de la source.

Les inconvénients de cette technique se présentent comme suit :

1. La difficulté d'atteindre de très hautes températures d'évaporation pour le dépôt des métaux réfractaires.
2. Les contaminations dues aux chauffages des nacelles et des creusets [43,44].

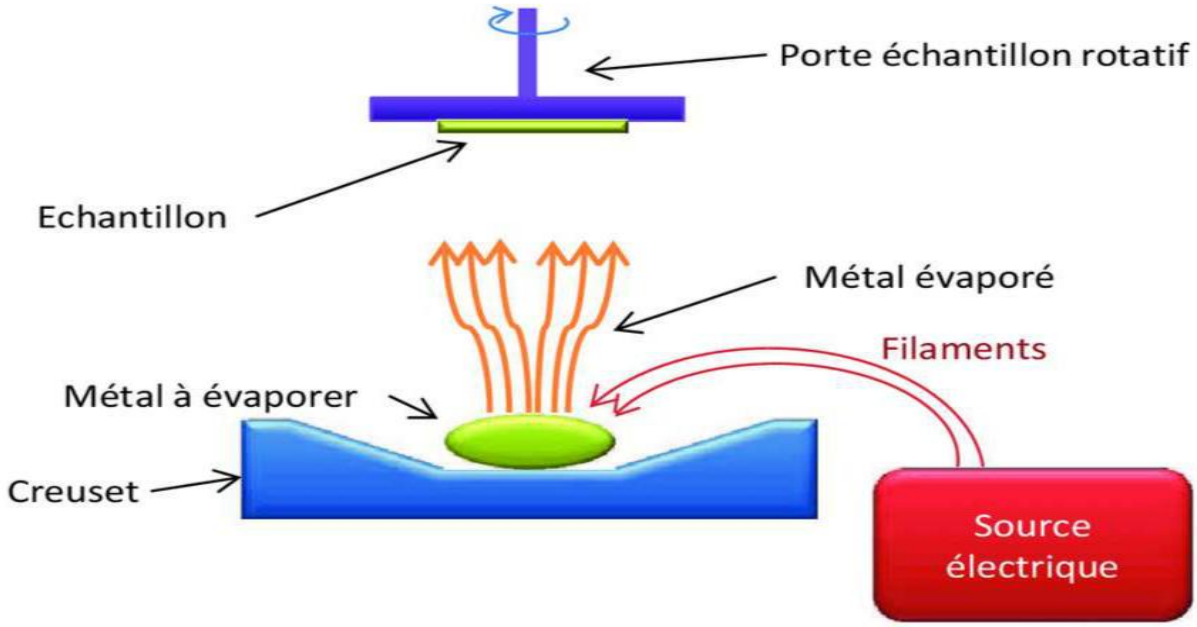


Figure I.15 : *Principe de l'évaporation thermique.*

I.2.6.1. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Les dépôts chimiques en phase vapeur permettent le développement de nombreuses structures de TiO_2 sur substrat, avec une très bonne composition chimique et structurale. Les paramètres utilisés lors du procédé, ainsi que le substrat lui-même sont déterminants pour la morphologie de la structure.

a) Le procédé Sol-gel

Le procédé Sol-Gel est l'une des voies chimiques de préparation des matériaux de type oxyde métallique tels que les céramiques et les verres (La figure I.16 schématisée, la méthode sol-gel).

Le procédé sol-gel a reçu une attention particulière en raison de sa simplicité de dépôt, facilité de contrôle des composants chimiques et de la préparation à faible coût pour obtenir des films minces de haute qualité. Il permet de fabriquer un matériau inorganique par des réactions chimiques simples et à une température proche de la température ambiante (20 à 150 °C).

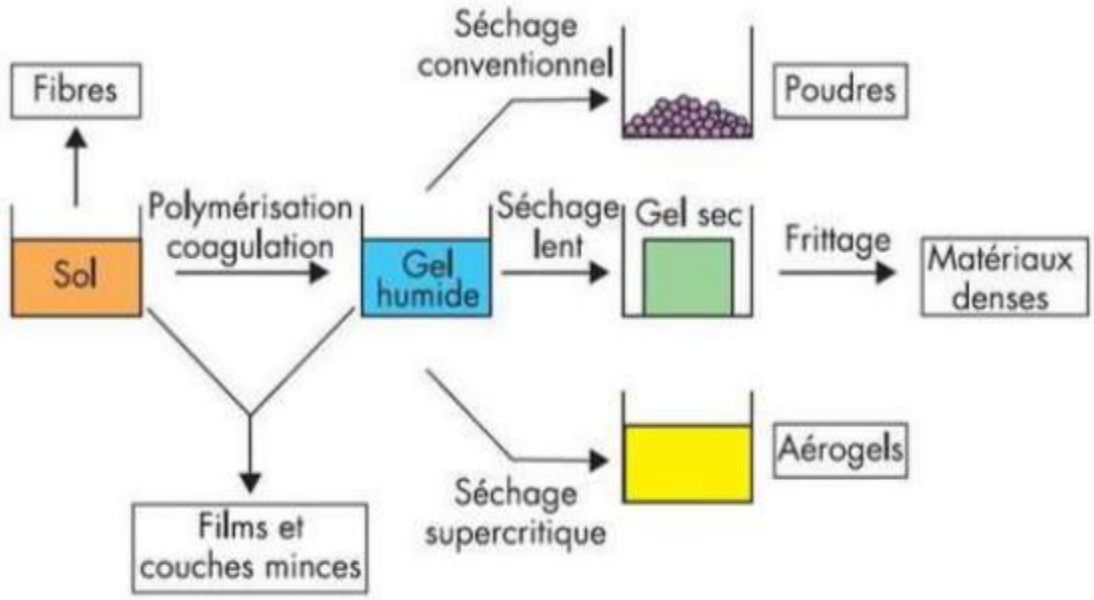


Figure I .16 *: Schéma met en évidence les divers produits qui peuvent être obtenus grâce à cette méthode* [45,46].

b) Méthode de spray pyrolyse

Le spray pyrolyse est une technique de dépôt utilisée pour préparer les films minces et épais, les revêtements en céramique et les poudres. À la différence de beaucoup d'autres techniques de dépôt de film, l'intérêt d'une telle méthode est sa simplicité et son faible coût, ainsi qu'un bon contrôle des conditions de dépôt (température du substrat, concentration de la solution de départ…) (Figure I.17).

Le spray pyrolyse n'exige pas de substrats ou de produits chimiques de haute qualité. La méthode a été utilisée pour le dépôt des films denses et poreux, et pour la production de poudres. Même des dépôts multicouches peuvent être facilement préparés en utilisant cette technique.

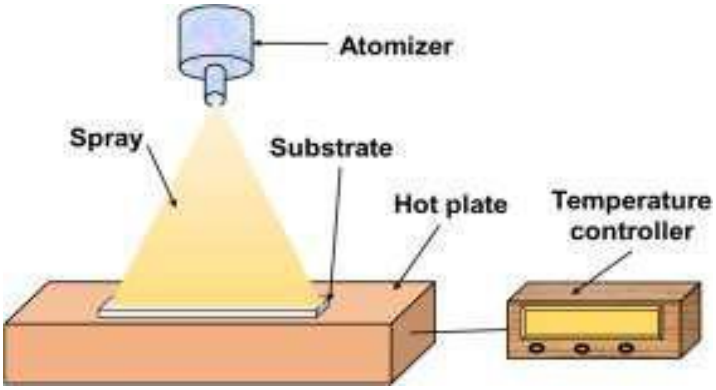


Figure I.17 : *Diagramme schématique d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse [47].*

Parmi les procédés utilisés pour fabriquer les couches minces de TiO_2 : la méthode sol-gel, on va donner plus d'importance et de détailles parce que c'est la méthode qu'on va adopter pour élaborer nos échantillons.

Ce procédé présente plusieurs avantages : possibilité d'utiliser des précurseurs de grande pureté, facilité de dépôt sur des substrats de grandes surfaces et de forme complexe, et ce à des températures basses et pour un faible coût.

I.3. Conclusion du chapitre

Ce premier chapitre revêt une importance capitale car il établit le contexte scientifique de cette étude tout en fournissant les informations nécessaires à une compréhension approfondie du présent manuscrit, notamment en ce qui concerne les propriétés intrinsèques des matériaux préparés au cours de ce travail de mémoire.

Chapitre II

Procédure expérimentale

Chapitre II

Procédure expérimentale

Introduction

Ce chapitre présente en détail les procédures expérimentales employées pour la fabrication de couches minces de dioxyde de titane (TiO_2), à la fois non dopées et dopées avec différentes concentrations de cobalt (Co), utilisant la méthode d'évaporation thermique à effet Joule. Les substrats en verre ont été préparés selon des protocoles spécifiques, tandis que les techniques de dépôt et de dopage ont été méticuleusement contrôlées pour assurer la reproductibilité des résultats.

En outre, ce chapitre expose les différentes techniques de caractérisation utilisées pour analyser les échantillons élaborés. La diffraction des rayons X (DRX) a été employée pour étudier la structure cristalline des couches minces, fournissant des informations précieuses sur la phase et l'orientation cristallographique. La microscopie électronique à balayage (MEB), couplée à l'analyse par spectrométrie d'énergie des rayons X (EDX), a permis une visualisation détaillée de la morphologie et de la composition chimique des échantillons, offrant ainsi une compréhension approfondie de leur structure et de leurs propriétés.

En combinant ces techniques expérimentales, il a été possible d'obtenir une caractérisation complète des échantillons de TiO_2, permettant une analyse approfondie de leur structure, de leur composition et de leurs propriétés physiques. Ces résultats constituent une base solide pour l'interprétation des performances des échantillons dans le contexte des applications envisagées.

II.1 Techniques d'élaboration

Il est essentiel de choisir des substrats appropriés lors de la préparation des dépôts de couches minces. Pour les couches minces d'oxyde de titane (TiO_2), qu'elles soient non dopées ou dopées au cobalt (Co) à différents pourcentages, nous avons suivi une procédure standard pour la préparation des substrats.

II. 1. 1. Préparation des substrats II.

1. 1.1. Choix du substrat de dépôt

Dans notre étude, nous avons opté pour l'utilisation de substrats en verre. Ces substrats ont été découpés en surface carrée à l'aide d'un stylo à pointe en diamant, pour obtenir des dimensions de 1,5 cm × 1,5 cm. Le choix du verre comme substrat de dépôt s'est appuyé sur plusieurs considérations.

Tout d'abord, le verre présente un coefficient de dilatation thermique qui s'aligne bien avec celui du TiO_2(α_{verre} =8,5 10^{-6} K^{-1} , α_{TiO2} =10,5 $10^{-6}K^{-1}$) [48]. Cela signifie que les contraintes à l'interface entre la couche mince et le substrat sont minimisées, ce qui contribue à une meilleure adhérence et à une plus grande stabilité des couches minces.

De plus, le verre est transparent, ce qui le rend idéal pour les caractérisations optiques et électriques des films minces. Cette transparence permet une analyse précise des propriétés optiques des échantillons, ainsi qu'une évaluation détaillée de leur comportement électrique. Enfin, le verre est un matériau économique, ce qui en fait un choix pratique pour la fabrication de substrats en grande quantité sans compromettre la qualité des résultats.

En combinant ces avantages, l'utilisation de substrats en verre s'avère être une option judicieuse pour notre travail, offrant à la fois des performances techniques solides et une efficacité économique dans la préparation des échantillons de TiO_2 non dopé et dopé au cobalt à différentes concentrations.

II. 1. 1.2. Nettoyage des substrats

Le nettoyage des substrats est en effet une étape critique dans la préparation des dépôts de couches minces, car la qualité du dépôt et de l'échantillon final dépend fortement de la propreté et de l'état du substrat. Il est essentiel d'éliminer toute trace de graisse, de poussière et de vérifier visuellement que la surface du substrat est exempte de rayures et de défauts de planéité, afin d'assurer une adhérence optimale du dépôt et une uniformité de l'épaisseur de la couche mince.

Pour préparer des couches minces de TiO_2 non dopé et dopées de manière propre, il est indispensable de suivre un processus de nettoyage rigoureux des substrats, étant donné que les caractéristiques électriques sont très sensibles aux techniques de préparation de surface.

Le processus de nettoyage de la surface des substrats implique plusieurs étapes :

1. Tremper les substrats pendant 15 minutes dans un bain à ultrasons, comme illustré dans la figure II.1, en utilisant différents solvants :

- Lavage dans l'acétone (CH3COCH3).
- Lavage dans le méthanol (CH3OH) à température ambiante pour éliminer les traces de graisses et d'impuretés accrochées à la surface du substrat.

2. Après chaque passage dans un solvant, les substrats sont soigneusement rincés à l'eau distillée pour éliminer tout résidu de solvant.

3. Enfin, les substrats sont séchés à l'aide d'un séchoir, en évitant de toucher la surface du substrat pour éviter toute contamination supplémentaire.

En suivant ce protocole de nettoyage rigoureux, nous nous assurons que les substrats sont préparés de manière optimale pour le dépôt des couches minces de TiO_2, ce qui contribue à garantir la qualité et la reproductibilité des résultats expérimentaux.



***Figure II.1**: Bain nettoyeur à ultrasons*

La géométrie choisie pour l'évaporation thermique sur les substrats implique de placer le porte-substrat verticalement. Cela est essentiel pour garantir une distribution uniforme du matériau évaporé sur la surface du substrat. Il est crucial de ne pas entrer en contact avec la surface du substrat pendant ce processus afin d'éviter toute contamination, ce qui pourrait compromettre l'adhérence adéquate de la couche au substrat et perturber l'uniformité du dépôt. Cette précaution garantit la qualité et la fiabilité des échantillons produits dans nos travaux sur les couches minces de TiO_2, qu'elles soient dopées ou non, et facilite une interprétation précise de leurs propriétés et performances dans diverses applications.

II. 1. 2. Elaboration de couches mince de TiO_2 par évaporation

L'évaporation sous vide est une méthode de dépôt largement utilisée dans la fabrication de couches minces. Son principe repose sur la génération de vapeurs métalliques à partir de différentes sources, leur transport sous vide, puis leur condensation sur un substrat, où elles forment un film mince. La source d'évaporation fournit l'énergie nécessaire à la vaporisation des métaux, généralement par effet Joule, résultant du passage d'un courant électrique intense à travers la source.

La qualité des dépôts obtenus par cette technique dépend de nombreux paramètres, parmi lesquels la qualité du vide joue un rôle crucial. En effet, le niveau de vide dans la chambre d'évaporation influence la trajectoire des atomes métalliques évaporés. Plus le vide est élevé, moins il y a de collisions entre les atomes évaporés et les gaz résiduels présents dans la chambre, ce qui favorise une meilleure uniformité du dépôt.

La formule suivante, issue de [49], permet de calculer le pourcentage de particules métalliques atteignant le substrat sans subir de collisions :

$$\psi = 100 \exp\left(-\frac{X.P}{5\times10^{-3}}\right) \qquad \textbf{(II.1)}$$

Où : **X** est la distance que parcourent les atomes avant d'arriver au substrat (cm) ;

P : la pression de la chambre de dépôt (Torr).

Cette formule met en évidence l'importance de maintenir un vide de haute qualité pour obtenir des dépôts de couches minces homogènes et de haute qualité.

Pour minimiser la contamination du film lors du dépôt et garantir une bonne homogénéité, un vide de l'ordre de 10^{-7} Torr est souhaitable, comme indiqué dans la référence [50]. La formation d'un film mince sur un substrat solide commence lorsque les atomes de la vapeur entrent en interaction avec le substrat, formant ainsi des agrégats stables. La formation de ces agrégats dépend de divers paramètres, notamment la nature du matériau à évaporer, les propriétés du substrat, les énergies de surface, la température du substrat et la vitesse d'évaporation, comme mentionné dans la référence [51]. Ces facteurs influent sur le processus de nucléation et de croissance des couches minces, et leur contrôle est essentiel pour obtenir des films de haute qualité avec des propriétés spécifiques pour des applications diverses.

II. 1. 2. 1. Equipement expérimental

Pour élaborer des couches minces de dioxyde de titane (TiO_2), à la fois non dopées et dopées avec différentes concentrations de cobalt (Co), sur des substrats en verre, nous avons utilisé un évaporateur de marque MECA 2000, disponible au laboratoire ENMC de l'université Ferhat Abbas de Sétif (voir figure II.2(a)). Cet évaporateur est principalement composé d'une chambre de dépôt et d'un système de vide.

L'enceinte d'évaporation constitue un élément central pour la fabrication de couches minces. Elle est équipée de trois électrodes en cuivre, chacune pouvant être connectée à une source de courant. Au cœur de cette enceinte se trouve une nacelle en tungstène contenant le matériau à évaporer, placée entre deux de ces électrodes en cuivre. La sélection des électrodes à utiliser se fait à l'aide d'un sélecteur (voir figure II.2(b)), permettant ainsi de les relier à l'alimentation électrique. Cette alimentation est capable de délivrer un courant pouvant atteindre 200A sous une tension de 20V.

À l'intérieur de la chambre d'évaporation, à une distance de 20 cm en parallèle avec la nacelle, est positionné le porte-substrat (voir Figure. II.2(c)). Pour contrôler avec précision l'épaisseur et la vitesse de dépôt, une microbalance à quartz est placée au même niveau que le porte-substrat. Un cache est également intégré entre la nacelle de dépôt et le porte-échantillon afin de délimiter la durée des dépôts. Ce cache peut être activé au moyen d'un levier externe au moment souhaité, permettant ainsi de contrôler avec précision la durée du processus de dépôt et d'assurer une reproductibilité des résultats.

Dans l'ensemble, cette configuration offre un environnement de dépôt contrôlé et précis, permettant la fabrication de couches minces de dioxyde de titane (TiO_2) avec différents dopages et sur divers substrats en verre.



Figure II. 2. *Appareillage utilisé pour l'élaboration des couches minces de* TiO_2 *par voie physique : a) Evaporateur MECA 2000, b) Porte substrat, c) intérieur de la chambre de dépôt.*

II.2. Les techniques de caractérisations

II.2.1 Etude structurale par diffractomètre des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique simple, facile à mettre en œuvre et non destructive, couramment utilisée pour étudier la microstructure des couches minces de dioxyde de titane (TiO2), qu'elles soient non dopées ou dopées avec différentes concentrations de cobalt (Co), déposées sur des substrats en verre via l'évaporation thermique à effet Joule. Cette méthode repose principalement sur la mesure des distances inter-réticulaires et des intensités relatives des pics de diffraction. Elle est spécifiquement

adaptée aux matériaux cristallins, caractérisés par un arrangement ordonné et périodique des atomes.

Dans les matériaux cristallins, les atomes s'organisent en plans réticulaires désignés par les indices (h, k, l), communément appelés indices de Miller. L'analyse de la diffraction des rayons X permet de déterminer la structure cristalline des échantillons, en identifiant les orientations cristallographiques, les phases présentes et d'évaluer la qualité du dépôt. Cette technique joue donc un rôle essentiel dans la caractérisation des propriétés structurales des couches minces de TiO_2, ce qui est crucial pour leur application dans divers domaines. Le diffractomètre utilisé au cours de ce travail est de de type Bruker D8 Advance (figure. II.3) existant au Centre De Recherche En Technologies Industrielles -CRTI- Pôle de Chéraga Alger.



Figure II.3 : *Diffractomètre Bruker D8 Advance.*

II. 2. 1.1. Principe de diffraction des rayons X

La technique de diffraction des rayons X est un processus central dans la caractérisation des matériaux, fournissant des informations essentielles sur leur structure cristalline. Cette méthode permet de déterminer l'état de cristallisation, l'orientation

préférentielle des cristaux, les paramètres de maille et l'existence de contraintes, qu'elles soient de compression ou de tension.

Le principe de la diffraction des rayons X repose sur l'interaction entre un faisceau de rayons X monochromatique, émis par une source, et l'échantillon à analyser. Lorsque les rayons X interagissent avec les atomes de l'échantillon, ils sont diffractés selon la périodicité de l'arrangement atomique cristallin. Un détecteur enregistre ensuite l'intensité du faisceau diffracté en fonction de l'angle de diffraction 2θ.

L'identification des phases cristallines par diffraction des rayons X est rendue possible grâce à la périodicité de l'arrangement atomique, qui est unique pour chaque phase. Cette périodicité est due à l'empilement de plans identiques dans un cristal, et elle est décrite par des distances entre ces plans, appelées distances inter-réticulaires. Pour que la diffraction se produise, il est crucial que les ondes diffractées par les différents plans soient en phase, ce qui signifie que la différence de marche des rayons rencontrant ces plans doit être un nombre entier de longueurs d'onde.

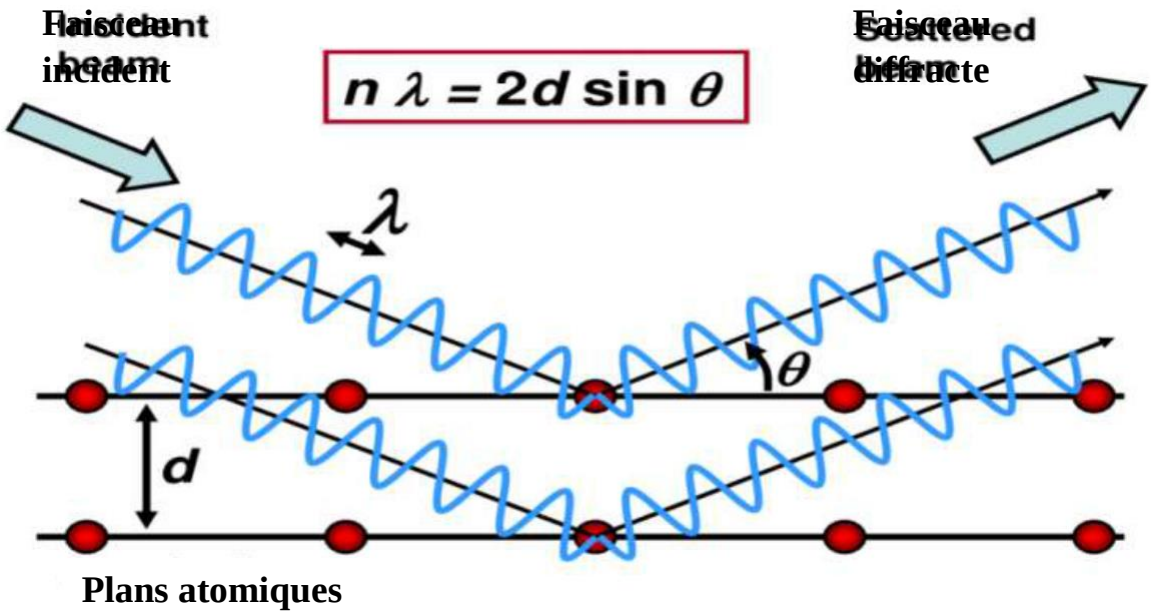


***Figure II.4**. Diffraction des rayons X selon la loi de Bragg.*

Un pic de diffraction correspondant à la famille de plans considérée, de distance inter-réticulaire d_{hkl}, responsable de la diffraction sous l'angle θ et vérifiant la loi de Bragg [52,53] :

= **(II.2)**

où ;

λ (nm) : longueur d'onde monochromatique

n : ordre de diffraction ;

d_{hkl} (nm) : distance inter réticulaire des plans ;

h. k. l : sont les indices de Miller

θ (°) : angle de diffraction.

L'identification des phases se fait par comparaison des spectres expérimentaux de diffraction RX et les spectres théoriques à l'aide du logiciel X'Pert High Score Plus associé à la base de données ICDD-PDF2. Cette comparaison permet d'indexer les différentes raies de diffraction obtenues.

II.2.2 Microscope électrique à balayage (MEB)

Les couches minces de dioxyde de titane (TiO2), qu'elles soient non dopées ou dopées avec différentes concentrations de cobalt (Co), et déposées sur des substrats en verre via l'évaporation thermique à effet Joule, ont été caractérisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) de type Quanta 250-FEI, équipé d'un détecteur de spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS). Ce microscope est disponible au laboratoire de génie des matériaux de l'école nationale supérieure des mines et de la métallurgie à Annaba. L'observation des échantillons à l'aide de ce microscope nous a permis d'obtenir des informations détaillées sur leur morphologie, y compris leur forme et leur taille.

Le microscope électronique à balayage Quanta 250-FEI, illustré dans la figure II.5, est essentiellement composé des éléments suivants : un canon à électrons, un système de lentilles, un système de pompage pour maintenir le vide dans la chambre de travail, des détecteurs pour recueillir les signaux d'interaction entre les électrons et l'échantillon, ainsi qu'un platine porte-objet permettant de supporter et de manipuler les échantillons pendant l'observation.

Cette caractérisation par MEB-EDS offre une analyse approfondie de la morphologie des couches minces de TiO_2, ce qui est essentiel pour comprendre leur structure à l'échelle microscopique et pour évaluer l'efficacité des procédés de dépôt et de dopage.

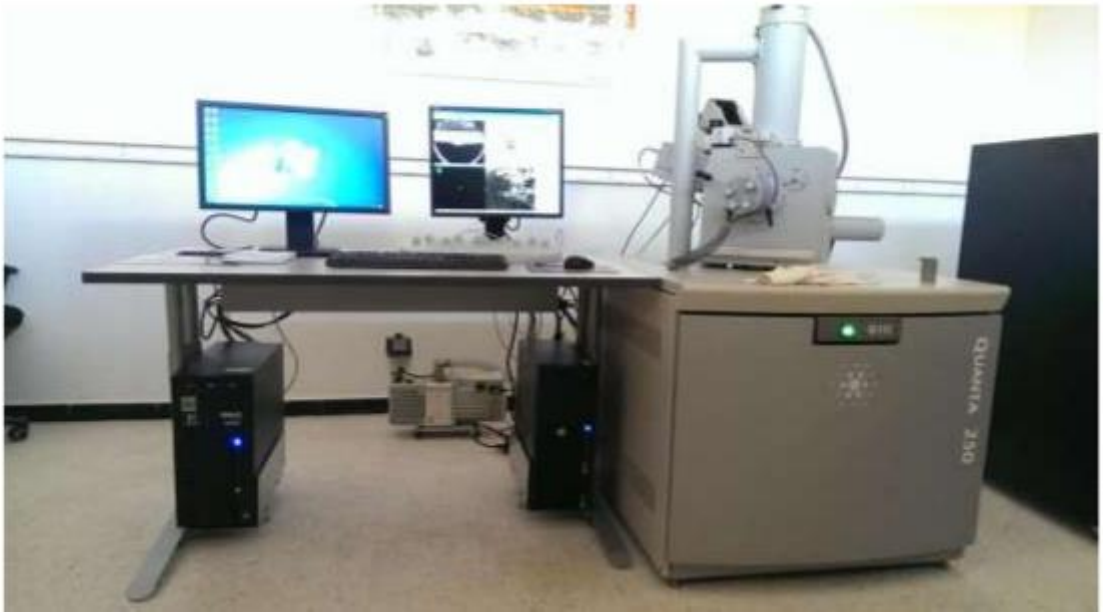


Figure II. 5. *Microscopie électronique à balayage MEB de type Quanta 250– FEI équipé d'un détecteur de spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS).*

II.2.2.1. Principe de fonctionnement

Le principe de la microscopie électronique à balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon par des lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident [56,57]. Les signaux résultants de l'interaction du faisceau incident d'électrons et l'échantillon sont : des électrons secondaires, des électrons rétrodiffusés, les rayons X caractéristiques des éléments présents dans l'échantillon (Voir la figure. II. 6).

Dans le MEB, l'échantillon est soumis à un faisceau primaire d'électrons délivrés par un canon thermoélectronique d'énergie de quelques dizaines de KeV. Suivant le système de détection disponible, l'image est réalisée soit avec des électrons secondaires, auquel cas le contraste obtenu sera de nature morphologique, soit avec des électrons rétrodiffusés et le contraste sera alors associé à la nature chimique du matériau analysé [58].

En plus des fonctions d'observation, en général, la microscopie électronique à balayage est équipée d'un spectromètre à rayon d'énergie dispersive (EDX). Lorsque les électrons de hautes énergies frappent un solide, il se produit une émission X caractéristique des éléments présents dans le solide. Si l'on concentre une sonde fine d'électrons en un point d'un échantillon et que l'on analyse cette émission, on peut obtenir une information sur la composition chimique du point considéré. Parmi l'ensemble des rayonnements

électromagnétiques, les rayons X sont caractérisés par des longueurs d'ondes λ comprises entre 0.1 et 100 Å. [59].

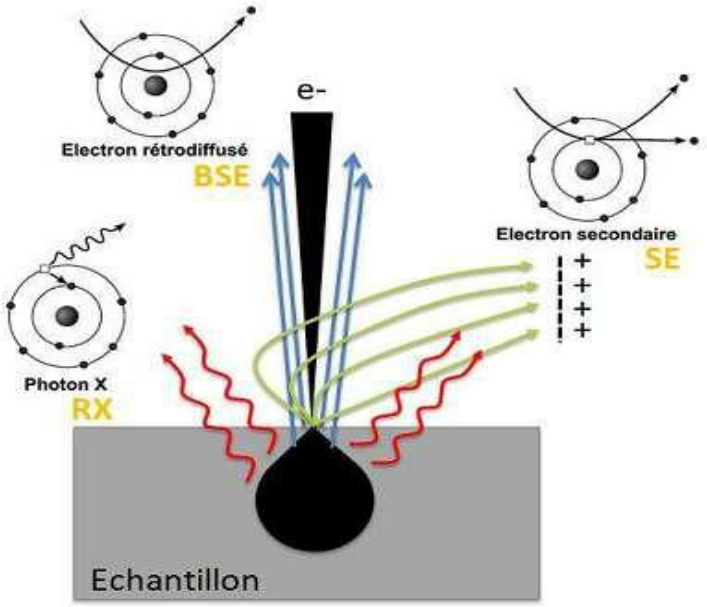


Figure II. 6. *Les signaux résultants de l'interaction du faisceau primaire-surface de l'échantillon.*

II.2.2.3. Types d'interactions électron-matière

II.2.2.3.1. Les électrons secondaires

Les électrons secondaires sont créés par des chocs inélastiques (avec perte d'énergie) entre les électrons incidents et les atomes de l'échantillon (figure II. 7 a) [59]. Ils ont une énergie inférieure à 50 eV et proviennent d'une profondeur inférieure à 10 nanomètres. Ces électrons fournissent une information sur la topographie de l'échantillon. La détection de ces électrons permet d'obtenir des informations sur la topographie de l'échantillon. En revanche, ils donnent peu de renseignements sur le contraste de phase [79].

II.2.2.3.2. Les électrons rétrodiffusés

Les électrons rétrodiffusés sont causés par la collision entre les électrons incidents et les noyaux d'atomes de l'échantillon (figure II. 7 b). Il ressort sans perte d'énergie, c'est un processus d'interaction élastique. Leur énergie est beaucoup plus importante que celle des électrons secondaires et allant jusqu'à 30 KeV. En outre, ces électrons sont sensibles au

numéro atomique des atomes composant l'échantillon. Les atomes les plus légers (ceux ayant un nombre faible de protons) réémettront moins d'électrons que les atomes plus lourds. Cette caractéristique permettra une analyse qualitative d'un échantillon en électrons rétrodiffusés [79].

II.2.2.3.2. Les rayons X

L'impact d'un électron primaire à haute énergie peut ioniser un atome à une couche interne proche de noyau, il est remplacé par un électron d'une couche supérieure, un électron d'une couche plus externe va combler la lacune (figure II. 7. c). Ce remplissage de l'ordre énergétique de la structure électronique, se produit avec émission de rayons X. L'étude de ces rayons suivant leurs énergies (EDX, Energy Dispersive X-ray spectroscopy) ou leurs longueurs d'onde (WDX, Wavelength Dispersive X-ray spectroscopy) permet d'obtenir des informations quantitatives de la composition chimique de l'échantillon [60].

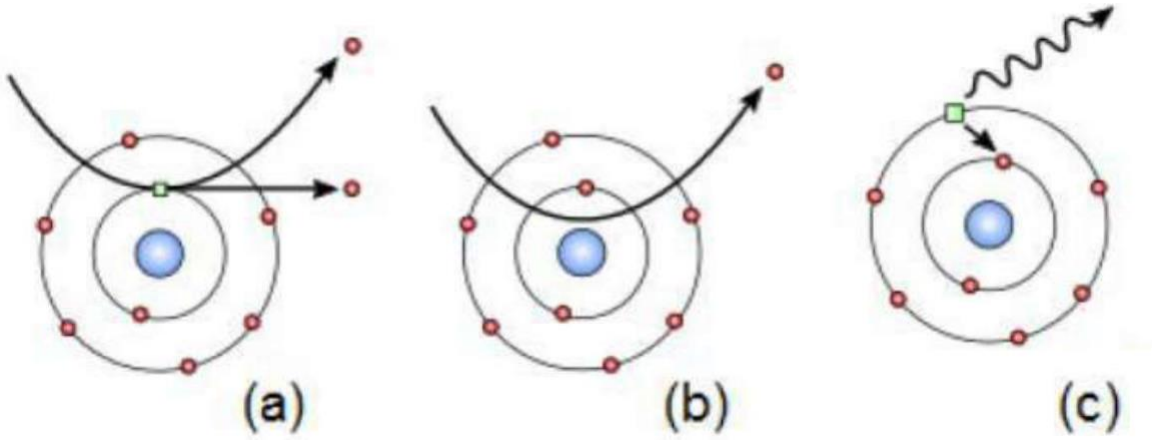


Figure II. 7. *(a) électron secondaire, (b) électron rétrodiffusé, (c) rayon X.*

II.3 Conclusion du chapitre

Dans le cadre de ce chapitre, nous avons détaillé le processus de préparation des substrats en verre, ainsi que les méthodes d'élaboration des couches minces d'oxyde de titane (TiO2), à la fois non dopées et dopées avec différentes concentrations d'antimoine (Sb), en utilisant la technique d'évaporation thermique à effet joule. Cette méthode a été sélectionnée pour sa précision et sa reproductibilité dans le dépôt de couches minces avec différentes compositions.

Après la fabrication des échantillons, une série de caractérisations a été menée pour évaluer leurs propriétés. La diffraction des rayons X (DRX) a été utilisée pour analyser la structure cristalline des couches minces, fournissant des informations sur la phase cristalline, les paramètres de maille et l'orientation des grains. Cette technique a permis d'identifier la présence de phases cristallines spécifiques et d'évaluer la qualité des dépôts.

En complément de la DRX, la microscopie électronique à balayage (MEB) a été employée pour examiner la morphologie des échantillons à une échelle microscopique. Couplée à la spectroscopie à dispersion d'énergie (EDX), cette technique a permis d'obtenir des informations sur la composition chimique des couches minces, en identifiant les éléments présents et leur répartition spatiale.

Grâce à cette approche combinée, nous avons pu obtenir une compréhension détaillée des propriétés structurales et morphologiques des couches minces d'oxyde de titane, à la fois non dopées et dopées, ouvrant ainsi la voie à de futures études sur leurs propriétés physiques et leurs applications potentielles dans divers domaines.Les résultats obtenus de cette étude sont présentés dans le troisième chapitre.

Chapitre III

Résultats et Discussions

Chapitre III

Résultats et Discussions

Introduction

Dans ce chapitre, nous allons nous pencher sur l'étude des propriétés structurales, microstructurales et morphologiques des couches minces de TiO_2, à la fois non dopées et dopées au cobalt. Ces couches ont été élaborées en utilisant le procédé d'évaporation thermique à effet joule sur des substrats en verre.

Nous commencerons par examiner la structure cristalline des échantillons à l'aide de techniques telles que la diffraction des rayons X (DRX). Cela nous permettra d'identifier les phases cristallines présentes dans les couches minces et d'évaluer leur cristallinité.

Ensuite, nous nous intéresserons à la microstructure des échantillons, en examinant la taille des grains, leur orientation et leur distribution. La microscopie électronique à balayage (MEB) sera un outil précieux pour cette analyse, nous permettant d'observer les échantillons à une échelle microscopique et de visualiser leur structure interne.

Enfin, nous étudierons la morphologie des couches minces, en examinant leur forme, leur rugosité de surface et leur homogénéité. La MEB sera à nouveau utilisée pour cette analyse, fournissant des images détaillées de la surface des échantillons.

En combinant ces différentes techniques d'analyse, nous pourrons obtenir une compréhension approfondie des propriétés des couches minces de TiO_2, ce qui sera essentiel pour évaluer leur performance dans diverses applications.

III .1. Etude structurale par diffraction des rayons-X

La figure III. 1 montre les diagrammes de diffraction de rayons X des couches minces d'oxyde de titane(TiO_2) non dopé et dopés (TiO_2 : Co) avec une teneur en Co de 5, 10 et 15 wt.%.

Dans le cas de couche mince de TiO_2 pur (non dopé), l'analyse du spectre de diffraction des rayons X révèle des caractéristiques distinctes par rapport aux matériaux cristallins. En examinant attentivement le spectre, on remarque l'absence totale de pics de Bragg, qui sont des indicateurs typiques de la présence de plans cristallins ordonnés dans un

matériau. Les pics de Bragg apparaissent généralement sous forme de pics nets et bien définis dans le spectre de diffraction, correspondant à des angles spécifiques où les plans atomiques du cristal diffractent les rayons X de manière constructive.

L'absence de ces pics dans le spectre de TiO_2 pur suggère que le matériau n'a pas de structure cristalline ordonnée. Au lieu de cela, le spectre présente une bosse large et diffuse. Cette bosse est caractéristique d'un état amorphe, où les atomes sont disposés de manière désordonnée et sans périodicité à longue distance. Dans un état amorphe, il n'y a pas de plans atomiques bien définis qui pourraient provoquer la diffraction constructive des rayons X, ce qui explique l'absence de pics de Bragg dans le spectre.

L'état amorphe du TiO_2 pur peut être attribué à plusieurs facteurs. Lors du dépôt de couches minces, des paramètres de processus tels que la température, la pression de dépôt et la vitesse de dépôt peuvent influencer la structure finale du matériau. Dans des conditions où l'énergie thermique ou le temps ne sont pas suffisants pour permettre aux atomes de migrer vers des sites cristallins ordonnés, le matériau peut rester dans un état amorphe. Cela est souvent observé dans les films minces déposés à basse température ou par des méthodes de dépôt physique qui ne favorisent pas la cristallisation.

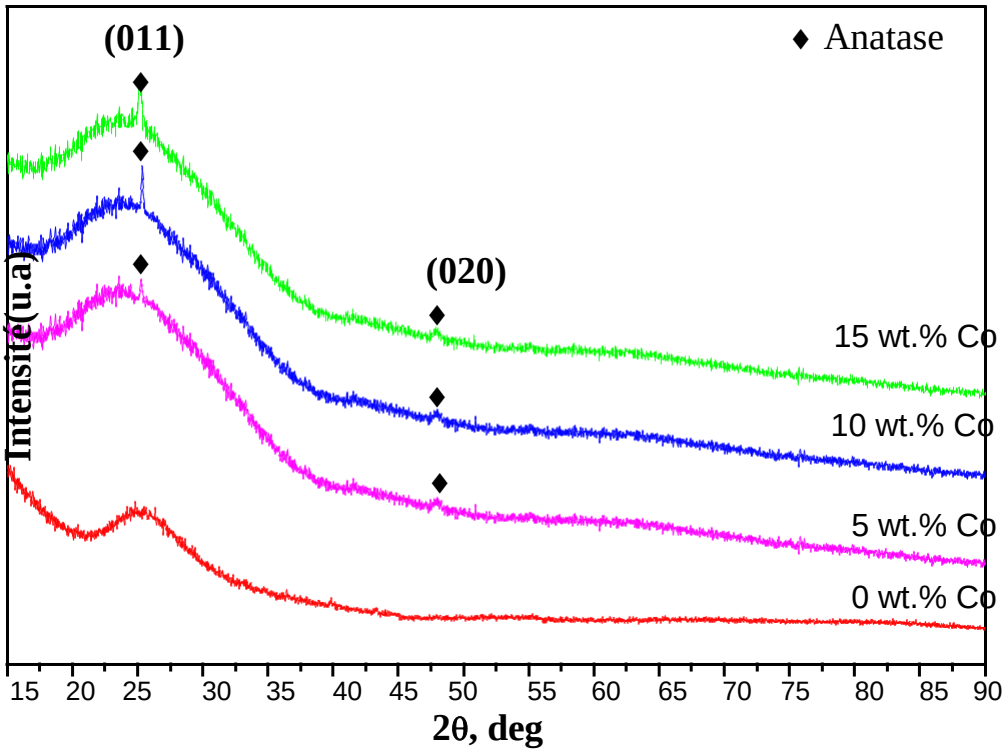


Figure III. 1 : *Spectres de diffraction des rayons X de couches minces de TiO_2 pur et dopé à différentes teneurs en Co de 5, 10 et 15 wt.%.*

Pour des teneurs en Co de 5, 10 et 15 wt. %, on observe l'apparition des pics de la phase anatase vers 2θ = 25,26° et 2θ = 48,02°, attribués aux diffractions des plans (101) et (020), respectivement. L'analyse de ce spectre révèle que les cristallites de TiO_2 possèdent la structure du composé anatase, dont la symétrie correspond au groupe spatial tétragonal 41/amd. Cette identification a été confirmée à l'aide du logiciel X'Pert HighScore Plus, qui contient une base de données correspondant aux cartes JCPDS des différents matériaux existants.

Lors de l'incorporation du cobalt dans le TiO_2 amorphe, les ions Co se dispersent dans la matrice amorphe, perturbant l'organisation locale des atomes de titane (Ti) et d'oxygène (O). Cette perturbation est essentielle pour initier la nucléation des cristallites de TiO_2.

Les ions cobalt agissent comme des centres de nucléation en fournissant des sites préférentiels pour la formation des cristallites. Les raisons pour lesquelles les ions Co peuvent servir de centres de nucléation incluent :

- **Compatibilité Ionique** : Les ions Co peuvent substituer les ions Ti dans la matrice amorphe grâce à leurs tailles ioniques similaires, créant des sites favorables pour l'arrangement des atomes de TiO_2 autour d'eux.
- **Abaissement de l'Énergie d'Activation** : La présence d'ions Co peut abaisser l'énergie d'activation nécessaire pour la réorganisation des atomes de TiO_2, facilitant ainsi la nucléation en stabilisant les configurations intermédiaires nécessaires à la formation des cristallites.

III .1.1. Évolution des paramètres microstructuraux

Le paramètre cristallin, la taille moyenne des grains et le taux moyen des microdéformations ont été déterminés après l'affinement des pics de diffraction en utilisant le logiciel X'Pert High Score Plus.

III .1.1.1. Évolution de paramètre cristallin

Dans notre cas, nos couches minces d'oxyde de titane(TiO_2) dopés (TiO_2 : Co) avec différentes concentrations possèdent une structure tetragonal, les paramètres cristallins sont définis par [61] :

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3}\left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2}\right) + \frac{l^2}{c^2} \qquad \textbf{(III.1)}$$

Les paramètres cristallins du TiO_2 dopé avec différentes concentrations de la phase anatase, élaborés par évaporation sous vide par effet Joule, sont regroupés dans le tableau III-1.

Tableau III.1: *Les paramètres cristallins de TiO_2 dopés*

Teneur en Co (wt.%)	**Paramètres cristallins (Å)**	
	a=b	**c**
5	3,86	9,38
10	3,82	9,49
15	3,80	9,33

La figure III.2 montre la variation des paramètres cristallins de nos couches minces en fonction de la concentration de Co (wt.%). Les valeurs des paramètres (a) et (c) sont cohérentes avec celles rapportées dans la littérature. On observe une diminution du paramètre (a) à un taux de dopage de 15 wt.% de Co. En revanche, le paramètre (c) augmente jusqu'à un taux de dopage de 10 wt.% de Co, puis diminue au-delà de 15 wt.% de dopage. En général, les impuretés interstitielles dilatent le réseau cristallin, tandis que les impuretés substitutionnelles peuvent soit dilater soit comprimer le réseau, selon le diamètre des atomes introduits.

Les variations observées dans les paramètres cristallins (a) et (c) en fonction de la teneur en Co suggèrent des interactions complexes entre les atomes de Co et le réseau de TiO_2. Le comportement des paramètres cristallins peut être expliqué par les mécanismes suivants :

1. **Effets de dopage interstitiel vs substitutionnel** : Les atomes de Co peuvent se positionner soit dans les interstices du réseau cristallin (dopage interstitiel), soit remplacer des atomes de Ti (dopage substitutionnel). Le choix de l'un ou l'autre mécanisme dépend de la taille relative des atomes de Co et de Ti, ainsi que des conditions de préparation.
2. **Dilatation et compression du réseau** : Lorsqu'un atome de Co plus grand que l'atome de Ti qu'il remplace s'insère dans le réseau cristallin, il tend à dilater le réseau. Si l'atome de Co est plus petit, il peut compresser le réseau. Dans le cas de notre

étude, une augmentation du paramètre (c) jusqu'à 10 wt.% de Co pourrait indiquer une dilatation du réseau due à l'incorporation de Co. La diminution observée au-delà de 10 wt.% pourrait indiquer une saturation du réseau ou un changement dans le mécanisme de dopage (par exemple, une transition de dopage interstitiel à substitutionnel).

3. **Effets de concentration et solubilité** : À des concentrations plus élevées, les impuretés peuvent commencer à former des phases secondaires ou des défauts qui affectent la structure cristalline. La diminution du paramètre (a) à 15 wt.% de Co pourrait être due à la formation de telles phases secondaires ou à des effets de contraintes internes dans le réseau cristallin.
4. **Interactions chimiques et défauts** : L'incorporation d'impuretés peut également introduire des défauts dans le réseau cristallin, affectant les paramètres cristallins de manière complexe. Ces défauts peuvent inclure des lacunes d'oxygène ou des interstices supplémentaires, influençant ainsi les dimensions du réseau cristallin.

Les variations des paramètres cristallins en fonction de la teneur en Co fournissent des informations précieuses sur les mécanismes d'incorporation et les interactions des impuretés dans le TiO_2. Une compréhension approfondie de ces mécanismes est essentielle pour optimiser les propriétés des matériaux dopés pour des applications spécifiques.

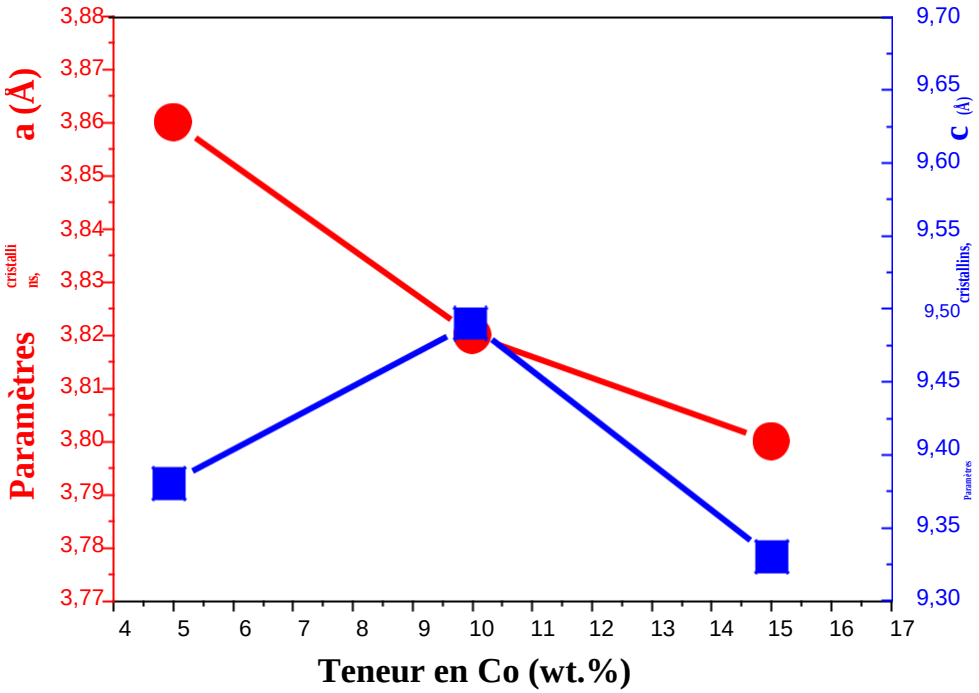


Figure III. 2 : *Evolution du paramètre cristallin du* TiO_2 *en fonction de teneur en Co (wt.%).*

III .1.1.2. Évolution de la taille moyenne des grains et du taux moyen des microdistorsions

La taille moyenne des grains, <D(nm)>, et le taux de micro-distorsions, < ε (%)>, ont été calculés conjointement à partir des diffractogrammes relatifs aux différents temps de broyage suite à l'affinement des profils des raies de diffraction X par le logiciel High Score Plus. Dans ce cas d'affinement, il est considéré que chaque pic est représenté par une fonction pseudo-Voigt (PV) qui est une combinaison linéaire d'une fonction Lorentzienne (L) et d'une fonction Gaussienne (G) [62], tel que :

$$\Omega(2\theta) = \eta\, L(2\theta, H_L) + (1-\eta)G(2\theta, H_G) \qquad \textbf{(II.2)}$$

où L et G sont les largeurs intégrales des composantes lorentzienne et gaussienne, respectivement. Ces composantes peuvent être directement liées aux paramètres microstructuraux moyens du matériau étudié. La taille des cristallites est inversement proportionnelle à l'élargissement total du pic de Bragg, β_L, et est donnée par la formule de Scherrer :

$$< > = \frac{\qquad}{\qquad} \qquad \textbf{(II.3)}$$

où K représente le facteur de forme qui varie avec la forme du cristal, λ est la longueur d'onde du rayonnement utilisé, θ est l'angle de Bragg et β_L est la largeur du pic à mi-chemin entre le fond continu fond et sommet du pic exprimés en radians.

Dans un matériau, les déformations peuvent produire des effets sur les diagrammes de diffraction comme la présence de défauts cristalli

ns (dislocations, lacunes, etc.). L'effet des micro–contraintes se traduit par une distribution des distances interréticulaires autour de la valeur normale d_0 sans la présence des contraintes. Cette distribution entraîne un élargissement du profil du pic de Bragg autour de sa position d'origine donné par l'expression :

$$= \qquad \textbf{(II.4)}$$

où $= \overline{\Delta}$ est un paramètre de déformation qui tient compte de la variation de la distance inter-réticulaire, d, pour quantifier la distorsion du réseau cristallin. La déformation moyenne est donnée par la formule suivante :

$$< \ \ \% > = \frac{\qquad}{\qquad} \qquad \textbf{(II.5)}$$

avec β_G est la largeur à mi-hauteur mesurée pour chaque pic de diffraction (hkl).

La taille moyenne des grains (<D>) et le taux de microdéformations (<ε %>) des couches minces d'oxyde de titane (TiO_2) dopées avec différentes concentrations de cobalt (Co), élaborées par évaporation sous vide par effet Joule, ont été déterminés à partir de l'affinement des diagrammes de diffraction des rayons X à l'aide du logiciel High Score Plus. Ces données sont regroupées dans le tableau III-2.

Tableau III.2: *Paramètres microstructuraux des couches minces de TiO_2 dopées au Co.*

Teneur en Co (wt.%)	**Taille moyenne des grains, <D> (nm)**	**Microdéformations, $<\varepsilon> \times 10^{-3}$ (%)**
5	21,25	2,78
10	16,71	2,12
15	12,64	2,02

La figure III.3 montre l'évolution de la taille moyenne des grains (<D> en nm) et de la valeur moyenne des microdéformations (< ε > en %) du TiO_2 en fonction de la teneur en Co (wt.%). On observe clairement que la taille moyenne des grains diminue de manière monotone avec l'augmentation de la teneur en Co. Cette diminution de <D> est accompagnée d'une augmentation du taux de microdéformations (contraintes internes) < ε > avec la teneur en Co.

La diminution monotone de la taille moyenne des grains (<D>) avec l'augmentation de la teneur en Co peut être attribuée à l'effet inhibiteur des atomes de cobalt sur la croissance des grains. Les atomes de Co, en se logeant aux joints de grains, empêchent leur mouvement et leur croissance, conduisant ainsi à une réduction de la taille des grains.

Simultanément, l'augmentation des microdéformations (< ε >) indique une hausse des contraintes internes dans le réseau cristallin. Cette augmentation est probablement due aux différences de taille atomique et de valence entre le cobalt et le titane, qui créent des distorsions locales lorsqu'ils sont incorporés dans le réseau. Ces distorsions augmentent les contraintes internes et se manifestent sous forme de microdéformations.

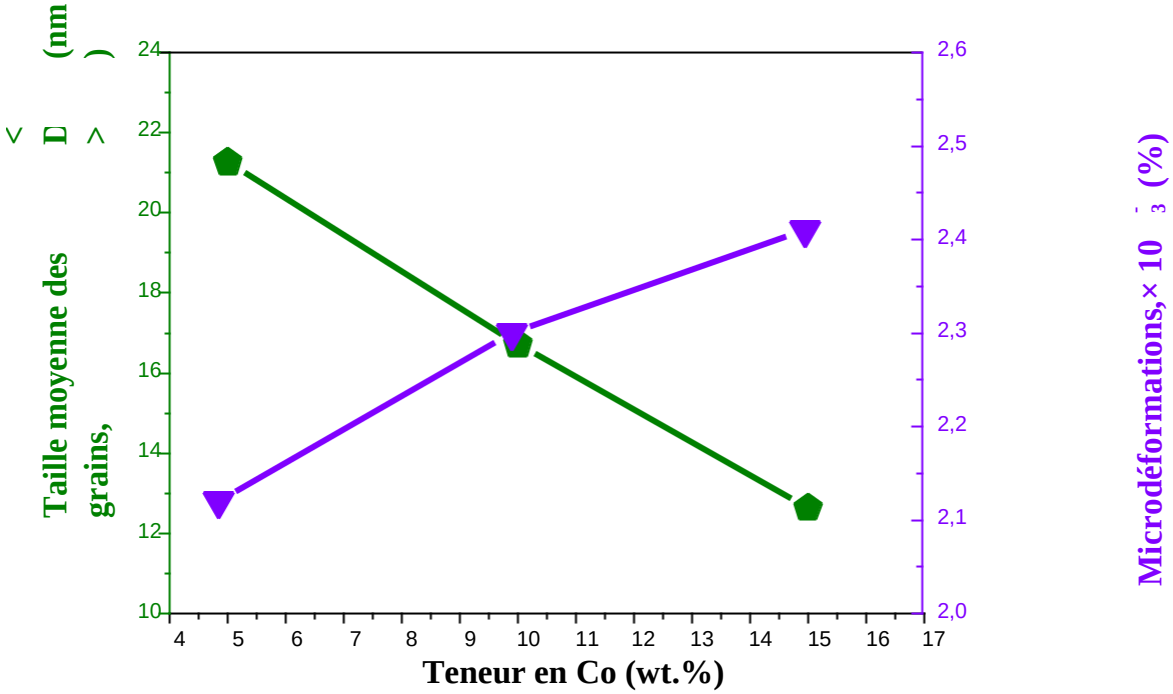


Figure III. 3 : *Variation de la taille moyenne des cristallites, <D>, et du taux moyen de microdéformations, <ε>, de TiO_2 dopés au Co*

III.2. Etude de la morphologie et analyse par EDX

Les images MEB (Microscopie Électronique à Balayage) des films de TiO_2 pur et dopés avec différentes concentrations de Co, présentées à la figure III.4 (a)–(d), révèlent plusieurs caractéristiques importantes. Les observations suivantes peuvent être tirées de ces images :

1.Uniformité des Films : Les films de TiO_2, qu'ils soient purs ou dopés, montrent une uniformité remarquable. L'absence de fissures indique que le processus de dépôt a été bien contrôlé, permettant d'obtenir des films homogènes.

2. Morphologie Dense : Les films présentent une morphologie dense, ce qui est crucial pour de nombreuses applications, notamment celles nécessitant des surfaces continues et homogènes, comme dans les dispositifs optoélectroniques et les revêtements protecteurs. Une morphologie dense assure également une meilleure résistance mécanique et une plus grande durabilité.

3.Couverture Complète du Substrat : La couverture uniforme de la surface du substrat par les films de TiO_2 indique que la technique d'évaporation sous vide par effet Joule est efficace

pour produire des films continus. Cette couverture complète est essentielle pour assurer des performances optimales dans les applications où l'intégrité du film est cruciale.

Les images MEB confirment que les films de TiO_2, qu'ils soient dopés ou non, sont de haute qualité avec une morphologie dense et une couverture uniforme. Ces caractéristiques sont prometteuses pour une variété d'applications technologiques, démontrant l'efficacité de la méthode de dépôt utilisée. Le dopage au cobalt, tout en influençant les propriétés structurales internes, n'a pas compromis l'uniformité ou l'intégrité des films, ce qui est un résultat positif pour l'optimisation des propriétés du TiO_2 pour des applications spécifiques.

En examinant l'image, il est évident que les particules du film de TiO_2 pur (figure III.4 (a)) sont très petites. À mesure que la concentration de dopage augmente (5, 10 et 15 wt.%) comme illustré dans les figures III.4 (b)-(d), une différence notable dans la taille des particules entre ces films est observée. Les particules des films de TiO_2 dopés à 5 wt.% sont plus grosses, avec une taille moyenne d'environ 22 nm. En revanche, les particules des films de TiO_2 dopés à 10 et 15 wt.% sont beaucoup plus petites, avec des tailles moyennes d'environ 17 nm et 13 nm respectivement.

La variation de la taille des particules observée dans les films de TiO_2 dopés avec différentes concentrations peut s'expliquer par plusieurs facteurs liés aux mécanismes de dopage et à la croissance des particules.

1. **TiO_2 pur (figure III.9 (a)) :**

   Les particules sont très petites, ce qui est typique pour le TiO_2 non dopé préparé par des méthodes comme la évaporation thermique à effet joule sur des substrats en verre. Les particules de petite taille peuvent être attribuées à une nucléation rapide suivie d'une croissance limitée.

2. **TiO_2 dopé à 5 wt.% (figure III.4 (b)) :**

   L'augmentation de la taille des particules à environ 22 nm pourrait être due à l'effet du dopant qui modifie les conditions de croissance des cristallites. Le dopant peut agir comme un centre de nucléation, augmentant ainsi la taille des particules formées. Cela peut également être dû à l'agrégation des particules initiales.

3. TiO_2 dopé à 10 et 15 wt.% (figures III.4 (c) et (d)) :

La réduction significative de la taille des particules (17 nm et 13 nm respectivement) à des concentrations de dopage plus élevées peut être expliquée par plusieurs mécanismes possibles :

- **Inhibition de la croissance des particules** : À des concentrations plus élevées, le dopant pourrait inhiber la croissance des particules en se fixant sur les surfaces actives, empêchant ainsi l'agglomération et la coalescence des particules.

- **Augmentation du nombre de sites de nucléation** : Une concentration plus élevée de dopant pourrait augmenter le nombre de sites de nucléation, ce qui conduit à la formation de nombreuses particules plus petites.

- **Modification de la structure cristalline** : Le dopant peut introduire des défauts dans la structure cristalline de TiO_2, limitant ainsi la croissance des cristallites.

L'augmentation initiale de la taille des particules avec un faible dopage, suivie d'une réduction significative à des concentrations de dopage plus élevées, met en lumière l'importance du dopage dans la modification des propriétés structurales des films de TiO_2. Comprendre ces mécanismes permet d'optimiser les conditions de synthèse pour obtenir les caractéristiques souhaitées du matériau pour des applications spécifiques.

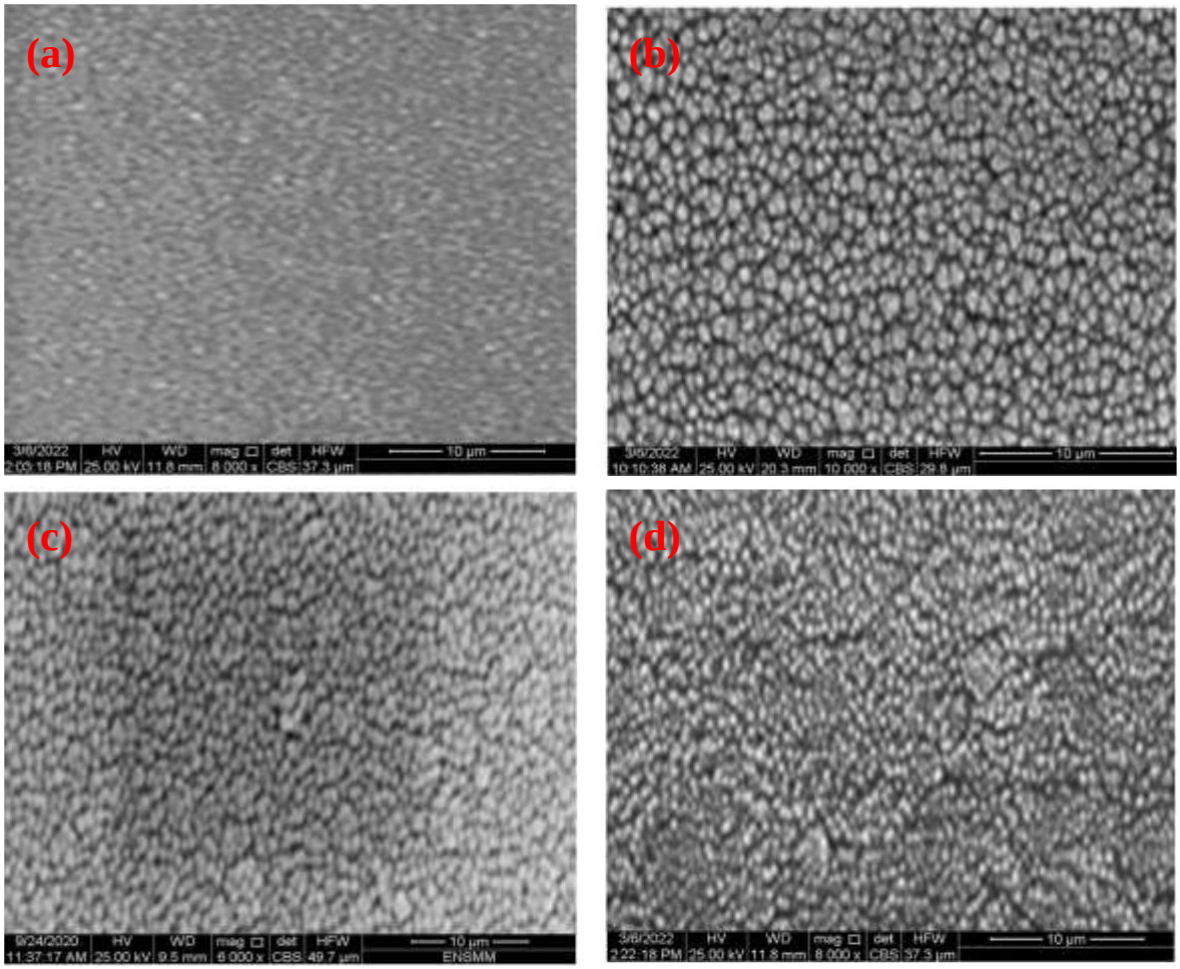


Figure III. 4 : *Images MEB de films (a) TiO_2 pur, (b) 5 wt .% (c) 10 wt.% et (d) 15 wt.% de TiO_2 dopés au Co.*

L'analyse des spectres de microanalyse par Énergie Dispersive de rayons X (EDX) des couches minces de TiO_2, dopées ou non dopées (figure III.5), révèle des informations cruciales sur la composition élémentaire de ces films. L'EDX de TiO_2 pur montre une répartition massique de 64,83 % d'oxygène et 36,17 % de titane, ce qui est proche de la composition stœchiométrique attendue pour le TiO_2, confirmant ainsi que le film est majoritairement constitué de TiO_2 pur. En revanche, l'analyse des couches minces de TiO_2 dopées avec différentes teneurs en cobalt (5, 10 et 15 wt.%) montre des répartitions massiques de Co très proches des valeurs nominales, à savoir 4,92 %, 9,81 % et 14,71 % respectivement. Cette proximité indique que le processus de dopage est bien contrôlé et que le cobalt est incorporé de manière homogène dans le film. La faible déviation par rapport aux valeurs nominales peut être attribuée à des variations locales dans la concentration de Co ou à des limitations de la technique EDX.

La composition élémentaire homogène suggérée par les analyses EDX est cruciale pour assurer des propriétés uniformes à travers le film. Le dopage efficace avec Co peut introduire des distorsions dans la structure cristalline du TiO_2, affectant ainsi ses propriétés physiques et chimiques. En particulier, la présence de Co peut modifier la bande interdite du TiO_2, influençant ses propriétés optiques et électroniques, ce qui pourrait être bénéfique pour des applications telles que la photocatalyse, les cellules solaires ou les capteurs. La capacité à contrôler précisément la teneur en dopant est essentielle pour la fabrication de matériaux aux propriétés optimisées. Les techniques de dépôt et les conditions de traitement thermique jouent un rôle crucial dans la réussite de ce contrôle.

Les films de TiO_2 dopés au Co peuvent trouver des applications dans divers domaines, notamment les dispositifs optoélectroniques, les catalyseurs pour la dégradation des polluants et les électrodes pour les batteries lithium-ion. Les résultats montrent également l'importance de techniques de caractérisation complémentaires pour obtenir une compréhension complète de la distribution et de l'impact du dopant dans le matériau. L'analyse EDX des films de TiO_2 dopés montre que les concentrations de Co mesurées sont proches des valeurs nominales, indiquant une incorporation efficace du dopant. Cette homogénéité et précision dans le dopage sont prometteuses pour le développement de matériaux avancés aux propriétés ajustées pour des applications spécifiques.

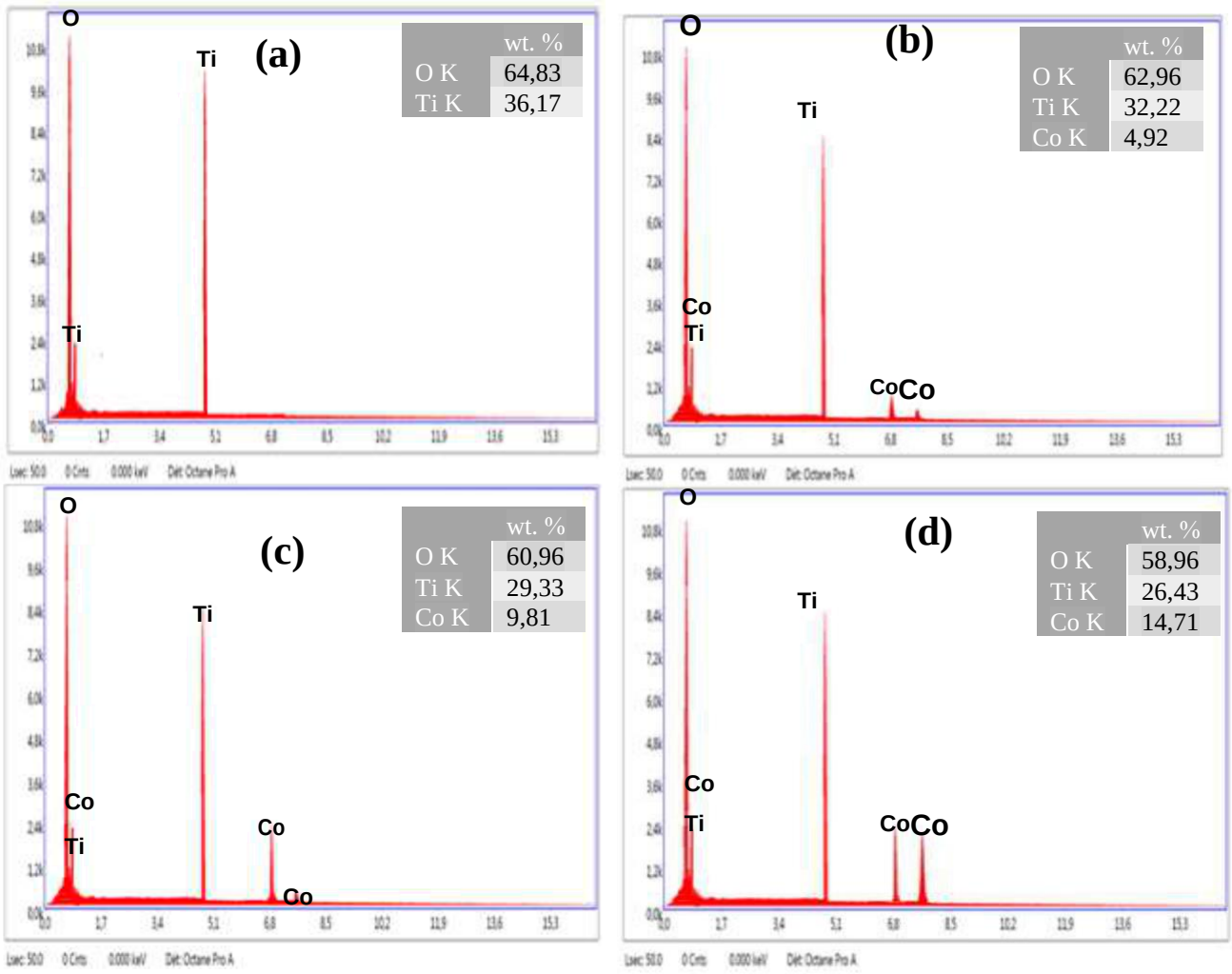


Figure III. 5 : *Spectres EDX de (a) TiO_2 pur, (b) 5 wt .% (c) 10 wt.% et (d) 15 wt.% Films de TiO_2 dopés au Co.*

III.3. Conclusion du chapitre

Des couches minces de TiO_2, à la fois non dopées et dopées au cobalt, ont été déposées sur des substrats en verre à l'aide de la technique d'évaporation sous vide par effet Joule. Les films obtenus ont ensuite été caractérisés à l'aide de la diffraction des rayons X (DRX) et de la microscopie électronique à balayage (MEB).

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Le travail présenté dans ce mémoire avait pour objectif d'élaborer des couches minces d'oxyde de titane (TiO_2) pur et dopé au cobalt (Co), préparées par le procédé d'évaporation sous vide par effet Joule, en vue de les appliquer dans les cellules solaires. Nous avons choisi d'étudier cet oxyde pour son intérêt dans le domaine de la photocatalyse, en raison de sa grande inertie chimique, de sa stabilité et de sa résistance mécanique. Le cobalt a été utilisé dans le but d'augmenter la performance du TiO_2 et de déplacer son activité vers le domaine du visible.

Deux techniques d'analyse, la diffraction des rayons X (DRX) et la microscopie électronique à balayage (MEB), ont été employées pour caractériser les films obtenus. L'étude par DRX des couches minces de TiO_2 non dopé montre la coexistence de la phase amorphe. Après dopage avec des concentrations de 5, 10 et 15 wt.% de cobalt, la phase anatase du TiO_2 coexiste également. Aucune phase individuelle de cobalt n'a été observée dans les spectres DRX, indiquant que le cobalt est bien incorporé dans la structure du TiO_2 sans former de phases séparées. La cristallinité des couches diminue avec l'augmentation de la concentration de cobalt, ce qui peut être attribué à l'introduction de distorsions dans le réseau cristallin.

La caractérisation morphologique par MEB montre que la surface des films est homogène, compacte et une morphologie dense. Les spectres EDX ont confirmé que les films minces élaborés avant et après le dopage sont bien des films de TiO_2. De plus, on observe une diminution du pourcentage massique de titane avec l'augmentation de la concentration de cobalt, ce qui est cohérent avec l'incorporation du dopant.

Ce travail montre que le dopage du TiO_2 avec du cobalt permet de modifier ses propriétés structurelles et morphologiques, ouvrant la voie à des applications améliorées dans le domaine des cellules solaires et de la photocatalyse. La méthode d'évaporation sous vide par effet Joule s'est avérée efficace pour produire des films de haute qualité, et les techniques de caractérisation employées ont fourni des informations essentielles sur la structure et la composition des films.

Références

Références

[1] Ulrike diebold , The Surface Science of Titanium Dioxide , science reports 48 (2003).

[2] B.S. JEONG et al, Conductivity in transparent anatase TiO_2 films epitaxially grown by reactive sputtering deposition, Solid-State Electronics 47, 2275–2278, (2003) p.3.8

[3] D. VAUFREY, Réalisation d'OLED à émission par la surface : Optimisation de structures ITO/ semiconducteurs organiques, Thèse de doctorat, Ecole centrale de Lyon, (2003) p.3. [4] R. Ben atia, «Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de titane (TiO2) obtenue par procédé Sol-Gel : l'effet de la température du recuit», mémoire de master, université de Biskra, (2016).

[5] J. GARNIER, Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs parspray CVD assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques, thèse de doctorat, école Nationale Supérieure d'Arts et Métiers. Paris, (2009) p.3.4.5.8.

[6] N. BOUBRIK, Comparaison des effets antireflets du SnO2 et ZnO utilisé commecouches antireflet sur les propriétés de la cellule solaire à homo-jonction, Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, (2013) p.5.6.

[7] F. YNINEB, Etude et réalisation de structure à base d'oxyde de zinc, Thèse de Doctorat, Université Mentouri de Constantine, (2015) p.5.

[8] S. ADACHi, Properties of Group-IV, III-V Semiconductors, John Wiley and Sons Ltd, (2005) p.5.6.

[9] M. LALANNE, L'affichage obligatoire du danger des produits domestiques : informer sans alarmer, Sciences de la société, (80), 128-145, (2010) p.7.

[10] Marc Burgelman, of materials in SCAPSModels for the optical absorption α( ) of materials in SCAPSModels, 2018.

[11] K.A.Fay¸cal, Th`ese De Doctorat, Univrsit´e Oran Es- Senia, 2009.

[12] M. Lalanne, Th`ese De Doctorat, Univrsit´e Toulouse, 2010.

[13] M.A. Flores Mendoza, R. Castanedo P´erez, G. Torres Delgado, O. Zelaya Angel, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 94 (2010), 80.

[14] M.Dahnoun, « Preparation and characterisation of Titaniumdioxide and Zinc oxidethin films via Sol-Gel (spin coating) technique for optoelectronic applications», mémoire de doctorat, université de Biskra.(2020).

[15] http://ruby.colorado.edu/~smyth/min/tio2.html.

[16] HANINI Faouzi, Thèse Présente pour Obtenir Le Diplôme de Doctorat En sciences En physique étude des propriétés physiques de couches minces TiO_2 élaborées par différentes techniques, Université Constantine 1, Faculté des sciences exacte département de physique. 27/11/2014.

[17] M.A. Flores Mendoza, R. Castanedo Pérez, G. Torres Delgado, O. Zelaya Angel, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 94 (2010), 80.

[18] M.Dahnoun, « Preparation and characterisation of Titaniumdioxide and Zinc oxidethin films via Sol-Gel (spin coating) technique for optoelectronic applications», mémoire de doctorat, université de Biskra.(2020).

[19] R.Benattia, «Elaboration et caractérisation des couches minces d‟oxyde de titane (TiO2) obtenue par procédé Sol-Gel : l‟effet de la température du recuit, Mémoire de Master Université de Biskra 2016.

[20] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Phys. Rev. B 13 (1976) 5188.

[21] P. WALDNER, G. ERIKSSON, ”Thermodynamic modeling of the system titanium-oxygen”, Calphad, Vol. 23, p 189-218, 1999.

[22] M. DESCHAMPS, B. HADJ SASSI, ”Amélioration des caractéristiques de frottement de l’alliage de titane TA6V par dissolution d’oxygène et durcissement superficielle contrôlés”, Journal of the Less Common Metals, Vol. 69, p 93-105, 1980.

[23]. Ambrus, Z. Balázs, N. Alapi, T. Wittman, N.et al. Applied Catalysis B : Environmental, 2008. *81*(1-2) : p. 27-37.

[24] Wang, C.Y., Pagel, R., Dohrmann, J. K.and Bahnemann, D. W, C. R. Chimie, 2006. *9*.

[25] Lukác, J., Klementová, M., Bezdicka, P., Bakardjieva, S., et al.,Applied Catalysis B: Environmental, 2007. *74*(1-2): p. 83-91.

[26] Fan, C., Xue, P. and Sun, Y.,Journal of Rare Earths, 2006. *24*(3): p. 309-313.

[27] Gracien, E. B. Shen, J. , Sun, X.R. , Liu, D. , et al.,Thin Solid Films, 2007. *515*(13): p. 5287-5297.

[28] Garzella, C., Bontempi, E., Depero, L.E. , Vomiero, A., et al.,Sensors Actuators B, 2003. *93* p. 495-502.

[29] Chao, H.E., Yun, Y.U., Xingfang, H.U., and Larbot, A.,Journal of the European Ceramic Society, 2003. *23* : p. 1457-1464.

[30] C.C. OEY, A.B. DJURICI ˇ c ´, H. WANG, K.K.Y MAN, W.K. CHAN, M.H. XIE, Y.H. LEUNG, A. PANDEY, J.M. NUNZI et P.C. CHUI : Nanotechnology, 17:706–713, (2006) p.25.

[31] A. J. BREEZE, et al, Charge transport in TiO_2/M E H- P P V polymer photovoltaics,

Physical review B 64.12:125205, (2001) p.25.

[32] Y. BOUACHIBA, Synthèse de films TiO_2 et étude structurale et optique, Mémoire de Magister, Université Mentouri Constantine 1, (2010) p.25.31.

[33] Herrmann, J.M., Catalysis. Today, 1999. 53 : p. 115-129

[34] Rabah Azouani. Élaboration de nouveaux nanomatériaux photocatalytiques actifs sous rayonnement visible. Génie des procédés. Université Paris-Nord - Paris XIII, 2009. Français.

[35]. Herrmann, J.M., Catalysis. Today, 1999. 53 : p. 115-129.

[36] Hoffmann, M.R., Martin, S.T., Choi, W., and Bahnemann, D.W., Chem. Rev., 1995.

[37] Rossi EM, Pylkkanen L, Koivisto AJ, Vippola M, Jensen KA, Miettinen M, et al.

[38] S. HAYA, Élaboration d'un nanomatériau mésoporeux de type NANORODS à base de dioxyde de titane (TiO_2), et sa mise en œuvre dans un procédé d`élimination photocatalytique des polluants organiques (PCP, MO, CV), Mémoire de Magister, Université d'Annaba, (2009) p.25.

[39] X. TANG, et al, Comparison of low crystallinity TiO_2 film with nanocrystalline anatase film for dye-sensitized solar cells, Journal of Colloid and Interface Science 330.2:386-391, (2009) p.25.

[40] S. CHALA, L'effet de dopage par l'aluminium sur les propriétés des couches minces du TiO_2 élaborées par voie Sol-Gel (spin caoting), Mémoire de Master, Université de Biskra, (2017) p.26.

[41] A. YAHIA, L'effet de la concentration de la solution sur les propriétés des couches minces de ZnO élaborées par la méthode sol gel (spin coating), Mémoire de Master, Université de Biskra, (2015) p.26.

[42] L.A. PATIL, D.N. SURYAWANSHI, I.G. PATHAN, D.M. PATIL, Indian Academy of Sciences ,1153–1160, (2013) p.26.

[43] A. Richardt, I. Richardt « les évaporations sous vide », Edition INFINE Paris 2000.

[44] A.Richard, Le vide : les couches minces, les couches dures, Paris : INFINE, 1994.

[45] Znaidi L , Sol–gel-deposited ZnO thin films: a review. Mater Sci Eng B (2010) 174 :18–30.

[46] Jing Xu, Yang H, Wuyou Fu, Kai Du, Sui Y, Chen J, Zeng Yi, Li M, Zou G, Preparation and magnetic properties of magnetite nanoparticles by sol–gel method. J Magn Magn Mater (2007) 309:307–311.

[47] K. A. Faycal, Thèse De Doctorat, Univrsite Oran Es- Senia, 2009

[48] F. Sehlan, A. Ramírez, E. Torres, A. Zehe, Analyse des surfaces des couches épitaxiales isolantes de CaF2 sur des substrats de (111) Si, Internet Electron. J. Nanoc. Moletrón. 5 (1) (2007) 913–920.

[49] R. R. Willey, **«** Practical design and production of optical thin films »**,** CRC (2002) 152

[50] D. M. Mattox, **«** Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing: film formation, adhesion, surface preparation and contamination control », William Andrew Publishing (1998) 31.

[51] O. Seddiki, Thèse de doctorat, Université Laval, Québec (2010) 32- 35.

[52] Eberhart J.P, Analyse Structurale ET Chimique des Matériaux, édition DUNOD paris (1997).

[53] Lupan O., Pauporté T., Chow L., Viana B., Pellé F., Ono L.K., Cuenya B.R .Heinrich H, Appl.Surf. Sci. 256 (2010) 1895-1907.

[54] G.G.Libowitz ,H.F. Hayes ,T.R.P.Gibb. Phys.Chem.,62(1958)76.

[55] L. Lutterotti, R. Campostrini, R. Di Maggio, Stefano Gialanella, Metastable Mechanically Alloyed and Nanocrystalline Materials, (1 and 2) (2000), 343, 657.

[56] Richardt C., Evans A, Encyclopedia of materials characterizations, Divison of read publishing USA

[57] Ermakov A.E., Yurchikov E.E., Barinov V.A., Phys. Met Metallogr. 1981, 52(6), (508).

[58] Bodea S., Thèse de doctorat. Université Josèphe Fourier de Grenoble I (2000)

[59] Martin J.L. George A, caractérisation expérimentale des matériaux II, P.P UNIV Romandes .1998.

[60] BASSEZ M.P, les microscopes électroniques, Université de Strasbourg, 2012.

[61] F. Yakuphanoglu, S. Ilican, M. Caglar, Y. Caglar, J. Opto-Electron. Adv. Mater. 9 (2007) 2180–2185.

[61] B.J. Lokhande, P.S. Patil, M.D. Uplane, Studies on structural optical and electrical properties of boron doped zinc oxide films prepared by spray pyrolysis technique, Phys. B 302– 303 (2001) 59–63.