

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
HOUARI BOUMEDIENE

Faculté de Physique



Thèse

Présenté en vue de l'obtention du grade de Docteur

En : PHYSIQUE

Spécialité : Sciences Nucléaires et interaction rayonnement matière

Par : *Hazem Rafik*

Thème

Etude des défauts créés par irradiation aux ions lourds rapides et leurs effets sur la propriété photocatalytique des couches minces de TiO_2

Soutenu publiquement le 15 / 06 / 2014, devant le jury composé de :

Mr. S. OUICHAOU	PROFESSEUR USTHB	Président
Mr. M. IZERROUKEN	DIRECTEUR DE RECHERCHE (CRND)	Directeur de thèses
Mr. M. BELGAID	PROFESSEUR USTHB	Co-directeur
Mr. M. BENGUERBA	PROFESSEUR USTHB	Examineur
Mr. A. MEFTAH	PROFESSEUR U. SIKDA	Examineur
Mme Z. MOKRANI	DIRECTRICE DE RECHERCHE (CRNA)	Examinatrice
Mr. M. TRARI	PROFESSEUR USTHB	Invité

A mes chers parents

A mon épouse

A mes enfants : Wail, Cyrin, Maram et Said Abderraouf

A mes deux sœurs

A mes frères

A tous ceux qui me sont chers.

Remerciements

Mes remerciements les plus distingués s'adressent à mon encadreur, Monsieur le directeur de recherche, **Mahmoud Izerrouken** pour m'avoir initié à la recherche et m'avoir encadré tout au long de cette thèse en me faisant partager toute son expérience. Il m'a fait découvrir ce domaine de recherche, Il n'a cessé de me prodiguer ses conseils, ses critiques et ses encouragements. Tout au long de ce parcours, j'ai pu apprécier sa rigueur, sa compétence, son aide précieuse, sa patience, et j'ai pu ainsi profiter de ses connaissances et de ses conseils. Je lui exprime aujourd'hui toute ma gratitude et ma reconnaissance.

Je suis très reconnaissant, à **Mr Mohamed Trari** Professeur à l'USTHB et Directeur du laboratoire des énergies renouvelables de m'avoir accueillie au sein de son laboratoire dans le quel j'ai réalisé la partie photo-catalyse de ce travail, Je le remercie pour son soutien, son aide précieuse et sa grande patience, de m'avoir initié en photo-catalyse et d'avoir partagé son expérience en me transmettant des conseils pertinents.

Un très grand merci à **Mr Benyagoub Abdennacer** Directeur de Recherche, (CIMAP) Caen France, pour la réalisation des irradiations aux ions de Xe à GANIL, pour ces remarques et pour son aide.

Je remercie tout particulièrement **Mr. Belgaid Mohamed** Professeur USTHB pour son co-encadrement, pour ses aides précieuses au cours de l'année théorique, pour sa grande gentillesse, son soutien et sa disponibilité.

Je remercie très chaleureusement **Mr Ouichaoui Saad** Professeur à l'USTHB, l'un de mes professeurs de première année post-graduation, pour m'avoir fait l'honneur de présider ce jury.

Mes remerciements les plus élogieux à **Mr Benguerba Messaoud** Professeur à l'USTHB, à **Mr. Mefteh Ali** Professeur à l'université de Skikda et à **Mme Mokrani Zohra** Directrice de recherche (CRNA) de m'avoir honoré par leur présence au jury entant qu'examineurs.

Je remercie également **Mr Ghamnia**, Professeur à l'université d'Essénia Oran et Directeur du laboratoire de LSMS du département de physique, pour sa contribution à ce travail à travers la réalisation des caractérisations AFM en mode tapping.

Je remercie **Mr le chef de département d'optique et de mécanique de la faculté des sciences**, de l'université de Ferhat Abbas de Sétif pour les analyses AFM en mode contact.

Je remercie aussi **Mr kermadi**, chargé de recherche à l'UDTS Alger, pour l'élaboration des films TiO_2 .

Table des matières

Introduction	7
---------------------	----------

Chapitre I : Interaction ions matière

Introduction	11
I. Interaction ions matière	11
I.1 Perte d'énergie	11
I.2. Théorie classique de l'interaction	14
I.2.1 Diffusion de Rutherford	14
I.2.2. Calcul de la perte d'énergie due aux chocs coulombiens	17
I.3. Perte d'énergie nucléaire	17
I.4. Perte d'énergie électronique	19
I.4.1. Domaine de grandes vitesses $v_1 \gg Z_1^{2/3} v_B$	20
I.4.2. Domaine de vitesses intermédiaires $v_1 \sim Z_1^{2/3} v_B$	22
I.4.3. Domaine des basses vitesses $v_1 \ll Z_1^{2/3} v_B$	23
I.5. Comparaison entre la perte d'énergie électronique et nucléaire	23
I.6. Défauts créés par irradiation aux ions	24
I.6.1 Défauts créés par collision élastiques	25
I.6.2 Défauts créés par collisions électronique	25
I.7. Modèles de formation de défauts	27
I.7.1. Modèle de la pointe thermique	27
I.7.2. Modèle de l'explosion coulombienne	30
I.7.3 Modèle excitonique	31
I.8. Formation de défauts à la surface par irradiation aux ions	34
Références	35

Chapitre II : Dioxyde de titane (TiO₂)

Introduction	38
II.1. Généralités sur les couches minces	38
II.2. Techniques d'élaboration	38
II.2.1. Description de la méthode sol-gel	39
II.3. Dioxyde de titane	41
II.3.1. Approche historique et actualité de TiO ₂	41
II.3.2. Structure cristalline de TiO ₂	41
II.3.3. Propriétés optiques et thermodynamiques de TiO ₂	44
II.3.4. Propriétés électroniques	45
II.3.5. Non stœchiométrie de TiO ₂	45
II.3.6 Application de TiO ₂	46
II.4. Défauts dans les solides	46

III.4.1. Défauts ponctuels	47
II.4.1.1. Défauts ponctuels intrinsèques	47
(i) <i>Lacune</i>	47
(ii) <i>Self-interstitial (auto-interstice)</i>	47
(iii) <i>Les défauts anti sites</i>	48
II.4.1.2. Défauts ponctuels extrinsèques	48
II.4.2. Défauts natifs ponctuels dans le TiO ₂	48
II.4.2.1. Nature de défauts	49
II.4.2.2. Caractérisation des défauts natifs dans le TiO ₂	51
a) <i>Titane interstitiel Ti_i</i>	51
b) <i>Lacunes de Titane V_{Ti}</i>	51
c) <i>Oxygène interstitiel O_i</i>	51
d) <i>Lacune d'oxygène V_O</i>	52
II.5. Centres colorés	53
II.6. Aspect photocatalytique de TiO ₂	54
II.7. Etat de connaissance sur le TiO ₂ sous irradiation aux ions	57
II.7.1. Comportement de TiO ₂ sous irradiation aux ions	57
Références	63

Chapitre III : Dispositifs expérimentaux et méthodes d'analyse

Introduction	67
III.1. Elaboration des films de TiO ₂	67
III.2. Dispositifs d'irradiation	68
III.2.1. Grand Accélérateur National d'Ions Lourds (GANIL)	68
III.2.2. Accélérateur iTemba LAB	70
III.2.3 Irradiation aux rayons gamma	74
III.3. Techniques de caractérisation	74
III.3.1. Diffraction des rayons X (DRX)	75
III.3.1.1. Obtention des rayonnements X	75
III.3.1.2. Interférence	76
III.3.1.3. Mesure de la taille des grains	77
i) <i>Méthode de Debye Scherrer</i>	78
ii) <i>Méthode des largeurs intégrales</i>	78
III.3.1.4. Aire des pics de diffraction	79
III.3.1.5. Position des pics de diffraction	79
III.3.2. Microscope à force atomique 'AFM'	79
III.3.2.1. Microscope et le principe de mesure	80
III.3.2.2. Modes de mesure en AFM	83
a) <i>Mode contact</i>	83
b) <i>Mode non contact</i>	83
c) <i>Mode Tapping</i>	84
III.3.3. Spectrophotométrie UV-Vis	84

III.3.4. Technique de quatre pointes	87
Référence	89

Chapitre IV : Résultats et discussion de la caractérisation

Introduction	91
IV.1. Caractérisation des échantillons avant irradiation	91
IV.2. Endommagement induit par irradiation aux ions	97
IV.2.1. Etude des propriétés structurales	97
IV.2.2. Evolution des propriétés électrique	107
IV.2.3. Evolution des propriétés optiques	108
IV.2.4. Etude des propriétés morphologiques	111
Référence	119

Chapitre V : Etude des propriétés photocatalytiques

Introduction	123
IV.1. Effets d'irradiation aux ions lourds rapides sur l'activité photocatalytique des films TiO ₂	123
IV.2. Effets d'irradiation aux rayonnements gamma sur l'activité photocatalytique des films TiO ₂	128
IV.3. Interprétation du comportement photocatalytique des films TiO ₂ sous irradiation aux ions et rayons gamma	128
Références	133

Conclusion générale	134
----------------------------	------------

Introduction

Les effets induits par le dépôt d'énergie par irradiation aux ions lourds rapides dans les matériaux font encore l'objet de recherches très intenses.

Dans le domaine de l'interaction ion-matière, la problématique capitale est de connaître le comportement du matériau vis-à-vis de l'irradiation. Le mécanisme par lequel l'énergie des ions est déposée dans le matériau est la question incontournable dans le phénomène d'irradiation.

Ainsi, l'utilisation d'ions lourds rapides permet de produire de fortes densités d'excitation électronique dans les matériaux. L'énergie reçue par le matériau est alors tellement importante et soudaine qu'elle peut produire des régions perturbées. La compréhension des mécanismes régissant la relaxation de cette perturbation est d'un grand intérêt en recherche fondamentale.

Beaucoup de travaux expérimentaux ont été consacrés à l'étude du mécanisme de formation de défauts dans les matériaux massifs. Plusieurs modèles, notamment la pointe thermique et l'explosion coulombienne, ont permis d'expliquer les défauts observés dans divers types de matériaux. Par contre, le mécanisme de formation de défauts dans les couches minces et à la surface (formation des bosses) reste encore mal connu. Les difficultés proviennent du fait que tous les événements se produisent avec des temps caractéristiques très courts et sur de faibles distances.

Plusieurs études des propriétés du dioxyde de titane TiO_2 sous irradiation aux ions lourds rapides ont été effectuées. Néanmoins, le comportement de plusieurs autres propriétés de ce matériau reste à élucider. Nous envisageons apporter, par ce travail, plus de détail sur l'évolution des propriétés de ce matériau induit par irradiation aux ions lourds rapides notamment sur le rendement photocatalytique.

Le TiO_2 sous forme de couches minces, élaborées par sol-gel, a été irradié dans le régime du pouvoir d'arrêt électronique par des ions Xe de 90 MeV et Cu de 25.78 MeV.

Les modifications des propriétés structurales, électriques, optiques et morphologiques de ce matériau induites par les irradiations aux ions lourds rapides ont été étudiées. L'évolution de la propriété photocatalytique des films TiO_2 après irradiation aux ions lourds et aux rayons gamma, à travers la réduction du chromate et éosine respectivement, sera traitée.

Le premier chapitre présente le processus de ralentissement d'un ion dans la matière. Les différents modèles de formation de défauts en volume et en surface seront également discutés.

Dans le deuxième chapitre, nous donnerons une représentation générale des propriétés du matériau objet de cette étude, de la technique d'élaboration des films, ainsi que les défauts natifs. La deuxième partie de ce chapitre est consacrée à la description de l'état de connaissances sur le comportement des films de TiO_2 sous irradiation aux ions lourds rapides.

Le troisième chapitre est consacré à la description des différents dispositifs expérimentaux. Ceci concerne tout d'abord les accélérateurs d'ions utilisés dans ce travail et les différents paramètres d'irradiation. Les techniques de caractérisation employées sont ensuite présentées : la diffraction de rayons X à angle rasant pour suivre l'apparition d'un désordre structural, la technique des Quatre pointes pour la mesure de la résistivité, la spectrophotométrie UV-visible qui renseigne sur l'évolution des propriétés optiques et finalement la microscopie à force atomique AFM pour identifier l'évolution de l'état de la surface.

Le chapitre quatre est consacré à l'étude expérimentale de l'endommagement induit par irradiation aux ions de Xe et Cu et son effet sur les différentes propriétés structurales, électriques, optiques, et morphologiques des films TiO_2 . Les résultats seront interprétés et comparés à ceux de la littérature.

Le cinquième chapitre est dédié à l'étude de l'influence des défauts ainsi créés, par irradiation aux ions lourds rapides et aux rayons gamma, sur l'évolution de l'activité photo catalytique des films TiO_2 .

Chapitre I : Interactions ion matière

Introduction

Nous discutons dans ce premier chapitre les processus d'interaction d'un ion projectile avec la matière ainsi que les phénomènes d'endommagement résultants. Il est nécessaire de comprendre la façon dont l'énergie de l'ion est déposée dans la matière pour en corréler l'endommagement induit. Nous présentons les différents mécanismes d'interaction ainsi que la perte d'énergie d'un projectile dans la matière.

La réponse du solide, suite au passage de l'ion, sera abordée par la description des mécanismes de mise en mouvement des atomes conduisant à la formation de défauts.

I. Interaction ion matière

Lors de l'irradiation d'un solide, l'ion projectile transfère son énergie au milieu par une succession d'interactions. Les effets subits par une cible irradiée sont principalement dus au dépôt de l'énergie cinétique du projectile.

Si nous négligeons les réactions nucléaires qui, pour les ions considérés, ont des sections efficaces trop faibles pour apporter une contribution notable à l'endommagement, nous pouvons distinguer, suivant la manière de dépôt d'énergie cinétique, deux régimes de collisions ; le régime de collisions élastiques et le régime de collisions inélastiques.

I.1 Pouvoir d'arrêt

La quantité d'énergie perdue par l'ion pendant son ralentissement dans la cible constitue un paramètre important pour comprendre les processus d'endommagement du matériau. Ce paramètre est appelé « pouvoir d'arrêt » noté S . Il est défini comme étant l'énergie perdue par l'ion dans la cible par unité de longueur ($-dE/dx$), c'est une perte d'énergie linéique qui s'exprime en keV/nm, et est caractéristique du milieu traversé, de la nature et de l'énergie de l'ion incident.

$$S = -\frac{dE}{dx}$$

Selon le processus collisionnel (interactions élastiques ou inélastiques), une perte d'énergie nucléaire $\left(\frac{dE}{dx}\right)_n$ ou électronique $\left(\frac{dE}{dx}\right)_e$ sera respectivement définie.

Lors d'une irradiation, la perte d'énergie totale du projectile $\left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{tot}}$ est la somme de la perte d'énergie nucléaire et électronique, d'après Lind et al [Lin 63] :

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{tot}} = \left(\frac{dE}{dx}\right)_n + \left(\frac{dE}{dx}\right)_e \quad \text{I.1}$$

Le pouvoir d'arrêt total permet d'évaluer le parcours réel de l'ion projectile dans la matière.

Dans le cas d'une cible polyatomique comme le dioxyde de titane, l'estimation de la perte d'énergie doit tenir compte des pertes d'énergie induites par chaque type d'atome i selon leur densité volumique N_i et leur masse molaire A_i respectives. La perte d'énergie moyenne, définie par la règle d'additivité de Bragg, est la somme de la perte d'énergie induite par chacun des constituants :

$$\frac{dE}{dx} = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^n N_i \cdot A_i \left[\frac{dE}{dx} \right]_i \quad \text{I.2}$$

$$M = \sum_{i=1}^n N_i A_i$$

Par succession d'interactions subites par l'ion incident dans la cible, ce dernier voit sa vitesse diminuer. À l'arrêt, l'ion se trouve piégé dans la matière (implantation). Il est possible de définir le parcours R_p de l'ion le long de sa trajectoire dans la cible par la relation:

$$R_P = \int_0^{E_1} \left(\frac{dE}{dx} \right)^{-1} dE \quad I.3$$

E_1 représente l'énergie cinétique initiale de la particule à son entrée dans le milieu.

Le parcours projeté représente la projection du parcours de l'ion sur la direction initiale d'incidence.

La figure I.1 montre l'évolution du parcours projeté de divers ions dans le TiO_2 en fonction de l'énergie du projectile.

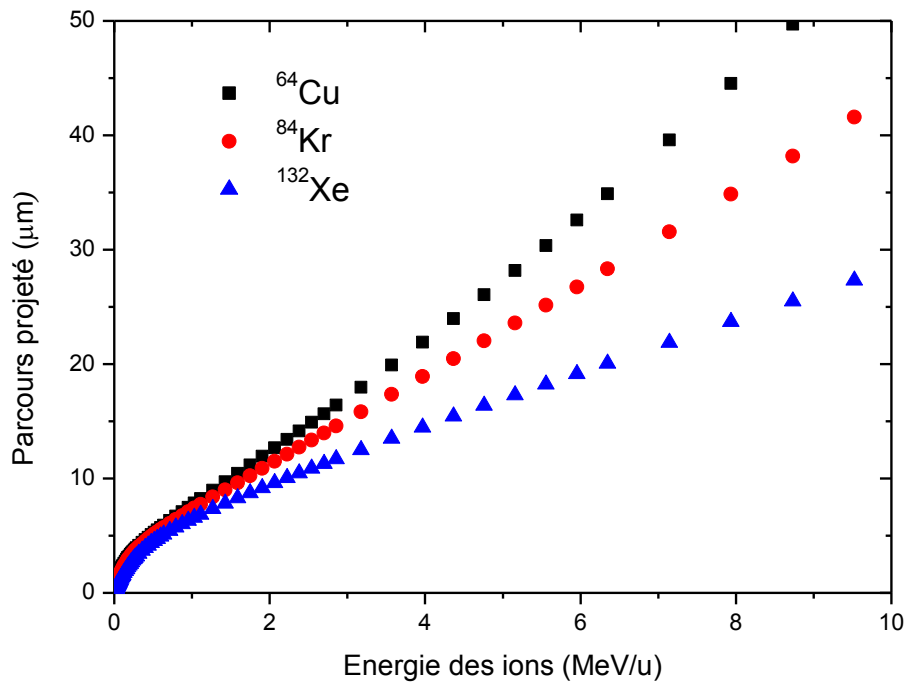


Figure I.1 Evolution du parcours projeté de divers ions dans une cible de TiO_2 en fonction de l'énergie des ions. Les courbes ont été déduites du code de calcul TRIM 2008.

I.2. Théorie classique de l'interaction

Dans ce contexte, nous considérons le cas des projectiles ayant une vitesse v_1 très supérieure à celle de la cible v_2 ($v_1 \gg v_2$). Deux types d'interaction sont possibles : interaction avec les noyaux de la cible et interaction avec les électrons de la cible.

- Pour des collisions du projectile avec les noyaux de la cible :

$v_2 \approx 0$, les noyaux de la cible sont considérés au repos.

- Pour des collisions avec les électrons de la cible :

$v_2 = v_0 = (e^2/4\pi\hbar\epsilon_0) = c/137$. v_0 est la vitesse caractéristique de Bohr, c vitesse de la lumière, $\hbar$ constante de Planck, e charge de l'électron et ϵ_0 la permittivité du vide.

Dans ces conditions, nous pouvons décrire le problème comme une diffusion par un potentiel central $V(r) = q_1 q_2 / r$; q_1 et q_2 étant respectivement les charges du projectile et de la cible.

I.2.1. Diffusion de Rutherford

En mécanique classique, les collisions binaires entre deux corps sont complètement déterminées par leurs vitesses, leurs masses, leur paramètre d'impact, leurs charges et le potentiel d'interaction Coulombien. L'étude de la diffusion d'un ion (M_1, Z_1, v_1) d'énergie E par une cible (M_2, Z_2) est ramené à une diffusion d'une particule fictive (ou relative) de masse égale à la masse réduite μ du système par le potentiel d'interaction. Cette particule fictive est à une distance r du centre de masse du système (cdm) qui est aussi la distance entre les particules réelles (fig. I.2).

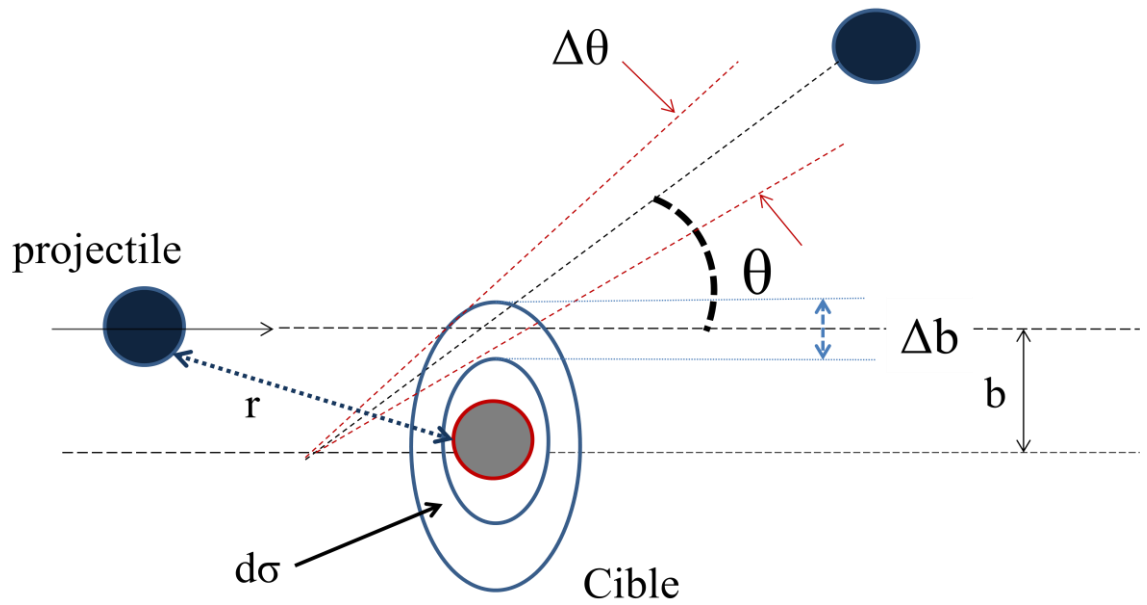


Figure I.2 Caractérisation classique de l'interaction entre deux corps en fonction du paramètre d'impact b , de l'angle de diffusion θ et de la section efficace différentielle de collision $d\sigma$.

La particule fictive possède une vitesse v qui est la vitesse relative des deux particules réelles.

$$\mu = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2} \quad , \quad V(r) = \frac{q_1 q_2}{r}$$

q_1 et q_2 sont respectivement, la charge du projectile et de la cible,

M_1 : masse du projectile d'énergie E et de vitesse v_1 ,

M_2 : masse de la particule cible, supposée au repos,

μ : Masse réduite définie par.

Pour une collision coulombienne, dans le référentiel centre de masse, la relation entre le paramètre d'impact b et le diamètre de collision P et l'angle de diffusion θ est donnée par :

$$\tan\left(\frac{\theta}{2}\right) = \frac{P}{2b}$$

Le diamètre de collision P représente la distance minimum d'approche entre la particule

incidente et la particule cible, lors d'un choc frontal ($b = 0$), défini par :

$$\frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 P} = \frac{\mu v_1^2}{2}, \quad P = \frac{2Z_1 Z_2 e^2}{\mu v^2} \quad I.4$$

L'énergie cinétique transférée à la cible est donnée par :

$$T = T_{\max} \sin^2 \frac{\theta}{2} \quad I.5$$

On a

$$\frac{1}{\sin^2 \frac{\theta}{2}} = 1 + \frac{1}{\tan^2 \frac{\theta}{2}}$$

et

$$\tan\left(\frac{\theta}{2}\right) = \frac{P}{2b}$$

Nous remplaçons dans I.5 :

$$T = T_{\max} \frac{1}{1 + \left(\frac{2b}{p}\right)^2} \quad I.6$$

$T_{\max}$ est l'énergie maximale transférée dans le cas d'un choc frontal, elle est donnée par :

$$T_{\max} = \frac{4M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} E \quad I.7$$

I.2.2. Calcul de la perte d'énergie due aux chocs coulombiens

La section efficace $d\sigma$ pour un choc à transfert compris entre T et $T+dT$ correspond à un paramètre d'impact compris entre b et $b+db$ est donnée par Rutherford [Ruth 1911] :

$$d\sigma(E, T) = 2\pi b db = \pi \left(\frac{P}{2}\right)^2 T_{\max} \frac{dT}{T^2} \quad I.8$$

La perte d'énergie est donnée par l'expression :

$$-\left(\frac{dE}{dx}\right) = N \int_{T_{\min}}^{T_{\max}} T d\sigma(E, T)$$

N est la densité atomique.

Si on remplace $d\sigma$ par l'expression I.8 et $(T_{\max})$ par (I.7) et P par (I.6) on obtient :

$$\begin{aligned} -\left(\frac{dE}{dx}\right) &= N \left(\frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \frac{2\pi}{M_2 v_1^2} \int_{T_{\min}}^{T_{\max}} \frac{dT}{T} \\ -\left(\frac{dE}{dx}\right) &= N \left(\frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \frac{2\pi}{M_2 v_1^2} \ln \frac{T_{\max}}{T_{\min}} \quad I.9 \end{aligned}$$

I.3. Perte d'énergie nucléaire

Ce processus de ralentissement domine à des énergies de projectile (< 0.1 MeV/u). Le projectile dépose son énergie par des chocs élastiques avec les noyaux de la cible. L'interaction est de type coulombien, plus ou moins écrantée.

Ce processus de diffusion peut être gouverné par la mécanique classique qui permet de décrire correctement ce type d'interaction. Les pertes d'énergie par collisions élastiques sont déterminées uniquement à l'aide du paramètre d'impact b et l'énergie E du projectile.

Ces transferts d'énergie conduisent directement à des déplacements d'atomes et par conséquent à la création de défauts provoquant un endommagement du matériau.

En prenant un potentiel coulombien pur, la probabilité de transférer, une énergie T à un atome de la cible est donnée par la relation (I-9) en remplaçant q_2 la charge du noyau par Z_2e .

La perte d'énergie par chocs nucléaires est donnée par :

$$-\left(\frac{dE}{dx}\right)_n = NZ_2^2 \left(\frac{q_1 e}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \frac{2\pi}{M_2 v_1^2} \ln \frac{T_{\max}}{T_{\min}} \quad I.10$$

Cette formule du pouvoir d'arrêt nucléaire comme donnée ci dessus est une approximation grossière. L'effet d'écrantage des noyaux atomiques dû au nuage électronique des atomes cible et du projectile n'est pas tenu en compte. Il est alors justifié de considérer un modèle pour lequel cet effet sera bien considéré. En utilisant un potentiel écrané de type Thomas-Fermi (un potentiel coulombien, pondéré par une fonction d'écran).

$$U_{TF}(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \varphi(r/a_{TF})$$

a_{TF} représente le rayon d'écrantage et $\varphi(r/a_{TF})$ est la fonction d'écrantage qui dépend à priori de la vitesse de l'ion, vu que l'écrantage dépend de l'état de charge de l'ion et des atomes cibles.

Une expression analytique plus réaliste du pouvoir d'arrêt nucléaire est proposée par Biersack [Bie 68] :

$$-\left.\frac{dE}{dx}\right|_n = 4\pi N a_{TF} \left[\frac{M_1}{M_1 + M_2} \right] \cdot Z_1 Z_2 e^2 \cdot \frac{\ln(\varepsilon)}{2\varepsilon(1 - \varepsilon^{-1.49})} \quad I.11$$

$$a_{TF} = \frac{0.4685}{[Z_1^{1/2} + Z_2^{1/2}]^{2/3}} \text{ (Å)}$$

$$\varepsilon = \frac{M_2}{M_1 + M_2} \frac{E_1}{Z_1 Z_2 e^2} \cdot a_{TF}$$

I.4. Perte d'énergie électronique

La perte d'énergie électronique d'un ion incident, ayant une énergie supérieure à 0.1 MeV/u, dans une cible, se fait essentiellement par des collisions inélastiques entre l'ion incident et les électrons des atomes cible. L'énergie cinétique totale de la particule dans une telle interaction n'est pas conservée.

Dans le cas d'une telle collision ion-atome, chacun des deux partenaires peut voir sa population électronique modifiée. Cette modifications des deux configurations électroniques dépendent des processus fondamentaux intervenant dans les collisions inélastiques telles que, l'excitation, l'ionisation et la capture électronique. Il est donc indispensable de définir un paramètre Z_1^*e qui est la charge effective de l'ion dans la matière.

Quand la vitesse de l'ion incident devient inférieure à la vitesse orbitale des électrons les moins liés, l'ion cesse d'interagir principalement avec les électrons de la cible et commence à interagir avec les atomes via des potentiels écrantés.

Le dépôt par collisions inélastiques d'énergie dépend de la vitesse v_I de l'ion incident. En comparant cette vitesse à la vitesse orbitale des électrons de la cible (vitesse de Bohr v_B), nous pouvons distinguer trois domaines du ralentissement:

I.4.1. Domaine de grandes vitesses $v_I \gg Z_1^{2/3} v_B$

Dans ce cas, l'ion incident est complètement épluché de ses électrons, il peut être considéré comme un ion de charge ponctuelle ($Z_1^*e = Z_1e$). Son ralentissement résulte des interactions coulombiennes avec les électrons de la cible.

Si l'énergie des ions incidents est suffisamment élevée, de telle sorte que l'énergie transférée aux électrons cible soit supérieure à l'énergie de liaison de ces électrons, les électrons de la cible peuvent en première approximation être considérés comme libres et indépendants. Ceci revient à traiter les chocs inélastiques comme des chocs élastiques avec les électrons.

Dans ce contexte, l'interaction de l'ion incident avec les électrons de la cible est ramenée à des collisions binaires. Ces interactions locales, qui sont attribuées aux interactions coulombiennes à courte portée, correspondent à des grands transferts d'énergie provoquant l'ionisation des atomes cibles.

L'expression du pouvoir d'arrêt dans ce domaine de vitesses, obtenue par un calcul classique (voir I.9), est donnée par la relation suivante :

$$-\left(\frac{dE}{dx}\right)_e = N_1 \left(\frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \frac{2\pi}{M_2 v_1^2} \ln \frac{T_{\max}}{T_{\min}} \quad I. 12$$

$N_1 = N Z_2$: la densité électronique de la cible,

N : la densité atomique de la cible.

$T_{\min}$ est prise comme l'énergie d'ionisation I des atomes cible.

$$T_{\max} = (4m_e M_1) / (M_1 + m_e)^2 \approx 2m_e v_1^2 (M_1 \gg m_e), m_e \text{ est la masse de l'électron.}$$

Comme c'est une interaction entre l'ion projectile et les électrons des atomes cible, en remplaçant q_1 par $Z_1 e$ et q_2 par e , e étant la charge de l'électron.

Le pouvoir d'arrêt électronique est donné par la formule [Bethe 1933]:

$$-\left(\frac{dE}{dx}\right)_e = N \frac{2\pi Z_1^2 e^4}{(4\pi \varepsilon_0)^2} \frac{Z_2}{m_e v_1^2} \ln \frac{2 m_e v_1^2}{I} \quad I. 13$$

Où I est le potentiel d'ionisation des atomes cible.

Les phénomènes d'excitation produits par les ions incidents dans la cible n'ont pas été pris en considération dans cette étude. Pour tenir compte de ces processus, Beth a développé une formule de la perte d'énergie, en prenant en compte les interactions inélastiques qui conduisent à des phénomènes d'excitations (en plus des ionisations).

$$-\left(\frac{dE}{dx}\right)_e = N \frac{4\pi Z_1^2 e^4}{(4\pi \varepsilon_0)^2} \frac{Z_2}{m_e v_1^2} \ln \frac{2 m_e v_1^2}{\hat{I}} \quad I. 14$$

Le terme $\hat{I}$ est l'énergie d'excitation moyenne des atomes dans la cible. Il est donné par la formule semi-empirique ($\hat{I} \approx 10 Z_2 \text{ eV}$).

Dans ce domaine la perte d'énergie électronique est donc proportionnelle à $(1/v_1^2) \propto (1/E)$, cela signifie que la perte d'énergie diminue lorsque l'énergie de la particule augmente. Cette formule est valable pour les ions de très grande vitesse et non relativiste.

Afin d'étendre le domaine de validité de la formule de Bethe, une expression plus complète de la perte d'énergie électronique a été établie par Bethe et Bloch par des calculs quantiques. Cette nouvelle formulation tient compte de la charge effective et prend en considération la correction des couches profondes qui augmente avec la diminution de la vitesse ainsi que les effets relativistes et de la densité du matériau cible :

$$-\frac{dE}{dx}\bigg|_e = 4\pi(NZ_2) \left[\frac{Z_1 e^2}{4\pi\epsilon_0} \right]^2 \frac{M_1}{2m_e E_1} \left[\ln \left[\frac{2m_e v_1^2}{I(1 - \beta^2)} \right] - \beta^2 - \frac{C}{Z_2} - \delta \right] \quad I.15$$

$$\beta = v_1/c \quad \text{et} \quad C = \sum_i \frac{c_i}{Z_2}$$

C représente la correction des couches profondes et δ la correction de l'effet de la densité du solide.

I.4.2. Domaine de vitesses intermédiaires $v_1 \approx Z_1^{2/3} v_B$

Quand la vitesse du projectile diminue, le processus de capture entre en concurrence avec celui de l'ionisation, l'ion projectile n'est alors plus totalement épluché, il capte des électrons de la cible et voit ainsi son état de charge diminuer, les électrons des couches profondes des atomes de la cible cessent progressivement de contribuer à la perte d'énergie.

La perte d'énergie électronique devient ainsi plus faible que celle prévue par la formule de Bethe et s'écarte de la loi de dépendance en $1/E$ du dépôt d'énergie. Elle passe par un maximum, appelé *pic de Bragg*, puis décroît en $E^{1/2}$ lorsque l'ion rentre dans le domaine des basses vitesses. Il y a de moins en moins d'ionisations des atomes cibles. Dans ce domaine de vitesses, il n'existe aucune formulation simple du pouvoir d'arrêt électronique.

I.4.3. Domaine des basses vitesses $v_1 \ll Z_1^{2/3} v_B$

Dans ce domaine de basses vitesses, l'ion possède la majorité de ses électrons et la théorie du pouvoir d'arrêt électronique de Bethe n'est plus applicable.

Au cours de la collision entre l'ion incident et l'atome cible, les nuages électroniques des deux partenaires se recouvrent, un réarrangement des niveaux électroniques se produit au cours de l'interaction, induisant la formation d'une quasi molécule possédant ses propres états électroniques. Seuls les électrons des couches externes (faiblement liés) de la cible contribuent à la perte d'énergie de l'ion [Lin 61].

Ainsi dans ce domaine d'énergie, Lindhard et Scharff [Sch 63] ont proposé une expression du pouvoir d'arrêt électronique proportionnelle à la racine carrée de l'énergie cinétique de l'ion dans le solide :

$$-\left.\frac{dE}{dx}\right|_e = 8\pi e^2 r_B N \frac{Z_1^{7/6} Z_2}{[Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3}]^{3/2}} \left[\frac{\sqrt{2M_1}}{v_B} \right] \sqrt{E_1} \quad I.16$$

r_B représente le rayon de Bohr $\left(r_B = \hbar^2 / m_e e^2 \right) \cong 0.53 \text{ \AA}$

I.5. Comparaison entre la perte d'énergie électronique et nucléaire

Dans le domaine de vitesse $v_1 \gg v_B$ et si nous négligeons la variation logarithmique des pouvoir d'arrêt nucléaire et électronique, le rapport entre ces deux derniers devient :

$$\frac{-\left.\frac{dE}{dx}\right|_n}{-\left.\frac{dE}{dx}\right|_e} = \frac{Z_2 m_e}{M_2} \approx \frac{m_e}{2m_p} \approx \frac{1}{3500}$$

La perte d'énergie nucléaire est donc négligeable devant la perte d'énergie électronique pour des énergies du projectile supérieure à 0.1 MeV/u (Fig I.3). Dans notre étude, nous avons utilisé des ions lourds rapides de plusieurs MeV. Dans cette gamme d'énergie, le transfert d'énergie se fait principalement par des collisions inélastiques.

Ainsi, un projectile rapide perd son énergie majoritairement à travers des collisions électroniques dans la première partie de sa trajectoire. Au fur et à mesure que l'ion pénètre dans le matériau, son énergie diminue et par conséquent, à la fin du parcours, il sera freiné principalement par des collisions nucléaires.

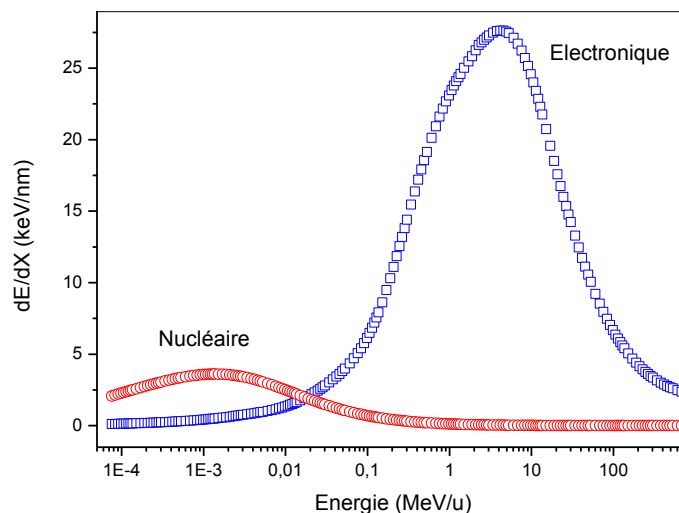


Figure I.3 Perte d'énergie électronique et nucléaire des ions Xe dans une cible de TiO_2 en fonction de l'énergie des ions.

I.6. Défauts créés par irradiation aux ions

Les défauts créés par le passage d'un ion dans un solide sont déterminés par le type du solide et les différents paramètres liés à l'ion (perte d'énergie, charge ...). Le processus de création de défauts dépend aussi de la structure électronique du matériau.

I.6.1. Défauts créés par collisions élastique

Le transfert d'énergie par les ions incidents aux atomes de la cible par collisions nucléaires peut conduire, si l'énergie transférée est suffisante (supérieure à l'énergie seuil de déplacement des atomes cible E_d), à des déplacements d'atomes de leurs sites. L'atome déplacé loin de son site donne lieu à la création d'un défaut de Frenkel (lacune-interstice).

Dans le cas où l'énergie communiquée par l'ion incident à un atome cible est supérieure à l'énergie seuil de déplacement atomique E_d , cet atome sera éjecté et généralement appelé "primaire". Le nombre N_d d'atomes déplacés (défauts créés) par ce primaire ayant reçu l'énergie E_T est donné par l'expression de Kinchin et Pease [Kin 55], Trois différents cas se présentent :

- 1) $N_d = 0$ si $E_T < E_d$; Le noyau cible n'est pas déplacé, ce transfert d'énergie provoque une agitation thermique du noyau.
- 2) $N_d = 1$ si $E_d < E_T < 2E_d$; noyau cible se déplace en position interstitielle laissant ainsi sa place à une lacune.
- 3) $N_d = 1 / 2E_d$ si $E_T > 2E_d$; le noyau cible devient à son tour un projectile primaire pour déplacer d'autres atomes conduisant à une cascade de collision.

Le déplacement de l'atome de son site conduit à la présence d'un défaut ponctuel (interstitiel, lacune). Quand la densité d'atomes déplacés devient grande, le matériau perd sa structure initiale et devient amorphe [Alz 11].

I.6.2. Défauts créés par collisions électroniques

Lors de la pénétration d'un ion lourd rapide (> 0.1 MeV/u) dans un solide, le processus de ralentissement est dominé par l'interaction de cet ion avec les électrons de la cible. Le transfert d'énergie se fait principalement par des processus indirects et complexes.

La majorité de l'énergie perdue par les ions le long de leurs trajectoires dans le matériau est transférée aux électrons de la cible, induisant une forte excitation électronique locale autour de leur trajectoire. Cette forte perturbation locale du système électronique peut conduire à la création d'une zone fortement endommagée (trace).

Dans de nombreux matériaux cristallins, cette zone endommagée est constituée de matière désordonnée. L'irradiation provoque un taux de désordre élevé traduisant dans certains cas par une amorphisation du matériau [Bar 91]. Dans d'autres matériaux, un changement de phase cristalline peut être observé [Ben 01].

Dans le but de caractériser les défauts créés par irradiation aux ions, plusieurs méthodes ont été utilisées, comme la spectrométrie Mössbauer en transmission et la rétrodiffusion Rutherford en canalisation (RBS-C). La microscopie électronique à haute résolution (MET) est employée pour mesurer directement le rayon de la trace observée.

La figure I.4 montre l'évolution de la morphologie de trace en fonction de la perte d'énergie, les carrés présentent les rayons mesurés à partir des sections endommagées, les cercles présentent les rayons observés directement par microscopie électronique.

A faible perte d'énergie électronique les défauts créés par irradiation aux ions prennent la forme de petites zones sphériques alignées dont le rayon effectif R_e est inférieur à 0.5 nm (zone I). Lorsque la perte d'énergie augmente, les défauts se transforment en des ellipsoïdes de plus en plus allongées (zone II). Au-delà d'une perte d'énergie de quelques dizaines de keV/nm, ces défauts sphériques deviennent cylindriques continus (zone III), et homogènes à partir d'une valeur de la perte d'énergie qui correspond à un rayon effectif au tour de 3 nm (zone IV) donnant naissance à une trace latente.

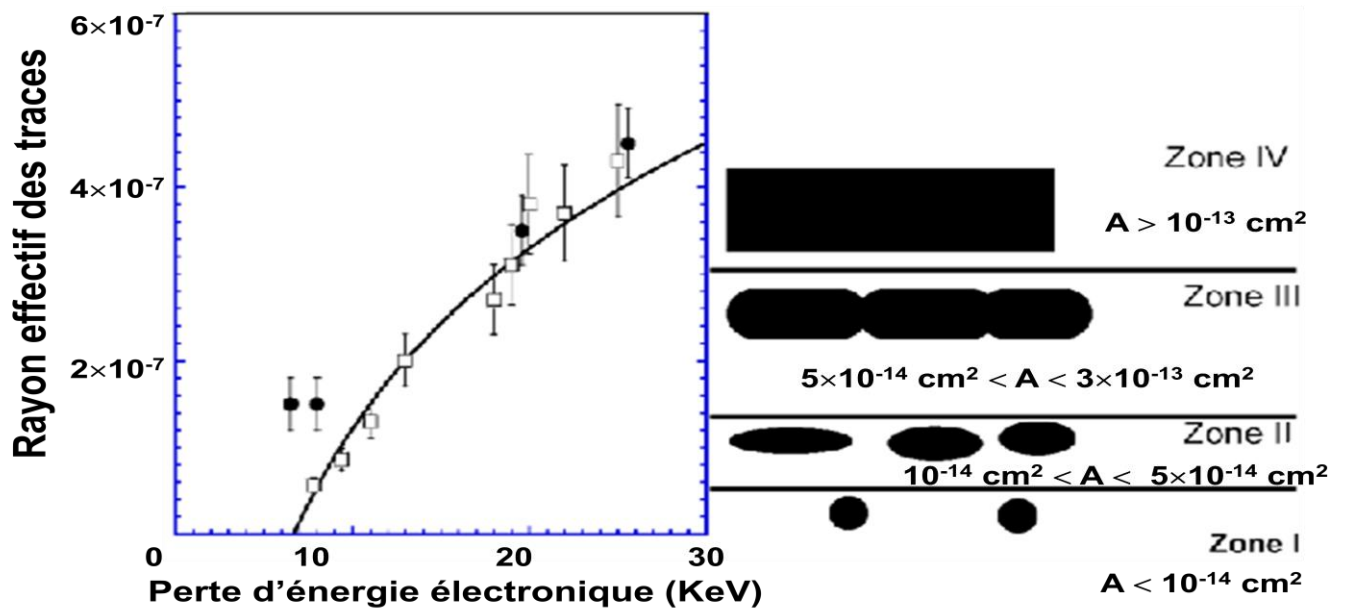


Figure I.4 Rayon effectif et morphologie des traces d'ions d'énergie de 15 MeV/u dans $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, A représente la section efficace d'endommagement mesurée [Mef 93].

I.7. Modèles de formation de défauts

Plusieurs mécanismes par lesquels, l'énergie d'excitation électronique est convertie en une énergie générant un désordre du réseau ont été proposés.

Un endommagement est engendré par l'intermédiaire d'une réponse collective du matériau. Plusieurs modèles ont été proposés pour expliquer le mécanisme de formation de défauts dans les matériaux massifs. Dans ce qui suit, nous présentons les principaux modèles développés dans ce cadre.

I.7.1. Modèle de la pointe thermique

Le modèle de la pointe thermique a été proposé pour la première fois par Dessauer, en 1923 [Des 1923] et appliqué aux métaux par Seitz et Koehler en 1956 [Sei 1956] puis aux isolants [Cha 69]. Il a été développé de façon quantitative dans les amorphes métalliques et dans les semi-conducteurs amorphes [Toulemonde 1992], dans les isolants et dans les

matériaux métalliques [Mef 97, Duf 93], il a été adapté pour les ions lourds en 1992 [Tou 1992]. Ce modèle est fondé sur la succession de deux types d'interaction :

- Interaction de l'ion avec les électrons de la cible conduisant à la création d'électrons libres.
- Interaction des électrons avec le réseau atomique de la cible.

L'énergie cinétique de l'ion incident est transférée aux électrons du milieu qui se thermalisent en $\approx 10^{-15}$ sec après le passage de l'ion. Ces électrons chauds vont transférer leur énergie aux atomes froids du milieu via le couplage électron-phonon. Le transfert d'énergie aux atomes, autour de la trajectoire de l'ion, conduit à un échauffement du réseau atomique dans cette région. Si la densité d'énergie transférée au réseau atomique est suffisante pour une élévation de température au delà de la température de fusion T_f du matériau, le réseau atomique devient plus fluide dans cette région. Cette fusion est suivie par un phénomène de trempe rapide, conduisant à un refroidissement de cette zone pour revenir à la température ambiante dans une phase différente de l'initiale menant ainsi à la création d'une trace latente.

La diffusion de l'énergie thermique de ces électrons au réseau atomique, est décrite par des équations classiques où la perte d'énergie électronique est la source de chaleur. Le terme d'échange de chaleur est donné par le produit $g(T_e - T_a)$ avec g la constante de couplage électron-phonon et $(T_e - T_a)$ la différence de température entre les électrons et les atomes. Le système d'équations différentielles non linéaires couplées de la chaleur est exprimé dans une géométrie cylindrique car les trajectoires des ions rapides sont rectilignes.

$$C_e(T_e) \frac{\partial T_e}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r K_e(T_e) \frac{\partial T_e}{\partial r} \right] - g(T_e - T_a) + A(r, t) \quad I.17$$

$$C_a(T_a) \frac{\partial T_a}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r K_a(T_a) \frac{\partial T_a}{\partial r} \right] - g(T_e - T_a) \quad I.18$$

T , C et K sont respectivement les températures, les chaleurs spécifiques, et les conductivités thermiques pour les électrons (index e) et les atomes (index a).

La fonction $A(r,t)$ définit la déposition spatio-temporelle de l'énergie par le projectile sur les électrons du milieu. Elle est formée d'une distribution Gaussienne en temps et d'une distribution radiale en $1/r^2$ pour les électrons δ selon le modèle de Katz [Wal 1986].

$$A(r, t) = bS_e e^{-(t-t_0)^2/2S^2} F(r)$$

S_e est le taux de perte d'énergie électronique. L'écart-type S pour la distribution Gaussienne correspond au temps nécessaire pour que les électrons atteignent leur équilibre thermique. La majorité des électrons déposent leur énergie très près de la trajectoire du projectile en un temps $t_0=10^{-15}$ sec. Le facteur de normalisation b assure que l'intégration de $A(r,t)$ dans l'espace et dans le temps donne le taux de perte d'énergie électronique totale S_e .

La résolution numérique de ces deux équations différentielles [Toulemonde 2000] donne la température des atomes $T_a(t, r)$ autour de la trajectoire du projectile en fonction du temps (t) et de l'espace (r).

La principale difficulté de ce modèle est la méconnaissance de l'interaction électron phonon dans le cas des isolants. Ce paramètre est déduit de l'ajustement des résultats de calculs aux résultats expérimentaux. De plus, les constantes physiques des matériaux et les équations de diffusion de la chaleur employées sont celles d'un système macroscopique à l'équilibre thermique alors que l'on veut décrire un système à l'échelle microscopique qui se trouve hors équilibre thermodynamique

1.7.2. Modèle de l'explosion coulombienne

Ce modèle a été proposé en 1965 par Fleischer, Price et Walker [Fle 65]. Il est basé sur le fait qu'un ion de grande énergie qui pénètre dans la matière éjecte beaucoup d'électrons et laisse sur sa trajectoire une zone dans laquelle les atomes sont fortement ionisés.

Cette accumulation de charges positives entraîne une forte répulsion coulombienne entre les ions, conduisant à une véritable explosion locale, qui sera écrantée par le retour des électrons (dû à la force de rappel créée par le champ électrique).

Si le temps de retour des électrons est supérieur au temps caractéristique d'une vibration atomique (10^{-13} s) et si la force de répulsion entre les ions dépasse un certain seuil dépendant des constantes élastiques du matériau (la grandeur pertinente pour ce modèle est le module de Young du matériau), il peut se produire une mise en mouvement des atomes.

Ce modèle suppose que le temps de neutralisation de la charge positive induite dans le milieu soit suffisamment grand ($>10^{-14}$ sec). Cette condition n'est remplie que pour les isolants puisque le temps de neutralisation de la charge induite peut atteindre quelques dizaines de picosecondes. Par contre, dans les conducteurs, la mobilité des électrons est très grande, et la neutralisation de la charge positive sur la trajectoire de l'ion se fait en 10^{-15} sec.

Les ions éjectés du centre de la trace laisseront des lacunes pour occuper des positions interstitielles. Après la relaxation de la zone perturbée, il subsiste une zone désordonnée moins dense que le matériau initial.

Ce modèle a été repris et généralisé par Lesueur et al. [Les 93] aux matériaux métalliques qui présentent un endommagement par excitation électronique, en prenant en considération la simultanéité des répulsions. Le champ électrique local, associé à la forte densité d'ionisation, induit une force radiale sur les atomes ionisés, qui se traduit par une onde de choc. Cette onde de choc peut déstabiliser les matériaux qui présentent une transition à haute pression.

Ce modèle a été mis en question par Ritchie et Claussen [Rit 82] qui pensent qu'il n'y a probablement pas un temps suffisant pour que les ions positifs s'accélèrent de manière appréciable avant le retour des électrons et la neutralisation de la charge ionique préalablement créée. Cependant ils proposent que les électrons qui retournent, créent un plasma dans la région du cœur. Dans le plasma il y a un temps suffisant pour que les ions

soient chauffés par les électrons, causant ainsi un transfert d'énergie et de moment à la région qui entoure le cœur.

1.7.3. Modèle excitonique

Le modèle excitonique a été développé par Itoh [Ito 89] en partant de l'apparente corrélation entre l'existence d'excitons piégés et la possibilité de révéler des traces après irradiation dans certains matériaux.

L'excitation électronique générée au passage du projectile peut conduire à la création des électrons, trous et excitons. L'exciton est créé par l'interaction électrostatique mutuelle entre l'électron et le trou, ils sont instables vis-à-vis du processus de recombinaison de la paire électron-trou.

L'exciton peut migrer à travers le cristal, et par interaction avec les atomes du réseau régulier crée des états auto-piégés ayant une durée de vie plus longue que celle de l'exciton libre. Le trou est alors localisé (piégé) autour de deux anions $[X^-]$ et l'ensemble est équivalent à une molécule $[X_2^-]$. Au lieu de se trouver libre, l'électron peut rester localisé autour de cette molécule, cette configuration est appelée "exciton auto-piégé " (STE self-trapped excitons) et est métastable (durée de vie 0,1 à 1 ps), (Fig 1.5).

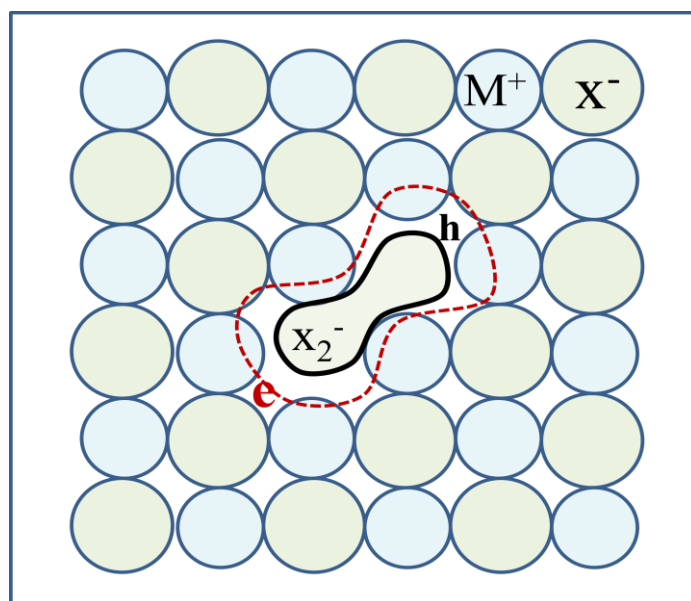


Figure I.5 Schéma représentatif de l'exciton autopiégé.

Les (STE) peuvent relaxer à travers une compétition entre deux processus, transition radiative (émission des photons) ou le cristal va retrouver sa structure initiale, ou par voie non-radiative.

Le canal non-radiatif se fait par vaincre certain barrière d'énergie dans le processus de relaxation, conduisant à la formation de défauts (paire (centre F, centre H)) (Figure 1.6).

Le mécanisme de production de ces défauts semble être dû à l'effet Varley ; éjection d'un électron interne, qui transforme un ion négatif X^- en un atome neutre excité X_{exc} . La désexcitation de cet atome par effet Auger produit un ion X^+ . Lors de ses vibrations, celui-ci se précipite vers un des ions X^- voisins. Cette collision localisée dans une direction dense des ions X^- du réseau, produit finalement une lacune d'ion négatif, et un ion X_f interstitiel à quelque distance de la lacune. Ces deux défauts sont susceptibles de recapturer ultérieurement des électrons et trous pour produire des centres F et H.

Le caractère collectif de ce modèle vient du fait que si la concentration d'excitons auto-piégés est assez élevée, ceux-ci ne peuvent plus se recombiner en affectant les propriétés

des solides et leur comportement conduisant à la rupture des liaisons interatomiques et par conséquent à une fracture dans le cristal (trace).

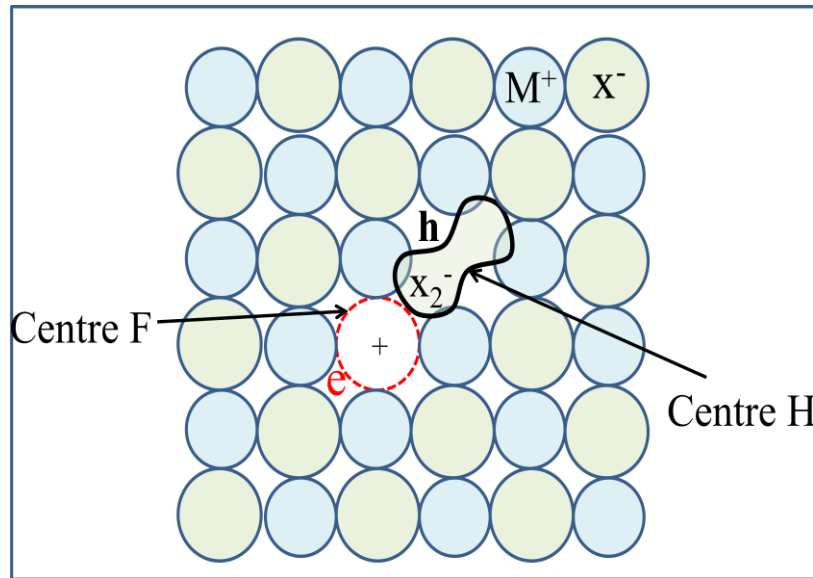


Figure I.6 Formation des paires centre F-centre H.

Le TiO_2 peut être un candidat intéressant pour l'application du modèle excitonique. Il apparaît que les excitons auto-piégés existent dans l'anatase mais ce n'est pas évident pour la phase rutile. D'autres types d'excitons localisés peuvent avoir lieu dans le rutile, et par conséquent des changements de phase locales durant l'irradiation peuvent conduire à une phase mixte anatase-rutile [Riv 10].

La formation des excitons auto-piégés conduisant à la formation des centres F et H qui sont à l'origine de l'apparition des zones amorphes (accumulation de défauts) dans le TiO_2 irradié par des ions de Br de 9 MeV, pourtant ($S_e = 5.3 \text{ keV/nm}$) est au-dessous du seuil ($S_{th}(TiO_2) = 6.2 \text{ keV/nm}$) [Riv 10].

I.8. Formation de défaut à la surface par irradiation aux ions

Le mécanisme de formation de défauts à la surface d'un solide ou dans les couches minces n'est pas encore clair. Plusieurs modèles sont en cour de développement par différentes équipes de recherche.

En se basant sur le modèle de la pointe thermique, Szene [Sze, a 02] a suggéré que si la température de la zone excitée est :

$$T_{th} > 2.7 T_o$$

où

$$T_o = T_f - T_{irr}, T_f \text{ est la température de fusion du matériau irradié } T_f (\text{TiO}_2) = 1830^\circ \text{ C.}$$

T_{irr} est la température d'irradiation.

La matière fusionnée est forcée vers la surface par un mécanisme de stress mécanique (forces de pressions) engendré par l'expansion thermique et traduisant une expansion du volume. La phase liquide se refroidit immédiatement en passant à l'état solide. Par conséquent, des bosses (hillock) émergent en surface [Sze, a 02, Sze, b 02]. Elles sont formées si l'énergie de la pointe thermique est [Sze, a 02]. :

$$e_{th} \approx 2.7 g S_{eth}$$

Avec

$$g = 0.4 \text{ [Sze, b 02]}$$

S_{eth} la perte d'énergie minimale requise pour la formation de traces ($S_{eth}(\text{TiO}_2) = 6.2 \text{ keV/nm}$ [Nom 03]).

Références

- [Alz 11] Ibrahim Alzaher, Thèse doctorat (2011) Université de Caen.
- [Bar 91] A. Barbu, A. Dunlop, D. Lesueur and R. Averback, Euro Phys. Lett 15 (1991) 37.
- [Ben 01] A. Benyagoub, F. Couvreur, S. Bouffard, F. Levesque, c. Dufour, E. Paumier, Nucl. Instr. Meth. B175 (2001) 417.
- [Bethe 1933] : H. Bethe, Handbuch de physik 14 (1933) 491.
- [Bie 68] J. P. Biersack, Zeit. Für Phys. 211, (1968) 495.
- [Cha 69] L.T. Chadderton, I.M.C. Torrens, Fission Damage in Crystals (Methuen 1969).
- [Des 1923] F. Desauer, Z. Physik 38 (1923) 12.
- [Duf 93] C. Dufour, A. Audouard, F. Beuneu, J.P. Girard, A. Hairie, M. Levalois, E. Paumier, M. Toulemonde, J. Phys. : Condens. Matter. 5 (1993) 4573.
- [Fle 65] R.L. Fleischer, P.B. Price, R.M. Walker, "Solid State Detectors", Ann. Rev.Nuc. Sci. (1965) 15.
- [Ito 89] N. Itoh, Radiat. Eff. and Def. in Solids 110 (1989) 19.
- [Kin 55] G. Kinchin and Pease, Rep. Prog. Phys. 18, (1955) 1.
- [les 93] D. Lesueur, A. Dunlop, Radiat. Eff. 126, (1993) 163.
- [Lin 63] J. Lindhard, V. Nielsen, M. Schraff and P. V. Thomsen, Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk. 3, (1963) 10.
- [Lin 61] J. Lindhard and M. Scharff, Phys. Rev. 124, (1961) 128.
- [Mef 93] A. Meftah, F. Brisard, J. M. Costantini, M. Hage-Ali, J.P. Stoquert and M. Toulemonde, Phys. Rev. B 48, (1993) 920.
- [Mef 97] A. Meftah, J.M. Costantini, M. Djebara, N. Khalfaoui, J.P. Stoquert, F. Studer, M. Toulemonde, Nucl. Instr. Meth. B 122, (1997) 470.
- [Nom 03] K. Nomura, T. Nakanishi, Y. Nagasawa, Y. Ohki, K. Awazu, M. Fujimaki, N. Kobayashi, S. Ishii, K. Shima, Phys. Rev. B 68 (2003) 64106.
- [Rit 82] R.H. Ritchie, C. Claussen, Nucl. Instr. Meth. B 198, (1982) 133.

[Riv 10] Rivera, A., Crespillo, M.L., Olivares, J., Sanz, R., Jensen, J., Agullo-Lopez, F. On the exciton model for ion-beam damage: The example of TiO_2 , Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. 268, (2010) 3122-3126.

[Rutherford 1911] E. Rutherford, E. Phil. Mag. 21, (1911) 669.

[Sch 63] J. Lindhard, M. Scharff, H. E. Sciott, Range Concept and Heavy Ion range, Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk, 3, (1963)14.

[Sei 1956] F. Seitz, J. S. Kohler, Sol. St. Phys. 2 (1956) 305.

[Sze, a 02] G. Szenes, Nucl. Instrum. Methods B 191 (2002) 27.

[Sze, b 02] G. Szenes, Z.E. Horvath, B. Pecz, F. Paszti, L. Toth, Phys. Rev. B 65 (2002) 045206.

[Tou 1992] M. Toulemonde, C. Dufour, E. Paumier, Phys. Rev. B 46 (1992) 14362.

[Tou 2000] : M. Toulemonde, Ch. Dufour, A. Meftah and E. Paumier, Nucl. Instr. Meth. B 166, (2000) 903.

[Wal 1986] : M.P.R. Waligorski et al., Nucl. Track. Rad. Meas. 11, (1986) 309.

Chapitre II : Dioxyde de titane (TiO₂)

Introduction

Dans ce chapitre, nous développons une étude détaillée sur l'oxyde de titane TiO_2 , ses caractéristiques et ses applications dans la vie quotidienne, ainsi qu'une analyse de la technique de son élaboration sous forme de couche mince (sol-gel).

La deuxième partie sera consacrée à l'étude du comportement de TiO_2 sous irradiation aux ions. La réponse du matériau à travers la modification de ses propriétés par irradiation aux ions lourds rapides sera principalement traitée.

II.1. Généralité sur les couches minces

On appelle couche mince tout matériau dont l'une de ces dimensions, généralement l'épaisseur, est très petite (négligeable) devant les autres dimensions. La faible épaisseur séparant les deux surfaces limites de ce matériau entraîne une perturbation des propriétés physiques selon cette dimension [Hol 66].

L'intérêt des couches minces provient de la particularité des propriétés physicochimiques acquises par le matériau selon cette direction ainsi que la simplicité des techniques de leur mise en oeuvre, donc du faible coût de leur élaboration.

Pour cette raison les couches minces jouent un rôle de plus en plus important en nanotechnologie. De nos jours, une grande variété de matériaux est utilisée pour produire des couches minces ou leurs applications connaissent un développement très accéléré, et notamment ces deux dernières décennies.

II.2. Techniques d'élaboration

Dans le but de fabriquer des matériaux de très bonne qualité (optique, électrique,...), de nombreuses techniques d'élaboration des couches minces ont été développées.

Néanmoins, il faut signaler que les processus et les conditions de traitement sous lesquelles les couches minces sont élaborées influent sur leur morphologie, dimensions cristallines et propriétés optiques [Sre 07].

Après une brève citation de ces techniques, nous présentons de manière assez détaillée la technique Sol-Gel avec la quelle nos films sont élaborés. Parmi les techniques d'élaboration, nous citons :

- Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD)
- L'évaporation sous vide
- Pulvérisation ou Spray
- La pulvérisation cathodique réactive
- La méthode sol-gel

II.2.1. Description de la méthode sol-gel

Parmi les différentes méthodes utilisées pour la synthèse des matériaux, le procédé sol-gel est particulièrement bien adapté à la fabrication de matériaux homogènes, sous forme de poudres et de films, avec des performances optiques élevées [LIV 88].

Lors d'une synthèse par voie sol-gel, les précurseurs moléculaires contenus dans la solution de départ («le sol») polymérisent suivant divers mécanismes et forment un réseau d'oxydes (« le gel »). Une étape de séchage suivie de traitements thermiques permet d'éliminer les composés organiques pour former le matériau oxyde inorganique, les différentes étapes intervenant dans la synthèse sol-gel sont schématisées sur la figure II.1.

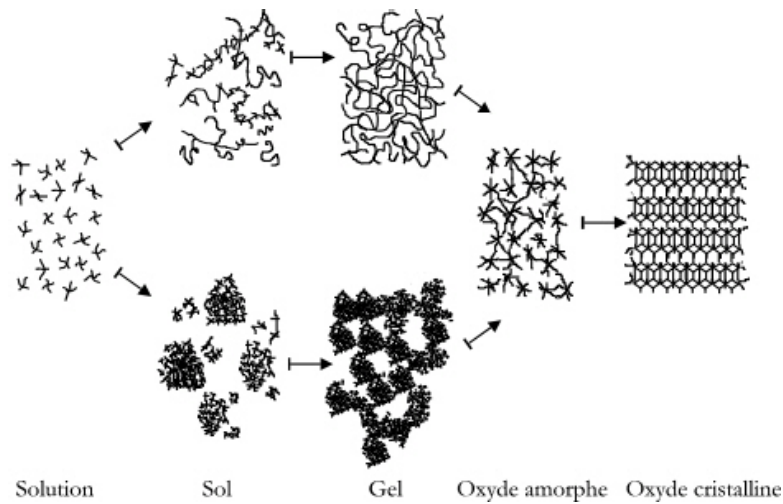


Figure II.1. Schéma de principe de la synthèse sol-gel d'un oxyde cristallin [Wes 94].

Cette technique présente de nombreux avantages, parmi les plus significatifs, notons la très grande pureté et l'homogénéité des solutions liées au fait que les différents constituants sont mélangés à l'échelle moléculaire en solution, les contrôles de la porosité des matériaux et de la taille des nanoparticules, les traitements thermiques requis à basses températures ainsi que la synthèse de matériaux inaccessibles par d'autres techniques.

La solution élaborée par voie sol-gel permet de réaliser des films par différentes méthodes (dip-coating, spin coating, pulvérisation...). Des matériaux massifs peuvent également être préparés par voie sol-gel lors de l'évaporation rapide du solvant. Enfin, le sol peut aussi réagir avec de l'eau dans un procédé d'émulsion et/ou de séchage pour former des poudres. Il est possible d'obtenir des matériaux hautement poreux dans lequel le réseau solide du gel est maintenu après le séchage.

II.3. Le dioxyde de titane

II.3.1. Approche historique et actualité de TiO_2

La découverte de dioxyde de titane revient à 1791 par un prêtre britannique William Gregor, dans le sable ou ilménite. Après élimination du fer par l'acide chlorhydrique, l'oxyde qui subsiste n'est soluble que dans l'acide sulfurique concentré.

L'exploitation commerciale de ce composé débuta timidement en 1919, alors qu'elle atteint de nos jours un volume de vente annuelle supérieur à 3.5 millions de tonnes et une consommation mondiale qui augmente d'environ 2% par an. En effet, la demande n'a pratiquement pas cessé d'augmenter de 1.6 Mt en 1970 à 4 Mt en 2002 [Flo 04]. Les principaux producteurs sont le Canada, la Norvège, l'Australie et l'Afrique du Sud.

L'intérêt croissant porté à ce composé via le nombre important de travaux consacrés à son étude sous forme de couches minces, montre qu'il est un matériau d'actualité et même du futur. Cet intérêt, il le doit au fait qu'il soit bon marché, non toxique et biodégradable.

Dans la nature, on le trouve essentiellement sous forme de minerai de rutile. Les propriétés du dioxyde de titane dépendent de sa structure cristallographique, sa microstructure, sa stoechiométrie et d'autres paramètres, il est donc évident que l'importance de TiO_2 ne peut provenir que des matériaux de synthèse. En fait, 95% de la production mondiale de TiO_2 est de synthèse.

II.3.2. Structure cristalline de TiO_2

Le TiO_2 est un matériau semi-conducteur qui présente naturellement différentes phases cristallographiques, dont les plus connues sont: l'anatase et le rutile qui cristallisent dans le système quadratique et la brookite qui cristallise dans le système orthorhombique

(Tableau II.1) et rarement la variété bronze ($\text{TiO}_2\text{-B}$) et récemment des phases encore mal connues obtenues sous haute-pression.

Le TiO_2 existe sur un domaine de composition non stoechiométrique de formule générale TiO_{2-x} . Vu la facilité d'élaboration et l'importance des propriétés, seuls le rutil et l'anatase présentent un intérêt scientifique et interviennent dans les applications du TiO_2 , leurs structures sont présentées sur la Figure II.2.

Dans le rutil, les ions O^{2-} forment un empilement hexagonal compact déformé alors que dans l'anatase, ils forment un empilement cubique compact déformé. Dans les deux structures, l'atome de titane est entouré de six atomes d'oxygène et chaque atome d'oxygène est entouré de trois atomes de titane, les cations Ti^{4+} occupent la moitié des sites octaédriques.

Les octaèdres TiO_6 s'enchaînent en partageant des arêtes et des sommets (Fig II.2). La longueur moyenne des liaisons Ti-O est de 1,969 Å dans le rutil [And 66] et 1,93Å dans l'anatase [Cro 55]. Les différents paramètres cristallographiques du TiO_2 sont rapportés dans le tableau II. 1.

Nom	Dioxyde de titane, oxyde de titane.		
Formule chimique	TiO ₂		
Masse molaire	79.890		
Apparence	Solide blanc		
Phase cristalline	Rutile	Anatase	Brookite
Système cristallin	Quadratique	Quadratique	Orthorhombique
a(A°)	4.58	3.78	9.18
b(A°)	-	-	5.44
c(A°)	2.95	9.51	5.14
Densité (g/cm ²)	4.27	3.89	4.12
Volume d'espace par unité TiO ₂ (A°) ³	31.0	34.10	32.20

Tableau II.1. Données cristallographiques des différentes phases de TiO₂ [Die 03].

Le dioxyde de titane est très stable grâce à la très forte liaison entre les cations Ti⁺⁴, tétravalents, et les anions O⁻², bivalents ; il est ainsi très inerte chimiquement. Il est insoluble dans tous les liquides à l'exception de l'acide sulfurique concentré et l'acide fluorhydrique.

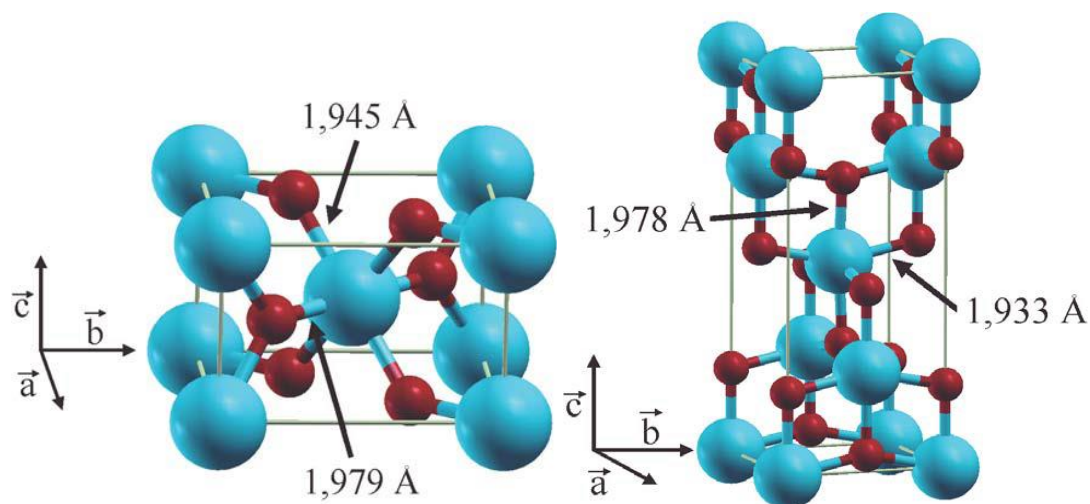


Figure II.2. Maille élémentaire de TiO₂ anatase (gauche) et rutile (droite).

II.3.3. Propriétés optiques et thermodynamiques de TiO₂

La phase rutile est toujours formée à hautes températures, tandis que l'anatase est formée à températures plus basses. A des températures élevées (> 800 °C), l'anatase se transforme en rutile [Kan 03].

Parmi les trois phases cristallines de TiO₂, le rutile a l'indice de réfraction le plus élevé. Le tableau II.2 montre les différents indices des trois phases. La figure II.3 représente le spectre de transmission des deux phases anatase et rutile. Le léger shift d'absorbance de l'anatase par apport au rutile est bien clair.

	Rutile	Anatase	Brookite
Indice de réfraction	2.61-2.89	2.48-2.56	2.58-2.70

Tableau II.2 Indices de réfraction des polymorphes de TiO₂

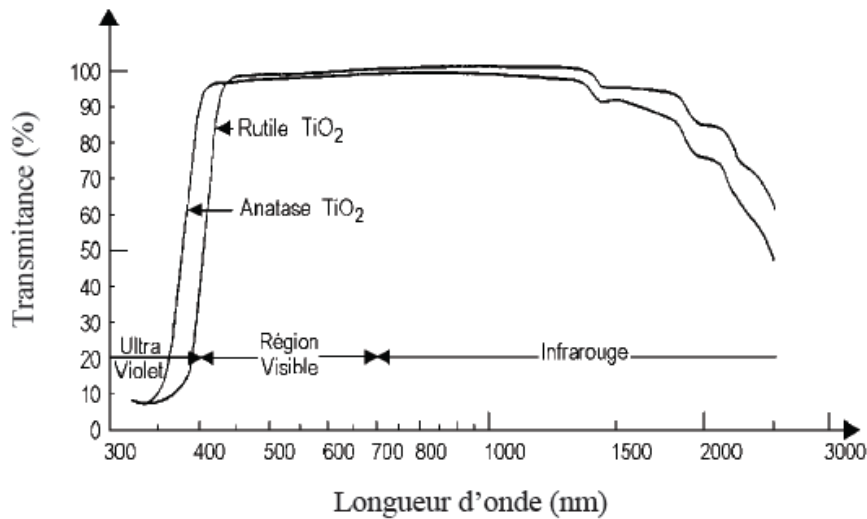


Figure II.3 Evolution de la transmittance du TiO_2 en fonction de la longueur d'onde.

II.3.4. Propriétés électroniques

Le TiO_2 sous ses formes anatase et rutile a une bande interdite de 3,30 eV (376 nm) et 3,06 eV (405 nm) [Zal 06] respectivement. De ce fait, le TiO_2 est connu pour son excellente photo activité où l'anatase est la phase la plus active en photocatalyse [Mat 98] et la plus utilisée dans la technologie des cellules solaires [Gra 91]. Zhang et al [Zha 98] ont montré que l'anatase est la forme la plus stable quand la taille des grains est inférieure à 14 nm.

II.3.5. Non stœchiométrie de TiO_2

TiO_2 existe sur un domaine de composition non stœchiométrique de formule générale TiO_{2-x} . La non stœchiométrie comme une mesure de la concentration totale de défauts ou de la concentration électronique de porteurs, est donc une des propriétés les plus importantes de contrôle ou d'ajustement pour l'optimisation ou l'amélioration de la fonction électrochimique de l'oxyde [Lee 05].

La non stœchiométrie peut être expliquée par un système de défauts chimiques qui implique les Ti interstitiels quadruplement chargés (Ti_i^{4+}), les électrons, trous et accepteurs

effectifs, lesquelles peuvent être des impuretés accepteurs ou des lacunes cationiques (V_{Ti}) [Lee 05]. Les distances cation-cation et oxygène-cation s'en trouvent alors affectées.

II.3.6. Applications de TiO_2

Une des plus anciennes applications du dioxyde de titane est la protection contre les rayonnements UV grâce à ses propriétés optiques.

Les applications de d'oxyde de titane TiO_2 ont connu un développement accéléré ces dernières décennies et notamment en: microélectronique [Wol 02], Détection des particules [Kac 99, Ars 05], Matrices de stockage des déchets nucléaires [Hob 96], couche protectrice à la corrosion [Kri 05], photocatalyse [Die 03], dans les cellules solaires pour la production de l'hydrogène et l'énergie électrique [Gra 01, Gun 07], systèmes électrochromes [Ran 87].

Les propriétés photoélectriques et photochimiques sont les plus intéressantes. Leurs applications peuvent être dans la purification des effluents liquides, la désinfection basée sur les propriétés bactéricides de TiO_2 [Che 08] (par exemple dans les hôpitaux).

Mentionnant encore un autre phénomène particulier qui a été découvert récemment ; c'est la superhydrophilicité qui consiste à piéger les trous sur la surface de l'oxyde de titane en causant une super mouillabilité qui confère à cet oxyde utilisé dans le vitrage l'appellation des surfaces intelligentes ou autonettoyantes [Euv 08, Kar 05].

II.4. Défauts dans les solides

Les propriétés optiques, électriques, structurales et morphologiques d'un semi-conducteur peuvent être modifiées par la présence des défauts ponctuels au cours de la croissance du cristal. En effet, c'est la présence des lacunes d'oxygènes et interstitiels de titanes qui fait que le TiO_2 est un semi-conducteur de type-n [Nac 93, Lee 06].

II.4.1. Défauts ponctuels

Les défauts cristallins dans les semi-conducteurs incluent : les défauts ponctuels, linéaires, planaires et volumiques. Les défauts linéaires et les défauts ponctuels sont les plus importants.

Les défauts ponctuels comportent les défauts intrinsèques (lacunes, interstices, antisites) et les défauts extrinsèques (impuretés en sites substitutionnels ou interstitiels).

II.4.1.1. Défauts ponctuels intrinsèques

Un cristal parfait avec un arrangement régulier d'atomes ne peut pas exister. Il y a toujours des défauts, et les plus communs sont les défauts ponctuels. La figure II.4 montre les différents types des défauts ponctuels qu'on peut trouver dans un solide.

(i) Lacune

Les atomes changent fréquemment et aléatoirement leur position et produisent des sites vacants derrière eux dans le cristal, qu'on appelle lacunes.

(ii) Self-interstitial (auto-interstice)

Un atome du cristal est piégé à l'intérieur du cristal dans une position d'insertion, entre deux sites réguliers du réseau (position normalement non occupée par un atome).

La création d'un défaut self-interstitiel cause des distorsions substantielles dans l'environnement du réseau. Comparé à la création d'une lacune, la formation de self-interstitiel nécessite plus d'énergie.

(iii) Les défauts anti sites

Ces défauts existent dans les composés, où un élément occupe la position incorrecte (de l'autre élément).

II.4.1.2. Défauts ponctuels extrinsèques

Les défauts extrinsèques apparaissent lors de présence d'un atome étranger (impureté) qui peut avoir le même rôle et qui est couplé avec les lignes intrinsèques.

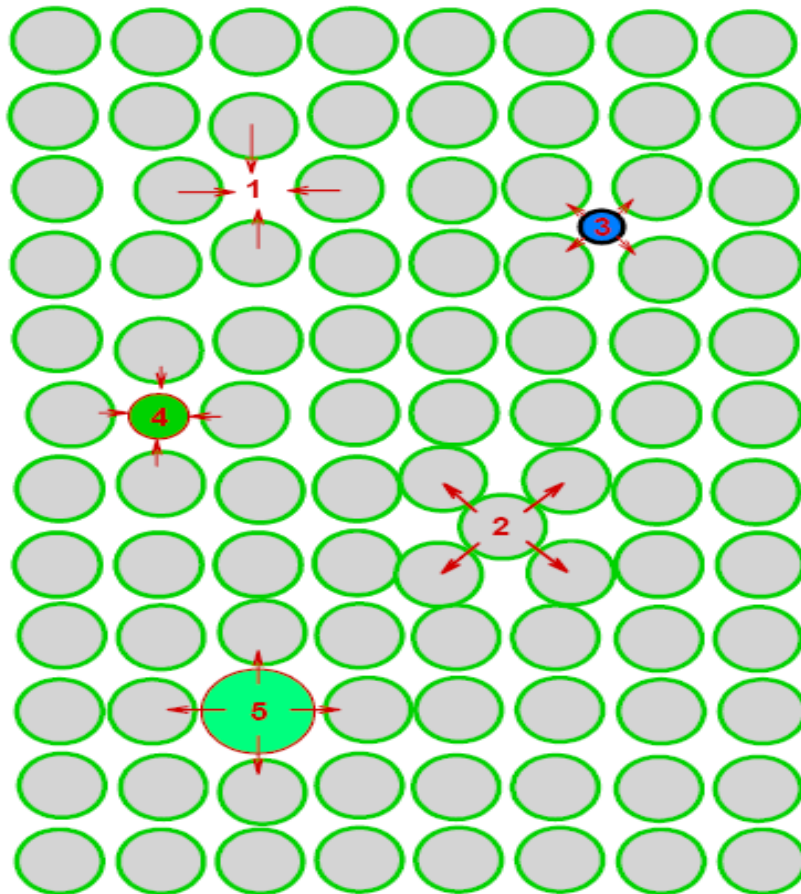


Figure II.4. (1) lacune, (2) self-interstitiel, (3) impureté interstitiel, (4) (5) impureté substitutionnel, les flèches montrent la contrainte locale introduite par le défaut ponctuel.

II.4.2. Défauts natifs ponctuels dans le TiO_2

Comme nous l'avons signalé plus haut, on ne peut pas trouver un matériau parfait. Il existe toujours des défauts durant l'élaboration d'un matériau quelque soit la performance de la technique utilisée. La présence de ces défauts influe sur certaines propriétés du matériau.

II.4.2.1. Nature de défauts

Les défauts natifs ponctuels dans le TiO_2 sont (voir figure II. 5) :

- Titane interstitiel (Ti_i),
- Lacune de titane (V_{Ti}),
- Oxygène interstitiel (O_i),
- Lacune d'oxygène (V_O).

Il faut noter que d'après Phattalung et al. [Pha 06], l'atome d'oxygène en position interstitielle est spontanément lié à un atome d'oxygène du réseau pour former la molécule substitutionnelle $(\text{O}_2)_\text{O}$. Ainsi l'interstice O_i est identique à $(\text{O}_2)_\text{O}$.

Tous ces défauts peuvent avoir une très basse énergie de formation, et même négative, dépendants des conditions de croissance du cristal [Pha 06]. Les deux défauts anti sites (Ti_O) et (O_{Ti}) peuvent être considérés parmi les défauts natifs, ils ont une grande énergie de formation, due au grand écart cation-anion et à la forte ionicité du cristal TiO_2 (grande disparité chimique entre Ti et O), leur énergie de formation est même plus grande que la somme des deux défauts, lacune et interstitiel. L'énergie de formation de O_{Ti} est plus grande que la somme de V_{Ti} et O_i . Le même phénomène est observé dans le cas de Ti_O .

L'état de charge de Ti_i , V_{Ti} , $\text{O}_i \equiv (\text{O}_2)_\text{O}$, V_O est respectivement $4+$, $4-$, 0 , $2+$ [Sul 03].

D'après les calculs effectués, en se basant sur la DFT (Théorie fonctionnelle de la densité) [Pha 06], aucun de ces défauts n'a un niveau d'énergie à l'intérieur de la bande interdite. La raison pour laquelle les niveaux d'énergie correspondants à ces défauts natifs ne figurent pas dans la bande interdite est la forte ionicité du TiO_2 .

Le titane possède une faible électronégativité (1.54 sur l'échelle de Pauling), plus faible que les cations dans les groupes majeurs semi-conducteurs IV, III-V et II-V, tant que l'oxygène est caractérisé par une haute électronégativité (3.44 sur l'échelle de Pauling).

Les niveaux d'énergie des défauts Ti_i et V_O se situent au dessus de la bande de conduction. Par contre, les niveaux d'énergie des défauts V_{Ti} se situent au dessous du maximum de la bande de valence. Ceci explique pourquoi ces défauts n'ont pas de niveaux d'énergie dans le gap.

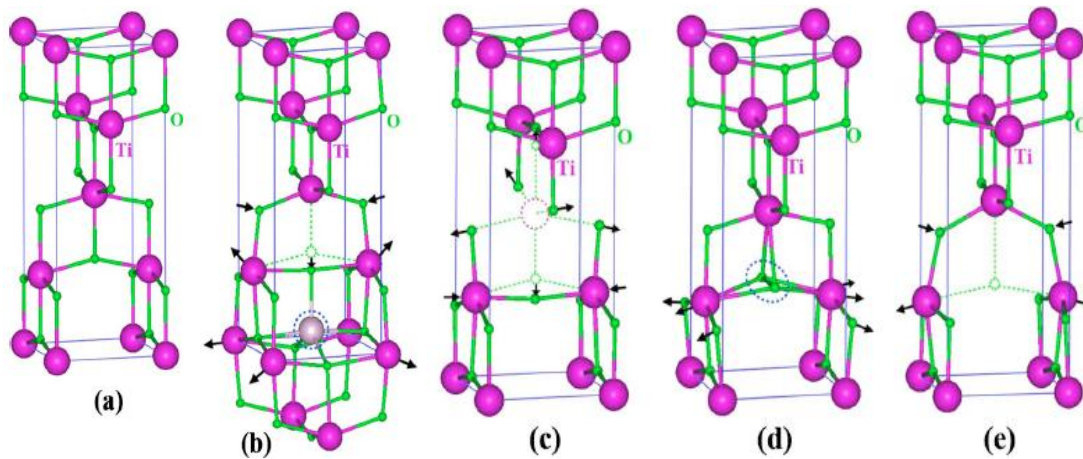


Figure II.5 structures atomiques des défauts natifs dans le TiO_2 anatase : (a) TiO_2 anatase sans défauts, (b) Ti_i^{4+} ; (c) $\text{V}_{\text{Ti}}^{4-}$; (d) $(\text{O}_2)_O$; (e) V_O . Les grandes sphères sont les atomes de Ti et les petites sphères sont les atomes de O. la direction de relaxation des atomes voisins est sélectivement indiquée par les flèches. Dans certains cas, la position idéale des atomes avant relaxation ou enlèvement est montrée par les cercles [Pha 06].

II.4.2.2. Caractérisation des défauts natifs dans le TiO_2

a) Titane interstitiel Ti_i

La structure atomique de V_{Ti} est représentée par la figure II.6. (b). Le titane interstitiel favorise un site octaédrique, semblable à un site du réseau Ti , mais la longueur de la liaison Ti-O verticale est plus grande que Ti-O horizontale.

Après relaxation, les atomes d'oxygène les plus proches, aussi bien que les atomes de titane proches sont repoussés, dû à la répulsion électrostatique entre les ions Ti chargés. Les atomes d'oxygène vertical sont attirés vers le Ti_i (voir figure II.6). Le titane interstitiel Ti_i est un quadruple donneur :



b) Lacunes de Titane V_{Ti}

La structure atomique de V_{Ti} est représentée par la figure II.6. Comme c'est un atome de Ti qui manque, les atomes de O environnants relaxe vers l'extérieur, chacun à un point mi-chemin entre ces deux voisins Ti restante, approximativement. Les atomes Ti les plus proches se déplacent vers la lacune. Cette relaxation augmente la liaison coulombienne par réduction de la distance Ti-O et augmente celle de O-O . Le V_{Ti} est un quadruple accepteur :



c) Oxygène interstitiel O_i

L'oxygène interstitiel isolé dans l'anatase TiO_2 à une grande énergie de formation, ce qui le rend instable [Pha 06]. Comme nous l'avons signalé plus haut, l'oxygène est spontanément associé avec le réseau d'oxygène, en formant la molécule O_2 .

Chaque atome O du réseau a un nombre d'oxydation -2. Ainsi $(O_2)_O$ neutre contient deux électrons en plus comparé à une molécule O_2 libre dans le vide. La structure atomique de O_i est représentée en figure 2.6. (d). Puisque la charge neutre de O_2 est électrostatiquement équivalente à tout atome O du site du réseau, il ne va pas y avoir une grande relaxation des atomes voisins. Les atomes Ti voisins relaxent légèrement vers l'extérieur. Mais dans le rutil TiO_2 le cas est différent, comme un atome de l'oxygène occupe le centre de l'octaèdre, ces ions de titane les plus proches sont attirés.

Le O_i est un double accepteur :



d) Lacune d'oxygène V_O

Pour la lacune V_O , chacun des trois atomes Ti voisins les plus proches se déplacent loin de la lacune vers ces cinq atomes O avoisinants restants comme indiqué sur figure II.6. Les atomes voisins de l'oxygène O les plus proches se déplacent légèrement vers l'intérieur dû à l'absence de la répulsion électrostatique causée par l'absence de l'atome d'oxygène.

V_O est un double donneur car l'oxygène est caractérisé par un état d'oxydation -2. En d'autres termes, il a deux électrons supplémentaires transférés des trois Ti environnants, quand l'atome neutre d'oxygène est éloigné, les deux électrons supplémentaires ne sont plus affectés.



II.5. Centres colorés

Après irradiation, une grande concentration de lacunes et interstices est créée dans le matériau. Les lacunes sont assimilées à des charges positives et engendrent par conséquent un déséquilibre du potentiel du réseau. Pour cela, ces lacunes peuvent piéger des électrons et deviennent des centres colorés. Ils sont appelés ainsi, car les échantillons irradiés absorbent dans le visible et prennent la couleur de la longueur d'onde absorbée.

Après la perte de l'atome d'oxygène par le réseau de l'oxyde métallique, la paire d'électrons reste emprisonnée dans la lacune induite par la déficience de l'atome d'oxygène V_O (réaction II.5), cette dernière donne naissance à un centre coloré F (réaction II.6). Le centre coloré positivement chargé F^+ est formé par une lacune d'oxygène qui piège un électron (réaction II.7). Le déficit d'une paire d'électrons de la lacune d'oxygène, connu aussi sous le nom de lacune anionique V_A , est représenté par un centre coloré doublement chargé F^{++} (réaction II.8).

Ainsi, les centres colorés associés avec les lacunes oxygène dans le TiO_2 sont F , F^+ et F^{++} [Rom 04, Lis 05, Cla 00]. Les électrons laissés par les lacunes d'oxygène peuvent aussi interagir avec les cations Ti^{4+} voisins pour donner naissance au centre Ti^{3+} (réaction I-9).



II.6. Aspect photocatalytique de TiO_2

Depuis la découverte en 1972 des propriétés photo-électrochimiques de TiO_2 et en particulier la capacité à décomposer l'eau conduisant à la production de l'hydrogène en 1972 [Fuj 72], le TiO_2 commence alors à attirer plus d'attention et la technologie photocatalytique a connu vraiment un grand essor.

Ces dernières années, la recherche sur la photocatalyse est devenue un domaine très étudié, avec le souci grandissant de la protection de l'environnement, plus particulièrement l'eau et l'air. Les recherches s'intensifient, et les applications de cette technologie émergente s'élargissent.

Le TiO_2 se présente comme un catalyseur de choix pour cette technologie grâce aux avantages considérables que présente ce composé :

- ses propriétés électroniques;
- stable chimiquement, peu onéreux et non toxique ;
- une grande efficacité photocatalytique;
- photodégradation d'une large gamme de polluants à température ambiante ;
- l'utilisation d'additifs n'est pas nécessaire.

Le domaine d'activation de TiO_2 en photocatalyse, en fonction de la longueur d'onde d'irradiation lumineuse est représenté sur la figure II.6.

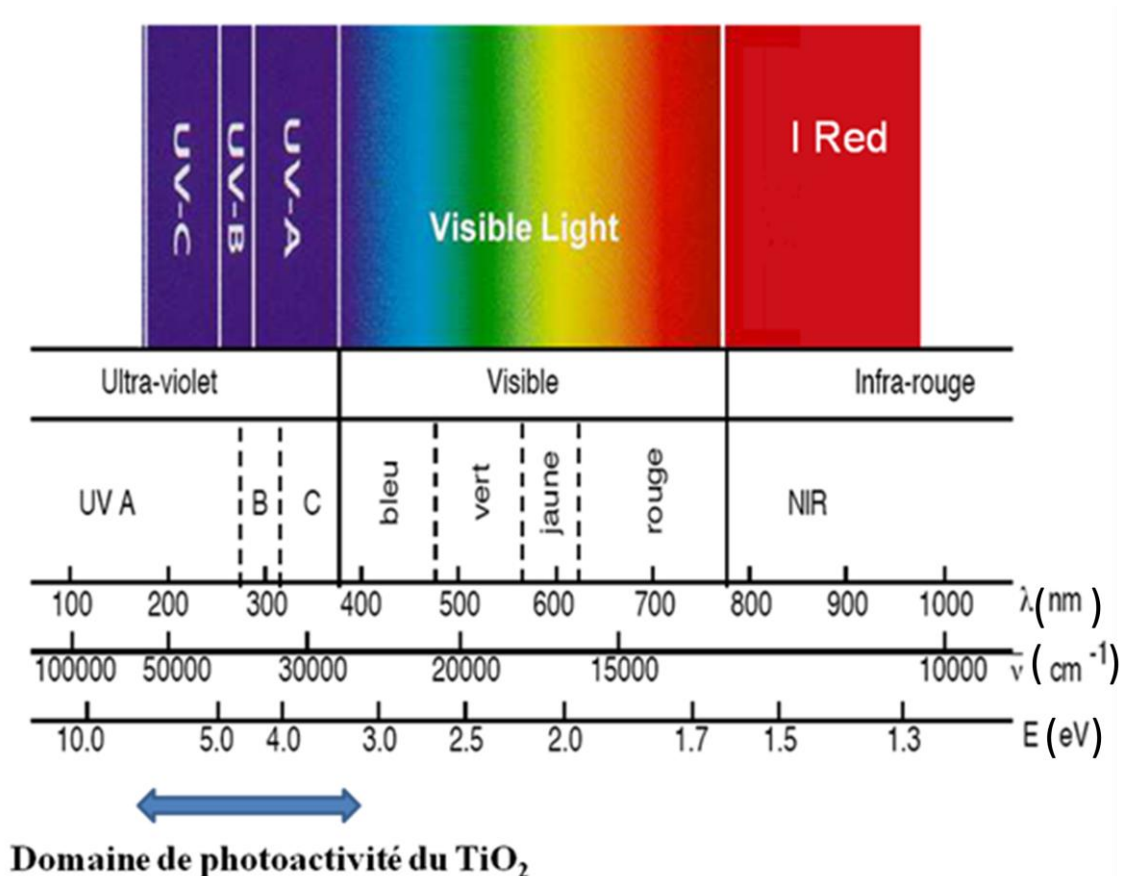
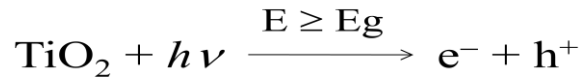


Figure II.6 Classification du rayonnement électromagnétique en fonction de la longueur d'onde (nm) et domaines d'action en photocatalyse de TiO_2 .

Un catalyseur est une substance solide, qui accélère la vitesse d'une réaction chimique vers l'équilibre, sans être consommée à la fin de la réaction. Le terme d'activité photocatalytique décrit l'accélération d'une réaction catalytique qui est associée à la vitesse de la réaction.

La réaction photocatalytique est basée sur un processus électronique qui se produit à la surface du catalyseur TiO_2 . Elle est initiée lorsqu'un semiconducteur absorbe un photon d'énergie égale ou supérieure à celle du gap. L'énergie reçue va donner naissance à une transition électronique de la bande de valence, qui est remplie, vers la bande de conduction. Il en résulte la formation de deux espèces très réactives, un électron (e^-) dans la bande de conduction et un trou (h^+) dans la bande de valence (paire $(e^-) - (h^+)$ ou lacune électronique). Cette étape initiale est représentée par la réaction :



Cependant, seule une partie de ces paires sera impliquée dans un éventuel processus de dégradation des polluants. Ces paires électron-trou peuvent alors se recombiner dans le solide, être compensées par une lacune ou encore migrer vers la surface du matériau pour former des sites oxydants ou réducteurs. Cette dernière possibilité est la plus intéressante, puisque des réactions d'oxydo-réduction peuvent avoir lieu avec des groupements accepteurs ou donneurs adsorbés en surface. Les e^- de la bande de conduction seront capturés par des molécules de caractères accepteurs (A) adéquats via un transfert interfacial tandis que les trous de la bande de valence sont transférés vers des molécules de caractère donneur (D) adsorbé (Fig. II.7) :

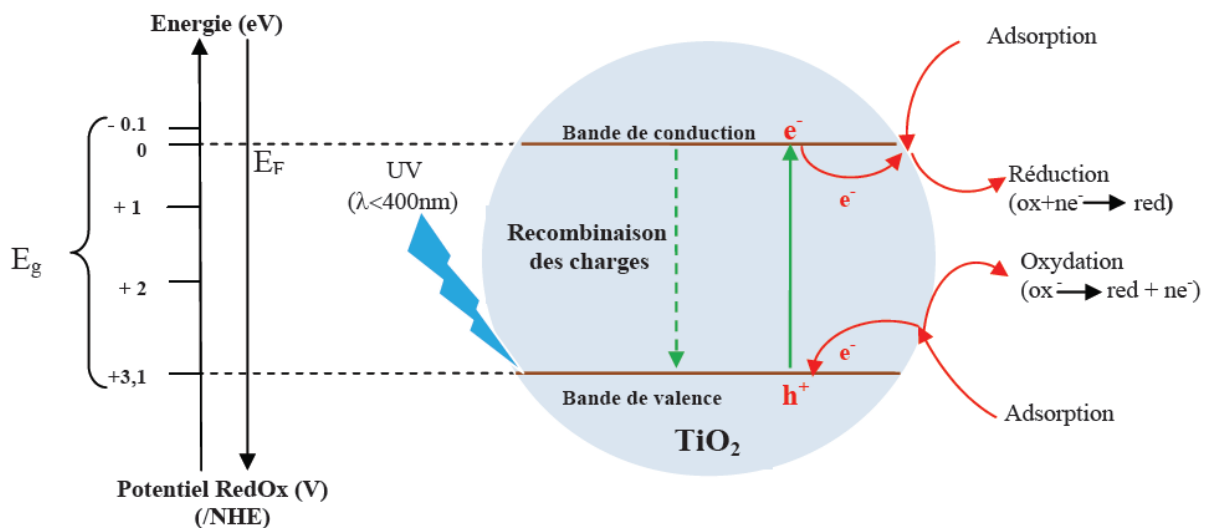
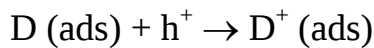
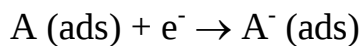
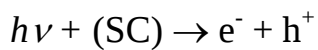


Figure II.7 Schéma synoptique du processus de photocatalyse sur une particule de TiO_2 .

II.7. Etat de connaissances sur le TiO_2 sous irradiation aux ions

L'étude des défauts créés par irradiation aux ions lourds rapides dans les matériaux a fait l'objet de plusieurs travaux de recherche dont les premiers menés par Silk et Barnes [Sil 59] en 1959. Ces travaux ont conduit à l'observation de traces induites par les fragments de fission d'uranium dans le mica muscovite, de formule $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$.

L'irradiation aux ions lourds affecte les propriétés structurales des matériaux à travers la création de défauts dans le volume [Tou 94] et à la surface [Bou 93].

II.7.1. Comportement de TiO_2 sous irradiation aux ions

Le TiO_2 est un quasi isolant pour lequel l'irradiation aux ions joue un rôle primordial dans l'évolution de ses propriétés. Ce matériau a attiré l'importance des scientifiques à cause de son domaine d'application très vaste.

Le comportement de ce matériau vis à vis de l'irradiation aux ions a fait l'objet de plusieurs travaux qui ont été consacrés à l'étude des défauts créés par les excitations électroniques et les ionisations induites par le dépôt d'énergie des ions dans ce matériau. L'irradiation aux ions des films minces de TiO_2 peut conduire à deux phénomènes :

Amorphisation de TiO_2 cristallin ou cristallisation de TiO_2 amorphe.

Lors de l'irradiation de TiO_2 cristallin aux ions lourds rapides, plusieurs auteurs ont observé une dégradation de la cristallinité, menant dans certains cas à une amorphisation du matériau.

Ishikawa et al. [Ish 06] ont constaté une perte progressive de la cristallinité des couches minces de TiO_2 irradié aux ions $^{136}\text{Xe}^{15+}$ de 230 MeV et $^{197}\text{Au}^{13+}$ de 200 MeV avec un pouvoir d'arrêt électronique de 23 keV/nm et 28 keV/nm respectivement (Fig II.12). Ils ont attribué la diminution de l'intensité des pics de diffraction à la formation de traces qui sont des volumes cylindriques hautement endommagées et qui ne contribuent pas à la

réflexion cristallographique des rayons X. Ils ont observé également l'apparition d'une phase inexpliquée après irradiation avec les ions de $^{197}\text{Au}^{13+}$ à haute fluence. Alors que cette phase n'est pas apparue dans le cas de l'irradiation avec les ions de Xe (figure II. 8).

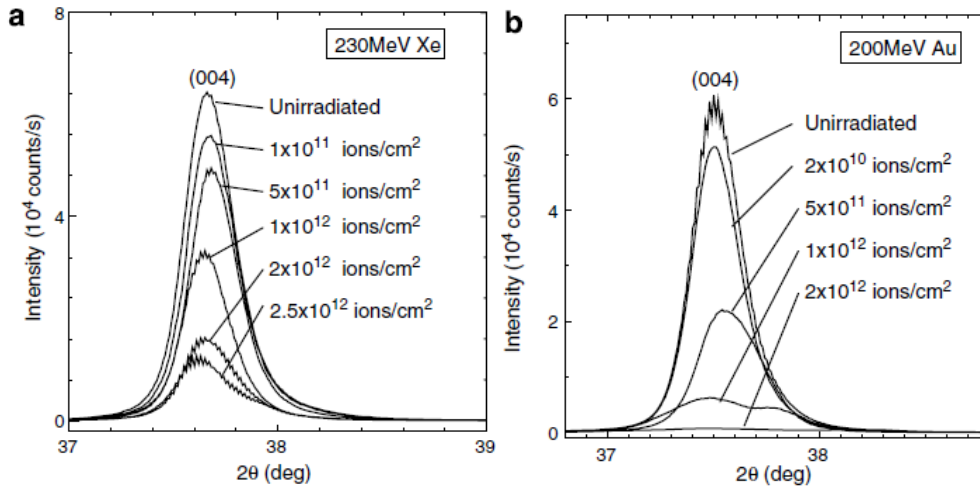


Figure II.8 Evolution des pics XRD correspond à la direction (004) de TiO₂ anatase avant et après irradiation par (a) ions de Xe 230 MeV (b) ions de Au 200 MeV [Ish 06].

Nomura et al [Nom 03] ont observé également la formation des couches amorphes après irradiation des films minces TiO₂ rutile (100) monocristallin par des ions de cuivre de 84.5 MeV avec un pouvoir d'arrêt électronique de 14 keV/nm.

Le seuil de formation de traces amorphes dans le TiO₂ a été estimé à une perte d'énergie électronique $S_{th} = 6.2$ keV/nm. D'après la figure II.9, on peut remarquer qu'avec un pouvoir d'arrêt de 14 keV/nm, on peut déjà atteindre une épaisseur d'environ 200 nm d'amorphisation au-delà d'une fluence d'irradiation de 4×10^{12} ion/cm².

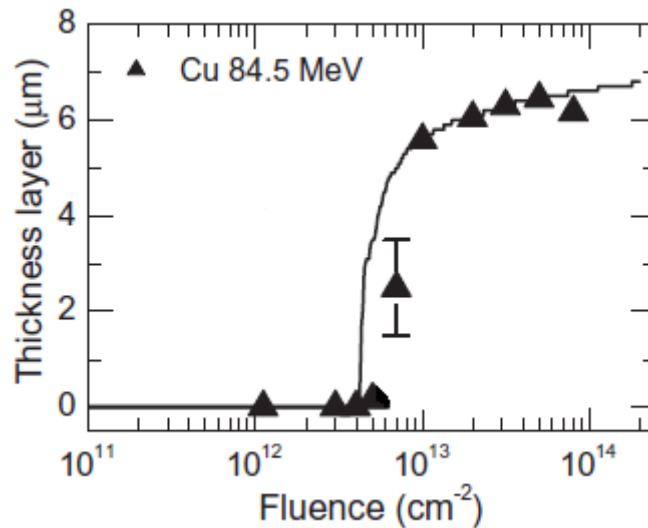


Figure II. 9. Epaisseur des couches amorphes obtenues après irradiation de TiO_2 rutile par des ions de Cu de 85.4 MeV. La ligne continue est l'ajustement théorique en utilisant le modèle excitonique [Nom 03].

En outre, Rivera et al [Riv 10] ont observé la formation des couches amorphes après irradiation de TiO_2 par des ions de Br de 25 MeV avec un pouvoir d'arrêt électronique de 10.2 keV/nm (Fig II.10). Quand les traces amorphes, formées par irradiation au dessus du seuil, sont entièrement chevauchées, une couche amorphe est formée [Riv 10].

On note que l'amorphisation de TiO_2 a été également observée même au-dessous du seuil d'amorphisation S_{eth} . Rivera et al. [Riv 10] ont constaté une amorphisation des couches de TiO_2 irradié avec les ions de Br de 9 MeV ($S_e = 5.29$ keV/nm), mais à des fluences suffisamment élevées 10^{14} ion/ cm^2 . Cette transition de phase dans ces conditions (sous le seuil) est expliquée par le caractère cumulatif d'endommagement (accumulation de défauts ponctuels) décrit dans le cadre du modèle excitonique.

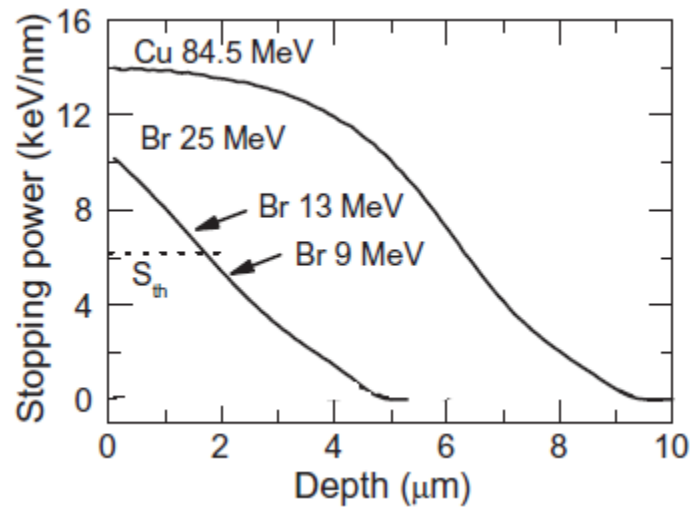


Figure II.10 pouvoir d'arrêt électronique S_e en fonction de la profondeur pour le TiO₂ irradié par des ions de Br de 25 MeV et des ions de Cu de 84.5 MeV. Les flèches indiquent l'énergie des ions à différents profondeurs. La ligne en pointillés représente le seuil $S_{th}=6.2$ Kev/nm pour le TiO₂ [Riv 10].

L'irradiation de TiO₂ rutile monocristallin avec des ions de xénon Xe²⁺ 360 keV avec l'orientation (110) et (100) mène aussi à une amorphisation du matériau à haute fluence (au delà de 5×10^{15} Xe/cm²) [Fux 00]. Il a été montré que l'épaisseur des couches amorphisées par l'irradiation augmente avec la fluence d'irradiation.

Par ailleurs, l'irradiation de TiO₂ amorphe par des ions lourds rapides peut conduire à l'apparition des phases cristallines.

L'analyse avec la DRX des films minces de TiO₂ amorphes après irradiation avec des ions de Ag de 100 MeV a montré l'apparition d'un pic correspondant à la direction (004) de la phase anatase à une fluence de 1×10^{12} ions cm⁻² (Fig II.11) [Tha b 08]. En outre, une amélioration de la cristallinité des films minces de TiO₂ a été observée lors de son irradiation avec la même irradiation (100 MeV Ag) avec différentes fluences comme c'est illustré dans la (Fig.II.12) [Ave 13].

Durant l'irradiation par un faisceau d'ions lourds rapides, une grande quantité d'énergie des ions incidents sera déposée dans toute l'épaisseur du film et par conséquent entraine un déplacement d'atomes conduisant à un changement de phase structurale.

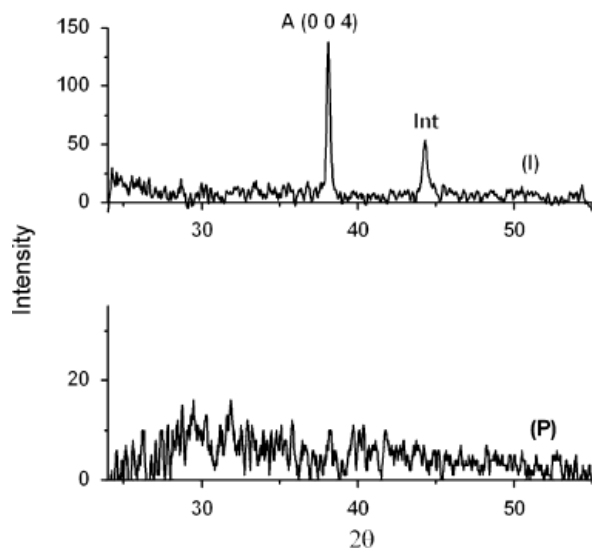


Figure II.11. Spectre DRX des films de TiO_2 (p) avant et (l) après irradiation par des ions Ag de 200 MeV de fluence $1 \times 10^{12} \text{ ions cm}^{-2}$ [Tha b 08].

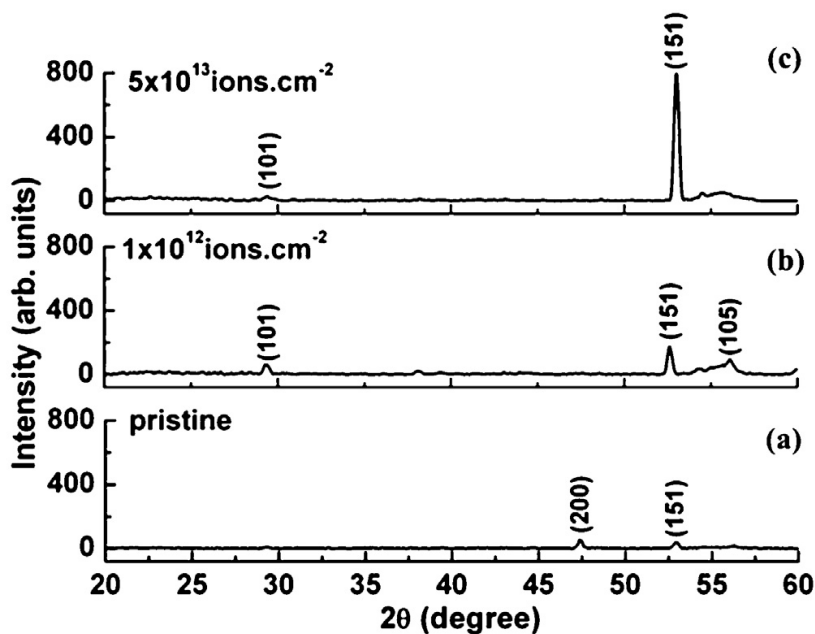


Figure II.12 spectre DRX de TiO_2 (a) vierge, (b) $1 \times 10^{12} \text{ ions/cm}^2$, (c) $5 \times 10^{13} \text{ ions/cm}^2$ [Ave 13].

De même, Thakurdesai et al. [Tha 09] ont constaté que l'irradiation des films minces de TiO_2 amorphes par des ions d'or Au^{8+} d'énergie 100 MeV ($S_e = 13.4 \text{ keV/nm}$, $S_n = 0.23$

keV/nm), conduit à la formation de la structure nanocristalline de TiO_2 . La cristallisation du matériau dans la direction (111) de la phase rutile a été bien observée (Fig II.13).

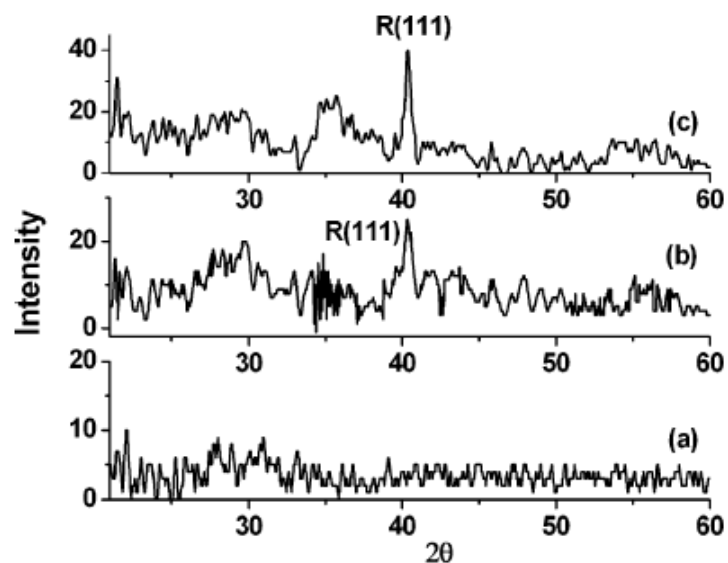


Figure II.13. Spectres DRX de TiO_2 , (a) vierge, (b) et (c) irradié aux ions de Au de 100 MeV à des fluences de 1×10^{12} ions cm^{-2} et 1×10^{13} ions cm^{-2} respectivement [Tha 09].

Références

- [And 66] S. Anderson, A. D. Wadsley, *Nature* (London). 211 (1966) 581.
- [Ars 05] K. Arshak, J. Corcoran, O. Korostynska, *Sensors and Actuators A* 123–124 (2005) 194–198.
- [Ave 13] Avesh Kumar, D. Kanjilal, T. Mohanty. Evolution of damage fraction due to dense ionizing irradiation on TiO₂ film. *Applied Surface Science* 282 (2013) 595– 600.
- [Bou 93] S. Bouffard, J. Cousty, Y. Pennec and F. Thibaudau, *Radiat. Eff. Def. Sol.* 126 (1993) 225.
- [Che 08] T.C. Cheng , C.Y. Chang , C.I. Chang , C.J. Hwang , H.C. Hsu , D.Y. Wang , K.S. Yao, *Surface & Coatings Technology* 203 (2008) 925.
- [Cla 00] Claus, P., Brueckner, A., Mohr, C., and Hofmeister, H. J. ,*Am. Chem.Soc.* 122 (2000) 11430.
- [Cro 55] D.T Cromer, K. Herrington, *J. Am. Chem. Soc.* 77 (1955) 4708.
- [Die 03] U. Diebold, “The surface science of titanium dioxide,” *Surface Science Reports* 48 (2003) 53.
- [Euv 08] C. Euvananont, C. Junin, K. Inpor, P. Limthongkul, C. Thanachayanont, *Ceramics International* 34 (2008) 1067.
- [Flo 04] Florence BOSC, thèse de doctorat, Montpellier II (2004).
- [Fuj 72] Fujishima A., Honda K., *Nature*. 238 (1972) 37.
- [Fux 00] Fuxin Li, Manabu Ishimar, Ping Lu, Ivan V. Afanasyev-Charkin, Kurt E. Sickafus. Damage evolution in Xe-ion irradiated rutile (TiO₂) single crystals. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 166-167 (2000) 314-321.
- [Gra 91] M. Gratzel, *Comments Inorg. Chem.* 12 (1991) 93.
- [Gra 01] M. Gratzel, “Photoelectrochemical cells,” *Nature* 414(6861) (2001) 338
- [Gun 07] Gunhild U. von Oertzen, Andrea R. Gerson. *Journal of physics and chemistry of solids* 68 (2007) 324-330.
- [Hob 96] L.W.Hobbs, A.N. Sreeram, C.E. Jesurum, B.A. Berger. *Nuclear instruments and methods in physics research B* 116 (1996) 18-25.
- [Hol 66] L. HOLLAND, *vaccum deposited thin films*, Champmann et Hall, London (1966)
- [Ish 06] N. Ishikawa, S. Yamamoto, Y. Chimi, *Nucl. Instrum. Methods B* 250 (2006) 250.

- [Kac 99] S.M. Kaczmarek, R. Jablonski, Z. Moroz, I. Pracka, T. Lukasiewicz, Radiation defects in oxide compounds, *Cryst. Res. Technol.* 34 (1999) 719–728.
- [Kan 03] B.C.Kang, S.B.Lee, J.H.Boo. *Surface and Coatings Technology* 131 (2000) 88-92.
- [Kar 05] S. Karuppuchamy, J.M. jeong, *Materials Chemistry and Physics* 93 (2005) 251-254.
- [Kri 05] D. Siva Rama Krishna, Y. Sun, *Applied Surface Science* 252 (2005) 1107.
- [Lee 05] D-K.Lee, J.-I.Jeon, M.-H.Kim, W.Chio, H.-I.Yoo, *J. Solid State Chem* 178 (2005) 185-193.
- [Lee 06] D.-K. Lee, H.-I. Yoo, *Solid State Ionics* 177 (2006) 1 – 9.
- [Lis 05] Lisachenko, A. A. and Mikhailov, R. V. ,*Tech. Phys. Lett.* 31 (2005) 21.
- [Liv 88] Livage J., Henry M., Sanchez C., *Progress in Solid State Chemistry*, 18 (1988) 259-341.
- [Mat 98] Y. MATATOV-MEYTAL and M. SHEINTUCH, *Ind. Eng. Chem. Res.* 37 (1998) 309-326,
- [Nac 93] Nacir Tit, J.W. Halley, Marek T. Michalewicz, and H. Shore, *Applied Surface Science* 65/66 (1993) 246-251.
- [Nom 03] K. Nomura, T. Nakanishi, Y. Nagasawa, Y. Ohki, K. Awazu, M. Fujimaki, N. Kobayashi, S. Ishii, K. Shima, *Phys. Rev. B* 68 (2003) 064106.
- [Pha 06] S. Na-Phattalung, M.F. Smith, K. Kim, M.-H. Du, S.-H. Wei, S.B. Zhang, S. Limpijumngong, *Phys. Rev. B* 73 (2006) 125205.
- [Ran 87] J. RANCOURT, *Optical thin films, User's handbook*, Mac Graw Hill, New York, (1987).
- [Riv 10] A. Rivera, M.L. Crespillo, J. Olivares, R. Sanz, J. Jensen, F. Agullo-opez. On the exciton model for ion-beam damage: The example of TiO₂. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 268 (2010) 3122–3126.
- [Rom 04] Torres Gemma Romualdo, Lindgren Torbjorn, Lu Jun, Granqvist Claes-Goran, Lindquist Sten-Eric, *J. Phys. Chem. B* 108 (19), (2004), 5995-6003.
- [Sil 59] E. C. M. Silk, R.S. Barnes, *Phil. Mag.* 970 (1959) 4,
- [Sre 07] M.Sreemany, S.Sen, *Materials Research Bulletin* 42 (2007) 177-189.
- [Sul 03] J. M. Sul-livan and S. C. Erwin, *Phys. Rev. B* 67 (2003) 144415.
- [Tha b 08] Madhavi Thakurdesai, A. Mahadkar, D. Kanjilal, Varsha Bhattacharyya. Nanocrystallisation of TiO₂ induced by dense electronic excitation. *Vacuum* 82 (2008) 639–644.

[Tha 09] Madhavi Thakurdesai, T. Mohanty, D. Kanjilal, Pratap Raychaudhuri, Varsha Bhattacharyya Formation of nanocrystalline TiO_2 by 100 MeV Au^{8+} . Applied Surface Science 255 (2009) 8935–8940.

[Tou 94] M. Toulemonde, S. Bouffard, F. Studer , Nucl. Instr. Meth. B 91 (1994) 108.

[Wes 94] Westin G., Chemical Communications, (Stockholm University) 4 (1994).

[Wol 02] D.B. WOLFE, J.C. LOVE, K.E. PAUL, M.L. CHABINYC and G.M WHITESIDES, Appl. Phys. Let. 12 (2002) 80.

[Zal 06] R.Zallen, M.P.Moret. Solide State Communication (2006) 154-157

[Zha 98] H. Zhang, J. F. Banfield, *J. Mater. Chem.* 8 (1998) 2073.

Chapitre III : Dispositifs expérimentaux et techniques de caractérisation

Introduction

Les films TiO_2 étudiés dans ce travail ont été élaborés par la méthode sol-gel qui sera décrite dans la première section de ce chapitre. Les dispositifs et les conditions d'irradiation des films font l'objet de la deuxième partie de ce chapitre. La troisième partie sera consacrée aux différentes techniques de caractérisation utilisées dans le cadre de cette thèse.

III.1. Elaboration des films de TiO_2

La préparation des sols de TiO_2 est réalisée à la température ambiante par hydrolyse de l'alcoxyde de tetraisopropoxyde de titane $\text{Ti}(\text{iso-OBu})_4$ dans l'isopropanol. Après stabilisation par l'acétylacetone, le pH est ajusté par l'ajout de l'acide acétique suivi par hydrolyse par l'eau désionisée jusqu'à l'hydrolyse totale de l'alcoxyde et l'obtention d'un sol transparent jaunâtre stable.

Après élaboration de la solution, le dépôt est réalisé sur deux types de substrat, verre et silicium, par la méthode dip-coating (immersion- tirage). Pour chaque substrat, 1 et 3 immersion-tirage ont été réalisés afin d'avoir une épaisseur de film appropriée. Chaque opération d'immersion-tirage est suivie par un séchage à 100°C et produit un film d'environ 40 nm d'épaisseur (1 couche). Après dépôt, les films de TiO_2 déposés sur des substrats de silicium et du verre ont subi un traitement thermique à 450°C et 500°C . Les différents paramètres des échantillons utilisés dans ce travail sont regroupés dans le tableau III.1.

Film	F1/V	F1/Si	F3/V	F3/Si
Substrat	Verre	Silicium	Verre	Silicium
épaisseur	1 couche	3 couches	1 couche	3 couches

Tableau III.1 les différents films élaborés.

III.2. Dispositifs d'irradiation

Les irradiations réalisées dans le cadre de cette thèse ont été effectuées auprès de deux accélérateurs différents. Les irradiations avec des ions de xénon ont été effectuées auprès du Grand Accélérateur National des Ions Lourds (GANIL), Caen, France et l'irradiation avec les ions de cuivre a été réalisée auprès de l'accélérateur Gauteng de l'iThemba LABS, Cape Town, Afrique du Sud. Toutes les irradiations ont été effectuées à température ambiante avec des ions en équilibre de charge en contrôlant uniquement la fluence reçue par l'échantillon.

Des irradiations aux rayons gamma, destinées à l'application photocatalytique, ont été réalisées auprès du centre de recherche nucléaire d'Alger (CRNA).

Dans ce qui suit, une description détaillée de ces accélérateurs d'ions et de la source gamma sera donnée.

III.2.1. *Grand Accélérateur National d'Ions Lourds (GANIL)*

Un schéma du grand Accélérateur National d'Ions Lourds (GANIL) de Caen est présenté sur la figure III.1. La première partie est constituée de deux injecteurs d'ions (**C01** – Cyclotron injecteur 01-et **C02**), qui produisent des ions multichargés à partir d'un gaz (Xe, Ar, Kr) ou d'un solide (Pb, Sn). Les ions ainsi produits peuvent être, soit utilisés sur la ligne IRRSUD (IRRadiation SUD) à des énergies autour de 1 MeV/u (où u est l'unité de masse atomique), soit injectés dans un premier cyclotron **CSS1** –Cyclotron à Secteurs Séparés 1-et accélérés jusqu'à des énergies de quelques MeV/u. Après ces deux accélérations, les ions passent à travers une feuille d'éplucheur qui accroît leur état de charge. Les ions qui portent la plus petite charge (q) sont guidés vers la ligne **SME** (Sortie Moyenne Energie) à l'aide d'éléments magnétiques (dipôles, quadripôles, deviateurs). Les ions de charge plus élevée sont envoyés dans un deuxième cyclotron (**CSS2**) et sont guidés vers la ligne **HE** (Haute Energie). Un schéma de l'ensemble de l'accélérateur est présenté dans la figure III.1.

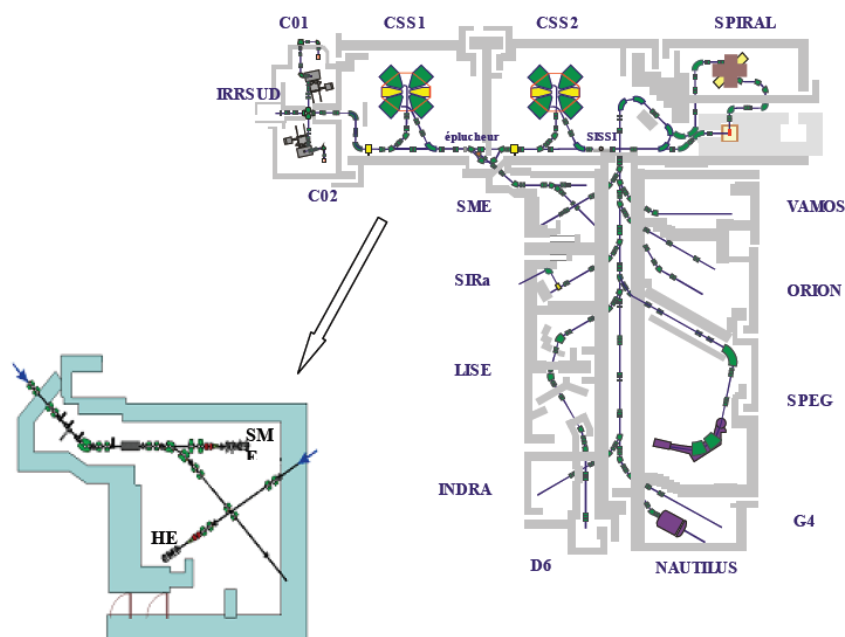


Figure III.1 : Schéma du GANIL et la ligne d'IRrAdiation SME.

Nos échantillons ont été irradiés en utilisant la ligne IRRSUD. Les autres salles, qui sont indiquées sur la figure ci dessus, sont consacrées à des applications spécifiques à la physique nucléaire. La ligne SME dispose d'un balayage vertical et horizontal, de fentes permettant de déterminer la surface irradiée et d'un système qui mesure le flux pendant l'irradiation.

Les échantillons de TiO_2 sont placés sur des plaques où une partie est cachée avec une feuille d'aluminium, cette partie servira de référence. Les échantillons ont été irradiés avec des ions de Xe de 90 MeV soit (0.7 MeV/u) avec des fluences allant de 10^{10} jusqu'à 10^{13} ions/cm².

III.2.2. iTemba LABS

Une image de l'accélérateur iTemba LABS des ions est donnée sur la figure III.2. Le schéma décrivant les différents compartiments et lignes d'irradiation de cet accélérateur est représenté sur la figure (Fig III.3).

Les irradiations ont été réalisées en utilisant l'une des extensions IBA, exactement l'extension réservée pour la technique ERDA. Les échantillons ont été placés en face du faisceau de telle sorte à avoir une incidence normal. Ils sont ensuite irradiés avec des ions de Cu de 25.78 MeV soit 0.4 MeV/u avec des fluences variant de 2.68×10^{10} à 9.14×10^{13} ion/cm².



Figure III.2. Accélérateur de l'Institut iThemba LABS, Cape Town, Afrique du Sud.

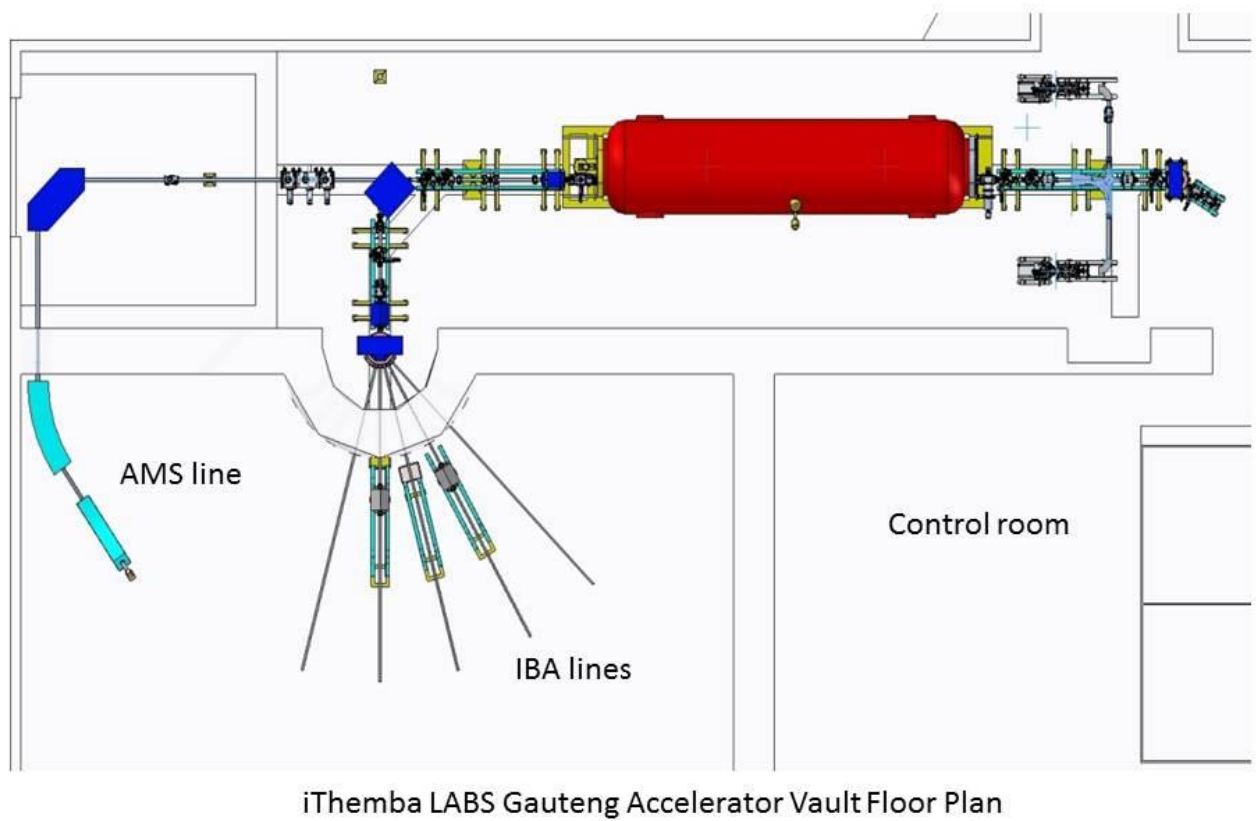


Figure III.3. Schéma d'Accélérateur de l'Institut iThemba labs, Cape Town, Afrique du Sud.

IBA Ion Beam Analysis.

AMS - Accelerator Mass Spectrometry

ERDA - Elastic Recoil Detection Analysis

Les différents paramètres d'irradiation sur les différents types des films sont regroupés dans le tableau III.2.

Type d'ion	Type d'échantillon	Fluence d'irradiation (ion/cm ²)	Pouvoir d'arrêt électronique S _e (keV/nm)	Pouvoir d'arrêt nucléaire S _n (keV/nm)	Parcour R _p (μm)
Irradiation aux ions xénon Xe E = 90 MeV	F1/Si	10 ¹⁰ 5×10 ¹⁰ 10 ¹¹ 5×10 ¹¹ 10 ¹² 5×10 ¹²	20.93	0.16	7.83
	F3/Si	10 ¹¹ 5×10 ¹¹ 10 ¹² 5×10 ¹²			
	F1/V	10 ¹⁰ 5×10 ¹⁰ 10 ¹¹ 5×10 ¹¹ 10 ¹² 5×10 ¹²			
	F3/V	10 ¹¹ 10 ¹²			
Irradiation aux ions cuivre Cu E = 25.78 MeV	F3/Si	2.68×10 ¹¹ 5.79×10 ¹² 2.04×10 ¹³	10.70	0.078	4.64

Tableau III.2 récapitulatif de types d'échantillon et paramètres d'irradiation.

Les figures III. 4 et 5 présentent les pertes d'énergie électronique et nucléaire des ions de Xe et Cu dans le TiO₂ donnés par le code SRIM 2008.

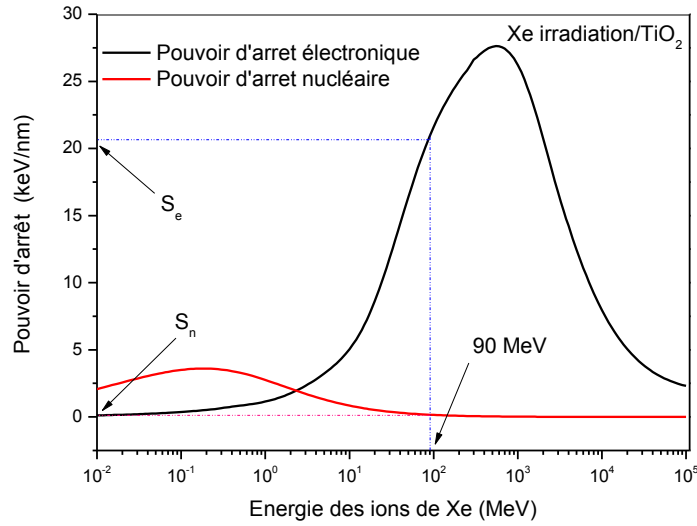


Figure III.4 pouvoir d'arrêt des ions de Xe dans le TiO_2 .

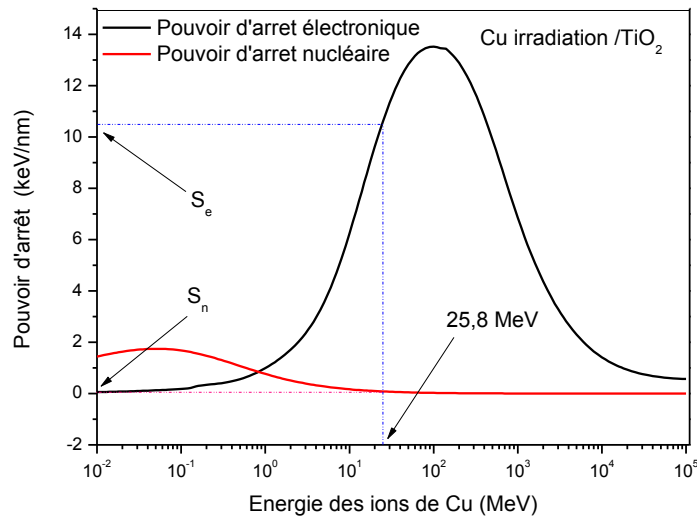


Figure III.5 pouvoir d'arrêt des ions de Cu dans le TiO_2 .

Pour les deux types d'ions, $S_e \gg S_n$ ($S_e = 20.93 \text{ keV/nm}$, $S_n = 0.16$ pour l'irradiation au Xe) ($S_e = 10.70 \text{ keV/nm}$, $S_n = 0.078 \text{ keV/nm}$ pour l'irradiation au Cu). L'interaction des deux ions avec la cible TiO_2 se fait principalement dans le régime du pouvoir d'arrêt électronique.

Les parcours projetés des deux ions déduits également du code SRIM 2008 sont 7.83 et 4.64 μm pour les ions de Xe et Cu respectivement. Ceci indique que nos ions traversent la totalité des films (d'épaisseur 40 et 120 nm).

III.2.3. Irradiation aux rayons gamma

Les irradiations aux rayons gamma ont été effectuées en utilisant la source de cobalt-60 (^{60}Co) du Centre de Recherche Nucléaire d'Alger (CRNA). La source de ^{60}Co est caractérisée par deux rayons gamma d'énergie 1.17 MeV et 1.32 MeV. Les films de TiO_2 déposés sur du verre ont été fixés sur un porte échantillon situé à une distance où le débit de dose est bien connu ($\approx 27 \text{ Gy/mn}$, Novembre 2010). Les échantillons ont été exposés pendant différents temps de telle sorte à atteindre des doses variant de 100 Gy à 10^6 Gy . Les irradiations ont été effectuées à température ambiante.

III.3. Techniques de caractérisation

Dans le cadre de ce travail, les techniques de caractérisation suivantes ont été utilisées :

- Microscope électronique à balayage (MEB),
- Diffraction des rayons X (DRX) pour l'étude de l'évolution structurale
- Spectrophotométrie UV-Visible pour l'étude des propriétés optiques,
- Méthode des quatre pointes pour la mesure de la résistivité,
- Microscopie à force atomique pour l'étude de la morphologie de la surface.

Dans ce qui suit, le mode de fonctionnement de chaque technique sera décrit séparément.

III.3.1. La microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) ou Scanning Electron Microscopy (SEM) donne une image topographique réelle de la surface. Cette image permet de visualiser la forme, les dimensions des particules et permet d'accéder à une description morphologique et structurale de la surface. C'est une technique basée sur les interactions électrons – matière. Le principe consiste à balayer point par point la surface de l'échantillon par un faisceau très fin d'électrons accélérés. L'interaction du faisceau avec l'objet crée

différentes émissions de particules qui sont analysées à l'aide de détecteurs appropriés: Les électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons diffusés, électrons transmis, rayons X émis sont captés de façon synchrone avec le balayage du faisceau sur l'échantillon.

L'interaction entre le faisceau d'électrons et la surface du solide provoque une ionisation des atomes les plus externes. Les électrons émis par la cible et ayant une énergie faible, inférieure à 50 eV, sont détectés par un détecteur couplé à une console vidéo dont le balayage est synchronisé avec le balayage du faisceau incident. L'intensité de chacun de ces signaux module la luminosité de l'écran de télévision donnant des images en noir et blanc.

III.3.2. Diffraction des rayons X (DRX)

III.3.2.1. Obtention des rayonnements X

L'utilisation des méthodes de rayons X est un outil très performant et universel pour déterminer la structure des cristaux. Les rayons X peuvent être produits selon deux processus :

- transition électronique dans les couches internes des atomes : un électron des couches profondes de l'atome est injecté suite à une collision avec un électron incident, un électron d'une couche supérieure occupe la place vacante en émettant un rayonnement X (fig. III.6).

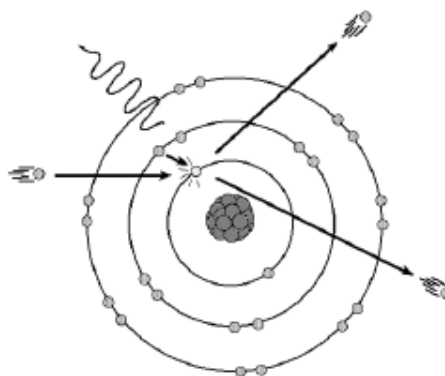


Figure III.6. Production des rayonnements X par transition électronique.

- Les électrons monocinétiques qui passent à côté du noyau sont freinés par la force d'attraction coulombienne et leur trajectoire sera déviée. La perte d'énergie des électrons associés à ce freinage se retrouve dans l'émission d'un rayonnement de freinage ou Bremstrahlung (fig. III.7).

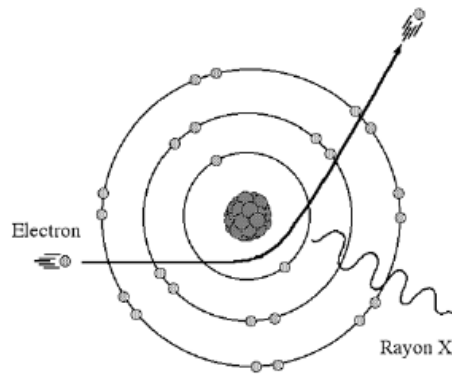


Figure III.7. Production par rayonnement de freinage

III.3.2.2. Interférence

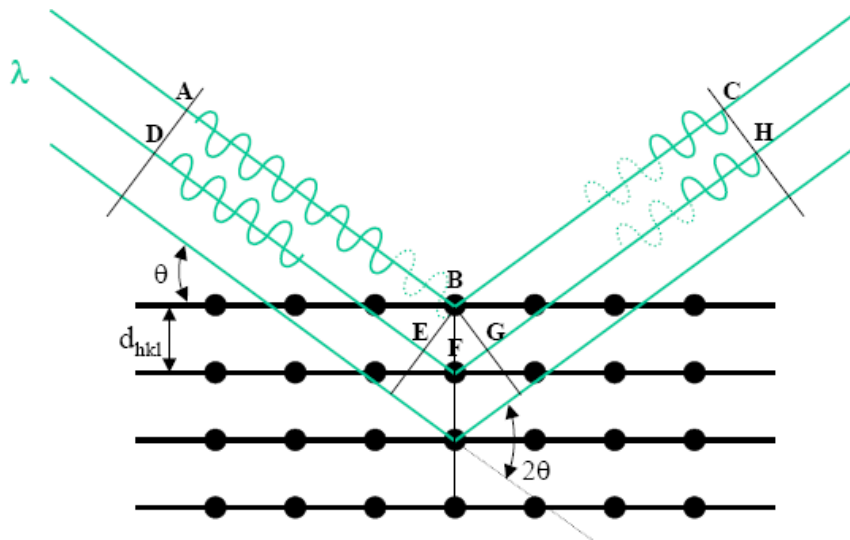


Figure III.8. Différence de marche entre deux plans hkl.

Il y aura une interférence constructive dans le cas où les faisceaux sont réfléchis en phase, c'est-à-dire que la différence de marche est un multiple de la longueur d'onde.

D'après la figure (III.8) la différence de marche = $(DF + FH) - (AB + BC) = EF + FG$

Alors $EF = FG = d_{hkl} \sin \theta$ d'où l'équation de Bragg $2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$ (III.1)

La diffraction des rayons X permet d'identifier les phases cristallines présentes dans le matériau analysé, les orientations préférentielles qui existent. Elle permet également de déterminer la taille des grains du matériau. Cette technique peut se présenter selon deux configurations :

- Sous incidence rasante, la source du faisceau reste fixe, l'échantillon maintenu horizontal est éclairé par la source sous un angle d'incidence de quelques degrés. Seul le détecteur se déplace en balayant le domaine angulaire désiré. Cette configuration

permet d'analyser des couches très minces car la profondeur d'analyse est moins importante que dans la configuration θ - θ et donc la contribution du dépôt au signal diffracté est plus importante.

- En configuration θ - θ , l'échantillon est horizontal et immobile, le déplacement de tube et le détecteur de rayons X est symétrique par rapport à la normale à l'échantillon. Cette configuration est adaptée pour :
 - la mesure des angles de Bragg,
 - la mise en évidence d'éventuelles orientations préférentielles,
 - l'analyse quantitative d'un mélange de phase,
 - la mesure de la taille des grains.

III.3.2.3. Mesure de la taille des grains

Les spectres de diffraction de rayons X sont constitués d'un fond diffus et de plusieurs pics correspondant aux différents angles de diffraction. La mesure de la taille des cristallites des différents échantillons peut être effectuée à partir de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction suivant deux méthodes :

i) Méthode de Debye Scherrer

La taille des cristallites L en (Å) des couches minces est déterminée à partir de la largeur à mi-hauteur d'un pic représentant une direction cristallographique donné par la relation de Scherrer [Sch 18] :

$$L = \frac{0.9\lambda}{\Delta(2\theta)\cos\theta} \quad (\text{III-2})$$

Où λ , θ , $\Delta(2\theta)$ sont respectivement : la longueur d'onde en Å, l'angle de Bragg correspondant à la position de la raie, la largeur à mi-hauteur de la raie considérée en radian.

ii) Méthode des largeurs intégrales

Cette méthode est basée sur la relation précédente de Debye Scherrer en utilisant l'ensemble des pics du spectre. Plusieurs hypothèses estiment la forme des pics dont la principale considère la forme lorentzienne des pics donnant la taille des grains. Ces pics sont caractérisés par ces largeurs pures $\delta(2\theta)$, et poussent à la position θ_0 , on trace alors la droite $y=f(x)$ tel que :

$$x = \left(\frac{\delta(2\theta)}{\tan \theta_0 \sin \theta_0} \right) \quad \text{et} \quad y = \left(\frac{\delta(2\theta)}{\tan \theta_0} \right)^2$$

La pente de la droite $\frac{k\lambda}{L}$ nous donne la taille des grains L , k est une constante variant entre 0.9 et 1.

Dans notre travail nous avons utilisé le diffractomètre X'PERT PROMPD Philips équipé d'un goniomètre vertical de rayon 240 mm. Ce diffractomètre est muni d'un tube à rayons X équipé d'une anticathode de cuivre et d'un détecteur interfacé rempli de gaz xénon. La longueur d'onde de la raie $K\alpha$ du Cu est $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$.

III.3.2.4. Aire des pics de diffraction

L'aire des pics de diffraction est directement liée à la proportion de la phase cristalline. La diminution de cette grandeur signifie une perte de la cristallinité du matériau [Boc 01]. La disparition complète des pics de diffraction reflète une amorphisation du matériau. Par contre, L'augmentation de ces pics implique une amélioration de la cristallinité du matériau.

III.3.2.5. position des pics de diffraction

La déviation dans la position des pics de diffraction renseigne sur le changement introduit dans les paramètres de maille a , b et c du réseau cristallin. Ceci entraîne un changement des distances interplanaires de la structure conduisant à une déformation du réseau cristallin.

III.3.3. Microscope à force atomique ‘AFM’

La microscopie à force atomique AFM (Atomic Force Microscopy) est dérivée d’une autre technique : STM (Scanning Tunneling Microscopy). Elle s’est très rapidement développée depuis son invention en 1986 par Binnig, Quate and Gerber [Binnig 1986].

Plusieurs raisons expliquent le succès remporté par cette méthode de sonde locale dans les laboratoires ainsi que dans le milieu industriel. La possibilité d’imager à l’air ou sous vide, en milieu liquide ou en atmosphère contrôlée, des échantillons conducteurs ainsi que des isolants ou semi-conducteurs, a intéressé les spécialistes de domaines divers.

III.3.3.1. Microscope et le principe de mesure

Un schéma typique d'un microscope à force atomique est présenté dans la figure III.9.

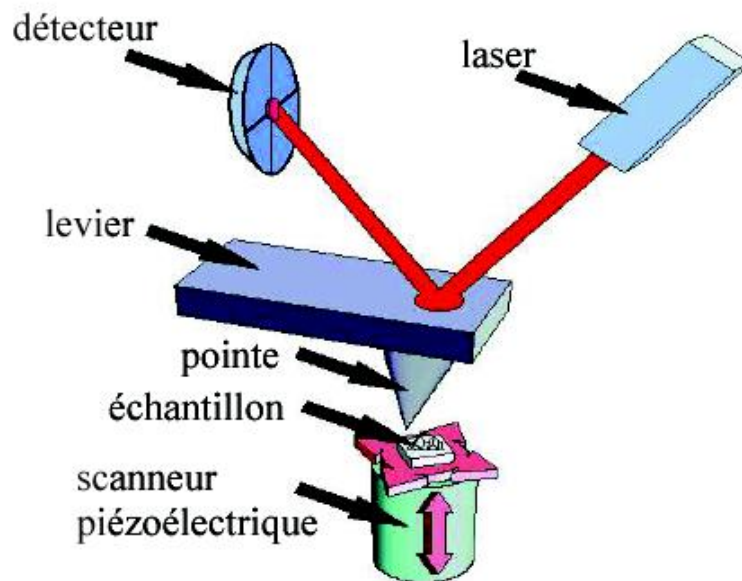


Figure III.9. Schéma de fonctionnement d'un microscope à force atomique.

La technique consiste à balayer la surface d'un échantillon avec une pointe fine, longue de quelques μm dont le rayon de courbure peut atteindre des tailles de l'ordre de 5 nm.

La pointe est située au bout d'un levier de 100 – 200 μm de long, au-dessus de l'échantillon analysé. Quand le système détecte un changement dans la force entre la pointe et la surface une tension est appliquée sur le scanner piézoélectrique pour conserver une force constante, et mesurer la topographie de la surface. Le type de scanner que nous avons utilisé est présenté dans la figure III.10.

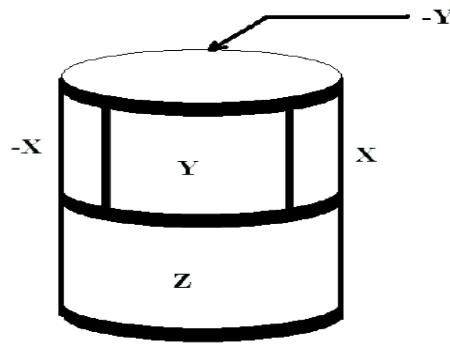


Figure III.10. Les éléments constitutifs d'un scanner. Le mouvement vertical du tube piézoélectrique est assuré par l'électrode z qui contrôle la boucle de contre-réaction. Les mouvements sur x et y sont assurés, chacun, par deux électrodes contrôlées par deux tensions supplémentaires de signe opposé (+x et -x et +y et -y).

Ces forces qui apparaissent entre la pointe et la surface de l'échantillon déterminent la déflexion du levier. La lecture de la déflexion du levier s'effectue par la mesure de la déviation d'un faisceau lumineux, émis par une diode laser et réfléchi par l'extrémité du levier. La position de la lumière réfléchi du laser est déterminée grâce à une diode photoélectrique qui dispose de quatre cadrans. La connaissance de l'éclairement reçu par les différents cadrans, pour une géométrie fixée, donne accès aux angles de déflexion et de torsion à l'extrémité du levier. Grâce à une boucle de contre-réaction, il est possible d'ajuster alors la hauteur du levier à l'aide d'un élément piézoélectrique pour retrouver la position d'équilibre et déterminer sa hauteur. Les coordonnées x et y sont également contrôlées par l'intermédiaire des éléments piézoélectriques.

Plusieurs types de forces contribuent à la flexion du levier : à des très courtes distances dû au principe d'exclusion de Pauli, la force d'interaction sera de nature répulsive quant à des grandes distance les forces dominantes sont les forces inter atomiques de van der Waals de nature attractive. La somme de ces deux forces en fonction de la distance entre la pointe et la surface de l'échantillon est représentée sur la figure III.11.

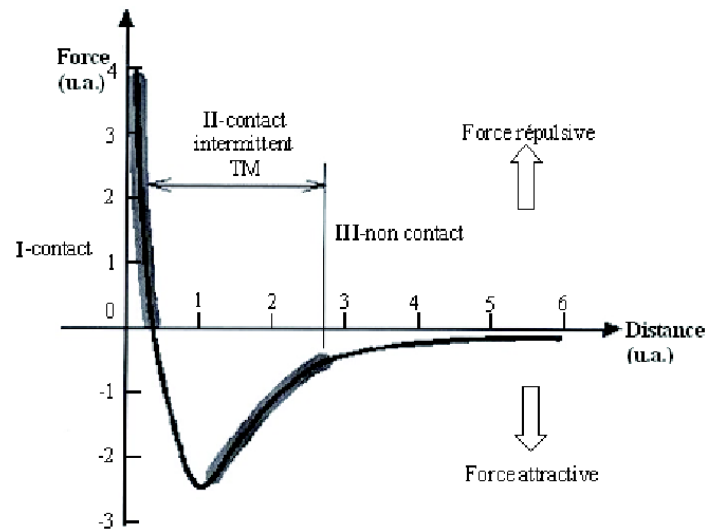


Figure III.11. Les forces inter-atomiques en fonction de la distance pointe – surface (Park Scientific Manual).

Dans l'image ci-dessus, on peut distinguer deux régimes : le régime des forces répulsives (positives) entre la pointe et la surface, et le régime des forces attractives (négatives) entre la pointe et la surface de l'échantillon. Les forces correspondantes sont décrites à partir du potentiels de type Lennard-Jones. Le premier régime s'exerce à des distances inférieures à 1 nm et suit une loi en $1/r^7$ tandis que le deuxième correspond à des distances supérieures et les forces sont décrites par une loi $1/r^{13}$ [Kittel 1983].

A partir de ces deux régimes, trois modes de travail AFM ont été définis : le Mode contact (zone I), le Mode Tapping (zone II) et le Mode Non Contact (zone III).

Dans le mode contact la pointe touche la surface, comme dans un dispositif palpeur, et la nature des forces inter atomiques est répulsive. Dans le mode Non Contact, la pointe ne touche pas la surface, et la nature des forces est attractive. Dans le Mode Tapping, la pointe touche la surface, avec une fréquence donnée, la nature des forces inter atomiques est attractive et supérieure à celle du Mode Non Contact.

III.3.3.2. Modes de mesure en AFM

Les trois modes possibles de mesure en AFM suivant la zone des forces (attractive ou répulsive) sont : le mode **CONTACT**, le mode **NON CONTACT** et le mode **TAPPING**.

a) Mode contact

Dans le mode Contact, la pointe (d'un rayon de courbure 20 nm) est solidaire d'un levier dont la constante de raideur (de l'ordre de 0.01 à 1 N/m) est plus petite que celle qui caractérise l'échantillon (pour que celui-ci ne soit pas modifié par l'interaction avec la pointe). Les forces entre la pointe et l'échantillon varient entre 10^{-8} N et 10^{-6} N. Au fur et à mesure que la pointe suit le relief de la surface, la force de contact modifie la flexion du levier. Il est possible de travailler à hauteur constante ou à force constante. Dans le premier cas la grandeur qui varie pendant la mesure est la force, dans le deuxième c'est la hauteur qui sera changée pour garder une force constante entre la pointe et la surface étudiée. Pour cela, une boucle de contre-réaction maintient une flexion constante du levier par des mouvements perpendiculaires à la surface de l'échantillon (coordonnée z). Cette coordonnée, z, avec la position horizontale de coordonnées x et y du scanner sont mémorisés. Un ensemble de coordonnées (x, y, z) est alors enregistré afin de reconstruire une image topographique. Parmi les inconvénients de ce mode de travail, il faut souligner la force de capillarité exercée par une couche très fine d'eau présente dans l'air ainsi que les forces de frictions dues au mouvement de la pointe sur la surface.

b) Mode non contact

Dans le mode Non Contact le levier est caractérisé par une constante de force élastique, plus élevée que dans le mode Contact (20 à 50 N/m). La force entre la pointe et l'échantillon (10^{-12} N) est beaucoup plus faible que dans le mode Contact. Ainsi, ce mode est

bien adapté pour des matériaux mous. La pointe vibre à proximité de la surface de l'échantillon, sans le toucher, et avec une fréquence légèrement supérieure à sa fréquence de résonance et une amplitude de quelques nanomètres (<10 nm). La fréquence de résonance varie en fonction des forces existantes entre l'échantillon et le levier. Au cours du balayage, au-dessus de la surface de l'échantillon, la hauteur de l'échantillon par rapport à la pointe sera modifiée pour maintenir soit la fréquence, soit l'amplitude de vibration constante. Cela est réalisé par des mouvements verticaux contrôlés à l'aide d'une boucle de contre-réaction.

Comme nous l'avons précisé dans le cas antérieur, ce mouvement caractérisé par une coordonnée z , avec la position horizontale de coordonnées x et y , du scanner constituent un jeu de données qui permet de reconstruire la topographie de la surface.

c) Mode Tapping

Un cas particulier du mode Non Contact est le mode Tapping. Dans ce cas le levier est caractérisé, comme dans le mode Non Contact, par une constante élastique ayant des valeurs autour de 20 - 50 N/m. Les forces entre la pointe et l'échantillon sont de l'ordre de 10^{-9} N.

L'amplitude de vibration du levier est maintenue constante pendant la mesure. Le principe est le même que pour le mode Non Contact, la pointe vibre avec une fréquence qui peut se trouver en dessous ou au dessus de la fréquence de résonance (comprise entre 20 et 400 kHz) et avec une amplitude de 20 nm – 100 nm. En contrepartie, par rapport au mode Non Contact la pointe touche la surface lors de chaque période d'oscillation. La boucle de contre-réaction maintient une amplitude de vibration constante. De nouveau, les trois coordonnées (x , y , z) permettent de tracer l'image.

III.3.4. Spectrophotométrie UV-Vis

La spectrophotométrie UV-Visible est une méthode non destructive qui repose sur l'interaction des radiations lumineuses avec la matière dans le domaine s'étendant du proche ultraviolet au très proche infrarouge, domaine qualifié d'UV-Visible. Cette interaction résulte en une transition d'un électron de l'état fondamental vers un état excité d'un atome ou d'une molécule.

Le principe de spectrophotomètre consiste en une source constituée de deux lampes qui permettent un continuum d'émission sur toute la gamme de longueur d'onde UV Visible, utilisent des longueurs d'onde comprise entre 190 et 900 nm. Un monochromateur permet de sélectionner des longueurs d'ondes et donc de faire un balayage de la gamme en déplaçant ce monochromateur.

Le faisceau de photons à la longueur d'onde sélectionnée traverse un miroir qui synchronise le mouvement du monochromateur puis le faisceau traverse l'échantillon et la référence et enfin un amplificateur permet de comparer l'intensité en sortie par rapport à l'intensité d'émission [Han 97]. Cependant, l'absorbance de la matière dans le proche UV et le visible est exploitée de manière intensive en analyse quantitative, par application de la loi de Beer-Lambert [Van 72].

Nous avons utilisé un spectrophotomètre CINTRA 40 UV-Visible à double faisceau pour la mesure de la densité optique des échantillons déposés sur du verre (Fig III.12).

La densité optique (l'absorbance) est déterminée par la loi de Beer Lambert exprimée par : $DO = \log \frac{I_0}{I}$ Ou I et I_0 sont l'intensité du faisceau incident traversant l'échantillon irradié et l'échantillon non irradié respectivement. Nous donnons sur la figure III.13 un spectre de transmittance de TiO_2 . Ce dernier nous permet d'identifier le comportement optique de ce matériau.

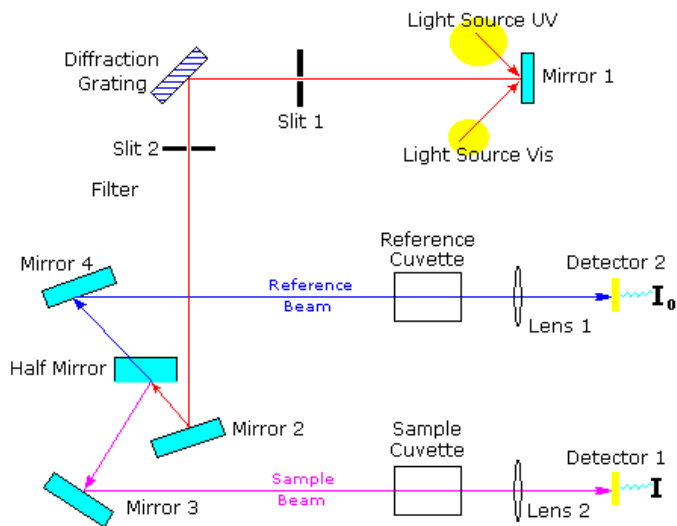


Figure III.12. Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau

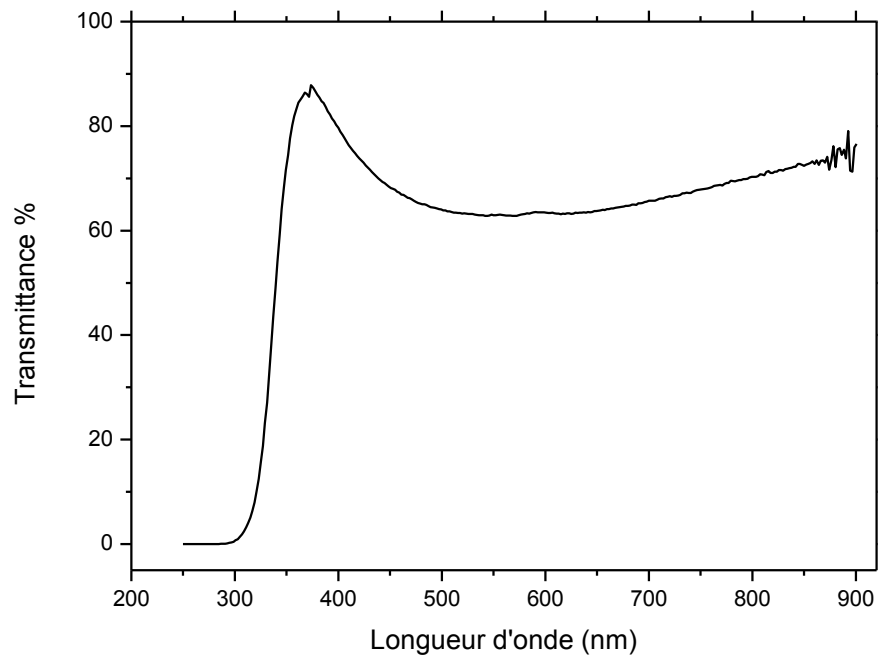


Figure III.13. Exemple de spectre d'absorption d'une couche mince de TiO_2 .

Le type de spectre obtenu est en fait l'évolution de la transmittance en fonction de la longueur d'onde. La transmittance T (%) est définie comme étant le rapport de l'intensité lumineuse transmise à l'intensité lumineuse incidente [Jur 95].

- Un premier domaine vers les grandes longueurs d'onde où la transmittance présente une série de frange d'interférence dues aux réflexions multiples dans la couche de TiO_2 . Ce domaine nous permettra de déterminer l'épaisseur de la couche et l'indice de réfraction.
- Un second domaine vers les petites longueurs d'onde, où la transmittance commence à décroître rapidement, nous servira pour la détermination du seuil d'absorption optique.

III.3.5. Technique de quatre pointes

La figure III.14 montre le montage pour une mesure de la résistivité par la méthode des quatre pointes.

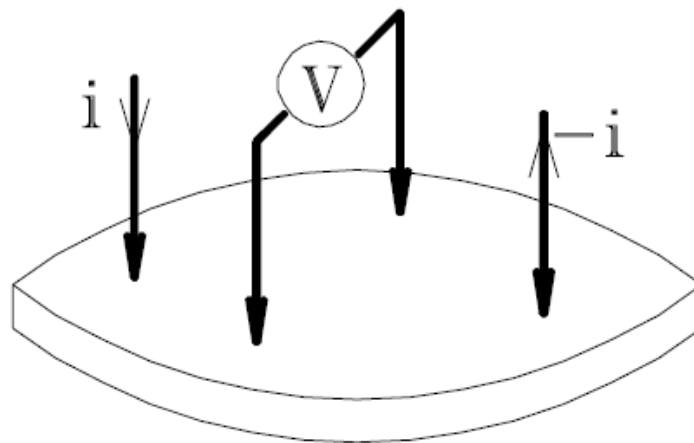


Figure III.14. Montage de mesure de la résistivité des couches minces par la méthode de quatre pointes.

Des contacts métalliques sont déposés soit en ligne soit en carré sur la surface de l'échantillon. Quatre pointes sont ensuite posées sur ces contacts. On applique un courant I entre les deux points les plus éloignés l'un de l'autre et on mesure la tension ΔV entre les deux autres points. On utilise cette configuration afin que la mesure ne soit pas gênée par la résistance de contact. Cette méthode ne fonctionne que si le diamètre de contact entre pointes

et échantillons est petit devant la distance entre pointes et si la vitesse de recombinaison à l'interface pointe-échantillon est élevée de sorte que les porteurs injectés se recombinent immédiatement et ont un effet négligeable sur la conductivité du matériau. Elle peut être utilisée pour des échantillons de toutes formes.

La résistivité est donnée par :

$$\rho = R_{\square} d$$

$$R_{\square} = \frac{\pi}{\ln 2} \frac{\Delta V}{I} \quad \text{III.3}$$

$R_{\square}$ est la résistance carrée et d est l'épaisseur de la couche.

Dans notre étude, la mesure de la résistivité a été réalisée en utilisant la méthode de quatre pointes.

References

[Binnig 1986] G. Binnig, C. F. Quate, Ch. Gerber, Phys. Rev. Lett. 56, 9 (1986) 930

[Han 97] Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry, Edit. Frank A. Settle, Edit. Prentice Hall, U.S.A, (1997).

[Han 79] P. Hansen and H. Heitmann, Phys. Rev. Lett. 43 (1979) 1444.

[Jur 95] R. JURGEN MEYER-ARENDT, Introduction to Classical and Modern Optics, Fourth edition, Published by Prentice-Hall Inc, (1995).

[Kittel 1983] C. Kittel, Physique de l'état solide, 5-ième édition, DUNOD, Paris (1983)

[Sch 18] P. Scherrer, Gött. Nachr. 2 (1918) 98.

[Van 72] J.H. VAN DER MAAS et HEYDEN, "Basic Infrared Spectroscopy", Second édition, (1972).

Chapitre IV : Résultats et discussions de la caractérisation

Introduction

Des films de TiO_2 élaborés par sol-gel ont été irradiés dans le régime du pouvoir d'arrêt électronique par des ions de Xe de 90 MeV et Cu de 25.78 MeV à différentes fluences.

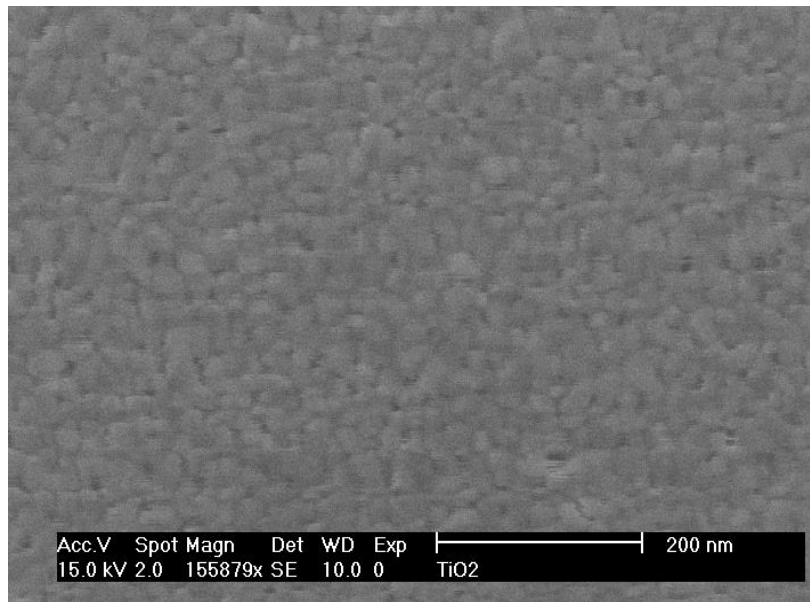
Dans ce chapitre, nous allons présenter et commenter les résultats obtenus par les différentes techniques de caractérisation présentées dans le chapitre précédent.

L'étude des modifications structurales, optiques, électriques et morphologiques induites par irradiation aux ions lourds rapides dans des films TiO_2 constitue l'objet capital de ce chapitre.

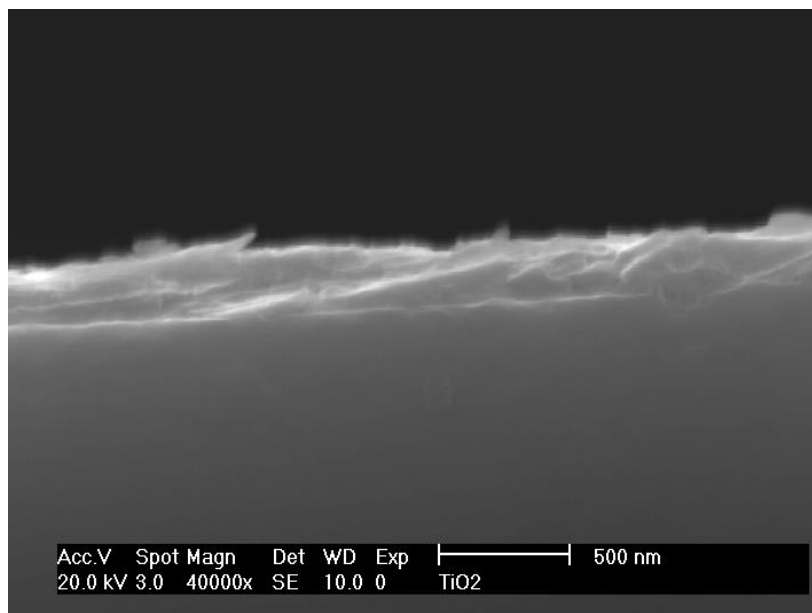
IV.1. Caractérisation des échantillons avant irradiation

L'analyse par microscope électronique à balayage (MEB) du film de TiO_2 déposé sur du silicium (F3/Si) est représentée sur la Figure IV.1. Les films présentent une structure uniforme et nanométrique avec une taille de cristallite d'environ 20 nm (Fig IV.1.a). Une coupe transversale du même échantillon (Fig IV.1.b) montre une couche de TiO_2 d'épaisseur ~ 120 nm.

L'analyse par AFM, en mode contact, des films TiO_2 montre une surface plus ou moins homogène avec une répartition uniforme des particules qui présentent approximativement la même forme géométrique (Fig IV.2.a). A partir de la figure IV.2.b, nous pouvons constater que ces particules sont de forme triangulaire de taille d'environ 300 nm. Une image AFM réalisée à haute résolution ($477 \text{ nm} \times 477 \text{ nm}$) révèle une taille de cristallites d'environ 20 nm, ce qui est en accord avec les mesures du MEB. Nous pouvons remarquer que chaque particule est constituée de plusieurs agglomérations de cristallites. La rugosité de la surface des films ainsi mesurée est d'environ ~ 1.94 nm pour une surface balayée de $780 \text{ nm} \times 780 \text{ nm}$.

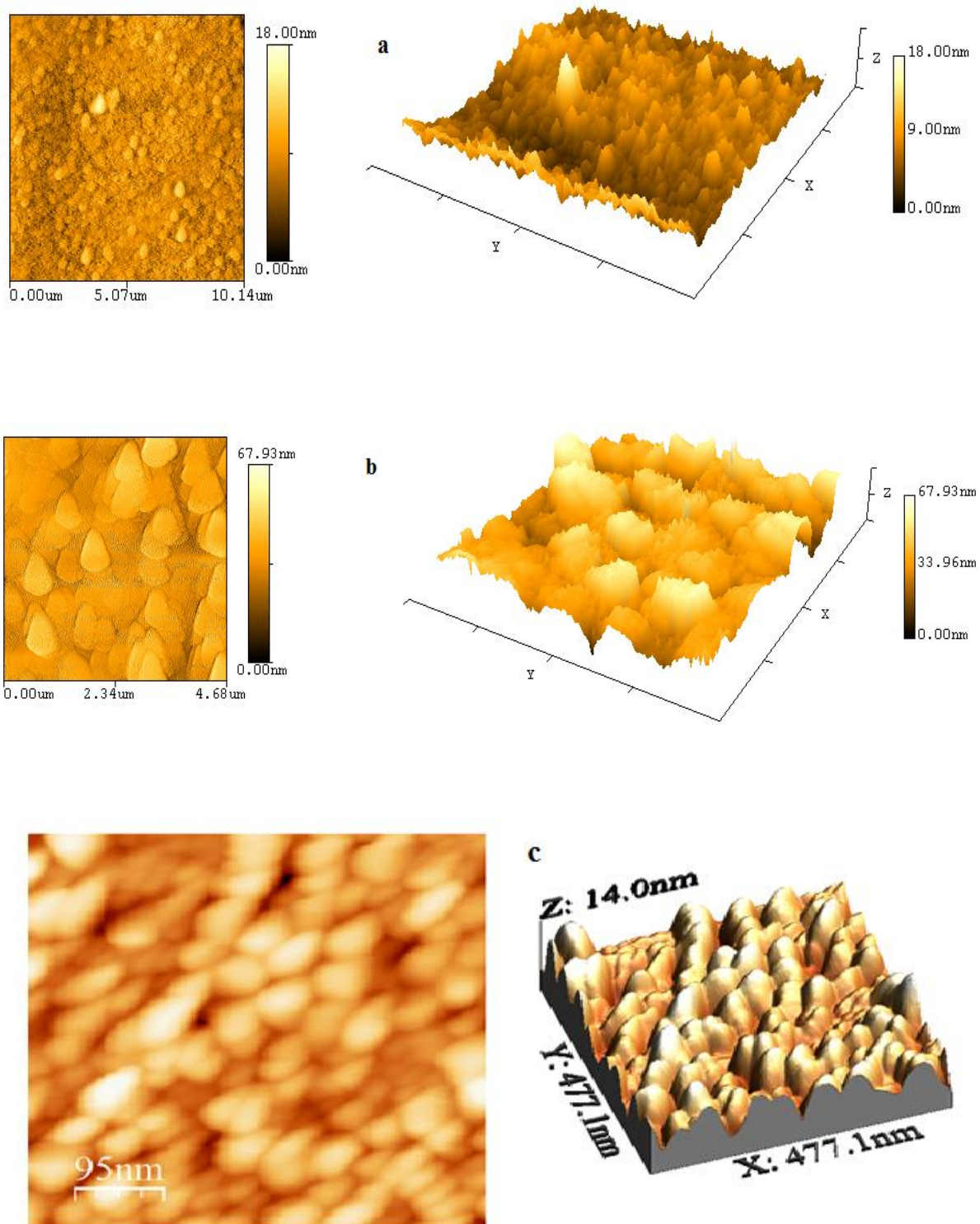


(a)



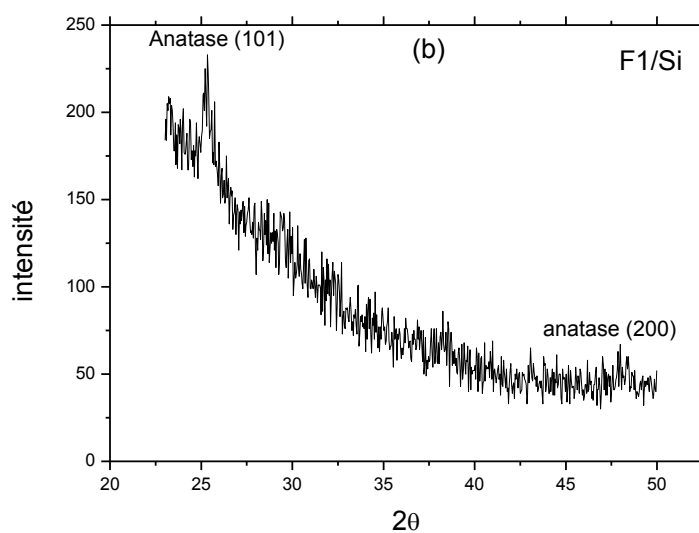
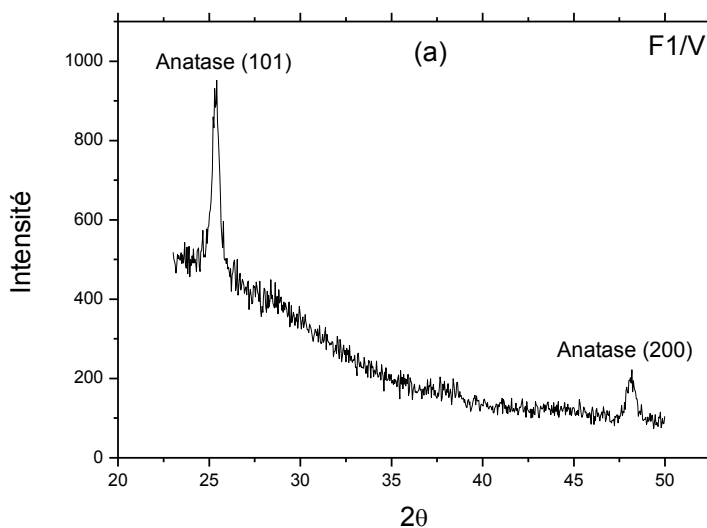
(b)

Figure IV.1 MEB micrographe de TiO_2 film: (a) planaire et (b) coupe transversal.



IV.2. Images AFM en mode contact à différentes résolutions : (a) ($10.14 \mu\text{m} \times 10.14 \mu\text{m}$), (b) ($4.68 \mu\text{m} \times 4.68 \mu\text{m}$), (c) ($477 \text{ nm} \times 477 \text{ nm}$).

Les spectres de diffraction X rasante, obtenus sous un angle de 0.6° dans l'intervalle 24° – 50° , des films TiO_2 (F1/V, F1/Si, F3/V, F3/Si) sont représentés sur la figure IV.3 (a, b, c, d) respectivement.



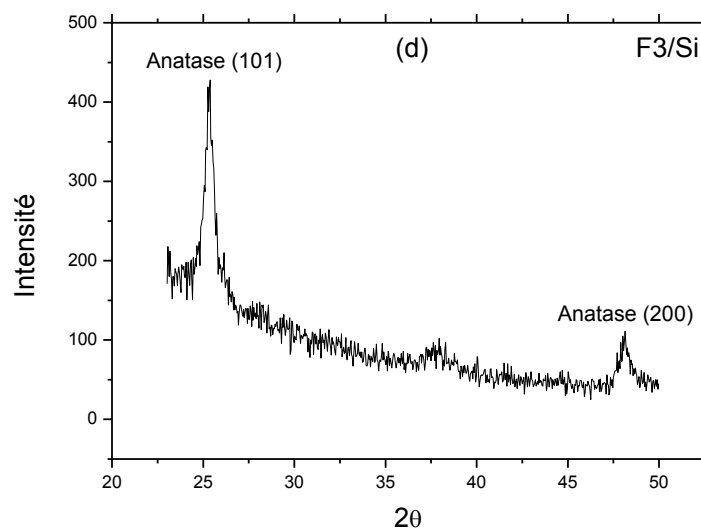
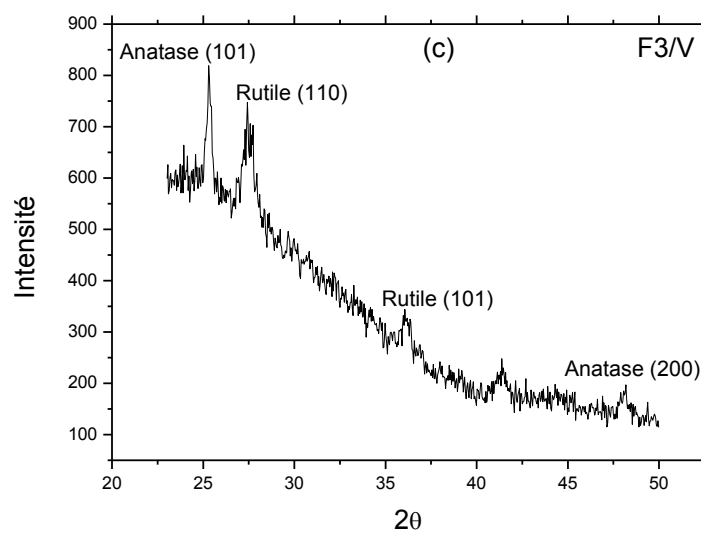


Figure IV. 3 (a, b, c, d) spectres DRX des films élaborés (F1/V, F1/Si, F3/V, F3/Si) respectivement.

Les films (F1/V, F1/Si, F3/Si), obtenus après traitement thermique à 450 °C, présentent deux pics situés à $2\theta = 25.42^\circ$ et 47.8° correspondants à la diffraction des plans (101) et (200) respectivement de la phase anatase.

Par contre, le spectre du film F3/V obtenu après traitement thermique à 450 °C présente deux pics à $2\theta = 25,42^\circ$ et 47.8° , attribués à la diffraction des plans (101) et (200) respectivement de la phase anatase, et un pic à $2\theta = 28.75^\circ$ attribué à la diffraction du plan (110) de la phase rutile. Ceci indique que le film F3/V est composé d'un mélange de phase anatase-rutile.

Les spectres de transmittance des films élaborés F1/V et F3/V ainsi que ceux du substrat sont représentés respectivement sur les figures IV.4.a et IV.4.b.

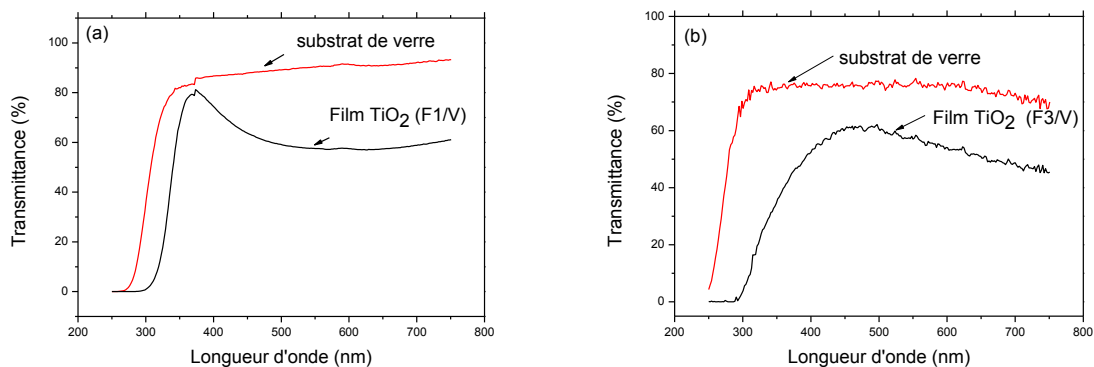


Figure IV.4 spectre de transmission du Film TiO_2 et du substrat (a) film F1/V (b) film F3/V.

La transmittance des films est drastiquement réduite pour les longueurs d'onde inférieure à 300 nm résultant d'une absorption de la lumière au voisinage de la bande interdite du film de TiO_2 .

IV.2. Endommagement induit par irradiation aux ions

Les parcours des ions de Xe de 90 MeV et Cu de 25.78 MeV dans le TiO_2 sont de 7.83 et 4.64 μm respectivement (calculé en utilisant de code SRIM 2008). Par conséquent, les ions traversent complètement le film. Ainsi l'endommagement induit dans les films de TiO_2 est dû principalement à la perte d'énergie électronique. Dans ce qui suit, nous décrirons l'effet de cet endommagement sur les différentes propriétés des films de TiO_2 ; structurales, optiques, électriques et morphologiques.

IV.2.1. Etude des propriétés structurales

L'étude des propriétés structurales est effectuée en considérant uniquement le pic le plus intense de la phase anatase (101).

Les figures IV.5, 6, 7, 8 montrent, respectivement, les spectres de diffraction des rayons X des films F1/V, F1/Si et F3/V obtenus après irradiation avec les ions Xe de 90 MeV. La figure IV. 9 montre le même spectre (DRX) des films irradiés aux ions de cuivre Cu de 25.78 MeV.

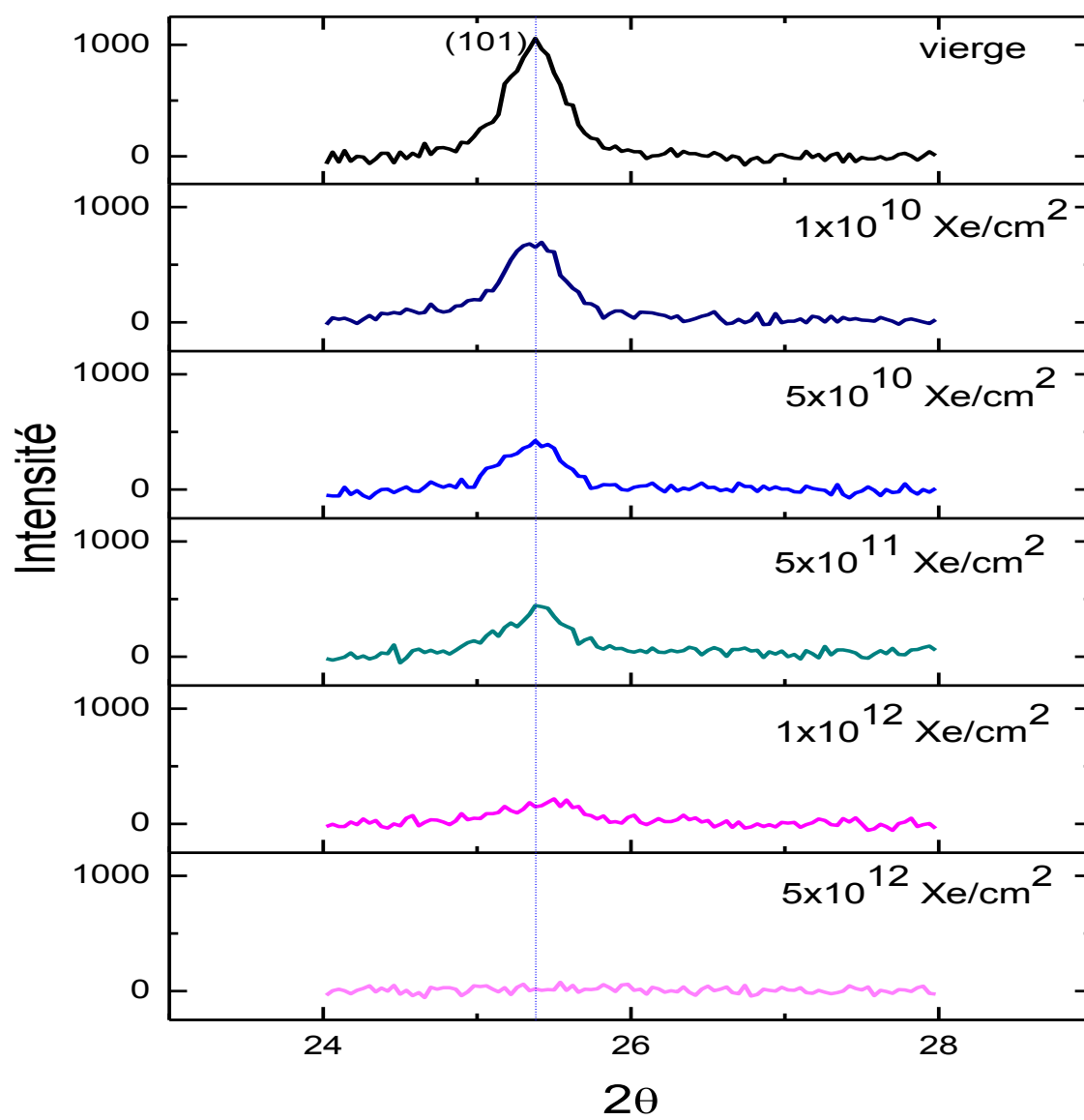


Figure IV.5 Spectres de diffraction des films F1/V avant et après irradiation aux ions de xénon sur le pic anatase (101).

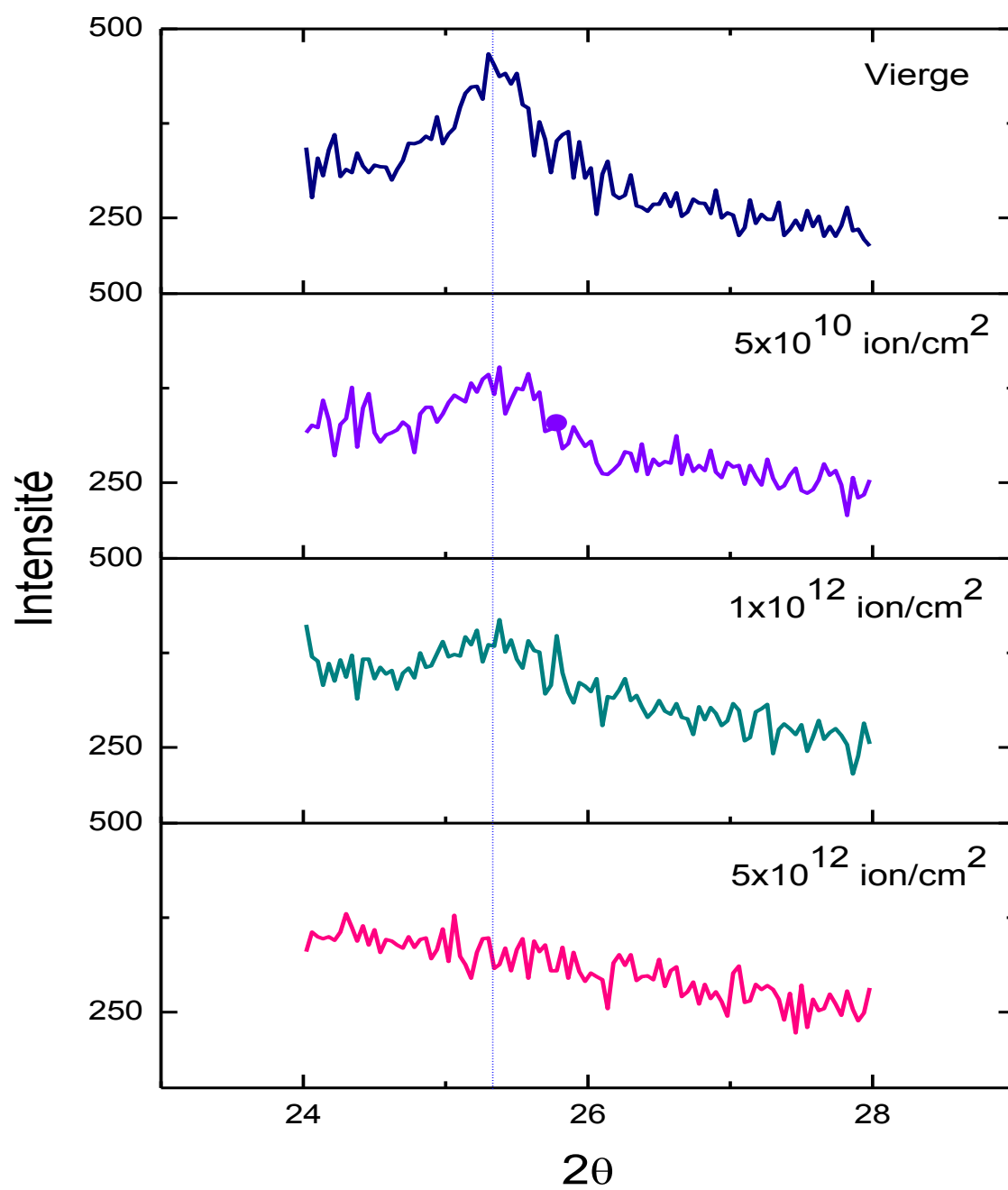


Figure IV.6 Spectres de diffraction des films F1/Si avant et après irradiation aux ions de xénon sur le pic anatase (101).

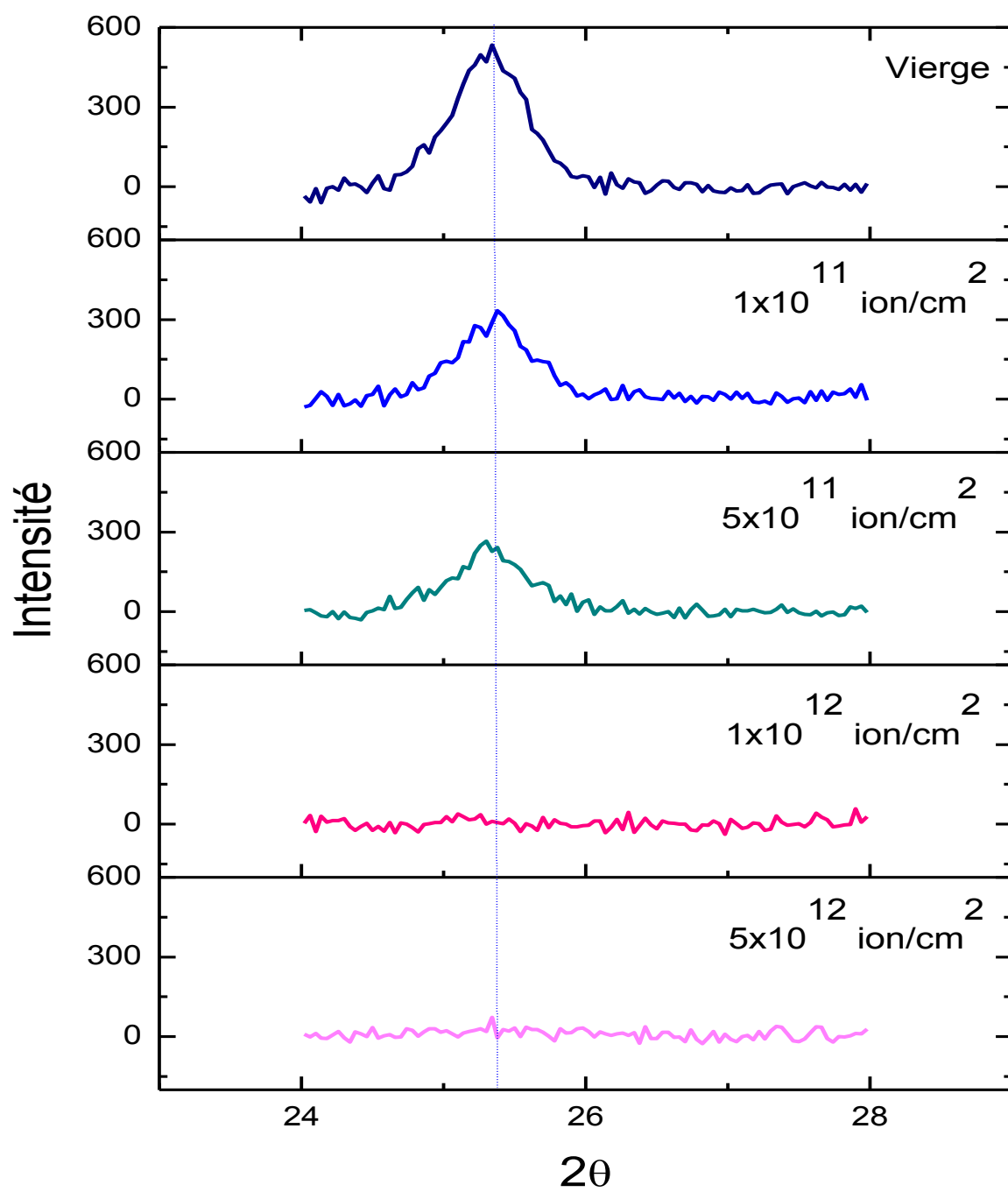


Figure IV.7 Spectres de diffraction des films F3/Si avant et après irradiation aux ions de xénon sur le pic anatase (101).

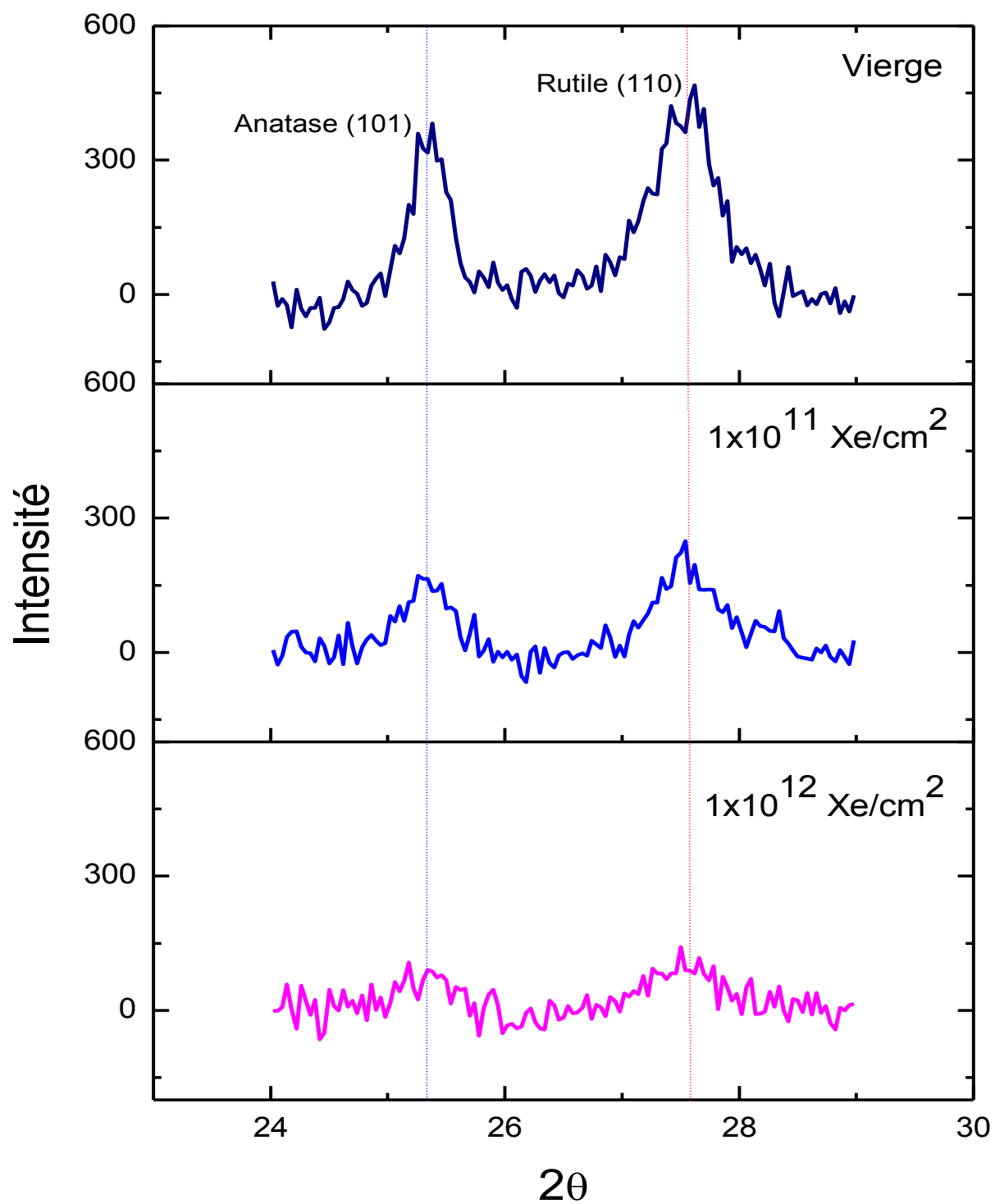


Figure IV.8 Spectres de diffraction des films F3/V avant et après irradiation aux ions de xénon sur le pic anatase (101) et rutile (110).

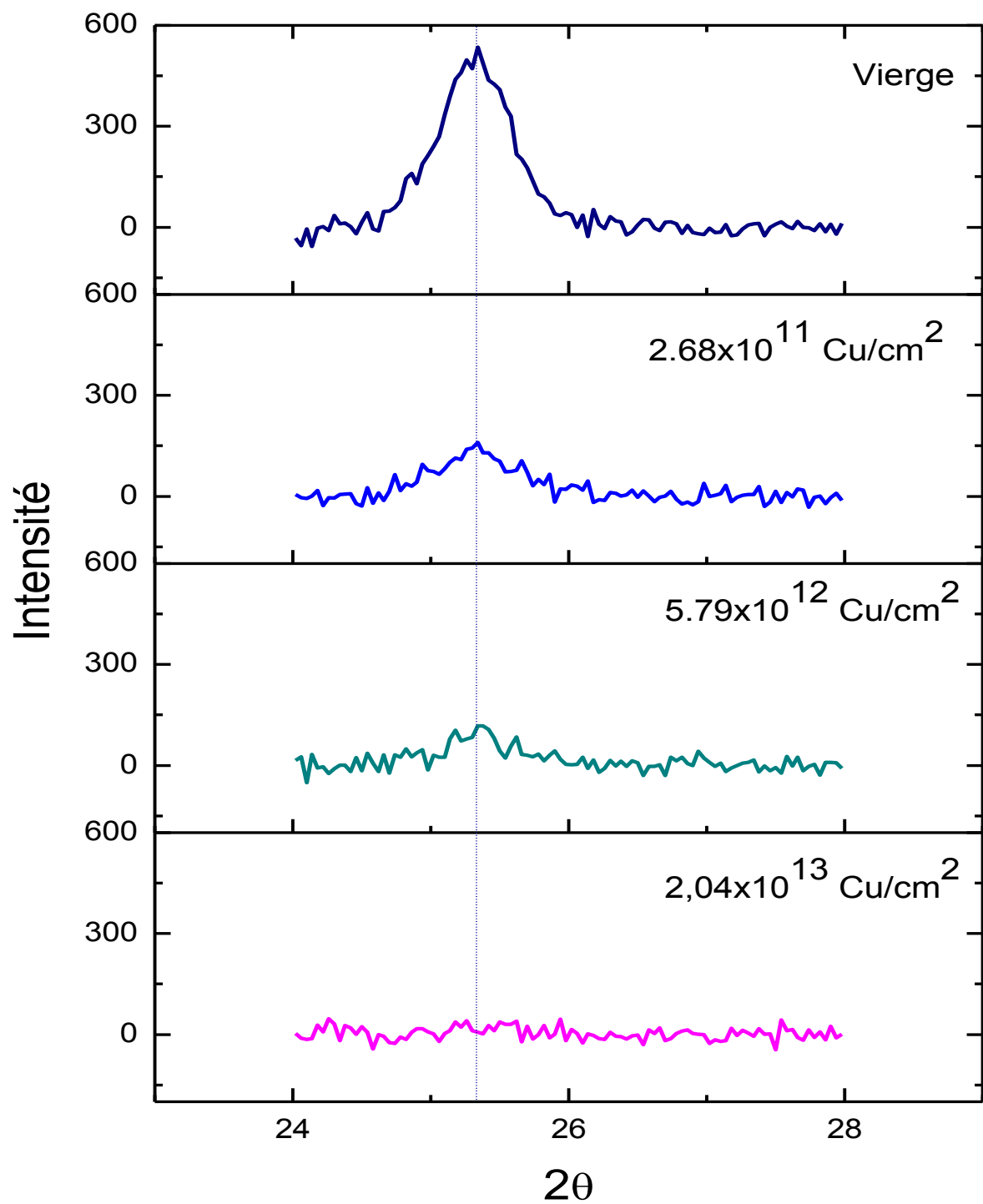


Figure IV.9 Spectres de diffraction des films F3/Si avant et après irradiation aux ions de cuivre sur le pic anatase (101).

Nous constatons que l'intensité du pic (101) décroît progressivement avec l'augmentation de la fluence d'irradiation, ce pic disparaît complètement à haute fluence, au-delà de 5×10^{12} ions/cm². Le même résultat est également observé dans le cas de l'échantillon F3/Si irradié avec les ions de Cu de 25.78 MeV (Fig. IV.9).

Il faut signaler que dans le cas du film F3/V irradié avec les ions Xe que l'intensité des deux pics (101) et (110) correspondant respectivement aux phases anatase et rutile diminue simultanément après irradiation (Fig. IV.8).

Le résultat indique une destruction progressive de la cristallinité jusqu'à une amorphisation totale à haute fluence. Ce résultat est en accord avec plusieurs travaux réalisés sur le TiO₂ sous irradiation aux ions lourds rapides [Ish 06, Nom 03].

La transition de phase (cristalline – amorphe), est expliquée par l'endommagement généré par l'irradiation aux ions dans le matériau. Cet endommagement correspond à la formation de zones amorphes (traces) qui sont des volumes fortement endommagés le long du parcours de l'ion.

L'évolution de l'intensité des pics en fonction de la fluence pour les deux types d'ions (voir figures IV. 10, 11, 12, 13) suit la loi de Poisson exprimée par :

$$I = I_0 \exp(-\sigma\phi) \text{ soit } \ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\pi r^2 \phi \quad \text{IV.1}$$

Où I_0 , I sont respectivement l'intensité du pic de diffraction du film non irradié et l'intensité du pic de film irradié, ϕ est la fluence d'irradiation.

$\sigma = \pi r^2$ est la section efficace d'endommagement (on considère des traces de forme cylindrique de rayon r).

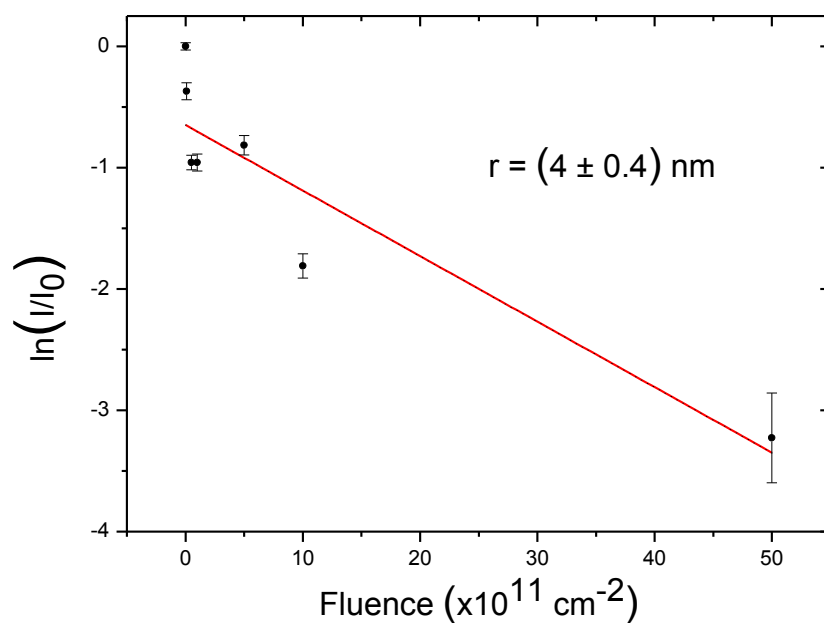


Figure IV.10 Logarithme de l'intensité de pic (101) en fonction de la fluence d'irradiation par les ions de Xe des films F1/V.

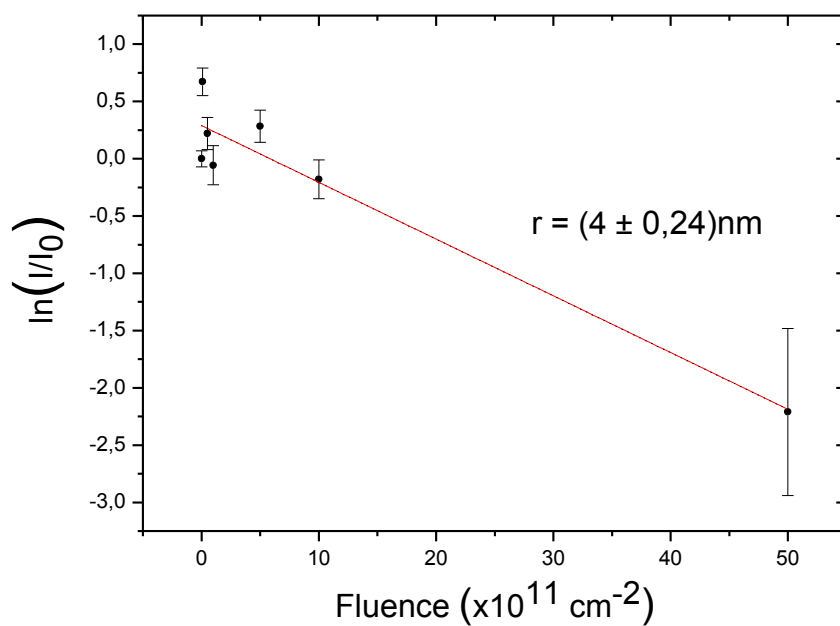


Figure IV.11 Logarithme de l'intensité de pic (101) en fonction de la fluence d'irradiation par les ions de Xe des films F1/Si.

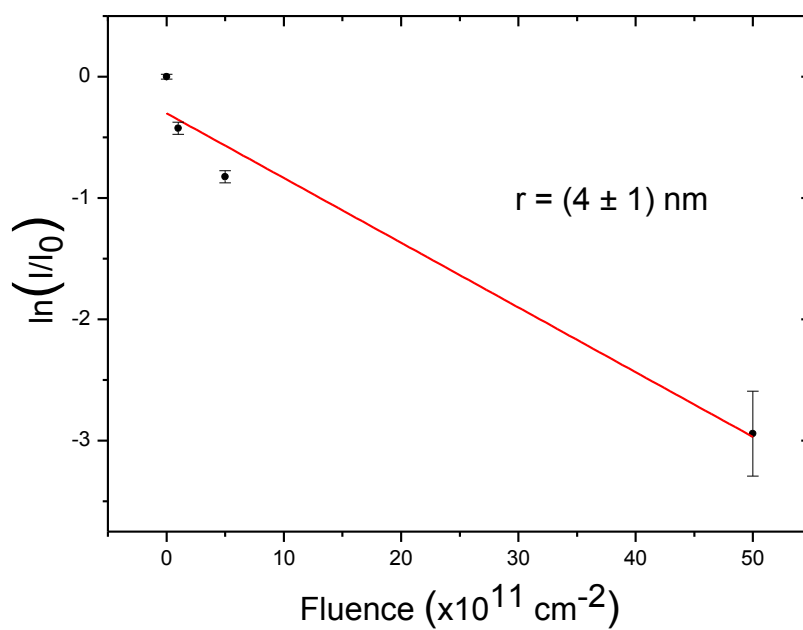


Figure IV.12 Logarithme de l'intensité de pic (101) en fonction de la fluence d'irradiation par les ions de Xe des films F3/Si.

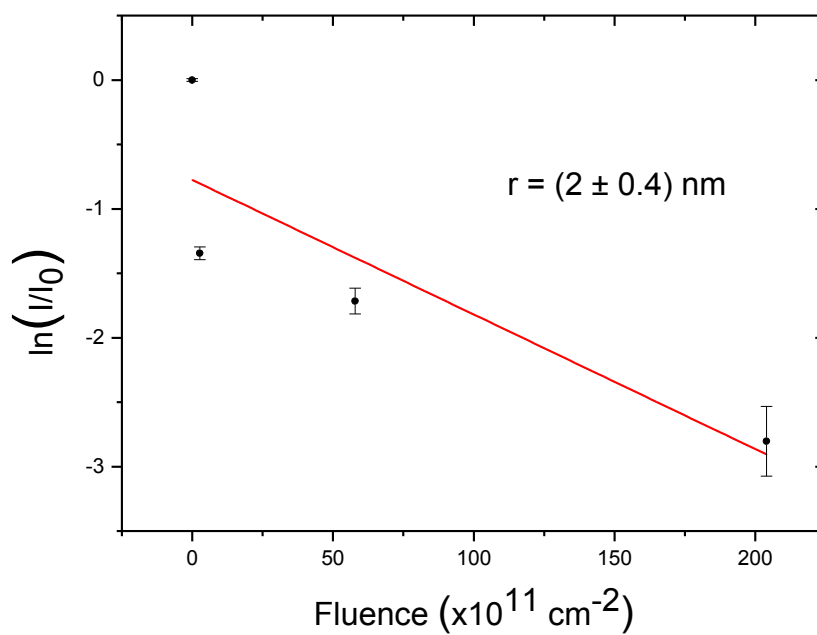


Figure IV.13 Logarithme de l'intensité de pic (101) en fonction de la fluence d'irradiation par les ions de Cu des films F3/Si.

L'ajustement linéaire de l'équation IV.1 aux données expérimentales permet d'estimer la valeur du rayon des zones amorphes (traces) produites par les ions du Xe et du Cu. Il est respectivement de 4 et 2 nm.

Le rayon moyen des traces induites par l'irradiation aux ions de cuivre (2 nm) est la moitié de celui de traces induites par les ions de Xe (4 nm). Cette augmentation du rayon de traces est expliquée par l'augmentation de la perte d'énergie électronique des deux ions ($S_e(\text{Xe})=20.93 > S_e(\text{Cu})=10.3 \text{ keV/nm}$).

Cette évolution du rayon de la trace en fonction de la perte d'énergie électronique est également observée par Riv et al. [Riv 09], dans l'oxyde LiNbO_3 où ils ont constaté une augmentation de la section efficace d'endommagement en fonction de la perte d'énergie électronique pour une fluence donnée.

La formation de zones amorphes est bien expliquée dans le cadre du modèle de la pointe thermique. La forte excitation électronique engendrée par le passage de l'ion entraîne une élévation de la température du matériau. Si cette dernière dépasse la température de fusion du matériau T_f , une formation de zones amorphes très étroites aura lieu. Ce fait correspond à un dépôt d'une quantité d'énergie suffisante par les ions incidents dans le matériau, un seuil en perte d'énergie électronique S_{eth} sera alors défini dans le cas de TiO_2 , soit $S_{\text{eth}} = 6.2 \text{ keV/nm}$ [Awa 05, Jen 08, Nom 03].

IV.2.2. Evolution des propriétés électriques

La figure IV. 14 montre l'évolution de la conductivité électrique normalisée (σ/σ_0) (σ conductivité des films irradiés, σ_0 conductivité du film non irradié) en fonction de la fluence d'irradiation.

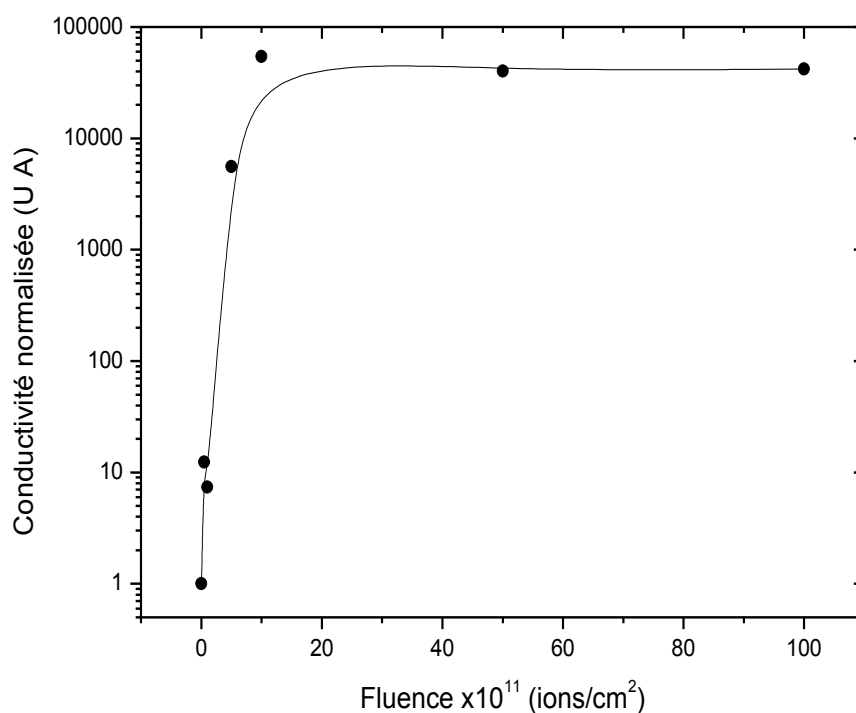


Figure IV. 14 Evolution de la conductivité normalisée en fonction de la fluence d'irradiation aux ions xénon.

La conductivité des films augmente d'abord rapidement avec la fluence et atteint une valeur de l'ordre de 10^5 fois la conductivité du film non irradié à une fluence de 10^{12} Xe/cm². Au-delà de cette fluence, la conductivité reste constante indiquant une saturation due au phénomène de recombinaison de défauts.

L'augmentation de la conductivité est attribuée aux lacunes d'oxygène créées par irradiation. Les lacunes d'oxygène piègent les électrons et donnent naissance à la formation des centres F ($O_O^x = V_O^{\bullet\bullet} + 2e$) donneurs de porteurs de charge.

IV.2.3. Evolution des propriétés optiques

Les figures IV.15 et IV.16 représentent les spectres de transmittance du film F1/V avant et après irradiation à différentes fluences des ions de xénon et de cuivre respectivement.

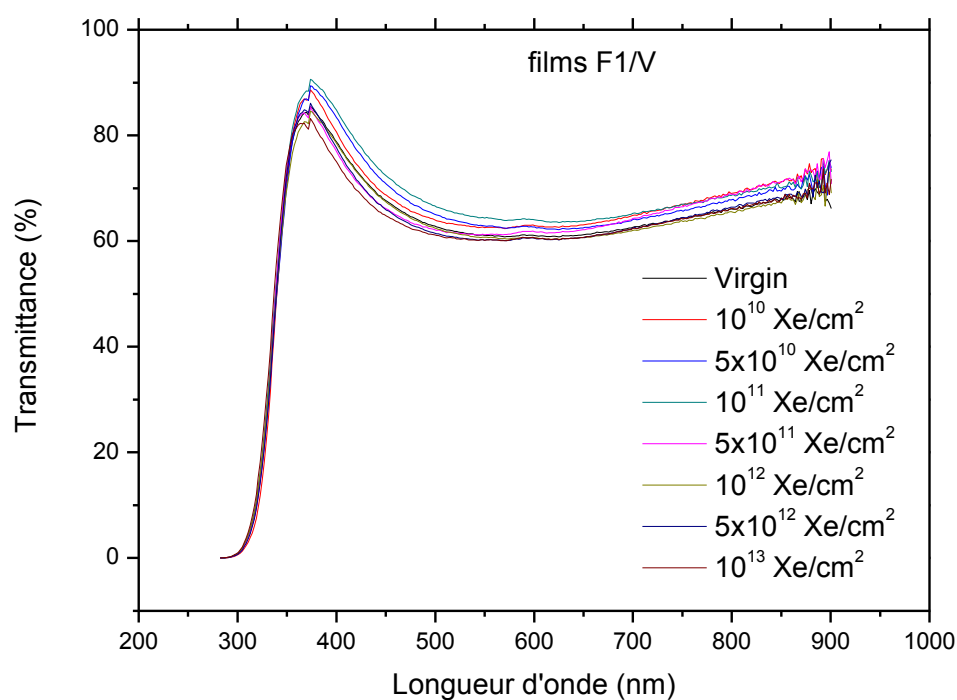


Figure IV. 15 spectres de transmittance du film F1/V irradié à différentes fluences d'ions xénon.

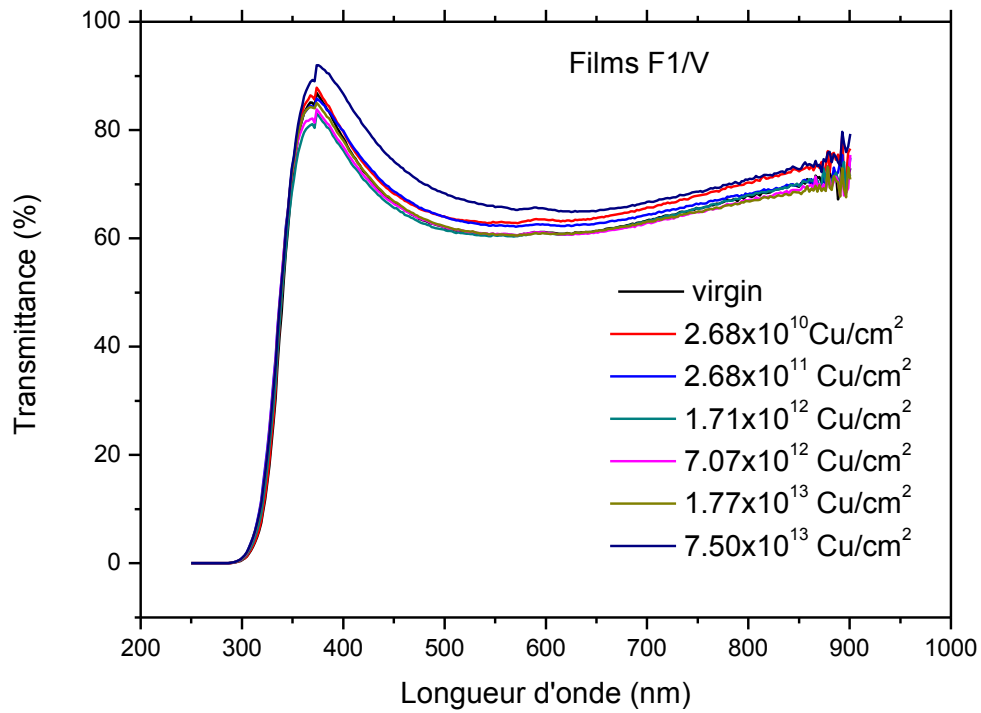


Figure IV.16 spectres de transmittance du film F1/V irradié à différentes fluences d'ions cuivre.

Il est clair d'après les figures que l'allure des spectres est pratiquement similaire pour tous les échantillons. Le seuil d'absorption n'est pas affecté par l'irradiation pour les deux types d'ions xénon et cuivre.

L'énergie du gap des films minces de TiO_2 a été obtenue grâce à des mesures d'absorption.

Les variations du coefficient d'absorption α sont reliées au gap E_g du matériau par la relation :

$$\alpha h\nu = (h\nu - E_g)^{1/2} \quad \text{où } h\nu \text{ est l'énergie des photons.}$$

En traçant $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de $h\nu$, la courbe doit donc présenter une partie linéaire et l'extrapolation de cette portion de la droite pour $\alpha = 0$ donne directement la valeur du gap du matériau (Fig IV.17 a).

L'évolution du gap en fonction de la fluence d'irradiation est donnée sur la figure (IV. 17 b).

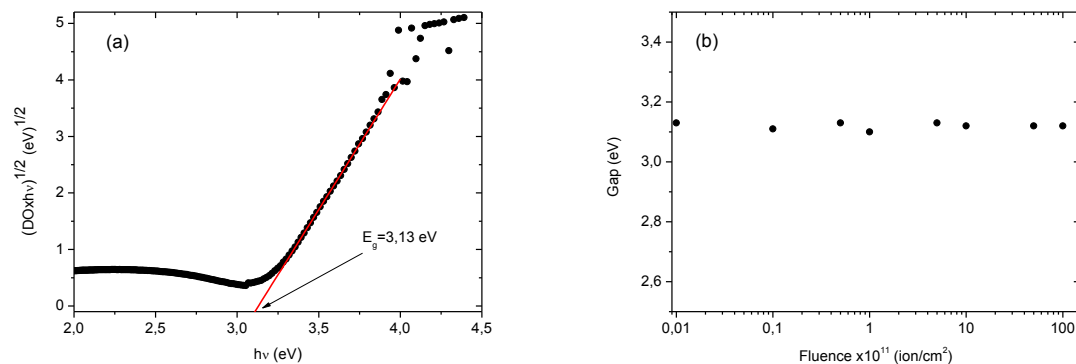


Fig. 17. (a) Détermination du gap (E_g) des films TiO_2 , (b) Evolution du gap en fonction de la fluence d'irradiation.

D'après cette figure, nous pouvons constater que le gap des films n'est pas affecté par irradiation aux ions.

Le même phénomène a été constaté lors des irradiations aux neutrons et rayons gamma sur des films de TiO_2 (thèse de magistère de Mr Hazem Rafik 2010).

Même comportement du gap a été observé dans le TiO_2 implanté par des ions d'argon Ar [Fer 09]. Ces résultats peuvent être expliqués par le fait que les défauts créés dans le TiO_2 par irradiation aux ions de Xe et Cu (lacunes d'oxygène) n'ont pas de niveaux d'énergie dans le gap [Haz 13 (a)]. En effet, des études de DFT (Théorie de la fonctionnelle de la densité), réalisées sur le TiO_2 anatase et rutile [Zen 01, Bak 03], révèlent que les niveaux d'énergie créés par les lacunes d'oxygène dans le TiO_2 n'ont pas de niveau d'énergie dans le gap, leurs niveaux d'énergie se situent au-dessus de la bande de conduction.

IV.2.4. Etude des propriétés morphologiques

Les images AFM, prises en mode contact, des films F1/V et F3/V irradiés par des ions Xe et Cu à 90 et 25.78 MeV respectivement à différentes fluences sont représentées sur les figures IV. 18, 19 et 20.

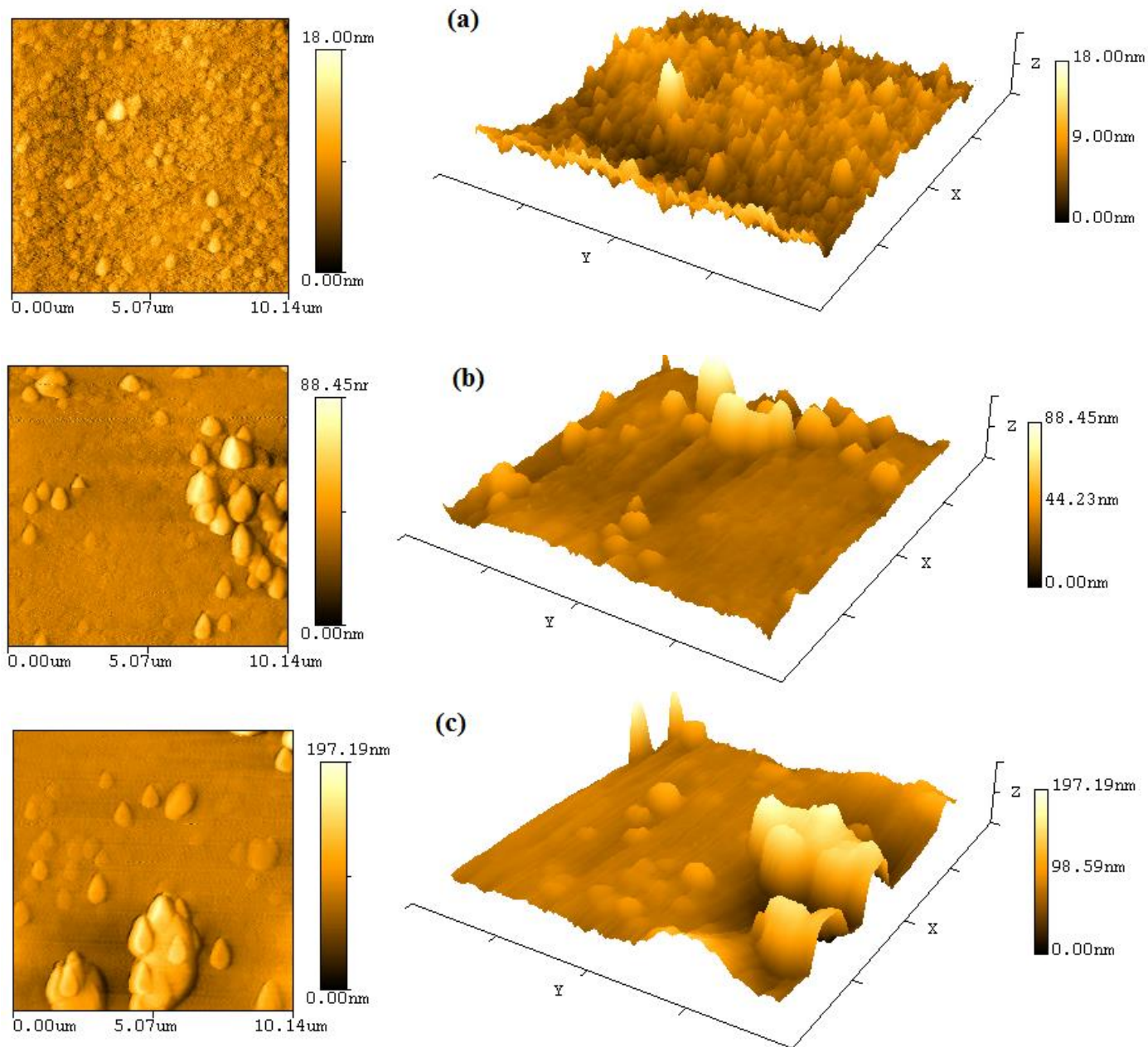


Figure IV. 18 Images AFM à deux et trois dimensions des films F1/V (a) vierge, irradié aux ions xénon de 90 MeV à (b) $5 \times 10^{10} \text{ Xe/cm}^2$, (c) $1 \times 10^{12} \text{ Xe/cm}^2$.

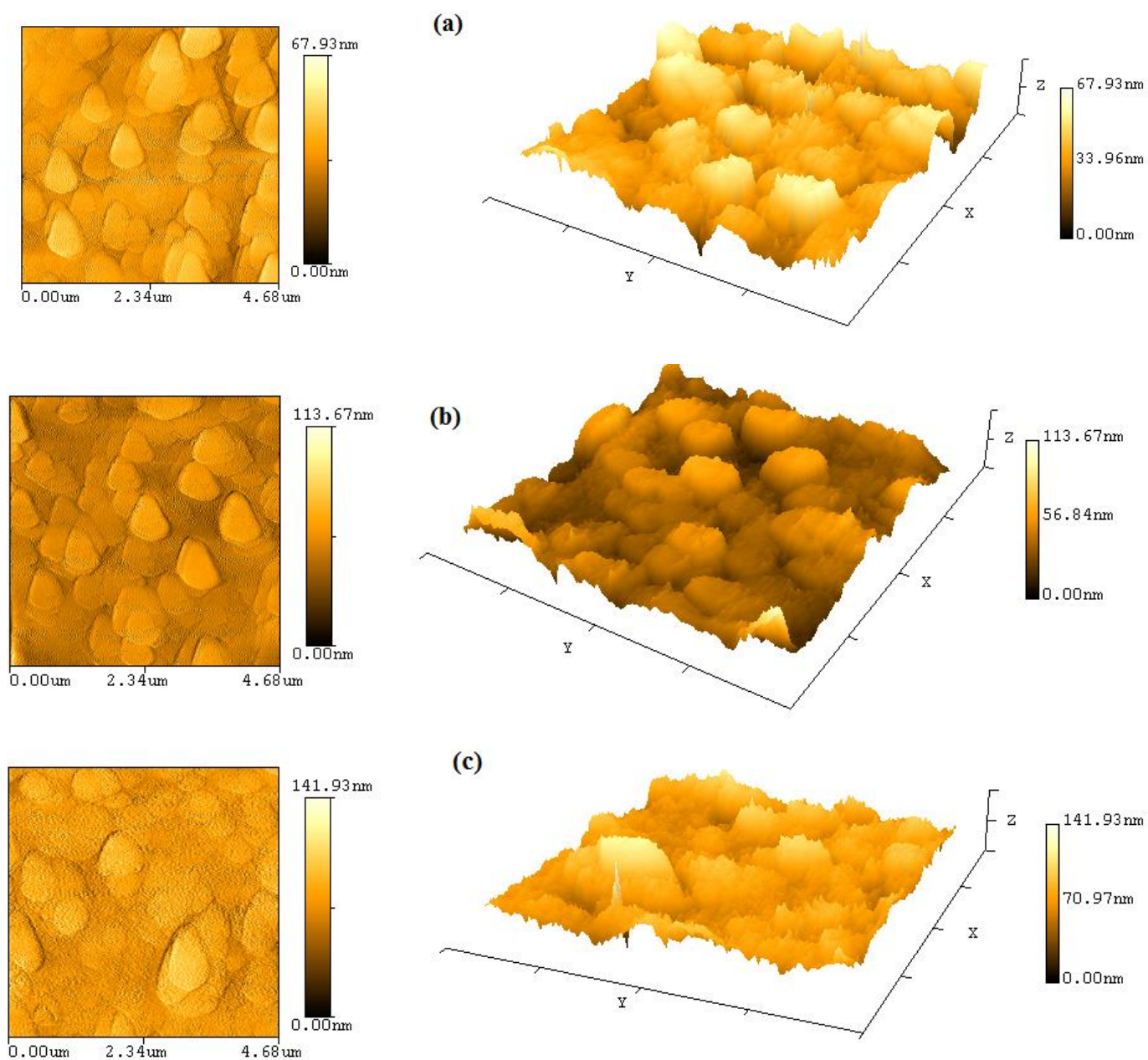


Figure IV. 19 Images AFM à deux et trois dimensions des films F3/V (a) vierge, irradié aux ions xénon de 90 MeV à (b) 10^{11} Xe/cm², (c) 10^{12} Xe/cm².

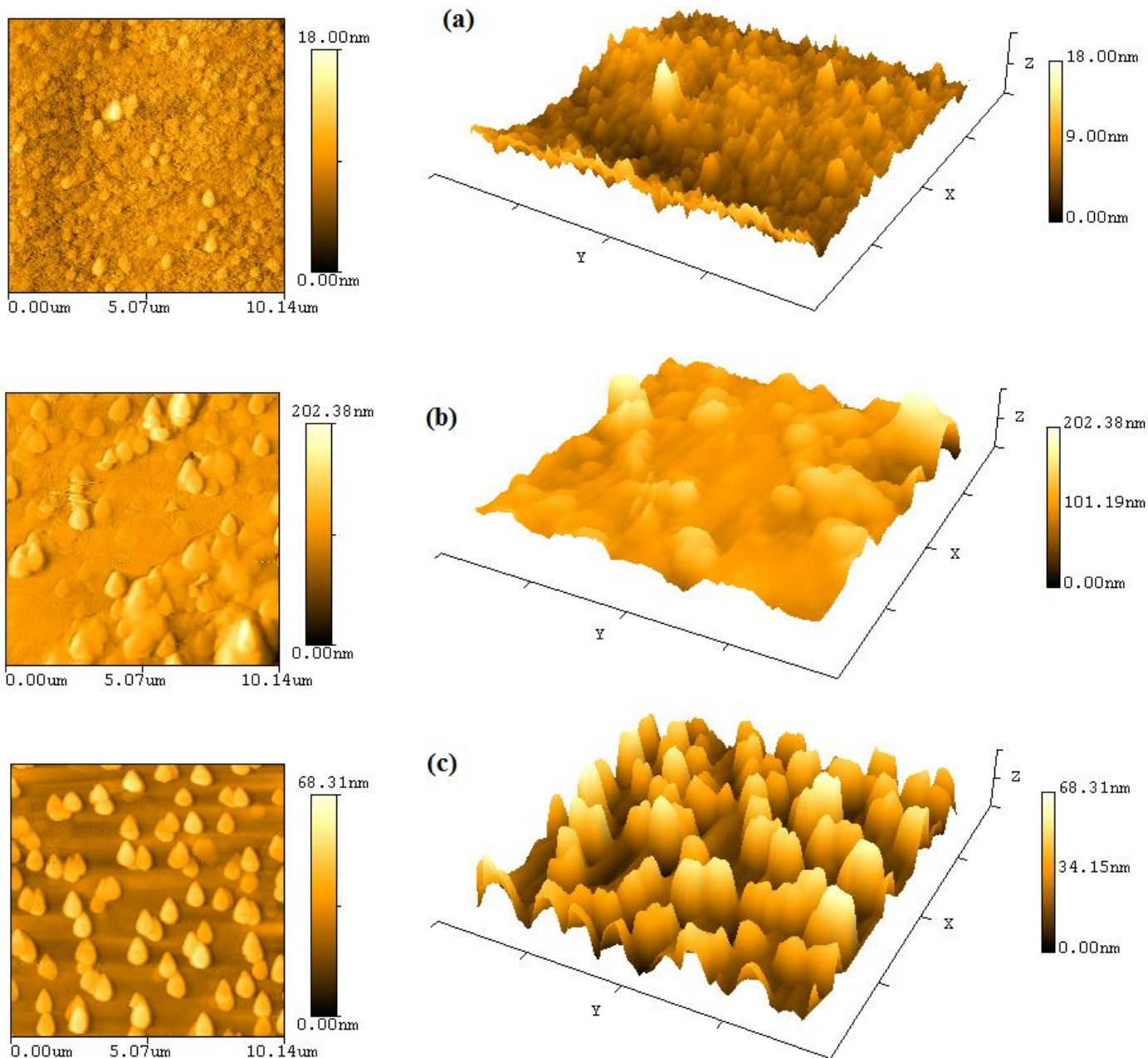


Figure IV. 20 Images AFM à deux et trois dimensions des films F1/V (a) vierge, irradié aux ions Cuivre de 25.78 MeV à (b) $7.07 \times 10^{12} \text{ Cu/cm}^2$, (c) $7.5 \times 10^{13} \text{ Cu/cm}^2$.

Les figures indiquent une augmentation de la taille des particules avec la fluence après irradiation. Cette augmentation reflète un gonflement des films de TiO_2 après irradiation aux ions. Ce fait confirme les résultats de la DRX où nous avons constaté l'amorphisation du film TiO_2 sous irradiation.

En effet, l'amorphisation d'un matériau, à travers la formation des zones amorphes, est généralement accompagnée par une réduction de sa densité. Cette réduction est imposée par l'expansion du volume causée par chaque trace individuelle. La conséquence de cette expansion sera un gonflement du matériau irradié [Can 94]. En effet, plusieurs auteurs ont constaté le gonflement de différents oxydes sous irradiation aux ions [Dou 92, Cos 93, Mef 94, Ize 07].

Afin d'observer l'effet de l'irradiation aux ions sur une particule individuelle de la surface, un balayage d'une surface de $780 \text{ nm} \times 780 \text{ nm}$ pour chaque échantillon a été réalisé.

L'évolution de la rugosité (*root-mean-square (RMS) surface roughness*), obtenue en fonction de la fluence est représentée sur les figures IV. 21 et IV. 22 pour le TiO_2 irradié aux ions de Xe et Cu de 90 et 25.78 MeV respectivement.

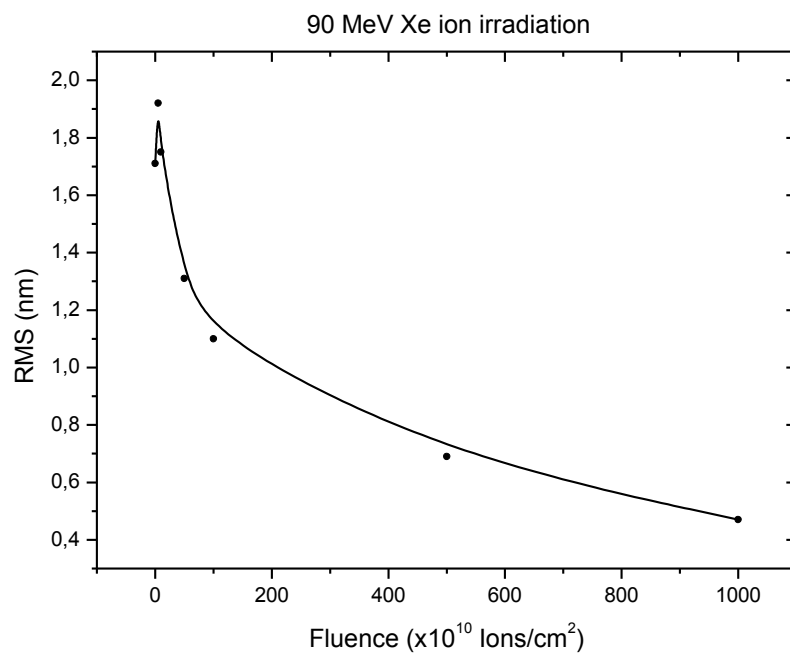


Fig. IV. 21 Rugosité d'un scan d'une aire de (780×780) nm, en fonction de la fluence d'irradiation par des ions de xénon de 90 MeV.

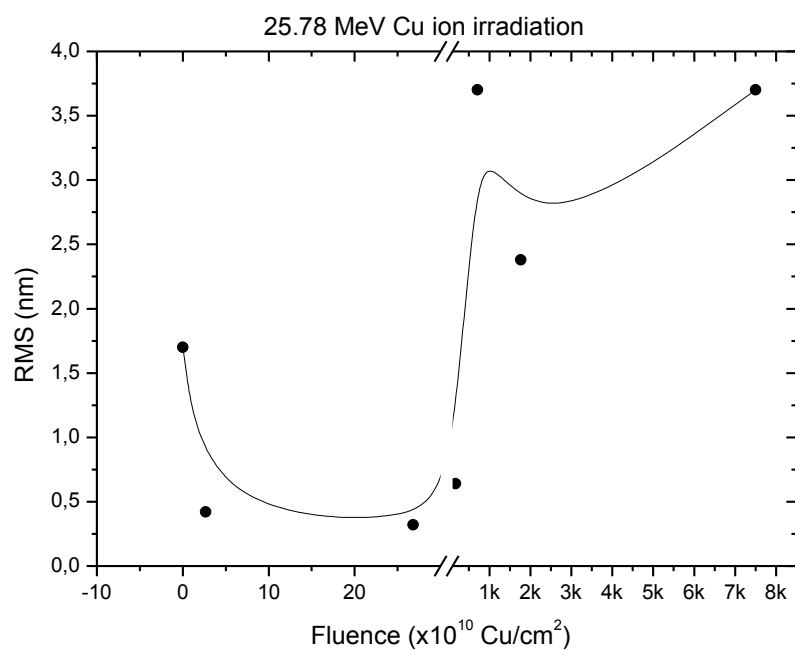


Fig. IV. 22 Rugosité d'un scan d'une aire de (780×780) nm, en fonction de la fluence d'irradiation par des ions de cuivre de 25.78 MeV.

Dans le cas des films irradiés par des ions de xénon, la rugosité augmente avec la fluence jusqu'à 10^{11} Xe/cm² ensuite elle décroît exponentiellement jusqu'à 10^{13} ion/cm².

Pour les films irradiés aux ions de cuivre la rugosité diminue exponentiellement pour les faibles fluences, ensuite elle augmente d'une manière drastique au-delà de $2.68 \cdot 10^{11}$ ion/cm². Cette évolution de la rugosité après irradiation peut être expliquée par la formation des bosses (*hillocks en anglais*) à la surface des films de TiO₂.

En effet, le pouvoir d'arrêt électronique minimal requis pour la formation des bosses dans le TiO₂ est de l'ordre de $S_e = 6.69$ keV/nm [Tha 08 b]. Il est largement inférieur à celui des ions utilisés dans ce travail (S_e (Xe) = 20.93 keV/nm, S_e (Cu) = 10.70 keV/nm).

L'allure de la rugosité observée dans le cas d'une irradiation par des ions de Xe, est expliquée par la formation des bosses de large diamètre. Au fur et à mesure que la fluence augmente, la concentration des bosses à la surface augmente. Un phénomène de chevauchement de ces bosses aura lieu et par conséquent la surface de l'échantillon devient de plus en plus lisse. Ceci est bien illustré sur les images AFM enregistrées à une résolution de (400 nm x 400 nm) en mode tapping (voir figure IV. 23).

L'analyse de la ligne du profil des échantillons irradiés avec les ions de Xe de fluences 10^{11} et 10^{13} Xe/cm² donne respectivement des bosses avec des paramètres (Diamètre, Hauteur) d'environ (30 nm, 7.6 nm) et (40 nm, 4.2 nm) (Fig. IV.23). Nous constatons une augmentation du diamètre des bosses et une diminution de leurs longueurs. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Thakurdesai et al. [Tha 08 (a), Tha 08 (b)] où des films de TiO₂ ont été irradiés par des ions de Ag de 100 MeV ($S_e = 19.72$ keV/nm). La diminution de la hauteur des bosses est expliquée par le phénomène de chevauchement des bosses.

Par contre, dans le cas des échantillons irradiés aux ions de Cu, la rugosité présente une allure complexe. Elle peut être expliquée par la formation des bosses de faibles dimensions.

Au fur et à mesure que la fluence augmente, la hauteur des bosses augmente sans qu'il y ait chevauchement, expliquant par conséquent l'augmentation de la rugosité.

Par ailleurs, des travaux supplémentaires sont nécessaires pour comprendre l'allure de la rugosité dans le cas des ions de Cu.

Il est intéressant de signaler que le nombre de bosses formées à une fluence de 10^{13} Xe/cm² est supérieur à celui observé dans le cas de 10^{11} Xe/cm² indiquant une cohérence entre la concentration des bosses formés et la fluence d'irradiation (voir figure IV.24).

Nous attribuons la différence des diamètres des bosses formées par les ions de xénon et de cuivre à la différence de leur pouvoir d'arrêt électronique de ces deux ions dans le TiO₂.

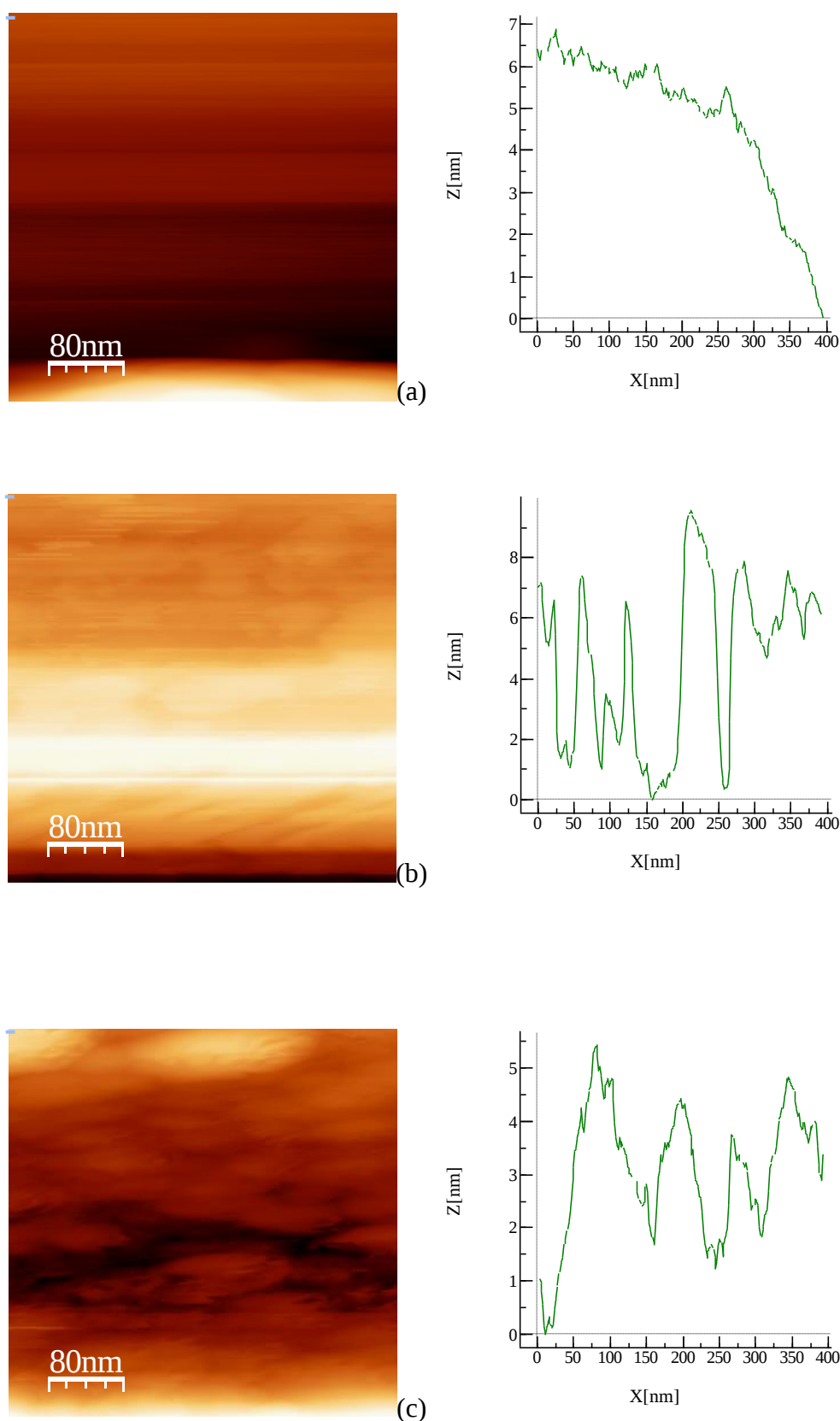


Fig. 23 Image topographique AFM (mode tapping) de la surface de TiO_2 irradié par 90 MeV ions de Xe (gauche), profil de surface pour déterminer la hauteur et le diamètre des bosses (droite). (a) film non irradié, (b) film irradié par 10^{11} Xe/cm² (c) film irradié par 10^{13} Xe/cm².

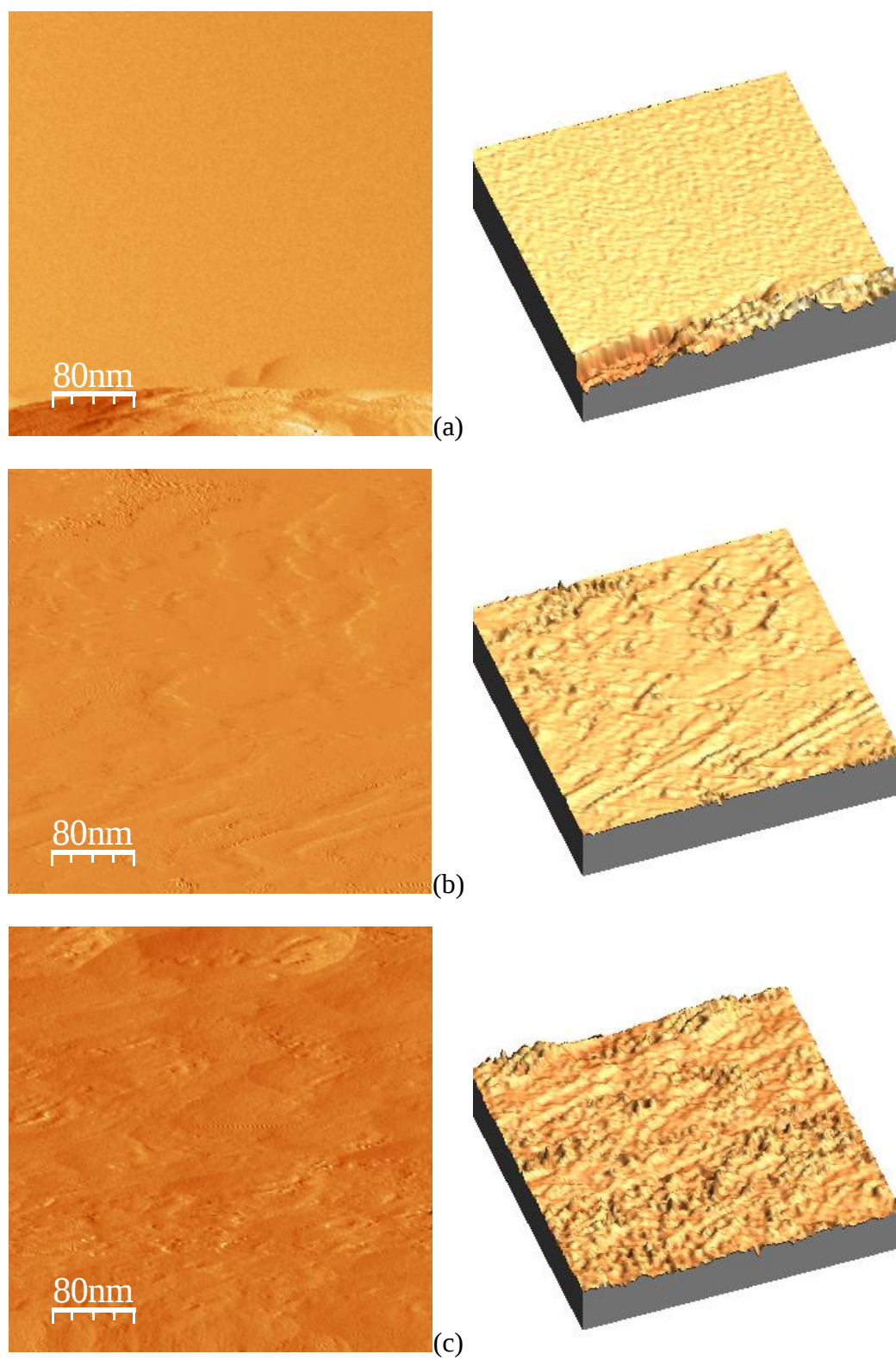


Fig. 24 Image AFM ($400 \text{ nm} \times 400 \text{ nm}$) (mode tapping) 2D (image à force latéral) et image à 3D (obtenue durant le même scan) des films TiO_2 : (a) film vierge (b) film irradié par 10^{11} Xe/cm^2 (c) film irradié par 10^{13} Xe/cm^2 .

References

- [Awa 05] K. Awazu, M. Fujimaki, Y. Ohki, T. Komatsubara, *Rad. Meas.* 40 (2005) 722.
- [Bak 03] T. Bak, J. Nowotny, M. Rekas, C. C. Sorrell, *J. Physics and Chemistry of Solids* 64 (2003) 10057-1067.
- [Can 94] B. Canut, R. Brenier, A. Meftah, P. Moretti, S. Ould Salem, S.M.M. Ramos, P. Thevenard and M. Toulemonde, Damage induced in LiNbO₃ single crystals by GeV gadolinium ions *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 91 (1994) 312-316.
- [Cos 93] J.M. Costantini, F. Ravel, F. Brisard, M. Caput, C. Trautmann, *Nucl. Instr. and Meth. B* 80/81 (1993) 1249.
- [Dou 92] L. Douillard, F. Jollet, J.P. Durand, R.A.B. Devine, E. Dooryhee, *Radiat. Eff. Defects Solids* 124 (1992) 351.
- [Fer 09] Fernandes, R., Patel, N., Dholam, R., Adami, M., Miotello, A., 2009. Low energy ion-beam modification of TiO₂ photocatalyst thin film for visible light absorption, *Surface & Coatings Technology* 203, 2579–2583.
- [Jen 08] J. Jensen, M. Skupin' ski, K. Hjort, R. Sanz, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res.* 266 (2008) 3113.
- [Haz 13 (a)] Hazem, R., Izerrouken, M., Sari, A., Kermadi, S., Msimanga, M., Benyagoub, A., Maaza, M., Belgaid, M., Boumaour, M., 2013. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 304, 16–22.
- [Ish 06] N. Ishikawa, S. Yamamoto, Y. Chimi, Structural changes in anatase TiO₂ thin films irradiated with high-energy heavy ions. *Nucl. Instrum. Methods B* 250 (2006) 250.
- [Ize 07] M. Izerrouken, A. Meftah, M. Nekkab, Radiation damage induced by swift heavy ions and reactor neutrons in Y₃Al₅O₁₂ single crystals. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 258 (2007) 395–402.
- [Nom 03] K. Nomura, T. Nakanishi, Y. Nagasawa, Y. Ohki, K. Awazu, M. Fujinami, N. Kobayashi, S. Ishii, K. Shima, *Phys. Rev. B* 68 (2003) 064106.
- [Riv 09] A. Rivera, J. Olivares, M.L. Crespillo, G. Garia d, M. Bianconi, F. Agulo-lopez. Assessment of swift-ion damage by RBS/C: Determination of the amorphization threshold. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 267 (2009) 1460–1463.
- [Tha 08 (a)] Madhavi Thakurdesaia, Mahadkarb, A., Kanjilalc, D., Varsha Bhattacharyya., 2008. Nanocrystallisation of TiO₂ induced by dense electronic excitation, *Vacuum* 82, 639–644.
- [Tha 08 (b)] Madhavi Thakurdesai, Kanjilal, D., Varsha Bhattacharyya., 2008. Formation of nano-hillocks by impact of swift heavy ions on thin films of TiO₂. *Applied Surface Science* 254, 4695–4700.

[Zen 01] S.K. Zheng, T.M. Wang, G. Xiang, C. Wang, Vacuum 62 (2001) 361.

[Mef 94] A. Meftah, F. Brisard, J.M. Costantini, E. Dooryhee, M. Hage-Ali, M. Hervieu, J.P. Stoquert, F. Studer, M. Toulemonde, Phys. Rev. B 49 (1994) 12457.

Etude des propriétés photocatalytiques

Introduction

La photo catalyse de TiO_2 en utilisant la lumière solaire est une technologie très attractive pour la dépollution de l'eau et la protection environnementale. Toutefois, le domaine de la photo activation de TiO_2 est limité aux radiations UV ($< 400 \text{ nm}$) qui représente $\sim 5\%$ de la lumière solaire au niveau de la mer. L'extension de l'absorption de TiO_2 vers les longueurs d'onde élevées représente un défi très important qui suscite l'intérêt de beaucoup de chercheurs.

Néanmoins, le gap des films irradiés aux ions de xénon demeure presque inchangé après irradiation car les défauts créés n'ont pas de niveaux d'énergie dans le gap. D'autre part, des modifications des propriétés électriques, morphologiques et structurales jouent un rôle dans l'amélioration du rendement photocatalytique des films irradiés.

Dans ce chapitre, nous allons réaliser des tests photocatalytiques sur des films de TiO_2 avec deux types d'irradiation :

- Irradiation aux ions de xénon de 90 MeV, à travers la réduction du chromate, qui fait l'objet de la première partie de ce chapitre.
- Irradiation aux rayons gamma, à travers la réduction de l'éosine, qui représente la deuxième partie.

V.1. Effets d'irradiation aux ions lourds rapides sur l'activité photocatalytique des films de TiO_2

Les tests photo catalytiques sur les films de TiO_2 (irradiés par des ions de Xe de 90 MeV de Xe à différentes fluences) ont été réalisés à travers la dégradation du chromate. Ce dernier est bien connu pour sa grande toxicité.

Aussi sa réduction par voie photocatalytique représente un grand défi pour l'environnement. La dose tolérée en milieu aquatique ne doit pas excéder 0.5 mg L⁻¹.

Des films de TiO₂ ont été plongés séparément dans une solution de 20 mL de chromate (HCrO₄⁻) de concentration 5 et 10 mg L⁻¹ à pH ~ 3 pendant 4 h dans un réacteur en borosilicate ouvert afin que le rayonnement solaire puisse atteindre le réacteur sans aucun obstacle. Pour cela, les tests ont été effectués entre 10 et 14 heures. Rappelons que le verre atténue de manière significative le rayonnement UV nécessaire à l'excitation de TiO₂. Les expériences ont été réalisées sous une irradiation solaire directe dans une journée ensoleillée où l'intensité du flux solaire fluctue entre 105 and 112 mW cm⁻².

Dû à la différence d'énergie entre la bande de conduction de TiO₂ et le potentiel (~ 1 V) de HCrO₄²⁻, une force motrice est générée induisant une accélération des électrons transférés à HCrO₄⁻ adsorbée. Dans cette configuration, la réduction de HCrO₄⁻ se produit à l'interface TiO₂/ HCrO₄²⁻ solution avec une oxydation concomitante de l'eau en oxygène:



Après chaque exposition au soleil, une analyse de la solution est effectuée par spectrophotométrie UV-Visible. Il est connu que le chromate présente un pic d'absorption à 348 nm. Ainsi, l'intensité du pic d'absorption nous informe sur la concentration du chromate après exposition au soleil.

Les résultats d'analyse des solutions correspondant aux films irradiés aux ions Xe de fluences 5×10¹² et 10¹³ Xe/cm² sont représentés sur les figures (Fig V. 1) et (Fig V. 2) respectivement. L'analyse est effectuée pour deux concentrations du chromate 5 et 10 mg L⁻¹.

Nous remarquons que l'absorption (la concentration) de la solution du chromate correspondant au film irradié est beaucoup plus basse en comparaison avec celle correspondant au film non irradié. Ce fait indique que la quantité du chromate réduite par photo dégradation dans le cas du film irradié est très supérieure à celle dégradée par le film non irradié. Un taux de réduction de 57 % par rapport à la solution mère et 50 % par rapport à au film vierge est enregistré dans le cas de l'irradiation aux ions de Xe de 10^{12} Xe/cm² (concentration 5 mg L⁻¹).

Dans les mêmes conditions et au même temps, et pour des films irradiés à 10^{13} Xe/cm², nous avons enregistré une réduction de 69 % par rapport à la solution mère et 62 % par rapport au film vierge (concentration de 10 mg L⁻¹), ces résultats sont reportés dans l'histogramme de la figure V. 3.

Nous pouvons constater que l'activité photocatalytique (réduction du chromate) augmente avec la fluence d'irradiation. Elle est meilleure dans le cas du film irradié à 10^{13} Xe/cm².

Nous concluons que l'irradiation des films de TiO₂ aux ions lourds rapides de Xe (90 MeV) a entraîné une augmentation très intéressante de la photoactivité de ces films (69 %). Cette amélioration de l'activité photocatalytique est causée par les modifications produites par irradiation aux ions dans le matériau où les défauts créés ont joué un rôle déterminant.

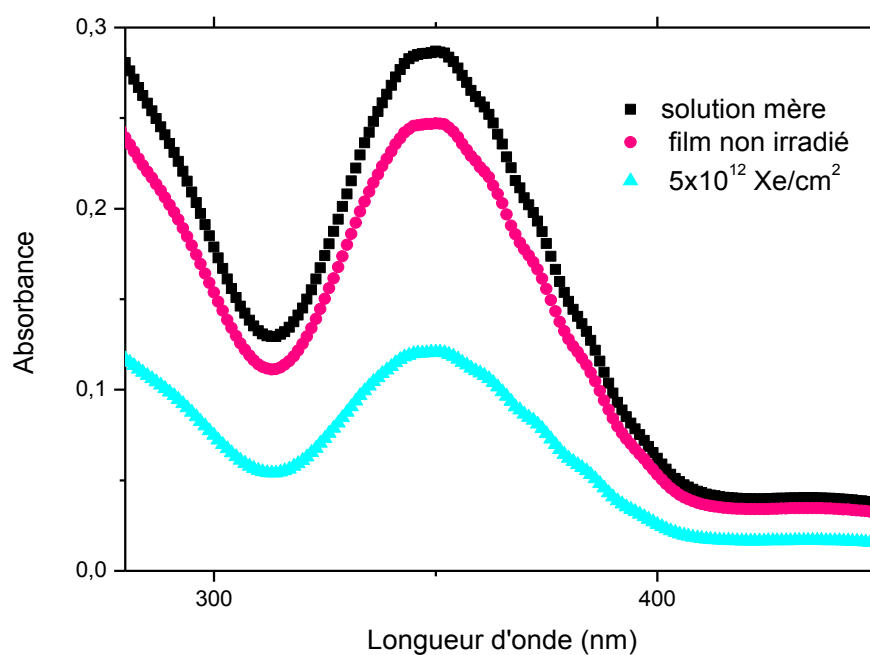


Figure V. 1. Evolution du spectre d'absorption de la photocatalyse du chromate (4 h) du film TiO₂ avant et après irradiation à 5×10^{12} Xe/cm² à une concentration de 5 mg L⁻¹.

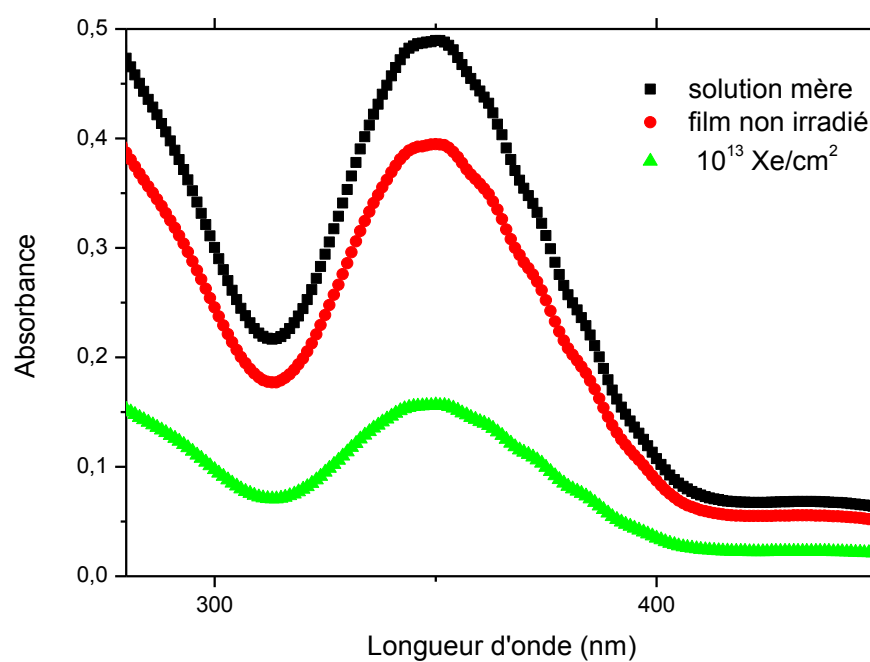


Figure V. 2. Evolution du spectre d'absorption de la photocatalyse du chromate (4 h) du film TiO₂ avant et après irradiation à 5×10^{12} Xe/cm² à une concentration de 10 mg L⁻¹.

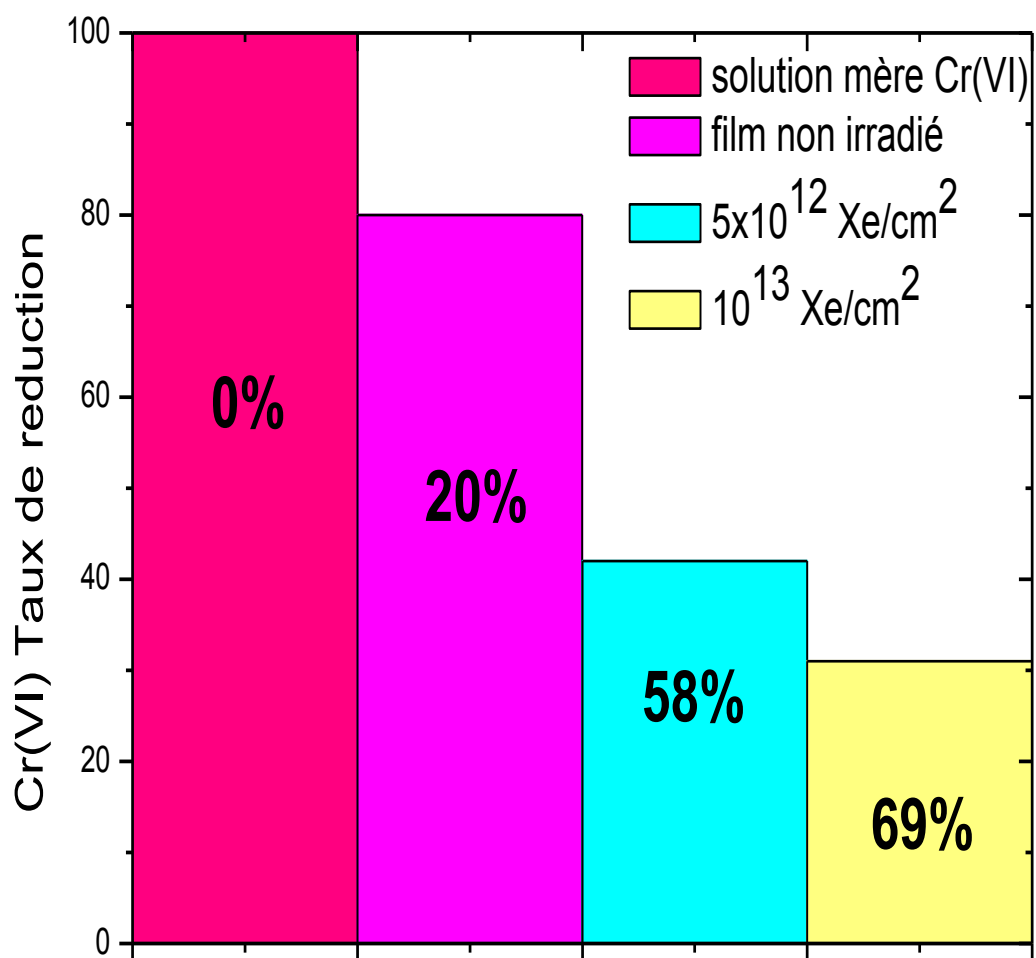


Figure V. 3. Taux de réduction du chromate Cr(VI) en fonction de la fluence des ions de Xe.

V.2. Effets d'irradiation aux rayonnements gamma sur l'activité photocatalytique des films TiO₂

Dans cette partie, nous étudierons l'effet des irradiations gamma sur l'activité photocatalytique des films TiO₂ à travers la dégradation de l'éosine.

Le gap des films TiO₂ avant et après irradiation gamma en fonction de la dose d'irradiation est reporté sur la figure V.4 [Haz 13 (b)]. Le gap n'est pas affecté par l'irradiation gamma et les défauts ainsi créés dans la bande interdite n'ont pas de niveaux d'énergie dans le gap.

La résistance des films en fonction de la dose d'irradiation est représentée sur la figure V.5 [Haz 13 (b)]. Nous constatons que la plus faible résistance ($4.1 \times 10^2 \Omega$) est obtenue pour le film irradié avec la dose de 10^4 Gy. La diminution de la résistance indique l'augmentation du nombre d'électrons libres. Ces derniers proviennent principalement de l'ionisation des impuretés et se trouvent piégés par les lacunes d'oxygène intrinsèques, formant ainsi des centres F (lacune d'oxygène ayant piégé deux électrons).

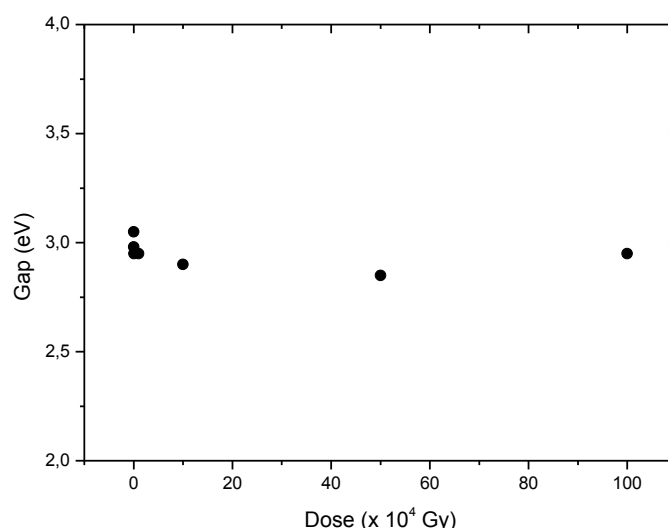


Figure V.4. Evolution du gap des films TiO₂ en fonction de la dose d'irradiation gamma.

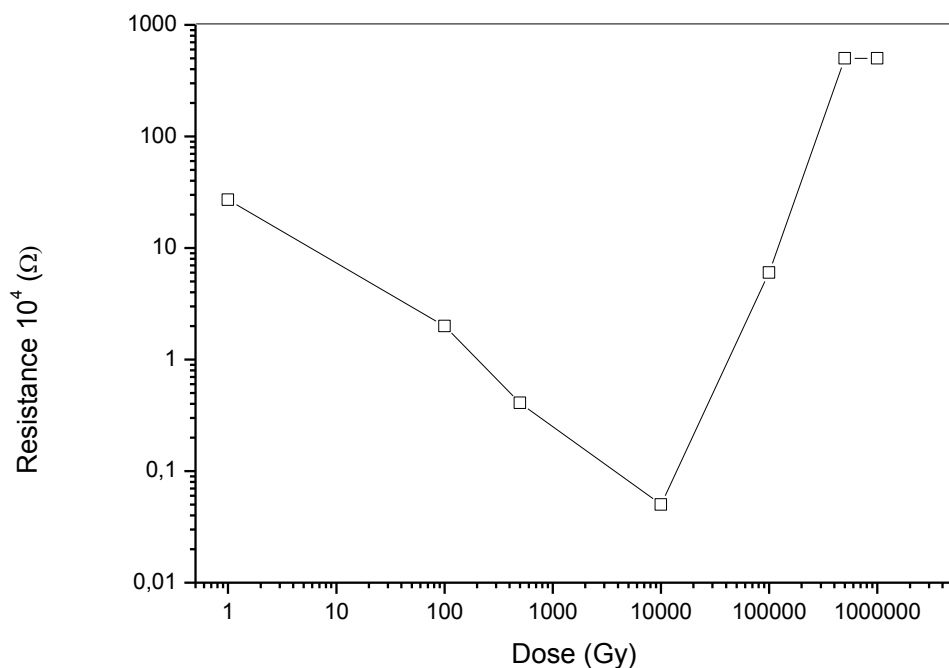


Figure V. 5. Variation de la résistance des films TiO_2 en fonction de la dose d'irradiation.

Les tests photo catalytiques ont été réalisés à travers la dégradation de l'éosine. Pour cela, les échantillons ont été plongés séparément dans une solution de 20 ml d'éosine de concentration 10 mg L^{-1} pendant 2 h. Les expériences ont été réalisées sous irradiation solaire directe dans une journée ensoleillée ou l'intensité du flux solaire fluctue entre 105 and 112 mW cm^{-2} . Après chaque exposition au soleil, une analyse de la solution est effectuée par spectrophotométrie UV-Visible (voir partie expérimentale). Il est connu que l'éosine présente un pic d'absorption à 516 nm, l'intensité de ce pic avec le temps d'ensoleillement nous informe sur la concentration de l'éosine après exposition au soleil.

La figure V.6 montre les spectres UV-Visible obtenus pour les échantillons irradiés à différentes doses des rayons gamma. Nous pouvons constater que l'intensité du pic d'absorption à 516 nm est plus faible dans le cas de l'échantillon irradié à une dose de 10 kGy. Ce fait est bien illustré dans la figure V.7 où l'absorbance maximale est représentée en fonction de la dose d'irradiation gamma. Ceci explique que l'échantillon irradié avec une dose

de 10 kGy présente une meilleure dégradation de l'éosine qui est de l'ordre de 68 % par rapport à la solution mère.

Nous pouvons également remarquer que la variation de l'activité photocatalytique des films TiO_2 suit la variation de la résistivité électrique en fonction de la dose gamma. La meilleure activité est enregistrée pour le film moins résistant (10 kGy) [Haz 13 b].

Ce fait est dû à l'élargissement de la région de la charge spatiale qui s'étend davantage pour les films les plus résistants :

$$\delta = \left(\frac{2\epsilon_o(V - V_{fb})}{eN_D} \right)^{0.5} \quad (\text{V.4})$$

En effet, cette région correspond à l'existence du champ électrique qui permet de séparer les paires (électron/trou), le nombre de paires augmente avec la longueur δ . D'un autre coté, le film ne doit être trop résistance autrement le courant électrique ne peut y circuler et une résistivité optimale a été trouvé.

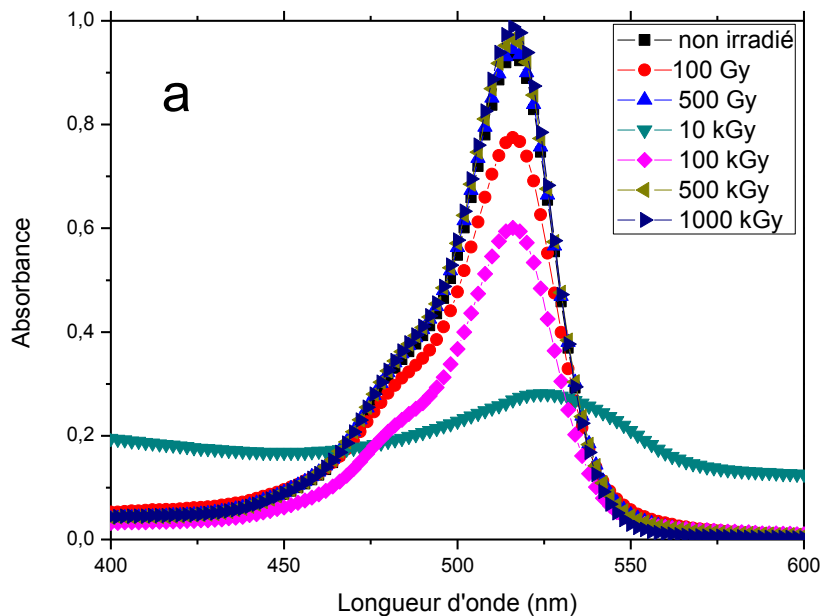


Figure V.6. Evolution du spectre d'absorption de la photocatalyse de l'éosine (2 h) sur le TiO_2 irradié à différentes doses gamma.

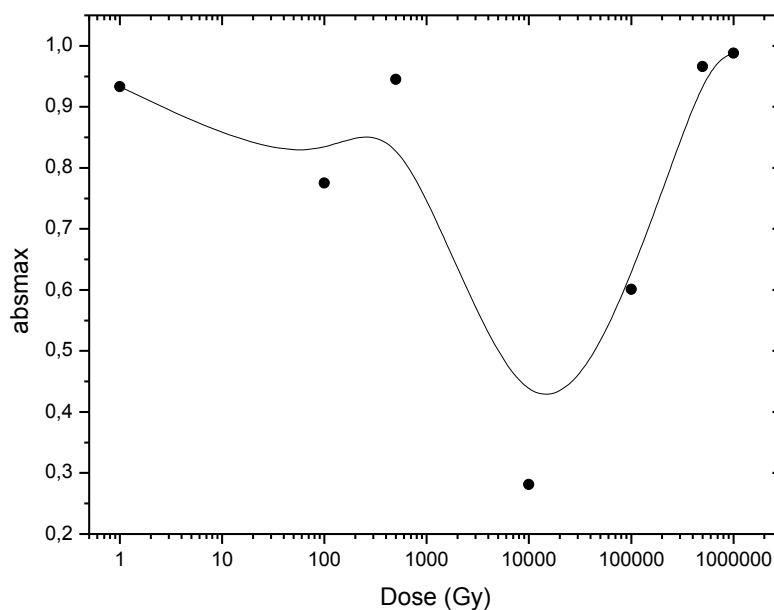


Figure V.7 Evolution du maximum de l'absorbance ($\lambda = 516$ nm) en fonction des doses gamma.

V.3. Interprétation du comportement photocatalytique des films TiO_2 sous irradiation aux ions lourds et rayons gamma

Contrairement aux travaux produisant l'amélioration de l'activité photocatalytique des films TiO_2 à travers le rétrécissement du gap, nous venons de réaliser ce même objectif loin de la réduction du la bande interdite de ce matériau.

Il est clair que les défauts générés par irradiation et leur influence sur la modification des propriétés des films jouent un rôle déterminant dans l'amélioration de la photoactivité.

Ainsi, l'augmentation de l'activité photocatalytique des films après irradiation peut être attribuée au phénomène suivant :

i) Formation des lacunes d'oxygène : Ces lacunes créées par irradiation piègent les électrons et forment des centres F qui sont des centres donneurs, leur présence à la surface du film joue un rôle pertinent dans l'amélioration de l'activité photocatalytique [Zhe 07].

Serpone et al. [Ser 06] argumentent qu'il ne s'agit pas d'un rétrécissement du gap, mais ce sont les lacunes d'oxygène qui induisent l'absorbance du rayonnement visible, suite à la formation de centres colorés (e.g., F, F⁺ et Ti³⁺) ; d'autres travaux consolident cette hypothèse [Lin 03, Tor 04]. Cependant, la présence des lacunes d'oxygène corrobore la photo-activité du TiO₂ dans le visible [Jin 01, Iha 03].

ii) Modifications morphologiques (création de bosses) : comme nous l'avons vu dans l'analyse réalisée par AFM, l'irradiation induit des bosses émergeant à la surface de hauteur moyenne de 7 nm. Ce phénomène augmente la surface spécifique des films de TiO₂ et par conséquent améliore leur activité photocatalytique en générant davantage de paires (électron/trou) [Haz 14].

iii) la perte de cristallinité : les échantillons deviennent amorphes après irradiation à haute fluence. Tenant compte des résultats de la littérature [Sya 02], ce dernier est aussi l'un des paramètres qui contribue à l'amélioration de l'activité photo catalytique.

On ne peut clore ce chapitre sans souligner un fait important. Les rendements obtenus dans ce travail se rapportent à des couches minces c'est-à-dire à une masse de catalyseurs minimales (comparés aux catalyseurs massiques). De plus le catalyseur peut être récupéré et réutilisé pour d'autres tests contrairement aux utilisées, qu'il faut séparer (centrifugation, lavage, séchage etc..)

References

- [Jin 01] Jing, L., Xu, Z., Sun, X., Shang, J., et al., *Appl. Surf. Sci.* , 2001. **180**(308).
- [Haz 13 (b)] R. Hazem, M. Douliche, M. Izerrouken, and M. Trari, Eosin Photodegradation Over TiO₂ Modified by γ -Ray Irradiation1. *High Energy Chemistry*, 2013, Vol. 47, No. 5, pp. 218–225.
- [Haz 14] Hazem Rafik, Izerrouken Mahmoud, Trari Mohamed, Benyagoub Abdenacer. TiO₂ films photocatalytic activity improvements by swift heavy ions irradiation. *Radiation Physics and Chemistry*101(2014)1–7.
- [Iha 03] Ihara, T. , Miyoshi, M., Iriyama, Y. , Matsumoto, O. , et al., *Applied Catalysis B: Environmental*, 2003. **42**(4): p. 403-409.
- [Lin 03] Lindgren, T., Mwabora, J. M., Avendano, E., Jonsson, J., et al., *J. Phys. Chem. A*, 2003. **107**: p. 5709.
- [Ser 06] N. Serpone, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 24287-24293.
- [Sya 02] D. G. Syarif, A. Miyashita, T. Yamaki, T. Sumita, Y. Choi, H. Itoh. *Applied Surface Science*. 193 (2002) 287–292.
- [Tor 04] Torres, G.R., Lindgren, T., Lu, J., Granqvist, C. G., et al., *J. Phys. Chem. B*, 2004. **108**: p. 5995.
- [Zhe 07] Y. Zheng, C. Chen, Y. Zhan, X. Lin, Q. Zheng, K. Wei, J. Zhu, Y. Zhu, *Inorg. Chem.* 46 (2007) 6675.

Conclusion générale

Ce travail a été consacré à l'étude de l'effet d'irradiation aux ions lourds rapides sur les propriétés structurales, morphologiques, électriques et optiques des films de TiO₂ élaborés par la méthode sol-gel ainsi que l'influence des défauts produits sur la propriété photocatalytique de ce matériau.

Les mesures de diffraction rasante des rayons X ont révélé une destruction progressive de la cristallinité après irradiation. Le pic de diffraction (110) disparaît complètement au-delà d'une fluence de 5×10^{12} ions/cm², ceci montre que le film de TiO₂ devient complètement amorphe après irradiation à haute fluence par les deux types d'ions (Xe et Cu). Ce comportement est assigné à la formation des zones fortement endommagées. Le rayon de ces zones est estimé à environ 2 et 4 nm dans les échantillons irradiés respectivement avec des ions de Cu de 25.78 MeV et Xe de 90 MeV. Le rayon induit par les ions de Xe est double de celui des ions de Cu indiquant l'effet de la perte d'énergie électronique.

L'augmentation de la conductivité des films après irradiation reflète la création d'une large concentration des lacunes d'oxygène provoquant la formation des centres colorés (F, F⁺, F⁺⁺). Selon nos résultats, la largeur de la bande interdite n'est pas affectée par l'irradiation. Ceci indique que les défauts ponctuels induits essentiellement par les lacunes d'oxygènes n'ont pas de niveau d'énergie dans le gap.

Les images AFM montrent une augmentation de la taille des particules après irradiation, ce qui reflète un gonflement des films de TiO₂ après irradiation aux ions. Ce fait confirme les résultats de la DRX où nous avons constaté l'amorphisation du film TiO₂. L'évolution de la rugosité après irradiation avec les deux types d'ions Xe et Cu peut être expliquée par la

formation des bosses à la surface des films de TiO_2 . Dans le cas d'irradiation par des ions de Xe, des bosses de large diamètre sont formées. L'augmentation de leur concentration à hautes fluences entraîne un phénomène de chevauchement et par conséquent la surface de la particule devient de plus en plus lisse.

L'analyse de la ligne du profil des échantillons irradiés avec les ions de Xe de fluences 10^{11} et 10^{13} Xe/cm² donne respectivement des bosses avec des paramètres (Diamètre, Hauteur) d'environ (30 nm, 7.6 nm) et (40 nm, 4.2 nm). Nous constatons l'augmentation du diamètre des bosses et la diminution de leurs hauteurs. Ce fait est expliqué par le phénomène de chevauchement des bosses. Le même comportement est constaté par un calcul de la rugosité.

Les tests photocatalytiques révèlent une augmentation de la photoactivité des films après irradiation ; un taux de réduction du chromate de 69 % est atteint après 4h d'exposition au soleil pour les films irradiés aux ions et 68 % de réduction de l'éosine est constatée après 1h d'exposition au soleil pour les films irradié aux rayons gamma.

Cette évolution de l'activité photocatalytique est expliquée par l'effet induit par irradiation :

i) formation des lacunes d'oxygène : les lacunes d'oxygène pièges les électrons et forme des centres colorés F (e.g. F, F⁺ et Ti³⁺) qui sont des centres donneurs, leur présence à la surface du film joue un rôle important dans l'absorbance du rayonnement visible et par conséquent l'amélioration de l'activité photocatalytique (ceci est constaté dans l'irradiation aux ions et au rayons gamma).

ii) modifications morphologiques (création de bosses)

iii) la perte de cristallinité des films irradiés.

