

2024-05

Propriétés optiques du trioxoundecafluoro-trititanate de pentasodium $\text{Na}_5(\text{Ti}_3\text{O}_3 \text{F}_{11})$

Harerimana, Donat

UB, FS

<https://repository.ub.edu.bi/handle/123456789/2025>

Téléchargé depuis le dépôt institutionnel officiel de l'Université du Burundi

UNIVERSITE DU BURUNDI
FACULTE DES SCIENCES
DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE



Propriétés optiques du trioxoundecafluoro-trititanate
de pentasodium $\text{Na}_5(\text{Ti}_3\text{O}_3\text{F}_{11})$.

Par :

Donate HARERIMANA

Mémoire présenté et défendu publiquement en vue de l'obtention du
Diplôme de Master en Physique fondamentale et appliquée.

Spécialité : Physique appliquée

Sous la direction de :

Pr. Crispin MUNYELELE MBULANGA (Directeur)

Pr. Hippolyte NYENGERI (Co-Directeur)

Bujumbura, Mai 2024

Les membres du Jury

Dr Pierre Célestin KARANGWA : Président

Dr René SIMBIZI : Secrétaire

Prof. Crispin MUNYELELE MBULANGA : Directeur

Prof. Hippolyte NYENGERI : Co-Directeur

Dédicace

A mes parents,

A mes frères et sœurs,

A mes camarades de classes,

A mes amis.

Remerciements

Je voudrais exprimer mes sentiments de reconnaissance et de remerciement à toutes les personnes qui ont contribué à la réalisation de ce travail.

Mes sincères remerciements vont tout d'abord à mon directeur de mémoire, Pr Crispin MUNYELELE MBULANGA, qui m'a fait confiance pour ce projet et qui, malgré ses nombreuses occupations, a accepté de superviser ce mémoire. Ses commentaires et ses questions m'ont permis de clarifier ma rédaction et m'ont donné de nouvelles pistes de réflexion. Ses conseils avisés, sa disponibilité et sa patience m'ont été d'une aide précieuse. Je tiens également à remercier son équipe de recherche pour la gentillesse dont elle a fait preuve à notre égard et pour toutes les ressources qu'elle a mises à notre disposition.

Je tiens également à exprimer ma gratitude au Pr Hippolyte NYENGERI, qui a accepté de codiriger mon travail de mémoire. Ses précieux conseils intellectuels, ses encouragements et son soutien constant ont grandement contribué à mon amélioration.

J'aimerais également remercier Pr Johannes Reinhardt Botha, qui nous a accueillis à l'aéroport de Port Elizabeth, en Afrique du Sud, et nous a conduits jusqu'à l'endroit où nous avons vécu pendant la durée de notre stage, sur le campus sud de l'université Nelson Mandela.

Mes sincères remerciements vont également au Dr Christian Chinedu Ahia, qui nous a aidés à développer les échantillons à l'Université Nelson Mandela dans le laboratoire du Pr Johannes Reinhardt Botha.

J'aimerais également remercier le Dr Assan Talla de l'Université Nelson Mandela Campus Sud pour le temps qu'il nous a accordé tout au long du stage, malgré son emploi du temps chargé. Votre connaissance des équipements pour les techniques de caractérisation, que vous avez partagée avec moi, ainsi que vos conseils ont eu un impact sur ce travail.

Je tiens également à exprimer ma gratitude à tous ceux qui ont contribué à ma formation, depuis l'école primaire jusqu'à l'Université du Burundi, et en particulier, à tous les professeurs de la Faculté des Sciences en général et du Département de Physique en particulier,

pour leur formation de haut niveau et de grande qualité dans le domaine de la physique.

Mes sincères remerciements vont également au Pr NIYONZIMA Sébastien, responsable du Master de Physique, pour son dévouement et ses conseils constants. Je tiens également à remercier tous les membres du jury pour avoir accepté de lire ce travail, leurs corrections, conseils et ajouts pour l'enrichir, sans oublier mes camarades et amis, avec qui j'ai partagé les meilleurs moments de mon parcours académique.

Ma plus profonde gratitude va également à mes chers parents pour m'avoir amenée à l'école, pour leurs conseils et leur patience en matière de connaissances, et pour m'avoir apprise que le choix le plus difficile est souvent le plus fructueux.

Enfin, j'aimerais remercier toutes les personnes qui ont contribué à la réussite de mon travail et qui m'ont fait des suggestions pendant la rédaction de ce mémoire. Je voudrais également profiter de cette occasion pour remercier ma famille et toutes les personnes qui m'ont toujours encouragé et guidé sur le bon chemin.

Résumé

Le but de ce travail est d'étudier les propriétés optiques du trioxoundecafluoro-trititanate de pentasodium. Ces propriétés optiques telles que les indices de réfraction, les constantes diélectriques et les énergies de la bande interdite du $\text{Na}_5(\text{Ti}_3\text{O}_3\text{F}_{11})$ sous forme de plaques développés sur le substrat en verre recouvert d'oxyde d'étain dopé au fluor (OEF) et sous forme de poudre sont déterminées. De même, les mêmes propriétés sont calculées pour l'OEF et du substrat en verre utilisés pour le dépôt. Dans ce travail, le modèle de Kubelka-Munk pour déterminer les énergies de la bande interdite a été utilisé. L'application de ce modèle en analysant les spectres de réflectance diffuse du trioxoundecafluoro-trititanate de pentasodium en forme de plaques développés sur l'OEF et en forme de poudre en utilisant la méthode hydrothermale est réalisable. En outre, les étapes de l'interprétation de la fonction de Kubelka-Munk et de son utilisation pour déterminer les énergies de la bande interdite sont présentées. Ces étapes sont les suivantes : tout d'abord, nous extrapolons un ajustement linéaire du diagramme de Tauc à zéro pour un échantillon d'épaisseur qui ne présente aucune absorption dans la région de sous-bande interdite. Deuxièmement, si l'absorption dans la région de sous-bande interdite est observée dans le diagramme de Tauc, nous appliquons un ajustement linéaire de la ligne fondamentale comme dans la méthode décrite à l'étape précédente. Ensuite, un autre ajustement linéaire (utilisé comme nouvelle abscisse) est appliqué pour remplacer l'axe de l'énergie des photons utilisé dans cette étape. Ainsi, l'intersection de ces deux lignes d'ajustement donne l'énergie de la bande interdite estimée. Nous avons constaté que le trioxoundecafluoro-trititanate de pentasodium sous forme de plaques développés sur l'OEF et sous forme de poudre sont des matériaux à large bande interdite, et ont des énergies de bande interdite de 3,73 eV et 3,70 eV. En outre, l'indice de réfraction de $\text{Na}_5(\text{Ti}_3\text{O}_3\text{F}_{11})$ sous forme de plaque est de 2,043 et celui de $\text{Na}_5(\text{Ti}_3\text{O}_3\text{F}_{11})$ sous forme de poudre est de 2,048, et leurs constantes diélectriques sont respectivement de 4,173 et 4,194 eV. La revue de la littérature montre que les valeurs de l'indice de réfraction et de la constante diélectrique du $\text{Na}_5(\text{Ti}_3\text{O}_3\text{F}_{11})$ n'ont pas encore calculé. Néanmoins, pour l'utilisation du modèle de Kubelka-Munk, les valeurs des indices de réfraction et des constantes diélectriques de l'OEF et du verre trouvées dans la littérature coïncident avec celles que nous avons trouvées dans notre cas. C'est la raison pour laquelle nous pouvons utiliser ce modèle pour calculer les valeurs de l'indice de réfraction et de la constante diélectrique du $\text{Na}_5(\text{Ti}_3\text{O}_3\text{F}_{11})$ en toute confiance. La connaissance de ces propriétés optiques servira de guide aux futurs chercheurs, qui

continueront à étudier le $\text{Na}_5(\text{Ti}_3\text{O}_3\text{F}_{11})$ en laboratoire et à découvrir ses applications.

Mots-clés : Spectroscopie de réflectance diffuse, bande interdite, trioxoundecafluoro-trititanate de pentasodium, fonction de Kubelka-Munk et méthode hydrothermale.

Abstract

The aim of this work is to study the optical properties of pentasodium trioxoundecafluoro-trititanate. Optical properties such as refractive indices, dielectric constants and bandgap energies of $\text{Na}_5(\text{Ti}_3\text{O}_3\text{F}_{11})$ in plate form grown on the fluorine-doped tin oxide (FTO)-coated glass substrate and in powder form are determined. Similarly, The same properties are calculated for the FTO and glass substrate used for deposition. In this work, we used the Kubelka-Munk model to determine bandgap energies. We applied this model by analyzing the diffuse reflectance spectra of pentasodium trioxoundecafluoro-trititanate in plate form on FTO and in powder form developed using the hydrothermal method. In addition, the steps involved in interpreting the Kubelka-Munk function and using it to determine bandgap energies are presented. These steps are as follows : firstly, we extrapolate a linear fit of the Tauc diagram to zero for a sample of semi-infinite thickness that shows no absorption in the sub-bandgap region. Secondly, if absorption in the sub-bandgap region is observed in the Tauc diagram, we apply a linear fit of the fundamental line as in the method described in the previous step. Next, we also apply another linear fit (used as the new abscissa), to replace the photon energy axis used in this step. Thus, the intersection of these two fitting lines gives the estimated bandgap energy. We found that pentasodium trioxoundecafluoro-trititanate in plate form on OEF and in powder form are wide bandgap materials, and have bandgap energies of 3.73 eV and 3.70 eV. In addition, the refractive index of $\text{Na}_5(\text{Ti}_3\text{O}_3\text{F}_{11})$ in plate form is 2.043 and that of $\text{Na}_5(\text{Ti}_3\text{O}_3\text{F}_{11})$ in powder form is 2.048, and their dielectric constants are 4.173 and 4.194 eV respectively. The literature review shows that values for the refractive index and dielectric constant of $\text{Na}_5(\text{Ti}_3\text{O}_3\text{F}_{11})$ have not yet been calculated. However, for the use of the Kubelka-Munk model, the values of the refractive indices and dielectric constants of FTO and glass found in the literature coincide with those found in our case. Therefore, we can use this model to calculate the refractive index and dielectric constant of $\text{Na}_5(\text{Ti}_3\text{O}_3\text{F}_{11})$ with confidence. Knowledge of these optical properties will guide future researchers as they continue to study $\text{Na}_5(\text{Ti}_3\text{O}_3\text{F}_{11})$ in the laboratory and discover its applications.

Keywords : Diffuse Reflectance spectroscopy, band gap, pentasodium trioxoundecafluoro-trititanate, Kubelka-Munk function and hydrothermal method.

Table des matières

Les membres du Jury	i
Dédicace	ii
Remerciements	iii
Résumé	v
Abstract	vii
Table des matières	viii
Liste des tableaux	x
Liste des figures	xi
Liste des sigles et Abréviations	xiii
Avant-propos	xv
1 INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
1.1 Position du problème	2
1.2 Objectifs de l'étude	4
2 MATÉRIELS ET MÉTHODES	6
2.1 Revue de littérature	6
2.1.1 La microscopie électronique à balayage (MEB)	6
2.1.2 La spectroscopie par diffraction des rayons X (SDX)	10
2.1.3 Spectroscopie Raman	14
2.1.4 La spectroscopie de réflectance diffuse avec un spectrophotomètre UV-Visible (SRD UV-Vis)	16
2.2 Détermination de l'indice de réfraction et de la constante diélectrique . . .	24
2.3 Méthodes expérimentaux	25
2.3.1 Méthode hydrothermale	25
2.3.2 Développement du matériau	26

3	RÉSULTATS ET DISCUSSIONS	29
3.1	Les échantillons trouvés du $\text{Na}_5(\text{Ti}_3\text{O}_3\text{F}_{11})$	29
3.2	Structure Cristalline de $\text{Na}_5(\text{Ti}_3\text{O}_3\text{F}_{11})$ et d'OEF en 2D et en 3D	30
3.3	Caractérisation du $\text{Na}_5(\text{Ti}_3\text{O}_3\text{F}_{11})$ par la spectroscopie Raman.	32
3.4	Caractérisation structurale du $\text{Na}_5(\text{Ti}_3\text{O}_3\text{F}_{11})$ par la spectroscopie de dif- fraction des rayons X	33
3.5	Caractérisation morphologique du $\text{Na}_5(\text{Ti}_3\text{O}_3\text{F}_{11})$ par la microscopie élec- tronique à balayage(MEB)	36
3.6	Caractérisation de $\text{Na}_5(\text{Ti}_3\text{O}_3\text{F}_{11})$ par la spectroscopie de réflectance dif- fuse(SRD)	37
3.6.1	Spectres de réflectance diffuse et Diagrammes de TAUC	38
3.6.2	Détermination de l'indice de réfraction et de la constante diélectrique	49
	CONCLUSION GÉNÉRALE ET RECOMMANDATIONS	53
	Bibliographie	54

Liste des tableaux

3.1	Liste des échantillons développés par la méthode du bain hydrothermale.	29
3.2	Paramètres géométriques du $\text{Na}_5\text{Ti}_3\text{O}_3\text{F}_{11}$ obtenus à partir de l'affinement Rietveld des données X-Ray powder diffraction (XRPD) et du logiciel VESTA. X=O(1-4) ou F(1-4).	31
3.3	Résumé des valeurs des énergies de la bande interdite calculées et trouvées dans la littérature pour le $\text{Na}_5(\text{Ti}_3\text{O}_3\text{F}_{11})$ sous forme de plaques développés sur l'OEF et sous forme de poudre ainsi que celles du substrat en verre pour les bandes interdites directe et indirecte.	49
3.4	Différentes valeurs trouvées et celles trouvées dans la littérature d'indices de réfraction et de constantes diélectriques du $\text{Na}_5(\text{Ti}_3\text{O}_3\text{F}_{11})$ en forme de plaques et de poudre, du substrat d'OEF et du verre.	51

Liste des figures

2.1	(a-b) : Structures développées sur le verre OEF à faible grossissement en utilisant de micrographies électroniques à balayage par la méthode hydrothermale. (c-d) : grossissement élevé d'une section sélectionnée au hasard dans l'image (b) [Mbulanga <i>et al.</i> (2021)]	10
2.2	Représentation schématique de la diffraction des rayons X dans un matériau.	12
2.3	Appareil de diffractomètre Bruker D8 Discover	13
2.4	Diffusion Rayleigh et Raman.	14
2.5	Équipement d'appareil pour la spectroscopie Raman.	16
2.6	Structure de bande d'un semi-conducteur avec : (a) bande interdite directe et (b) bande interdite indirecte.	19
2.7	Schémas de paire électrons-trous d'un matériau.	24
2.8	Schémas de l'émission du photon dans un matériau.	24
2.9	Schémas des appareils utilisés pour développer les échantillons du $\text{Na}_5(\text{Ti}_3\text{O}_3\text{F}_{11})$.	28
3.1	Cellule unitaire de $(a_1 - a_2)$ pour SnO_2 et $(b_1 - b_2)$ pour $(\text{Na}_5(\text{Ti}_3\text{O}_3\text{F}_{11}))$: (a) ; boule noire = Sn et boule bleue = O. (b) ; boule noire = Ti, boule rouge = atomes Na. O et F ne sont pas représentés pour un cadre plus visible [Mbulanga <i>et al.</i> (2021)].	30
3.2	Cellule unitaire de $(a_{11} - a_{12})$ pour SnO_2 et $(b_{21} - b_{22})$ pour $(\text{Na}_5(\text{Ti}_3\text{O}_3\text{F}_{11}))$: (a) ; boule verte = Sn et boule bleue = O. (b) ; boule noire = Ti, boule rouge = atomes Na, O = boule verte et F = boule jaune.	32
3.3	Spectres Raman à température ambiante du $\text{Na}_5(\text{Ti}_3\text{O}_3\text{F}_{11})$ en forme de plaques développés sur l'OEF comparés à ceux obtenus pour la poudre. . .	33
3.4	Schémas de diffraction des rayons X obtenus à partir de la poudre HD-EXP 1-2h-290323-1 et diagrammes de diffraction de $\text{Na}_5(\text{Ti}_3\text{O}_3\text{F}_{11})$ simulés (spectre rouge) par VESTA.	34
3.5	Modèle de diffraction des rayons X de plaques de trioxoundecafluoro-trititanate de pentasodium et de F : SnO_2 (OEF) est inclus pour faire la comparaison [Mbulanga <i>et al.</i> (2021)].	35
3.6	Micrographies électroniques secondaires (MES) typiques à différents grossissement de plaques développées sur l'OEF par méthode hydrothermale. .	36

3.7	Spectres de réflectance diffuse normalisés du $\text{Na}_5(\text{Ti}_3\text{O}_3\text{F}_{11})$ en forme de plaques et de poudre, ainsi que du substrat d'OEF à température ambiante.	37
3.8	Spectre de réflectance diffuse (SRD) du substrat en verre ainsi que les diagrammes de Tauc basés sur l'équation (2.9) pour $p=1/2$ et $p=2$.	39
3.9	Diagrammes montrant la détermination de l'énergie de la bande interdite.	40
3.10	Graphiques montrant le spectre de réflectance diffuse de l'oxyde d'étain dopé au fluor déposé sur le verre et des diagrammes de Tauc basés sur l'équation (2.9).	41
3.11	Diagrammes montrant la détermination de l'énergie de la bande interdite.	42
3.12	Graphiques montrant le spectre de réflectance diffuse des plaques du $\text{Na}_5(\text{Ti}_3\text{O}_3\text{F}_{11})$ développées sur l'OEF, ainsi que des diagrammes de TAUC basés sur l'équation (2.9) pour $p=1/2$ et $p=2$.	44
3.13	Graphiques montrant la détermination des valeurs de l'énergies de la bande interdite des plaques du $\text{Na}_5(\text{Ti}_3\text{O}_3\text{F}_{11})$ développées sur l'OEF.	45
3.14	Graphiques montrant le spectre de réflectance diffuse du $\text{Na}_5(\text{Ti}_3\text{O}_3\text{F}_{11})$ sous forme de poudre et les diagrammes de Tauc correspondants basés sur l'équation (2.9). en considérant une bande interdite directe ($p=1/2$) et indirecte ($p=2$).	46
3.15	Graphiques montrant la détermination des valeurs de l'énergie de la bande interdite du $\text{Na}_5(\text{Ti}_3\text{O}_3\text{F}_{11})$ sous forme de poudre.	47
3.16	Structures de bandes pour le substrat en verre, l'OEF, les plaques sur l'OEF et la poudre, ainsi que leurs spectres de réflectance diffuse.	48

Liste des sigles et Abréviations

ALC : African Laser Center
AlSb : Antimoniure d'aluminium
BC : Bande de conduction
BV : Bande de valence
CdS : Sulfure de cadmium
DRX : Diffraction des rayons X
ED : Eau déionisée
ES : Électron secondaire
ERD : Électron radiodiffusés
 E_g : Énergie de la bande interdite
GaAs : Arséniure de Gallium
InAs : Arséniure d'Indium
GPa : Gigapascal
K-M : Kubelka-Munk
MEB : Microscopie électronique à balayage
OM : Orange Méthyle
NaCl : Chlorure de Sodium
 $\text{Na}_5(\text{Ti}_3\text{O}_3\text{F}_{11})$: Trioxoundecafluoro-trititanate de pentasodium
 $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$: Hexafluorotitanate d'ammonium
NP : Nanoparticule
OCT : Oxydes conducteurs transparents
OEF : Oxyde d'étain dopé au fluor
PP : Pulvérisation pneumatique
DCV : Dépôt chimique en phase vapeur
MES : Microscopie électronique secondaire
SDX : Spectroscopie de la diffraction des rayons X
SR : Spectroscopie Raman
SRD : Spectroscopie de réflectance diffuse
 SnO_2 : Oxyde d'étain
 T_C : Température de curie
TEC : Trichloréthylène chaud
MET : Microscopie électronique de transmission

TiO : Oxyde de titane

UV : Ultraviolet

UV-Vis : Ultra-violet Visible

PU : Pulvérisation ultrasonique

VESTA : Visualization for Electronic and Structural Analysis

VIS : Visible

ZnCoO : Oxyde de Zinc dopé au Cobalt

ZnO : Oxyde de Zinc

Avant-propos

Le présent travail de mémoire a été réalisé dans le cadre de l'obtention du diplôme de fin d'étude du deuxième cycle des enseignements de l'Université du Burundi dans la faculté de sciences.

Le but de ce travail de mémoire est d'établir les propriétés optiques du trioxoundecafluoro-trititanate de pentasodium, ce qui nous guidera vers le développement des applications de ce matériau, lesquelles sont les diodes émettrices de lumière ou les senseurs des métaux lourds.

Dans ce travail, nous présentons les structures cristallines du trioxoundecafluoro-trititanate de pentasodium, ainsi que des données spectrales expérimentales et calculées pour caractériser ce matériau à des fins de comparaison. Enfin, nous déterminons les énergies de la bande interdite pour permettre aux futurs chercheurs de comprendre la transition de la bande interdite dans leurs travaux de laboratoire.

Chapitre 1

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Dans ce chapitre, nous présentons le trioxoundecafluoro-trititanate de pentasodium. La problématique est montrée dans la section 1.1 et les objectifs de cette étude sont présentés dans la section 1.2.

Dans notre vie quotidienne, les produits fluorés sont à la fois importants et avancés dans divers domaines d'application [Tressaud (2006)]. Il s'agit notamment de la chimie, de la biologie et de la médecine, de la photonique et de la microélectronique, ainsi que du stockage et de la conversion de l'énergie [Nakajima et Groult (2005)]. En chimie, nous disposons de matériaux fluorés aux propriétés spécifiques tels que des catalyseurs, des pigments de couleur, des capteurs chimiques et des matériaux pour la photonique et l'électronique. En biologie et en médecine, nous disposons de molécules fluorées aux propriétés anticancéreuses, anti-inflammatoires, antibiotiques, neuroleptiques ou antihypertensives [Bégué et Bonnet-Delpon (2005)]. En photonique et microélectronique, le fluor et les gaz fluorés jouent un rôle stratégique dans la chaîne de production des composants en silicium. Enfin, dans le domaine du stockage et de la conversion de l'énergie, le fluor peut être considéré comme un élément irremplaçable du cycle nucléaire [Tressaud (2006)].

De plus, les matériaux fluorés sont encore connus comme réseaux hôtes efficaces pour les luminophores utilisés dans de nombreuses applications. Il s'agit notamment des supports d'action laser dans la fabrication du verre, des convertisseurs de fréquence optique, ainsi que des détecteurs de scintillation de neutrons ou des luminophores pour les lampes [Shionoya *et al.* (2018)].

Le trioxoundecafluoro-trititanate de pentasodium $\text{Na}_5(\text{Ti}_3\text{O}_3\text{F}_{11})$ appartient au type structural de la chiolite [Grannec *et al.* (1987)]. Ce type structural particulier est dopé par un certain nombre de fluorures, d'oxydes et d'oxyfluorures dont la formule générale est : $\text{A}_5\text{M}_3\text{X}_{14}$ ($\text{A}=\text{Na}$, $\text{M}=\text{Ti}$ et $\text{X}=\text{O}_i\text{F}_{14-i}$, $i=0 \dots 14$) [Grannec *et al.* (1987)].

En outre, le $\text{Na}_5(\text{Ti}_3\text{O}_3\text{F}_{11})$ est connu depuis 1987 pour avoir trois transitions de phase à 120 ± 10 K, 260 ± 10 K et 770 ± 10 K [Grannec *et al.*; Mbulanga *et al.* (1987;

2021)]. Les mesures cristallographiques, thermiques et diélectriques ont été réalisées sur le $\text{Na}_5(\text{Ti}_3\text{O}_3\text{F}_{11})$, et une étude basée sur ce matériau avait permis de mettre en évidence deux transitions de phases à $T = 260 \pm 10 \text{ K}$ et $T_C = 695 \pm 10 \text{ K}$ respectivement [Grannec *et al.* (1987)]. La transition à la température la plus élevée est caractérisée par la diffraction des rayons X : elle correspond au passage de la symétrie monoclinique à la symétrie quadratique de la chiolite. L'élaboration de cristaux avait permis de visualiser des domaines ferroélastiques en dessous de la température de Curie T_C [Grannec *et al.* (1987)]. La transition se produisant à haute température est établie comme étant du type ferroélastique [Grannec *et al.* (1987)], et la transition de phase à 770 K est de nature ferroélectrique-paraélectrique. Une cellule monoclinique a été proposée avec des paramètres de réseau $a = 7,399 \text{ \AA}$, $b = 10,247 \text{ \AA}$, $c = 7,399 \text{ \AA}$ et $\beta = 90,861 \text{ \AA}$, avec une transition de phase vers une structure tétragonale qui se produisant lors du chauffage à $763,15^\circ\text{C}$ [Grannec *et al.* (1987)].

En 2021, Mbulanga *et al.* (2021) ont décrit une voie de synthèse du $\text{Na}_5(\text{Ti}_3\text{O}_3\text{F}_{11})$ avec une morphologie en forme de plaque sur des substrats en verre recouverts d'oxyde d'étain dopé au fluor (OEF) en utilisant la méthode du bain hydrothermale. Dans les procédés hydrothermaux, l'ajout de sel de chlorure de sodium à la solution de précurseur augmente la force ionique de la solution de croissance, et une force ionique plus élevée favorise la formation de cristaux plus petits par tamisage électrostatique [Vayssieres *et al.* (1998)]. En effet, il existe une couche d'ions à côté de ces petits cristaux qui agit comme une barrière de diffusion pour leur croissance et retarde la diffusion des précurseurs vers les surfaces [Feng et Zeng (2003)].

En plus, les échantillons de $\text{Na}_5(\text{Ti}_3\text{O}_3\text{F}_{11})$ ainsi développés se sont révélés texturés avec une petite quantité de cristaux de taille micrométrique parmi les structures prédominantes en forme de plaques de $\text{Na}_5(\text{Ti}_3\text{O}_3\text{F}_{11})$. Les structures étudiées (en forme de plaques et de poudre) ont été développées en utilisant la méthode hydrothermale. Elles sont attachées à la couche F : SnO_2 (OEF) (utilisée comme substrat) en raison de leur nucléation et de leur croissance sur la surface du substrat au cours du processus de croissance hydrothermal [Mbulanga *et al.* (2021)]. Ensuite, ces structures montrent une relation épitaxiale entre la couche du SnO_2 dopée au fluor et les plaques de trioxoundecafluoro-trititanate de pentasodium $\text{Na}_5(\text{Ti}_3\text{O}_3\text{F}_{11})$.

1.1 Position du problème

Une connaissance précise des propriétés optiques des matériaux est nécessaire pour décrire tout ce qui implique l'interaction du rayonnement avec la matière. Cela inclut l'indication ou la modélisation du comportement d'un élément optique, tel que la réflectivité d'un miroir, la transmission d'un filtre, la réponse d'un détecteur, l'efficacité d'un réseau de

diffraction et la réflectivité d'une multicouche [Gullikson (1998)]. Par exemple, les réflectances diffuses des nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO) et d'oxyde de zinc dopé au cobalt (ZnCoO) ont été mesurées dans une gamme de longueur d'onde de 300-800 nm par Akcan (2021). Cet auteur a déterminé la bande interdite optique de ZnO et des nanoparticules d'oxyde de zinc dopées au cobalt en extrapolant la partie linéaire du graphique de Tauc obtenu à l'aide de la relation de Tauc modifiée (relation (2.14)).

En outre, Tauc *et al.* (1966) ont déterminé les propriétés optiques, en particulier, les constantes optiques du germanium amorphe et ont obtenu des énergies de photons entre 0,08 et 1,6 eV. De 0,08 à 0,5 eV, ces auteurs ont montré que l'absorption est due à des transitions entre les bandes de valence comme dans les cristaux de type p pour les échantillons non recuits. En outre, pour les échantillons recuits, l'énergie photonique est de 0,21 eV. Une bande d'absorption est observée sous le bord d'absorption principal (à 300°K, le maximum de cette bande est à 0,86 eV).

En outre, les constantes optiques du germanium amorphe sont déterminées dans la gamme d'énergie photonique de 0,08 à 1,6 eV dans le but d'obtenir des informations sur sa structure électronique, en particulier, les différences entre les états cristallin et amorphe [Tauc *et al.* (1966)].

Les autres études optiques ont été réalisées sur des films de Sulfure de Cadmium (CdS), sur la base d'analyses des spectres de transmission et d'absorption observés dans la gamme de longueurs d'onde de 300 à 900 nm. La valeur de l'énergie de la bande interdite (E_g) des films déposés a été déterminée en analysant les données optiques avec l'expression de l'absorbance optique α et de l'énergie photonique $h\nu$ en utilisant la relation de la formule de Tauc [Al-Hussam et Jassim (2012)] :

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^p \quad (1.1)$$

où α est le coefficient d'absorption, h est la constante de Planck, ν : la fréquence, A : la constante de proportionnalité qui dépend de l'énergie photonique et p est une constante qui dépend de la nature de la transition.

De plus, les couches minces d'oxyde d'étain dopé au fluor (OEF) peuvent être préparés par diverses techniques. Il s'agit de l'évaporation réactive du métal en présence d'oxygène, de la pulvérisation cathodique ou la méthode du laser pulsé, du dépôt chimique en phase vapeur (DCV), du processus sol-gel, de la méthode hydrothermale, de la méthode de pyrolyse par pulvérisation ultrasonique (PU) et de la technique de pyrolyse par pulvérisation pneumatique (PP) [Ramírez-Amador *et al.* (2019)].

Dans notre travail, nous avons préféré utiliser la méthode hydrothermale car les échantillons du $\text{Na}_5(\text{Ti}_3\text{O}_3\text{F}_{11})$ sont développés en dessous du point d'ébullition de l'eau (utilisée

comme solvant).

Mohd Hanif *et al.* (2015) ont montré que, pendant la fabrication d'un film mince d'oxyde d'étain dopé au fluor nanostructuré (qui a été réalisée en faisant varier la durée du processus hydrothermal), les valeurs des énergies de la bande interdite (E_g) des échantillons dépendent de la durée du recuit. Ainsi, pour un temps de recuit de 5 heures, l'échantillon avait une énergie de 3,882 eV ; pour la durée du recuit de 10 heures, il avait une énergie de 3,765 eV et de 3,55 eV pour un temps de recuit de 24 heures. En outre, dans notre cas, nous avons fait l'expérience sur les durées de recuit de 45min, 1h, 1h30min et de 2h. Nous avons choisi la durée du recuit de 2h que ça soit de l'OEF, du $\text{Na}_5(\text{Ti}_3\text{O}_3\text{F}_{11})$ et du substrat en verre car lors du développement du $\text{Na}_5(\text{Ti}_3\text{O}_3\text{F}_{11})$ sur le substrat en verre recouvert d'OEF, ce substrat ne présente pas des trous sur sa surface. C'est à dire que sa surface est plate.

Dans le groupe de recherche du Pr Botha, dont je fais partie, notre objectif est de découvrir à quoi peut servir le matériau du trioxoundecafluoro-trititanate de pentasodium. Pour savoir à quoi sert le $\text{Na}_5(\text{Ti}_3\text{O}_3\text{F}_{11})$, nous devons connaître ses propriétés optiques, et c'est là où se situe mon travail de recherche de mémoire. Les propriétés optiques du trioxoundecafluoro-trititanate de pentasodium ne sont pas disponibles dans la littérature, ce qui explique pourquoi ce matériau n'est pas encore utilisé dans les applications optoélectroniques comme d'autres matériaux fluorés. La connaissance de ces propriétés va assister les expérimentateurs physiciens dans leur recherche d'applications de ce matériau.

1.2 Objectifs de l'étude

L'objectif global de ce travail est d'établir les propriétés optiques du trioxoundecafluoro-trititanate de pentasodium $\text{Na}_5(\text{Ti}_3\text{O}_3\text{F}_{11})$.

Les objectifs spécifiques de cette étude sont les suivantes :

- Développer le $\text{Na}_5(\text{Ti}_3\text{O}_3\text{F}_{11})$ en forme de plaques sur l'OEF et en forme de poudre ;
- Analyser les échantillons du $\text{Na}_5(\text{Ti}_3\text{O}_3\text{F}_{11})$ (en forme de plaques développées sur les substrats conducteurs et de poudre), ainsi que du substrat en verre recouvert d'OEF ;
- Caractériser le $\text{Na}_5(\text{Ti}_3\text{O}_3\text{F}_{11})$ par les techniques telles que : la spectroscopie de la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage, la spectroscopie Raman et la spectroscopie de réflectance diffuse avec un spectrophotomètre UV-Visible ;

- Déterminer les indices de réfraction, les constantes diélectriques et les énergies de la bande interdite de ce matériau.

Dans ce travail, au chapitre 2, nous avons discuté des techniques de caractérisation utilisées pour caractériser ce matériau dans la section 2.1. La détermination des indices de réfraction et des constantes diélectriques de $\text{Na}_5(\text{Ti}_3\text{O}_3\text{F}_{11})$ ont été faite dans la section 2.2, et les études des détails expérimentaux contenant la méthode utilisée pour préparer les échantillons et le processus de développement sont présentés dans la section 2.3. Le chapitre 3 est consacré aux résultats et aux discussions, où nous comparons les plans cristallins obtenus avec un appareil de diffraction des rayons X et ceux obtenus avec le logiciel VESTA. Ensuite, les spectres de réflectance diffuse du $\text{Na}_5(\text{Ti}_3\text{O}_3\text{F}_{11})$ sous forme de plaques et sous forme de poudre et ceux de l'OEF, sont discutés et comparés. Le chapitre se termine par la détermination des propriétés optiques telles que les énergies de bande interdite, les indices de réfraction et les constantes diélectriques.

Chapitre 2

MATÉRIELS ET MÉTHODES

Dans ce chapitre, des études basées sur la morphologie, la structure cristalline et les propriétés cristallines du trioxoundecafluoro-trititanate de pentasodium ont été réalisées à l'aide des techniques de caractérisation. Ces techniques de caractérisation comprennent : la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectroscopie de diffraction des rayons X (SDX), la spectroscopie Raman (SR) et la spectroscopie de réflectance diffuse (SRD) à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible.

2.1 Revue de littérature

2.1.1 La microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique non destructive qui peut être utilisée pour l'analyse de la surface des nanostructures. Depuis la découverte que les électrons peuvent être déviés par le champ magnétique lors de nombreuses expériences dans les années 1890, la microscopie électronique s'est développée en remplaçant la source lumineuse par un faisceau d'électrons à haute énergie. La formation d'images dans la MEB dépend de l'acquisition de signaux produits à partir des interactions du faisceau d'électrons et des échantillons. Ces interactions peuvent être divisées en deux grandes catégories : les interactions élastiques et les interactions inélastiques [Zhou *et al.* (2007)]. Zhou *et al.* (2007) ont découvert que lors de l'interaction de l'électron avec les échantillons, la diffusion élastique résulte de la déviation de l'électron incident par un des noyaux dans l'échantillon ou par des électrons de la couche externe d'énergie similaire. Ce type d'interaction se caractérise par une perte d'énergie négligeable lors de la collision et par un changement de direction à grand angle de l'électron diffusé. La diffusion inélastique se produit par le biais de diverses interactions entre les électrons incidents et les atomes dans l'échantillon, et se traduit par le transfert d'une énergie substantielle par l'électron du faisceau primaire à cet atome. La quantité d'énergie perdue dépend du fait que les électrons de l'échantillon sont excités individuellement ou collectivement et de l'énergie

de liaison de l'électron à l'atome. En conséquence, l'excitation des électrons du spécimen lors de l'ionisation des atomes du spécimen conduit à la génération d'électrons secondaires (ES), qui sont classiquement définis comme possédant des énergies inférieures à 50 eV et peuvent être utilisés pour analyser et montrer l'image de l'échantillon [Zhou *et al.* (2007)]. En plus des signaux utilisés pour former une image, un certain nombre d'autres signaux sont produits lorsqu'un faisceau d'électrons frappe un échantillon, notamment l'émission de rayons X, d'électrons Auger et de cathodoluminescence [Zhou *et al.* (2007)].

La MEB fonctionne exactement comme ses homologues du microscope optique, sauf qu'il utilise un faisceau d'électrons focalisé au lieu de la lumière pour faire l'imager de l'échantillon et obtenir des informations sur sa structure et sa composition [Kannan (2018)]. La microscopie électronique à balayage fournit des informations sur les structures de surface de l'objet. En comparant avec la microscopie optique, on constate que la résolution spatiale du MEB est dix fois meilleure que celle du microscope optique. L'image du MEB est développée point par point à partir des électrons secondaires émis comme une image de scanner. C'est pourquoi l'instrument est connu sous le nom de MEB [Dey et Dey (2018)].

La microscopie électronique à balayage peut fournir des informations sur la topographie de la surface et la composition chimique de l'échantillon. Diverses étapes spécialisées (par exemple à chaud, à froid ou conçues pour permettre des essais mécaniques *in situ*) peuvent être associées pour permettre d'examiner le comportement dans diverses conditions [Vernon-Parry (2000)]. Par exemple, la cathodoluminescence (émission de lumière) à des températures proches du zéro absolu est beaucoup plus forte qu'à température ambiante, de sorte que les images formées à partir de la lumière émise par un échantillon froid sont beaucoup moins bruyantes [Vernon-Parry (2000)].

2.1.1.1 Fonctionnement de la microscopie électronique à balayage

Par mode de fonctionnement de cette technique, un faisceau d'électrons est formé par la source d'électrons et accéléré vers l'échantillon à l'aide d'un potentiel électrique positif. Le faisceau d'électrons est confiné et focalisé à l'aide d'ouvertures métalliques et de lentilles magnétiques pour former un faisceau monochromatique mince et focalisé [Kannan (2018)]. Dans ce cas, les électrons du faisceau peuvent interagir avec les atomes de l'échantillon, ce qui produit des signaux contenant des informations sur la topographie de sa surface, sa composition et d'autres propriétés électriques. Ces interactions et effets sont détectés et transformés en image [Kannan (2018)]. Le principal avantage du MEB est son énorme profondeur de champ [Jensen (2012)]. Parmi les autres avantages, citons : le contraste élevé des images et la préparation relativement simple des échantillons pour l'imagerie des surfaces [Jensen (2012)].

Selon Gouth Gouth (2023), pendant le fonctionnement d'un MEB, l'échantillon non

conducteur est recouvert d'une fine couche de matériau conducteur avant d'être placé dans une chambre à vide pour empêcher les électrons d'être déviés par les particules d'air. Ensuite, des miroirs à balayage sont utilisés pour déplacer le faisceau d'électrons sur la surface de l'échantillon pendant que l'échantillon est analysé. Une image de la surface de l'échantillon est réalisée à l'aide d'électrons réfléchis ou diffusés par l'échantillon et collectés par un détecteur. C'est à dire que l'image finale peut être focalisée sur l'écran du détecteur, qu'il s'agit d'un écran fluorescent qui, lorsque les électrons y sont bombardés, émet de la lumière dans le domaine visible pour produire une image visible [Dey (2023)]. La caractérisation morphologique des échantillons a été réalisée à l'aide d'un microscope électronique à balayage à émission de champ (MEB) JEOL JSM-7001F et d'un microscope électronique à transmission (MET) corrigée des aberrations JEOL ARM 200F fonctionnant à 200 kV. Les microscopes électroniques ont été développés en raison des limites des microscopes optiques, qui sont restreints par la physique de la lumière. Ils sont capables d'un grossissement d'image beaucoup plus important et d'une résolution plus élevée qu'un microscope optique, ce qui nous permet de voir des objets beaucoup plus petits aux niveaux subcellulaire, moléculaire et atomique. La meilleure résolution du microscope est obtenue à des longueurs d'onde courtes de la source lumineuse [Kannan (2018)]. Avec une longueur d'onde de 0.001 nm [Dey (2023)].

Selon la loi de De Broglie, la longueur d'onde des particules en mouvement (électron) est définie par la relation :

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \quad (2.1)$$

où λ représente la longueur d'onde des particules, h est la constante de Planck ($h = 6.62607015 \times 10^{-34} \text{Js}$), m est la masse de la particule (électron) ($m = 9,11 \cdot 10^{-31} \text{kg}$), v est la vitesse des particules.

La résolution d'un microscope optique est définie comme la distance la plus courte entre deux points d'un échantillon qui peuvent encore être distingués par l'observateur ou le système de caméra comme base de données séparées. Elle est influencée par des facteurs tels que la longueur d'onde de la lumière utilisée, l'ouverture numérique de l'objectif et la qualité de l'optique du microscope. Selon Kannan (2018), la résolution (R) est donnée par la relation :

$$R = \frac{\lambda}{2NA} \quad (2.2)$$

où λ est la longueur d'onde d'imagerie, NA est l'ouverture numérique de l'objectif. Après la résolution, vient le processus d'agrandissement de l'apparence, et non de la taille physique, d'un objet ; c'est le grossissement. Il est défini comme le rapport entre la distance

entre l'image et l'objet. Il est donné par la relation suivante :

$$M = \frac{v}{u} \quad (2.3)$$

où M représente le grossissement, u : la distance de l'objet et v : la distance de l'image.

Pour produire l'image et analyser l'échantillon, les électrons de l'échantillon sont excités lors de l'ionisation des atomes. Cette excitation conduit à la génération d'électrons secondaires (ES) qui, par convention, ont des énergies inférieures à 50 eV. L'image topographique dépend du nombre d'électrons secondaires qui atteignent effectivement le détecteur. Un signal d'électrons secondaires peut résoudre des structures de surface de l'ordre de 10 nm ou mieux. Une autre méthode qui peut être utilisée pour produire une image MEB est la détection des électrons rétrodiffusés, qui peut fournir des informations sur la composition et la topographie du MEB. Un électron rétrodiffusé est défini comme un élément qui peut subir un ou plusieurs événements de diffusion et s'échapper de la surface avec une énergie supérieure à 50 eV [Zhou *et al.* (2007)].

2.1.1.2 Interaction du faisceau d'électrons avec l'échantillon

Pour l'interaction du faisceau d'électrons avec l'échantillon, l'auteur Kannan (2018) a expliqué que si le faisceau d'électrons primaires interagit avec l'échantillon, l'énergie des électrons est perdue par diffusion et absorption aléatoires répétées dans un volume de l'échantillon en forme de goutte d'eau qui porte le nom du volume d'interaction. L'échange d'énergie entre le faisceau d'électrons et l'échantillon entraîne la réflexion d'électrons rétrodiffusés à haute énergie par diffusion élastique, l'émission d'électrons secondaires à faible énergie par diffusion inélastique et l'émission de rayonnements électromagnétiques (rayons X et cathodoluminescence) [Kannan (2018)].

La détection et l'utilisation du courant de faisceau absorbé par l'échantillon peuvent conduire à la création d'images de la distribution du courant de l'échantillon. À cette fin, des amplificateurs électroniques de différents types sont utilisés pour amplifier les signaux, et les détecteurs électroniques convertissent les signaux en images numériques et les affichent sur un écran d'ordinateur [Kannan (2018)]. Un détecteur d'électrons bien positionné et d'autres capteurs détectent la plupart de ces particules dispersées. Enfin, la fonction du nombre de particules détectées à partir d'une caractéristique particulière de l'objet, les niveaux de luminosité sur un moniteur sont définis [Kannan (2018)].

La figure 2.1 montre des micrographies électroniques secondaires (MES) typiques à différents grossissements de la surface du verre recouvert de F : SnO_2 (OEF) après synthèse par la méthode hydrothermale. La figure 2.1 (a-b) montre des images typiques à faible grossissement de la surface où il y a la présence d'une petite quantité de cristaux de taille micrométrique, parmi des structures principalement en forme de plaques. La figure 2.1

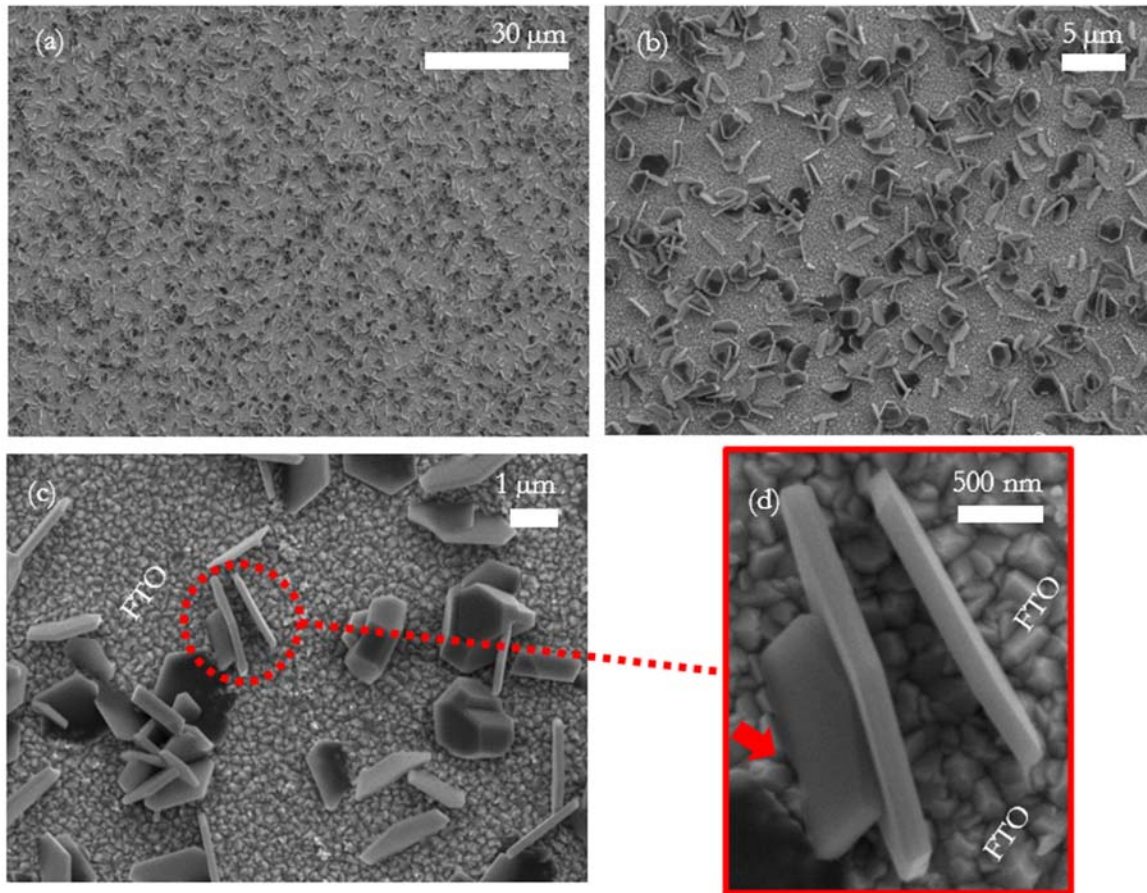


FIGURE 2.1 – (a-b) : Structures développées sur le verre OEF à faible grossissement en utilisant de micrographies électroniques à balayage par la méthode hydrothermale. (c-d) : grossissement élevé d'une section sélectionnée au hasard dans l'image (b) [Mbulanga *et al.* (2021)]

(d) montre une vue agrandie de la zone indiquée sur la figure 2.1 (c) avec des plaques vues de côté et inclinées (flèche rouge) [Mbulanga *et al.* (2021)].

Dans notre travail, cette technique est utilisée pour connaître la morphologie en forme de plaques qui se sont développées sur l'oxyde d'étain dopé au fluor (OEF) déposé sur le verre et les différents agrandissements et formes de ces plaques sous forme d'image.

2.1.2 La spectroscopie par diffraction des rayons X (SDX)

La spectroscopie par diffraction des rayons X a été découverte en 1895 par le physicien allemand Röntgen. Les rayons X sont à la base de diverses techniques d'analyse telles que la radiographie, la spectroscopie et la diffractométrie. Ce rayonnement électromagnétique a une longueur d'onde de l'ordre de l'Ångström ($1\text{\AA} = 10^{-10}m$). En 1913, William Lawrence Bragg et son père Sir William Henri Bragg ont utilisé ce rayonnement pour déterminer la structure cristalline du NaCl. Ils ont déterminé la structure cristalline du NaCl, puis celle de nombreux autres sels métalliques. Ils ont reçu conjointement le prix

Nobel de physique en 1915 pour leur contribution à "l'analyse de la structure cristalline au moyen des rayons X" [Aronica et Jeanneau (2009)]. En outre, la spectroscopie de la diffraction des rayons X est une technique non destructive puissante pour caractériser les matériaux cristallins [Bunaciu *et al.* (2015)]. Ces dernières années, la diffraction des rayons X est devenue une technique de plus en plus importante pour les analyses qualitatives et quantitatives ainsi que pour les études fondamentales des propriétés et des structures des polymères. La nature non destructive de la technique la rend particulièrement intéressante car il faut souvent obtenir une grande quantité d'informations sur un échantillon de matériau relativement petit. La particularité de la diffraction des rayons X en tant que technique d'analyse qualitative est que les composants sont identifiés comme des composés spécifiques. Elle a été utilisée dans le laboratoire pour identifier une grande variété des composés inorganiques et organiques [Ryland (1958)].

La cristallographie par diffraction des rayons X pour les échantillons de poudre est bien établie. Elle aussi largement utilisée dans le domaine de la caractérisation des matériaux pour obtenir des informations sur la structure à l'échelle atomique de diverses substances dans divers états. Bien entendu, de nombreux progrès ont été réalisés dans ce domaine, depuis la découverte de la diffraction des rayons X à partir de cristaux en 1912 par Max von Laue et en 1913 par W.L. Bragg et W.H. Bragg [Waseda *et al.* (2011)].

Selon Waseda *et al.* (2011), l'objectif principal de la diffraction des rayons X par cristaux est de connaître la condition particulière dans laquelle les rayons X diffusés par les atomes et les rayons X incidents sont complètement en phase et se renforcent mutuellement pour produire un faisceau de diffraction détectable. En d'autres termes, on doit trouver la relation commune selon laquelle les différences de longueur de trajet entre les rayons X diffusés par les cristaux et celui des rayons X incidents sont un multiple entier de la longueur d'onde (λ). Pour atteindre cet objectif, la méthode la plus importante et la plus connue est la loi de Bragg, qui intègre l'angle de Bragg. Il est également nécessaire de se rappeler les deux relations géométriques suivantes :

- L'angle entre le faisceau de rayons X incident et la normale au plan de réflexion est égal à celui qui est entre le faisceau de rayons X normal et diffracté. Le faisceau de rayons X incident, la normale au plan et le faisceau de rayons X diffracté sont toujours dans le même plan [Waseda *et al.* (2011)].
- L'angle entre le faisceau de rayons X diffracté et celui transmis est toujours de 2θ , et cet angle est appelé « l'angle de diffraction » [Waseda *et al.* (2011)].

Les rayons X diffractés de tous les atomes dans tous les plans sont considérés complètement en phase de manière à produire le faisceau de rayons X diffracté avec une intensité appréciable dans une direction particulière qui satisfait à la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d\sin\theta \tag{2.4}$$

où le paramètre n est un entier, λ est la longueur d'onde du faisceau de rayons X, d la distance entre les plans du réseau cristallin et θ l'angle de diffraction. La figure 2.2 représente le schéma de diffusion en 2 dimensions des rayons X par un matériau cristallin.

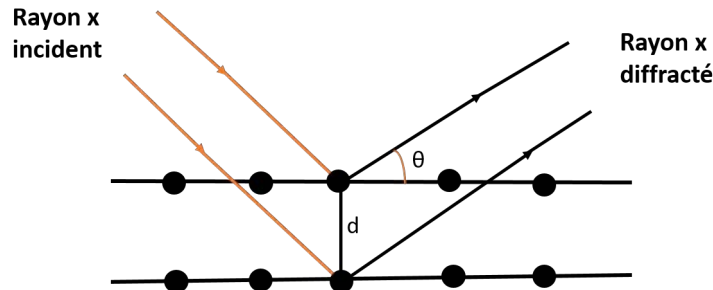


FIGURE 2.2 – Représentation schématique de la diffraction des rayons X dans un matériau.

L'analyse de la diffraction des rayons X peut facilement détecter l'existence de défauts dans un cristal particulier, son niveau de résistance aux contraintes, sa texture, sa taille et son degré de cristallinité, ainsi que pratiquement, toute autre variable relative à la structure de base de l'échantillon [Bunaciu *et al.* (2015)].

2.1.2.1 Mode de fonctionnement

La spectroscopie de diffraction des rayons X est utilisée pour étudier la structure cristalline des matériaux. Les rayons X sont dirigés vers un échantillon cristallin, et en interagissant avec les atomes du matériau, ils sont diffractés de manière spécifique. Cette diffraction produit un motif de pics sur un détecteur. L'analyse de ces motifs de diffraction permet de déterminer la disposition des atomes dans la structure cristalline. Les positions relatives des atomes, les distances entre eux et les angles de liaison peuvent être déduits à partir de ces données. Elle est basée sur l'interférence constructive de rayons X monochromatiques et d'un échantillon cristallin [Bunaciu *et al.* (2015)]. Les rayons X dirigés sur un échantillon sont diffusés élastiquement par les nuages électroniques d'atomes présents dans le matériau. Si le matériau est cristallin, cette diffusion élastique se traduit par des maxima et des minima de signal dans le spectre d'intensité diffracté selon la relation (2.4) et voir la figure 2.2.

2.1.2.2 Appareil de la spectroscopie par diffraction des rayons X

La figure 2.3 montre l'appareillage de diffractomètre Bruker D8 Discover.

Lors d'un balayage par diffraction des rayons X, les angles d'incidence (θ) et de détection, souvent appelés 2θ , sont scannés. Par conséquent, un motif de diffraction des rayons X est obtenu lorsque les intensités des rayons X détectés sont tracées en fonction de l'angle 2θ .



FIGURE 2.3 – Appareil de diffractomètre Bruker D8 Discover

Les séries observables de pics d'intensité sont dues à l'interférence constructive d'ondes diffractées provenant de différentes couches constituant le réseau parallèles dans un échantillon. Elle accède à une multitude d'informations contenues dans la disposition des atomes à l'intérieur d'un matériau. Ainsi, l'analyse qualitative par diffraction des rayons X peut détecter les composés cristallins présents dans un matériau ainsi que leurs formes cristallographiques. Étant donné que chaque structure cristalline possède un spectre DRX distinct, la DRX dans un échantillon polycristallin permet l'identification des nombreuses phases cristallines.

Ainsi, en connaissant les pics distinctifs de chaque phase et les pics identifiés lors de l'analyse de la diffraction des rayons X, la structure des phases de l'échantillon peut être établie [Gouth Gouth (2023)].

Dans notre travail, nous avons utilisé cette technique pour comparer les plans cristallins du trioxoundecafluoro-trititanate de pentasodium en forme de poudre trouvés à l'aide de

l'équipement de diffraction des rayons X et ceux trouvés à l'aide du logiciel VESTA.

2.1.3 Spectroscopie Raman

En 1921, lors de son voyage d'Europe à Calcutta, Chandrasekhara Venkata Raman était fasciné par la couleur bleu au profond de la mer Méditerranée. Ensuite, il expliqua plus tard que cette couleur était le résultat de la diffusion de la lumière du soleil par les molécules d'eau. En 1930, Chandrasekhara Venkata Raman a reçu le prix Nobel pour sa découverte selon laquelle lorsque la lumière traverse un milieu transparent, une partie du rayonnement diffusé subit des changements de longueur d'onde. Ce phénomène est appelé effet Raman, et finalement le mot «**Raman**» est devenu le plus connu dans le vocabulaire de la littérature scientifique [John et George (2017)].

Selon Rostron *et al.* (2016), la spectroscopie Raman est une technique spectroscopique basée sur la diffusion inélastique de la lumière monochromatique, généralement à partir d'une source laser, due à l'excitation des modes vibratoires dans les cristaux ou dans les molécules. La diffusion Raman est un outil spectroscopique prédit pour la première fois théoriquement par Smekal en 1923 et expérimentalement par Raman et Krishnan en 1928. La spectroscopie Raman est une technique vibrationnelle impliquant des photons à haute énergie basée sur la diffusion inélastique du rayonnement dans la région visible ou proche infrarouge de l'échantillon.

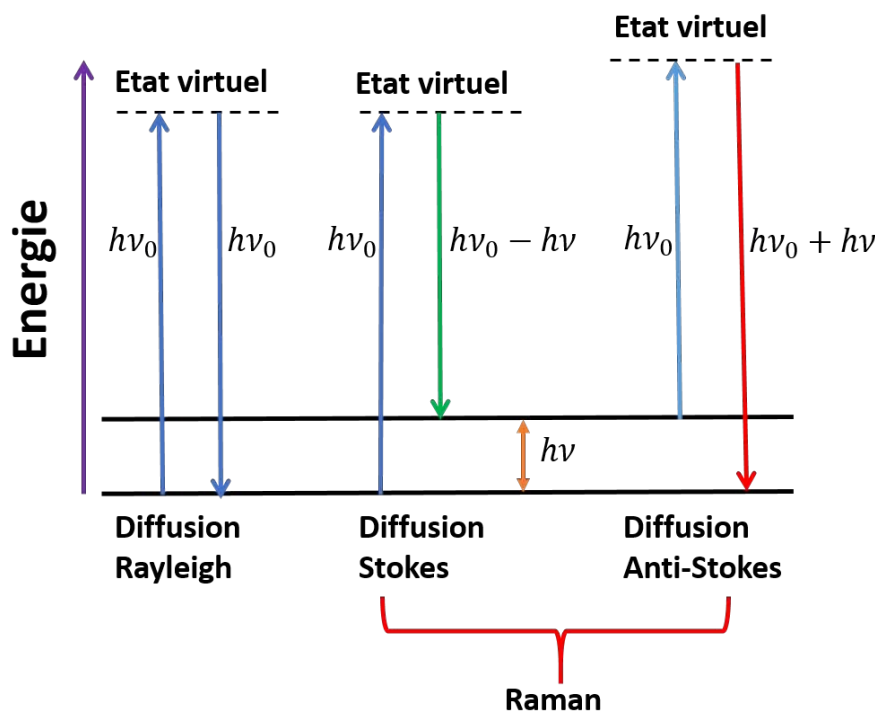


FIGURE 2.4 – Diffusion Rayleigh et Raman.

Il existe deux types de diffusion de la lumière telles que : la diffusion élastique (diffusion de Rayleigh) et la diffusion inélastique (diffusion Raman) (voir sur la figure 2.4).

La diffusion élastique se produit lorsque la fréquence des photons ne change pas. L'opposé est la diffusion inélastique impliquée dans la spectroscopie Raman, qui est une diffusion où la fréquence d'une petite fraction du rayonnement diffusé est différente de celle du rayonnement monochromatique incident (figure 2.4).

Lorsque l'énergie de la lumière diffusée est inférieure à l'énergie de la lumière incidente, il y a diffusion Stokes et lorsque l'énergie de la lumière diffusée est supérieure à l'énergie de la lumière incidente : on parle d'une diffusion Anti-stokes (figure 2.4). Le décalage de fréquence peut être utilisé pour obtenir des informations sur la chimie moléculaire [Rostrom *et al.* (2016)].

En raison de la diffusion inélastique, la fréquence des photons réémis est décalée vers le haut ou vers le bas par rapport à la fréquence monochromatique de la lumière laser. Ce décalage fournit des informations sur les transitions vibratoires, rotationnelles et autres transitions à basse fréquence dans les matériaux. Fondamentalement, un échantillon est éclairé par un faisceau laser. Puis, la lumière provenant du spot éclairé est envoyée à un monochromateur.

Ainsi, un spectre Raman est un graphique de l'intensité de la lumière diffusée en fonction des décalages Raman, il est défini comme la différence de nombre d'ondes entre le rayonnement diffusé et la source laser. Cette technique a été utilisée pour compléter l'analyse XRD. Elle peut fournir davantage d'informations sur les vibrations du réseau. En outre, il s'agit d'un outil important de caractérisation structurale non destructive utilisé pour étudier les transitions de phase amorphe, les défauts d'oxygène, les états de contrainte et les effets de taille quantique dans les oxydes de métaux de transition. L'analyse des positions, des largeurs et des intensités des pics Raman révèlent des informations sur la composition chimique et l'environnement, les liaisons et la structure cristalline d'un échantillon de matériau [Mbulanga *et al.* (2019)]. Pour la spectroscopie Raman, la raie de 514,5 nm d'un laser à ions argon Lexel 95-SHG a été utilisée avec un spectromètre Horiba LabRAM HR Raman, équipé d'un accessoire micro-Raman Olympus BX41. Le faisceau incident a été focalisé sur l'échantillon à l'aide d'un objectif 50x LWD (NA = 0,55). Le spot laser Raman d'excitation avait un diamètre de 1 μm . Les spectres Raman ont été enregistrés dans la configuration de rétrodiffusion. Les mesures de température ambiante et basse ont été effectuées dans un cryostat de microscope Linkam THMS600 comme le montre la figure 2.5. Dans tous les cas, le spectromètre Raman a été calibré avant chaque série de mesures en utilisant la raie F_{1g} du Si à $520,6\text{cm}^{-1}$ comme référence.

Dans notre travail, cette technique est utilisée pour mesurer le changement de fréquence de la lumière diffusée inélastiquement pour les échantillons de trioxoundecafluoro-trititanate de pentasodium sous forme de plaques et de poudre.



FIGURE 2.5 – Équipement d'appareil pour la spectroscopie Raman.

2.1.4 La spectroscopie de réflectance diffuse avec un spectrophotomètre UV-Visible (SRD UV-Vis)

La spectroscopie de réflectance diffuse (SRD) avec un spectrophotomètre UV-visible est une technique fréquemment utilisée pour étudier les propriétés optiques des solides. Dans ce contexte, le modèle classique de Kubelka-Munk (K-M) a été largement utilisé pour comprendre la diffusion de la lumière depuis la surface des matériaux en poudre semi-conducteurs [Morozzi *et al.* (2021)].

Elle est aussi une technique spectrophotométrique de base qui est largement utilisée pour l'analyse des poudres et des surfaces, nécessitant une préparation d'échantillon négligeable. Elle est basé sur la dispersion en surface d'une fraction du rayonnement UV-Visible incident sur celle-ci. Un faisceau collimaté de lumière UV-visible est dirigé sous un certain angle sur l'échantillon, et une série de processus optiques font que le rayonnement est réfléchi par la surface de l'échantillon sur l'ensemble de l'hémisphère qui le recouvre [Morozzi *et al.* (2021)]. En règle générale, le rayonnement réfléchi par un échantillon peut être considéré comme la somme de deux composantes : la réflectance régulière (ou spéculaire) et diffuse (ou non directionnelle). Une réflectance régulière se produit lorsqu'un rayonnement incident frappe une surface idéalement lisse et plane (c'est-à-dire sans rugosité) de l'échantillon, et il est ensuite réfléchi selon un angle égal à l'angle d'incidence (loi de Fresnel). La réflectance diffuse est plutôt une combinaison de plusieurs phénomènes optiques. Il s'agit notamment des réflexions multiples, la diffusion et la réfraction, qui dispersent le rayonnement sous tous les angles de l'hémisphère d'origine du rayonnement incident. La réflectance diffuse, qui dépend des propriétés physico-chimiques et de la couleur de la surface, est donc la composante la plus informative [Morozzi *et al.* (2021)].

La réflectance diffuse repose sur la projection focalisée du faisceau du spectromètre dans

l'échantillon où il est réfléchi, diffusé et transmis à travers le matériau de l'échantillon. La lumière réfléchie et diffusée (dont une partie est absorbée par l'échantillon) est ensuite collectée par l'accessoire de réflectance diffuse Harrick Scientific Praying Mantis à température ambiante et dirigée vers l'optique du détecteur. Seule la partie du faisceau qui est diffusée à l'intérieur d'un échantillon et renvoyée à la surface est considérée comme une réflexion diffuse [Technologies (2011)].

Les mesures de spectroscopie de réflectance diffuse ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible-NIR Varian Cary 500 équipé d'un accessoire de réflectance diffuse Harrick Scientific Praying Mantis à température ambiante, capable de collecter le flux réfléchi. Si un faisceau de lumière frappant la surface d'un échantillon est plus long que la longueur d'onde du faisceau traversant la surface, une partie du rayonnement sera réfléchi et réfracté selon les lois de l'optique géométrique. Cette partie du rayonnement est réfléchi dans toutes les directions et est appelée réflectance. La réflectance mesure la capacité d'une surface à réfléchir le faisceau lumineux incident (flux d'énergie) et se définit comme le rapport entre l'énergie du rayonnement réfléchi et celle du rayonnement incident en fonction d'une longueur d'onde donnée. Elle est exprimée en pourcentage [Rejaiba *et al.* (2022)]. Pour approfondir les propriétés optiques des structures déposées sur l'OEF par méthode hydrothermale, nous avons effectué des études de réflectance diffuse de $\text{Na}_5(\text{Ti}_3\text{O}_3\text{F}_{11})$ en forme de plaques et de poudre, y compris celui du substrat d'OEF.

2.1.4.1 Modèle de Kubelka-Munk

Le modèle Kubelka-Munk (K-M) est le modèle mathématique utilisé pour décrire la réflectance d'un échantillon opaque. Ceci est basé sur les phénomènes d'absorption et de diffusion dans un échantillon d'épaisseur fixe. La lumière pénétrée dans l'échantillon peut se disperser et la lumière incidente implique deux flux nets : le flux réfléchi (vers le haut) et le flux réfracté (vers le bas) [Omrani et Nezamzadeh-Ejhieh (2020)]. L'objectif est de déterminer, en utilisant la fonction de Kubelka-Munk (K-M), l'énergie de la bande interdite (E_g) d'un matériau à partir des mesures de la spectroscopie de réflectance diffuse.

En outre, ce modèle couramment utilisé pour analyser les résultats de la spectroscopie de réflectance diffuse, et estimer l'énergie de la bande interdite optique des matériaux semi-conducteurs. La détermination de la bande interdite exacte à partir des spectres de réflectance diffuse nécessite donc une application minutieuse du modèle de Kubelka et Munk [Landi *et al.* (2022)]. Pour pouvoir utiliser la théorie de Kubelka et Munk, le système étudié doit être constitué d'un substrat recouvert d'un certain matériau d'intérêt, qui est éclairé par un rayonnement monochromatique diffus [Omrani et Nezamzadeh-Ejhieh (2020)].

Le modèle K-M repose sur plusieurs hypothèses [Džimbeg-Malčić *et al.* (2011)] :

- le milieu (échantillon) est modélisé comme une couche plane d'épaisseur finie, mais de largeur et de longueur infinies (approximation de la feuille), il n'y a donc pas d'effets de frontière,
- les seules interactions de la lumière avec le milieu sont : la diffusion et l'absorption ; la polarisation et l'émission spontanée (fluorescence) sont ignorées.
- aucune réflexion de surface externe ou interne ne se produit,
- les paramètres sont constant quelle que soit l'épaisseur de la couche.

Le système étudié consiste en un substrat recouvert d'un certain couche, qui est éclairé par un rayonnement monochromatique. De plus, ce système (le substrat et le matériau déposé dans notre cas) doit ressembler à un cylindre d'aire A et de longueur L (équivalente à l'épaisseur de l'échantillon), pour que les effets de bord soient négligeables [Landi Jr *et al.* (2022)]. Premièrement, en supposant que l'intensité de la lumière entrante est I et que l'intensité de la lumière réfléchi est J , le facteur de réflexion du système (le substrat et le matériau déposé dans notre cas) est défini comme suit :

$$R = \frac{J}{I} \quad (2.5)$$

Deuxièmement, en considérant un échantillon d'épaisseur semi-infinie ($L \rightarrow \infty$) (un cylindre semi-infini), le modèle de Kubelka et Munk suggère la relation entre les coefficients K et S (qui sont des coefficient d'absorption et de diffusion de K-M) est donné par [Landi Jr *et al.* (2022)] :

$$F(R) = \frac{K}{S} = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (2.6)$$

où $K = (1 - R)^2$ et $S = 2R$ et $F(R)$ est la fonction de Kubelka-Munk. Il est important de souligner que l'équation (2.6) décrit un cas particulier du modèle K-M ($L \rightarrow \infty$), qui correspond physiquement à un milieu réfléchissant la même quantité de lumière quelle que soit la valeur de réflectance du substrat. L'épaisseur de l'échantillon expérimental correspondant à $L \rightarrow \infty$ a été estimée entre 1 et 3 mm [Landi Jr *et al.* (2022)]. Du fait que K et S ont des unités inverse de longueur, $F(R)$ est la quantité sans dimension. Par conséquent, $F(R)$ multiplié par l'énergie des photons (E), qui apparaît fréquemment dans la détermination de l'énergie de la bande interdite à partir des données de spectroscopie de réflectance diffuse, a nécessairement les unités d'énergie.

2.1.4.2 Les coefficients d'absorption et de diffusion

Cette section présente la dépendance de l'absorption (α) et coefficient de diffusion (s) d'un matériau semi-conducteur (ou isolant) en fonction de l'énergie des photons incidents ($E = h\nu$). En effet, α et s sont des propriétés optiques intrinsèques des matériaux et représentent respectivement les probabilités que la lumière soit absorbée ou diffusée, ou

les deux, par unité de longueur de trajet [Yang et Kruse (2004)]. L'hypothèse standard est que l'absorption se produit essentiellement dans le matériau tandis que la diffusion est due à l'inhomogénéité du matériau et peut, en première approximation, être considérée comme indépendante de l'absorption.

La dépendance spectrale des coefficients d'absorption est spécifique au type de matériau étudié. Pour les semi-conducteurs, le principal mécanisme d'absorption est dû aux transitions interbandes et le coefficient d'absorption peut s'écrire sous la forme suivante [Basu (1997)] :

$$\alpha(E) \propto \frac{(E - E_g)^p}{E}, \quad (2.7)$$

où l'exposant p dépend de la nature des transitions interbandes et de la structure de bande du matériau semi-conducteur. Il peut être égal à $1/2$; 2 ; $3/2$ ou 3 . E_g est l'énergie de la bande interdite optique, définie comme la différence d'énergie entre le bas de la bande de conduction et le haut de la bande de valence. Il existe deux types de transitions dipolaires : les transitions dipolaires autorisées pour les bandes interdites directes et indirectes ($p=1/2$ et $p=2$) et les transitions dipolaires interdites pour les bandes interdites directes et indirectes ($p=3/2$ et $p=3$).

Une bande interdite directe et indirecte sont des termes importants dans la physique des semi-conducteurs. La figure 2.6 illustre la représentation schématique des bandes interdites directe et indirecte.

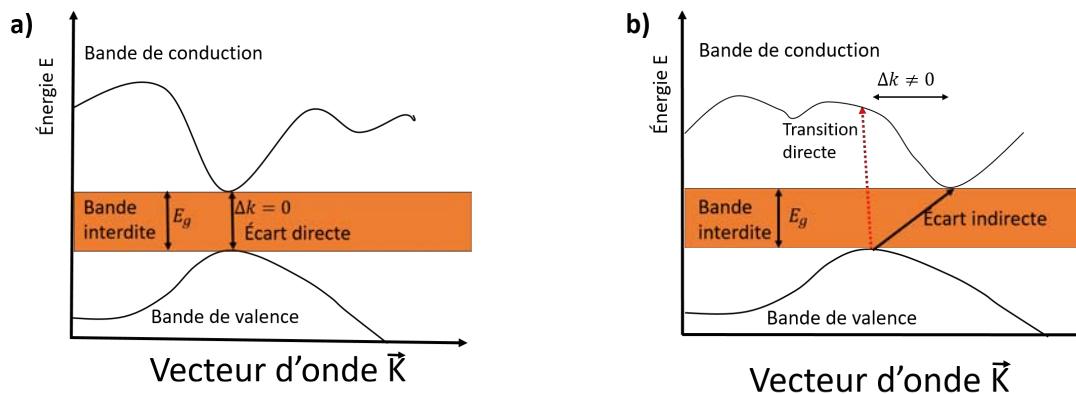


FIGURE 2.6 – Structure de bande d'un semi-conducteur avec : (a) bande interdite directe et (b) bande interdite indirecte.

La principale différence entre la bande interdite directe et la bande interdite indirecte est que dans la bande interdite directe, l'élan cristallin des électrons et des trous reste le même dans la bande de conduction et la bande de valence. C'est-à-dire que pour les états les plus élevés de la bande de valence et pour les états les plus bas de la bande de conduction, le vecteur K est similaire et un électron peut directement émettre un photon. Mais, dans la bande interdite indirecte, les vecteurs K sont différents et un photon ne peut pas être émis directement. Un certain nombre de semi-conducteurs, tels que ceux des groupes III-V (Arséniure de gallium (GaAs) et Arséniure d'indium (InAs)), présentent des bandes

interdites directes, tandis que d'autres, tels que l'antimoniure d'aluminium (AlSb), le silicium et le germanium, présentent des bandes interdites indirectes.

Le coefficient d'absorption (α) pour les transitions directes et indirectes est directement proportionnel à la fonction de Kubelka – Munk. Semblable à la loi de Tauc [Rejaiba *et al.* (2022)] :

$$\alpha \propto F(R) \propto \frac{(E - E_g)^p}{E}. \quad (2.8)$$

Cette équation nous permet d'écrire la relation (2.8) comme :

$$(F(R) \times E)^{1/p} = A(E - E_g) \quad (2.9)$$

où l'exposant p dépend de la structure de bande des matériaux, E_g est l'énergie de la bande interdite optique et A est une constante de proportionnalité indépendante de l'énergie des photons.

2.1.4.3 Méthode de Tauc

En 1966, TAUC a proposé une méthode d'estimation de l'énergie de bande interdite des semi-conducteurs amorphes à l'aide de spectres d'absorption optique [Makuła *et al.* (2018)]. Une utilisation abusive du tracé TAUC pour déterminer l'énergie de bande interdite des semi-conducteurs peut entraîner des estimations erronées. Des erreurs particulièrement importantes peuvent être associées à la caractérisation de semi-conducteurs modifiés montrant une absorption significative des photons d'énergie de l'espace de sous-bande. L'énergie de bande interdite d'un semi-conducteur décrit l'énergie nécessaire pour exciter un électron de la bande de valence à la bande de conduction. Une détermination précise de l'énergie de bande interdite est cruciale pour prédire les propriétés photophysiques et photochimiques des semi-conducteurs. En particulier, ce paramètre est souvent mentionné lorsque les propriétés photocatalytiques des semi-conducteurs sont discutées [Makuła *et al.* (2018)].

Selon la loi de Beer-Lambert, le spectre de tout mélange, y compris un semi-conducteur modifié par un colorant organique, est la combinaison linéaire des spectres des deux composants [Makuła *et al.* (2018)]. Dans notre cas, lorsque $p = 1/2$ (bande interdite directe) et que le système est composé de deux éléments (les plaques et les sources d'absorption dans la sous-bande interdite), l'équation (2.9) prend la forme suivante [Makuła *et al.* (2018)] :

$$((F_p(R) + F_m(R)) \times E)^2 = A(E - E_g), \quad (2.10)$$

où $F_p(R)$ et $F_m(R)$ représentent respectivement les fonctions de Kubelka-Munk pour les plaques et les sources d'absorption de sous-bande interdite. En développant le carré de la

somme dans l'équation (2.10), on obtient l'équation sous la forme :

$$((F_p(R) \times E)^2 + 2F_p(R)F_m(R)) \times E^2 + (F_m(R) \times E)^2 = A(E - E_g). \quad (2.11)$$

De manière analogue, lorsque $p = 2$ (bande interdite indirecte) et que le système est composé de deux éléments (les plaques et les sources d'absorption sous-bande interdite), l'équation (2.9) prend la forme suivante :

$$((F_p(R) + F_m(R)) \times E)^{1/2} = A(E - E_g). \quad (2.12)$$

Le développement en série de Taylor de la racine carrée de la somme dans l'équation (2.12) donne :

$$\left\{ [F_p(R)]^{1/2} + \frac{1}{2}F_m(R)\left[\frac{1}{F_p(R)}\right]^{1/2} - \frac{1}{8}[F_m(R)]^2\left[\frac{1}{F_p(R)}\right]^{3/2} + \frac{1}{16}[F_m(R)]^3\left[\frac{1}{F_p(R)}\right]^{5/2} + \dots \right\} \times E^{1/2} = A(E - E_g) \quad (2.13)$$

Lorsque $E = h\nu \rightarrow E_g$, alors $F_p(R) > 0$ et $F_m(R) > 0$, et c'est impossible d'éliminer totalement l'influence de $F_m(R)$ sur l'estimation de l'énergie de la bande interdite à partir des équations (2.11) et (2.13). Pour ce faire, $F_m(R)$ doit être égal à 0. Par conséquent, l'influence due aux sources d'absorption dans la région des sous-bandes dans les plaques ne peut être négligée. L'équivalent graphique de ceci consiste à utiliser $F_m(R)$ comme ligne de base dans la région spatiale des sous-bandes du diagramme de Tauc. Lorsque $F_m(R) \cong 0$, l'équation 2.11 prend la forme :

$$((F_p(R) \times E)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (2.14)$$

, tandis que l'équation (2.13) prend la forme :

$$[F_p(R) \times E]^{1/2} = A(h\nu - E_g) \quad (2.15)$$

2.1.4.4 Construction du diagramme de Tauc et détermination de l'énergie de la bande interdite

Pour construire le diagramme de Tauc, nous avons besoin de données expérimentales d'absorption optique pour ce matériau. Nous devons suivre les étapes suivants :

- La première étape consiste à collecter les données. À l'aide du spectrophotomètre UV-Visible, l'absorption optique de ce matériau a été mesurée pour une gamme d'énergies photoniques incidentes (3-6 eV pour notre cas), et ces données sont fournies sous la forme de spectres d'absorption, qui représentent l'absorption en fonction de l'énergie photonique.

- La deuxième étape consiste à tracer le spectre d'absorption avec la fonction d'absorption optique $(F(R)h\nu)^{1/p}$ sur l'axe des y en fonction de l'énergie des photons $E = h\nu$ sur l'axe des x en utilisant ces données d'absorption optique. À ce stade, nous pouvons voir la variation de l'absorption en fonction de l'énergie du photon.
- La troisième étape consiste à identifier la partie linéaire du spectre dans le spectre d'absorption, en identifiant la région où l'absorption optique augmente linéairement avec l'énergie du photon. C'est cette partie linéaire qui correspond généralement à la transition d'une bande interdite directe ou indirecte entre le niveau d'énergie fondamental et les états excités du matériau.
- La quatrième étape consiste de tracer la ligne tangente à la partie linéaire du spectre d'absorption qui doit être tracée de manière à minimiser l'écart entre la ligne et le spectre d'absorption.
- Enfin, ce diagramme est extrapolé, c'est-à-dire que cette ligne tangente est prolongée jusqu'à ce qu'elle intercepte l'axe des abscisses pour le diagramme de Tauc qui ne présente pas l'absorption dans la région de la sous-bande interdite. Si le diagramme de Tauc présente une absorption dans la région de la sous-bande interdite, un ajustement est ajouté et utilisé comme abscisse, puis cette ligne tangente est prolongée jusqu'à ce qu'elle rencontre cet ajustement, où c'est cette intersection qui donne la valeur estimée de l'énergie de la bande interdite.

En peu de mots, les caractéristiques des tracés de Tauc sont évidentes : près de la valeur de la bande interdite, l'absorption est plus forte et présente une zone de linéarité dans ce tracé de l'exposant selon la nature de transition de bande [Viezbicke *et al.* (2015)]. Dans notre cas, nous avons utilisé l'exposant $1/2$ pour la transition autorisée à bande interdite directe et l'exposant 2 pour la transition autorisée à bande interdite indirecte [Makuła *et al.* (2018)], [Rejaiba *et al.* (2022)], [Viezbicke *et al.* (2015)], [Karmaoui *et al.* (2018)]. À proximité de la valeur de la bande interdite, l'absorption est forte et montre une région de linéarité dans ce tracé exposant $1/2$ ou 2 . c'est dans cette région linéaire que nous pouvons utiliser pour extrapoler le diagramme Tauc afin de trouver les valeurs de l'énergie de la bande interdite de $\text{Na}_5(\text{Ti}_3\text{O}_3\text{F}_{11})$.

Pour sélectionner et justifier une région linéaire pour l'extrapolation, il faut comprendre les raisons de ces écarts inférieurs et supérieurs par rapport au comportement linéaire. À basse énergie, l'écart par rapport à la linéarité peut être associé à des états d'absorption de défauts qui sont proches du bord de la bande [Viezbicke *et al.* (2015)]. Rejaiba *et al.* (2022) ont utilisé la méthode modifiée de Kubelka - Munk ; c'est-à-dire qu'ils ont tracé $(F(R)h\nu)^{1/2}$ en fonction de $h\nu$ ou $(F(R)h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ en se référant sur les équations (2.14) et (2.15).

La procédure de base d'une analyse Tauc consiste à acquérir des données d'absorbance

optique pour l'échantillon en question qui couvre une gamme d'énergies allant d'une transition inférieure à la bande interdite à une transition supérieure à la bande interdite [Viezbicke *et al.* (2015)].

Dans notre cas, nous prendrons $p = 1/2$ pour une transition directe autorisée et $p = 2$ pour une transition indirecte autorisée. La valeur de l'énergie de la bande interdite optique a été obtenue à partir du graphe $(F(R)h\nu)^{1/p}$ (graphe de Tauc) en traçant l'extrapolation linéaire lorsque $(F(R)h\nu)^{1/p} = 0$. C'est l'approche qu'on a appliqué aux plaques tant qu'elles n'absorbent pas la lumière de l'énergie inférieure à la bande interdite. Cependant, si les plaques présentent une absorption significative de photons dont l'énergie est inférieure à la bande interdite, nous appliquons la méthode Kubelka-Munk modifiée [Makula *et al.* (2018)]. Les valeurs de la bande interdite de $\text{Na}_5(\text{Ti}_3\text{O}_3\text{F}_{11})$ en forme de plaques et de poudre, ainsi que du substrat OEF à température ambiante sont indiquées dans le tableau 3.3.

Une telle analyse permet d'obtenir l'énergie de la bande interdite directement à partir du tracé de diagramme Tauc. La comparaison des résultats obtenus avec l'énergie de bande interdite déterminée indépendamment du trioxoundecafluoro-trititanate de pentasodium pur conduit à la conclusion que dans le cas de substrat avec le matériau déposé, la méthode Tauc appliquée directement est le moyen le moins précis de déterminer l'énergie de bande interdite.

Par conséquent, pour appliquer correctement la méthode Tauc, il est nécessaire de tracer deux lignes de base et chaque ligne donne une énergie de la bande interdite, puis comparer ces deux valeurs des énergies de la bande interdite obtenues [Makula *et al.* (2018)]. Le calcul de l'énergie de la bande interdite à l'aide des méthodes présentées dans l'étape précédente donne des résultats plus précis dans tels cas. Une approche plus optimale pour déterminer l'énergie de la bande interdite est basée sur la loi de Lambert-Beer, qui nous permet d'inverser les effets de spectre des deux composants en spectres de composants individuels [Makula *et al.* (2018)]. L'application directe de la méthode Tauc n'est appropriée que pour les spectres de semi-conducteurs nus. Si la combinaison de ce spectre en spectres de composants n'est pas réalisable, une estimation plus précise peut être obtenue grâce à l'utilisation de la méthode de Tauc [Makula *et al.* (2018)].

La bande interdite optique des matériaux est connue comme l'énergie minimale requise par un semi-conducteur pour exciter un photon. En d'autres termes, c'est la quantité d'énergie nécessaire pour exciter un électron de la bande de valence à la bande de conduction [Makula *et al.* (2018)]. Pour produire des paires électron-trou, le semi-conducteur absorbe des photons à des longueurs d'onde inférieures à sa bande interdite [Murphy (2007)], c'est-à-dire qu'en excitant ces électrons, on envoie un photon dont l'énergie est supérieure à celle de la bande interdite. Cette excitation laisse un trou dans la bande de valence car

un électron est excité, d'où la création de cette paire électron-trou, comme le montre la figure 2.7. Ensuite, comme les électrons excités ont une courte durée dans l'état excité, ils se dés excitent en émettant un photon, comme le montre la figure 2.8.

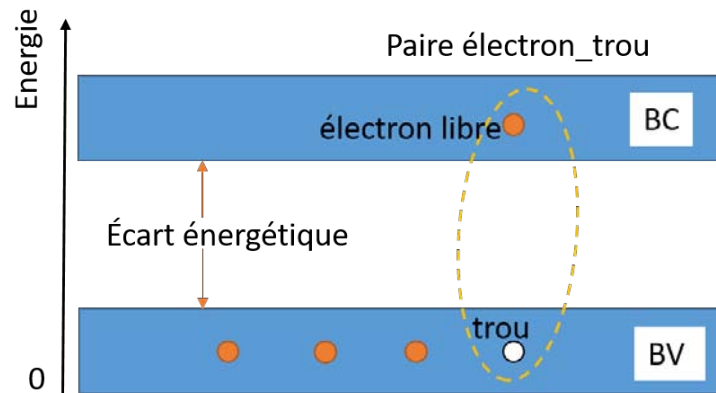


FIGURE 2.7 – Schémas de paire électrons-trous d'un matériau.

La figure 2.8 montre l'émission du photon dans un matériau.

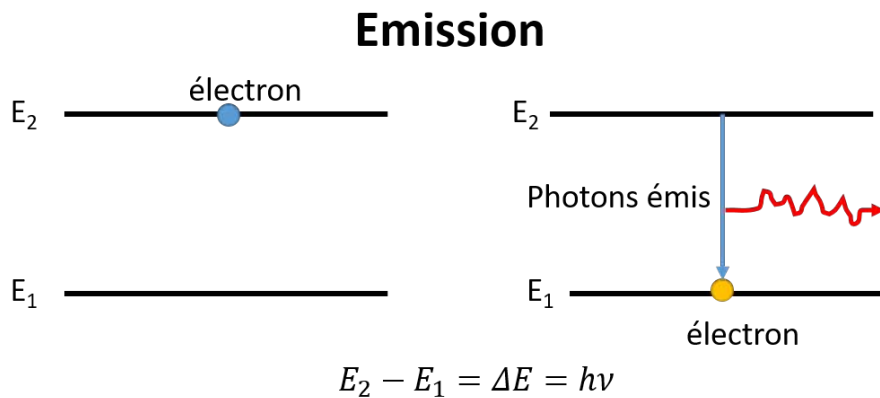


FIGURE 2.8 – Schémas de l'émission du photon dans un matériau.

2.2 Détermination de l'indice de réfraction et de la constante diélectrique

Le comportement optique et électronique des semi-conducteurs sont déterminés par deux propriétés fondamentales, à savoir : l'énergie de la bande interdite et l'indice de réfraction. L'indice de réfraction peut être calculée lorsque l'écart énergétique est connue. En général, le seuil d'absorption des photons d'un semi-conducteur détermine l'écart énergétique, tandis que l'indice de réfraction est une mesure de la transparence au photon incident [Tripathy (2015)].

Selon Tripathy (2015), l'objectif principal de la modélisation de l'indice de réfraction en fonction de la bande interdite est de permettre son évaluation en l'absence de données ex-

périmentales. L'indice de réfraction d'un semi-conducteur dépend totalement de sa bande interdite. L'indice de réfraction noté n , est une propriété distinctive et essentielle pour tout matériau optique. Il joue un rôle important dans la sélection des matériaux utilisés pour la fabrication des dispositifs optiques ou dans les applications optiques. Par conséquent, l'étude du comportement de l'indice de réfraction est très importante, car de nombreux phénomènes optiques dépendent de sa valeur [Hassanien (2016)].

Selon Punj et Singh (2019) et Sharma *et al.* (2018), la détermination de l'indice de réfraction (n) d'un solide est lié à la bande interdite optique du matériau comme :

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 1} = 1 - \sqrt{\frac{E_g}{20}} \quad (2.16)$$

où n représente l'indice de réfraction et E_g l'énergie de la bande interdite.

Elle est dépendante de la structure. Selon les études réalisées par Dimitrov et Sakka [Dimitrov et Sakka (1996)], l'indice de réfraction d'oxyde d'étain dopé au fluor est de 1.99. L'indice de réfraction des verres change lorsque la structure est modifiée, car il dépend de la densité.

La constante diélectrique effective est approximativement égale au carré de l'indice de réfraction [Tripathy (2015)]. Suivant la théorie de Maxwell, l'indice de réfraction et la constante diélectrique (ε) sont liés par l'équation [Jezewski (1924)], [Linganna *et al.* (2015)], [Meyzonnette *et al.* (2019)] :

$$\varepsilon = n^2 \quad (2.17)$$

2.3 Méthodes expérimentaux

Dans la préparations des échantillons, la méthode utilisée est la méthode hydrothermale qui est connue comme l'une des méthodes les plus couramment utilisées pour préparer des nanomatériaux. Il s'agit d'une approche basée sur les solutions et les réactions chimiques.

2.3.1 Méthode hydrothermale

Selon Shi *et al.* (2021), la réaction hydrothermale est un terme général désignant les réactions chimiques effectuées dans l'eau, les solutions aqueuses ou la vapeur sous une certaine température et une certaine pression. Le traitement hydrothermale est généralement effectué dans un autoclave, qui peut supporter des températures allant jusqu'à 1100°C et des pressions allant jusqu'à 1 GPa grâce à son système d'étanchéité fiable et à sa conception antidéflagrante.

Par définition, le mot hydrothermal vient de deux mots d'origine grecque "*hydros*" qui

signifie "eau" et "thermos" qui signifie "chaleur". Les auteurs Byrappa et Adschiri (2007) peuvent définir l'hydrothermie comme toute réaction chimique hétérogène en présence d'un solvant (aqueux ou non) au-dessus de la température ambiante et à une pression supérieure à 1 atm dans un système fermé. Le terme "hydrothermal" est d'origine purement géologique. Il a été utilisé par le géologue britannique Sir Roderick Murchison (1792-1871) pour décrire l'action de l'eau à haute température et à haute pression, qui provoque des changements dans la croûte terrestre conduisant à la formation de diverses roches et minéraux [Byrappa et Adschiri (2007)]. Le processus hydrothermal est passé d'une science géologique pure à l'une des technologies de traitement émergentes les plus rapides pour synthétiser des nanomatériaux en laboratoire [Namratha *et al.* (2022)]. La synthèse hydrothermale est connue comme l'une des méthodes les plus couramment utilisées pour préparer des nanomatériaux. La synthèse hydrothermale permet de former des nanomatériaux dans une large gamme de températures allant de la température ambiante à des températures supérieures. Pour contrôler la morphologie des matériaux à préparer, des conditions de pression (basse ou haute pression) peuvent être utilisées en fonction de la pression de vapeur de la composition principale de la réaction. De nombreux types de nanomatériaux ont été synthétisés avec succès grâce à cette approche.

Comparée à d'autres méthodes, la méthode de synthèse hydrothermale offre un certain nombre d'avantages :

- les compositions des nanomatériaux à synthétiser peuvent être bien contrôlées dans la synthèse hydrothermale par des réactions chimiques en phase liquide ou multiphase [Gan *et al.* (2020)].

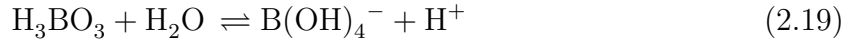
2.3.2 Développement du matériau

Pour le développement du trioxoundecafluoro-trititanate de pentasodium, nous avons utilisé l'hexafluorotitanate d'ammonium (99,99 %, base métallique), l'acide borique (98%), le Chlorure de sodium (NaCl) et les verres recouverts d'oxyde d'étain dopé au fluor F : SnO_2 comme substrat. Cependant, avant le développement des plaques du $\text{Na}_5(\text{Ti}_3\text{O}_3\text{F}_{11})$, ce substrat était nettoyé séquentiellement avec du trichloréthylène (TEC) chaud, de l'acétone puis du méthanol, suivi d'un rinçage à l'eau déminéralisée (ED) et d'un séchage à l'azote gazeux. Dans une synthèse de plaque typique, une solution de précurseur de 90 ml composée respectivement de 5 g de NaCl (sel), 0,428 g d'hexafluorotitanate d'ammonium (sel) et 0,312 g d'acide borique (sel), a été préparée avec de l'eau déminéralisée comme solvant. Pour assurer la dissolution complète des sels dans l'eau, le mélange a été agité vigoureusement à l'aide d'un agitateur magnétique. Le mélange a ensuite été versé dans un récipient en téflon, qui a été placé dans un autoclave en acier inoxydable à température ambiante. Donc, l'expérience de cette méthode, à température ambiante, donne des

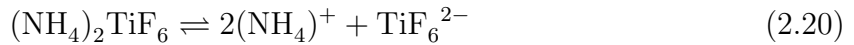
réactions chimiques ci-dessous :



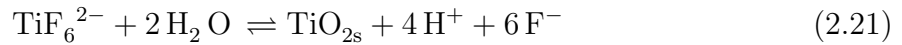
où cette réaction (2.18) est l'hydrolyse de l'eau. La réaction suivante est la dissolution de l'acide borique dans l'eau.



L'acide borique est très faible et ne se dissocie pas dans une solution aqueuse comme un acide de Brønsted. Il agit comme un acide de Lewis en acceptant les anions hydroxyle OH^- pour former des ions tétrahydroxyborate. Par conséquent, lors de l'ajout d'acide borique à l'eau, cette réaction se déplace vers la droite. L'origine de l'acidité de cette solution aqueuse d'acide borique est exclusivement due au captage des anions OH^- de l'eau. Si l'hexafluorotitanate d'ammonium se dissout dans l'eau, nous obtenons la réaction chimique suivante :



À l'équilibre, la solution contient un mélange de molécules $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ et les ions TiF_6^{2-} et NH_4^+ .



La réaction (2.21) suit et se déplace vers la droite [Mbulanga *et al.* (2021)]. Lorsque le chlorure de sodium se dissout dans l'eau, il se dissocie en ions Na^+ et Cl^- dans l'eau. Cette réaction peut être représentée par l'équation chimique suivante :



A ce stade, nous disposons des ions nécessaires pour produire les réactions chimiques qui conduisent à la formation du trioxoundecafluoro-trititanate de pentasodium $\text{Na}_5(\text{Ti}_3\text{O}_3\text{F}_{11})$ à température ambiante, tels que les ions : ion H^+ , ion borate ($\text{B}(\text{OH})_4^-$), ion hydroxotitanate (TiF_6^{2-}), ion ammonium (NH_4^+), l'ion sodium (Na^+) et l'ion chlorure (Cl^-), qui sont présentés dans les équations chimiques (2.18), (2.19), (2.20) et (2.22)

Tout d'abord, pour former les plaques, le substrat nettoyé a été placé dans la solution de précurseur à un angle d'environ 45° contre la paroi de l'autoclave, côté conducteur vers le bas. L'autoclave a été placé dans un four préchauffé à 100°C pendant 2 heures. Après chaque dépôt, l'autoclave a été refroidi à température ambiante dans un bain d'eau pendant environ 30 minutes. Enfin, pour le développement de poudre, à la fin de l'expérience de développement de $\text{Na}_5(\text{Ti}_3\text{O}_3\text{F}_{11})$ sur OEF (sous forme de plaque), un précipité blanc est resté, s'accumulant par gravité au fond du récipient en téflon. Ce précipité a été filtré et lavé à l'eau distillée. La poudre lavée a ensuite été séchée dans un four préchauffé à

100°C pendant 15 minutes.

La figure 2.9 illustre les appareils utilisés pour produire les échantillons de $\text{Na}_5(\text{Ti}_3\text{O}_3\text{F}_{11})$.

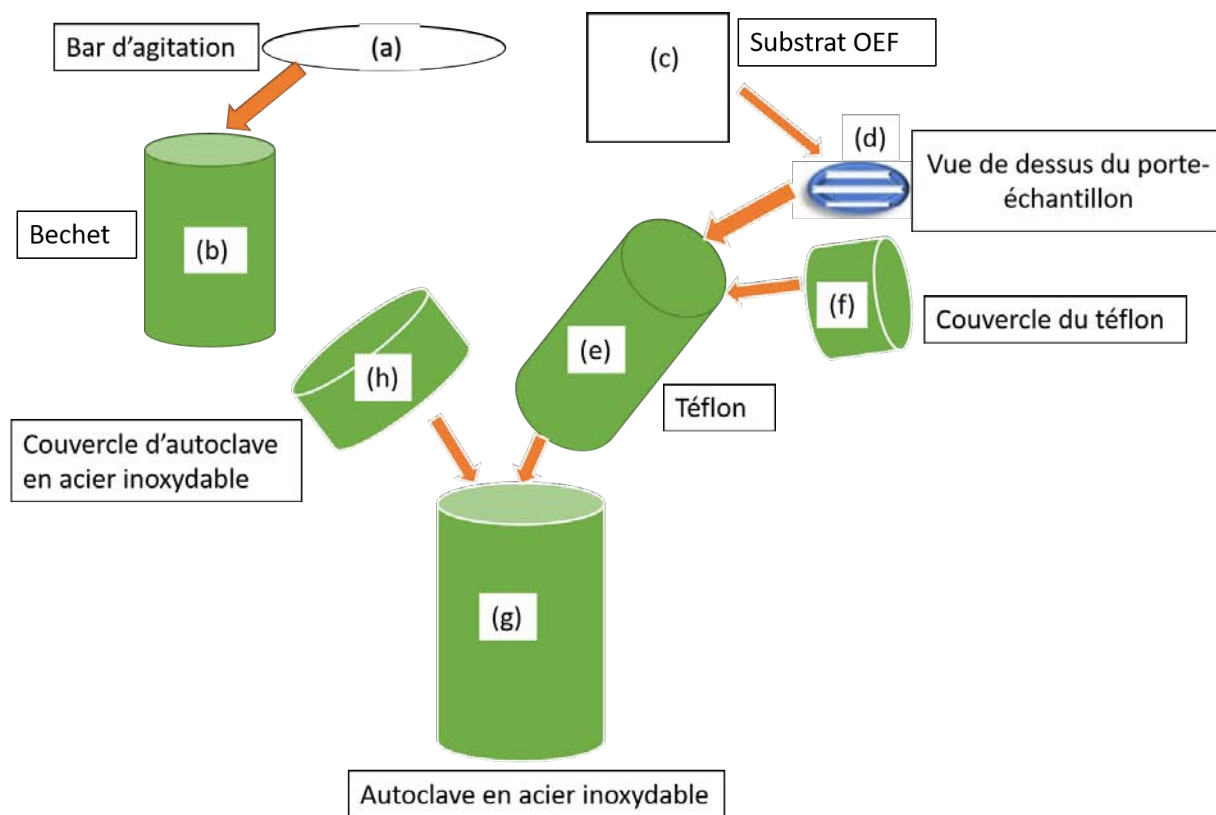


FIGURE 2.9 – Schémas des appareils utilisés pour développer les échantillons du $\text{Na}_5(\text{Ti}_3\text{O}_3\text{F}_{11})$.

Chapitre 3

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Dans ce chapitre, la liste des échantillons développés du $\text{Na}_5(\text{Ti}_3\text{O}_3\text{F}_{11})$ est montrée dans la section 3.1. La structure cristalline de $\text{Na}_5(\text{Ti}_3\text{O}_3\text{F}_{11})$ et d' OEF est présentée dans la section 3.2. Les résultats obtenus après chaque étude sont réalisés et discutés. L'analyse des spectres Raman de ce matériau sous forme de plaque et de poudre est présentée et discutée dans la section 3.3. Les plans cristallins du matériau trouvés à l'aide de l'équipement de diffraction des rayons X et ceux trouvés à l'aide des calculs du logiciel VESTA sont aussi montrés dans la section 3.4. Les images à différents grossissements obtenues par microscopie électronique à balayage sont présentées dans la section 3.5 et la section 3.6 présente les valeurs obtenues des énergies de la bande interdite, des indices de réfraction et des constantes diélectriques du $\text{Na}_5(\text{Ti}_3\text{O}_3\text{F}_{11})$.

3.1 Les échantillons trouvés du $\text{Na}_5(\text{Ti}_3\text{O}_3\text{F}_{11})$

Tableau 3.1 – Liste des échantillons développés par la méthode du bain hydrothermale.

Numéro de l'échantillon	Nom des échantillons	Identité chimique	Orientation du substrat dans l'autoclave
1	Plaques	$\text{Na}_5(\text{Ti}_3\text{O}_3\text{F}_{11})$	Face vers le bas
2	Poudre	$\text{Na}_5(\text{Ti}_3\text{O}_3\text{F}_{11})$	-

Le tableau 3.1 montre la liste des échantillons développés du $\text{Na}_5(\text{Ti}_3\text{O}_3\text{F}_{11})$. L'échantillon numéro 1 est le $\text{Na}_5(\text{Ti}_3\text{O}_3\text{F}_{11})$ en forme de plaques tandis que l'échantillon numéro 2 est le $\text{Na}_5(\text{Ti}_3\text{O}_3\text{F}_{11})$ en forme de poudre.

Nous rappelons que ces deux types d'échantillons avaient été développés pour la première fois par [Mbulanga *et al.* (2021)]. Les propriétés faisant objet d'étude dans ce travail étant intimement liés aux structures cristallines, nous avons d'abord reproduit ces structures en suivant le protocole de développement utilisé par ces auteurs (procédures décrites dans le chapitre 2).

3.2 Structure Cristalline de $\text{Na}_5(\text{Ti}_3\text{O}_3\text{F}_{11})$ et d'OEF en 2D et en 3D

Les figures 3.1 et 3.2 présentent les structures cristallines de SnO_2 et du $\text{Na}_5(\text{Ti}_3\text{O}_3\text{F}_{11})$ en deux dimensions et en trois dimensions.

La figure 3.1 ($a_1 - a_2$) montre la structure cristalline de SnO_2 , ($b_1 - b_2$) est celle de $\text{Na}_5(\text{Ti}_3\text{O}_3\text{F}_{11})$. Toutes ces structures sont bidimensionnelles. La figure 3.2 ($a_{11} - a_{12}$) montre la structure cristalline de SnO_2 en trois dimensions. Sur cette même figure, ($b_{21} - b_{22}$) est la structure cristalline du $\text{Na}_5(\text{Ti}_3\text{O}_3\text{F}_{11})$ également en trois dimensions. Le groupe spatial de SnO_2 est $P42/mnm$ et les paramètres de réseau sont les suivants : $a = b = 4,738 \text{ \AA}$, $c = 3,186 \text{ \AA}$, $\alpha = 90,0000^\circ$, $\beta = 90,0000^\circ$, $\gamma = 90,0000^\circ$, tandis que le groupe spatial de $\text{Na}_5(\text{Ti}_3\text{O}_3\text{F}_{11})$ est CmCe et les paramètres de réseau sont : $a = 10,496$, $b = 10,398$ et $c = 10,291 \text{ \AA}$, $\alpha = 90,0000^\circ$, $\beta = 90,0000^\circ$, $\gamma = 90,0000^\circ$.

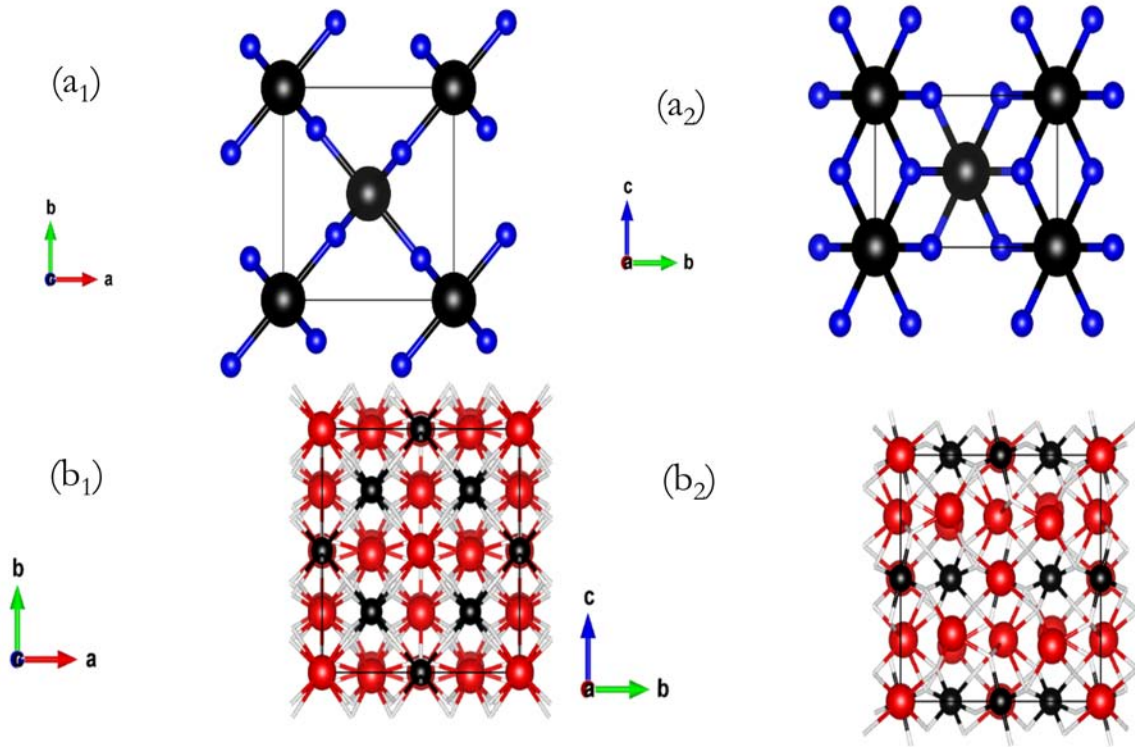


FIGURE 3.1 – Cellule unitaire de ($a_1 - a_2$) pour SnO_2 et ($b_1 - b_2$) pour $(\text{Na}_5(\text{Ti}_3\text{O}_3\text{F}_{11}))$: (a); boule noire = Sn et boule bleue = O. (b); boule noire = Ti, boule rouge = atomes Na. O et F ne sont pas représentés pour un cadre plus visible [Mbulanga *et al.* (2021)].

Le tableau 3.2 montre les paramètres géométriques du $\text{Na}_5\text{Ti}_3\text{O}_3\text{F}_{11}$ obtenus à partir de l'affinement Rietveld des données X-Ray powder diffraction (XRPD) [Nava-Avedaño *et al.* (2015)] et du logiciel VESTA. X=O(1-4) ou F(1-4).

Tableau 3.2 – Paramètres géométriques du $\text{Na}_5\text{Ti}_3\text{O}_3\text{F}_{11}$ obtenus à partir de l’affinement Rietveld des données X-Ray powder diffraction (XRPD) et du logiciel VESTA. X=O(1-4) ou F(1-4).

L’affinement Rietveld ^a		VESTA	
Liaison	Longueur (Å)	Liaison	Longueur (Å)
Ti(1)			
Ti–X1	1.911 (2)	Ti–X1	1.91 (4)
Ti–X4	1.950 (3)	Ti–X4	1.95 (4)
Ti(2)			
Ti–X1	1.904 (2)	Ti–X1	1.90 (3)
Ti–X2	1.864 (2)	Ti–X2	1.86 (3)
Ti–X3	1.940 (2)	Ti–X3	1.94 (3)
Na(1)			
Na–X1	2.64 (4)	Na–X1	4.18 (3)
Na–X2	2.27 (4)	Na–X2	2.86 (3)
Na–X3	2.35 (4)	Na–X3	2.46 (3)
Na–X4	2.20 (5)	Na–X4	2.20 (4)
Na(2)			
		Na–X1	2.64 (5)
Na–X2	2.81 (2)	Na–X2	2.39 (4)
Na–X3	2.46 (3)	Na–X3	2.34 (4)
Na–X4	3.32 (2)	Na–X4	2.20 (6)
Na(3)			
Na–X1	2.69 (2)	Na–X1	2.74 (4)
Na–X2	2.33 (2)	Na–X2	2.39 (5)
Na–X3	2.25 (2)	Na–X3	2.28 (4)
Na–X4	2.80 (3)	Na–X4	2.805 (16)

^a Ref : Nava-Avenidaño *et al.* (2015)

Ces structures cristallines ont été développées par la méthode hydrothermale, elles sont attachées à la couche d’OEF (utilisée comme substrat) en raison de leur nucléation et de leur croissance sur la surface du substrat au cours du processus de croissance hydrothermal. En effet, une indication d’un développement épitaxial de la plaque du $\text{Na}_5(\text{Ti}_3\text{O}_3\text{F}_{11})$ montre que la plaque du $\text{Na}_5(\text{Ti}_3\text{O}_3\text{F}_{11})$ a un alignement des plans de la famille (111) et le SnO_2 a un alignement des plans de la famille (110) [Mbulanga *et al.* (2021)].

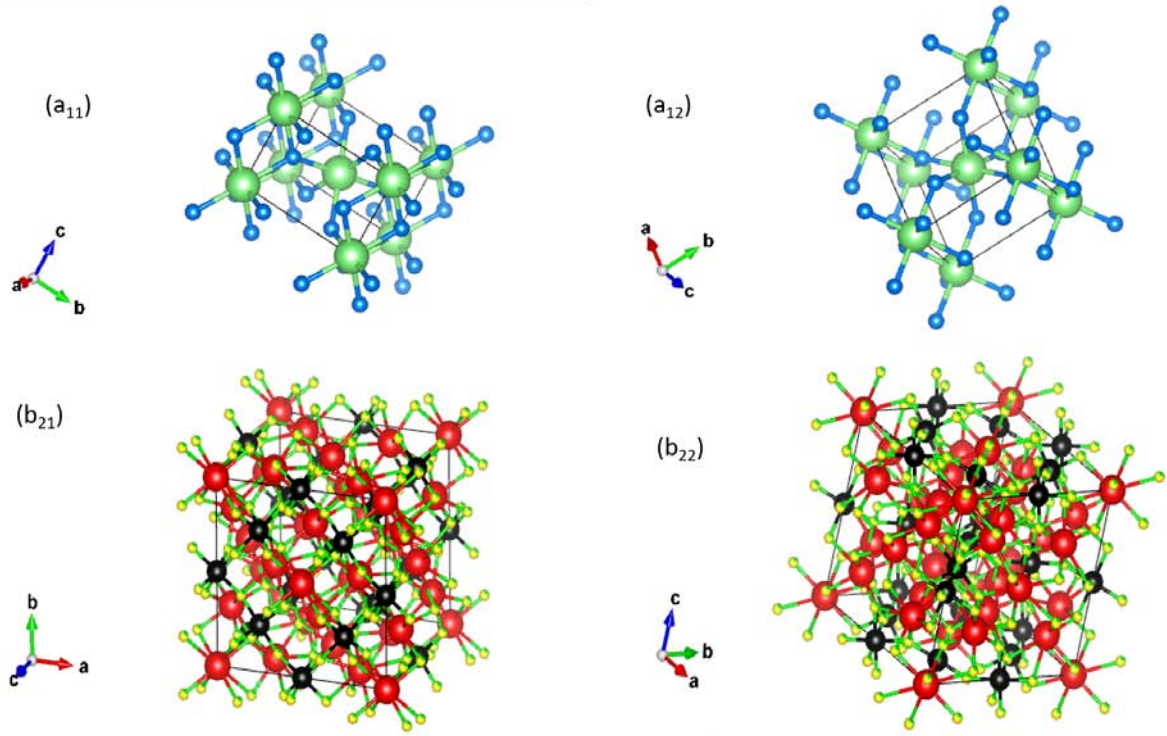


FIGURE 3.2 – Cellule unitaire de $(a_{11} - a_{12})$ pour SnO_2 et $(b_{21} - b_{22})$ pour $(\text{Na}_5(\text{Ti}_3\text{O}_3\text{F}_{11}))$: (a) ; boule verte = Sn et boule bleue = O. (b) ; boule noire = Ti, boule rouge = atomes Na, O = boule verte et F = boule jaune.

3.3 Caractérisation du $\text{Na}_5(\text{Ti}_3\text{O}_3\text{F}_{11})$ par la spectroscopie Raman.

Comme nous les savons, lorsqu'un photon de lumière incidente frappe une molécule, il peut être soit absorbé, soit réfléchi, soit diffusé. Dans ce cas, la spectroscopie Raman mesure le changement de fréquence de la lumière diffusée inélastiquement par l'échantillon. L'analyse spectroscopique Raman confirme les résultats de la diffraction des rayons X, notamment la coexistence des phases orthorhombique et tétragonale à température ambiante [ben Abdessalem *et al.* (2019)]. La figure 3.3 présente la comparaison d'un spectre Raman normalisé typique observé à partir des échantillons du $\text{Na}_5(\text{Ti}_3\text{O}_3\text{F}_{11})$ développé sur l'OEF (verre) (ligne noire) avec celui de $\text{Na}_5(\text{Ti}_3\text{O}_3\text{F}_{11})$ sous forme de poudre (ligne rouge). Dans cette figure, il y a coïncidence entre les spectres Raman obtenus du $\text{Na}_5(\text{Ti}_3\text{O}_3\text{F}_{11})$ en forme des plaques sur l'OEF et ceux obtenus à partir de la poudre. En examinant également les positions des raies Raman dans la figure 3.3 (b), nous voyons que la raie Raman à $\sim 144\text{cm}^{-1}$ a une intensité très élevée pour le $\text{Na}_5(\text{Ti}_3\text{O}_3\text{F}_{11})$ développé sur l'OEF (ligne noire) que pour celle du $\text{Na}_5(\text{Ti}_3\text{O}_3\text{F}_{11})$ sous forme de poudre (ligne rouge).

De plus, nous constatons qu'il y a une très bonne correspondance entre les deux raies, à l'exception du décalage Raman observé à $\sim 144\text{cm}^{-1}$ pour les structures développées

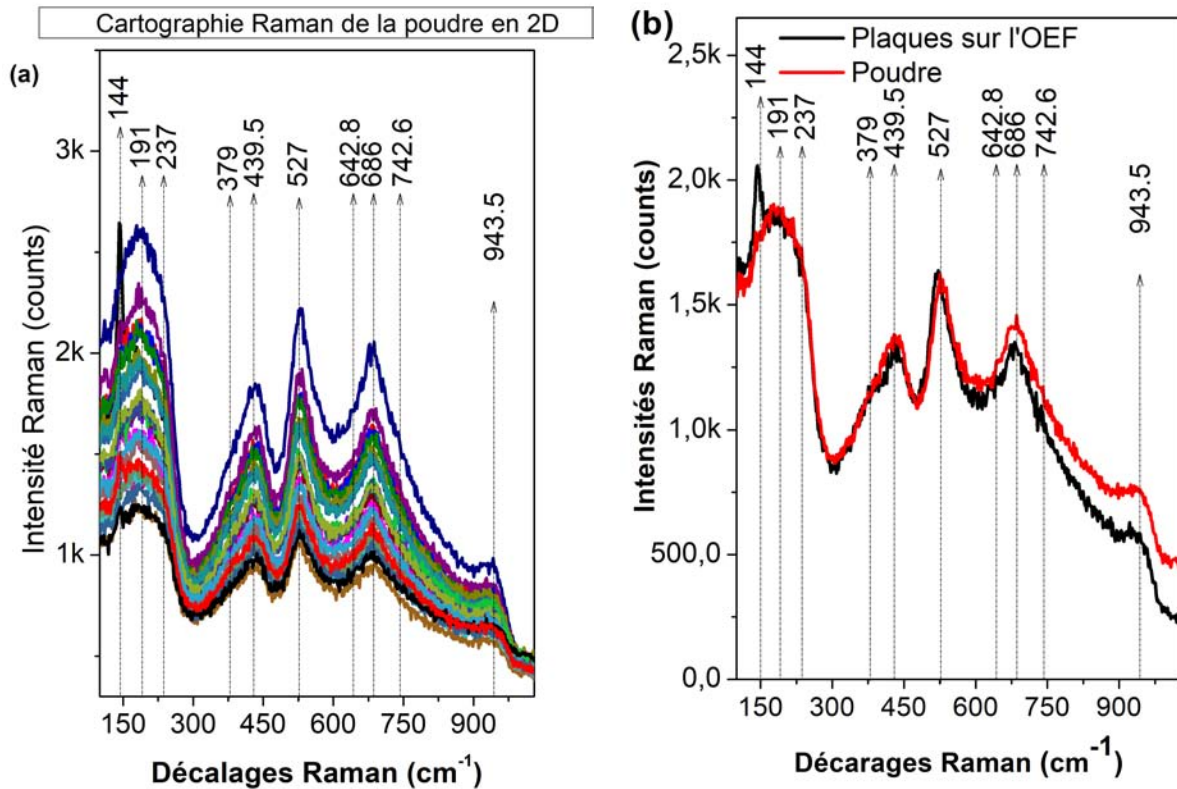


FIGURE 3.3 – Spectres Raman à température ambiante du $\text{Na}_5(\text{Ti}_3\text{O}_3\text{F}_{11})$ en forme de plaques développés sur l'OEF comparés à ceux obtenus pour la poudre.

sur l'OEF (verre). En outre, une analyse approfondie révèle que les traces du matériau responsable du décalage Raman à $\sim 144\text{cm}^{-1}$ se présentent à la fois sur les structures brutes développées sur OEF et sous forme de poudre. On peut conclure que la structure de $\text{Na}_5(\text{Ti}_3\text{O}_3\text{F}_{11})$ développée sur l'OEF et celle recueillie sous forme de poudre sont constituées du même composé comme prévu.

3.4 Caractérisation structurale du $\text{Na}_5(\text{Ti}_3\text{O}_3\text{F}_{11})$ par la spectroscopie de diffraction des rayons X

La figure 3.4 montre les graphiques de diffraction des rayons X obtenus à partir de la poudre. Ensuite, la diffraction simulée de la poudre de $\text{Na}_5(\text{Ti}_3\text{O}_3\text{F}_{11})$ (spectre rouge) a été ajoutée à la figure 3.4 (a - d) comme référence.

Le diagramme de diffraction simulé a été calculé à l'aide du logiciel VESTA 3.5.8 (logiciel qui permet de construire des cristaux et d'étudier les différents systèmes cristallins. Il permet aussi de réaliser des mesures de longueur et d'angle entre les atomes).

Pour plus de clarté, les intensités des diagrammes de diffraction des rayons X sont indiquées entre les angles suivants : (a) 10 et 35°, (b) 30 et 51°, (c) 50 et 70° et (d) 70 et 100°C.

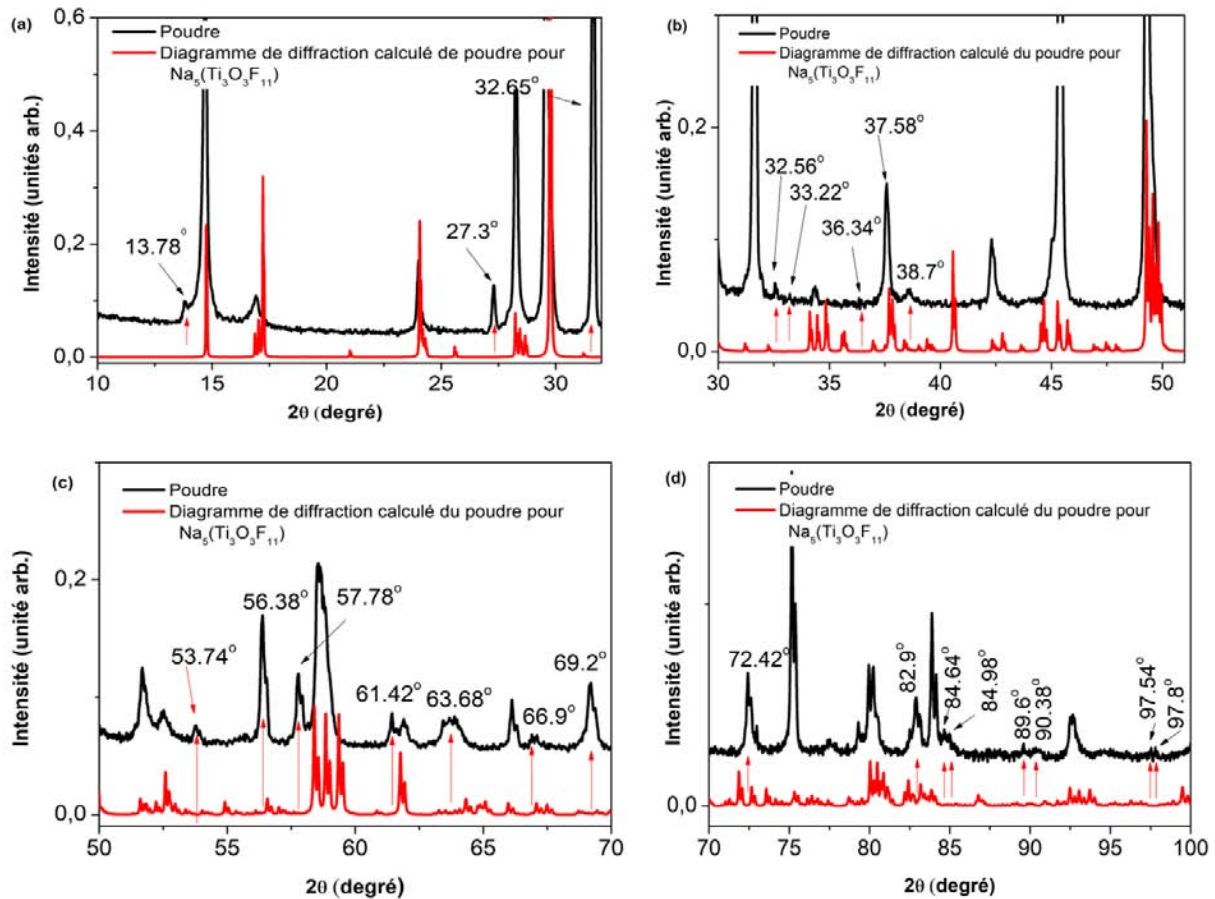


FIGURE 3.4 – Schémas de diffraction des rayons X obtenus à partir de la poudre HD-EXP 1-2h-290323-1 et diagrammes de diffraction de $\text{Na}_5(\text{Ti}_3\text{O}_3\text{F}_{11})$ simulés (spectre rouge) par VESTA.

En observant chaque figure, on constate qu'il y a des plans diffractant trouvés à l'aide de l'équipement de diffraction des rayons X qui ne sont pas présentés dans les plans trouvés de $\text{Na}_5(\text{Ti}_3\text{O}_3\text{F}_{11})$ à l'aide du logiciel VESTA 3.5.8 (figure 3.4 (a - d) : flèches rouges). Ainsi, nous observons les plans diffractant à : $2\theta = 13.78^\circ$ et $2\theta = 27.3^\circ$ dans la figure 3.4 (a) ; $2\theta = 32.56^\circ$, $2\theta = 33.22^\circ$, $2\theta = 36.34^\circ$, $2\theta = 37.58^\circ$ et $2\theta = 38.7^\circ$ en (b) ; $2\theta = 53.74^\circ$, $2\theta = 56.38^\circ$, $2\theta = 57.78^\circ$, $2\theta = 61.42^\circ$, $2\theta = 63.68^\circ$, $2\theta = 66.9^\circ$ et $2\theta = 62.2^\circ$ en (c) et enfin, les plans cristallins diffractant les rayons X à $2\theta = 72.42^\circ$, $2\theta = 82.9^\circ$, $2\theta = 84.64^\circ$, $2\theta = 84.98^\circ$, $2\theta = 89.6^\circ$, $2\theta = 90.38^\circ$, $2\theta = 97.54^\circ$ et $2\theta = 97.8^\circ$ en (d).

Malgré cela, les structures en forme de plaque développées sur OEF/verre et la poudre représentent le même matériau, comme le démontrent les résultats de la figure 3.3. Cette figure permet d'analyser en détail l'échantillon de poudre en observant les résultats de la diffraction des rayons X qui sont présentés. Selon les études réalisées par Mbulanga *et al.* (2021) sur le matériau de type plaque du $\text{Na}_5(\text{Ti}_3\text{O}_3\text{F}_{11})$ et d'OEF, en essayant de comparer ce matériau de type plaque et ce substrat d'OEF, ils ont trouvé qu'il y a des plans présentés dans les plans du matériau de type plaque qui ne sont pas présentés sur l'OEF comme le montre la figure 3.5.

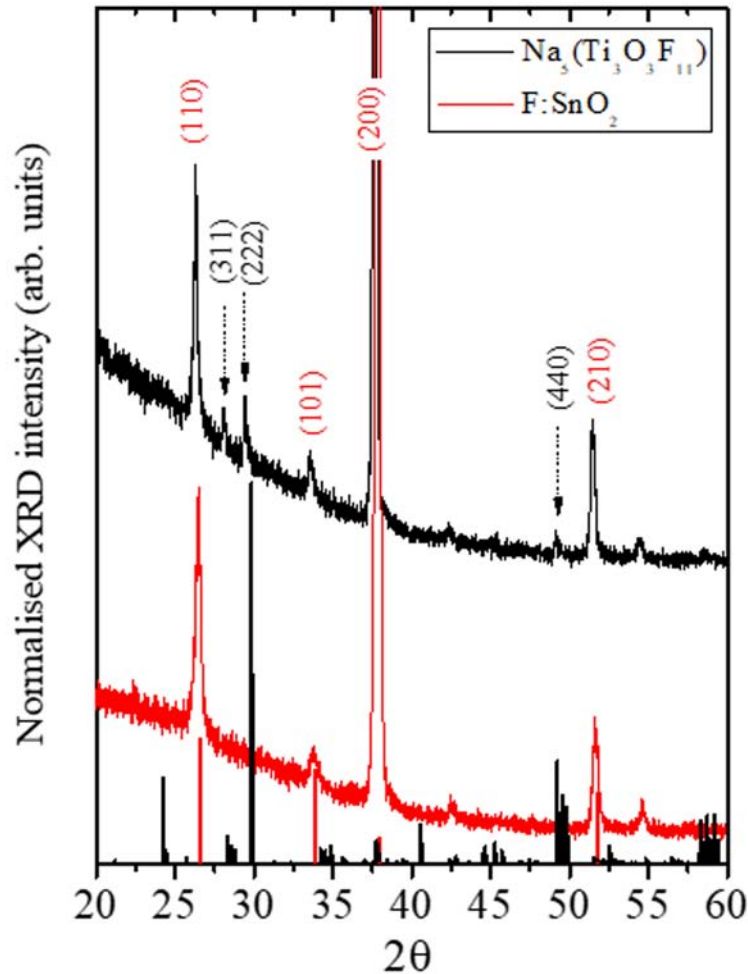


FIGURE 3.5 – Modèle de diffraction des rayons X de plaques de trioxoundécafluoro-trititanate de pentasodium et de $\text{F}:\text{SnO}_2$ (OEF) est inclus pour faire la comparaison [Mbulanga *et al.* (2021)].

Pour caractériser le $\text{Na}_5(\text{Ti}_3\text{O}_3\text{F}_{11})$ à l'aide de cette technique, nous avons utilisé un diffractomètre à rayons X Bruker D8 Discover avec une source de rayons X $\text{Cu-K}\alpha$ ayant une longueur d'onde $\lambda = 1.5405\text{\AA}$. La caractérisation du $\text{Na}_5(\text{Ti}_3\text{O}_3\text{F}_{11})$ par la spectroscopie de la diffraction des rayons X a été faite en utilisant l'analyse par diffraction des rayons X. Elle peut aussi être utilisée pour identifier la phase d'une substance dans n'importe quel matériau, pour estimer les paramètres du réseau et pour déterminer la concentration de la phase dans le mélange. Le profil du pic est utilisé pour estimer la taille des particules de très petits cristaux appelés "cristallites" dans un échantillon de poudre [Waseda *et al.* (2011)].

3.5 Caractérisation morphologique du $\text{Na}_5(\text{Ti}_3\text{O}_3\text{F}_{11})$ par la microscopie électronique à balayage (MEB)

La figure 3.6 présente des images à différents grossissements obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB). L'analyse des figures 3.6 (a - b) montrent qu'il y a la présence de cristaux de taille micrométrique avec des morphologies en forme de plaques qui se sont développées sur le verre recouvert d'oxyde d'étain dopé au fluor. Ces cristaux semblent être basés sur l'OEF et à faible grossissement.

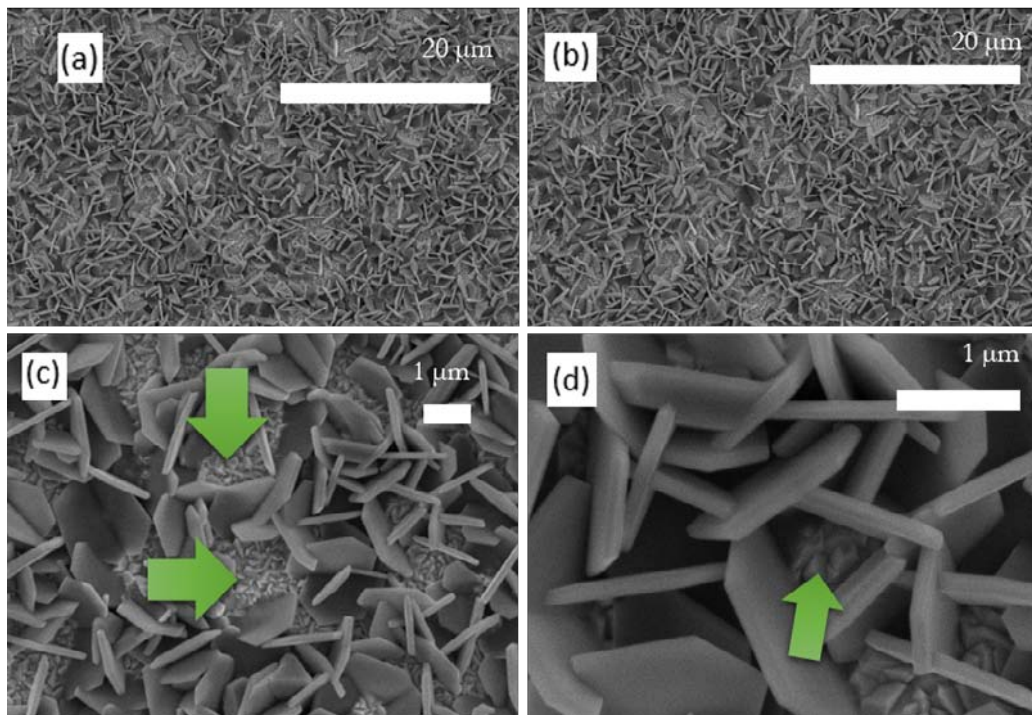


FIGURE 3.6 – Micrographies électroniques secondaires (MES) typiques à différents grossissement de plaques développées sur l'OEF par méthode hydrothermale.

Les figures 3.6 (c - d) montrent les agrandissements de plaques observés dans la figure 3.6 (a) et confirment que les plaques utilisées dans cette expérience sont de forme hexagonale. Pour cette raison, nous concluons que la croissance hydrothermale sur l'OEF conduit à la nucléation de plaques de forme hexagonale à partir de SnO_2 .

Dans la figure 3.6 (c - d), nous pouvons également voir que les substrats d'OEF utilisés dans cette expérience ont une surface avec des structures en forme de grain (voir les flèches vertes). Ensuite, nous rappelons qu'une relation épitaxiale a été démontrée entre la couche SnO_2 dopée au fluor et les structures en plaques $\text{Na}_5(\text{Ti}_3\text{O}_3\text{F}_{11})$ que nous pouvons observer [Mbulanga *et al.* (2021)]. L'épitaxie vient de deux mots grecs "epi" signifiant "sur" et "taxis", "arrangement". L'épitaxie est le phénomène de croissance orientée, l'un par rapport à l'autre, de deux cristaux appartenant à deux espèces minérales différentes, mais qui partagent un certain nombre d'éléments de symétrie dans leurs réseaux cristallins. Elle est utilisée pour produire des couches minces, d'une épaisseur de quelques

nanomètres seulement. Les atomes sont déposés sur la surface parfaitement polie d'un matériau monocristallin comme le substrat.

3.6 Caractérisation de $\text{Na}_5(\text{Ti}_3\text{O}_3\text{F}_{11})$ par la spectroscopie de réflectance diffuse(SRD)

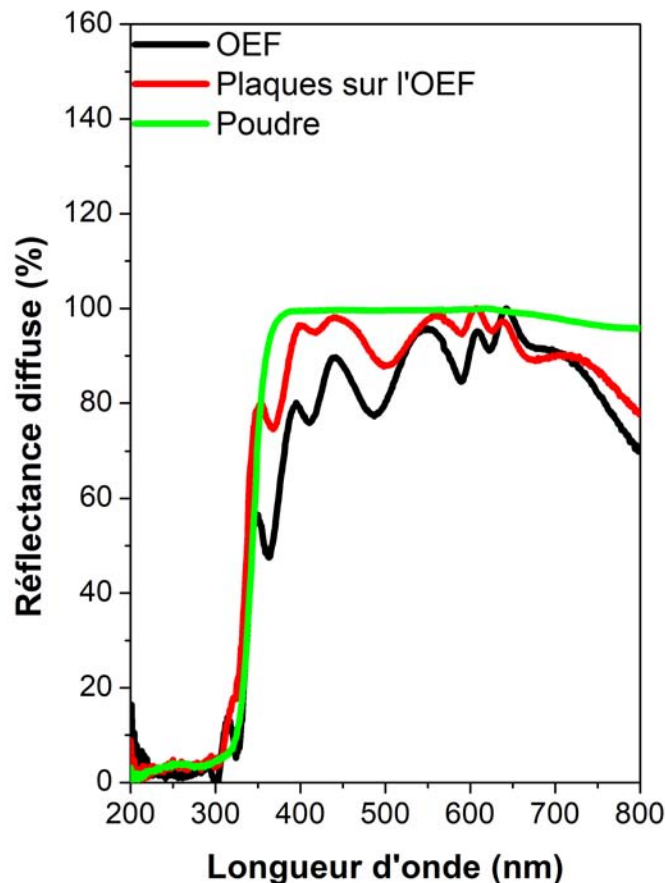


FIGURE 3.7 – Spectres de réflectance diffuse normalisés du $\text{Na}_5(\text{Ti}_3\text{O}_3\text{F}_{11})$ en forme de plaques et de poudre, ainsi que du substrat d'OEF à température ambiante.

La figure 3.7 représente les spectres de réflectance diffuse normalisés du $\text{Na}_5(\text{Ti}_3\text{O}_3\text{F}_{11})$ en forme de plaques et de poudre, ainsi que du substrat d'OEF à température ambiante. Cette figure montre que, pour une longueur d'onde $\lambda \gtrsim 340$ nm, les plaques et la poudre sont transparentes à la lumière visible. De plus, pour une longueur d'onde $\lambda \gtrsim 350$ nm, tout le rayonnement est réfléchi par la poudre ($R \approx 100\%$).

Dans cette même figure, nous voyons que, pour une longueur d'onde $\lambda < 300$ nm, la lumière incidente a une énergie suffisante pour produire la paire électron-trou. C'est-à-dire que la lumière incidente a une énergie suffisante pour exciter les électrons de la bande de valence à la bande de conduction, et il y a une absorption complète pour tous les échantillons (la réflectance est très faible).

En outre, dans la gamme de longueurs d'onde allant de 350 nm à 700 nm pour les spectres d'OEF et des plaques sur l'OEF, nous pouvons observer la présence des franges (bords) qui sont dus à la non-uniformité et à l'irrégularité de la surface des plaques sur l'OEF. Ils sont dus aussi à la surface de SnO_2 avec des structures en forme de grain, qui ne sont pas présentées dans le spectre de la poudre. Car la poudre préparée par la méthode hydrothermale n'est pas agglomérée, mais finement granulée, très pure, avec une morphologie contrôlée et une distribution de taille étroite [Byrappa et Yoshimura (2012)].

Cette même figure (figure 3.7) nous permet de conclure que la longueur d'onde correspondant à l'énergie de la bande interdite des matériaux déposés sur l'OEF, ou le bord d'absorption, se situe très probablement entre ~ 300 nm (valeur à partir de laquelle la quasi-totalité du rayonnement est absorbée, c'est-à-dire $R \approx 0$) et ~ 360 nm (début de l'absorption du rayonnement par les échantillons, où R commence à diminuer).

3.6.1 Spectres de réflectance diffuse et Diagrammes de TAUC

La figure 3.8 représente les spectres de réflectance diffuse et les diagrammes de TAUC pour le verre. Cette figure (figure 3.8) montre : (a) un spectre de réflectance diffuse (SRD) typique du substrat en verre. Sur cette même figure, les figures 3.8 (b - c) montrent des diagrammes de Tauc basés sur l'équation (2.9) (cette équation représente la fonction K-M), en considérant les bandes interdite directe ($p = 1/2$) et indirecte ($p = 2$) montrant la contribution des absorptions dans la région de la bande interdite et de la sous-bande interdite.

La figure 3.8 (b - c) montre qu'il existe deux régions dans le diagramme de Tauc : une région montant l'absorption dans la région de la bande interdite. Cette région présente une augmentation linéaire de l'absorption de la lumière avec une énergie élevée correspondant au bord d'absorption (voir la flèche noire dans la figure 3.8 (b - c)). Une autre région montre l'absorption dans la région de l'absorption de la sous-bande interdite ; une queue non plate (voir la flèche rouge dans la figure 3.8 (b - c)).

La figure 3.9 représente des diagrammes montrant la détermination des valeurs de l'énergie de la bande interdite à partir des diagrammes de TAUC : (a) ; pour $p=1/2$ et (b) ; pour $p=2$.

Pour que les diagrammes de TAUC pour le verre (figure 3.8 (b-c)) présentent les régions montrant les absorptions dans la région de la bande interdite et dans la région de la sous-bande interdite, un ajustement linéaire de la ligne fondamentale est appliqué. De plus, un autre ajustement linéaire est ajouté et utilisé comme abscisse pour la pente inférieure à l'absorption fondamentale. Dans ce cas, l'intersection de ces deux lignes d'ajustement donne l'énergie estimée de la bande interdite (figure 3.9 (a-b)).

Nous avons constaté que l'énergie de la bande interdite du substrat en verre typique tel qu'il est acheté est de 4,0 eV.

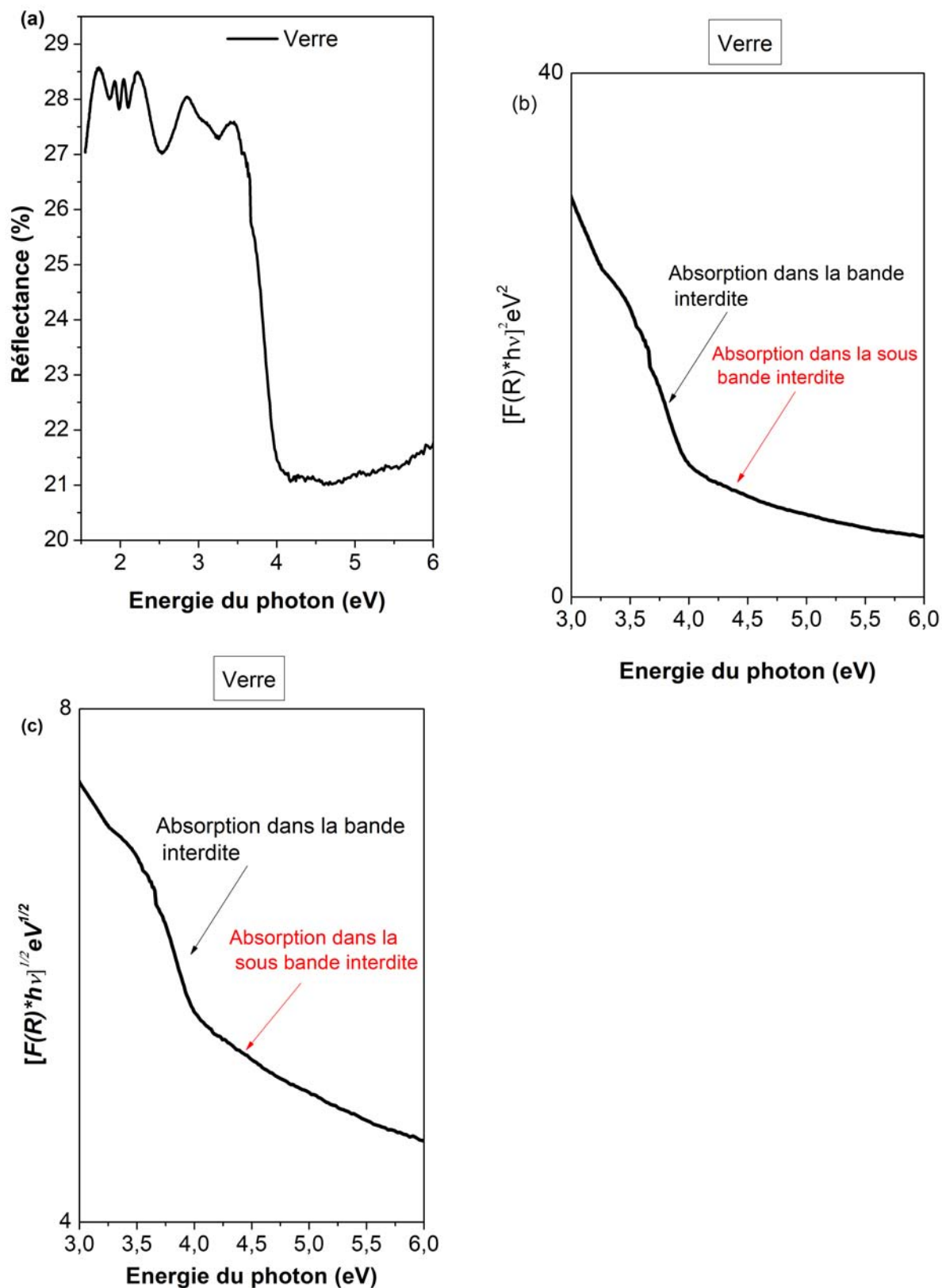


FIGURE 3.8 – Spectre de réflectance diffuse (SRD) du substrat en verre ainsi que les diagrammes de Tauc basés sur l'équation (2.9) pour $p=1/2$ et $p=2$.

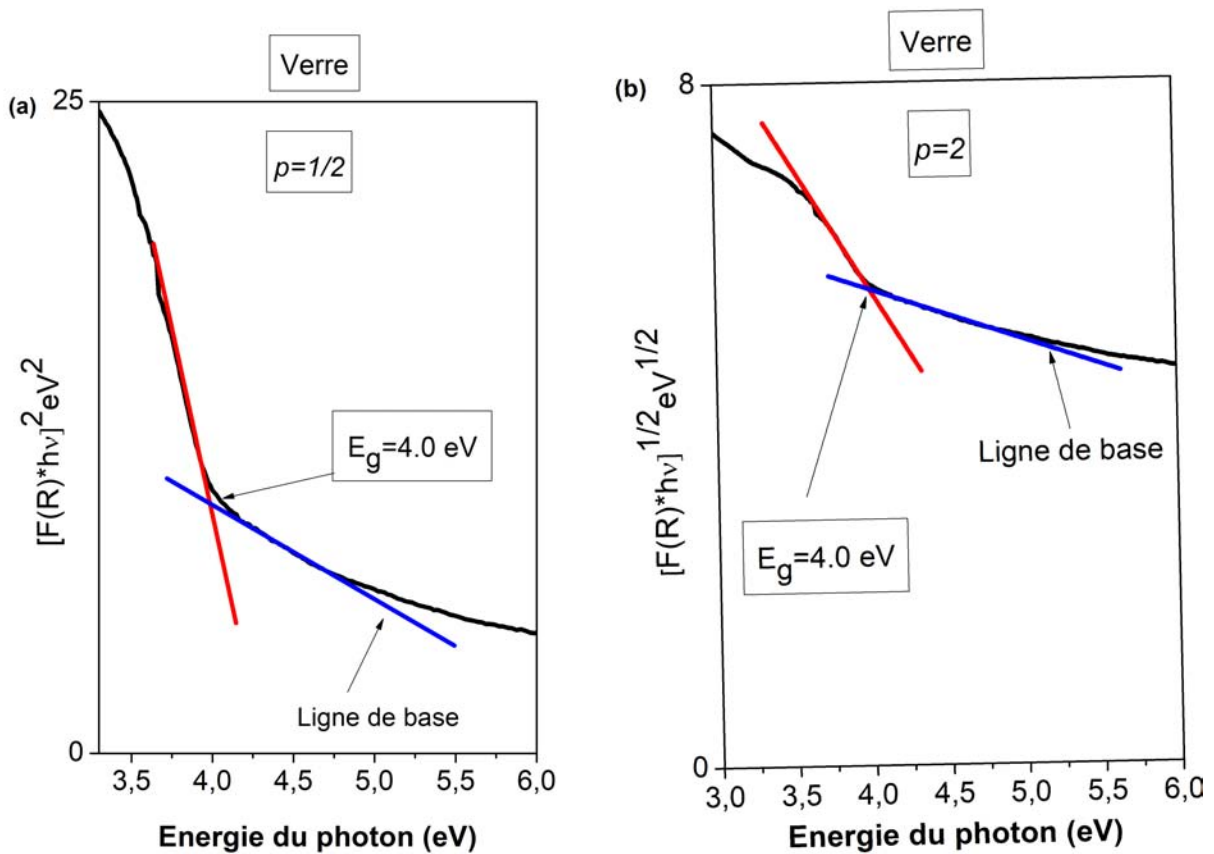


FIGURE 3.9 – Diagrammes montrant la détermination de l'énergie de la bande interdite.

Makula *et al.* (2018) ont fait des observations similaires, en étudiant les propriétés optiques de $\text{MO} + \text{TiO}_2$ et du système orange de méthyle/dioxyde de titane ($\text{MO}|\text{TiO}_2$). Deux types d'échantillons ont été caractérisés : TiO_2 placés côte à côte dans le porte-échantillon (le système $\text{MO}||\text{TiO}_2$) et un mélange de MO et TiO_2 . Les auteurs ont observé des absorptions dans la région de la sous-bande interdite dues à l'ajout de MO au titane, et ont utilisé le deuxième ajustement linéaire mentionné ci-haut comme abscisse pour déterminer correctement la bande interdite du titane.

La figure 3.10 montre le spectre de réflectance diffuse et des diagrammes de TAUC de l'oxyde d'étain dopé au fluor déposé sur le verre.

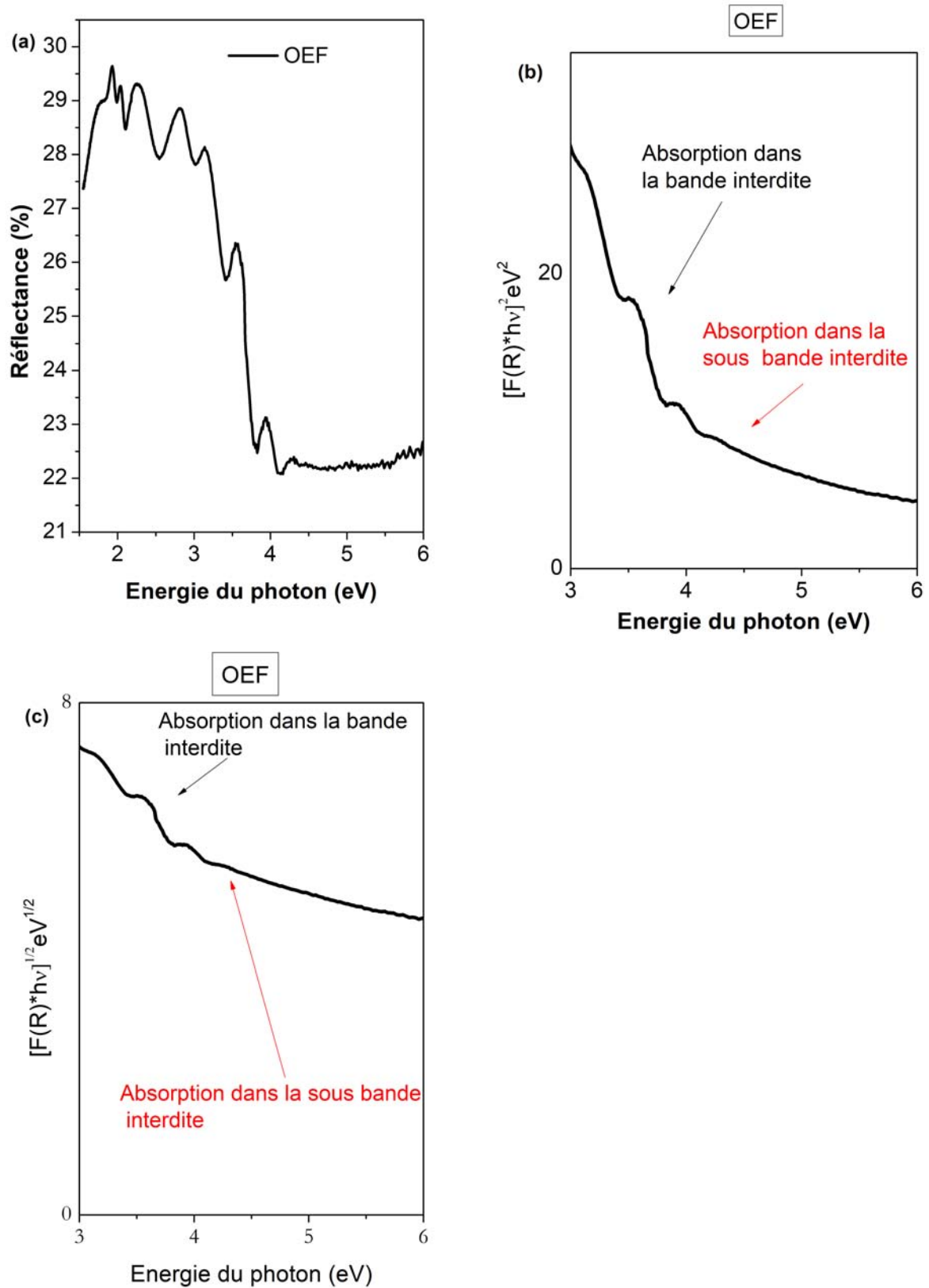


FIGURE 3.10 – Graphiques montrant le spectre de réflectance diffuse de l'oxyde d'étain dopé au fluor déposé sur le verre et des diagrammes de Tauc basés sur l'équation (2.9).

La figure 3.10 montre : (a) le spectre de réflectance diffuse de l'oxyde d'étain dopé au fluor déposé sur le verre, (b - c) sont des diagrammes de Tauc basés sur l'équation (2.9) en considérant une bande interdite directe ($p = 1/2$) et indirecte ($p = 2$).

Dans ces diagrammes de Tauc (figure 3.10 (b-c)), on distingue deux régions qui montrent la contribution des absorptions dans les régions de la bande interdite et dans la région de la sous-bande interdite.

La figure 3.11 présente des diagrammes montrant la détermination des valeurs de l'énergie de la bande interdite, à partir des diagrammes de TAUC (figure 3.10 (b-c)), de l'oxyde d'étain dopé au fluor déposé sur le verre : (a) ; pour $p=1/2$ et (b) ; pour $p=2$.

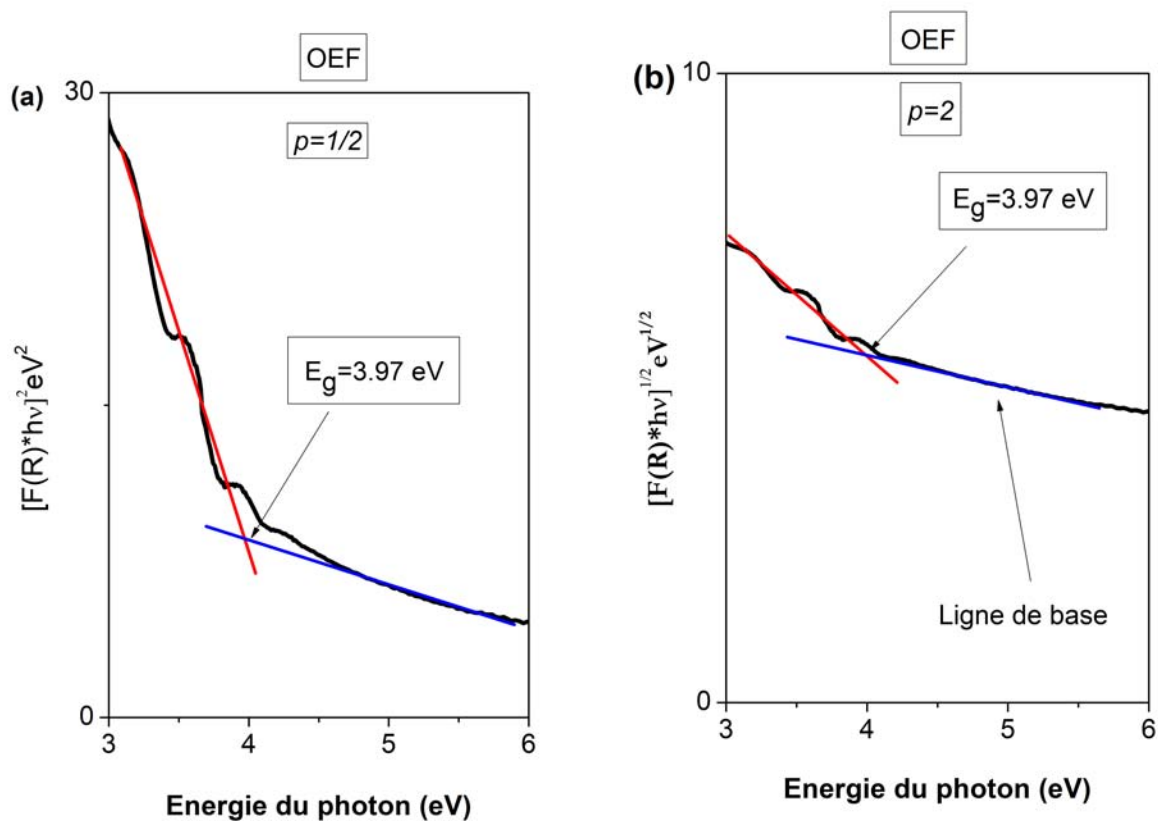


FIGURE 3.11 – Diagrammes montrant la détermination de l'énergie de la bande interdite.

Pour que les diagrammes de TAUC pour l'oxyde d'étain dopé au fluor déposé sur le verre (figure 3.10 (b-c)) présentent les régions montrant les absorptions dans la région de la bande interdite et dans la région de la sous-bande interdite, un ajustement linéaire de la ligne fondamentale est appliqué.

De plus, un autre ajustement linéaire est ajouté et utilisé comme abscisse pour la pente inférieure à l'absorption fondamentale. Dans ce cas, l'intersection de ces deux lignes d'ajustement donne l'énergie estimée de la bande interdite (figure 3.11 (a-b)). La valeur de l'énergie de la bande interdite trouvée de l'oxyde d'étain dopé au fluor déposé sur le verre

est de 3,97 eV, en considérant une bande interdite directe ($p = 1/2$) et indirecte ($p=2$).

Pour les études réalisées par Karmaoui *et al.* (2018) sur les nanoparticules (NP) de SnO_2 , ils ont observé que l'énergie de la bande interdite augmentait avec la taille de ces nanoparticules (NP) de SnO_2 . Puis, ils ont trouvé que les valeurs E_g varient de 2,22 à 3,12 eV en considérant la bande interdite indirecte et directe pour les NPs de $\lambda=3,4$ nm, et de 3,53 à 3,99 eV pour les particules de $\lambda=7,7$ nm. Étant donné que la surface d'OEF est une surface à texture très granuleuse, la différence d'énergie de 3,97 eV est en bon accord avec les valeurs rapportées.

La figure 3.12 montre des graphiques du spectre de réflectance diffuse des plaques du $\text{Na}_5(\text{Ti}_3\text{O}_3\text{F}_{11})$ développées sur l'OEF ainsi que des diagrammes de TAUC basés sur l'équation (2.9).

Cette figure montre : (a) le spectre de réflectance diffuse des plaques développées sur l'OEF, (b - c) : sont des diagrammes de Tauc correspondants basés sur l'équation (2.9) en considérant une bande interdite directe ($p = 1/2$) et indirecte ($p = 2$) montrant l'influence des absorptions dans les régions de la bande interdite et de la sous-bande interdite. Dans ces diagrammes de TAUC, nous voyons qu'il y a trois régions : une région de bord d'absorption et deux régions montrant l'absorption dans la région de la sous-bande interdite. Ces deux régions sont dues à des défauts planaires résultant de contraintes causées par la non-uniformité du substrat ou la non-équivalence du réseau entre l'oxyde d'étain dopé au fluor et le $\text{Na}_5(\text{Ti}_3\text{O}_3\text{F}_{11})$. Ces défauts sont influencés par l'ordre des atomes de sodium, de titane, de fluor ou d'oxygène (Na, Ti, F ou O) pendant la croissance hydrothermale de la plaque, comme indiqué dans la référence [Mbulanga *et al.* (2021)]. Ces défauts sont présents dans le réseau de la plaque et agissent comme des centres de recombinaison.

La figure 3.13 présente des diagrammes montrant la détermination des valeurs des énergies de la bande interdite des plaques du $\text{Na}_5(\text{Ti}_3\text{O}_3\text{F}_{11})$ développées sur l'OEF pour $p=1/2$ et $p=2$.

Les diagrammes de TAUC des plaques du $\text{Na}_5(\text{Ti}_3\text{O}_3\text{F}_{11})$ développées sur l'OEF (figure 3.12 (b-c)) présentent trois régions telles que : une région de bord d'absorption et deux régions montrant l'absorption dans la région de la sous-bande interdite. Pour appliquer correctement la méthode de Tauc, il est important de considérer deux lignes de base. De sorte que chaque ligne de base donne une énergie de bande interdite en considérant l'intersection de cette ligne et l'absorption fondamentale, dans ce cas nous avons trouvé deux valeurs de l'énergie de bande interdite pour ces deux lignes de base.

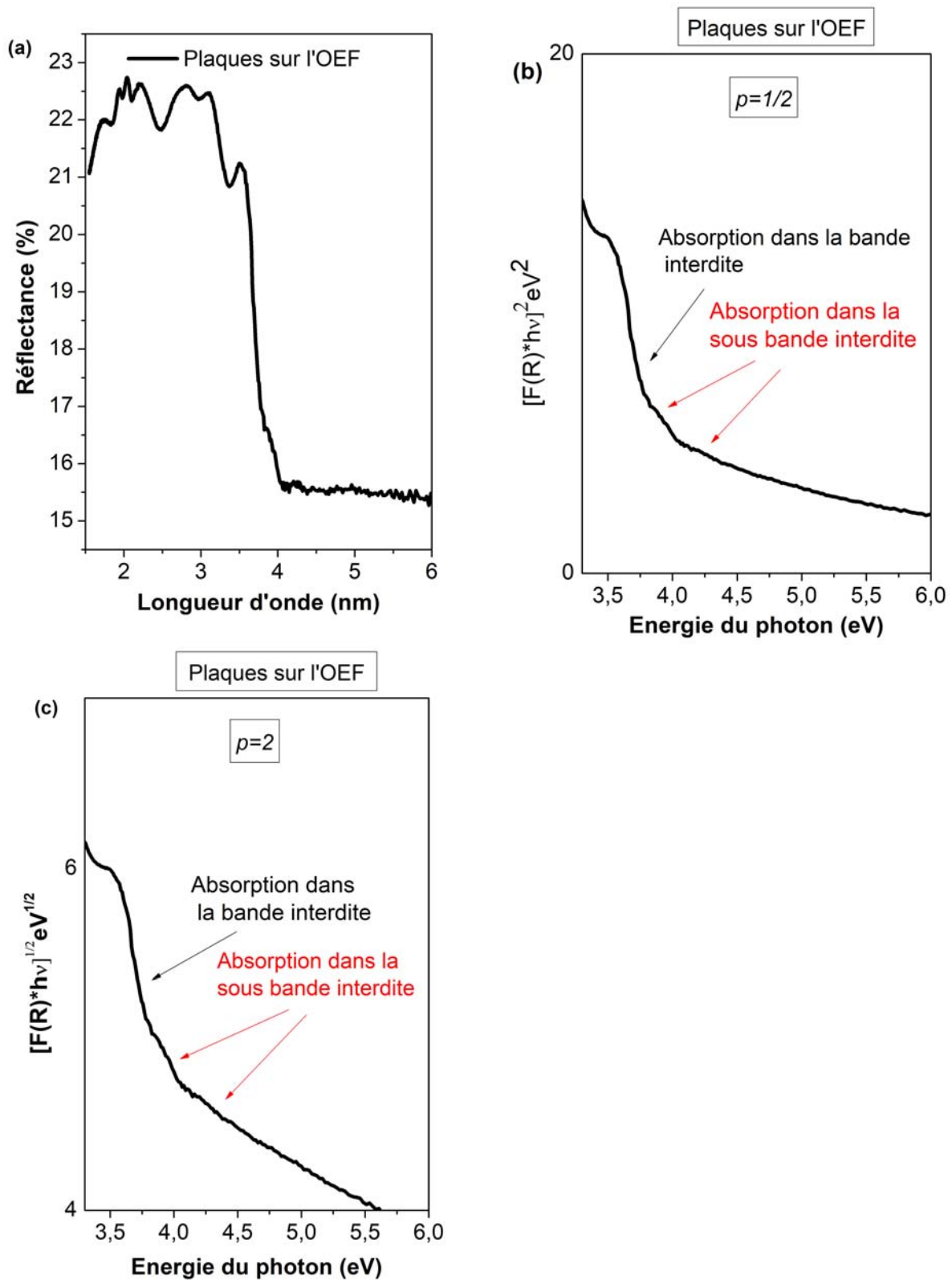


FIGURE 3.12 – Graphiques montrant le spectre de réflectance diffuse des plaques du $\text{Na}_5(\text{Ti}_3\text{O}_3\text{F}_{11})$ développées sur l'OEF, ainsi que des diagrammes de TAUC basés sur l'équation (2.9) pour $p=1/2$ et $p=2$.

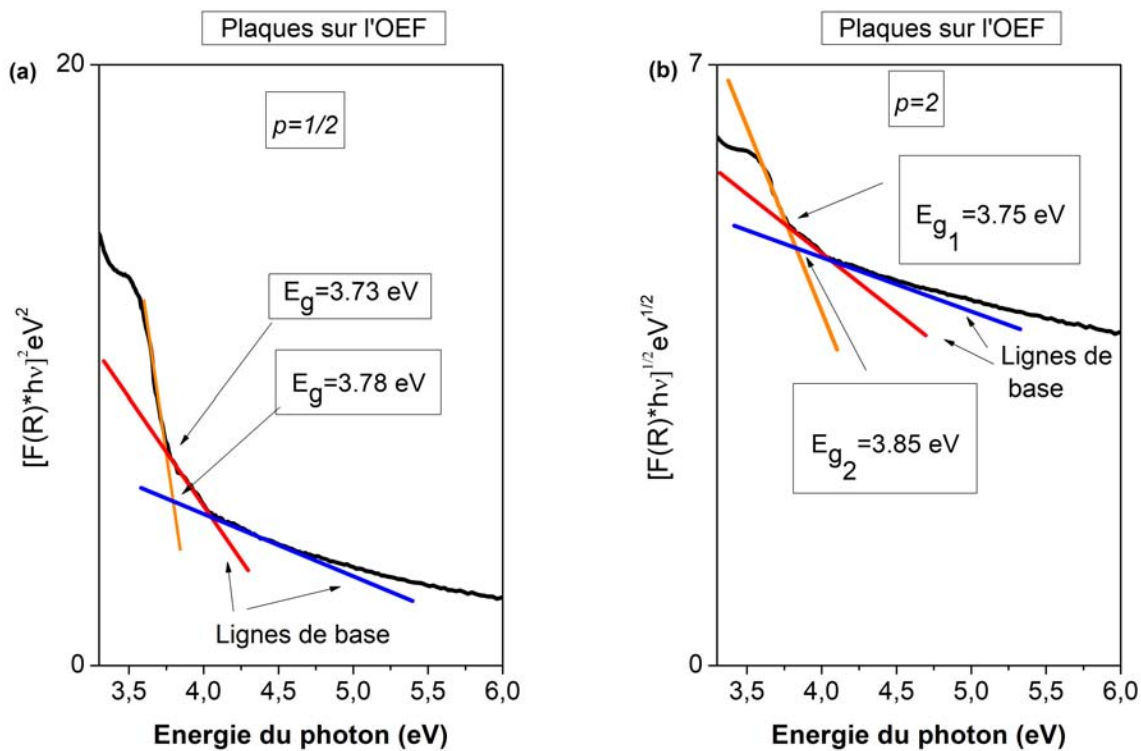


FIGURE 3.13 – Graphiques montrant la détermination des valeurs de l'énergie de la bande interdite des plaques du $\text{Na}_5(\text{Ti}_3\text{O}_3\text{F}_{11})$ développées sur l'OEF.

En plus, nous faisons la comparaison de ces deux valeurs obtenues pour chacune d'entre elles. Ensuite, pour les résultats obtenus en utilisant les lignes de base rouge et bleue comme indiqué dans la figure 3.13 (a - b), nous trouvons les énergies E_{g_1} et E_{g_2} respectivement. En considérant une bande interdite directe ($p = 1/2$), $E_{g_1} = 3.73$ eV et $E_{g_2} = 3.78$ eV, et lorsque $p=2$ (bande interdite indirecte), $E_{g_1}=3.75$ eV et $E_{g_2}=3.85$ eV.

La figure 3.14 montre : (a) le spectre de réflectance diffuse et les diagrammes de TAUC du $\text{Na}_5(\text{Ti}_3\text{O}_3\text{F}_{11})$ sous forme de poudre. Cette figure montre : (a) le spectre de réflectance diffuse du $\text{Na}_5(\text{Ti}_3\text{O}_3\text{F}_{11})$ sous forme de poudre. Les figures 3.14 (b - c) présentent les diagrammes de Tauc correspondants basés sur l'équation (2.9) en considérant une transition de la bande interdite directe ($p = 1/2$) et indirecte ($p = 2$).

En observant la figure 3.14 (b-c), nous voyons qu'il y a une seule région d'intérêt dans les diagrammes de Tauc. C'est une région qui montre l'absorption dans la région de la bande interdite, montrant une augmentation linéaire de l'absorption de la lumière attribuée aux plaques indiquant des transitions permises par le dipôle qui se produisant à une bande interdite directe.

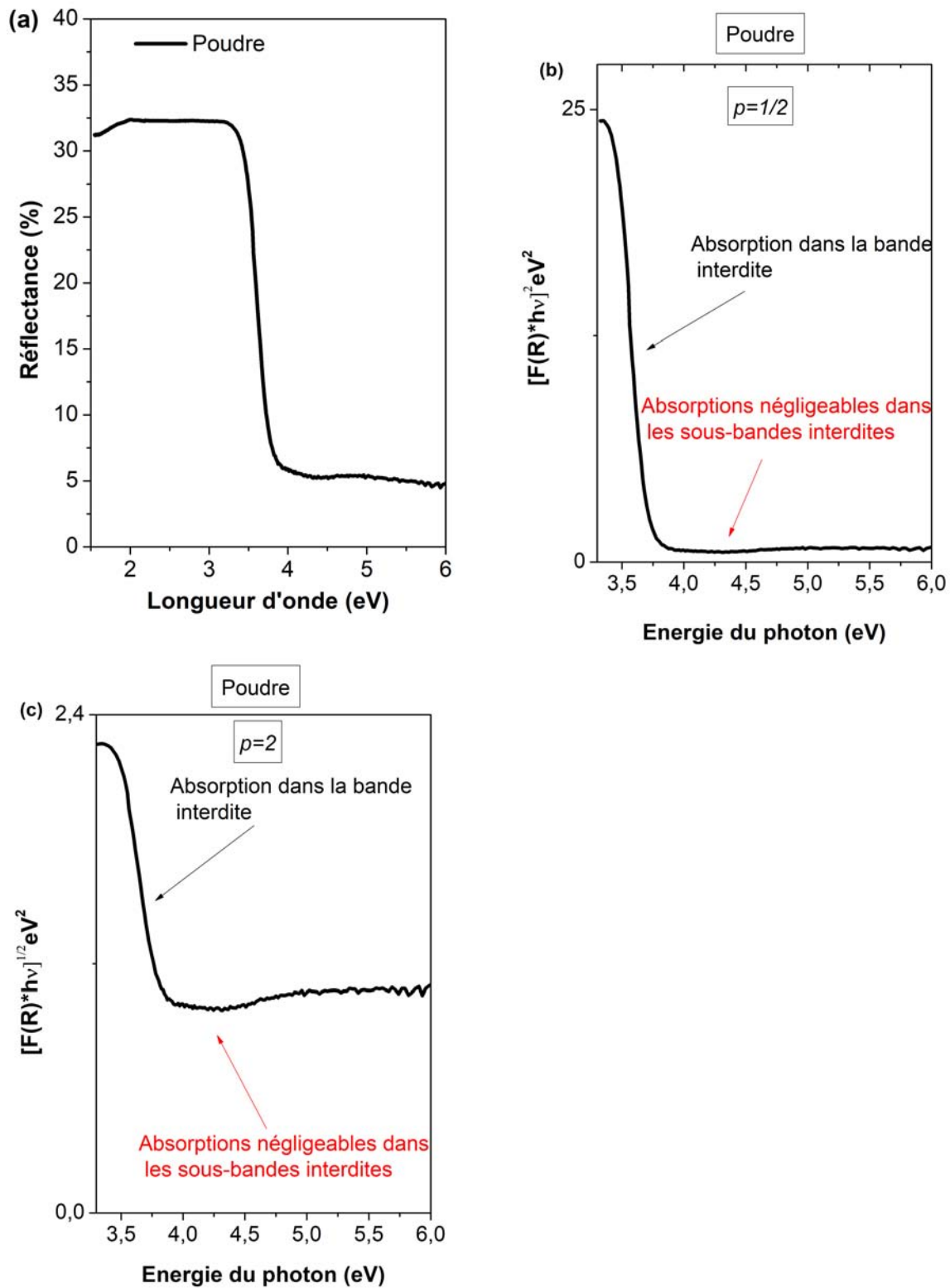


FIGURE 3.14 – Graphiques montrant le spectre de réflectance diffuse du $\text{Na}_5(\text{Ti}_3\text{O}_3\text{F}_{11})$ sous forme de poudre et les diagrammes de Tauc correspondants basés sur l'équation (2.9) en considérant une bande interdite directe ($p=1/2$) et indirecte ($p=2$).

La figure 3.15 représente les graphes montrant la détermination des valeurs de l'énergie de la bande interdite du $\text{Na}_5(\text{Ti}_3\text{O}_3\text{F}_{11})$ sous forme de poudre pour $p=1/2$ et $p=2$.

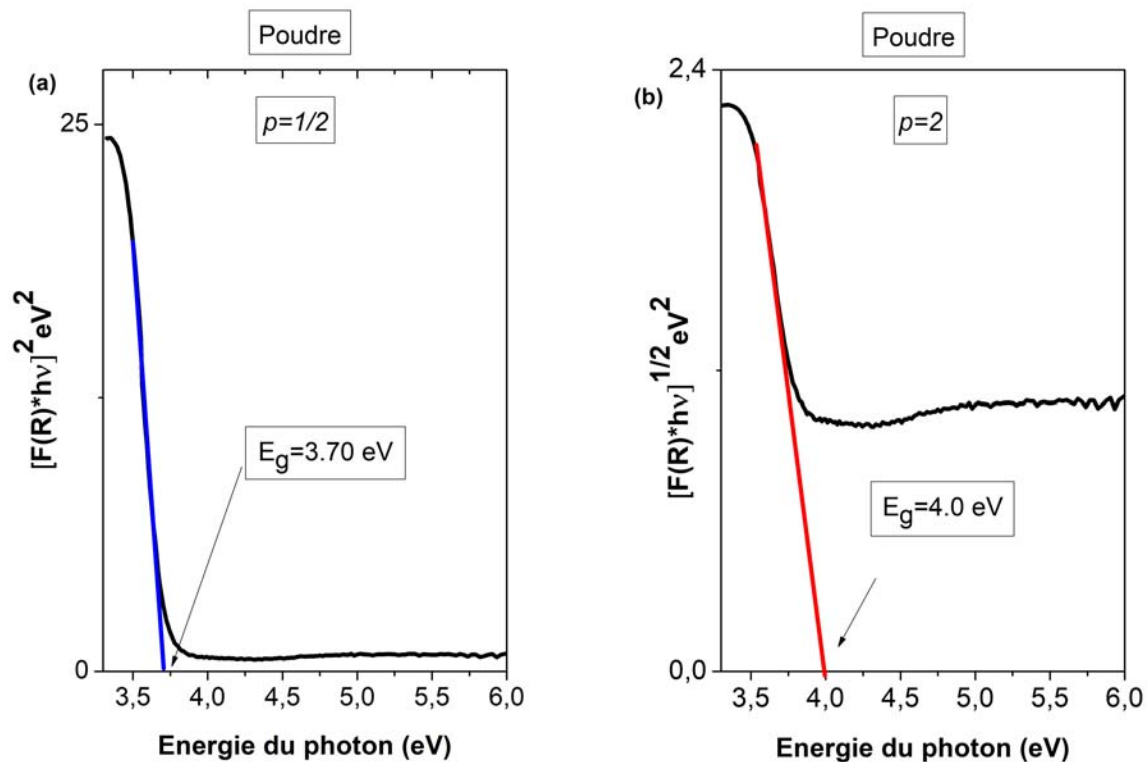


FIGURE 3.15 – Graphiques montrant la détermination des valeurs de l'énergie de la bande interdite du $\text{Na}_5(\text{Ti}_3\text{O}_3\text{F}_{11})$ sous forme de poudre.

Pour que la poudre n'absorbe pas l'énergie lumineuse en dessous de la bande interdite, comme le montre la figure 3.14 (b - c), il n'est donc pas nécessaire de tracer une ligne de base, comme le montre la figure 3.15 (a - b). Dans ce cas, le point d'intersection de l'axe des x et de l'ajustement linéaire du diagramme de Tauc donne une valeur de l'énergie de la bande interdite estimée. Ainsi, en considérant les bandes interdites directes et indirectes, c'est-à-dire si $p = 1/2$ (bande interdite directe) et $p = 2$ (bande interdite indirecte), nous trouvons que les valeurs de l'énergie de la bande interdite sont : $E_g = 3,70 \text{ eV}$ si $p=1/2$ et $E_g = 4,0 \text{ eV}$ si $p=2$.

Comme nous l'avons vu, le $\text{Na}_5(\text{Ti}_3\text{O}_3\text{F}_{11})$ sous forme de poudre est un matériau à large bande interdite avec des énergies de bande interdite de $E_g=3.70 \text{ eV}$ pour $p=1/2$ et $E_g=4,0 \text{ eV}$ pour $p=2$. En outre, ce matériau sous forme de poudre et sous forme de plaque sont le même matériau, comme le montre la figure 3.3, alors ils devraient avoir les mêmes énergies de bande interdite. Nous prendrons donc les valeurs les plus proches. Par conséquent, nous pouvons proposer une valeur de l'énergie de la bande interdite $E_{g1}=3.73 \text{ eV}$ pour les plaques lorsque $p=1/2$ car c'est la valeur qui est raisonnablement proche de $E_g=3.70 \text{ eV}$

qui est une valeur de l'énergie de la bande interdite pour la poudre lorsque $p=1/2$. Ainsi, le trioxoundecafluoro-trititanate de pentasodium sous forme de plaque a une énergie de bande interdite de 3,73 eV et celle de $\text{Na}_5(\text{Ti}_3\text{O}_3\text{F}_{11})$ sous forme de poudre est de 3,70 eV.

La figure 3.16 montre les structures des bandes de conduction et de valence à différentes valeurs des énergies de la bande interdite pour tous les échantillons, pour l'OEF, pour le verre, ainsi que leurs spectres de réflectance diffuse.

Le tableau 3.3 donne le résumé des valeurs de l'énergie de la bande interdite en considérant la bande interdite directe et indirecte pour le $\text{Na}_5(\text{Ti}_3\text{O}_3\text{F}_{11})$ en forme de plaques et de poudre, de l'OEF ainsi que du verre, calculées à partir des ajustements linéaires de $(F(R) \times E)^{1/p}$ par rapport à l'énergie d'un photon E et celles trouvées dans la littérature.

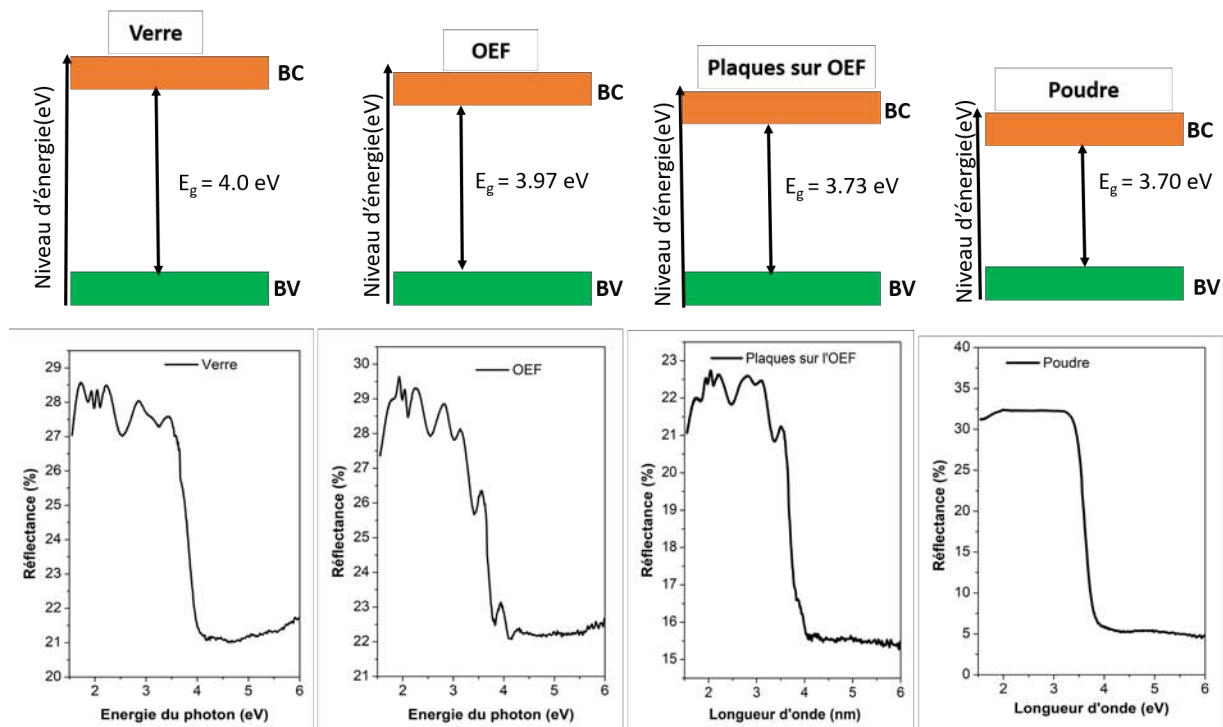


FIGURE 3.16 – Structures de bandes pour le substrat en verre, l'OEF, les plaques sur l'OEF et la poudre, ainsi que leurs spectres de réflectance diffuse.

Tableau 3.3 – Résumé des valeurs des énergies de la bande interdite calculées et trouvées dans la littérature pour le $\text{Na}_5(\text{Ti}_3\text{O}_3\text{F}_{11})$ sous forme de plaques développés sur l'OEF et sous forme de poudre ainsi que celles du substrat en verre pour les bandes interdites directe et indirecte.

N°	références des échantillons	Noms moléculaires	Présent travail : E_g (eV)		Littératures : E_g (eV)	
			Indirecte (p=2)	Directe (p=1/2)	Indirecte (p=2)	Directe (p=1/2)
1	Plaques	$\text{Na}_5(\text{Ti}_3\text{O}_3\text{F}_{11})$	$E_{g1}=3.75$	$E_{g1}=3.73$	-	-
			$E_{g2}=3.85$	$E_{g2}=3.78$	-	-
2	Poudre	$\text{Na}_5(\text{Ti}_3\text{O}_3\text{F}_{11})$	4.0	3.70	-	-
3	OEF	F : SnO_2	3.97	3.97	2.22-3.12 ¹	3.53-3.99 ¹
4	Verre	-	4.0	4.0	-	-

¹ [Karmaoui *et al.* (2018)]

3.6.2 Détermination de l'indice de réfraction et de la constante diélectrique

En se basant sur les équations (2.16) et (2.17), nous pouvons calculer les valeurs des indices de réfraction et des constantes diélectrique du $\text{Na}_5(\text{Ti}_3\text{O}_3\text{F}_{11})$ en forme de plaques et de poudre, de l'OEF ainsi que du substrat en verre. Pour le $\text{Na}_5(\text{Ti}_3\text{O}_3\text{F}_{11})$ en forme de plaques qui a une énergie de la bande interdite de 3.73 eV, les valeurs de l'indice de réfraction et de la constante diélectrique sont calculées comme suit :

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 1} = 1 - \sqrt{\frac{E_g}{20}} \quad (3.1)$$

où

$$n = \sqrt{2\sqrt{\frac{E_g}{20}} - 1} = \sqrt{2\sqrt{\frac{3.73}{20}} - 1} = 2.043 \quad (3.2)$$

et la constante diélectrique est calculée comme :

$$\varepsilon = (n)^2 = (2.043)^2 = 4.173 \quad (3.3)$$

Pour le $\text{Na}_5(\text{Ti}_3\text{O}_3\text{F}_{11})$ en forme de poudre avec une énergie de la bande interdite de 3.70 eV, les valeurs de l'indice de réfraction et de la constante diélectrique sont calculées comme suit :

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 1} = 1 - \sqrt{\frac{E_g}{20}} \quad (3.4)$$

où

$$n = \sqrt{2\sqrt{\frac{E_g}{20}} - 1} = \sqrt{2\sqrt{\frac{3.70}{20}} - 1} = 2.048 \quad (3.5)$$

et la constante diélectrique est calculée comme :

$$\varepsilon = (n)^2 = (2.048)^2 = 4.194 \quad (3.6)$$

Pour le substrat d'OEF avec une énergie de la bande interdite de 3.97 eV, les valeurs de l'indice de réfraction et de la constante diélectrique sont calculées comme suit :

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 1} = 1 - \sqrt{\frac{E_g}{20}} \quad (3.7)$$

où

$$n = \sqrt{2\sqrt{\frac{E_g}{20}} - 1} = \sqrt{2\sqrt{\frac{3.97}{20}} - 1} = 2.004 \quad (3.8)$$

et la constante diélectrique est calculée comme :

$$\varepsilon = (n)^2 = (2.004)^2 = 4.016 \quad (3.9)$$

Enfin, pour le verre ayant une énergie de bande interdite de 4 eV, les valeurs d'indice de réfraction et de la constante diélectrique sont calculées comme suit :

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 1} = 1 - \sqrt{\frac{E_g}{20}} \quad (3.10)$$

où

$$n = \sqrt{2\sqrt{\frac{E_g}{20}} - 1} = \sqrt{2\sqrt{\frac{4}{20}} - 1} = 2 \quad (3.11)$$

et la constante diélectrique est calculée comme :

$$\varepsilon = (n)^2 = (2)^2 = 4 \quad (3.12)$$

Le tableau 3.4 présente les valeurs de l'indice de réfraction pour le trioxoundecafluoro-trititanate de pentasodium sous forme de plaques développés sur l'OEF et en forme de poudre, l'Oxyde d'étain dopé au fluor et le verre, (calculées à partir de ces valeurs de l'énergie de bande interdite en utilisant l'équation (2.16)) et des constantes diélectriques (calculées à partir de ces indices de réfraction en se basant sur l'équation (2.17).)

Selon Linganna *et al.* (2015), l'indice de réfraction de verre PKCFAN10 est de 1,536 et la constante diélectrique de 2,36. Pour le verre de la silice vitreuse, Mezeix (2017) a établi que la constante diélectrique à température ambiante est de 3.8. Ching-Prado *et al.* (2018) ont fait les études sur le dioxyde d'étain dopé au fluor $\text{F}:\text{SnO}_2$ (OEF), et établissent que la constante diélectrique d'oxyde d'étain dopé au fluor est de 3,33. Rakhshani *et al.* (1998) ont fait aussi les études sur l'oxyde d'étain dopé au fluor, et ils ont constaté que la valeur de la constante diélectrique du substrat OEF est de 3,70 et celle de l'indice de réfraction est de 2.

Les valeurs trouvées par Ching-Prado *et al.* (2018) pour l'indice de réfraction et la constante diélectrique de l'OEF sont de 2 et 3,70, et les valeurs que nous avons trouvées pour ces deux propriétés (l'indice de réfraction et la constante diélectrique) de l'OEF sont 2,004 et 4,0016. Les valeurs de l'indice de réfraction et la constante diélectrique de l'OEF trouvées par Ching-Prado *et al.* (2018) et celles que nous avons trouvées sont très proches. Pour le verre PKCFAN10, Linganna *et al.* (2015) ont trouvé que les valeurs de l'indice de réfraction du verre est de 1,536 et Mezeix (2017) a trouvé que la valeur de la constante diélectrique du verre Vitreuse Silica est de 3,8 alors que les valeurs de l'indice de réfraction et de la constante diélectrique que nous avons trouvées pour le verre utilisé dans ce travail sont de 2 et 4.

Tableau 3.4 – Différentes valeurs trouvées et celles trouvées dans la littérature d'indices de réfraction et de constantes diélectriques du $\text{Na}_5(\text{Ti}_3\text{O}_3\text{F}_{11})$ en forme de plaques et de poudre, du substrat d'OEF et du verre.

N°	références des échantillons	Noms moléculaires	Présent travail		Littérature	
			n	ϵ	n	ϵ
1	Plaques	$\text{Na}_5(\text{Ti}_3\text{O}_3\text{F}_{11})$	2.043	4.173	-	-
2	Poudre	$\text{Na}_5(\text{Ti}_3\text{O}_3\text{F}_{11})$	2.048	4.194	-	-
3	OEF	$\text{F}:\text{SnO}_2$	2.004	4.016	2 ¹	3.70 ¹
4	Verre	-	2	4	1.536 ²	3.8 ³

¹ [Ching-Prado *et al.* (2018)]

² [Linganna *et al.* (2015)]

³ [Mezeix (2017)]

En analysant les valeurs trouvées par Linganna *et al.* (2015) et Mezeix (2017), et celles que nous avons trouvées pour le verre, nous avons constaté qu'il y a coïncidence entre ces valeurs. Ainsi, la procédure que nous avons utilisée pour déterminer les valeurs de l'indice de réfraction et de la constante diélectrique pour l'OEF et le substrat en verre est

acceptable. Nous pouvons donc utiliser en toute confiance cette procédure pour déterminer les valeurs de l'indice de réfraction et de la constante diélectrique de $\text{Na}_5(\text{Ti}_3\text{O}_3\text{F}_{11})$ sous forme de plaques et de poudre.

CONCLUSION GÉNÉRALE ET RECOMMANDATIONS

Dans ce travail, deux échantillons du $\text{Na}_5(\text{Ti}_3\text{O}_3\text{F}_{11})$ (l'un sous forme de plaque et l'autre sous forme de poudre), et leurs propriétés optiques, telles que les énergies de la bande interdite, les indices de réfraction et les constantes diélectriques, ont été déterminées et analysées. La caractérisation du $\text{Na}_5(\text{Ti}_3\text{O}_3\text{F}_{11})$ a été faite en utilisant les techniques telles que : la spectroscopie par diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage, la spectroscopie Raman et la spectroscopie de réflectance diffuse avec un spectrophotomètre UV-Visible. Sur base du modèle de Kubelka-Munk (K-M), les énergies de la bande interdite ont été calculées en utilisant la fonction de Kubelka - Munk (F(R)). Une énergie de la bande interdite de 3.73 eV a été trouvée pour $\text{Na}_5(\text{Ti}_3\text{O}_3\text{F}_{11})$ en forme de plaques développés sur l'OEF, alors qu'elle est de 3.70eV pour le $\text{Na}_5(\text{Ti}_3\text{O}_3\text{F}_{11})$ en poudre. De même, cette énergie a été également trouvée aussi pour le verre et l'OEF, et ces valeurs sont 4 et 3.97 eV, respectivement. De plus, les valeurs des indices de réfraction et des constantes diélectriques de l'OEF, du substrat en verre, ainsi que du $\text{Na}_5(\text{Ti}_3\text{O}_3\text{F}_{11})$ sous forme de plaques développé sur l'OEF et sous forme de poudre, sont déterminées. Les analyses effectuées pour déterminer les valeurs des indices de réfraction et les constantes diélectriques de l'OEF et du substrat en verre ont constaté que les valeurs trouvées dans la littérature et celles calculées ici se coïncident. Nous espérons que ces résultats serviront de guide aux futurs chercheurs qui continueront à étudier ce matériau en laboratoire afin de déterminer le type de structure de transition de la bande interdite dont il s'agit, ainsi qu'à d'autres études sur les domaines d'application.

Bibliographie

- [1] AKCAN, D. (2021). Effect of type and concentration of cobalt precursor on structural, optical and defect properties of zncoo nanoparticles. *Materials Research Bulletin*, 139: 111254.
- [2] AL-HUSSAM, A. M. et JASSIM, S. A.-J. (2012). Synthesis, structure, and optical properties of cds thin films nanoparticles prepared by chemical bath technique. *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*, 11(1):27–31.
- [3] AL-WARDY, R. (2018). Studying the effect of deposition time on optical properties of cds thin films. In *Journal of Physics : Conference Series*, volume 1032, page 012002. IOP Publishing.
- [4] ARONICA, C. et JEANNEAU, E. (2009). Diffraction des rayons x-techniques et études des structures cristallines. *CultureSciences-Physique-Ressources scientifiques pour l'enseignement des sciences physiques*.
- [5] BASU, P. K. (1997). *Theory of optical processes in semiconductors : bulk and micro-structures*, volume 4. Clarendon press.
- [6] BÉGUÉ, J. et BONNET-DELPON, D. (2005). Chimie bioorganique et médicinale du fluor, edp. *Science/CNRS, Paris*.
- [7] ben ABDESSALEM, M., AYDI, A. et ABDELMOULA, N. (2019). Raman scattering, structural, electrical studies and conduction mechanism of ba_{0.9}ca_{0.1}ti_{0.95}zr_{0.05}o₃ ceramic. *Journal of Alloys and Compounds*, 774:685–693.
- [8] BUNACIU, A. A., UDRIȘTIOIU, E. G. et ABOUL-ENEIN, H. Y. (2015). X-ray diffraction : instrumentation and applications. *Critical reviews in analytical chemistry*, 45(4):289–299.
- [9] BYRAPPA, K. et ADSCHIRI, T. (2007). Hydrothermal technology for nanotechnology. *Progress in crystal growth and characterization of materials*, 53(2):117–166.
- [10] BYRAPPA, K. et YOSHIMURA, M. (2012). *Handbook of hydrothermal technology*. William Andrew.

- [11] CHING-PRADO, E., WATSON, A. et MIRANDA, H. (2018). Optical and electrical properties of fluorine doped tin oxide thin film. *Journal of Materials Science : Materials in Electronics*, 29:15299–15306.
- [12] DEY, P. (2023). Electron microscopy : Principle, components, optics and specimen processing. In *Basic and Advanced Laboratory Techniques in Histopathology and Cytology*, pages 303–313. Springer.
- [13] DEY, P. et DEY, P. (2018). Electron microscopy : Principle, components, optics and specimen processing. *Basic and Advanced Laboratory Techniques in Histopathology and Cytology*, pages 253–262.
- [14] DIMITROV, V. et SAKKA, S. (1996). Electronic oxide polarizability and optical basicity of simple oxides. i. *Journal of Applied Physics*, 79(3):1736–1740.
- [15] DUJARDIN, C., PEDRINI, C., GARNIER, N., BELSKY, A., LEBBOU, K., KO, J. et FUKUDA, T. (2001). Spectroscopic properties of CeF_3 and $\text{LuF}_3:\text{Ce}^{3+}$ thin films grown by molecular beam epitaxy. *Optical Materials*, 16(1):69–76. Proceedings of the fourth French–Israeli Workshop : Optical Properties.
- [16] DŽIMBEG-MALČIĆ, V., BARBARIĆ-MIKOČEVIĆ, Ž. et ITRIĆ, K. (2011). Kubelka-munk theory in describing optical properties of paper (i). *Tehnički vjesnik*, 18(1):117–124.
- [17] FENG, J. et ZENG, H. C. (2003). Size-controlled growth of Co_3O_4 nanocubes. *Chemistry of materials*, 15(14):2829–2835.
- [FUTURA] FUTURA. Epitaxie. <https://www.futura-sciences.com/planete/definitions/geologie-epitaxie-1481/>, consulté le 8/1/2024.
- [19] GAN, Y. X., JAYATISSA, A. H., YU, Z., CHEN, X. et LI, M. (2020). Hydrothermal synthesis of nanomaterials. *Journal of Nanomaterials*, 2020:1–3.
- [20] GOUTH GOUTH, T. (2023). Combination of laser-assisted surface modification and chemical etching on zirconia-based biomaterials : effect on the physicochemical and mechanical properties. Mémoire de D.E.A., Universitat Politècnica de Catalunya.
- [21] GRANNEC, J., YACOUBI, A., RAVEZ, J. et HAGENMULLER, P. (1987). Nouveaux oxyfluorures ferroélastiques-ferroélectriques de structure chiolite et contenant du titane. *Solid state communications*, 62(6):407–412.
- [22] GULLIKSON, E. M. (1998). 13. optical properties of materials. In *Experimental Methods in the Physical Sciences*, volume 31, pages 257–270. Elsevier.

- [23] HASSANIEN, A. S. (2016). Studies on dielectric properties, opto-electrical parameters and electronic polarizability of thermally evaporated amorphous cd50s50- xsex thin films. *Journal of Alloys and Compounds*, 671:566–578.
- [24] JENSEN, E. (2012). Types of imaging, part 1 : Electron microscopy. *The Anatomical Record : Advances in Integrative Anatomy and Evolutionary Biology*, 295(5):716–721.
- [25] JEZEWSKI, M. (1924). Influence du champ magnétique sur les constantes diélectriques des cristaux liquides. *Journal de Physique et le Radium*, 5(2):59–64.
- [26] JOHN, N. et GEORGE, S. (2017). Chapter 5 - raman spectroscopy. In THOMAS, S., THOMAS, R., ZACHARIAH, A. K. et MISHRA, R. K., éditeurs : *Spectroscopic Methods for Nanomaterials Characterization*, Micro and Nano Technologies, pages 95–127. Elsevier.
- [27] KANNAN, M. (2018). Scanning electron microscopy : Principle, components and applications. *A textbook on fundamentals and applications of nanotechnology*, pages 81–92.
- [28] KARMAOUI, M., JORGE, A. B., MCMILLAN, P. F., ALIEV, A. E., PULLAR, R. C., LABRINCHA, J. A. et TOBALDI, D. M. (2018). One-step synthesis, structure, and band gap properties of SnO_2 nanoparticles made by a low temperature nonaqueous sol- gel.
- [29] LANDI, S., SEGUNDO, I. R., FREITAS, E., VASILEVSKIY, M., CARNEIRO, J. et TAVARES, C. J. (2022). Use and misuse of the kubelka-munk function to obtain the band gap energy from diffuse reflectance measurements. *Solid State Communications*, 341:114573.
- [30] LANDI JR, S., SEGUNDO, I. R., FREITAS, E., VASILEVSKIY, M., CARNEIRO, J. et TAVARES, C. J. (2022). Use and misuse of the kubelka-munk function to obtain the band gap energy from diffuse reflectance measurements. *Solid state communications*, 341:114573.
- [les SVT] les SVT, T. Vesta. <http://tice.svt.free.fr/spip.php?article2174>, consulté le 8/1/2024.
- [32] LINGANNA, K., VISWANATH, C. D., NARRO-GARCIA, R., JU, S., HAN, W.-T., JAYASANKAR, C. et VENKATRAMU, V. (2015). Thermal and optical properties of Nd^{3+} ions in K-Ca-Al fluorophosphate glasses. *Journal of Luminescence*, 166:328–334.
- [33] MAKUŁA, P., PACIA, M. et MACYK, W. (2018). How to correctly determine the band gap energy of modified semiconductor photocatalysts based on uv-vis spectra.
- [34] MBULANGA, C., ERASMUS, R., OLIVIER, J., AHIA, C., MEYER, E. et BOTHA, J. (2021). Synthesis of epitaxial pentasodium trioxoundecafluoro-trititanate with plate-like morphology on fluorine-doped tin oxide coated glass substrates. *Open Ceramics*, 8:100181.

- [35] MBULANGA, C., ERASMUS, R., URGESSA, Z., DJIOKAP, S. T., OLIVIER, E., GOOSEN, W., BOTHA, J. et BETZ, R. (2019). Raman spectroscopy characterisation of oriented bundles of single-crystal rutile-phase TiO_2 nanorods prepared by hydrothermal bath deposition on transparent conducting substrates. *Applied Physics A*, 125:1–10.
- [36] MBULANGA, C. M. (2019). Development of titanium dioxide for photoelectrochemical hydrogen production.
- [37] MEYZONNETTE, J.-L., MANGIN, J. et CATHELINAUD, M. (2019). Refractive index of optical materials. *Springer Handbook of Glass*, pages 997–1045.
- [38] MEZEIX, P. (2017). *Verres et vitrocéramiques du système BaO–TiO₂–SiO₂ : élaboration, propriétés mécaniques et couplage mécanoélectrique*. Thèse de doctorat, Université Rennes 1.
- [39] MILOSEVIC, M. et BERETS, S. (2002). A review of ft-ir diffuse reflection sampling considerations.
- [40] MISHRA, V., WARSHI, M. K., SATI, A., KUMAR, A., MISHRA, V., SAGDEO, A., KUMAR, R. et SAGDEO, P. R. (2018). Diffuse reflectance spectroscopy : an effective tool to probe the defect states in wide band gap semiconducting materials. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 86:151–156.
- [41] MOHD HANIF, A. S., LAU, W. K., MOHAMAD, F., WAN ZAKI, W. S. et bin AHMAD, M. K. (2015). Preparation of nanostructured fluorine doped tin oxide (fto) by hydrothermal method. *Applied Mechanics and Materials*, 773:632–636.
- [42] MOROZZI, P., BALLARIN, B., ARCOZZI, S., BRATTICH, E., LUCARELLI, F., NAVA, S., GÓMEZ-CASCALES, P. J., ORZA, J. et TOSITTI, L. (2021). Ultraviolet–visible diffuse reflectance spectroscopy (uv–vis drs), a rapid and non-destructive analytical tool for the identification of saharan dust events in particulate matter filters. *Atmospheric Environment*, 252:118297.
- [43] MURPHY, A. (2007). Band-gap determination from diffuse reflectance measurements of semiconductor films, and application to photoelectrochemical water-splitting. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91(14):1326–1337.
- [44] NAKAJIMA, T. et GROULT, H. (2005). *Fluorinated materials for energy conversion*. Elsevier.
- [45] NAMRATHA, K., NAYAN, M., DARSHAN, M., BASAVARAJAPPA, H., MADESH, P. et BYRAPPÀ, K. (2022). Hydrothermal—from geology to technology (part 1). *Journal of the Geological Society of India*, 98(3):353–362.

- [46] NAVA-AVENDAÑO, J., AYLLÓN, J. A., FRONTERA, C., ORÓ-SOLÉ, J., ESTRUGA, M., MOLINS, E. et PALACÍN, M. R. (2015). Low temperature synthesis and characterization of na-m-(o)-f phases with $m = \text{ti}$, v. *Journal of Solid State Chemistry*, 226:286–294.
- [47] OMRANI, N. et NEZAMZADEH-EJHIEH, A. (2020). Focus on scavengers' effects and gc-mass analysis of photodegradation intermediates of sulfasalazine by $\text{cu}_2\text{o}/\text{cds}$ nano-composite. *Separation and Purification Technology*, 235:116228.
- [Proddifs] PRODDIFS. Bande interdite directe et indirecte. <https://fr.prodifs.com/article/what-is-the-difference-between-direct-and-indirect-band-gap>, consulté le 9/12/2023.
- [49] PUNJ, S. et SINGH, K. (2019). Blue-green light emitting inherent luminescent glasses synthesized from agro-food wastes. *Journal of Materials Science : Materials in Electronics*, 30:3871–3881.
- [50] RAKHSHANI, A., MAKDISI, Y. et RAMAZANIYAN, H. (1998). Electronic and optical properties of fluorine-doped tin oxide films. *Journal of applied physics*, 83(2):1049–1057.
- [51] RAMÍREZ-AMADOR, R., FLORES-CARRASCO, G., ALCÁNTARA-INIESTA, S., RODRÍGUEZ GONZÁLEZ, J., GARCÍA-TENIZA, O., MERCADO-AGULAR, E. et VÁSQUEZ-ORTIZ, A. B. (2019). Structural, morphological, optical, and electrical characterization of fluorine doped tin oxide (fto) thin films synthesized by psp. *Solid State Phenomena*, 286:64–71.
- [52] REJAIBA, O., KHIROUNI, K., DHAOU, M. H., ALZHRANI, B., BOUAZIZI, M. L. et KHELIFI, J. (2022). Investigation study of optical and dielectric parameters using absorption and diffuse reflectance spectroscopy method on $\text{la}_0.57\text{nd}_0.1\text{sr}_0.13\text{ag}_0.2\text{mno}_3$ perovskite for optoelectronic application. *Optical and Quantum Electronics*, 54(5):315.
- [53] ROSTRON, P., GABER, S. et GABER, D. (2016). Raman spectroscopy, review. *laser*, 21:24.
- [54] RYLAND, A. L. (1958). X-ray diffraction.
- [55] SHARMA, G., ARYA, S. et SINGH, K. (2018). Optical and thermal properties of glasses and glass-ceramics derived from agricultural wastes. *Ceramics International*, 44(1):947–952.
- [56] SHI, Q., ZHOU, J., ULLAH, S., YANG, X., TOKARSKA, K., TRZEBICKA, B., TA, H. Q. et RÜMMELI, M. H. (2021). A review of recent developments in si/c composite materials for li-ion batteries. *Energy Storage Materials*, 34:735–754.

- [57] SHIONOYA, S., YEN, W. M. et YAMAMOTO, H. (2018). *Phosphor handbook*. CRC press.
- [58] TAUC, J., GRIGOROVICI, R. et VANCU, A. (1966). Optical properties and electronic structure of amorphous germanium. *physica status solidi (b)*, 15(2):627–637.
- [59] TECHNOLOGIES, P. (2011). Diffuse reflectance-theory and applications.
- [60] TORRENT, J. et BARRÓN, V. (2008). Diffuse reflectance spectroscopy. *Methods of Soil Analysis Part 5—Mineralogical Methods*, 5:367–385.
- [61] TRESSAUD, A. (2006). L'importance des produits fluores dans notre vie quotidienne, cent ans apres le prix nobel de chimie attribue a henri moissan. *ACTUALITE CHIMIQUE*, 301:5.
- [62] TRIPATHY, S. (2015). Refractive indices of semiconductors from energy gaps. *Optical materials*, 46:240–246.
- [63] VAYSSIERES, L., CHANÉAC, C., TRONC, E. et JOLIVET, J. P. (1998). Size tailoring of magnetite particles formed by aqueous precipitation : an example of thermodynamic stability of nanometric oxide particles. *Journal of colloid and interface science*, 205(2): 205–212.
- [64] VERNON-PARRY, K. D. (2000). Scanning electron microscopy : an introduction. *III-Vs review*, 13(4):40–44.
- [65] VIEZBICKE, B. D., PATEL, S., DAVIS, B. E. et BIRNIE III, D. P. (2015). Evaluation of the tauc method for optical absorption edge determination : Zno thin films as a model system. *physica status solidi (b)*, 252(8):1700–1710.
- [66] WASEDA, Y., MATSUBARA, E. et SHINODA, K. (2011). *X-ray diffraction crystallography : introduction, examples and solved problems*. Springer Science & Business Media.
- [67] YANG, L. et KRUSE, B. (2004). Revised kubelka–munk theory. i. theory and application. *JOSA A*, 21(10):1933–1941.
- [68] ZHOU, W., APKARIAN, R., WANG, Z. L. et JOY, D. (2007). Fundamentals of scanning electron microscopy (sem). *Scanning Microscopy for Nanotechnology : Techniques and Applications*, pages 1–40.