



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

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine des Sciences de la matière
Filière de Physique
Spécialité Physique des Matériaux

Réf. : Entrez la référence du document

Présenté et soutenu par :

Zeribi fatma

Le : mardi 26 juin 2018

*Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de Titane
(TiO₂) à différents nombres des couches par voie Sol-Gel
(spin coating)*

Jury :

Mme. <i>H. Saidi</i>	MCA	<i>Université Med Khider- Biskra</i>	Président
M. <i>A. Attaf</i>	Pr	<i>Université Med Khider- Biskra</i>	Rapporteur
Mme. <i>N. Himani</i>	MAA	<i>Université Med Khider- Biskra</i>	Examineur



Dédicace

"كن عالماً .. فإن لم تستطع فكن متعلماً ، فإن لم تستطع فأحب العلماء ، فإن لم تستطع فلا تبغضهم"

إلهي لا يطيب الليل إلا بشكرك ولا يطيب النهار إلا بطاعتك .. ولا تطيب اللحظات إلا بذكرك .. ولا تطيب الآخرة إلا بعفوك .. ولا تطيب الجنة إلا برويتك
"الله جل جلاله"

إلى من بلغ الرسالة وأدى الأمانة .. ونصح الأمة .. إلى نبي الرحمة ونور العالمين
"سيدنا محمد صلى الله عليه وسلم"

بعد رحلة بحث و جهد و اجتهاد تكلفت بإنجاز هذا البحث ، نحمد الله عز وجل على نعمه التي من بها علينا فهو العلي القدير.

"إلى والدي : محمد زريبي"

إلى من كللها الله بالوقار .. إلى من علمتني العطاء بدون انتظار .. أرجو من الله أن يمد في عمرها لتري ثماراً قد حان قطافها بعد طول انتظار وستبقى كلماتي نجوم أهتدي بها اليوم وفي الغد وإلى الأبد..

إلى ملاكي في الحياة .. إلى معنى الحب وإلى معنى الحنان و التفاني .. إلى بسمه الحياة وسر الوجود

إلى من كان دعائها سر نجاحي وحنانها بلسم جراحي إلى أغلى الحبايب
" أمي الحبيبة :العطرة زريبي "

إلى من رافقاني منذ أن حملت حقائب علمي الصغيرة و سارا معي الدرب خطوة
بخطوة وما زال يرافقاني حتى الآن.. إلى شمعتان متقدتان تنير ظلمة
حياتي.. ولمحببتكم أزهرت أيامي وفتحت براعم للغد

أخواي : "العربي زريبي و علي زريبي"

إلى من أرى التفاضل بعينيهما.. و السعادة في ضحكهم إلى شعلة الذكاء والنور إلى
ينابيع الصدق الصافي..

أخواي : "عبد الكامل زريبي و حمزة زريبي"

إلى من كبرت معهم و عليهم إعتدت إلى من عرفت معنى الحياة معم وقضيت
طفولتي و إياهم

أخواتي : "تركية (رحمها الله) وزهرة و مبروكة و عائشة "

إلى حياتي ونور عيني و توأم روحي و مهجة قلبي إلى الوجه المفعم بالبراءة
ولمحببتك أزهرت حياتي وأيامي إلى من أرى التفاءل بعينيه و السعادة بضحكته

البرعم ابن أخي : "محمد زريبي"

كما أخص بالشكر شكرا كبيرا لشخصين كان لهما فضلا كبيرا علي بعد فضل الله
و كانا عوننا لي في بحثي هذا ونورا يضيء الظلمة التي كانت تقف أحيانا في
طريقي

الأستاذ الفاضل : "أ.معنان" من ولاية بسكرة

الأستاذ الفاضل : "أ.م. المراكشي" من المملكة المغربية

إلى جدي الغالي : "بلقاسم زريبي"

إلى جدتي الغالية : "بشرة شابي"

إلى نساء إخوتي : "نور الهدى بن دحمان و مونية خالدي و حفيظة عمران"

إلى خالتي : "مسعودة زريبي"

إلى بنات خالتي : "مبروكة و وهيبة و نزيهة و أمال و مديحة و نور الهدى (بن
دحمان)"

إلى كتاكيت أحفاد عائلة زريبي : "عدي (رحمه الله) و محمد و محمد نزار و رنيم
و براء الرحمان و مهند و أمير و أدم و حاتم و كوثر و دعاء"

إلى الأخوات اللواتي لم تلدهن أُمي .. إلى من تحلوا بالإخاء و تميزوا بالوفاء
و العطاء إلى ينبيع الصدق الصافي إلى من معهم سعدت و برفقتهم في دروب
الحياة الحلوة و الحزينة سرت إلى من كانوا معي على طريق النجاح و الخير

إلى من عرفت كيف أجدهم و علموني أن لا أضيعهم

صديقاتي : "بلقيس عون و خولة لعياضي "

في مثل هذه اللحظات يتوقف اليراع ليفكر قبل أن يخط الحروف ليجمعها في
كلمات ... تتبعثر الأحرف و عبثا أن يحاول تجميعها في سطور سطورا كثيرة تمر
في الخيال ولا يبقى لنا إلا وقفة نعود إلى أعوام قضيناها في رحاب الجامعة مع
أساتذتنا الكرام الذين قدموا لنا الكثير باذلين بذلك جهودا كبيرة في بناء جيل الغد
لتبعث الأمة من جديد ...

وقبل أن نمضي نقدم أسمى آيات الشكر و التقدير و المحبة إلى الذين حملوا أقدس
رسالة في الحياة ...

إلى الذين مهدوا لنا طريق العلم و المعرفة ...

إلى جميع أساتذتنا الأفاضل

إلى من زر عوا التفاؤل في دربنا و قدموا لنا المساعدات و التسهيلات و الأفكار و
المعلومات ربما دون أن يشعروا بدورهم بذلك فلهم مني كل الشكر و أخص منهم

الدكتورة _____ : "ط. هشام _____ ام"

الدكتورة _____ : "ن. هجر _____ يرة"

الأستاذ _____ اذ : "باشا رفيق"

الأستاذ _____ اذ : "إلياس عثمانى"

الزمي _____ ل : "أنور يحيى"

الزمي _____ ل : "محمد دهنون"

الزمي _____ لة : "رحيل عزيزي"

أما الشكر الذي من النوع الخاص فنحن نتوجه بالشكر أيضا إلى كل من لم يقف إلى جانبنا و من وقف في طرقنا و عرقل مسيرة بحثنا و زرع الشوك في طريق بحثنا فلولا وجودهم لما أحسنا بمتعة البحث ولا حلاوة المنافسة الإيجابية و لولاهم لما وصلنا إلى ما وصلنا إليه فلهم منا كل الشكر

Remerciement

Tout d'abord, je tiens à remercier Allah le tout-puissant qui m'a donné la force et le courage de mener à bien ce modeste travail.

*En premier lieu, un grand remerciement à mon encadreur Monsieur **Attaf abdallah**, Professeur à l'université de Biskra qui m'a encouragée dans cette étude et qui a été disponible tout le temps, merci pour la confiance qu'il m'a accordée.*

*Je remercie très sincèrement Madame **Saïdi Hanane** Maître de conférences A à l'université de Biskra, qui m'a fait l'honneur de présider le jury.*

*Je dois également remercier Madame **Himani Nadjet**, pour m'avoir fait l'honneur d'accepter d'être examinateur de ce travail.*

*Je tiens à adresser un grand merci aux membres du laboratoire de recherche de couche minces de l'université de Biskra : **M. Dahnoune, A. Yahia**.*

*Je tiens beaucoup à remercier mon collègue **L. khadidja, T. Asma, A. Fatma zohra**, pour son aide et sa disponibilité.*

Enfin, je tiens à adresser un grand merci à toutes les personnes qui m'a donné un soutien direct ou indirect.

Zeribi fatma

Table des matières



Table des matières

Remerciement	i
Table des matières	ii
Introduction générale	1
<i>Chapitre I : Etude bibliographique sur le dioxyde de Titane</i>	
I.1. Les oxydes transparents et conducteurs	3
I.1.1. Définition	3
I.1.2. Les propriétés des TCO	3
I.1.2.1. Les propriétés optiques	3
I.1.2.2. Les propriétés électriques	3
I.1.2.3. Propriétés générales de TCO	4
I.1.3. Applications des TCO	5
I.2. Le Dioxyde de Titane	5
I.2.1. Généralité	5
I.2.2. Propriétés structurales	6
I.2.2.1. Les différents formes d'oxyde de titane	6
I.2.2.1.1. La structure rutile	7
I.2.2.1.2. La Structure anatase	8
I.2.2.1.2. La Structure anatase	9

I.3. Généralités sur les caractérisations de TiO₂	10
I.3.1. Caractérisation atomiques	10
I.3.2. Caractéristique thermique	10
I.3.3. Caractérisation physiques des différentes structures de TiO ₂	11
I.3.4. Caractérisation optique	12
I.3.5. Caractérisation électriques	12
I.4: Le diagramme d'équilibre titane-oxygène	12
I.5. Types de défauts et leurs mobilités	13
I.6. Les propriétés de TiO₂	14
I.6.1. Propriétés générales de TiO ₂	14
I.6.2. Propriétés électroniques	14
I.6.3. Propriétés optiques	15
I.6.4. Propriétés électriques	15
I.7. Les applications de TiO₂	16
I.7.1. Photocatalyse hétérogène	16
I.7.2. optique	19

*Chapitre II : Technique de dépôt et méthodes de caractérisation
des couches minces*

II.1. Définition d'une couche mince	20
II.2. Méthodes d'élaboration des couches minces	20
II.2.1. Méthodes physiques	21
II.2.2. Méthodes chimiques	21

II.2.3. Autres méthodes de dépôt des couches minces	22
II.3. Le procédé sol-gel	23
II.3.1. Historique	23
II.3.2. Définition de la méthode sol-gel	23
II.3.3. Les différentes étapes des procédés Sol-Gel	24
II.4. Principes physico-chimiques	25
II.5. Les précurseurs	25
II.5.1. Les précurseurs inorganiques ou colloïdale	25
II.5.2. précurseur organique ou polymérique	26
II.6. Mécanismes réactionnels	26
II.6.1. L'hydrolyse	26
II.6.2. La condensation	27
II.6.2.1. L'alcoxolation	27
II.6.2.2. L'oxolation	28
II.6.3. La polycondensation	29
II.7. La Transition sol-gel	29
II.8. Paramètres influençant la cinétique des réactions	31
II.8.1. La température	31
II.8.2. Le choix de l'alkoxyde et de sa concentration	31
II.8.3. Le solvant	31
II.8.4. Le pH du sol (choix du catalyseur)	31
II.9. Séchage du gel	32

II.9.1. Xérogel	33
II.9.2. Aérogel	33
II.10. Les différentes méthodes de dépôt de couches minces par voie sol-gel	33
II.10.1. La méthode centrifugation ou spin-coating	33
II.10.2. La méthode dip-coating	34
II.11. Les Avantages et Inconvénients de la méthode sol-gel	35
II.11.1. Les avantages de la méthode sol-gel	35
II.11.2. Les inconvénients de la méthode sol-gel	35
II.12. Les applications de la technique sol-gel	36
II.13. Méthodes de caractérisation du TiO₂	36
II.13.1. Caractérisations structurales	36
II.13.1.1. Diffraction des rayons-X (X-Rays Diffraction, XRD)	36
II.13.2. Caractérisations optique	38
II.13.2.1. La spectroscopie UV-visible	38
II.13.3. Caractérisations électrique	40
II.13.3.1. La spectroscopie UV-visible	40
II.13.3.1. La technique de quatre pointes	41

Chapitre III : Procédures expérimentales

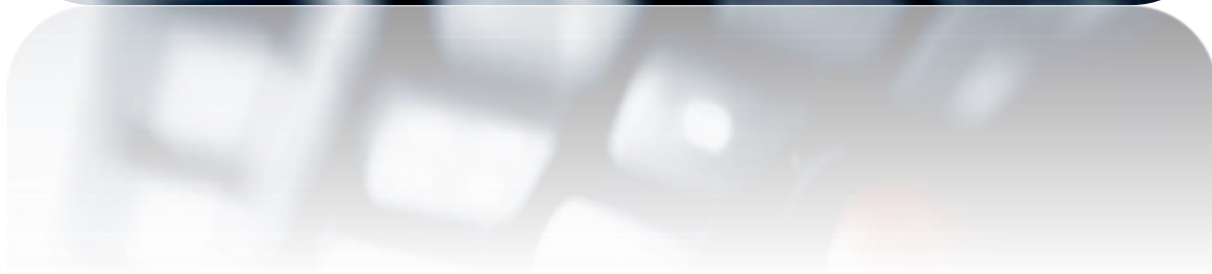
III.1. Préparation de la solution	42
III.1.1. Les solutions utilisées dans le dépôt	42
III.1.1.1. Le précurseur	42
III.1.1.2. Le solvant	43
III.1.1.3. Le catalyseur	43
III.2. La solution	44
III.3. Les substrats	44
III.3.1. Choix des substrats	44
III.3.1. Choix des substrats	45
III.4. Dépôt des couches minces	46
III.4.1. Montage expérimentale	46
III.4.2. Traitement thermique	47
III.4.2.1. Le séchage des couches minces	47
III.4.2.2. Recuit des couches minces	47
III.5. Méthodes de calcul des paramètres des couches minces TiO₂	49
III.5. 1. Mesure des propriétés structurales	49
III.5. 1.1. Détermination de la Taille des cristallites	49
III.5.1.2. Détermination la déformation et de densité des dislocations	50
III.5. 2. Mesure des propriétés optiques	50

III.5.2.1. Détermination de l'épaisseur de la couche	50
III.5.2.2. Détermination du coefficient d'absorption	52
III.5.2.3. Détermination du Gap optique	52
III.5.2.4. Détermination Le désordre (l'énergie d'urbach)	53
III.5. 3. Mesure des propriétés électriques	54

Chapitre IV : Résultats et discussions

IV.1. L'épaisseur des couches minces de TiO ₂	55
IV.2. Caractérisation structurale par la diffraction des rayons X	56
IV.2.1. Détermination de la taille des grains (D)	61
IV.2.2. Détermination de la déformation (ϵ)	62
IV.2.3. Détermination de la densité de dislocation(δ)	63
IV.3. Caractérisation optique par spectroscopie UV-Visible	64
IV.3.1. Spectres de transmittance	64
IV.3.2. Détermination de l'énergie de gap (E _g)	66
IV.3.2. Détermination l'énergie d'Urbach (E ₀₀)	68
IV.4. Caractérisation électrique	70
IV.4.1. Détermination la résistivité électrique (ρ) et La conductivité électrique (σ)	70
Conclusion générale	72
Références bibliographique	73
Résumé	

Introduction générale



Introduction générale

Les couches minces solides représentent une classe de matériaux qui suscite un intérêt tant du point de vue fondamental que technologique de plus en plus grandissant depuis le début des années 80. Elles peuvent être élaborées à partir de matériaux conducteurs, isolants, semi-conducteurs et polymères. L'épaisseur des films déposés sur des substrats peut varier d'un plan atomique (quelques Angströms) à plusieurs micromètres. Leurs propriétés physiques sont étroitement liées aux paramètres de dépôt. Actuellement, un des oxydes qui est très étudié en couches minces est l'oxyde de titane à cause de ses propriétés physiques très intéressantes [1].

Le dioxyde de titane est un matériau bon marché non toxique et a une grande stabilité chimique et mécanique. De plus, le dioxyde de titane possède de très bonnes propriétés semi-conductrices, ce qui a engendré un engouement important de la part des scientifiques pour des applications diverses, et notamment la photo-catalyse, les capteurs de gaz, les revêtements antireflets, les guides d'ondes optiques [1].

Les impuretés dans les couches minces de TiO_2 peuvent jouer un rôle bénéfique sur toutes ces propriétés, quand leur concentration est maîtrisée. Parmi ces propriétés, nous pouvons citer l'activité photocatalytique [2], la conductivité électrique [3], les propriétés magnétique, etc..... [4].

L'élaboration de ces nano-objets s'effectue par plusieurs techniques, le plus couramment utilisé est le procédé Sol-Gel, une technique alternative basse température de préparation d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (monolithes, fibres, films minces, poudres...), Cette grande diversité tant du côté des matériaux que la mise en forme à rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques comme l'optique et l'électronique [5]. Cette technique elle présente en outre, l'avantage d'utiliser une chimie douce et de pouvoir conduire à des matériaux très purs et homogènes [6].

Les caractérisations structurale et optique et électrique de ces couches élaborées ont été réalisées à l'aide des techniques expérimentales suivantes: la diffraction des rayons X (DRX), les spectroscopies UV-visible, La technique de quatre pointes.

L'objectif de ce travail est :

- Synthétisée la solution et réaliser des dépôts de couches minces, à l'aide d'un appareillage réalisé au sein du laboratoire.

- La déposition des couches minces de TiO_2 avec différentes nombres des couches par la méthode sol gel (spin coating).

- Réalisé les caractérisations structurales et optiques et électrique de couches minces de TiO_2 , obtenues par voie sol-gel.

- Optimisé les conditions de synthèse et de travail.

L'étude est répartie en quatre chapitres qui s'organisent comme suit :

Le premier chapitre : présente la définition des OTC, leurs propriétés et applications, concerne l'étude structural du dioxyde de titane et à l'identification de ces propriétés physique et atomique et électrique

Le deuxième chapitre : présente la définition des couche minces, et sur les techniques d'élaboration précisément la technique Sol – Gel (spin coating), et les techniques d'analyses utilisées dans la caractérisation des échantillons.

1- Diffraction des RX pour l'étude structurale (DRX).

2- Pour l'étude des propriétés optiques on a utilisé la spectroscopie UV VIS.

3- Pour les propriétés électriques, nous avons utilisé la technique de quatre points.

Le troisième chapitre : concernant la partie pratique : préparation des échantillons ; les traitements thermiques.

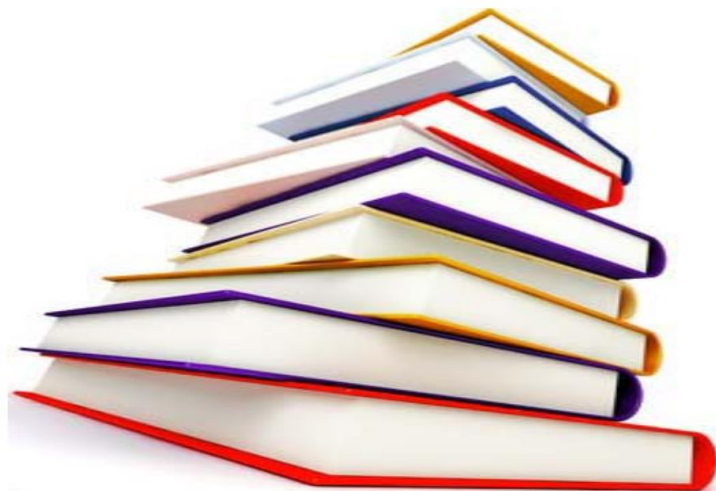
Le quatrième chapitre : s'intéresse à la discussion et l'analyse des résultats obtenus.

Chapitre I

Etude bibliographique

sur

Le dioxyde de titane



Ce chapitre est partagé en deux parties. La première partie est consacrée sur la définition et les essentielles propriétés des oxydes transparents et conducteurs (OTC_s). Dans la deuxième partie est réservé pour la définition de l'oxyde de titane ainsi que leurs propriétés structurale et physique avec quelques caractéristiques atomiques, optiques et électriques. Le chapitre donne aussi une idée sur les domaines d'applications de l'oxyde de titane.

I.1. Les oxydes transparents et conducteurs

I.1.1. Définition

Les oxydes transparents et conducteurs (Transparent Conductive Oxides : **TCO**) sont des matériaux prometteurs. Depuis la découverte au début du siècle de la double propriété de conductivité électrique et transparence dans le domaine du visible [7], la recherche s'est vraiment intensifiée à partir des années 80. L'avènement de nouvelles technologies avec la démocratisation des écrans plats ou des panneaux solaires a contribué à cette émergence.

I.1.2. Les propriétés des TCO

Historiquement, la première coexistence d'une conductivité électrique et d'une transparence optique dans le visible a été observée en 1957 sur des couches minces d'oxydes de cadmium CdO [8]. Cependant, les avancées dans le domaine des oxydes transparents et conducteurs ont seulement émergé dans les années 40. En 1956, Thelen et al. [9] démontrent cette bivalence de l'oxyde d'indium. Après des années de recherche, le dopage à l'étain de cet oxyde a permis l'obtention des propriétés connues de l'ITO d'aujourd'hui.

I.1.2.1. Les propriétés optiques

L'existence d'une fenêtre optique couvrant tout le domaine du visible est caractéristique des TCO_s. La transmission optique est définie comme le rapport entre l'intensité de la lumière incidente et l'intensité de la lumière transmise à travers le matériau considéré. Le spectre d'absorption se déduit des spectres de transmission et de réflexion [10].

I.1.2.2. Les propriétés électriques

La physique des semi-conducteurs à grand gap décrit les propriétés électriques des TCO_s. La conductivité σ s'exprimant en $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ est le produit de la densité de porteurs de charges n_V en cm^{-3} , de la mobilité μ de ces charges en $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et de la charge électrique

élémentaire de l'électron q (formule II.1). La résistivité ρ , définie comme l'inverse de la conductivité, s'exprime en $\Omega.cm$ [9,11].

$$\sigma = q n_v \mu = \frac{1}{\rho} \quad (I.1)$$

Une propriété électrique de surface importante dans le domaine des TCO_s est la résistance surfacique R_s définie comme le rapport de la résistivité par l'épaisseur de la couche suivant la relation (I.2) [9]:

$$R = \frac{\rho}{e} \quad (I.2)$$

I.1.2.3. Propriétés générales de TCO

En plus de bonnes propriétés optiques et électriques, d'autres critères influencent les choix des matériaux et des méthodes de dépôt. La gravure des couches, le coût de production ou encore la toxicité sont importants. La fréquence de plasma, la dureté des couches et l'adhérence, la tenue thermique et chimique des couches sont également des paramètres essentiels. Gordon a étudié les différentes influences de tous ces paramètres donnant des critères pour diverses applications [7].

Le contrôle des paramètres de la méthode de dépôt est d'une grande importance pour la croissance de films de TCO de haute qualité. Les propriétés physiques du film mince de TCO sont fortement liées à la structure, à la morphologie et à la composition du dépôt. Ces facteurs sont influencés par les paramètres de dépôts des différentes techniques. Pour les TCO, une grande variété de techniques de dépôt est utilisée.

Les TCO_s doivent posséder une haute conductivité électrique et une faible absorption dans le visible. C'est pourquoi, des essais d'évaluation quantitative de la qualité du TCO ont été proposés sous la forme de « figures de mérite » [Hacicke 1976] dont un exemple est décrit par l'équation de Gordon (I.3) [9, 12].

$$\frac{\sigma}{\alpha} = - \frac{1}{R_{sq} \ln(T+R)} \quad (I.3)$$

σ [$\Omega^{-1}cm^{-1}$] : conductivité.

α [cm^{-1}] : coefficient d'absorption.

R_{sq} [Ω_{sq}] : résistance carrée.

T [%] : transmission totale.

R [%] : réflexion totale.

I.1.3. Applications des TCO

Les propriétés des TCO_s démontrées précédemment permettent d'envisager leur emploi dans de nombreuses applications. Les principales utilisations de ces matériaux sont:

- écrans plats.
- fenêtre antigel.
- fenêtre réfléchissant la chaleur (bâtiment, four,...).
- protection électromagnétique.
- cellules solaires : comme contact avant à travers lequel la lumière doit

Passer afin d'entrer dans la cellule.

Pour chaque application le TCO est choisi en fonction des exigences de fabrication et des propriétés (stabilité contre quelques éléments...) nécessaires à l'application [10].

I.2. Le Dioxyde de Titane

I.2.1. Généralité

L'oxyde de titane TiO_2 est un semi-conducteur ayant des propriétés physico-chimiques intéressantes de par sa stabilité chimique, son bas coût et de nombreux autres aspects présentés dans ce qui suit. En 2010, la production mondiale de TiO_2 utilisé comme pigment est estimée à 5,3 millions de tonnes, 55 à 60% par le procédé au chlore, 40 à 45% par le procédé sulfurique, principalement, en Chine. Cette production a atteint en 2012, 6,55 millions de tonnes et le marché devrait atteindre 6,8 millions de tonnes en 2016. L'oxyde de titane est très stable chimiquement, non volatil et ininflammable. Il est non toxique et il a à la fois un indice de réfraction très élevé et un constant diélectrique très élevée. Il est obtenu à partir du minerai du titane, environ 95% de la quantité de minerai extraite est utilisée pour la production du pigment et seulement 5% pour la préparation du métal [13].

Le dioxyde de titane (TiO_2) est un matériau unique en raison de ses propriétés souples qui englobent un indice de réfraction élevé, une large bande interdite (3.2 eV), et une

résistance aux impacts chimiques et physiques. De plus, le dioxyde de titane possède de très bonnes propriétés semi-conductrices, ce qui a engendré un engouement important de la part des scientifiques pour des applications diverses, et notamment pour la photocatalyse, les revêtements antireflets, les guides d'ondes optiques, les cristaux photoniques, les dispositifs à base de structure métal /ferroélectrique/isolant/ semi-conducteur [14].

L'oxyde de titane (TiO_2) a été le sujet de plusieurs études à cause de ses propriétés optiques, électrique et ses propriétés photocatalytiques qui dépendent sa structure cristalline. Les propriétés de TiO_2 dépendent de plusieurs paramètres à savoir la nature de la phase, la microstructure, la cristallinité et la composition chimique. Ces paramètres peuvent être modifiés soit par la méthode de préparation soit par le traitement thermique ou soit par des ajouts. La modification des propriétés de TiO_2 , en utilisant un métal dopant, dépend à la fois du type de métal de sa concentration et de sa distribution [13].

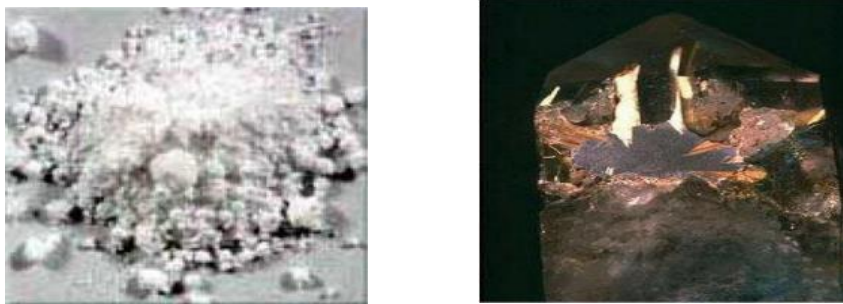


Figure I.1 : Dioxyde de titane.

I.2.2. Propriétés structurales

I.2.2.1. Les différentes formes d'oxyde de titane

Le dioxyde de titane existe sous plusieurs formes dont les trois principales sont l'anatase, le rutile et la brookite [15]. Leurs formes sont représentées sur la (figure I.2).



Figure I. 2 : Espèces minérales formée d'oxyde de titane: (a) anatase; (b) rutile; (c) brookite [16].

Actuellement, onze variétés de dioxyde de titane sont répertoriées. Dont sept sont stables à température et à pression ambiante : TiO_2 (H) Type **Hollandite**, TiO_2 (B) Type **Bronze de Wadsely**, TiO_2 (R) Type **Ramsdelite**, l'anatase, la brookite, le rutile et la columbite isotype à $\alpha\text{-PbO}_2$ (ou $\text{TiO}_2\text{-II}$, columbite) et quatre qui ne sont stables qu'à haute pression : la baddeleyite ($\text{TiO}_2\text{-III}$), le TiO_2 type OI, le TiO_2 type OII (cotunnite) et le c- TiO_2 (type CaF_2) [17,18].

Seuls l'anatase et le rutile jouent un rôle important dans les applications industrielles [13].

Tableau I.1 : paramètres cristallins et densité massique des variétés de TiO_2 [19].

	a(Å)	b(Å)	c(Å)	β (°)	V(Å ³)	Z	D
TiO₂(H)	10.182	10.182	2.966	90	307.49	8	3.45
TiO₂(B)	12.163	3.735	6.513	107.29	282.51	8	3.76
TiO₂(R)	4.9022	9.459	2.9583	90	137.18	4	3.87
TiO₂(II)	4.531	5.494	4.9	90	122.07	4	4.35
TiO₂(III)	4.606	4.986	4.933	99.17	111.84	4	4.75
TiO₂ OI	9.046	4.834	4.621	90	202.07	8	5.25
TiO₂ OII	5.163	2.9898	5.966	90	92.09	4	5.76
c-TiO₂	4.516	4.516	4.516	90	92.10	4	5.76

I.2.2.1.1. La structure rutile

La rutile, phase thermodynamiquement stable [13], Il réfracte fortement la lumière, avec un indice de réfraction élevé de valeur comprise entre (2.7-3.1)[20], n'est pas très dur, il est connu aussi sous les noms suivants : Cajuelite, Rutilite, Crispite, Edisonite. Une absorptivité en UV, ainsi il a été largement appliqué dans les pigments et dans les opacifiés, La maille du rutile est quadratique ou tétragonale ($a = b = 4.5937 \text{ \AA}$ $c = 2.9581 \text{ \AA}$ [21]), comme la maille de l'anatase, mais elle est assez allongé suivant l'axe c (canatase= 9.514 \AA) [13] , $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$, Elle possède en propre 1 atome de titane et 2 atomes d'oxygènes. Cette forme est stable à haute température [22].

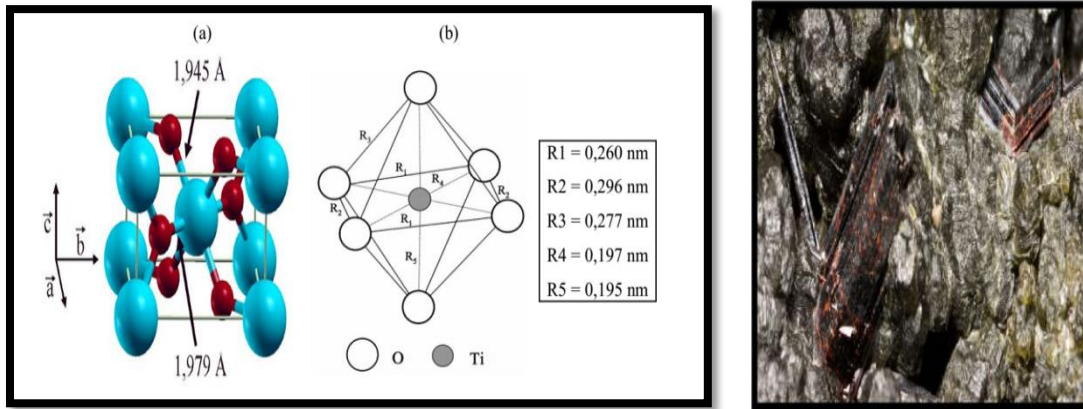


Figure I. 3 : (a) Structure de la phase rutile de TiO₂. (Ti en bleu, O en rouge)
 (b) Structure de l’octaédre constitife du rutile [19,20].

Tableau I. 2 : propriétés du rutile.

Caractérisation	Spécifications
Catégorie	Minéral
Formule brute	TiO ₂
Système cristallin	Tétraгонаle
Habitus	Octaédrique
Indise de réfraction	2.61-2.9
Transparence	Transparent à opaque
Densité	4.2-4.3

I.2.2.1.2. La Structure anatase

L’anatase cristallise dans un système quadratique ou tétraгонаle, dont les paramètres de maille sont $a=3.7842 \text{ \AA}$ et $c=9.5146 \text{ \AA}$ [23], $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$, elle a une densité théorique de 3.893, son indice de réfraction compris entre (2,55-2,75), chaffée au de la de 700C° elle transforme en rutile. La structure cristalline de l’anatase est nettement plus complexe que cette du rutile, les octaèdres y ont été « déformés» [24]. La maille d’anatase est représentée sur la (figure I.4).

L'anatase est également un isolant avec une bande interdite d'environ 3,2eV, La structure cristalline est formée d'octaédres reliés entre eux par des arêtes, ces octaédres étant allongés suivant l'axe c. Elle possède en propre 2 atomes de titane et 4 atomes d'oxygènes. Cette structure est formée à des températures plus basses que celles de la formation du rutile et celles du brookite, elle se cristallise à environ 400°C et elle partage plusieurs propriétés avec le rutile tel que la dureté et la densité [13].

L'anatase est principalement utilisée comme pigment et opacifiant pour toutes sortes d'applications [24] :

*peinture : le blanc de titane, mais aussi comme agent opacifiant pour toutes les teintures, papier, plastiques, céramiques, dentifrices.

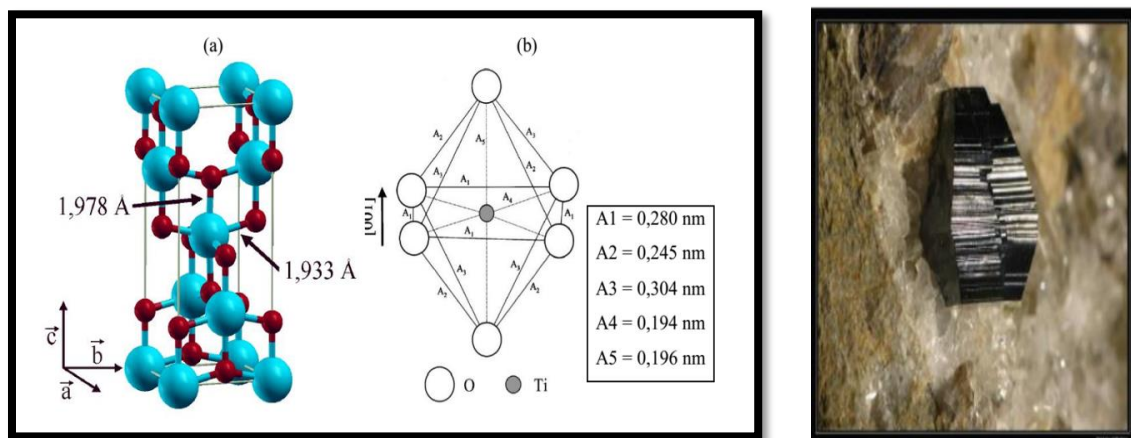


Figure I.4 : (a) Structure de la phase anatase de TiO_2 . (Ti en bleu, O en rouge)

(b) Structure de l'octaédre constitutif de l'anatase [19].

I.2.2.1.3. La structure brookite

La brookite se cristallise dans le système cristallin orthorhombique. Ses paramètres de maille sont :

$$a = 09.16 \text{ \AA} ; b = 05.43 \text{ \AA} ; c = 05.13 \text{ \AA}.$$

La synthèse de la brookite pure est très difficile à réaliser. La plupart des études portant sur la synthèse du TiO_2 brookite montrent la présence simultanée des phases de brookite et du rutile et/ou de l'anatase. A hautes températures, à partir de 750 °C, la brookite se transforme en rutile. Elle a une masse volumique $\rho_m = 4.12 \text{ g/cm}^3$, intermédiaire entre celle de l'anatase ($\rho_m = 3.89 \text{ g/cm}^3$) et du rutile ($\rho_m = 4.25 \text{ g/cm}^3$) [19].

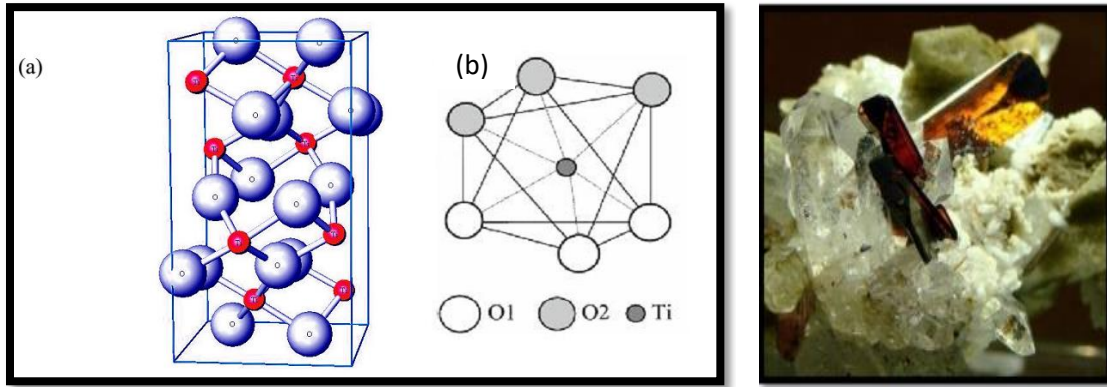


Figure I.5 : (a) Structure de la phase brookite de TiO_2 . (Ti en rouge, O en bleu)
 (b) Structure de l’octaèdre constitutif de la brookite [25].

I.3. Généralités sur les caractérisations de TiO_2

I.3.1. Caractérisation atomiques

Tableau I.3 : Paramètres cristallins des différentes structures de TiO_2 [26].

Elément	Rayon atomique (nm)
O	0.066 (covalent)
Ti	0.146 (métallique)

Elément	Rayon ionique (nm)
O (-2)	0.14
Ti (+4)	0.064

I.3.2. Caractérisation thermique

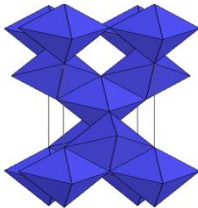
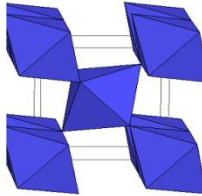
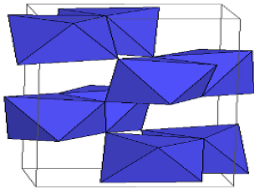
Tableau I.4 : Différents paramètres thermiques [27].

Les structures	Point de fusion (c°)	Point d’ébullition (à la pression pO_2 101.325 KPa)	Capacité calorifique standard C_{op} , 298.15 J/(mol. $^\circ C$)
Rutile	1870	2927	55.06
Anatase	-	-	55.52

I.3.3. Caractérisation physiques des différentes structures de TiO₂

Les paramètres physique des différentes structures de l'oxyde de titane est illustrée dans le tableau suivant [28] :

Tableau I.5 : Caractéristique des différentes structures de TiO₂.

Polymorphe de TiO ₂	Anatase	Rutile	Brookite
Nom	Dioxyde de Titane	Oxyde de Titane	Titania
Formule chimique	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂
Taille moyenne de cristal	0.14 à 0.17 μm	0.17 à 0.24 μm	/
La structure	quadratique	Quadratique	Orthorhombique
Les paramètres de maille (Å°)	a=b=3.784 c=9.514	a =b=4.549 c=2.959	a=9.184 b=5.447 c=5.145
Z	4	2	8
Couleur	bleu	Bleu à crème	Brun foncé au noir verdâtre
La masse volumique (g.cm⁻³)	3.84	4.26	4.17
La masse moléculaire relative	79.9	79.9	79.9
Densité volumique (kg/m³)	3830	4240	4170
Volume d'espace par unité TiO₂ (Å³)	34.1	31.0	32.2
Dureté (échelles de mohs)	5.5 à 6.0	5.5 à 6.5	5.5 à 6.0
La liaison Ti-O (Å°)	1.917	1.959	1.9
La liaison Ti-Ti (Å°)	/	2.96	/
La forme de structure			

I.3.4. Caractérisation optique

Tableau I.6 : Indice de réfraction [27].

	n_g	n_m	n_p
TiO₂ (rutile)	2.9467	-	2.6506
TiO₂ (anatase)	2.5688	-	2.6584
TiO₂ (brookite)	2.8090	-	2.6770

I.3.5. Caractéristique électriques

Tableau I.7 : Constante diélectrique [28].

	Fréquence (Hz)	Température (k)	Constante diélectrique
Rutile, perpendiculaire à l'axe optique	10^8	290-295	86
Rutile, parallèle à l'axe optique	-	290-295	170
Rutile, perpendiculaire à l'axe c	10^4	298	160
Rutile, le long de l'axe c	10^7	303	100

I.4: Le diagramme d'équilibre titane-oxygène

Depuis le diagramme de phase, le rutile est la structure la plus stable elle existe dans un domaine de température inférieur à 1870°C, qui est la température de fusion de TiO₂. Cependant la structure anatase disparaît totalement à une température supérieure à 700°C suite à une transformation irréversible anatase-rutile. Cette transformation peut avoir lieu à des températures inférieures ou supérieures à 700 °C à savoir du type et du pourcentage d'impuretés qui contient la matrice du TiO₂. Quand la stœchiométrie du dioxyde de titane varie de 0 à 2, nous trouvons les phases suivantes : Ti, Ti₂O, TiO, Ti₂O₃, Ti₃O₅, Ti_nO_{2n-1} et TiO₂ (figure I.5) [19].

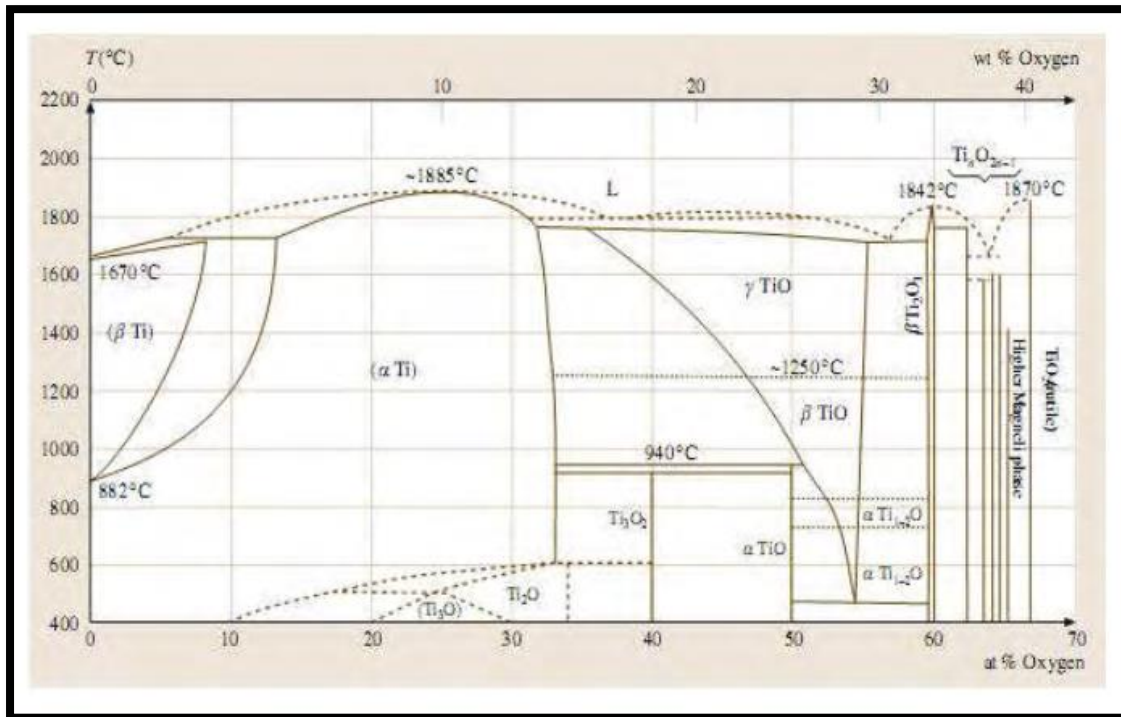


Figure I.6 : diagramme d'équilibre titane-oxygène [29].

I.5. Types de défauts et leurs mobilités

Comme tout cristal, le TiO_2 peut être pollué par des impuretés, principalement le calcium. Ce dernier perturbe la reconstruction des surfaces terminales. Cependant ce sont les défauts intrinsèques du TiO_2 qui sont les plus intéressants pour comprendre ses propriétés. Ils se retrouvent aussi bien en surface que dans le volume et sont généralement créés lors d'un chauffage à haute température du cristal ($T > 850\text{K}$) [30]. On en rencontre plusieurs types : lacunes d'oxygène, atomes de titane interstitiels, défauts linéaires ou même plans de cisaillement.

On observe que les atomes, tant d'oxygène que de titane, peuvent se déplacer le solide et à sa surface :

- Atomes d'oxygène : lorsqu'un atome est voisin immédiat d'une lacune d'oxygène, il peut se déplacer sur ce site libre. A son tour, un nouvel atome peut agir de même, et ainsi de suite. La mobilité des atomes d'oxygène peut donc être vue comme une migration des lacunes [31].
- Atomes de titane : dans le cas de la structure cristallographique rutile, les atomes de titane ont été observés migrant préférentiellement selon la direction $[001]$ sous la forme de **Ti** interstitiels [10].

I.6. Les propriétés de TiO₂

I.6.1. Propriétés générales de TiO₂

Le dioxyde de titane est un produit réfractaire, possède une température de fusion de 1892 C° sous l'air, il est stable dans les conditions normales, inodore, et incombustible et n'est pas un comburant. Son numéro d'inscription CAS est 13463-67-7, classé parmi les bons absorbeurs d'irradiation UV. Il est également connu sous les noms suivants :

Anatase, brookite, rutile, oxyde titanique, anhydride titanique, bioxyde de titane, peroxyde de titane et le blanc de titane.

Maintenant, nous allons aborder les propriétés de l'oxyde de titane avec précision dans le domaine électronique et électrique optique [32].

I.6.2. Propriétés électroniques

Le TiO₂ peut être considéré soit comme un semi-conducteur de type n à large bande interdite, soit comme un oxyde à band gap étroit. Il possède une bande interdite légèrement supérieure à 3eV. Dans son état stœchiométrique, les états occupés dérivent principalement des atomes d'oxygène ; les états libres dérivent des atomes de Ti. Une fois réduit, le matériau contient des lacunes d'oxygène [10]. Pour les trois formes cristallines de TiO₂ précédemment citées, la bande de valence est formée par le recouvrement des orbitales e_g du titane et 2_p de l'oxygène (Figure I.6). La bande de conduction est quant à elle formée par les orbitales e_g et t_{2g} du titane [19].

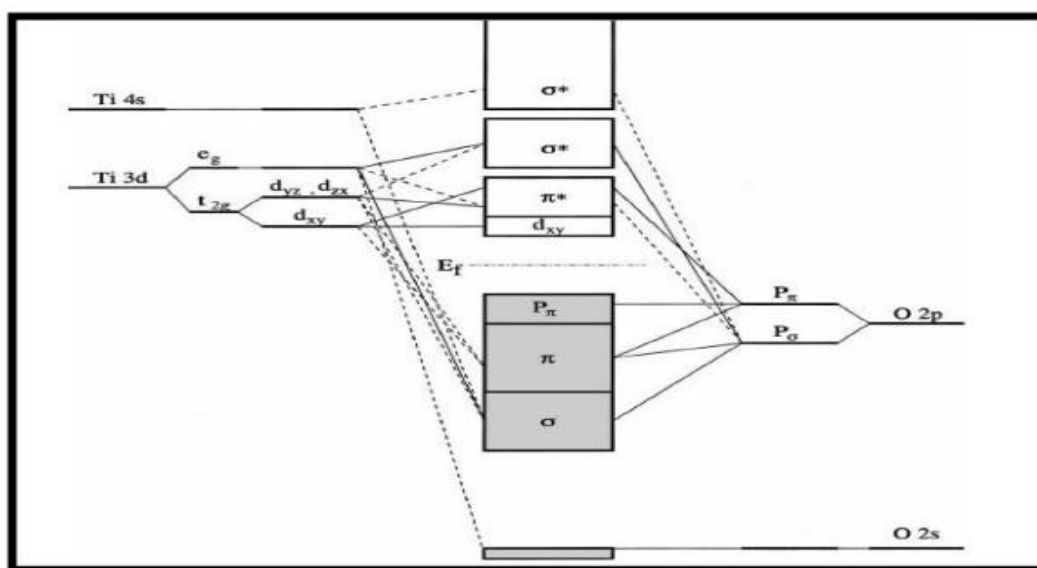


Figure I.7 : Représentation schématique de la structure électronique de TiO₂ [14].

I.6.3. Propriétés optiques

Les différentes variétés d'oxyde de titane ont un indice de réfraction n élevé dans le visible. Parmi les trois phases cristallines stables, c'est le Rutile qui possède le plus grand indice ($n \sim 2,66$) plus élevé que celui de la variété anatase ($n \sim 2,54$). Ceci combiné à un coefficient de diffusion de la lumière visible élevé, font de la phase Rutile un pigment blanc de choix pour l'industrie (peintures, colorant alimentaire ou pharmaceutique...) [33.34].

Le TiO_2 se présente ainsi comme un matériau semi-conducteur avec une large bande interdite (band-gap). Les gaps du Rutile, d'Anatase et de la Brookite ont pour valeur 3 eV, 3,2 eV et 3,1 eV respectivement (E_g entre la bande de valence (correspondant à l'orbital O_{2p}) et la bande de conduction (correspondant au Ti_{3d} orbital). Ces valeurs de gap donnent lieu à des transitions correspondant à des photons se situant dans le domaine de l'ultraviolet [35].

I.6.4. Propriétés électriques

Le dioxyde de titane est un semi-conducteur de type n, les monocristaux de TiO_2 a une résistivité d'environ $10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ à température ambiante, et d'environ $10^7 (\Omega \cdot \text{cm})$ à 250°C . Ces valeurs sont similaires à conductivités rapportés pour un monocristal de rutile : à 30°C la conductivité était $5 \times 10^{-14} (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$ tandis qu'à 260°C elle est diminuée à $3.3 \times 10^{-9} (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$ [36].

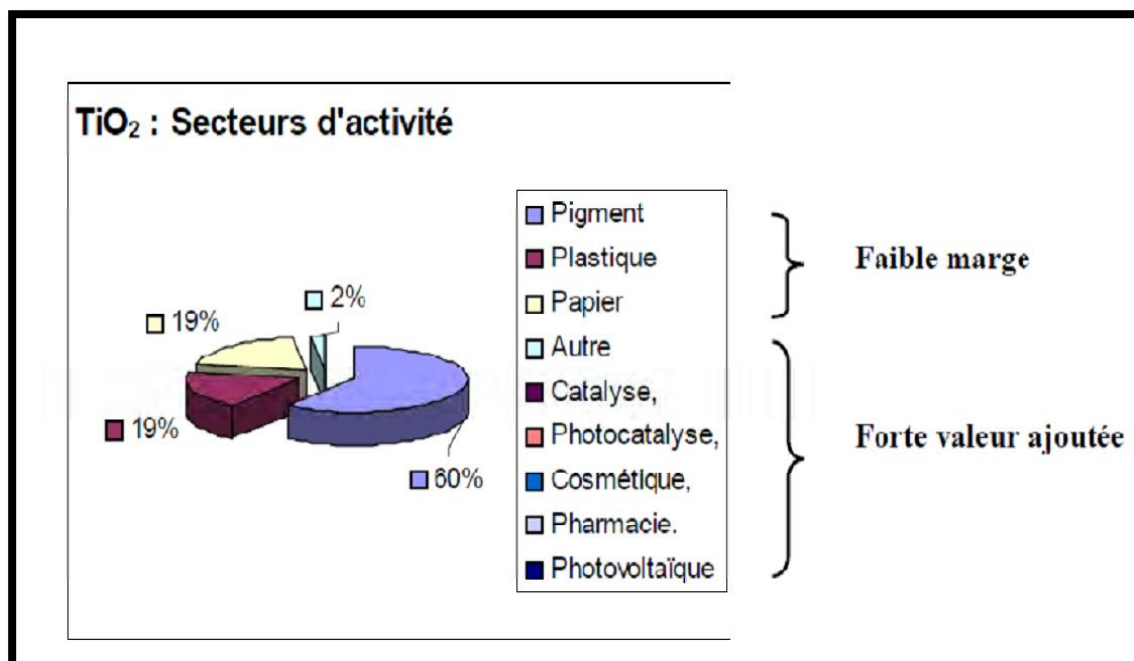


Figure I.8 : Marché mondial de TiO_2 : 4.5 Million de tonnes /an [29].

I.7. Les applications de TiO₂

Comme tous les oxydes de métaux de transitions, le dioxyde de titane présente de nombreuses applications, tant dans le domaine de la catalyse qu'en électronique ou en optique. Etant facilement réductible, le dioxyde de titane occupe une place privilégiée parmi ces oxydes [37].

I.7.1. Photocatalyse hétérogène

Depuis la découverte des propriétés photo-électrochimiques du TiO₂, notamment la capacité à décomposer l'eau, en produisant de l'hydrogène en 1972. La photocatalyse commence alors à avoir plus d'attention, dès lors, les recherches s'accroissent, et les applications de cette technologie émergente se diversifient. Les propriétés électroniques du TiO₂, son faible coût économique, sa stabilité chimique, et sa non toxicité, font de lui un catalyseur de choix pour cette technologie.

Le tableau I.8, résume les domaines d'applications du TiO₂ dans la photocatalyse. Le Japon est leader dans ce domaine, la commercialisation de ces produits auto nettoyants a commencé au début des années 90, cette industrie a réalisé une croissance fulgurante, avec un marché de 30 billions de Yens Japonais en 2003, et plus de 2000 compagnies ont investi massivement dans cette technologie émergente en proposant une large variété de produits (tableau I.8) [38].

Tableau I.8 : Récapitulatif des applications du TiO₂ en photocatalyse [38].

Catégorie	Application	Propriétés
Matériaux de constructions	Ciment, tuiles, vitre, tentes, feuilles de plastique, panneaux en aluminium, enduits, rideau	Autonettoyant, antibactérien
	papier peint, abat-jour de fenêtre	
Système de purifications d'effluents	Murs insonorisés, murs de tunnel, enduits, panneaux signalétiques et réflecteurs, dépôt sur lampes de tunnels	purification de l'air purification de l'eau
	Purificateur d'air, climatiseurs, système de purification pour l'eau usagée et eaux d'égout, système de purification pour des piscines	
Hôpitaux	Carrelage, murs de salle d'opération, outils, uniformes	Stérilisation (TiO ₂ -Cu) Autonettoyant

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

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

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

Les réactions photocatalytiques avec le TiO_2 , sont limitées à des longueurs d'ondes inférieures à 400 nm, c'est-à-dire dans l'ultraviolet UV figure (I .7) [39].

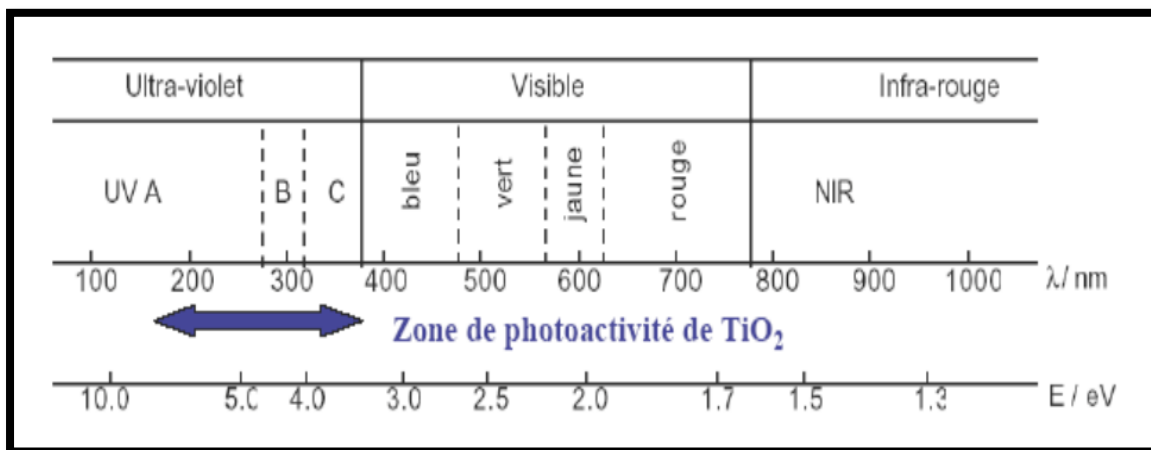


Figure I .9 : Spectre de la lumière avec la zone d'action du TiO_2 [40].

Des matériaux pouvant travailler dans le visible sont plus souhaitables en termes d'utilisation de la lumière naturelle. En effet, seulement 5% de la lumière solaire est utilisée dans le cas de l'anatase. Pour cette raison, le dopage de TiO_2 anatase a été étudié pour déplacer son gap dans le visible.

Il a été montré que le dopage par différents métaux de transition comme V, Cr, Mn, Fe et Ni, permet un décalage vers le visible de la bande d'absorption du TiO_2 . Ce décalage dépend de la quantité de dopant introduite. L'efficacité dans le décalage est la suivante : V, Cr, Mn, Fe, Ni. Ceci permet d'utiliser la lumière solaire plus efficacement et ce jusqu'à 20% à 30% de mieux [41].

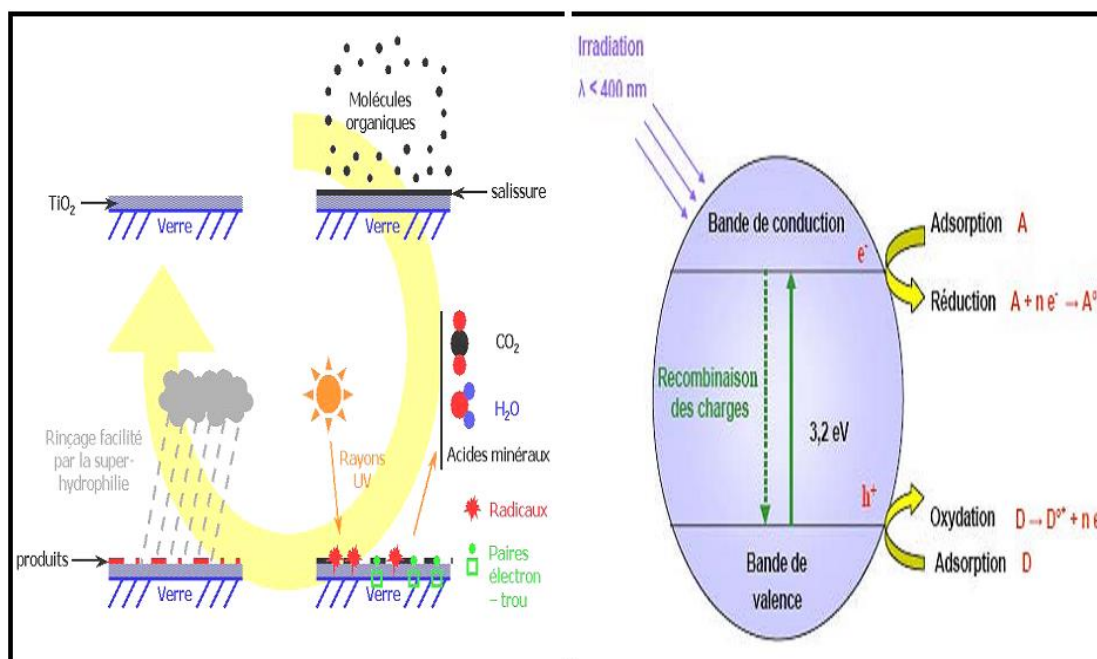


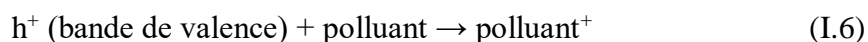
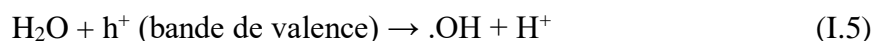
Figure I .10 : Principe de la photocatalyse hétérogène avec le semi-conducteur TiO_2 [42].

Mode d'action photocatalytique de TiO_2

Le processus photocatalytique repose sur l'excitation de TiO_2 par un rayonnement lumineux de longueur d'onde inférieure à 387 nm, ce qui correspond à une énergie supérieure ou égale à la largeur de la bande interdite (3,2 eV) :



Un électron de la bande de valence est promu à la bande de conduction avec formation d'un trou positif (h^+). Les trous réagissent avec l'eau et les polluants organiques adsorbés sur la surface de TiO_2 , suivant les réactions (I.5) et (I.6) :



Les radicaux hydroxyles formés dans la réaction (I.5) participent également à la dégradation des polluants :



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



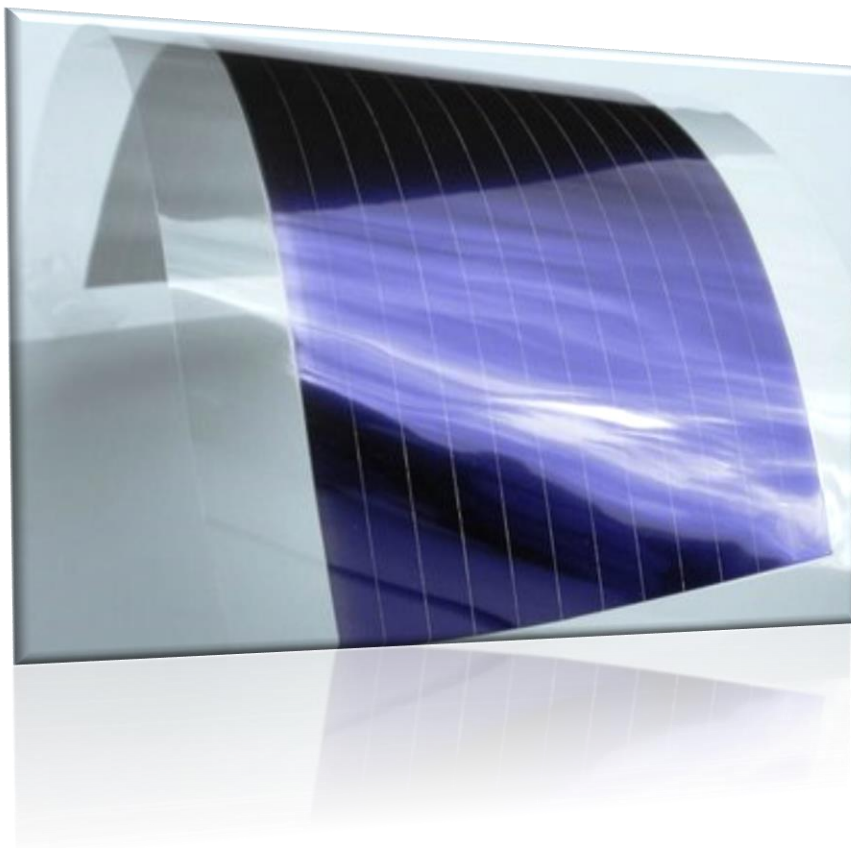
La vitesse de formation des paires électron-trou sous l'impact des photons réaction (I.4) dépend de l'intensité de la lumière d'incidence et des propriétés optiques et physiques du photocatalyseur. La vitesse de diffusion des paires et leur taux de recombinaison dépendent de plusieurs facteurs, essentiellement structuraux : La composition allotropique [43], la cristallinité [44], la taille des cristallites [45], et le taux de dopage ionique [46]. Ces facteurs ont une influence sur l'activité photocatalytique également. D'autre part, l'activité photocatalytique dépend de la nature chimique du polluant et de la complexité chimique de sa molécule [41].

I.7.2. optique

Les revêtements de dioxyde de titane présentent des propriétés favorables pour le guidage optique, notamment pour amplifier des signaux dans des films dopés avec des ions de terre rare [47,48] ou pour modifier l'indice de réfraction de la surface verres [49,50]. Les applications de TiO₂ concernent également la microélectronique, la conversion de l'énergie solaire [7] et les capteurs de gaz.

Chapitre II

Technique de dépôt et méthodes de caractérisation des couches minces



Ce chapitre est séparé en deux parties. La première partie on a donné une description des diverses techniques de dépôt des couches minces et en particulier le procédé Sol-Gel. Dans la deuxième partie, nous présentons le principe des différentes méthodes utilisées pour caractériser les couches minces.

II.1. Définition d'une couche mince

On appelle une couche mince à un matériau dont l'une des dimensions, en général l'épaisseur, est très petite devant les deux autres dimensions. Cette faible distance entre les deux surfaces limites du matériau entraîne une perturbation des propriétés physique selon cette dimension [22].

II.2. Méthodes d'élaboration des couches minces

Au cours des vingt dernières années, les procédés de croissance d'un matériau solide à partir d'une phase gazeuse, couramment appelés CVD et PVD ont connu un essor important, dans des domaines aussi différents que l'industrie micro-électronique ou les industries de fabrication métallurgiques.

Dans les deux cas, les exigences industrielles ont fait progresser les études tant sur le plan du matériau déposé que sur les techniques de dépôt [1].

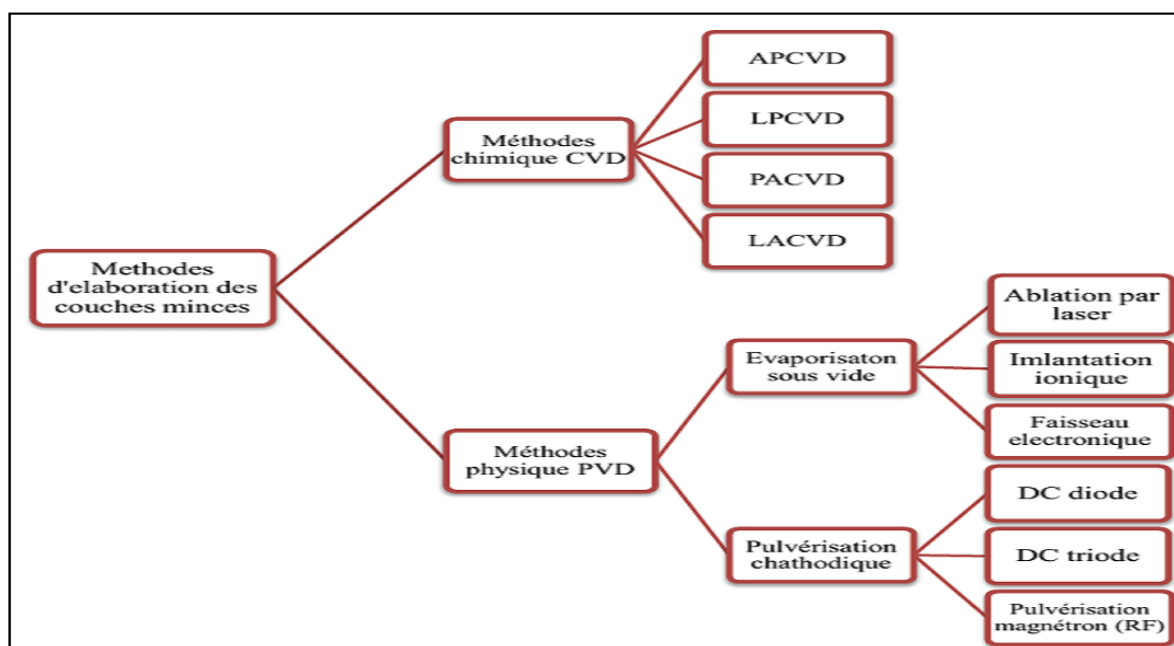


Figure II.1: Classification des méthodes de dépôt des couches minces par voie sèche [51].

II.2.1. Méthodes physiques

➤ Dépôt physique en phase vapeur (PVD)

Les dépôts physiques en phase vapeur sont faciles à contrôler aussi les couches obtenues par PVD sont denses. La technique PVD est basée sur la vaporisation ou la sublimation du matériau à déposer. Celui-ci est mis dans un creuset sous vide, puis il est chauffé à haute température à l'aide d'un filament ou avec un faisceau d'électrons intense et énergétique ou bien en utilisant un laser. Une fois évaporé, le matériau sous forme des molécules, atomes ou clusters se dépose par condensation sur le substrat formant ainsi la couche mince recherchée [52].

Ces techniques ont été largement utilisées pour l'obtention des revêtements réfractaires résistant à l'érosion et à l'usure, comme par exemple l'Alumine Al_2O_3 et l'Acier inoxydable [15].

Le dépôt physique en phase vapeur (PVD) présente beaucoup d'avantages par rapport au dépôt chimique en phase vapeur, par exemple les films sont denses, le processus est facile à contrôler et il n'y a pas de pollution [15].

Les procédés PVD les plus utilisés sont :

- 1- Evaporation sous vide ;
- 2- La pulvérisation cathodique ;
- 3- Ablation laser.

II.2.2. Méthodes chimiques

➤ Dépôt chimique en phase vapeur CVD

Le dépôt est réalisé grâce à une réaction chimique, initiée par des précurseurs sous forme gazeuse, dans un réacteur sous vide. La réaction est thermiquement activée par le chauffage du substrat [53].

Le principal avantage de cette technique est la rapidité de mise en œuvre à des températures relativement basses.

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

Ce procédé permet d'obtenir des films d'épaisseurs très variables aussi bien sur substrats isolants que conducteurs. Cette technique est caractérisée par son faible coût et elle permet

d'obtenir des dépôts sur des formes complexes et sans nécessité d'un vide poussé. Les principales faiblesses associées à cette technique sont la déformation du substrat due au gradient thermique et la diffusion d'impuretés provenant du substrat chauffé.

Les variantes du procédé sont :

- LPCVD (Low Pressure Chemical Vapor Deposition), c'est le cas de réacteur à paroi chaude qu'il est chauffé directement.

- PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) ou PACVD (Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition).

- MOCVD: Metal-Organic Chemical Vapor Deposition.

Le schéma de dépôt en phase vapeur (CVD) présente dans la figure I.2 :

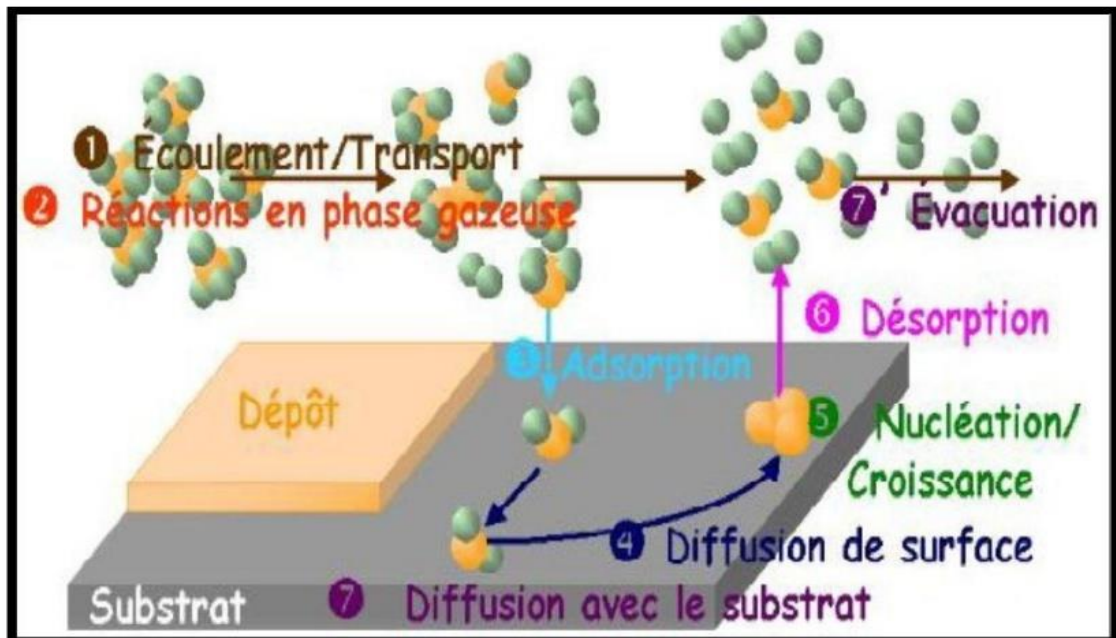


Figure II.2 : Schéma de dépôt en phase vapeur (CVD) [54].

II.2.3. Autres méthodes de dépôt des couches minces

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

➤ Dépôt par spray pyrolyse

Une solution de deux ou plusieurs composés réactifs est vaporisée puis projetée à l'aide d'un atomiseur sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation thermique de la réaction chimique entre les composés réactifs et le substrat. L'expérience peut être réalisée soit à l'air, soit sous atmosphère contrôlée [41].

II.3. Le procédé sol-gel

II.3.1. Historique

La première synthèse «sol- gel» d'un verre de silicium a été décrite par un chimiste français J.J. EBELMEN en 1945. Selon ses observations, «sous l'action d'une atmosphère humide, un éther silicique se transforme progressivement en une masse solide transparente qui n'est autre que de la silice comparable au cristal de roche le plus limpide» le procédé «sol-gel» était né, Mendeleev [55] proposa l'intervention de multiples phénomènes de condensation pour former des polysiloxanes de fortes masses, mais le début réel des matériaux sol-gels n'eut lieu qu'à partir des années 1930. Coïncidant avec la reconnaissance du modèle covalent des polymères, permettant d'établir les bases fondamentales dans la compréhension des mécanismes d'hydrolyse et de condensation. Mais il fallut attendre près d'un siècle pour que cette idée soit reprise par l'industrie verrière. Le premier brevet «sol-gel» a été déposé en 1939 en Allemagne par Schott glaswerke pour la réalisation de rétroviseurs. Ces rétroviseurs, commercialisés en 1959, ont été suivis de beaucoup d'autres produits, en particulier des revêtements antireflet qui améliorent les propriétés optiques des vitrages pour bâtiment.

II.3.2. Définition de la méthode sol-gel

La méthode sol-gel permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (monolithes, films minces, fibres, poudres). Cette grande diversité, tant de matériaux que de mise en forme, a rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques comme l'optique [56] l'électronique [57], les biomatériaux [58]. Elle présente, en outre, l'avantage d'utiliser une chimie douce et de pouvoir conduire à des matériaux très purs et stœchiométriques [59]. Le principe de base du procédé sol-gel (correspondant à l'abréviation de «solution-gélification» est le suivant : une solution à base de précurseurs en phase liquide, se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques de type polymérisation à température ambiante (figure II.4).

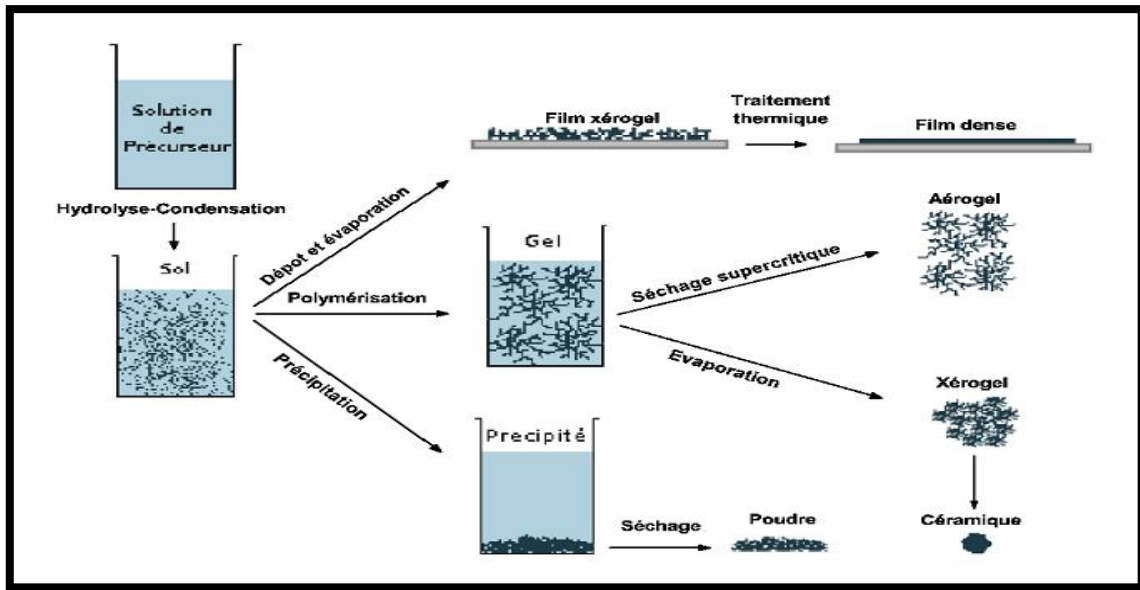


Figure II.3 : Schéma de principe de la synthèse sol-gel d'un oxyde cristallin, Westin [60].

II.3.3. Les différentes étapes des procédés Sol-Gel

Le principe de la voie Sol-Gel est d'obtenir des matériaux inorganiques sous forme de films de haute qualité optique à partir d'une solution organique. L'obtention d'un film Sol-Gel s'effectue en trois étapes [37]:

- La première est l'élaboration d'une solution d'alcoxyde métallique.
- La seconde est le dépôt de la solution, sous forme de couche fine, sur un substrat.
- La dernière étape est le traitement thermique de la couche gélifiée afin d'éliminer les composés organiques et densifier le film.

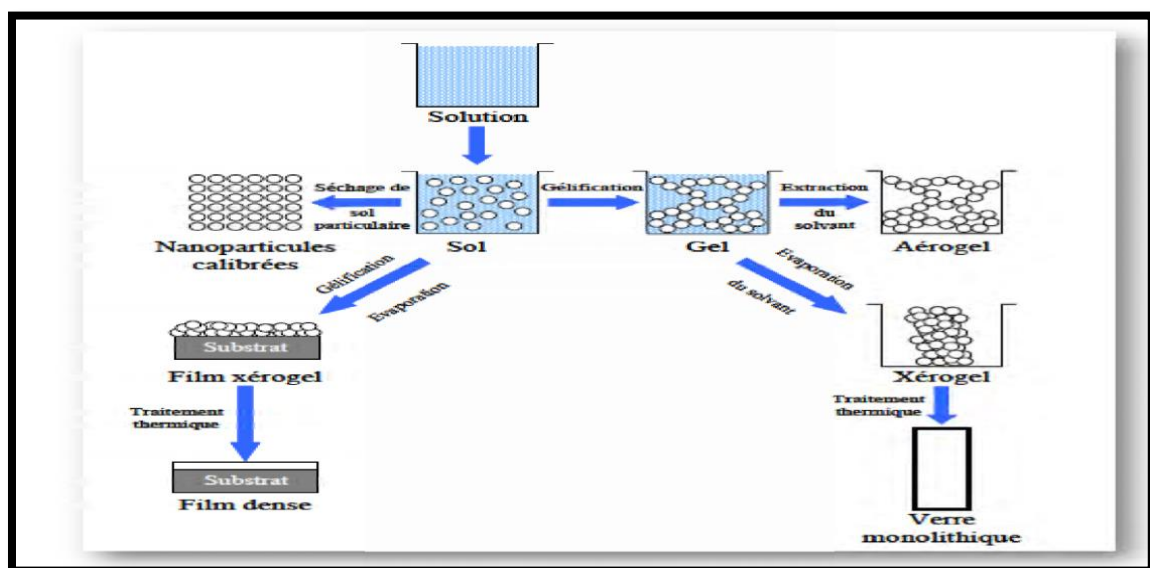


Figure II.4 : Etapes et potentiel de la chimie sol-gel.

II.4. Principes physico-chimiques

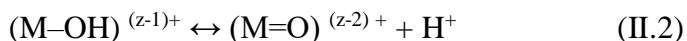
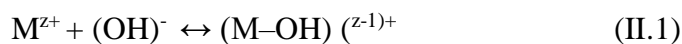
La solution de départ est constituée en général par un précurseur, un solvant (en général un alcool), parfois un catalyseur (acide ou basique) et de l'eau. Chaque composé est dosé de façon très précise, car les propriétés du gel en dépendent. La nature du matériau souhaité impose le précurseur. Le choix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

II.5. Les précurseurs

Les précurseurs constituant « le sol » peuvent être de deux natures. Ce sont, soit des particules colloïdales dispersées dans un liquide, soit des précurseurs organométalliques en solution dans un solvant. Quelle que soit sa nature, le précurseur est dissout avant d'être hydrolysé. C'est la polymérisation de ces précurseurs qui conduit à un réseau solide tridimensionnel interconnecté et stable par la formation de liaisons M-O-M. Le système est alors dans l'état gel [61].

II.5.1. Les précurseurs inorganiques ou colloïdale

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



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

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

Les réactions de condensation impliquant les ligands hydroxo $(M-(OH))^{(z-1)+}$ conduisent à la formation des liaisons $(M-OH-M)$ ou $(M-O-M)$. Notons cependant, que des solutions colloïdales et des gels stables peuvent être obtenus en gardant le PH constant. Cette voie est surtout utilisée dans les procédés industriels de fabrication des poudres [41].

II.5.2. Précurseur organique ou polymérique

Les précurseurs organiques les plus utilisés sont des alkoxydes métalliques de formule générique $M(OR)_z$ où M désigne un métal de valence Z et R un radical d'une chaîne alkyle $-(C_n H_{2n+1})$.

Les alkoxydes métalliques doivent être d'une grande pureté et présenter une solubilité élevée dans une grande variété de solvants. Cette condition de grande solubilité ne peut généralement être réalisée que dans des solvants organiques.

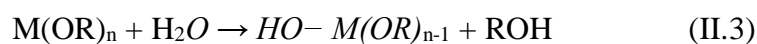
Le principal avantage de l'utilisation des précurseurs organiques, est de permettre un mélange moléculaire homogène et intime de différents précurseurs afin de produire des verres et des céramiques à plusieurs composants [41].

II.6. Mécanismes réactionnels

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

II.6.1. L'hydrolyse

Pour que les alkoxydes puissent condenser à température ambiante, l'hydrolyse des groupements $-OR$ doit déclencher le processus réactionnel. Cette étape est nécessaire pour donner naissance aux groupements hydroxyles $-OH$:



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

L'hydrolyse est une substitution nucléophile d'un ligand $-OH$ à un ligand $-OR$. Elle s'accompagne d'une consommation d'eau et d'une libération d'alcool. Au cours de cette étape, on crée la fonctionnalité du précurseur vis à vis de ce que l'on appelle la polycondensation.

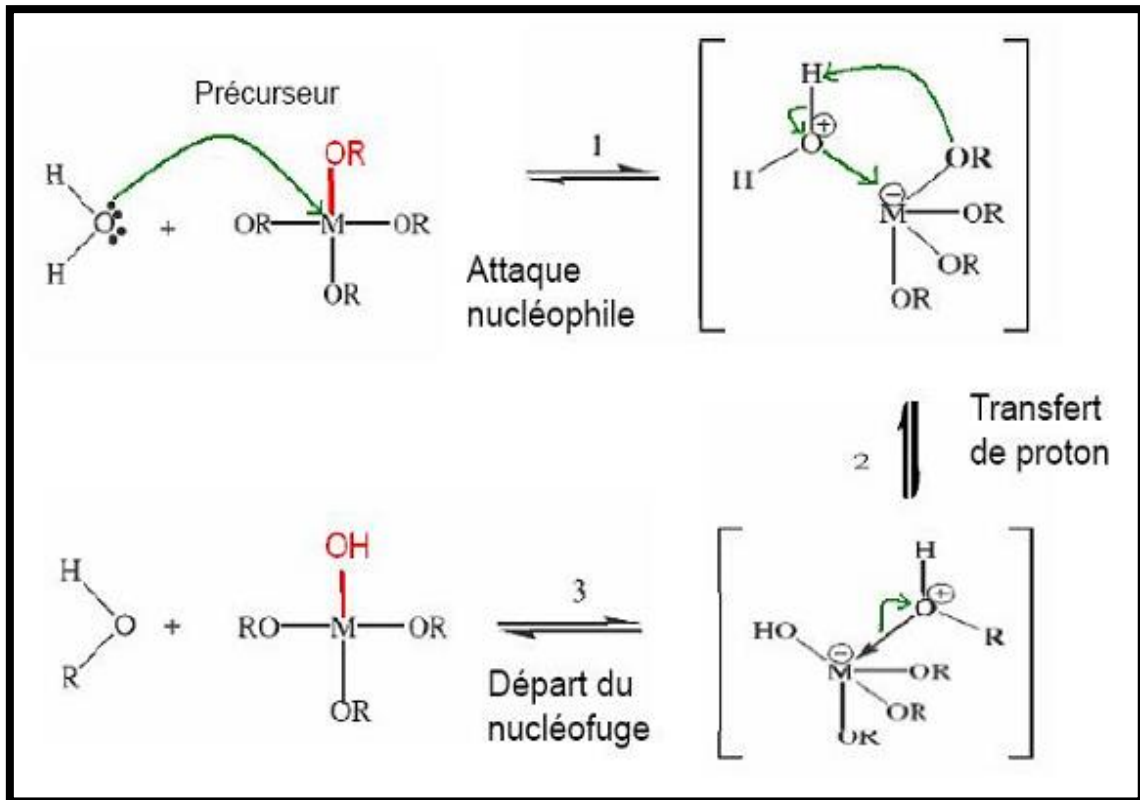


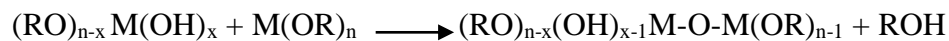
Figure II.5 : Mécanisme d'hydrolyse des alkoxydes métalliques $M(OR)_n$.

II.6.2. La condensation

La réaction de condensation est également un mécanisme complexe qui a lieu dès que des groupements hydroxyles sont formés. On doit considérer, lors de la condensation, deux mécanismes compétitifs : l'**alcoxolation** et l'**oxolation**.

II.6.2.1. L'alcoxolation

Cette réaction se produit entre deux alkoxydes métalliques dont l'un seulement a été partiellement hydrolysé [10]:



Son mécanisme réactionnel est semblable à celui de l'hydrolyse (figure II.7).

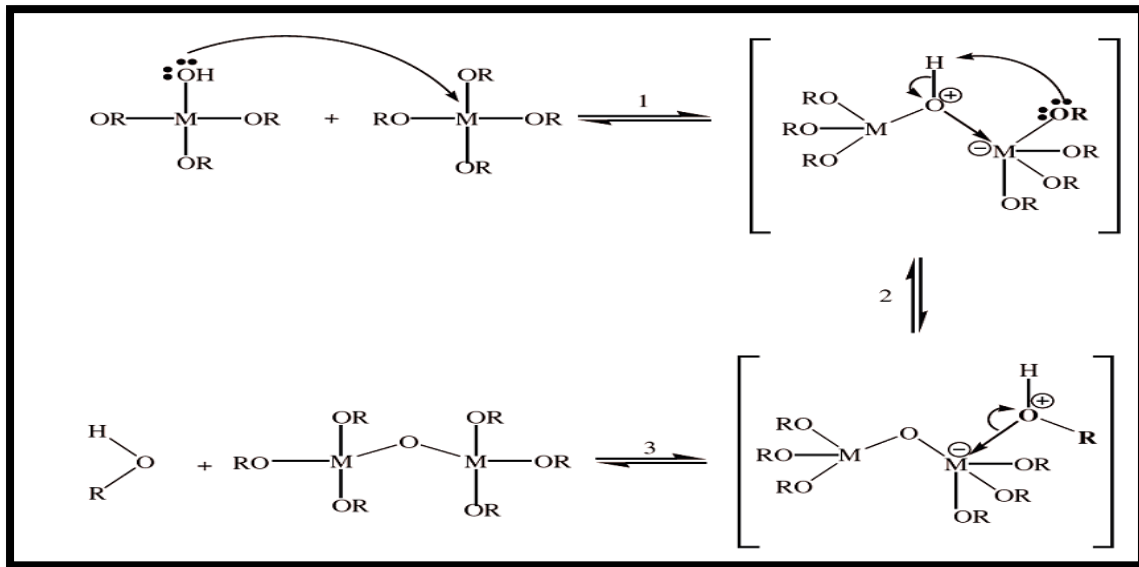


Figure II.6 : Mécanisme d'alcoylation des alcoxydes métalliques M(OR)_n [62].

II.6.2.2. L'oxolation

Ce mécanisme se produit entre deux alcoxydes partiellement hydrolysés [10]:



Le mécanisme reste le même si ce n'est que le groupe partant est une molécule d'eau (figure II.8). Tout comme l'hydrolyse les réactions de polycondensation n'augmentent pas la coordination des centres métalliques.

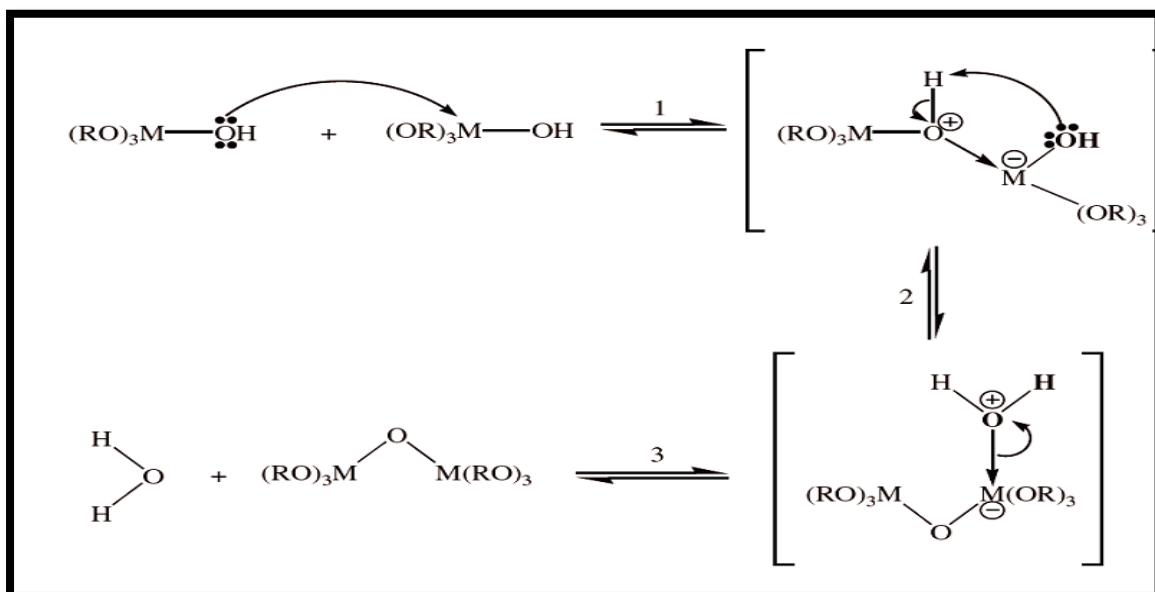


Figure II.7 : Mécanisme d'oxolation des alcoxydes métalliques M(OR)_n [62].

II.6.3. La polycondensation

La réaction se produit entre deux alkoxydes métalliques dont l'un seulement est partiellement hydrolysé. Son mécanisme réactionnel est semblable à celui de l'hydrolyse. Les chaînes polymériques en croissance qui s'agglomèrent par polycondensation pour former des amas [60]. Cette réaction constitue la polymérisation proprement dite des précurseurs. Les différentes étapes sont résumées dans la figure I.3. La taille des amas croît en s'accompagnant d'une augmentation de la viscosité de la solution. Lorsque toutes les liaisons auront été utilisées, le gel est formé. La transformation de la solution en un gel solide est alors appelée la transition sol-gel. A partir de cet instant l'amas infini, appelé fraction gel, continue à incorporer les groupements polymériques plus petits, et la constante élastique du gel augmente [41].

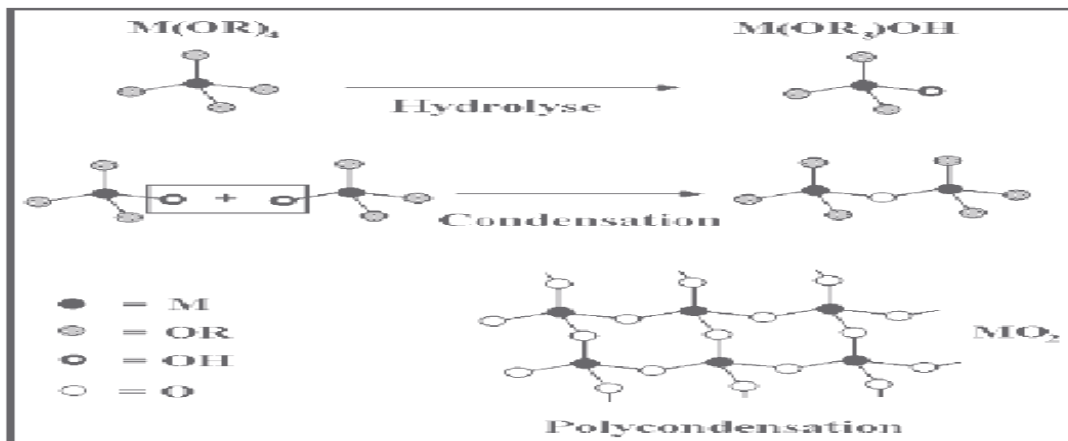


Figure II.8: Hydrolyse, condensation et polycondensation d'un alkoxyde métallique.

Le nombre de valence du métal est 4, comme dans le cas du titane [41].

II.7. La Transition sol-gel

Le schéma généralement adopté pour la gélification est celui de chaînes polymériques en croissance qui s'agglomèrent par polycondensation formant ainsi des amas [63].

Au cours de l'avancement des réactions d'hydrolyse et de condensation, les amas polymères sont créés. Lorsque l'un de ces amas atteint une dimension infinie, la viscosité devient également infinie : c'est le point de transition Sol-Gel [63]. Lorsque toutes les liaisons auront été utilisées, le gel est formé. L'amas solide ainsi formé est en réalité une imbrication de chaînes macromoléculaires, formant une structure solide amorphe. Cette structure contient

encore des masses liquides emprisonnées [64], leur élimination nécessitera donc un léger traitement thermique. Les morphologies des chaînes polymères, indiquent :

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

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

Sur un plan macroscopique, la transition peut être suivie par le comportement mécanique de la solution. Elle se traduit alors par l'augmentation de la viscosité de la solution [65,63]. L'évolution de la viscosité d'un sol, et celle de sa constante élastique sont présentées schématiquement sur la figure (II.3). Où nous remarquons qu'à la formation complète du gel, la viscosité devient infinie, alors que la constante élastique tend vers une valeur finie G_{Max} . Comme toute réaction chimique, la transition Sol-Gel est sensible à son environnement tels que : la température et l'humidité, qui peuvent ainsi modifier la cinétique des réactions mises en jeux.

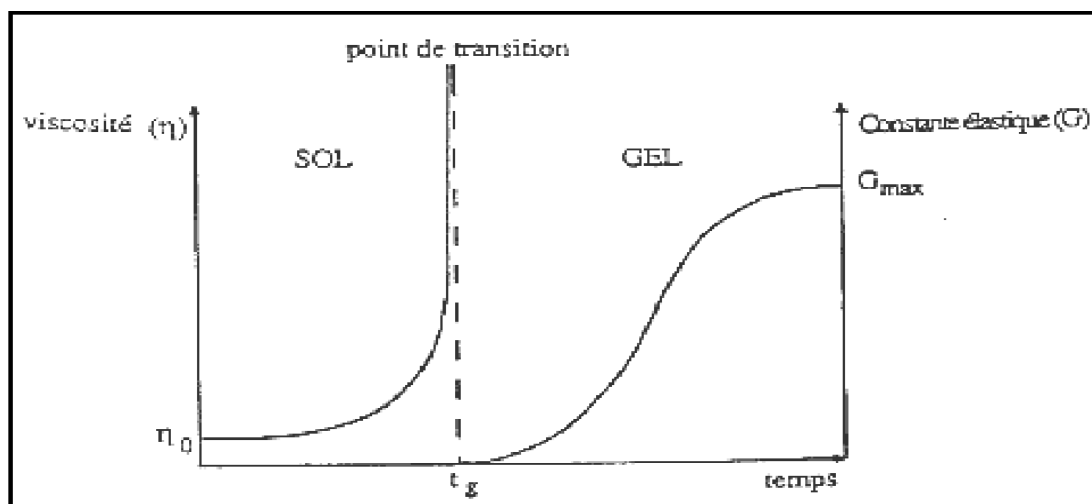


Figure II.9 : Caractérisations macroscopiques de la transition Sol-Gel [63].

II.8. Paramètres influençant la cinétique des réactions

Dans le cas des précurseurs alkoxydes, la transition sol-gel n'est pas réversible. La structure finale du gel se met en place au moment des réactions et, par conséquent, elle détermine déjà ses propriétés à venir. Seules quelques caractéristiques pourront être modifiées au cours des étapes suivantes (dépôt, séchage, recuit). Les cinétiques relatives de l'hydrolyse et de la condensation, responsables de la croissance des amas polymériques qui engendrent le réseau, vont imposer les caractéristiques du gel obtenu. Ces vitesses de réaction, et par suite la viscosité, dépendent de plusieurs paramètres dont il faudra donc tenir compte lors du choix d'un processus d'élaboration [1]:

II.8.1. La température

C'est le premier paramètre à considérer, du fait qu'elle intervient dans toute réaction chimique. Dans le cas du procédé sol-gel, elle a une influence sur les vitesses d'hydrolyse et de condensation dès la préparation du sol [37].

II.8.2. Le choix de l'alkoxyde et de sa concentration

Ce choix se fait en fonction de la réactivité de l'alkoxyde et du type d'échantillon que l'on veut élaborer. Quant à la concentration dans le sol, elle est surtout importante lors de la condensation. En effet, plus elle est faible, plus les molécules aptes à se lier sont éloignées les unes des autres, ce qui retarde les réactions [66].

II.8.3. Le solvant

Les alkoxydes ne sont pas miscibles dans l'eau. Par conséquent il est nécessaire de mélanger les précurseurs, l'eau et éventuellement le catalyseur, dans un solvant commun. Il est alors préférable d'utiliser l'alcool correspondant au ligand -OR de l'alkoxyde, ceci afin d'éviter d'éventuelles réactions entre les différents composants du mélange susceptibles de modifier les cinétiques de réactions. Le sol de départ est donc généralement une solution alcoolique [1].

II.8.4. Le pH du sol (choix du catalyseur)

Un pH acide accélère l'hydrolyse et ralentit la condensation contrairement au pH basique. Un fort taux d'hydrolyse (pH acide) favorise donc la croissance du réseau et conduit à une solution polymérique. Sous catalyse acide, qui est la voie de synthèse la plus rapide, le

gel formé est appelé « gel polymérique » : on obtient après gélification une structure ouverte [67].

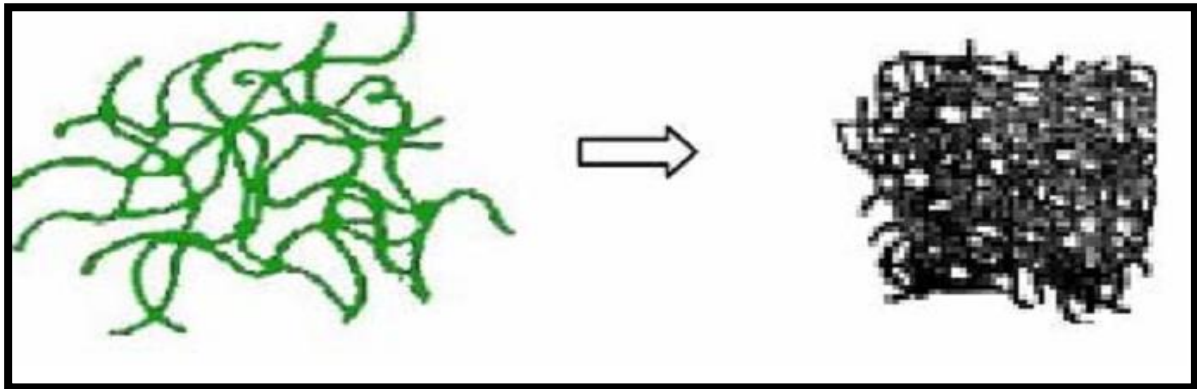


Figure II.10: La formé du gel polymérique.

Un taux faible d'hydrolyse (pH basique) favorise plutôt la nucléation et conduit à la formation d'une solution colloïdale. Dans le cas de la catalyse basique, la taille des pores est contrôlable (contrairement à la catalyse acide). Le gel formé est appelé « gel colloïdal » et possède une structure à larges pores (clusters) [67].

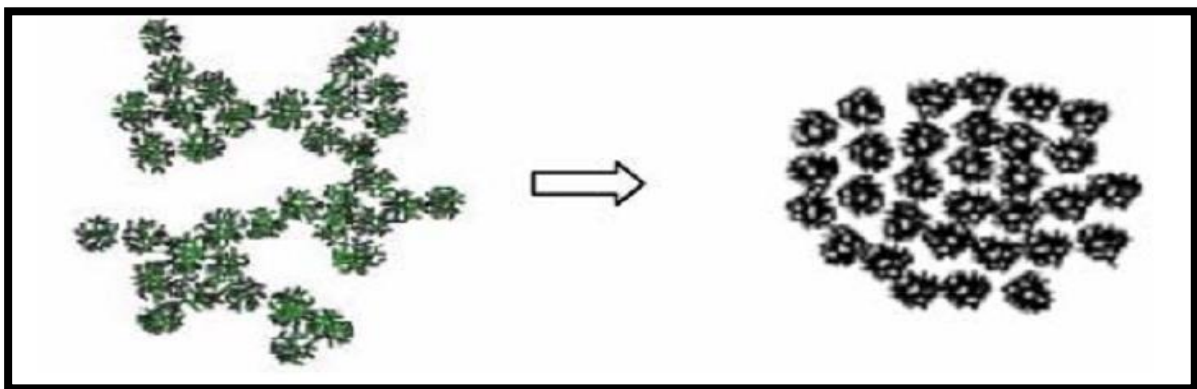


Figure II.11 : La formé du gel colloïdal.

II.9. Séchage du gel

Une fois gélifié, le matériau subit le séchage dû aux forces capillaires dans les pores et ce séchage peut entraîner un rétrécissement de volume.

Le procédé de séchage permettant l'obtention du matériau Sol-Gel nécessite que l'alcool ou l'eau puisse s'échapper en même temps que le gel se solidifie. Le procédé

d'évaporation se produit grâce aux trous et aux canaux existants dans le matériau Sol-Gel poreux.

Il existe deux types de séchage permettant d'obtenir des types de matériaux différents :

II.9.1. Xérogel

C'est un séchage classique (évaporation normale) entraînant une réduction de volume allant de 5 à 10%. L'évaporation du solvant permet la formation d'un Xérogel auquel on peut faire subir un traitement thermique à température modérée afin de densifier le matériau. Les températures de densification dépendent fortement du type de matériau et des propriétés recherchées. Le séchage du gel constitue une étape délicate. Il est important que le solvant s'évapore très lentement afin d'éviter la fragmentation du Xérogel. La réalisation d'un matériau solide est donc difficile en raison des tensions internes apparaissant lors du séchage et pouvant entraîner la fissuration du matériau [37].

II.9.2. Aérogel

C'est un séchage en conditions critiques (dans un autoclave sous pression élevée) n'entraînant pas ou peu de rétrécissement de volume. L'évacuation du solvant dans des conditions supercritiques conduit à la formation d'un aérogel n'ayant subi aucune densification. On obtient ainsi un matériau très poreux avec des propriétés exceptionnelles. Le passage du "sol" au "gel", dont la viscosité peut être contrôlée, permet également la réalisation de fibres et de films sur divers supports par trempage ou vaporisation [37].

II.10. Les différentes méthodes de dépôt de couches minces par voie sol-gel

Le dépôt par voie sol-gel peut être réalisé de deux manières différentes [16]:

II.10.1. La méthode centrifugation ou spin-coating

Cette méthode consiste à déposer par centrifugation une solution déposée en excès sur un substrat. Cette technique a l'avantage d'être facilement mise en oeuvre, pour des investissements modérés. Elle donne d'excellents résultats sur les substrats plans dont les dimensions sont de l'ordre du cm^2 . Cette méthode de dépôt peut être décomposée en quatre phases schématisées sur la (figure II.13) :

- 1) le dépôt de la solution.
- 2) le début de la rotation : la phase d'accélération provoque l'écoulement du liquide vers l'extérieur de substrat.
- 3) la rotation à vitesse constante permet l'éjection de l'excès de liquide sous forme de gouttelettes et la diminution de l'épaisseur du film de façon uniforme.
- 4) l'évaporation des solvants les plus volatils accentue la diminution de l'épaisseur du film déposé [68].

Ces 4 étapes de dépôt d'une couche mince sont schématisées sur la figure II.11.

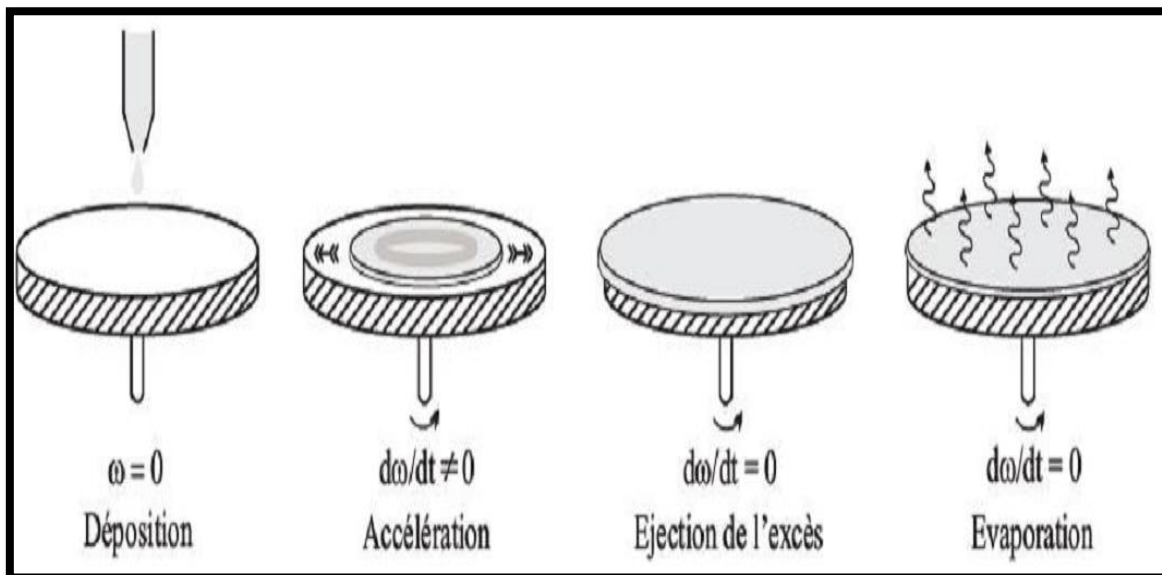


Figure II.12 : Les 4 étapes de dépôt par la technique spin-coating. ω est la vitesse de la rotation du substrat [69].

II.10.2. La méthode dip-coating

C'est la technique employée durant ce travail de thèse. En plus, de la facilité à la mettre en œuvre, elle a la particularité de permettre des dépôts en couches sous champ magnétique, ce qui permet d'orienter les nanoparticules magnétiques au sein de la matrice ainsi formée.

Son principe est illustré sur la figure (II.14), est consisté à immerger le substrat dans le sol et à le retirer dans des conditions très contrôlées et stables, pour obtenir une couche d'épaisseur régulière. En effet, lors du retrait le liquide va s'écouler sur le substrat. A la fin de l'écoulement, le substrat sera recouvert d'une couche uniforme [19].

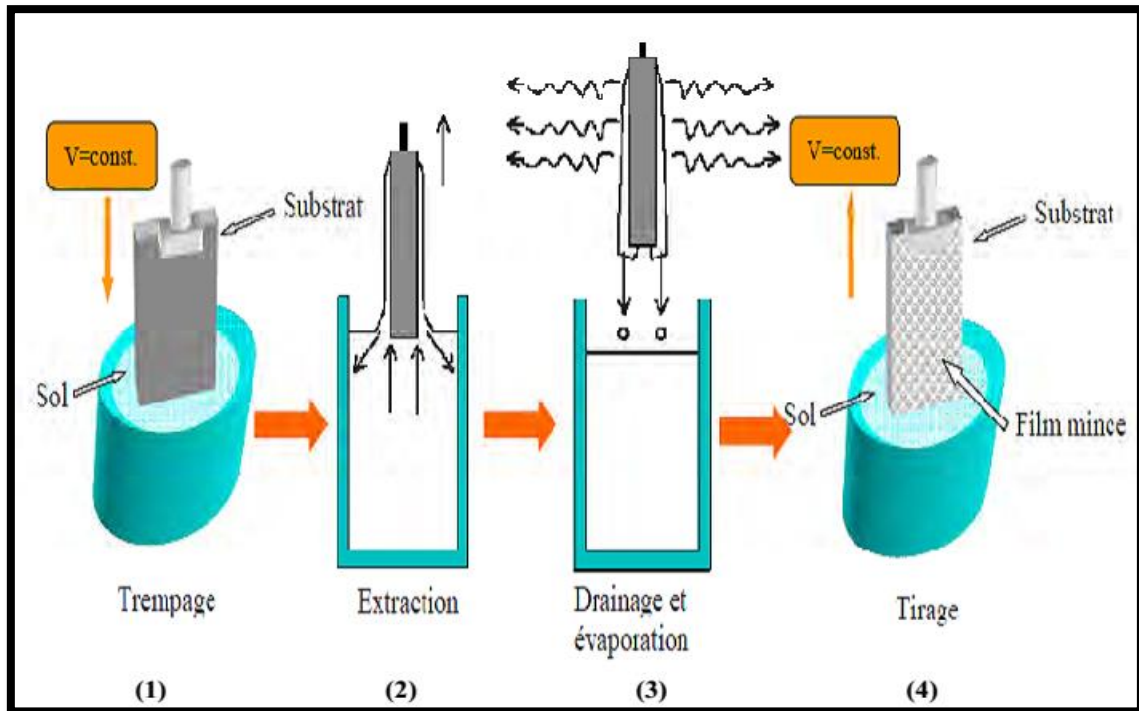


Figure II.13 : Les différentes étapes pour l'obtention d'un dépôt par trempage- tirage (dip-coating) [1].

II.11. Les avantages et inconvénients de la méthode sol-gel

II.11.1. Les avantages de la méthode sol-gel

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

1. Simplicité des équipements et facilité de mise en œuvre du matériau.
2. Faible coût énergétique.
3. Conduir à des matériaux très purs, homogènes et stœchiométriques
4. Dépôt de couches minces sur les deux faces du support en une seule opération [70].

II.11.2. Les inconvénients de la méthode sol-gel

1. Coût des précurseurs alcoxydes élevé.
2. Maîtrise délicate du procédé et temps de processus longs.
3. Manipulation d'une quantité importante de solvants.

II.12. Les applications de la technique sol-gel

Les matériaux issus de la technologie sol-gel se retrouvent dans quatre principales activités industrielles à savoir :

✓ Les applications chimiques qui reprennent les synthèses de poudres, de catalyseurs, de membranes.

✓ Les applications optiques qui incluent des revêtements ophtalmiques, des synthèses de fibres optiques.

✓ Les applications biochimiques qui comprennent la formulation de médicaments, le développement de nouveaux traitements, des formulations cosmétiques, des tissus osseux artificiels, la dentisterie... Ces applications, bien que peu nombreuses sur le marché, sont promises à un développement important. Elles nécessiteront cependant les contraintes de productions les plus sévères (GMP du secteur pharmaceutique).

✓ Les applications de “structure” pour fabrication de verres, de céramiques, d’isolants, de matériaux réfractaires ou composites, de fibres, d’abrasifs et de revêtements. Parmi ces matériaux, il faut encore y inclure les applications électroniques pour la synthèse de revêtements diélectriques, ferromagnétiques et de matériaux électro-chromiques [19].

II.13. Méthodes de caractérisation du TiO₂

II.13.1. Caractérisations Structurelles

Les propriétés structurelles englobent la topologie de surface des couches de TiO₂, ainsi que la microstructure ; ainsi la croissance cristallographique de ces couches peut être analysée par les techniques suivantes :

II.13.1.1. Diffraction des rayons-X (X-Rays Diffraction, XRD)

En général, la structure cristalline est étudiée par la diffraction des ondes : rayons X ou électrons. La diffraction dépend de la structure étudiée ainsi que de la longueur d’onde des radiations utilisées. En effet, aux longueurs d’ondes optiques la superposition des ondes diffusées élastiquement par les atomes du cristal étudié produit la réfraction optique classique. Lorsque celle ci est comparable aux paramètres du réseau cristallin, on observe plusieurs faisceaux diffusés dans des directions différentes de celle du faisceau incident [10].

Principe de fonctionnement

Parmi les interactions du rayonnement X avec la matière on peut citer l'importance de la diffusion cohérente. L'origine de ce phénomène est que le champ électromagnétique fait vibrer les atomes du cristal ; ainsi chaque atome va se comporter comme une source d'ondes de même longueur que celle du faisceau incident. Du fait du grand nombre d'atomes, on est en présence d'une infinité de sources cohérentes. Les interférences des ondes émises par ces sources peuvent conduire, par addition, dans certaines directions à un rayonnement intense pour qu'il puisse être observable. Ce phénomène est appelé diffraction [10].

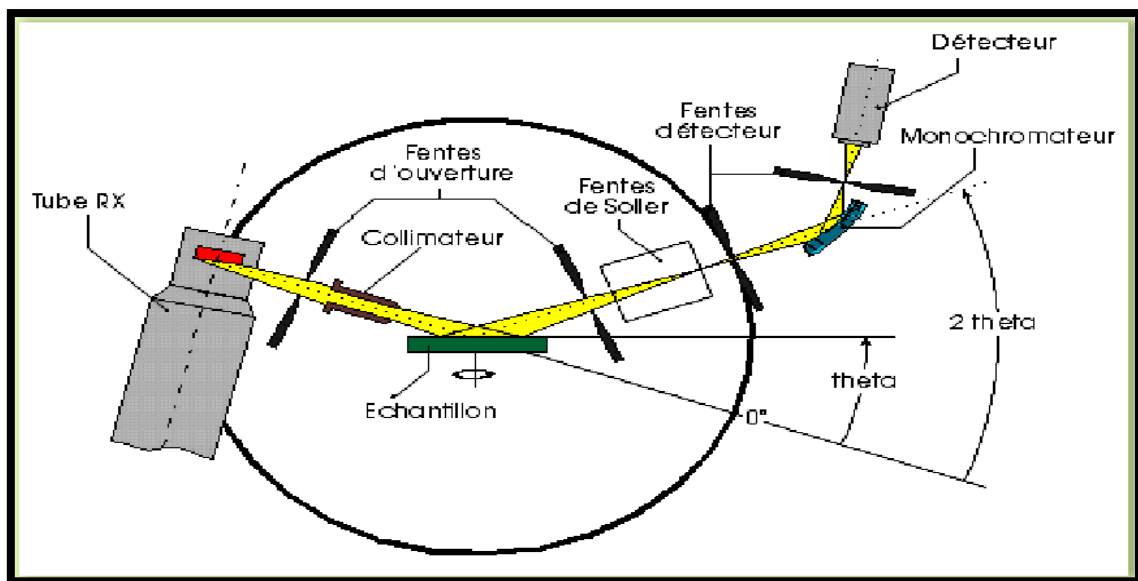


Figure II.14: Schéma de principe du diffractomètre.

Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées «pics de diffraction», peuvent être déterminées très simplement par la formule suivante, dite loi de Bragg [71] :

$$n \lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (\text{II.4})$$

où :

θ : est l'angle de diffraction .

λ : longueur d'onde des rayons X.

d_{hkl} : distance entre réticulaire caractérisant la famille de plans repérés par les indices h, k, l.

n : ordre de réflexion (nombre entier).

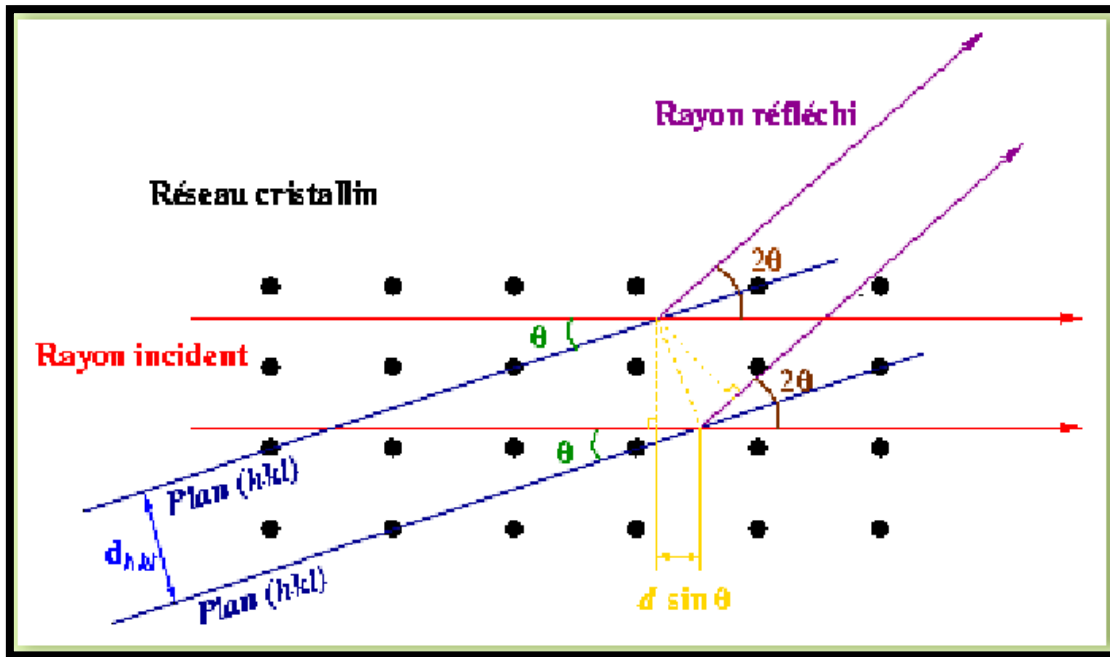


Figure II.15 : Principe de la loi de Bragg.

II.13.2. Caractérisations optique

Récemment, la technologie photovoltaïque basée sur les matériaux semi-conducteurs binaires a connu un succès afin de rendre compétitive l'énergie solaire. Dans ce sens, les propriétés optiques d'un matériau en couches minces jouissent d'une très grande importance.

II.13.2.1. La spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie UV-Visible est une méthode d'analyse optique non destructive qui repose sur la transition d'un état fondamental vers un état excité d'un électron d'un atome ou d'une molécule par excitation par une onde électromagnétique.

Le principe de spectrophotomètre consiste en une source constituée de deux lampes qui permettent un continuum d'émission sur toute la gamme de longueur d'onde UV-Visible. Un monochromateur mobile permet de sélectionner des longueurs d'ondes et donc de faire un balayage de la gamme spectrale. Le faisceau de photons à la longueur d'onde sélectionnée est réfléchi par un miroir qui synchronise le mouvement du monochromateur, puis le faisceau traverse l'échantillon et la référence. Enfin, un amplificateur permet de comparer l'intensité transmise par rapport à l'intensité d'émission.

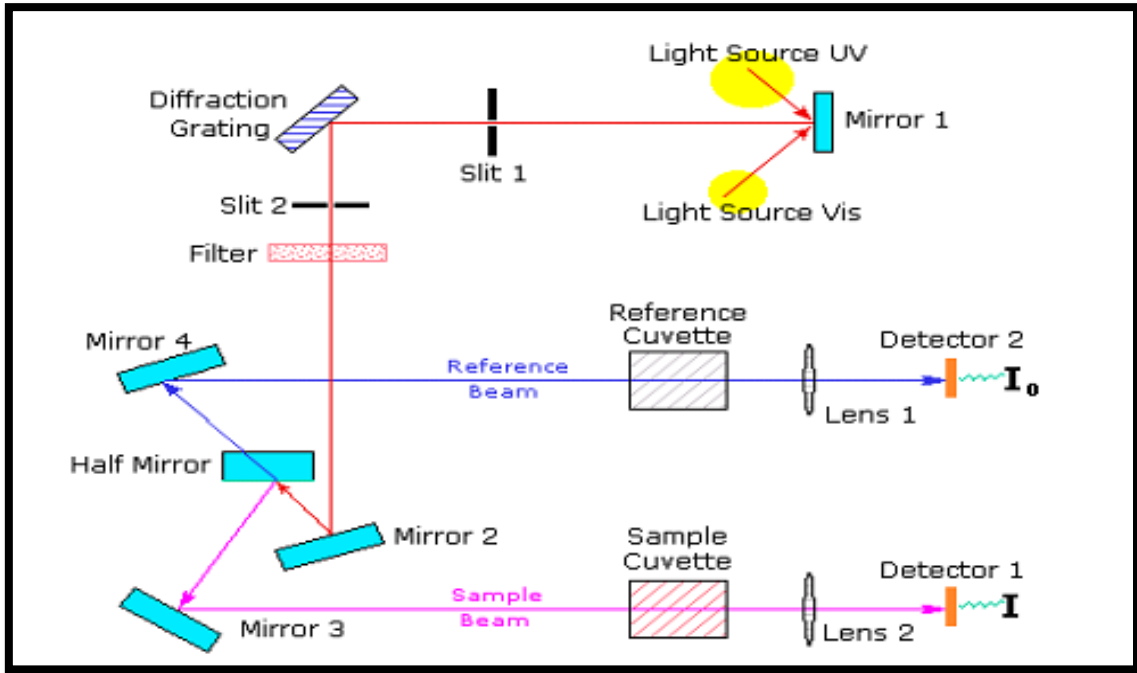


Figure II.16 : Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau.

Les spectres obtenus donnent la variation de la transmittance en pourcentage en fonction de la longueur d'onde [72].



Figure II.17 : Spectrophotomètre Perkin Elmer Lambda 25 UV-Visible.

II.13.3. Caractérisations électrique

Dans le but de connaître les propriétés électriques des couches minces, des techniques de caractérisations sont utilisées pour analyser ces films. Nous allons essayer dans cette partie de donner les principes de fonctionnement de la technique que nous avons utilisé pour ce type de caractérisation de nos couches.

II.13.3.1. La technique de quatre pointes

La méthode pour mesurer la résistivité électrique des couches appelée quatre pointes (Figure II.16). Le plus souvent, un courant alternatif I est envoyé dans la couche à partir des deux pointes extrêmes. La différence de potentiel V est mesurée entre les deux pointes internes. Le rapport V / I donne la résistance électrique de la couche [41].

La résistivité ρ est la mesure de la capacité d'un film mince de conduire les porteurs. On déduit la résistivité de la mesure quatre pointes en connaissant l'épaisseur:

$$\rho = R_s d \quad (\text{II.5})$$

La résistivité, dont l'unité de mesure est l'Ohm.cm ($\Omega \cdot \text{cm}$) est une propriété volumique du matériau. La résistivité ρ , définie comme l'inverse de la conductivité, par unité ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

$$\sigma = 1/\rho \quad (\text{II.6})$$

Donc déduire la relation entre la conductivité et énergie d'activation

$$\sigma = \sigma^{\circ} e^{-E_a/2KT} \quad (\text{II.7})$$

σ° : Conductivité à température ambiante 300K°.

K : Constante de Boltzmann.

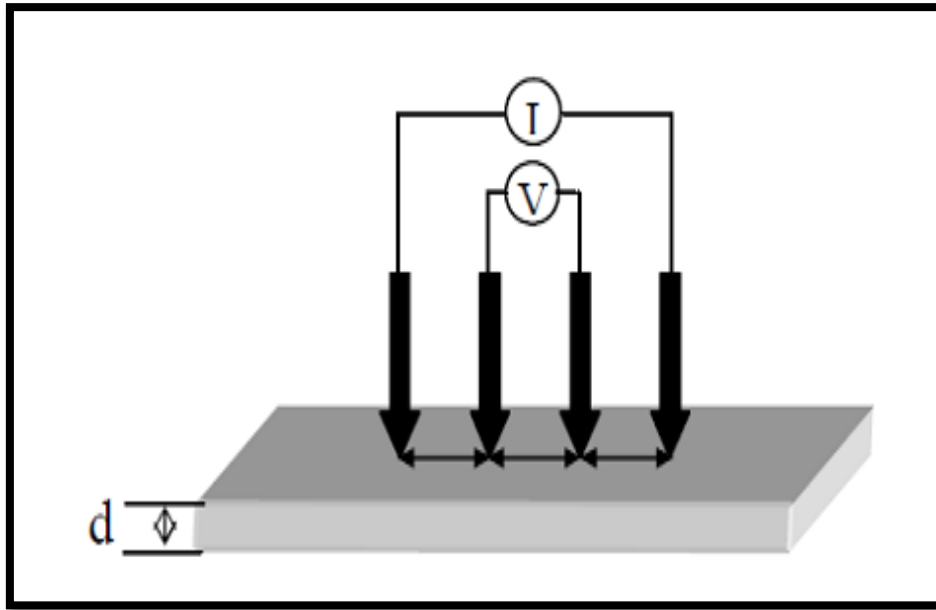


Figure II.18 : Méthode des quatre pointes [73].

II.13.3.2. Test d'adhérence

Les recherches bibliographiques sur les essais d'adhérences pour les couches minces montrent qu'il existe de très nombreux travaux sur la mesure de l'adhérence, ce qui est justifié par l'intérêt croissant que suscite ce domaine d'activité. L'adhérence bien que ne faisant pas partie directement des propriétés désirées, est un paramètre essentiel dans la fiabilité de la couche déposée. L'adhérence caractérise la tenue d'un ensemble de deux matériaux solidaire par adhésion qui représente la liaison de surface d'un matériau à un autre.

On peut distinguer deux grandes familles d'essais; l'essai qui endommage l'échantillon « méthodes destructives », et celle qui maintiennent l'échantillon intact « méthodes non destructives » [74].

Mais tant que nous n'avons pas ce type de matérielles couteux à notre disposition nous avons fait de simples tests d'adhérence, comme le scotch par exemple que nous l'avons utilisé pour voir si notre couche est bien adhérent au substrat, est nous avons pu remarquer que celle-ci été très bien collé au substrat et cela nous a permis de continuer notre étude.

Chapitre III

Procédures

expérimentales



Dans ce chapitre, nous avons vu essentiellement l'élaboration des couches minces d'oxyde de titane (TiO_2), obtenues par la méthode Sol Gel (spin coating) à partir de Tétra-isopropoxide de titane.

III.1. Préparation de la solution

III.1.1. Les solutions utilisées dans le dépôt

La solution utilisée pour préparer nos échantillons de TiO_2 est constituée en général par un précurseur, solvant et catalyseur.

III.1.1.1. Le précurseur

La qualité des films élaborés par la voie sol-gel dépend étroitement des propriétés des précurseurs utilisés. Ils doivent avoir une bonne réactivité avec la surface sur laquelle ils réagissent. Pour permettre une saturation uniforme de la surface, les précurseurs doivent aussi être stables thermiquement à la température de dépôt. Une décomposition du précurseur peut être la source d'une saturation incomplète de la surface ou de l'introduction d'impuretés dans le film.

Le précurseur moléculaire métal-organique utilisé dans cette étude est le **Tétra-isopropoxide de titane** (*Titanium (IV) isopropoxide (TTIP)*) (Figure III.1) est un composé chimique de la formule $\text{Ti} [\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$, qui est utilisé pour la préparation de la solution du dépôt de TiO_2 par la méthode sol-gel. Les propriétés du précurseur sont consignées dans le tableau III.1.

Tableau III.1 : Propriétés de tétra-isopropoxide de titane.

Formule	$\text{Ti} [\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$
Masse molaire	284.25 g/mol
Température d'ébullition	232°C
Densité à 20°C	0.955 g/cm³
Indice de réfraction	1.46
État physique	Liquide
Colore	Sans colore
La pureté	99,99%



Figure III.1 : le tétra-isopropoxide de titane.

III.1.1.2. Le solvant

Les alcoxydes (*Tétra-isopropoxide de titane*) ne sont pas miscibles dans l'eau, alors, il faut qu'utiliser un solvant organique. Il est préférable d'utiliser l'éthanol (Figure III.2) correspondant au ligand –OR de l'alcoxyde. Les propriétés de l'éthanol sont consignées dans le tableau III.2 :

Tableau III.2 : Propriétés de l'Ethanol.

La formule moléculaire	C ₂ H ₅ OH
La masse molaire	46.07 g/mole
Densité	789 g/cm ³ à 20 °C
État physique	Liquide
Point de fusion	78.37 °C



Figure III.2 : L'Ethanol

III.1.1.3. Le catalyseur

L'acétylacétone (AcAc) (Figure III.3) est un très catalyseur bon pour le Tétra-isopropoxide de titane (TTIP). Les propriétés de l'acétylacétone sont consignées dans le tableau III.3 :

Tableau III.3 : Propriétés de l'acétylacétone.

La formule moléculaire	CH ₃ COCH
La masse molaire	100.12 g/mole
Densité	0.97 g/cm ³ à 20 °C
État physique	Liquide
La pureté	99.5%



Figure III.3 : L'acétylacétone.

III.2. La solution

Pour une solution homogène et stable avec une concentration de 0.2 mol/l dissolvé 0.605 ml de précurseur (TTIP) dans 10ml de l'éthanol et 0.210ml de l'acétylacétone.

Le mélange a été agité par un agitateur magnétique sous une température égale à 50 C° pendant 3 heures. Cette solution est transparente de couleur jaunâtre et légèrement visqueuse (Figure III.4).



Figure III.4 : La solution de dépôt.

III.3. Les substrats

III.3.1. Choix des substrats

Le substrat est important car il peut influencer sur la structure et les propriétés de la couche mince. Dans un cas idéal, toutes les mesures doivent être effectuées sur le même genre de substrat pour s'assurer qu'une bonne corrélation peut être établie entre les résultats, mais il n'est souvent pas possible [13].

Les substrats de verre :

La première caractéristique à vérifier correspond au fait que la composition chimique du substrat ne doit pas entraîner la contamination du film mince déposé par diffusion d'espèces chimiques au cours du recuit. Suivant l'étude qu'on veut poursuivre après le dépôt, l'indice optique du substrat peut avoir son importance; par exemple, les mesures d'optique

guidée imposent que l'indice du substrat doit être plus faible que celui de la couche mince élaborée. Le coefficient de dilatation

thermique du substrat joue aussi un rôle important, lors des recuits nécessaires à la densification du matériau [41].

Des lames de verre, dont l'indice de réfraction est de 1,5 pour une longueur d'onde de 632,8 nm, ont été utilisées comme substrats qui sont mieux adaptés à la caractérisation optique des couches élaborées. Les substrats sont des lames de verre industriel de surface carrée (2.5 x 2.5) cm² et d'épaisseur égale à 1.2 mm, découpés par un stylo à pointe en diamant (Figure III.5).



Figure III.5 : Substrats en verre et stylo à pointe en diamant.

III.3.2. Nettoyage des substrats

La qualité du dépôt des échantillons dépend de la propreté et l'état de surface du substrat. Le nettoyage des substrats est une étape très importante qui s'effectue dans un endroit propre, car cette étape détermine les qualités d'adhérence et d'homogénéité des couches déposées. Le procédé qu'on a utilisé pour le nettoyage des substrats de verre est décrit par les étapes suivantes :

- Rinçage à l'eau distillé.
- Nettoyage à l'acétone pendant 5 min.
- Rinçage à l'eau distillé pendant 5 min.
- Nettoyage à l'alcool pendant 5 min.

- Rinçage à l'eau distillé pendant 5 min.
- Séchage

III.4. Dépôt des couches minces

III.4.1. Montage expérimentale

Le dépôt des couches minces de TiO_2 par la voie **Sol-gel** est réalisé grâce à un dispositif de spin coater conçu et réalisé au niveau du Laboratoire Couches Minces [16]. Le substrat est posé et maintenu par du vide sur un plateau tournant à une vitesse constante afin d'étaler le matériau déposé (sous forme de gel) de façon uniforme par une force centrifuge. La machine utilisée pour cette opération sont montré sur la figure III.4 :



Figure III.6 : Holmarc spin coater.

Les paramètres utilisés pour le dépôt de nos couches minces sont fixés et comme suit :

- La vitesse de rotation : 4000 t/min.
- L'accélération : 400 t/min/s.
- Temps de dépôt : 30 s.
- Température de séchage (Pré-recuit) : 250 °C
- Temps de séchage:10 min.
- Nombre de répétition (spin + séchage) : 3 fois.5fois.7fois.11fois.13fois.15fois.

Tout d'abord on prélève à l'aide d'une seringue une petite quantité $\sim 250 \mu\text{l}$ de la solution.

III.4.2. Traitement thermique

Le traitement thermique est nécessaire pour durcir la couche et éliminer les résidus des précurseurs utilisés dans la solution de départ, il est important de signaler que la température du substrat est étroitement liée à la délitation thermique proche de celui de la couche mince car, comme le substrat est plus épais il va imposer sa déformation, ce qui peut engendrer des failles ou des craquelures destructives suite à la relaxation du film ; de tels défauts peuvent rendre l'échantillon inutilisable.

Le traitement thermique des couches minces est résumé en deux phases :

III.4.2.1. Le séchage des couches minces

Le séchage de la couche déposée est une étape très importante dans la réalisation de matériaux de qualité. Une fois déposées, les couches minces ont subi un séchage à 250 °C pendant 10 min. pour évaporer des solvants résiduels à la surface de substrat.

Ce processus se répète 3fois,5fois,7fois,11fois,13fois,15 fois pour l'obtention d'un film final.

III.4.2.2. Recuit des couches minces

Après le séchage, un gel dense est obtenu. Ce gel subit un traitement thermique de recuit destiné à sa transformation en un film dense. La densification finale est obtenue après un recuit dans un four à résistances (Figure III.7) pendant 2 heures à l'air, et à une température

Fixée de 500 °C. C'est uniquement après ce recuit que l'on peut obtenir le matériau désiré.



Figure III.7 : Le four de recuit.

La procédure de dépôt de couche mince est illustrée dans le schéma suivant :

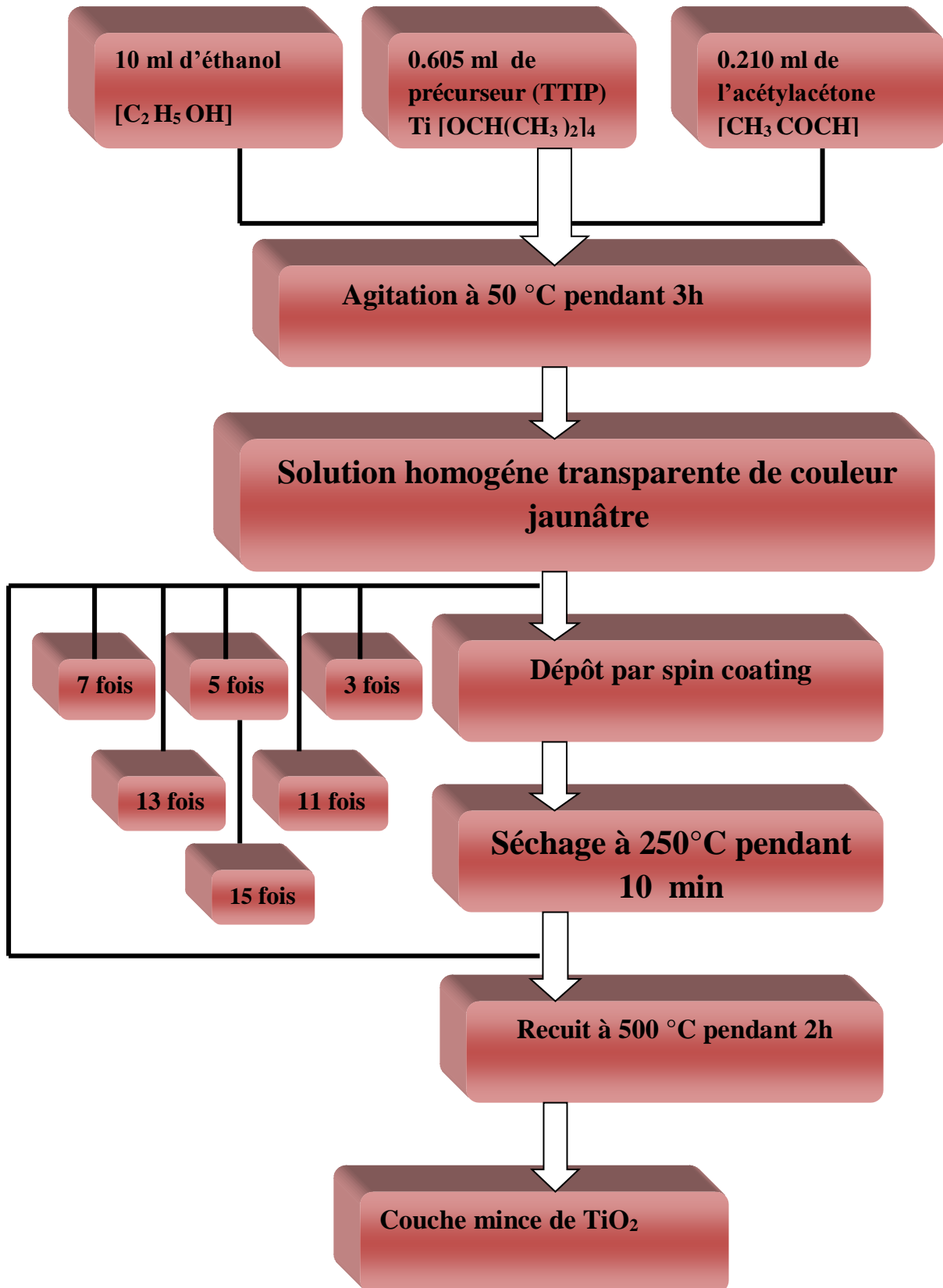


Figure III.8 : Schéma de la procédure de dépôt de couche mince par la méthode de sol-gel (spin coating).

III.5. Méthodes de calcul des paramètres des couches minces TiO₂

III.5. 1. Mesure des propriétés structurales

III.5. 1.1. Détermination de la Taille des cristallites

Et un autre paramètre qui peut être déterminé à l'aide des spectres de diffractions; et cela en mesurant la largeur à mi-hauteur (FWHM: full width at half maximum) des pics les plus intenses, alors on peut estimer la taille moyenne «D» des cristallites par la formule de Scherrer [71] qui s'écrit:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cdot \cos\theta hkl} \quad (\text{III.1})$$

Où :

D : Taille des grains en \AA ou en **nm**.

λ : Longueur d'onde du faisceau de rayon X.

θ : Angle de diffraction.

β : Largeur à mi-hauteur des pics les plus intenses en **radiant**.

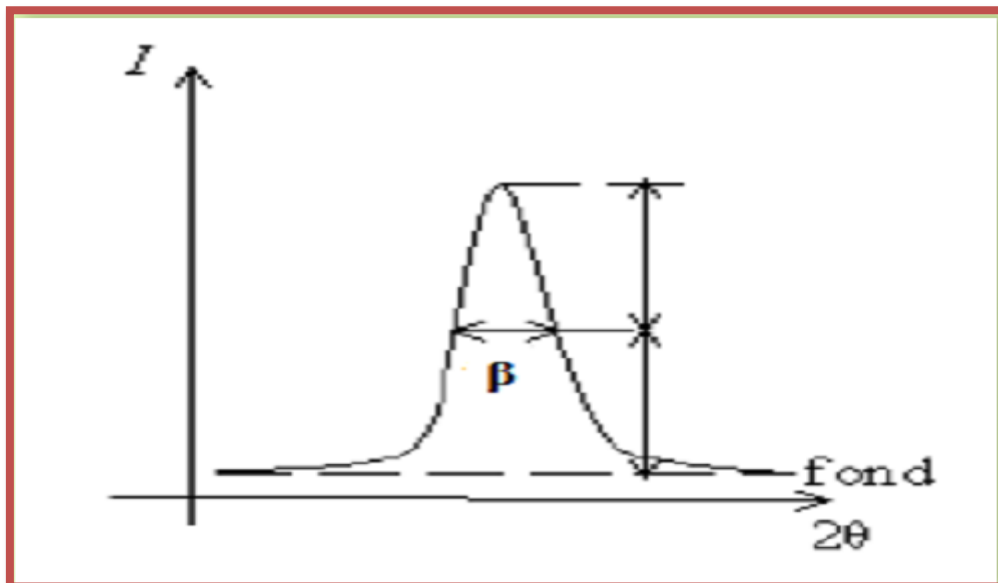


Figure III.9 : La définition de β à partir de la courbe de diffraction des rayons X.

L'utilisation de la formule de Scherrer suppose que le profil des pics de diffraction ne résulte que des effets de la taille apparente de ses cristaux et de la géométrie du diffractomètre.

III.5.1.2. Détermination des contraintes (déformation) et de densité des dislocations

Les contraintes, ce sont des forces internes dans la matière. Si chaque cristallite est soumis à une contrainte différente, on a alors une juxtaposition des pics voisins qui se superposent. et si ces derniers induisent des déformations de la maille cristalline (déformation élastique), elles vont faire varier les distances interréticulaires d , et donc décaler la position des pics. Si on mesure le décalage des pics, on peut donc en déduire l'état de contrainte de l'échantillon. Ces contraintes internes peuvent être sources d'imperfections [6].

La relation qui relie les contraintes (σ_{ij} [pa]), les tenseurs de déformation (ϵ_{kl}) et les constantes d'élasticité (C_{ijkl}) est donnée par la loi de **Hooke**:

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \cdot \epsilon_{kl} \quad (\text{III.2})$$

Les constantes d'élasticité ne sont pas toujours disponibles dans la littérature (comme dans le cas de notre matériau), et tant que la déformation varie d'une manière proportionnelle avec la contrainte, on peut utiliser cette relation entre ses deux variables pour avoir une idée sur la variation des contraintes des couches étudié et cela a l'aide de la formule de la déformation suivante [75] :

$$\epsilon = \frac{\beta \cdot \cos\theta}{4} \quad (\text{III.3.a})$$

Où :

β : largeur à mi-hauteur des pics les plus intenses.

θ : l'angle de diffraction.

La densité de dislocation est calculée par la formule suivante [76] :

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (\text{III.3.b})$$

III.5. 2. Mesure des propriétés optiques

III.5.2.1. Détermination de l'épaisseur de la couche

Dans le cas où la couche est épaisse par rapport au substrat, des réflexions multiples de la lumière se font entre la surface inférieure en contact avec le substrat et la surface libre de la

couche, il en résulte dans le spectre de transmission des franges d'interférences comme on l'a déjà signalé avec des minima et des maxima en fonction de la longueur d'onde.

Soit λ_1 et λ_2 les longueurs d'ondes de deux maxima T_{M1} et T_{M2} , Les transmissions respectives, T_m la transmission du minima qui se trouve entre les deux (Figure III.10).

L'épaisseur de la couche est déterminée à partir de la relation suivante :

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)} \quad (\text{III.4})$$

Les indices de réfractons n_1 et n_2 de la couche correspondant aux longueurs d'onde λ_1 et λ_2 sont déterminés à partir de la relation [77]:

$$n = \{N + (N^2 - S^2)^{0.5}\}^{0.5} \quad (\text{III.5})$$

n est calculé par la relation [77]:

$$N = [2S * (T_M - T_m) / T_M T_m] + [(S^2 + 1) / 2] \quad (\text{III.6})$$

T_m et T_M : la transmission minimale et maximale pour la même longueur d'onde (Figure III.10)

S : désigne l'indice de réfraction du substrat.

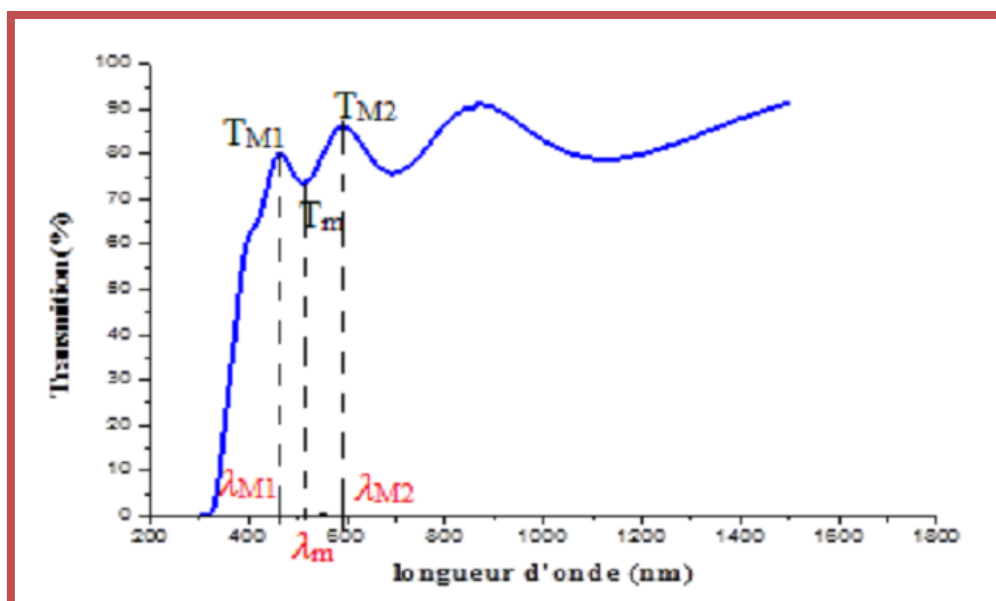


Figure III.10 : Méthode des franges d'interférences pour la détermination de l'épaisseur [78].

III.5.2.2. Détermination du coefficient d'absorption

Dans le domaine spectral où la lumière est absorbée, et en connaissant l'épaisseur de la couche, on peut déterminer le coefficient d'absorption pour chaque valeur de la transmittance T en (%) qui correspond à une énergie par la loi de Beer-Lambert.

$$T = \frac{I}{I_0} \times 100 \quad (\text{III.7})$$

Où :

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\alpha d} \quad (\text{III.8})$$

I_0 est l'intensité de la lumière incidente, I est l'intensité lumineuse transmise, le coefficient d'absorption et d l'épaisseur de la couche. Cette relation peut s'écrire

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{I_0}{I} \right) \quad (\text{III.9})$$

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

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{100}{T} \right) \quad (\text{III.10})$$

III.5.2.3. Détermination du Gap optique

La détermination du gap optique est basée sur le modèle proposé par Tauc, où E_g est relié au coefficient d'absorption α par :

$$(\alpha h\nu)^x = A (h\nu - E_g) \quad (\text{III.11})$$

A : est une constante.

x : est égale à 2 pour les transitions électroniques directes et $\frac{1}{2}$ pour les transitions indirectes.

$h\nu$: est l'énergie photonique en eV.

E_g : est le gap optique exprimé en eV.

Ensuite on trace $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie du photon E

(or : $E = h\nu(\text{eV}) = \frac{hc}{\lambda} = \frac{12400}{\lambda(\text{\AA})}$) et peut déterminer E_g par extrapolation jusqu'à : $(\alpha h\nu)^2 = 0$.

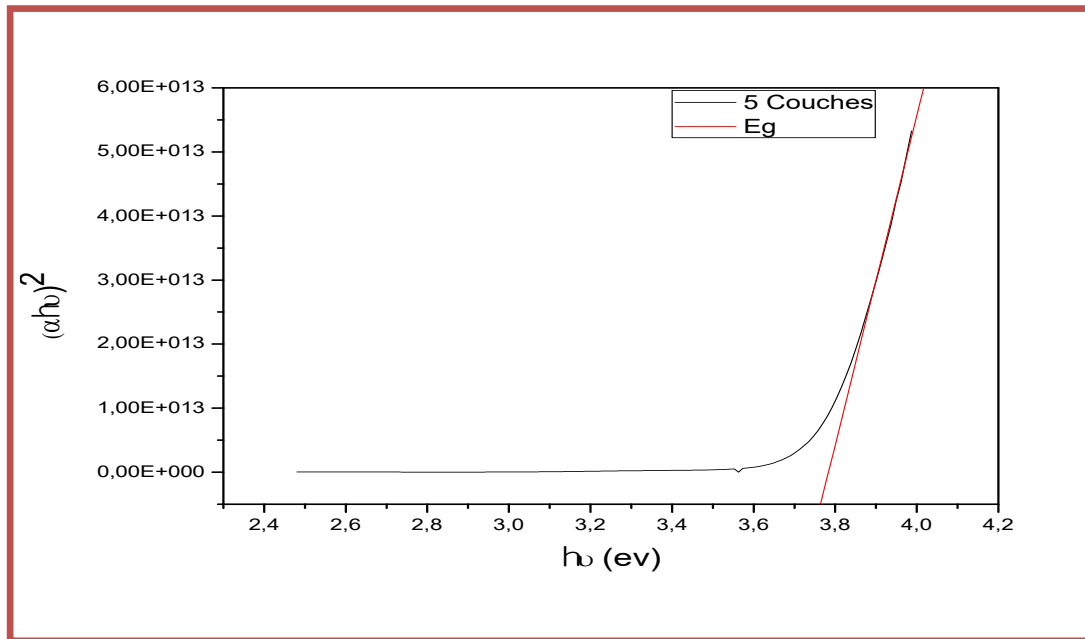


Figure III.11: Détermination du gap d'énergie par l'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de $h\nu$ pour une couche mince de TiO_2 .

III.5.2.4. Détermination Le désordre (l'énergie d'urbach)

Le paramètre qui caractérise le désordre du matériau est l'énergie de queue d'Urbach (E_{00}). D'après la loi d'Urbach, l'expression du coefficient d'absorption est de la forme :

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_{00}}\right) \quad (\text{III.12})$$

α_0 : est constant.

E_{00} : l'énergie d'urbach.

En traçant $(\ln \alpha)$ en fonction de $(h\nu)$ et la pente de la partie linéaire de cette courbe est $1/E_{00}$.

$$\ln(\alpha) = \ln(\alpha_0) + \frac{h\nu}{E_{00}} \quad (\text{III.13})$$

on peut déterminer la valeur de (E_{00}) comme il est indiqué sur la figure suivante :

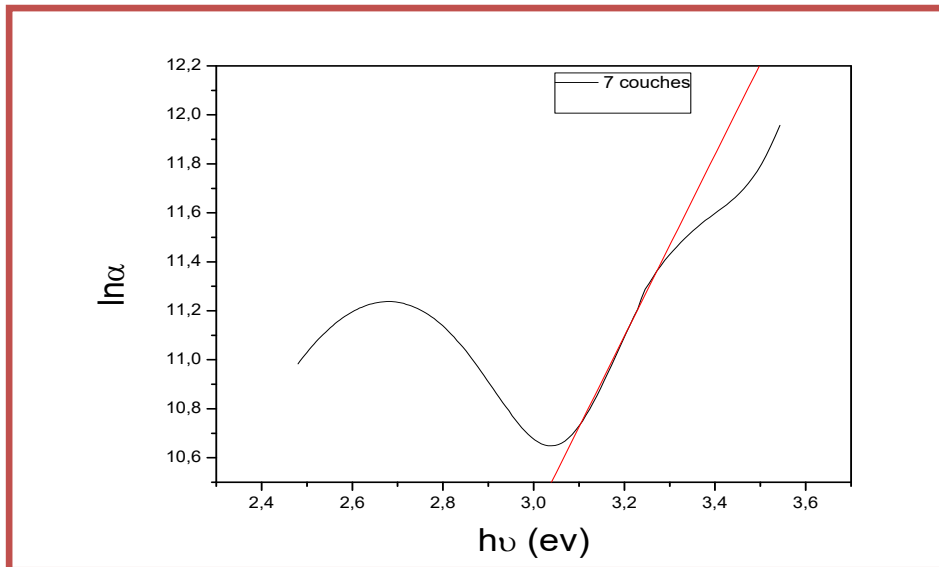


Figure III.12: Détermination d'énergie d'Urbach.

III.5. 3. Mesure des propriétés électriques

La grandeur le plus souvent déduite, à partir des mesures I-U est la résistivité électrique (ρ). Elle représente l'inverse de la conductivité (σ). La mesure de la pente de la caractéristique courant-tension conduit à la valeur de résistance, à partir de la loi d'ohm [79] :

$$U = R \cdot I \quad (\text{III.14})$$

Tenant compte de la géométrie de la couche ; distance inter-électrodes L , l'épaisseur d et la section (surface du contacte métallique) de la couche conductrice S

La résistance des échantillons est donnée par la relation suivante :

$$R = \frac{\rho L}{S} = \frac{\rho L}{w \cdot d} = \left(\frac{1}{\sigma} \right) \left(\frac{L}{w \cdot d} \right) \quad (\text{III.15})$$

Donc, à partir de relation (III.14, III.15), la conductivité est donnée par l'expression suivante :

$$\sigma = \left(\frac{1}{R} \right) \left(\frac{L}{w \cdot d} \right) \quad (\text{III.16})$$

Où :

σ : est la conductivité électrique du film.

w : Est la largeur de l'électrode.

Chapitre IV

Résultats et discussions



Dans ce partie nous allons présentés et commentés les résultats obtenus par les diverses techniques d'investigation présentées dans le chapitre précédent. Nous allons donc déterminer certaines propriétés des couches minces de TiO₂ élaborées par la technique Sol-Gel (spin-coating). Comme les propriétés structurales, optiques et électriques.

L'objectif de notre travail basé sur l'influence des nombres des couches sur les différentes propriétés des couches minces de TiO₂.

IV.1. L'épaisseur des couches minces de TiO₂

Pour déterminer l'épaisseur des échantillons, nous avons utilisé la méthode optique La méthode des franges d'interférences pour déterminer l'épaisseur des couches (05, 07, 11, 13, 15). et la méthode la méthode de pesée (différence de masse) qui donne l'épaisseur d en fonction de la masse déposée Δm selon la relation : $d = \Delta m / S \cdot \rho$ où S et ρ sont respectivement la surface et la masse volumique de la couche mince étudiée pour déterminer l'épaisseur du la couche (03). qui a été mentionné dans la relation III.4.

Les valeurs d'épaisseur de non couche mince de TiO₂ sont présentées dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1 : Evolution de l'épaisseur avec du nombre des couches.

Nombre des couches	03	05	07	11	13	15
L'épaisseur (nm)	243.72	313.30	477.22	719.60	1299.14	1542.83

La variation de l'épaisseur de nos échantillons de TiO₂ est illustrée dans la figure suivante :

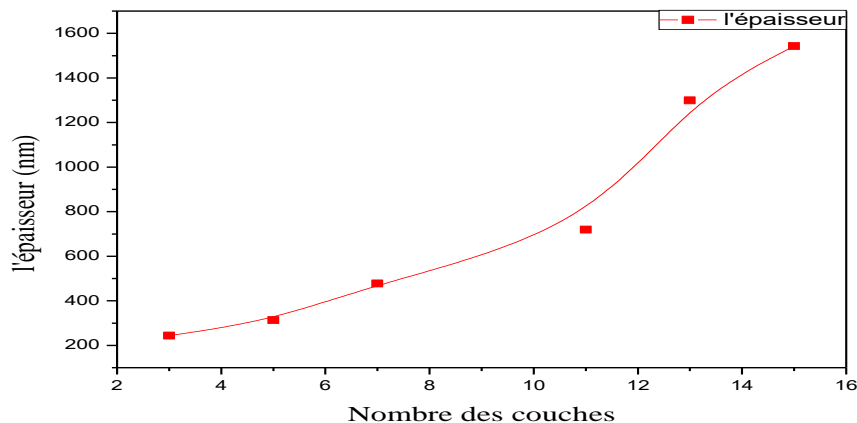


Figure IV.1 : La variation de l'épaisseur avec du nombre des couches.

D'après le tableau (IV.1) et la figure (IV.1), nous remarquons que l'épaisseur du film après traitement thermique augmente avec le nombre des couches, cette augmentation varie entre 240 nm pour trois couches et 1540 nm pour quinze couches, cette augmentation d'épaisseur due à l'augmentation de la quantité de matière déposée [80].

IV.2. Caractérisation structurale par la diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX), permet de déterminer dans la nature des phases en présence dans le cas des matériaux cristallins, ainsi que les plans (hkl) de ces phases qui diffractent. Nous allons utiliser ces faits pour suivre l'évolution des couches minces de TiO₂ en fonction de nombre de couches. On a utilisé la diffraction des rayons X (XPRT-PRO), cette dernière nous a permis d'avoir les diffractogrammes des films de TiO₂ à différents nombres de couches à partir de ses spectres.

Ces diffractogrammes sont comparés par une base des données (fiche ASTM, JCPDS n° 21 - 1272) (Figure IV.2).

2θ-1360		Wavelength= 1.54056								
TiO ₂	2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l
Titanium Oxide	25.339	100	1	2	0	71.488	3	4	0	1
	25.689	80	1	1	1	71.929	2	2	3	3
	30.807	90	1	2	1	73.646	2	0	0	4
Brookite	32.790	4	2	0	0	76.946	10	0	2	4
	36.251	25	0	1	2	79.022	2	4	3	1
	37.296	18	2	0	1	79.281	1	1	2	4
	37.933	6	1	3	1	83.640	4	3	3	3
	38.370	4	2	2	0	84.285	2	0	8	0
	38.575	4	2	1	1	84.721	2	4	4	1
	39.204	5	0	4	0	86.740	4	0	4	4
	39.966	8	1	1	2	95.586	3	5	2	1
	40.151	18	0	2	2	95.586	3	4	2	3
	42.339	16	2	2	1	95.989	2	2	8	1
	46.071	16	0	3	2	97.606	4	3	2	4
	48.011	30	2	3	1	102.556	2	1	2	5
	49.171	18	1	3	2	103.198	4	3	7	2
	49.692	3	2	1	2	103.198	4	2	5	4
	52.011	3	2	4	0					
	54.203	20	3	2	0					
	55.233	30	2	4	1					
	55.710	5	1	5	1					
	57.174	13	1	1	3					
	57.683	2	2	3	2					
	59.990	7	1	2	3					
	62.064	10	0	5	2					
	63.063	4	1	6	0					
	63.414	9	3	1	2					
	63.642	12	2	5	1					
	64.103	12	2	0	3					
	64.601	6	1	3	3					
	65.001	10	2	1	3					
	65.874	9	1	6	1					
	68.766	5	4	0	0					
	70.430	8	3	3	2					

Rad.: CuKα1 λ: 1.54056 Filter: Ni Beta d-sp:
 Cut off: Int.: Diffract. I/cor.:
 Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 3, 57 (1964)

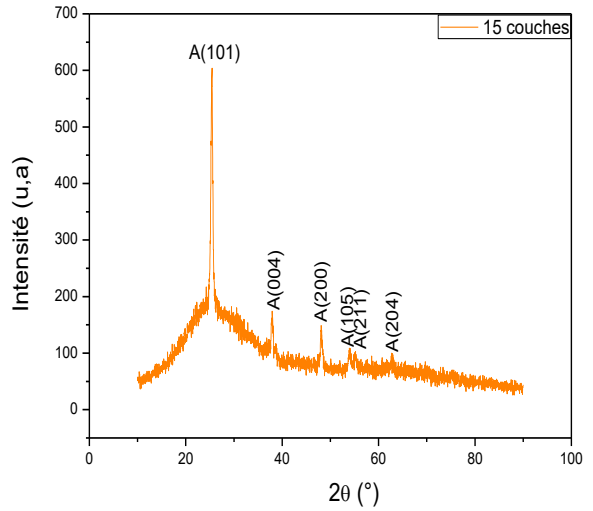
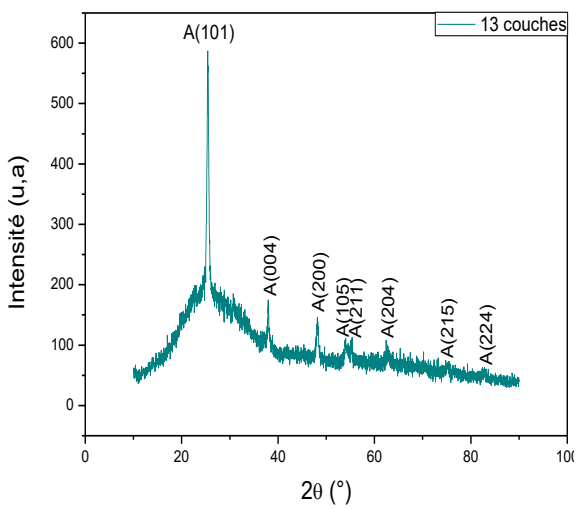
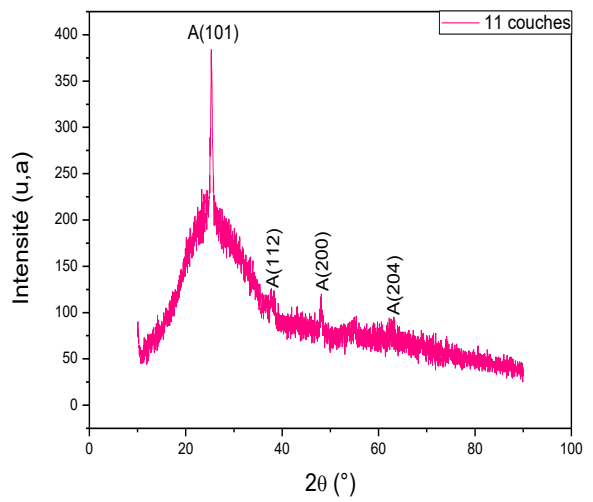
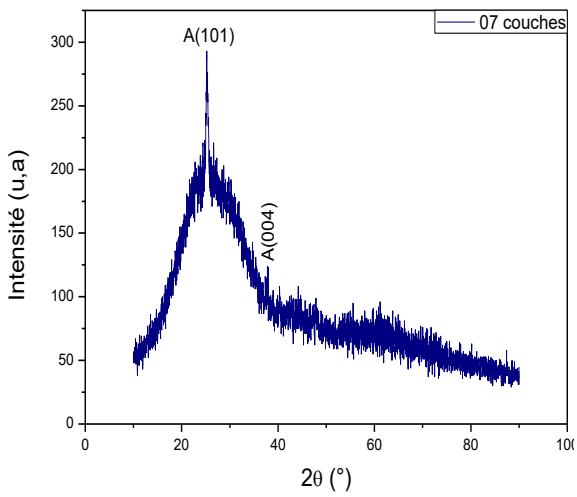
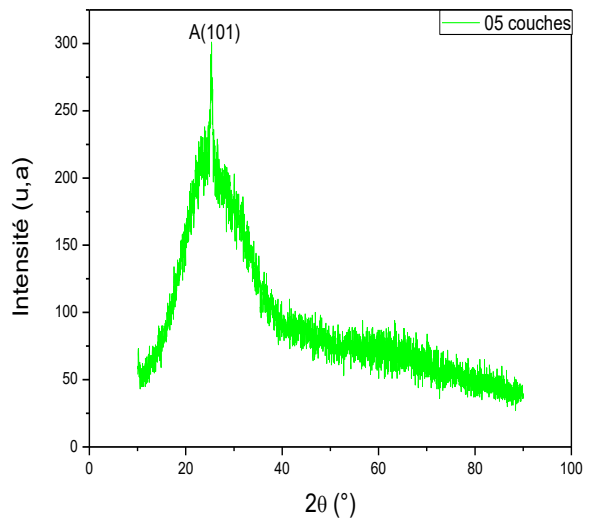
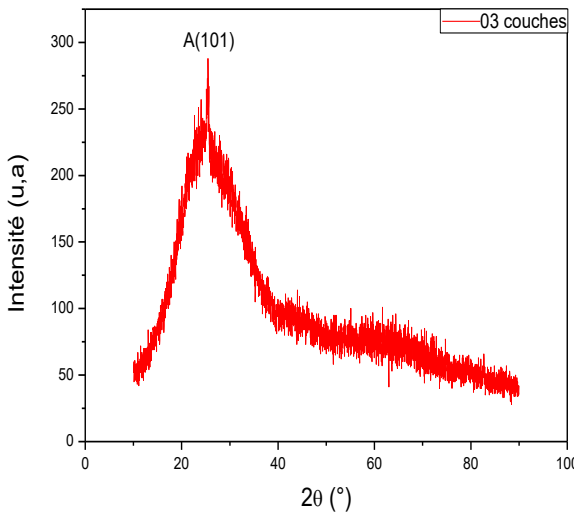
Sys.: Orthorhombic S.G.: Pcab (61)
 a: 5.4558 b: 9.1819 c: 5.1429 A: 0.5942 C: 0.5601
 α: β: γ: Z: 8 mp:
 Ref: Ibid.

Dx: 4.120 Dm: 4.140 SS/POM: F₃₀ = 58(.0116, 45)
 ca: 2.5831 η_{eff}: 2.5843 ε_r: 2.7004 Sign: + 2V: ~2θ
 Ref: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., I. 588 (1944)

Color: Black
 Pattern taken at 25 C. Specimen from Magnet Cove, AR, USA (USNM 97661). Spectrographic analysis: 0.1-1.0% Si; 0.01-0.1% each of Al, Fe, and V; 0.001-0.01% Mg. Niobian brookite from Mozambique [Chemical analysis (wt.%): Ti 80.7, Nb₂O₅ 14.1, FeO 5.53]; Carvalho et al., Rev. Cien. Geol. Ser. A, 7 61 (1974) reports an identical pattern. Intensities verified by calculated pattern. 02 Ti type. PSC: oP24. To replace 16-617 and validated by calculated pattern. Mwt: 79.90. Volume[CD]: 257.63.

© 1997 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
 PCPDFWIN v. 1.30

Figure IV.2 : la fiche ASTM (n° 21-1272) de TiO₂.



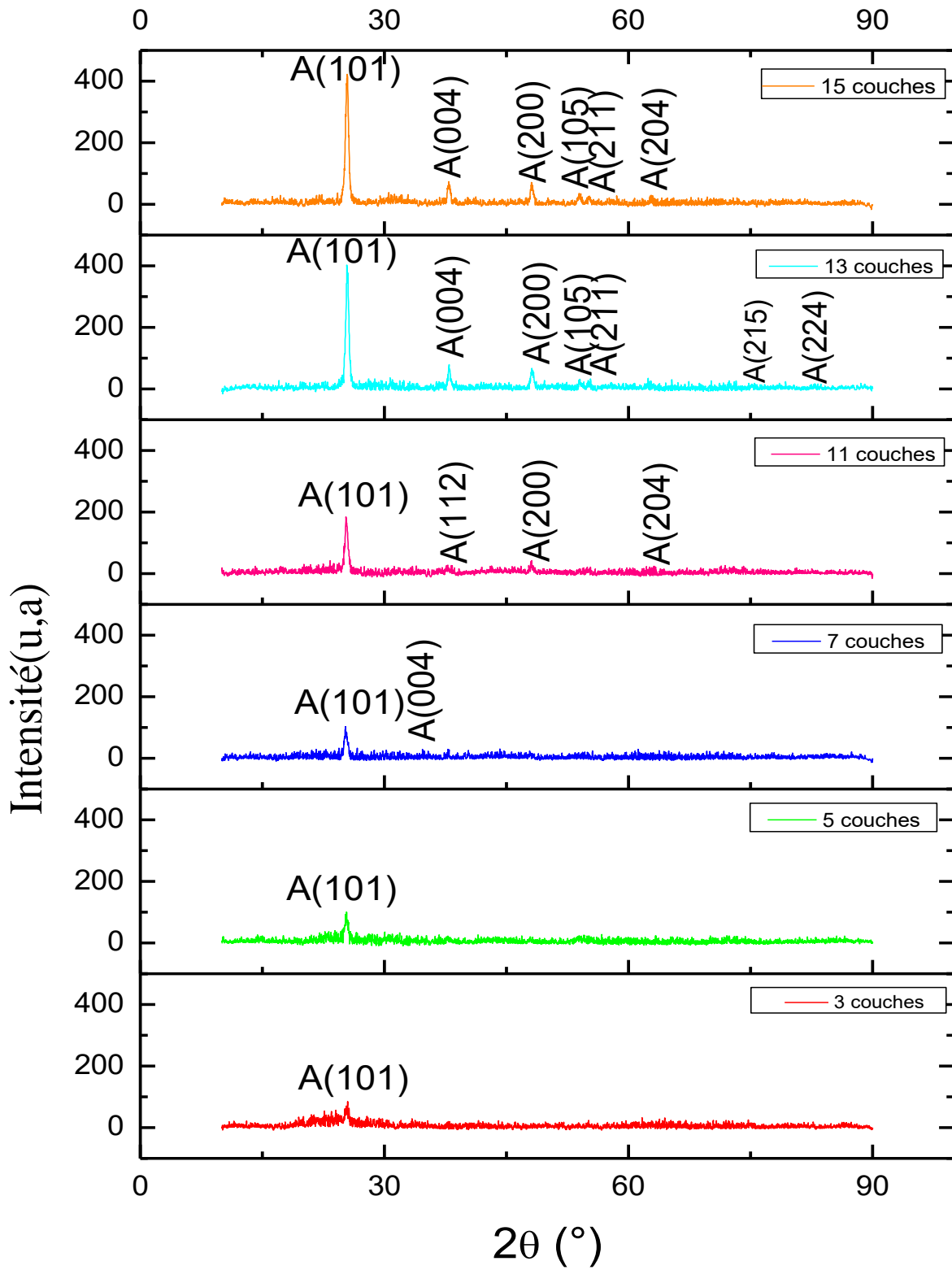


Figure IV.3 : Les spectres de diffraction de rayons X de notre couches minces de TiO₂.

La figure IV.3 présente les diffractogrammes des couches de TiO₂ élaborées par voie sol gel à des différents nombres de couches.

Nous avons observé dans ce figure la présence des plusieurs orientations tels que (101), (004), (112), (200), (211), (215), (204), (105) et (224) et ces orientations correspondantes à les angles 25.20°, 37.69°, 38.06°, 48.05°, 55.18°, 75.16°, 62.79°, 54.03°, et 82.81° respectivement; ces résultats orientations correspondant à la phase anatase [81, 82,83]. La structure cristalline de cette phase est tétragonal et les paramètres de maille : $a = 3.7852 \text{ \AA}$ et $c = 9.5139 \text{ \AA}$ [84,82].

Pour une phase cristalline, les atomes de dépôt doivent avoir une énergie nécessaire. Cela donne aux atomes une mobilité suffisante pour se placer à des positions de moins énergie conduisant à la formation de phases cristallines. La température de recuit donne l'énergie nécessaire pour générer des phases cristallines. Cela peut être la raison de la croissance de la phase d'anatase [85].

La diffraction de plan (101) a une intensité beaucoup plus élevée que la diffraction des autres plans ((112), (004), (215), (200), (204), (105)), qui présente une croissance dans l'orientation (101) [86], puisque la valeur de l'énergie libre de surface est minimale pour ce plan [87]. Nous constatons aussi une évolution des raies qui est traduit par une augmentation de l'intensité diffractée de plan (101) d'anatase. Ceci révèle l'amélioration de la cristallinité qui est probablement dû à l'augmentation de la mobilité des grains avec l'augmentation de la nombres des couches[88,89] (Figure IV.4) ,et ca signifie que l'état cristalline de nos films va améliorés a cause de l'augmentation de site de nucléation avec l'augmentation de quantité de la matière disposé (la diminution de la phase amorphe)[90], L'augmentation des nombres des piques secondaires (Figure IV.5) en fonction de la molarité.

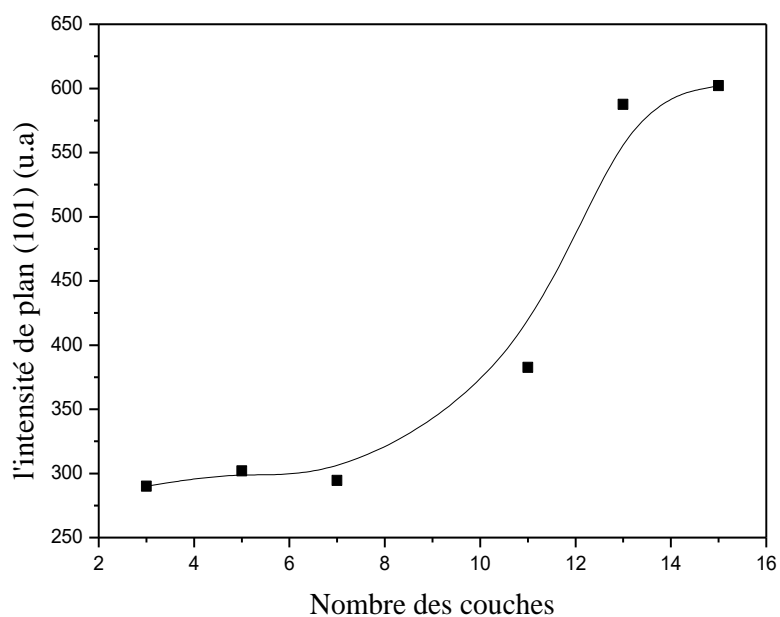


Figure IV.4 : L'intensité de plan (101) en fonction du nombre des couches.

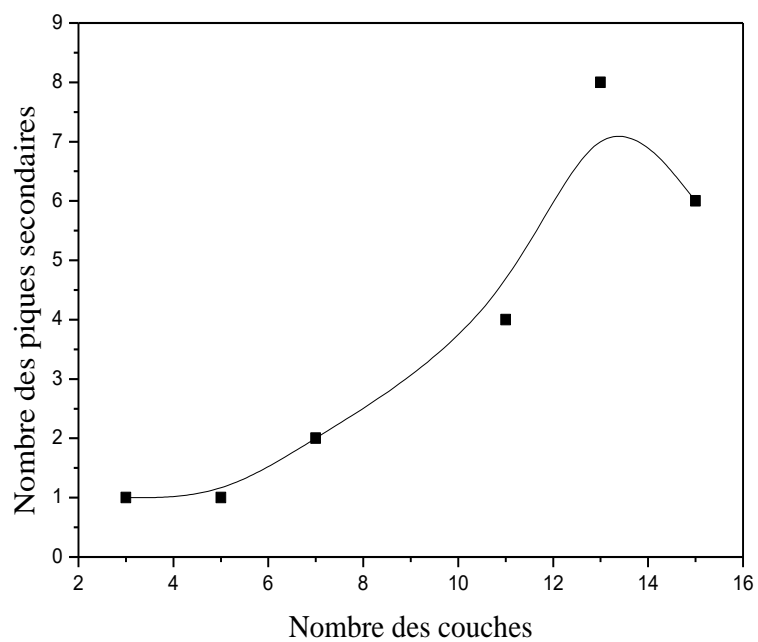
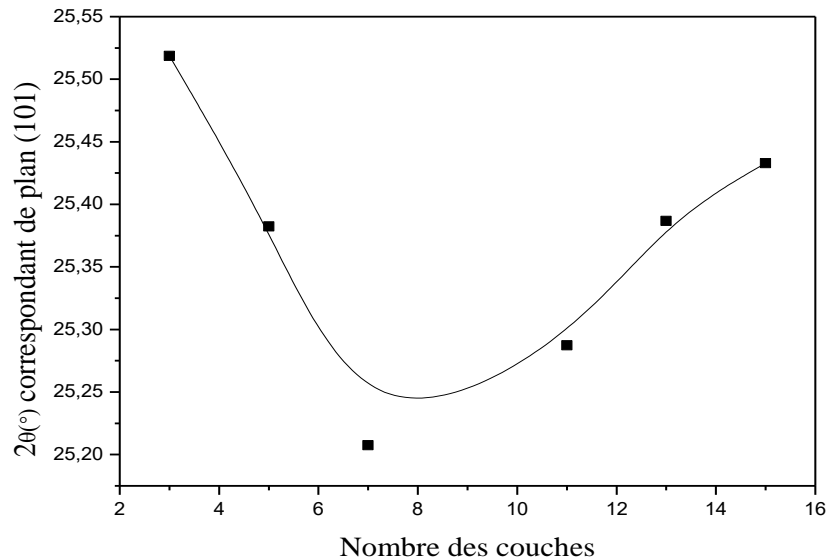


Figure IV.5 : Nombres des pics secondaires en fonction du nombre des couches.

Le tableau IV.2 illustre la Variation de l'angle 2θ du plan (101) avec les nombres de couches.

Tableau IV.2 : Les angles qui correspondent le plan (101).

Nombre des couches	03	05	07	11	13	15
2θ (°) correspondant de plan (101)	25.51	25.38	25.20	25.28	25.38	25.43

**Figure IV.6 :** Les angles qui correspondent le plan (101) en fonction du nombre des couches.

D'après la figure IV.6, on peut remarque que les angles qui correspondent le plan (101) diminue et est en augmentation Cette différence est due à des défauts.

IV.2.1. Détermination de la taille des grains D

Par l'exploitation de la relation qui a été mentionné dans le chapitre III (relation III.1), on a calculé les différentes tailles des grains de nos couches minces de TiO_2 a partir de pic le plus intense. Les résultats sont représentés dans le tableau IV.3:

Tableau IV.3 : La Taille des grains et de FWHM en fonction du nombre des couches.

Nombre des couches	03	05	07	11	13	15
FWHM (Rad)	0.0093	0.009	0.0089	0.0085	0.0081	0.0079
La taille des grains (nm)	15.31	15.78	16.04	16.74	17.64	18.03

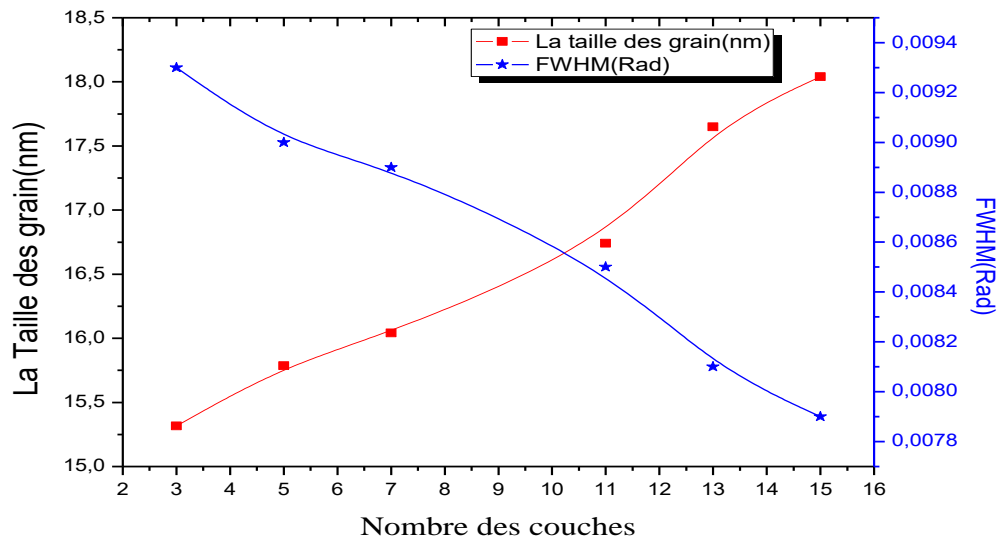


Figure IV.7 : La variation de la taille des grains et de FWHM en fonction du nombre des couches.

D'après le tableau (IV.3) et la figure (IV.7), on constate qu'il y a une diminution de la largeur à mi-hauteur du pic (FWHM). La diminution des valeurs de FWHM implique que la taille des grains augmente ce qui peut être expliqué comme suit :

La valeur FWHM diminue à mesure que l'épaisseur augmente, indiquant une meilleure cristallinité des films d'épaisseur plus élevée.

Lorsque la quantité de la matière augmente (grand nombre des couches) c'est-à-dire le nombre d'atomes élevé provoquant un accroissement d'épaisseur par conséquent la taille des grains augmente [91].

IV.2.2. Détermination de la déformation (ϵ)

Les résultats de la déformation et la densité de dislocations de non couche minces de TiO_2 sont représentés dans le tableau IV.4.

Tableau IV.4 : variation la déformation en fonction du nombre des couches.

Nombre des couches	03	05	07	11	13	15
La déformation $\epsilon \times (10)^{-3}$	6.03	5.84	5.77	5.51	5.25	5.12

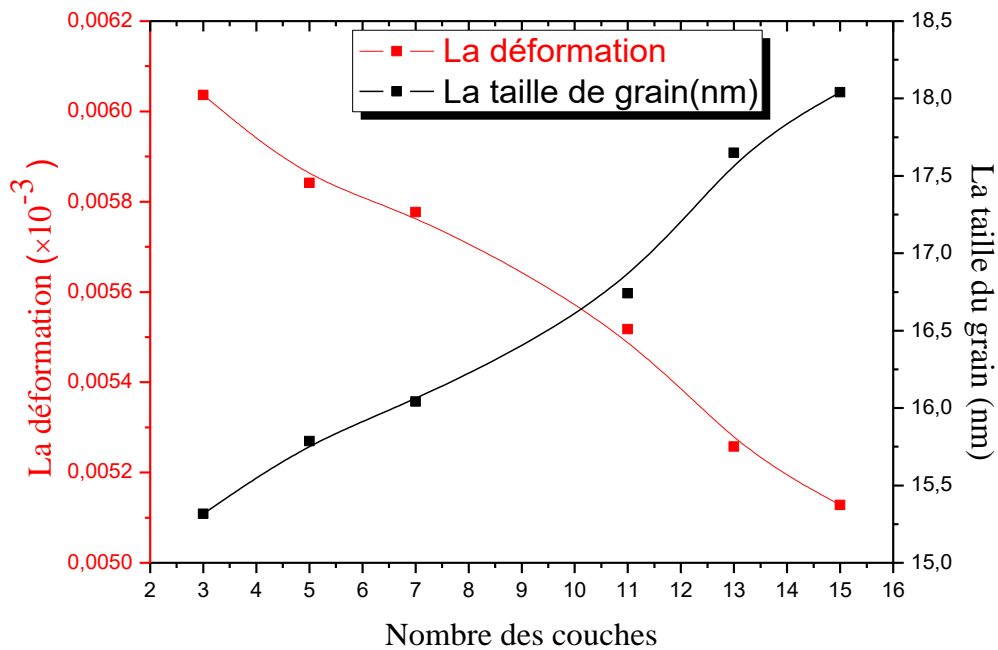


Figure IV.8 : La déformation et la taille du grain en fonction du nombre des couches.

D'après le tableau (IV.4) et la figure (IV.8), on remarque que les valeurs de la déformation sont diminuées avec l'augmentation du nombre des couches, indiquant l'existence de films plus détendus pour un nombre de couches plus élevée. On peut expliquer cette diminution par l'augmentation de la taille des grains, l'amélioration de la cristallinité des films élaborés, conséquence de la diminution des défauts confirmée par la diminution de densité de dislocations (Tableau. IV.5) [90].

IV.2.3. Détermination de la densité de dislocation (δ)

Les résultats de la densité de dislocations de non couches minces de TiO_2 sont représentés dans le tableau.

Tableau IV.5 : La densité de dislocation en fonction du nombre des couches.

Nombre des couches	03	05	07	11	13	15
La densité de dislocation $\delta \times 10^{15}$ (ligne/m ²)	4.26	4.01	3.88	3.56	3.21	3.07

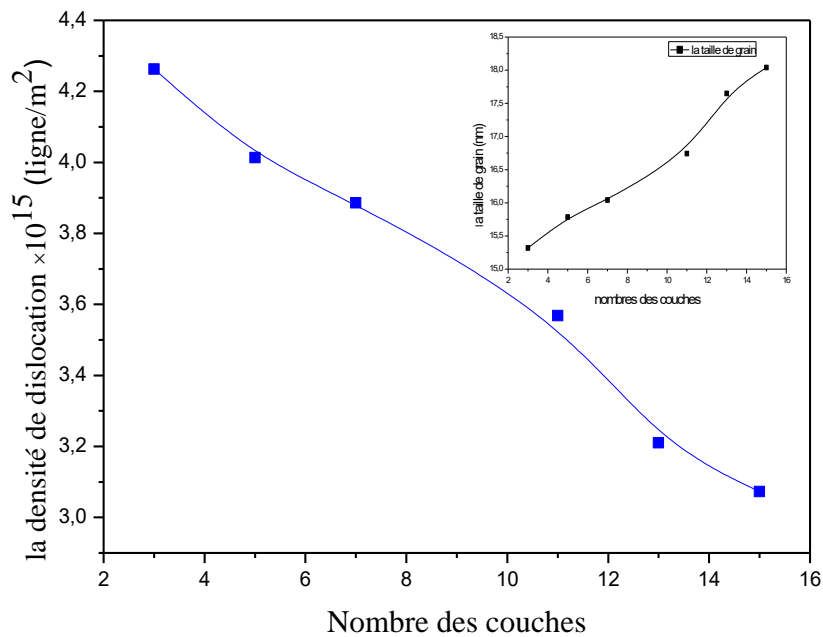


Figure IV.9 : La variation de la densité de dislocation en fonction du nombre des couches.

Le terme «dislocation» fait référence à un défaut cristallographique dans les sciences des matériaux. Il a une relation inverse avec la taille du grain et elle est calculée en utilisant la relation .nous avons utilisé la relation (III.3.b) dans le chapitre III C'est :

$$\delta = \frac{1}{D^2}$$

D'après le tableau (IV.5) et la figure (IV.9), on peut remarquer que la densité de dislocation diminue avec le nombre des couches. Cette diminution a été faite par l'influence de l'augmentation de la taille des grains entraîne une diminution des limites des grains. Cette dernière réduit les défauts dans le réseau cristallin [92].

IV.3. Caractérisation optique par spectroscopie UV-Visible

IV.3.1. Spectres de transmittance

La caractérisation optique de nos couches minces de TiO₂ a été faite par un spectrophotomètre UV-Visible (*Perkin Elmer Lambda 25 UV-Visible*) dont la gamme spectrale de longueur d'onde de 300 nm jusqu'à 1100 nm.

Les spectres de transmittance de nos échantillons de TiO₂ sont illustrés dans la figure (IV.8):

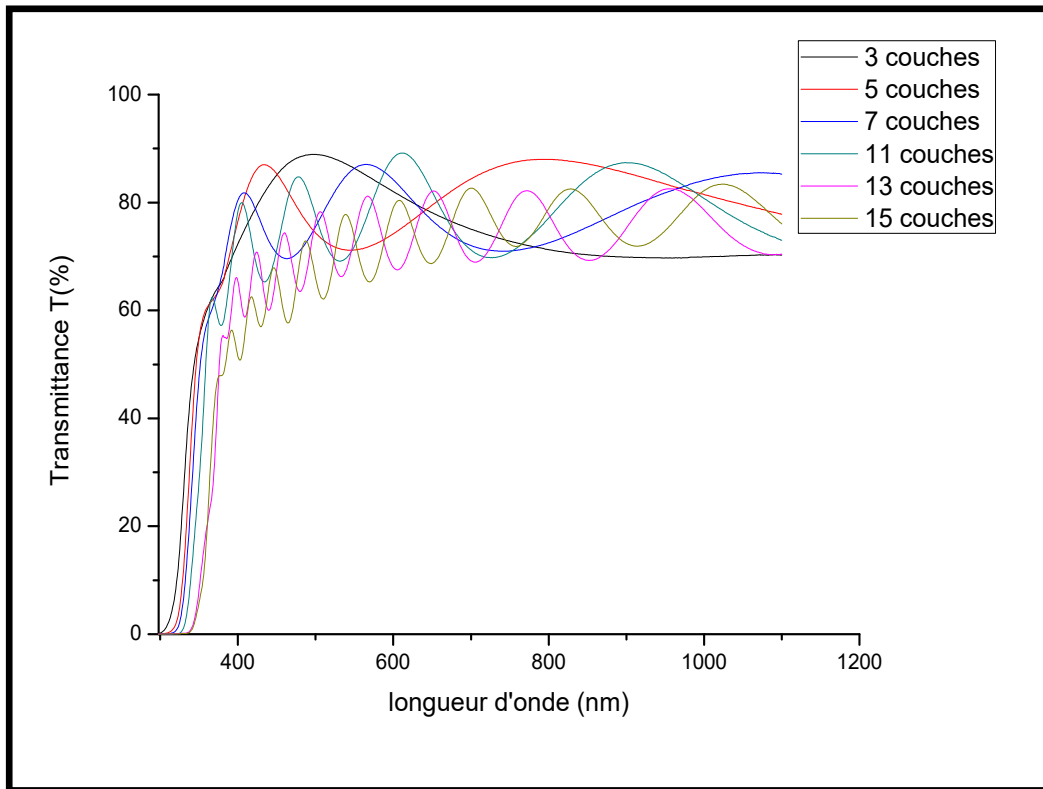


Figure IV.10: Spectres de transmittance de nos couches minces de TiO_2 .

La figure IV.10 présente la transmittance optique de nos couches minces de TiO_2 en fonction du nombre des couches. On distingue, deux zones dans la courbe de la transmittance :

- ❖ Une région caractérisée par une forte absorption située à $\lambda < 380$ nm, cette absorption est due à l'excitation et la migration des électrons de la bande de valence à la bande de conduction, ce qui justifie son utilisation pour la détermination du gap optique et le désordre des films.

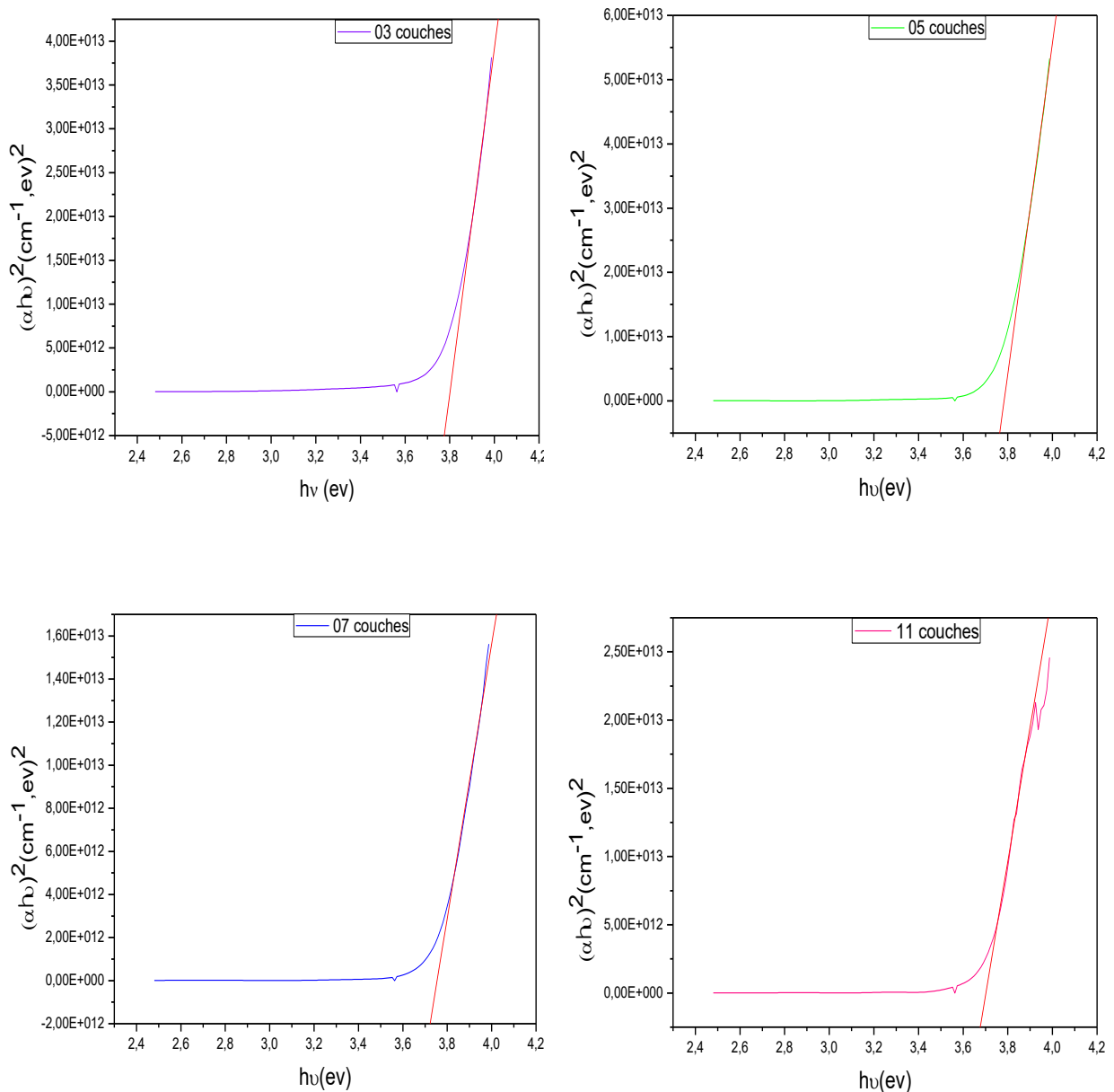
La décroissance abrupte du bord d'absorption dans les spectres de transmission est caractéristique d'un semi-conducteur à bande interdite d'énergie interdite directe (E_g).

- ❖ Une région d'une grande transmittance, elle est de l'ordre ($> 80\%$) pour l'ensemble des films sur une large gamme de longueur d'onde de 380 à 1100 nm dans le domaine visible.

On observe aussi que la transmittance diminue avec l'augmentation du nombre des couches. Cette diminution causée par l'augmentation de l'épaisseur du film élaboré (augmentation de quantité de matière (loi de Beer-Lambert)) [89]. Comme peut être attribué par la déficience en oxygène dans les couches [93].

IV.3.2. Détermination de l'énergie de gap (Eg)

On peut estimer l'écart optique (Eg) à partir de l'extrapolation de la courbe qui présente l'évolution de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$. L'intersection de la région linéaire sur l'axe $h\nu$ donne l'Eg. Comme le montre la figure IV.11, en utilisant cette méthode, On remarque que le gap optique diminue de 3.80 eV vers 3.56 eV, cette variation grâce à l'augmentation de la taille des grains et la diminution des joints des grains, donc la décroissance des défauts dans les réseaux cristallins [94]. La diminution de la bande interdite est conforme aux résultats obtenus dans la Théories dans lesquels l'épaisseur des films minces multicouches de TiO₂ a augmenté. Autrement dit, il y a une diminution de gap optique avec l'augmentation du nombre des couches [92].



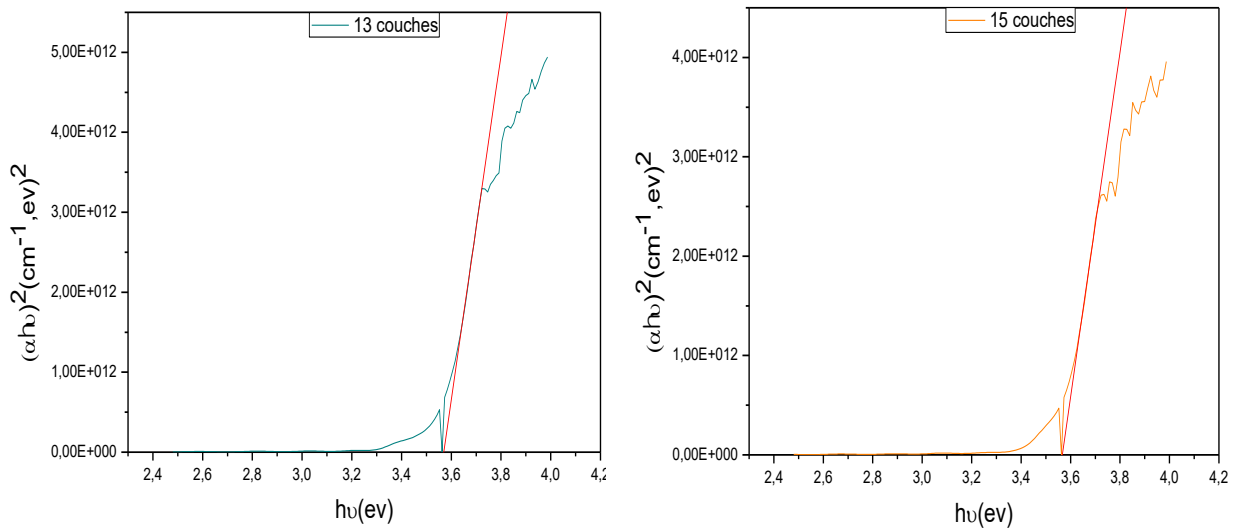


Figure IV.11: Variation de $(\alpha hv)^2$ en fonction de hv pour chaque nombre des couches.

A partir de ces courbes, nous avons obtenu les différentes valeurs d' E_g qui sont illustrés dans le tableau IV.6 et reportées en fonction du nombre des couches sur la figure IV.1:

Tableau IV.6 : Les variations de gap optique en fonction du nombre des couches.

Nombres des couches	03	05	07	11	13	15
E_g (ev)	3.80	3.78	3.75	3.70	3.57	3.56

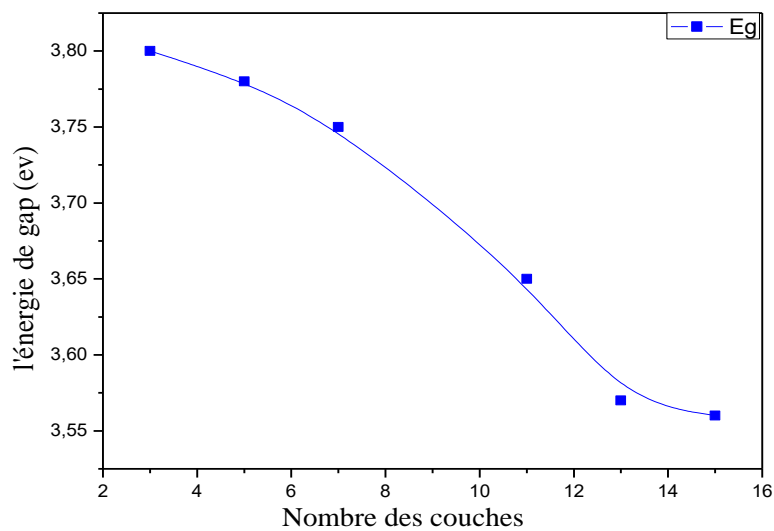


Figure IV.12 : La variation de l'énergie de gap en fonction du nombre des couches.

IV.3.2. Détermination l'énergie d'Urbach (E_{00})

La même chose que le gap optique, en utilisant la méthode indiquée au paragraphe (III.5.2.5.), nous avons obtenu ces courbes pour chaque nombre des couches:

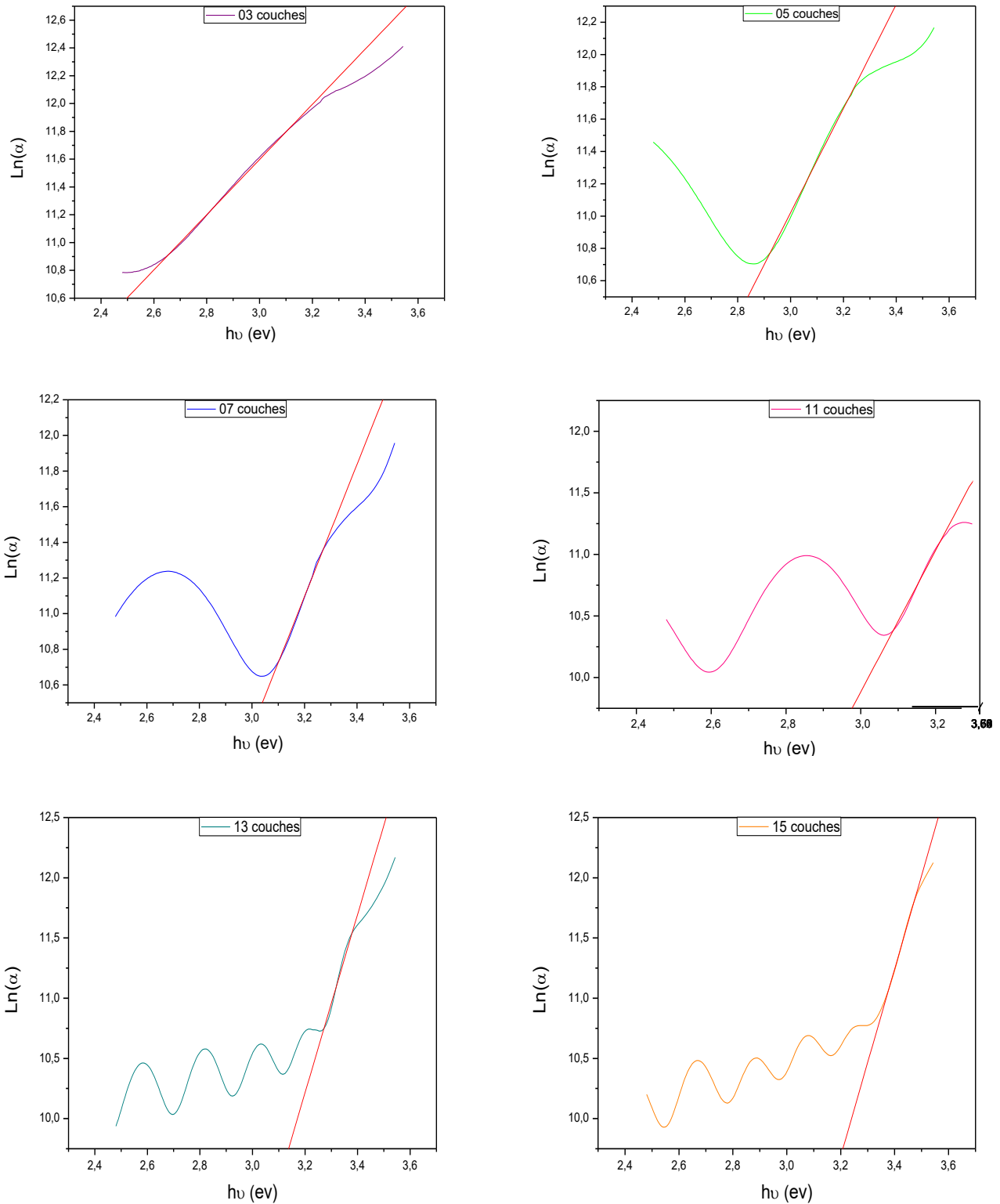


Figure IV.13 : Variations de $\text{Ln}(\alpha)$ en fonction de $h\nu$.

Le tableau suivant donne les valeurs du désordre:

Tableau IV.7 : Variation du désordre (E_{00}) en fonction du nombre des couches.

Nombre des couches	03	05	07	11	13	15
Energie d'Urbach: E_{00} (eV)	0.503	0.310	0.269	0.174	0.135	0.128

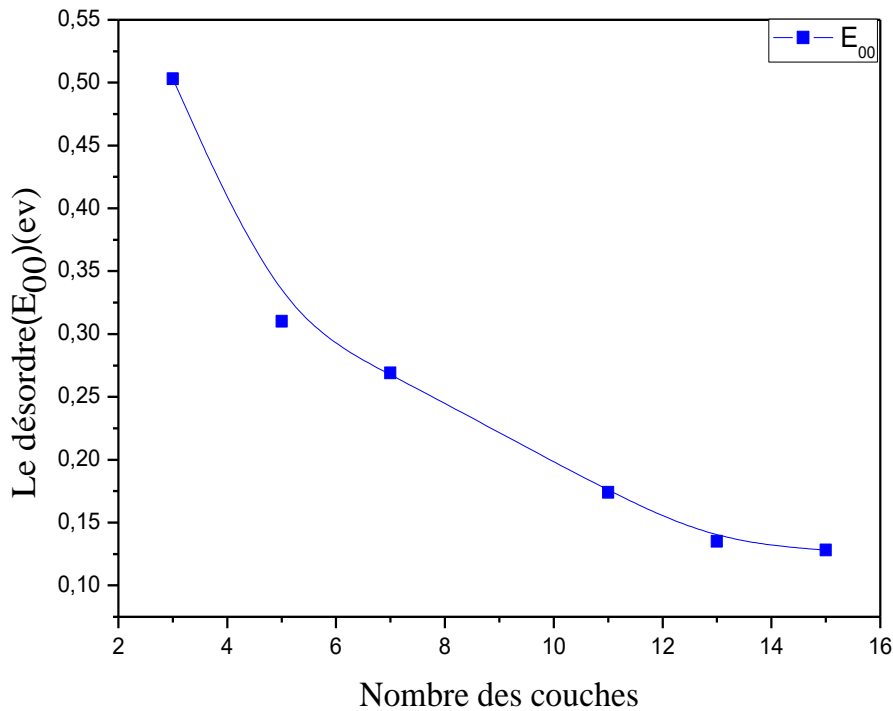


Figure IV.14 : la variation du désordre en fonction du nombre des couches.

La figure IV.14 montre la variation du désordre (énergie d'urbach) en fonction du nombre des couches. On constate que le désordre est diminué avec l'augmentation du nombre des couches. La diminution de l'énergie d'Urbach est expliquée par l'amélioration de cristallinité de nos films de TiO_2 (l'augmentation de la taille des grains). Comme peut cette diminution peut attribuer par la diminution de la densité des atomes d'oxygène vacant à l'intérieur des films TiO_2 [95].

IV.4. Caractérisation électrique

On a utilisé la méthode de quatre points pour les mesures électriques nos couches n'ont pas donné. Les valeurs de la conductivité électrique (σ) et la résistivité électrique (ρ) de nos films de TiO₂ mesuré par la méthode de quatre points sont résumées dans le tableau (IV.8).

IV.4.1. Détermination la résistivité électrique (ρ) et la conductivité électrique (σ)

Le tableau suivant donne les valeurs de la résistivité électrique et la conductivité électrique:

Tableau IV.8 : Evolution de la résistivité et la conductivité électrique avec du nombre des couches.

Nombres des couches	Résistivité électrique (ρ)	conductivité électrique (σ)
	($\times 10^6$) ($\Omega \cdot \text{cm}$)	($\times 10^{-7}$) ($\Omega \cdot \text{cm}$) ⁻¹
03	3.36	2.96
05	4.21	2.37
07	6.72	1.48
11	10.26	0.97
13	4.70	2.12
15	21.52	0.46

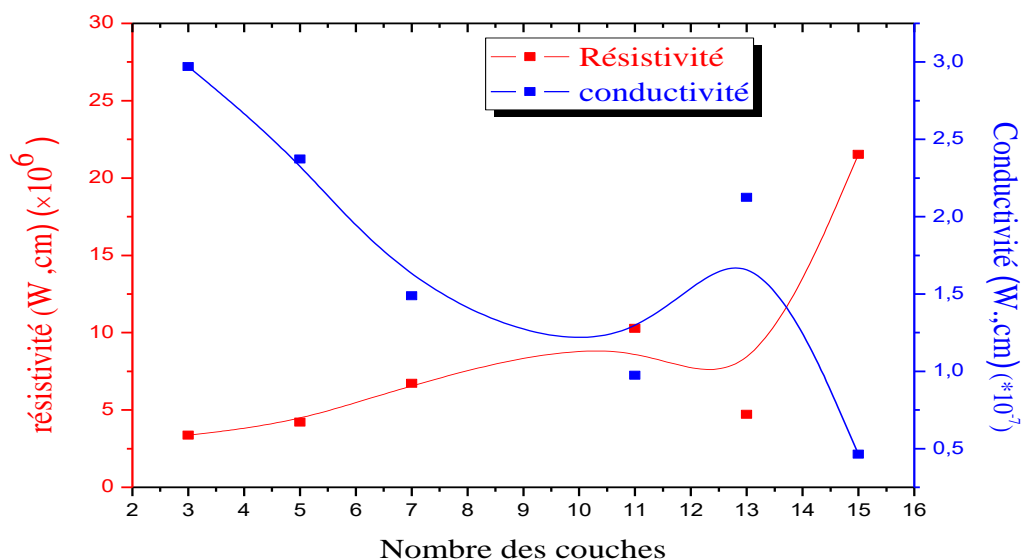


Figure IV.15 : La variation de la résistivité électrique en fonction du nombre des couches.

D'après la figure IV.15, l'allure générale de la courbe montre que la conductivité diminue avec l'élévation du nombre des couches. Quand nombre du couche est trois couches, la conductivité est élevée ($2.96 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$) et après trois couches, elle diminue jusqu'à onze couches ($0.97 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Ensuite, il devient presque décroissant. L'interprétation de cette diminution à cause de l'augmentation de cristallinité (la bonne cristallinité) [91].

Conclusion générale

Ce travail porte sur la synthèse et l'étude de l'effet du nombre des couches sur les différentes propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces d'oxyde de titane (TiO_2) élaborées par spin-coating. Pour cela on a préparé une série de six échantillons déposés sur les substrats de verre à différents nombre des couches (entre 03 couches et 15 couches) et comme les matériaux de départ, nous avons utilisé différentes solutions comme :

L'isopropoxyde de titane (précurseur), l'éthanol (solvant) et l'acétylacétone (catalyseur).

Les techniques d'analyses utilisées dans la caractérisation des échantillons.

- 1- Diffraction des RX pour l'étude structurale (DRX).
- 2- Pour l'étude des propriétés optiques on a utilisé la spectroscopie UV-VIS.
- 3- Pour les propriétés électriques, nous avons utilisé la technique de quatre points.

L'étude structurale des films par DRX montre que tous les couches minces de TiO_2 obtenus se cristallisent dans la structure tétragonal de phase anatase avec une orientation préférentielle selon le plan **(101)**. Avec l'apparence des orientations secondaires qui indiquent les couches minces élaborées sont polycristallines. La cristallinité des couches est améliorée, la taille des grains augmente avec nombre des couches de **15.31 nm** vers **48.674 nm** qui provoque la diminution de nombre des joints des grains, et pour cela la déformation et la densité de dislocations diminuent.

L'étude optique par spectroscopie UV-Visible montre que tous les couches de TiO_2 élaborées ont présentés une transmission élevée de l'ordre de 90 % dans la région visible. En outre, on observe que l'énergie de gap et le désordre diminue avec du nombre des couches avec l'augmentation du nombre des couches.

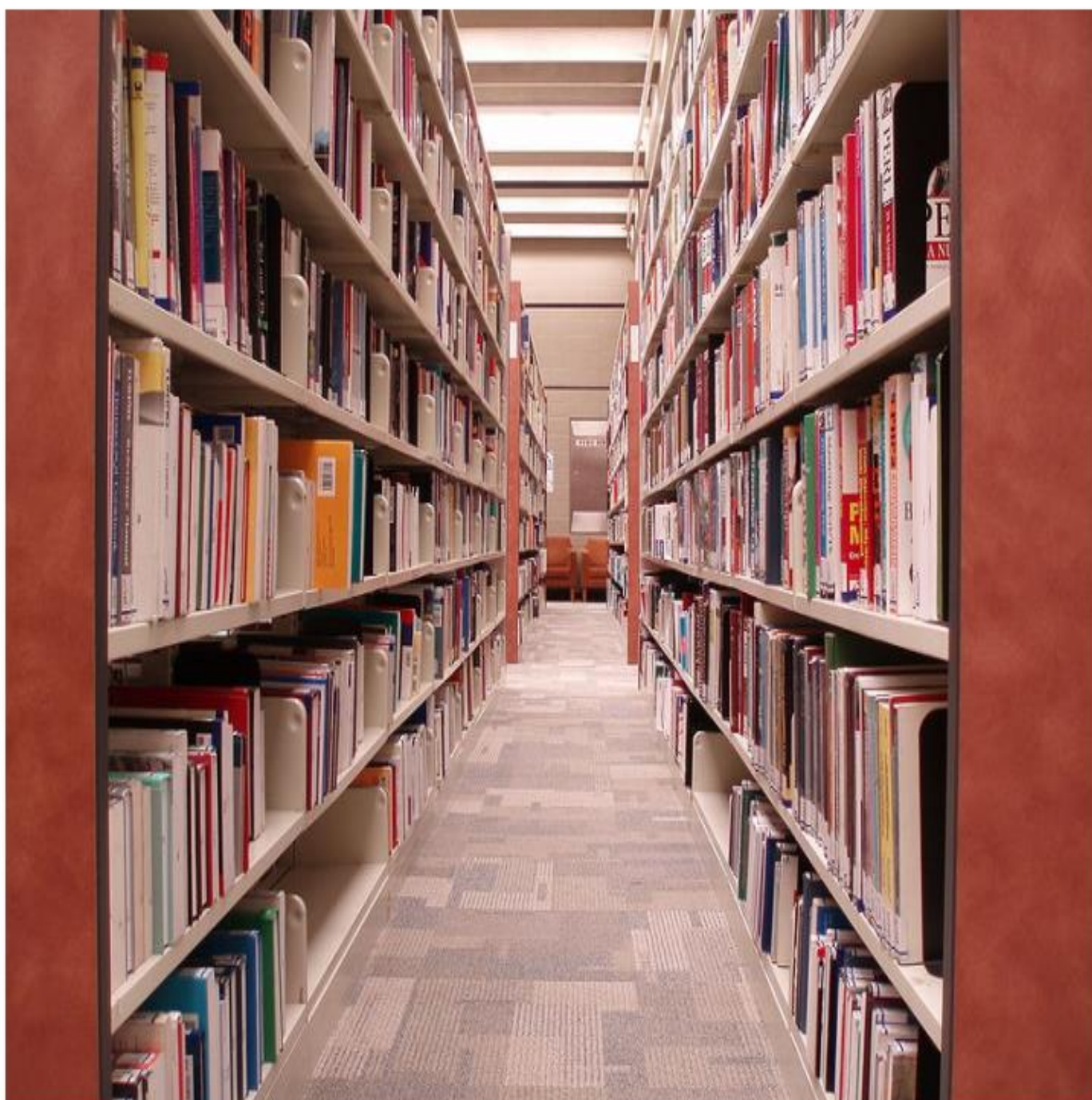
La caractérisation électrique des couches minces de TiO_2 montre que l'échantillon du nombre de couche égale à 03 couches donne une valeur maximale de conductivité ($\sigma=2.96 \times 10^{-7} (\Omega \cdot \text{Cm})^{-1}$). Après cette couche la conductivité est faible. peut être due à la bonne cristallinité.

Donc, on peut dire que nous avons réussi à élaborer des couches minces d'oxyde de titane avec bonne propriétés structurales et optiques susceptible d'être utilisées dans des plusieurs applications comme les fenêtres optiques dans les cellules solaires.

Nos perspectives sont d'améliorer les propriétés électriques des couches minces de TiO_2 pour les rendre applicables dans les domaines photovoltaïques et catalytique en utilisant par exemple :

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

Références



Références Bibliographiques

- [1] M. Farida, « Préparation et caractérisation de couches minces d'oxyde de titane (TiO_2) et du couple d'oxydes ($\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$) », Mémoire de magister, université de Constantine (2012).
- [2] S. E. Park, H. Joo, J.W. Kang, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 83 (2004) 39-53.
- [3] F. Yakuphanoglu, M. Okutan, K. Korkmaz, *Journal of Alloys and Compounds* 450 (2008) 39–43.
- [4] D.L. Hou, H.J. Meng, L.Y. Jia, X.J. Ye, H.J. Zhou, X.L. Li, *Physics Letters A*, 364 (2007) 318–322.
- [5] H. Sihem, « Élaboration d'un nanomatériau mésoporeux de type NANORODS à base de dioxyde de titane (TiO_2), et sa mise en œuvre dans un procédé d'élimination photocatalytique des polluants organiques (PCP, MO, CV) », Mémoire de Magister, université de Constantine (2009).
- [6] A. Mourad, « Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de silicium, obtenues par voie sol-gel », Mémoire de magister, université de Constantine (2010).
- [7] K. Badeker, « Electrical Conductivity and Thermo-Electromotive Force of Some Metallic Compounds », *Ann. Phys.* 22, 749, 1997.
- [8] S.H. Oh et al, « Comparison of optical and photocatalytic properties of TiO_2 thin films elaborated by electron-beam evaporation and sol-gel dip-coating », *J. Mater.* Vol. 57, pp. 4151- 4155(2003).
- [9] J. Garnier, « Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray CVD assisté par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques », Thèse de Doctorat, École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, Paris (2009).
- [10] O. Boussoum, « Etude de l'effet d'une couche mince de TiO_2 sur les paramètres d'une cellule solaire au Silicium », Mémoire de magister, université de Tizi Ouzou, (2011).
- [11] R. Azouani, « Elaboration de nouveaux nanomatériaux photocatalytiques actifs sous rayonnement visible », Thèse de doctorat, Université Paris 13 (2009).

[12]S. Fay, « L'oxyde de zinc par dépôt chimique en phase vapeur comme contact électrique transparent et diffuseur de lumière pour les cellules solaires», Thèse de doctorat, École Polytechnique Fédérale de Lausanne (2003).

[13]F. Bensouisi, « Caractérisation des Couches Minces d'Oxyde de Titane Obtenues par le Procédé Sol-Gel », Mémoire de doctorat, université M'Hamed Bougara de Boumerdes (2014).

[14]Faouzi Hanini, Abderrahmane Bouabellou, Yacine Bouachiba, Fouad Kermiche, Adel Taabouche, Kamel Boukheddaden, « Propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de TiO₂ dopé Cu obtenues par voie Sol-gel », Université Constantine 1, 25000, Algérie, Université de Versailles/St. Quentin en Yvelines, UMR-CNRS 8635, 45 Avenue des Etats Unis F78035 Versailles Cedex, France (2014).

[15]Boussafel Hacene, Lakhali Houssem, « Elaboration et caractérisation des couches de TiO₂ déposées sur un acier 316 L par la méthode PVD magnétron », mémoire de fin d'étude ingénieur, Ecole nationale supérieure des minces et métallurgie ENSMM-Annaba (2016).

[16]S. Elhelli, «Contribution à l'étude structurale et physique des couches minces de TiO₂ obtenues avec la méthode sol-gel », Mémoire de Master, Université Kasdi Merbah Ouargla, (2014).

[17]Dubrovinskaia N. A, Dubrovinsky L. S, Ahuja R., Prokopenko V. B, Dmitriev V, Weber H.-P, Osorio-Guillen J. M, Johansson B ; Phys. Rev. Lett. 87 (2001) 275-501.

[18]M. Mattesini, J. S. Almeida, L. Dubrovinsky, N. Dubrovinskaia, B. Johansson, R. Ahuja, Physical Review B 70 (2004) p.212101.

[19]Mohamed Cherif Benachour, «Elaboration et caractérisation des couches minces de TiO₂ dopées à l'erbium, à différentes températures et épaisseurs », mémoire de magister, université de Constantine (2011).

[20]Kakkar,A.K;Yitzchaik,S ;Roscoe,S.B ;Marks,T.J ;Lin,WP ;Wong,G.K.Thin Solid Films 1994,242,142.

[21]Wyckoff .R. W .G .1963 Crystal Structures vol 1 (NewYork :wiley).

[22]O. Berkani, « Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de titane par la méthode SOL-GEL »,mémoire de doctorat, université de Constantine1 (2013).

- [23]Horn M, Schwerdtfeger C F and Meagher E P, « 0Refinement of the structure of anatase at several temperatures »972 Z. Kristallogr.136 273-81.
- [24]Base de donnée .PDF (poudre diffraction file) de l'ICDD (International Center for Diffraction Data) fiche 00-021-1272.
- [25]Mecheri Fatima, « Préparation et caractérisation des nano-cristallites de TiO₂ Effets des conditions préparatoires », Mémoire de master en physique, université kasdi merbah ouargla (2014).
- [26]S. Bekkouche, Thèse de Magister., Université de Constantine (2003).
- [27]U. Diebold, «The surface science of titanium dioxide », Surface Science Reports 48 (2003) 53-299.
- [28]R.C. Weast, Handbook of chemistry and Physics, CRC Press 63 (1982).
- [29]Alain Bally; «Electronic properties of nano-crystalline Titanium dioxide thin films», Thèse sciences Ecole polytechnique fédérale de Lausanne EPFL : 1999 ; no 2094.
- [30]R .Valloton, «Etude des propriétés morphologiques et catalytiques d'agrégats d'or triés en taille », Thèse de Doctorat, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, (2009).
- [31]R. Azouani, « Elaboration de nouveaux nanomatériaux photocatalytiques actifs sous rayonnement visible », Université Paris 13, 2009.
- [32]Renate.Rossmannith, Clemens.K.Weisse, Jasmin.Gesrick, Nicola.Husing, Ute.Hormann, Ute.Kaiser, and Katharina.Landfester.Porous Anatase Nanoparticles With High Specific Surface area Prepared by Miniemulsion Technique. Chem.Master (2008, 20,5768-5780).
- [33]B. Thomas, « Des nanotitanates de sodium aux dioxydes de titane : électrode négative à base de TiO₂ (B) nanométrique pour accumulateur lithium ion », Thèse de doctorat, Université de Nantes, (2009).
- [34]S. Pardis, « Synthèse de nanoparticules d'oxyde de titane par pyrolyse laser : étude des propriétés optiques et de la structure électronique », Thèse de doctorat, Université Paris Sud XI, (2001).

- [35]H. Fraoucene, «Effet de la température (traitement thermique) sur les propriétés optoélectroniques et structurales de TiO₂ nanotube», Mémoire de magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou.
- [36]B. S. Richards, « Novel uses of titanium dioxide for silicon solar cells », Thèse de doctorat, Université de New South Wales Sydney2052- Australie, (2002).
- [37]Yassine Bouchiba, « Synthèse de films de TiO₂ et optique », mémoire de magister, université de Constantine (2010).
- [38]B. R. Sankapal, M. C. Lux-Steiner, A. Ennaoui, Applied Surface Science, 239 (2005) 165.
- [39]D. M. Blake, P. C. Maness, Z. Huang, W. A. Jacoby, Journal of Separation and Purification Methods, 28 (1999) 1-50
- [40]Mills, S. Le hunte. Journal of photochemistry and photobiology, 108 (1997) 1.
- [41]Heider Dehdouh, « Propriétés physico-chimiques des couches minces de l'oxyde de titane .Effet de la concentration », Mémoire de magister, université de Constantine (2010).
- [42]A. Danion , thèse de Doctorat, L'école centrale de Lyon (2004).
- [43]K. M. Schindler, M. Kunst, J. Phys. Chem. 94 (1990) 8222.
- [44]M. Maeda, T. Watanabe, Surface and Coatings Technology. 201 (2007) 9309.
- [45]C. B. Almquist, P. Biswas, Journal of Catalysis. 212 (2002) 145.
- [46]W. Choi, A. Termin, M. R. Hoffmann, J. Phys. Chem. 98 (1994) 13669.
- [47]G. V. Samsonov, the Oxide Handbook, IFI/Plenum Press, New York, 1982.
- [48]M. Bathat, J. Mugnier and C. Bovier, Mater. Chem.Phys, 32 (1992) 203.
- [49]P. P. Hermann and D. Wildmann, IEEE J. Quant. Electron, 19 (1983) 1735.
- [50]J. Szczyrbowski, G. Bräuer, M. Ruske, H. Schilling and A. Zmelty, Thin solid films, 351 (1999) 254-259.

- [51] Mahmoudi Sana, «Etude comparative entre deux métaux passifs en milieux neutre, alcalin et acide: un acier inoxydable 304L et un alliage de titane Ti6Al4V », Mémoire de Magister, université de Mentouri-Constantine (2008).
- [52] Milton Ohring, «The Materials Science of Thin Films», Academic Press San Diego New York Boston London Sydney Tokyo Toronto, (1992).
- [53] C. Blouet, D. Chambonnet, D. Keller and C.Villard, Ann. Phys, C1 (1997) 153.
- [54] S.Hariech, « Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CBD) », mémoire de magister en physique, université de constantine, (2009).
- [55] Mendelejev D. I, Khim. Zhur. Sok. i. Eng, 4 (1860) 65.
- [56] J.P.Boilot, F.Chaput, L.Mailer, A.Brun, Y.lévy et J-P.Galup. Images de la PhySIQUE? 44 (1998).
- [57] B.Darracq, F.Chaput, K.Lahlil, J.P.Boilot, Y.Levry, V.Alain, L.Ventelon, M.Blanchard-Desce, Optical Materials 9,265(1998).
- [58] D.B. Wolfe, J.C. Love, K.E. Paul, M.L. Chabinye, G.M Whitesides, Appl. Phys. Let. 80, 12 (2002) 2222.
- [59] J. Zhang, B. Li, Z. Wang, G. Cheng, S. Dong, Analytica Chimica Acta 388, 71 (1999).
- [60] C.J. Brinker et G.W. Scherer, Sol → gel → glass : I. Gelation and gel structure, Journal of Non-Crystalline Solids 70 (3) (1985) 301.
- [61] Livage J, Journal of Solid State Chemistry ; 64, 322(1986).
- [62] M.S.Sallard, thèse de doctorat, L'école normale Supérieure de Cachan (2007).
- [63] M. Bathat, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon.1 (1992).
- [64] D.Gallagher and T.A. Ring, sol-gel processing of ceramics films.
- [65] D. Gallagher, T.A. Ring, Sol-gel processing of ceramics films, Chimia 43 (1989) 298.
- [66] C. Sanchez, J. Livage, M. Henry and F. Babonneau : J. Non-Crystalline Solids 100 (1988) p.65.

- [67] E.J.A. Pope and J.D. Machenzie: *J. Non-Crystalline Solids* 87 (1986) p.185.
- [68] S.Rabaste, « Microcavités optiques élaborées par voie sol-gel : applications aux ions terre rare d'Eu³⁺ et aux nanocristaux semi-conducteurs de CdSe », Thèse de doctorat, Université Claude Bernard – Lyon 1, (2003).
- [69] C.J.Brinker, A.J.Hurd, G.C.Frye, P.R.Shunkard, et C.S.Ashley. *J Ceram.Soc.Japan*,99 (1991) 862.
- [70] H. Benelmadjat, « Elaboration et caractérisation des composites dopés par des agrégats nanométriques de semi-conducteurs », Mémoire de Magister, Université de Constantine, (2007).
- [71] KENZA Kamli, «Elaboration et caractérisations physico-chimique des couches minces de sulfure d'étain par spray ultrasonique : Effet des sources d'étain », Mémoire de Magister, université de Biskra (2013).
- [72] M.Boubeche, «Molarity effect on the properties of indium oxide thin films deposited by ultrasonic spray technique », Mémoire de master en physique, université de Biskra, (2010).
- [73] T.goudjil, «L'étude de l'oxyde de titane en couche mince en hétérojonction avec le silicium application photovoltaïque », Mémoire de Magister ,université mouloud memmeri de tizi ouzou (2013).
- [74] Daranfad Ouarda, « Elaboration et caractérisation des couches minces de Sulfure de Zinc préparées par spray ultrasonique » Mémoire de magister, Université de Constantine, (2007)
- [75] H. Barkahoum, «Etude des propriétés optiques des nanocristaux du semi-conducteur CdS dispersés dans des films minces du polymère polystyrène et de la silice SiO₂», Mémoire de Magister, Université Mentouri Constantine (2006).
- [76] J. I. Pankove, *Optical processes in semiconductors*, Dover, New York, (1975)
- [77] A. Mosbah, «Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc», Thèse de doctorat, Université de Mentouri Constantine (2009).
- [78] G. Shanmuganathan, I.B. Shameem Banu, S. Krishnan, B. Ranganathan . *Journal of Alloys and Compounds* 562 (2013) 187–193

- [79] Hassiba Moualkia, «Elaboration et Caractérisation de Couches Minces de Sulfure de Cadmium (CdS)», Thèse de doctorat, université de Constantine (2010).
- [80] J.Lungu, N.Stefan, G.Prodan, A.Georgescu, A.Mandes, V.Ciupina, I.N.Mihailescu, M.A.Girtu, « Caractérisation of spin-coated TiO₂ Buffer Layers for Dye-Sensitized Solar Cells », Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures, Vol.10, No.3, July-september 2015, p.967-976.
- [81] S. Dhanapandian, A. Arunachalam, C. Manoharan. Appl Nanosci 6 (2016) 387–397.
- [82] S .Chelbi, L. Hammiche, D. Djouadi, A. Chelouche. Rev algphy 2, 2, (2015).
- [83] XiaoyunYe, ChanZheng, LianMa, XingfangHuang, Materials Science in Semiconductor Processing 31(2015)295–301.
- [84] Dr.Selma, M.Hassan, Al-Jawad. International Journal of Scientific & Engineering Research, 5, 1, (2014). 2171.
- [85] M.M. Hasan, A.S.M.A. Haseeb, R. Saidur, H.H. Masjuki, M. Hamdi, Journal of Optical Materials, 32 (2010) 690–695.
- [86] G. Kavei, A. Nakaruk, C. C. Sorrell, Journal of Materials Sciences and Applications, 2 (2011) 700-705.
- [87] M. Dahnoune, « Effect of annealing temperature on the properties of zinc oxide thin films deposited by Sol-Gel (spin-coating) technique », Mémoire de Master, Université Mohamed Khider Biskra, (2015).
- [88] Q. Li, C. Zhang, J. Li, Applied Surface Science 257 (2010) 944-948.
- [89] M. M. Abd El-Raheem, and Ateyyah M. Al-Baradi, International Journal of Physical Sciences. 8(31), (2013) 1570-1580,
- [90] A.Bouhdjer, A.Attaf, .H. Saidi, H.Bendjedidi, Y .Benkhetta, and I.Bouhaf. Journal of semiconductor 36 2015 082002-1.
- [91] T. Prasada Rao, M.C. Santhoshkumar , «effect of thickness on structural, optical and electrical properties of nanostructured ZnO thin films by spray pyrolysis », Applied Surface Science 255 (2009) 4579–4584.

[92] M.I.Khan, K.A.Bhatti, Rabia Qindeel, Norah Aloniza, Hayat Saeed Althobaiti, «Charactérisation de multilayer ZnO thin films deposited by sol-gel spin coating technique », Results in physics 7 (2017) 651-655.

[93] D. R. Gaskell, « Introduction to the Thermodynamics of Materials », 4th Ed, m Taylor, (2016).

[94] Yahia Anouar, «L'effet de la concentration de la solution sur les propriétés des couches minces de ZnO élaborées par la méthode sol gel (spin coating) », Mémoire de Master, Université Mohamed Khider Biskra, (2015).

[95] I. Sta, M. Jlassi, M. Hajji, M. F. Boujmil, R. Jerbi, M. Kandyla, M. Kompitsas, H. Ezzaouia, «Structural and optical properties of TiO₂ thin films prepared by spin coating », J Sol-Gel Sci Technol DOI 10.1007/s10971-014-3452-z.

Résumé

Caractérisation des couches minces d'oxyde de titane (TiO₂) obtenue par sol-gel (spin-coating): L'effet du nombre des couches

Les couches minces de TiO₂ ont été préparées sur des substrats en verre par la méthode Sol-Gel. Les propriétés structurales, optiques et électriques des échantillons ont été analysées en fonction du nombre des couches dans l'intervalle de trois couches et Quinze couches dans la température de recuit égale à 600°C. Les échantillons ont été caractérisés par la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie UV-VISIBLE et la méthode quatre pointes pour les mesures électriques.

Pour la série d'échantillons les spectres de DRX montrent que les films ont été cristallisés selon la phase anatase avec une orientation préférentielle vers le plan (101) à partir de trois couches jusqu'à quinze couches. La taille des grains augmente de 15.31 nm à 18.03 nm qui provoque la diminution de nombre des joints des grains. et pour cela la déformation et la densité de dislocations diminuent. Avec l'élévation du nombre des couches.

Les échantillons sont transparents dans le visible et opaques dans l'UV. La transmittance dans la région visible est variée entre 82% et 90 %, le gap optique et le désordre calculé diminuent avec l'élévation du nombre des couches. Ainsi que, les mesures électriques par la méthode quatre pointes ont montrés que l'échantillon du nombre des couche est égale à 03 a une valeur maximale de conductivité ($\sigma = 2.96 \times 10^{-7} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$).

Mots-clés : Couches minces, Oxydes Transparents Conducteurs, Oxyde de titane, Sol Gel, Nombre des couches, Propriétés Structurales, Propriétés Optiques, Propriétés électriques

Abstract

Characterization of titanium oxide (TiO₂) thin films obtained by sol-Gel (spin coating): The effect of number of layers.

TiO₂ thin films were prepared on glass substrates by Sol-Gel method. The structural, optical and electrical properties of the samples were analyzed as function of the number of layers in the three layer interval and fifteen layers in annealing temperature equal to 600°C.

The samples were characterized by mean of: X-ray diffraction (XRD), UV-VISIBLE spectroscopy and four points method for electrical measurement.

For the series of samples the XRD patterns show that the films is crystallized to anatase phase with preferential orientation along to the plane (101) starting from three layers to fifteen layers .The mean grains size increase from 15.31 nm to 18.03 nm which causes the number of grain boundaries to decrease, and for this the deformation and the density of dislocations decrease. With the rise in the number of layers.

The samples are transparent in the visible and opaque in the UV. The transmittance in the visible region varies between 82% and 90%, the optical gap and the calculated disorder decrease with the increase of the number of layers. As well as, electrical measurements by the four-point method have shown that the sample of the number of layers is equal to 03 has a maximum value of conductivity ($\sigma = 2.96 \times 10^{-7} (\Omega. Cm)^{-1}$).

Keywords: Thin films, Transparent Conductive Oxide, Titanium Oxide, Sol Gel, Number of layers , Structural Properties, Optical Properties, Electrical Properties.

ملخص

تشخيص الشرائح الرقيقة لأكسيد التيتانيوم (TiO₂) المحضرة بطريقة سائل - هلام (الترسيب باللف) : تأثير عدد الطبقات.

تم تحضير الشرائح الرقيقة لأكسيد التيتانيوم TiO₂ فوق مساند من الزجاج باستعمال طريقة سائل - هلام. تمت دراسة الخصائص البنيوية و الضوئية و الكهربائية للعينات بدلالة عدد الطبقات عند درجة حرارة تليدين تساوي 600 درجة مئوية وذلك باستعمال انعراج الأشعة السينية ومطياف الأشعة فوق البنفسجية و المرئية وطريقة الأربع نقاط من أجل القياسات الكهربائية.

من أجل كل العينات أظهرت نتائج إنعراج أن الشرائح قد تبلورت وفق الطور أناتاز باتجاه مفضل وفق المستوي (101) ابتداء من ثلاث طبقات إلى خمسة عشر طبقة ومقاس الحبيبات يتزايد من 15.31 نانومتر إلى 18.03 نانومتر، مما يؤدي إلى انخفاض عدد حدود الحبوب. ولهذا يقل التشوه وكثافة الاضطرابات بتزايد عدد الطبقات

العينات شفافة في المجال المرئي و عاتمة في مجال الأشعة فوق البنفسجية ، النفاذية تتراوح بين 82 % و 90 %، قيم الفاصل الطاقى و الإضطراب تتناقص بزيادة عدد الطبقات ، وقد أظهرت القياسات الكهربائية بطريقة الأربعة نقاط أن العينة ذات ثلاث طبقات تمتلك القيمة القصوى للموصلية الكهربائية (الموصلية الكهربائية = 2.96×10^{-7} (أوم .سم)⁻¹).

الكلمات المفتاحية : الشرائح الرقيقة، أكاسيد الشفافة الناقلة، أكسيد التيتانيوم، سائل - هلام، عدد الطبقات، الخصائص البنيوية، الخصائص الضوئية، الخصائص الكهربائية.