



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté des sciences et de la technologie
Department de chimie industrielle

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine : Sciences et Techniques
Filière : Génie des procédés
Spécialité : Génie chimique

Réf. : Entrez la référence du document

Présenté et soutenu par :
NADJAT MADHI

Le : mardi 9 juillet 2019

L'effet des températures du traitement thermique sur les
caractéristiques des couches minces TiO₂ super-hydrophilique
élaboré par voie sol gel (Dip coating).

Jury :

Pr.	BEN TEMAM Hachemi	Pr	Université de Biskra	Président
Dr.	GUETTAF TEMAM Elhachmi	MCB	Université de Biskra	Rapporteur
Dr.	LAIADI Djemoui	MCB	Université de Biskra	Examineur

Année universitaire : 2018 - 2019

اهداء

الى والديا الكريمين أطل الله في عمرهما

الى أفرادى اسرتى كل واحد باسمه و خاصة حنان وكمال ربي احفظهم
ويسرلهم طريقهم

والى اولاد اختاي شمس الدين و فارس ربي احفظهما ونور دربهما

الى كل عائلتي ماضي و مبروكي

الى صديقات طفولتي ربي يسر امرهم واحفظهم

الى صديقاتي في الجامعة القريبات منهم والبعيدات ادعو الله ان

يمنحهم السعادة والنجاح في الحياة

الى كل من وقف الى جانبي ورافقتني في مشواري الدراسي

Nadjat

Remerciements

*Je tiens avant toute chose, à remercier **DIEU** et à lui rendre grâce pour la force et le courage qu'il m'a donnés et qui m'ont permis de surmonter tous les obstacles rencontrés durant la réalisation de ce travail et de le mener à son terme.*

*Je tiens à remercier **Monsieur BEN TEMAM Hachemi**, Professeur à l'université de Biskra, d'avoir accepté de présider le jury de la soutenance.*

*Je témoigne également ma reconnaissance à **Monsieur LAIADI Djemoui**, Maitre de conférences « B » à l'université de Biskra, d'avoir accepté d'examiner ce travail.*

*Je tiens à remercier particulièrement, mon encadreur **Mr. le Dr. GUETTAF TEMAM Elhachmi**, pour la qualité de son encadrement, pour toutes les connaissances scientifiques, pour m'avait guidé et encouragé pour pendant toute la durée du travail.*

*Je remercie sincèrement tous mes camarades du Filière de Chimie industriel, Chimie environnement, tous mes collègues du laboratoire de physique des couches minces et application (**LPCMA**), Université de Biskra. et je remercie évidemment toutes mes amies, qu'ils comptent beaucoup pour moi... Leurs encouragements pendant mon parcours d'études.*

Enfin je tiens à remercier tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

NADJAT

Nadjat





SOMMAIRE

Table des matières

SOMMAIRE		
	Dédicaces	I
	Remerciements	II
	Sommaire	III
	Liste des symboles	V
	Liste des tableaux	VI
	Liste des figures	VII
	Introduction générale	1
CHAPITRE I GÉNÉRALITÉS DES COUCHE MINCE		
I.1.	Définition d'une couche mince	3
I.2.	Quelques méthodes de dépôt de couches minces	3
I.2.1	Dépôts physiques en phase vapeur (PVD)	4
	I.2.1.1 Evaporation thermique.....	4
	I.2.1.2 Pulvérisation cathodique.....	5
I.2.2.1.	Pulvérisation cathodique directe	5
	I.2.2.2 Pulvérisation cathodique réactive.....	5
	I.2.2.3. Ablation laser	5
I.2.3.	Dépôts chimique en phase liquide	6
	I.2.3.1 Spray pyrolytique par ultrason.....	6
	I.2.3.2 Sol gel	7
I.3.1.	Les différentes étapes des procédés Sol-Gel	11
I.3.2.	Préparation de la solution de déposition	11
	I.3.2.1. Mécanismes réactionnels.....	11
	I.3.2.2. Stabilisation du Sol.....	14
	I.3.2.3. la transition Sol-Gel.....	15
I.4.	Densification des couches minces	16
	I.4.1. Le séchage des couches minces.....	16
	I.4.1.2. Le recuit des couches minces.....	17
I.5.	Structures et Propriétés	18
	I.5.1 Structures.....	18
	I.5.2. Propriétés physico-chimiques.....	20
I.6.	Propriétés physiques de dioxyde de titane	20
	I.6.1 .Sa découverte.....	20
I.7.	Avantages et inconvénients des méthodes sol-gel	21
CHAPITRE II LES APPLICATIONS		
II.	APPLICATIONS DU DIOXYDE DE TITANE	22
II.1.	La photochimie	22
II.2.	Application photo catalytique du TiO₂	22
II.3.	L'épuration	24

Table des matières

II.4.	Cellules solaires.....	24
II.5.	Application dans l'optique.....	25
II.6.	Les phénomènes de "super-hydrophile"	25
CHAPITRE III PROCÉDURES EXPÉRIMENTALES		
III.1.	Elaboration des couches minces	26
III.1.1.	Préparation de la solution de trempage.....	26
	III.1.1.1.produit chimique utilisé	26
	III.1.1.2. Etapes de la préparation de la solution	26
	III.1.1.3.Substrat utilisé	29
	III.1.3. 1.Nettoyage des substrats	29
III.1.2.	Le dépôt par le dispositif dip coating	30
III.1.3.	Le traitement thermique des couches mincesTiO₂.....	32
III.1.4.	Le recuit des couches minces	33
III.2.	Caractérisation des couches minces	33
III.2.1.	Caractérisation structurale par la diffraction des rayons X DRX... ..	33
	III.2.1.1.Taille des cristallites	35
III.2.2.	Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	37
III.2.3.	Spectroscopie UV-Visible	38
	III.2.3.1. Méthode des enveloppes	39
CHAPITRE IV RÉSULTATS ET DISCUSSION		
IV.1.	Caractérisation Morphologique.....	44
IV.2.	Composition chimique.....	45
IV.3.	Les propriétés structurales	47
IV.3.1.	Analyse par diffraction des rayons X.....	47
IV.3.2.	Taille des grains.....	48
IV.4.	La propriété optique.....	50
IV.4.1.	Transmittance.....	50
IV.4.2.	Gap optique.....	51
	CONCLUSION GÉNÉRAL	52
	RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	X
	ملخص	XIV
	RÉSUMÉ	XV
	ABSTRACT	XVI

Liste des symboles

Nomenclature

TTIP	Isopropoxyde de titane.
AcOH	Acide acétique.
MeOH	Méthanol.
IPA	Isopropanol.
CVD	Dépôt chimique en phase vapeur.
PVD	Dépôt physique en phase vapeur.
D	l'épaisseur.
E_g	Gap optique.
E₀₀	Désordre.
A	Coefficient d'absorption.
T	.Transmittance.
D	taille des grains.
FWHM :	Largeur à mi-hauteur.
N	Indice de réfraction du film.
S	Indice de réfraction du substrat
Θ	L'angle de diffraction en degrés.
λ	Longueur d'onde du faisceau de rayon X.
hu	L'énergie d'un photon.

Liste des tableaux

CHAPITRE I		
Tableau N°	Titre	Page
Tableau .I.1	Caractéristiques structurales des variétés allotropiques les plus courantes du dioxyde de titane [Mo].	19
Tableau .I.2	les données physico-chimiques essentielles de l'oxyde d'étain.	20
Tableau .I.3	Avantages et inconvénients du procédé sol-gel.	21
CHAPITRE III		
Tableau.III.1	Conditions opératoires d'élaboration des couches minces TiO ₂ .	31
CHAPITRE IV		
Tableau.IV.1	la composition chimique des couches minces TiO ₂ élaborées par la méthode sol-gel (dip-coating), et traitées à différentes températures de recuit.	47
Tableau.IV.2	Variation de la taille des grains des couches minces TiO ₂ en fonction de la température de recuit.	49

Liste des figures

CHAPITRE I		
Figure N°	Titre	Page
Figure I. 1.	Classification des procédés de dépôt de couches minces.	3
Figure I.2.	Schéma conventionnel d'une évaporation thermique.	4
Figure I.3.	Principe de l'ablation par faisceau laser pulsé.	5
Figure I.4.	Diagramme schématique d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse.	7
Figure I.5.	Configurations obtenues à partir de la transition sol-gel.	8
Figure I.6.	Schéma représentant la formation d'un film obtenu par spin-coating.	8
Figure I.7.	Schéma représentant la formation d'un film obtenu par dip-coating.	9
Figure I.8.	Le liquide déposé sur le substrat.	10
Figure I.9.	Aspect physique du dépôt du film par "dip-coating".	10
Figure I.10.	Réaction de substitution nucléophile.	12
Figure I.11.	Hydrolyse, condensation et polycondensation d'un alcoxyde métallique. Le nombre de valence du métal est 4, comme dans le cas du Titane.	13
Figure I.12.	Evolution de la viscosité de la solution et du constant élastique du gel ; t_g : correspond au temps au bout duquel la transition sol-gel est atteinte.	16
Figure I.13.	Schéma de principe de l'apparition des Contraintes Lors du séchage.	16
Figure I.14.	Les différentes structures de TiO_2 (a) rutile, (b) anatase et (c) brookite (Ti en gris et O en violet).	18

CHAPITRE II		
Figure II.1	Schéma du processus photo catalytique dans une particule de TiO ₂ anatase.	23
Figure II.2	Mécanismes de super-hydrophile photo-induit du TiO ₂ .	26
CHAPITRE III		
Figure.III.1	les étapes de la préparation du sol-gel.	27
Figure.III.2	Différentes étapes de préparation des couches minces duTiO ₂ .	28
Figure.III.3	La boite des substrats.	29
Figure.III.4	Le stylo a diamant.	29
Figure.III.5	Dispositif expérimental de dépôt dip coating model HO-TH-02B avant et après le démarrage.	30
Figure.III.6	Les étapes de réglage.	31
Figure.III.7	Le principe du trempage –retrait (dip-coating).	32
Figure.III.8	Influence du traitement thermique sur la porosité des couches minces.	33
Figure.III.9	Montage en réflexion d'un diffractomètre des rayons X.	34
Figure.III.10	La définition de β à partir de la courbe de diffraction des rayons X.	36
Figure. III.11	L'appareil de diffractomètre du type Rigaku Miniflex 600 X.	36
Figure.III.12	Diffèrent couche de TiO ₂ sur substrat verre t=2h.	37
Figure. III.13	Microscopie Electronique à Balayage (MEB).	37
Figure. III.14	Microscopie Electronique à Balayage (MEB).	38
Figure .III.15	Schéma d'un MEB équipé d'un détecteur EDS.	39
Figure. III.16	Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible.	41
Figure. III.17	Détermination du gap d'énergie.	42
Figure. III.18	Variation de $\ln\alpha$ en fonction de $h\nu$.	43
Figure. III.19	Le spectrophotometer V-770.	43
CHAPITRE IV		

Liste des figures

Figure .IV.1	Résultats MEB des couches minces TiO ₂ élaborées par la méthode sol-gel (dip-coating), et traitées à différentes températures de recuit : (a) 500°C, (b) 550°C, (c) 600°C et (d) 650°C.	44
Figure.IV.2	Spectre EDS des couches minces TiO ₂ élaborées par la méthode sol-gel (dip-coating), et traitées à différentes températures de recuit : (a) 500°C, (b) 550°C, (c) 600°C et (d) 650°C.	45
Figure.IV.3	Influence de la température de recuit sur la composition chimique des couches minces TiO ₂ élaborées par la méthode sol-gel (dip-coating).	46
Figure.IV.4	Spectres de diffraction des rayons X des couches minces TiO ₂ en fonction de la température de recuit.	47
Figure.IV.5	Variation de la taille des grains des couches minces TiO ₂ en fonction de la température de recuit.	48
Figure.IV.6	Variation de la transmittance des couches mincesTiO ₂ en fonction de la température de recuit.	50
Figure .IV.7	Courbe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ pour des films TiO ₂ .	51
Figure.IV.8	Variation de la gap optique des couches mincesTiO ₂ en fonction de la température de recuit.	52

***INTRODUCTION
GENERALE***

Introduction générale

Au milieu du 20ème siècle, les couches minces ont connu un essor industriel important en raison de leurs diverses applications potentielles. Les matériaux semi-conducteurs sont largement étudiés et adaptés à diverses applications en raison de leurs excellentes propriétés électriques, catalytiques et optiques [1]. Les matériaux élaborés sous la forme de couches minces possèdent des propriétés physico-chimiques différentes en de nombreux points de celles des matériaux massifs. La nature chimique, la morphologie et la structure cristallographique du film sont en effet fortement liées à l'interaction se produisant entre le matériau à déposer et le substrat, lors de l'élaboration du film [2].

Le dioxyde de titane (TiO_2) a fait l'objet d'immenses recherches, et cela, grâce à sa nature non toxique, ses propriétés optiques et électriques uniques, sa stabilité chimique élevée [3].

Les couches mince de TiO_2 est très transparent dans la gamme spectrale visible et infrarouge et absorbant dans la région UV. Il a donc un indice de réfraction n élevé et un large intervalle de bande optique. Trois phases distinctes existent du polymorphes TiO_2 purs : les phases rutile, anatase et brookite. Cependant, seules les structures anatase et rutile sont couramment observées sous forme de film mince [1].

Ce travail a porté sur l'élaboration de l'oxyde de titane TiO_2 en couches minces. Nous avons étudié l'effet de la variation de la température de recuit sur les propriétés structurales, morphologique et optiques des couches minces TiO_2 .

L'objectif du travail présenté dans cette mémoire est d'étudier de l'effet de la température de traitement thermique (recuit) sur les propriétés des couches minces TiO_2 ultrahydrophiliques déposés par la technique Dip-coating. La température de traitement joue un rôle important sur la cristallisation de ces couches minces TiO_2 . Le coût de nettoyage des panneaux solaires peut réduire si nous utilisons des couches minces autonettoyantes (ultrahydrophiliques).

Pour ce faire, un travail expérimental, portant sur l'étude et la caractérisation des couches minces TiO_2 été réalisé au sein laboratoire de physique des couches minces et application (LPCMA), Université de Biskra. Ce manuscrit comprend quatre chapitres :

Le premier chapitre, présente une généralité sur les couches minces ,Méthodes d'élaboration des couches minces, Sol gel, Méthodes d'application du sol gel, Dip-coating, Structures et Propriétés de TiO_2 , Propriétés physiques de dioxyde de titane ,En dernier lieu, Avantages et Inconvénients du sol-gel.

Le deuxième chapitre contient des recherches bibliographiques sur les domaines d'applications de TiO_2 , La photo -chime, Application photo catalytique du TiO_2 , L'épuration, Les cellules solaires, Application dans l'optique, Les phénomènes de "super-hydrophile".

Le troisième chapitre présente les techniques d'élaboration et des caractérisations des couches minces de TiO_2 déposées sur des substrats de verre par la technique dip coating.

Dans le quatrième chapitre, nous exposerons et interpréterons les différents résultats expérimentaux obtenus concernant la caractérisation structurale, morphologique et optique des couches minces de TiO_2 élaborées par la technique de Dip-coating.

Enfin, une conclusion générale viendra parachever ce travail où nous soulignerons les points essentiels dégagés par cette étude.

CHAPITRE I
GÉNÉRALITÉ SUR
LES COUCHES
MINCES

Ce chapitre est partagé en deux parties. La première partie est consacrée les méthodes de l'élaboration des couches minces. La deuxième partie contienne des généralités sur les couches minces ainsi que les méthodes de déposition des couches minces et Les différentes propriétés du dioxyde de titane.

I.1. Définition d'une couche mince :

Par principe, une couche mince (C.M.) d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur, a été fortement réduite, de telle sorte qu'elle varie de quelques nanomètres "nm" à quelques micromètres " μm " (typiquement ce sont des couches de 10 ... 100 nanomètres d'épaisseur) [4]. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et celle en couches minces est que dans le premier, on néglige généralement le rôle des surfaces limites dans les propriétés, tandis que dans la deuxième, ce sont, au contraire, les effets liés au surfaces limites qui sont prépondérants. Il est assez évident que plus l'épaisseur est faible plus cet effet bidimensionnel est important. Cependant, lorsque l'épaisseur dépassera un certain seuil ; son effet deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif [5].

I.2. Quelques méthodes de dépôt de couches minces :

Plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour déposer des couches minces pures ou sous forme d'alliage. Par voie liquide, les techniques les plus fréquentes sont : le dépôt chimique en solution, l'électro-dépôt par synthèse électrochimique, la voie sol-gel. Par voie vapeur, on distingue les méthodes physiques « PVD » et les méthodes chimiques «CVD » [6].

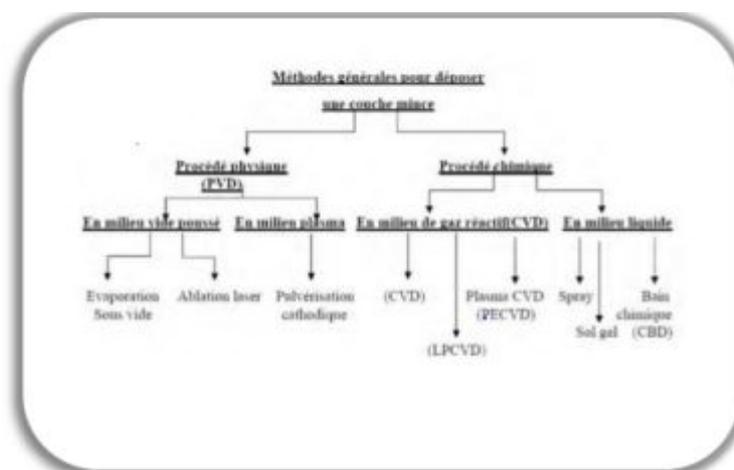


Figure I.1 : Classification des procédés de dépôt de couches minces [5].

I.2.1 Dépôts physiques en phase vapeur (PVD) :

I.2.1.1 Evaporation thermique :

L'évaporation est une technique d'obtention des films sous vide qui consiste à évaporer ou sublimer un matériau (figure I.2). Le dépôt se fait par condensation de la phase vapeur sur un substrat. La vapeur du matériau à déposer est produite par son chauffage à l'état source [7]. Les procédés de chauffage jusqu'à évaporation sont multiples, on trouve : le chauffage électrique par l'intermédiaire d'une résistance (effet Joule), par induction d'un champ magnétique, par bombardement électronique et par laser [7].

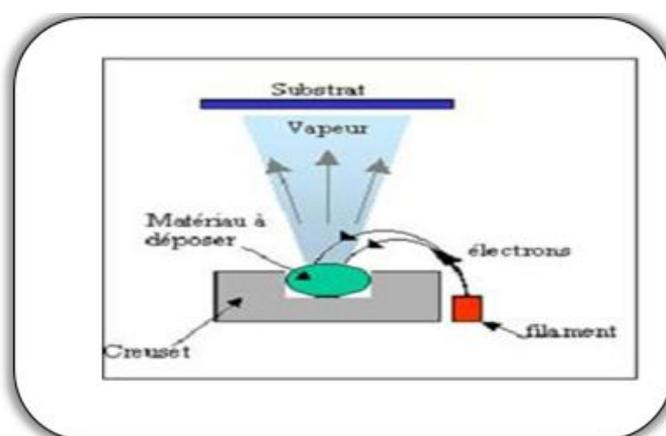


Figure I.2: Schéma conventionnel d'une évaporation thermique [8].

Cette méthode est la plus simple car il n'est pas nécessaire d'injecter un gaz pour créer un plasma, alors que les autres méthodes PVD ont besoin d'un milieu plasma comme intermédiaire. Cependant, certains problèmes spécifiques à l'évaporation existent : il est difficile de déposer des matériaux très réfractaires ou à faible tension de vapeur. Cette méthode ne permet pas de maîtriser facilement la composition chimique dans le cas d'un alliage par suite d'un effet de distillation du composant le plus volatil. Les couches peuvent être aussi contaminées par réaction avec le creuset, avec le filament et surtout par le dégazage des parois induit par l'échauffement ou le bombardement des électrons. L'évaporation permet l'obtention de film à une vitesse de dépôt élevée. En revanche, les inconvénients que présente cette technique sont l'élaboration de film souvent sous-stœchiométriques, une faible adhésion des couches et la nécessité d'une densité de puissance assez importante pour produire la phase gazeuse des matériaux ayant un point de fusion très élevé[7].

I.2.1.2 Pulvérisation cathodique :

On introduit dans une chambre, où règne un vide secondaire, une cible (matériau à déposer) et un substrat. La cible est bombardée par des cations, qui sont créés par l'introduction dans la chambre d'un gaz sous une pression comprise entre 10^{-3} et 10^{-1} Torr. Les atomes arrachés à la cible se déposent sur le substrat. Cette technique permet d'obtenir des couches minces : stœchiométriques, ayant une faible résistivité électrique, et de transmission énergétique moyenne dans le visible. Les inconvénients de cette technique sont ceux déjà mentionné pour la CVD. Il existe deux variantes de ces techniques : la pulvérisation directe et la pulvérisation réactive [8].

I.2.2.1 Pulvérisation cathodique directe :

On crée dans la chambre un plasma de gaz inerte, en général de l'argon, par application sur la cible d'une tension électrique continue de haute fréquence. Les ions positifs du plasma viennent alors bombarder la cathode constituée par le matériau à déposer [9]. Sous l'impact des cations du plasma, des atomes sont arrachés à la cathode et viennent ainsi se déposer sur le substrat (anode)[8].

I.2.2.2 Pulvérisation cathodique réactive :

On introduit dans l'enceinte, en plus de l'argon, un gaz qui va réagir chimiquement avec les atomes pulvérisés du matériau à déposer. On dit que l'on a une pulvérisation cathodique réactive [8].

I.2.2.3. Ablation laser :

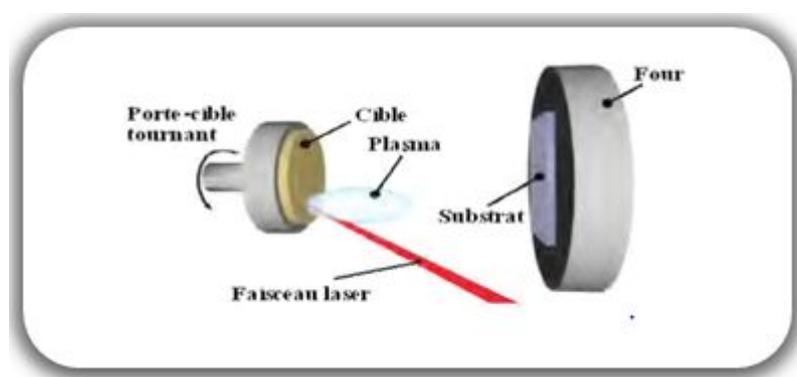


Figure I.3 : Principe de l'ablation par faisceau laser pulsé [10].

L'ablation laser (PLD Pulsed Laser De position) consiste à focaliser un faisceau laser sur un matériau dans le but de le vaporiser puis de condenser les particules ionisées sur un substrat chauffé ou non. Il est à noter que les particules ionisées ont une haute énergie cinétique (quelques dizaines d'électronvolts) [11]. L'amélioration de la qualité des dépôts par cette technique est due à la diminution des défauts et à l'augmentation de la taille des grains.

L'ablation laser a toutefois des limitations dues au manque de fiabilité des lasers, et de son coût élevé. Ceci profite à d'autres techniques plus aisées d'utilisation telle que la pulvérisation cathodique.

I.2.3. Dépôts chimique en phase liquide :

I.2.3.1. Spray pyrolytique par ultrason :

Le choix de cette technique pour notre travail a été motivé au regard de nombreux avantages :

- ❖ Un large choix de précurseurs est envisageable, le composé doit être soluble dans un solvant, ainsi, la solution pourra être atomisée ;
- ❖ Possibilité de déposer un large choix de matériaux ;
- ❖ Méthode simple d'apport du précurseur par la voie d'un spray ;
- ❖ Haute vitesse de croissance car le transport de masse du précurseur peut être très élevé ;
- ❖ Environnement de la réaction contrôlable simplement, sous gaz neutre ou sous air à pression atmosphérique ;
- ❖ Facilité de réalisation des réacteurs de ce type.

L'un des problèmes majeurs de cette technique est le contrôle de l'évaporation des gouttelettes générées [12]. De fait, une évaporation trop rapide ou trop lente entraîne une réaction des précurseurs non désirée influant sur les propriétés du dépôt. En d'autres termes, si les gouttes atteignent le substrat chaud avant une complète évaporation, une réaction de spray pyrolyse prend la place du mécanisme de Spray attendu. En effet, selon la zone où l'évaporation arrive, quatre processus différents peuvent avoir lieu [12].

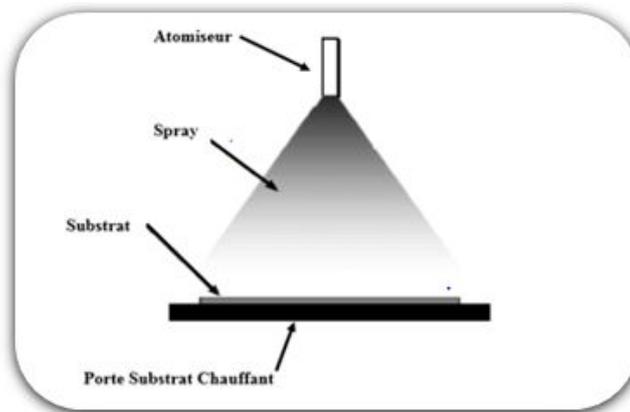


Figure I.4 : Diagramme schématique d'un équipement de
Dépôt par spray pyrolyse [13].

I.2.3.2. Sol gel :

Le procédé sol gel est l'une des voies chimiques de préparation des couches minces. Il consiste tout d'abord en la mise au point d'une suspension stable (Sol) à partir de précurseurs chimiques en solution. Ces sols vont évoluer au cours de l'étape de gélification par suite d'interactions entre les espèces en suspension et le solvant, pour donner naissance à un réseau solide tridimensionnel expansé au travers du milieu liquide. Le système est alors dans l'état gel. Ces gels dits humides sont ensuite transformés en matière sèche amorphe par évacuation des solvants (on obtient alors un aérogel) ou par simple évaporation sous pression atmosphérique (xérogel) [12]. Cette méthode permet d'élaborer une grande variété de matériaux avec différentes configurations (monolithe, film mince, fibre, poudre), comme le montre le schéma de (la figure 5).

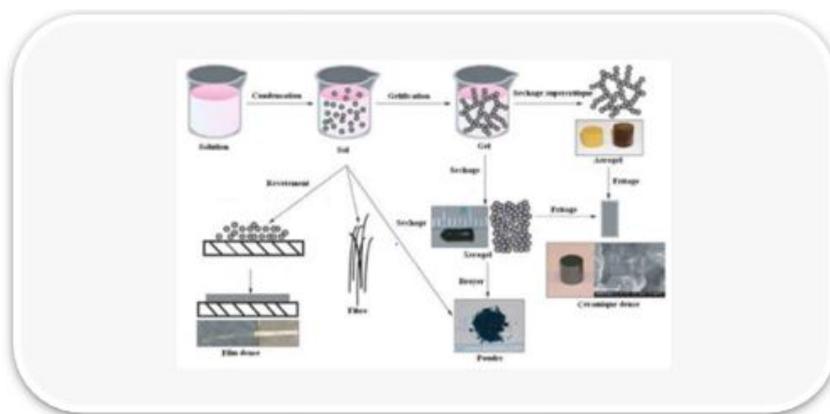


Figure I.5 : Configurations obtenues à partir de la transition sol-gel [14].

Cette grande diversité, tant de matériaux que de mise en forme, a rendu ce procédé très attractif dans des domaines de haute technologie : optoélectronique, électronique, biomatériaux,... De plus, ce procédé présente l'avantage d'utiliser une chimie douce et de conduire à des matériaux très purs et stœchiométriques [15].

Le dépôt proprement dit peut être réalisé de deux manières différentes :

a. Le spin-coating ou centrifugation :

Consiste à verser le sol ou le gel sur un substrat mis en rotation par une tournette [13].

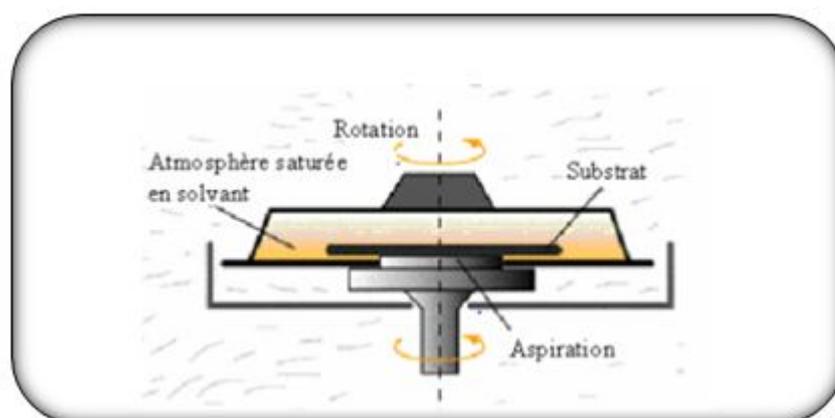


Figure I.6 : Schéma représentant la formation d'un film obtenu par spin-coating [16].

b. Le dip-coating ou trempé :

Moins utilisé, il consiste à tremper le substrat dans la solution à déposer et à le retirer [13].

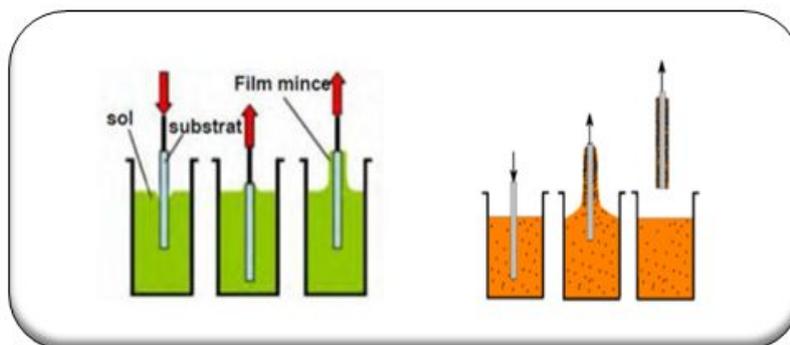


Figure I.7 : Schéma représentant la formation d'un film obtenu par dip-coating [17].

Du point de vue industriel, cette technique souffre de deux inconvénients majeurs, à savoir la faible épaisseur obtenue après une seule étape de dépôt et la courte durée de vie des solutions préparées. Nous citons qu'il y a aussi d'autres techniques de déposition utilisées telles que : Dépôt par bain chimique, LPCVD, PECVD, spray pyrolytique ou pneumatique...etc [13].

Lorsque la viscosité du liquide et la vitesse de tirage du substrat sont assez importantes pour minimiser la courbure du ménisque, l'épaisseur du film déposé est donnée par la relation(1):

$$e = C^2 \sqrt{\frac{\eta v t}{\rho g}} \quad (1)$$

Avec une constante empirique, la viscosité de la solution de dépôt, la vitesse de tirage, la masse volumique de la solution et la constante de gravité. Cette équation a été modifiée par Landau et Levich, afin de tenir compte de la tension de surface liquide vapeur. L'épaisseur du film déposé est alors donnée par la relation (2).

$$e = 0.94 \left[\frac{(\eta \cdot v_0)^{2/3}}{\gamma v^{1/6} (\rho \cdot g)^{1/2}} \right] \quad (2)$$

Le liquide déposé sur le substrat subit une évolution rapide représentée sur (la figure I.6). Les précurseurs sont tout d'abord concentrés à la surface du support par drainage et évaporation des solvants ce qui a pour conséquence de les rapprocher les uns des autres et d'augmenter les cinétiques de polymérisation. Il ya ainsi formation d'un réseau tridimensionnel de chaînes polymériques rempli de solvant qui sera éliminé par séchage du dépôt [18].

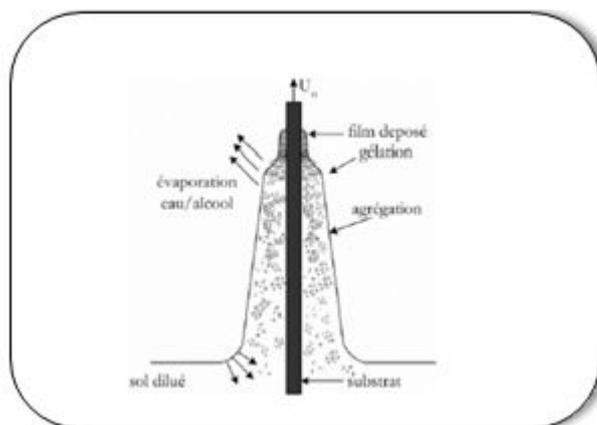


Figure I.8 : Le liquide déposé sur le substrat [18].

La physique du procédé de “dip-coating” a été largement étudiée par Brink er et Scherer [18]. (La figure I.9) en rappelle les principaux aspects.

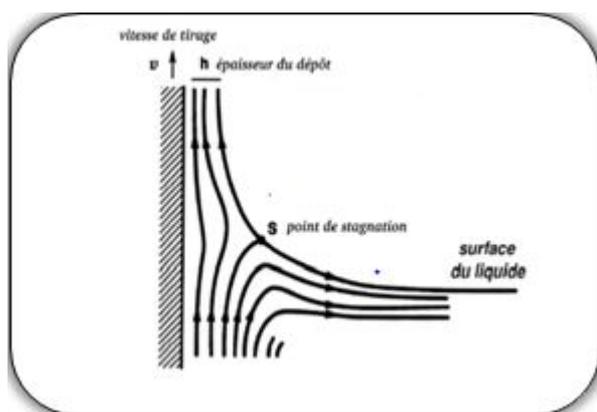


Figure I.9 : Aspect physique du dépôt du film par “dip-coating” [8].

Lors de son retrait, le substrat entraîne une partie du sol sous forme d'un film fluide qui se scinde en deux à l'approche du ménisque. La partie située au voisinage immédiat du substrat l'accompagne dans son ascension, tandis que l'autre retourne dans le récipient. L'intersection du ménisque avec la surface séparant les deux parties définit une ligne de stagnation traduisant l'équilibre entre l'entraînement visqueux et la gravitation. La position de cette ligne détermine l'épaisseur du film déposé [8].

I.3.1. 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 :

- ❖ 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 [15].

I.3.2. Préparation de la solution de dépôt :

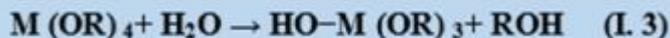
La solution de départ est constituée en général par un précurseur, un solvant (en général un alcool), parfois un catalyseur (acide ou basique) et de l'eau. Chaque composé est dosé de façon très précise, car les propriétés du gel en dépendent. La nature du matériau souhaité impose le précurseur. Le choix du solvant et du catalyseur est alors dicté par les propriétés chimiques du précurseur, ce dernier étant le composé central de la solution [15].

I.3.2.1. Mécanismes réactionnels :

Par la voie organométallique, la synthèse est effectuée à partir d'alcoxyde qui sont des précurseurs organométalliques, de formule $M(OR)_n$ où M est un métal et R un groupement organique alkyle de formule C_nH_{2n+1} . Un des intérêts de cette voie est que ces précurseurs existent pour un grand nombre de métaux et non-métaux. Ils sont soit liquides, soit solides. Dans ce dernier cas les précurseurs sont pour la plupart solubles dans des solvants courants. Les réactions chimiques à la base du procédé sont déclenchées lorsque les précurseurs sont mis en présence d'eau. En premier lieu intervient l'hydrolyse des groupements alkyles en présence de l'acide comme catalyseur, puis vient la condensation (polymérisation) des produits hydrolysés conduisant à la gélification du système [15].

a) L'hydrolyse :

Les précurseurs décrits précédemment sont introduits dans une solution contenant essentiellement un solvant. C'est dans cette solution que démarrent les réactions Sol-Gel. Décrivons cette étape en prenant l'exemple d'alcoxydes métalliques coordonnés quatre fois introduits dans une solution d'alcool contenant également des molécules d'eau. Les alcoxydes réagissent directement avec les molécules d'eau par une réaction d'hydrolyse suivant la réaction(I.3).



En fonction de la quantité d'eau présente dans la solution et de la présence d'éventuels catalyseurs, la réaction d'hydrolyse peut se poursuivre jusqu'au remplacement de tous les groupes OR par des groupes OH. L'alkoxyde peut également rester partiellement hydrolysé [15].

b) La condensation :

Ces molécules hydrolysées (partiellement ou totalement) peuvent se lier entre elles par une réaction de condensation. Cette réaction produit alors de l'eau ou de l'alcool



Si la condensation produit une molécule d'eau, cette réaction est appelée oxolation ; si elle produit une molécule d'alcool, elle est appelée alcoxolation. Les réactions élémentaires qui sont à l'origine de l'hydrolyse et de la condensation sont dans la plupart des cas des mécanismes de substitution nucléophile qui suivent le schéma décrit sur (la figure 10): (a) dans un premier temps, l'oxygène nucléophile de la molécule XOH se lie au métal de la molécule MOR (addition nucléophile) ; (b) puis il s'opère un transfert de proton H⁺ dans l'état de transition de l'oxygène nucléophile jusqu'à l'oxygène du groupe MOR; (c) enfin le groupe HOR « protoné » ainsi formé quitte l'état moléculaire de transition et le monomère XOM est formé. Donc, Si X est un atome de métal, la réaction est une condensation, et si X est un proton H⁺ la réaction est une hydrolyse [15].

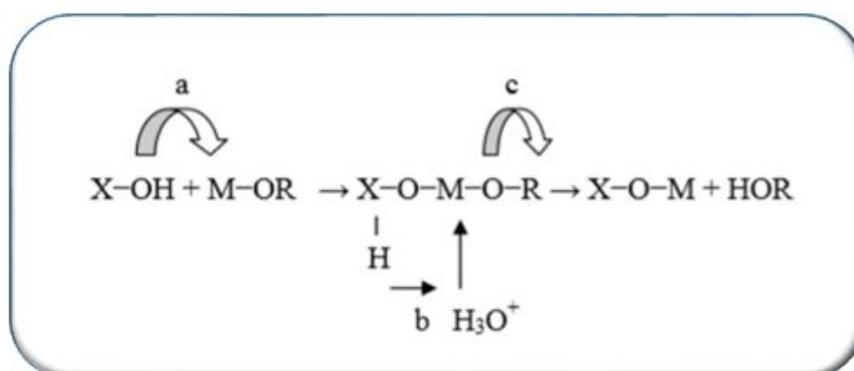


Figure I.10 : Réaction de substitution nucléophile [15].

Les monomères formés par les premières réactions d'hydrolyse et de condensation vont à nouveau subir d'autres réactions successives d'hydrolyse et de condensation (réactions de polycondensation). Ce processus réactionnel aboutit finalement à la formation de polymères inorganiques, autrement dit chaque atome d'oxygène devient un pont reliant deux atomes de métal et un réseau d'oxyde se forme [15].

c) .La réaction de polycondensation :

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



Les chaînes polymériques en croissance qui s'agglomèrent par polycondensation pour former des amas [19]. Cette réaction constitue la polymérisation proprement dite des précurseurs. Les différentes étapes sont résumées dans la **figure (I.11)**. 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 [19].

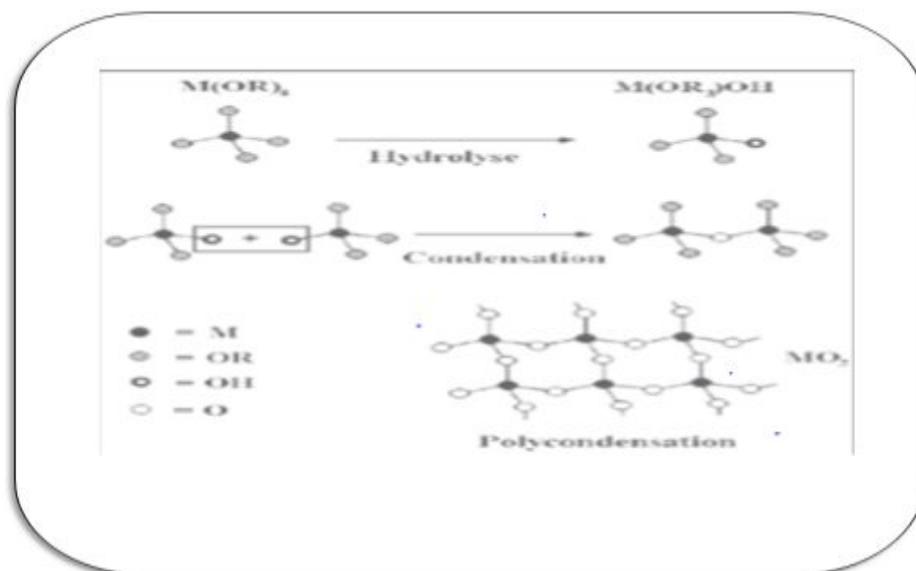


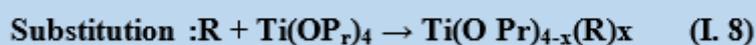
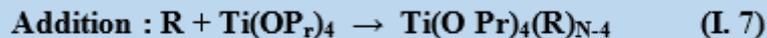
Figure I.11 : Hydrolyse, condensation et polycondensation d'un alcoxyde métallique. Le nombre de valence du métal est 4, comme dans le cas du Titane [19].

I.3.2.2. Stabilisation du Sol :

En l'absence de précaution particulière, les alcoxydes de titane réagissent directement avec les molécules d'eau pour former un précipité blanchâtre incompatible avec la formation de couches minces optiques. La structure du composé final va donc dépendre de la manière dont on peut contrôler les taux de réactions d'hydrolyse et de condensation. Le tétra isopropyl ortho titanate (Isopropoxide de titane) ou bien le TIPT est un des précurseurs alcoxydes de titane les plus employés pour le dépôt de couches minces de TiO₂. La stabilisation de ce précurseur très réactif se fait principalement par deux méthodes : l'emploi d'additifs chimiques et l'introduction de catalyseurs [15].

a) Ajout d'additifs chimiques :

Ils permettent de modifier la coordination du titane. Dans les alcoxydes de titane, pour lesquels la coordination du titane N est insaturée, la modification se fait par addition ou substitution nucléophile entre un agent R et l'alcoxyde selon les réactions [15].



Ces réactifs, en se substituant à des groupements alkoxy hydrolysables ou en saturant la coordination du titane, permettent de réduire la fonctionnalité de l'alcoxyde. Les cinétiques des réactions d'hydrolyse et de condensation dépendent alors de la stabilité des composés formés à partir des additifs chimiques introduits. Deux grandes familles d'additifs chimiques se distinguent : - les ligands hydrolysables : ils sont éliminés par hydrolyse quand les autres ligands (plus réactifs) ont été éliminés. Par exemple, l'acide acétique est un très bon stabilisateur pour le TIPT. Durant l'hydrolyse, les groupes propoxy OPr sont hydrolysés préférentiellement, tandis que les ligands acétates restent liés au titane durant la quasi-totalité du processus de densification. - les ligands non hydrolysables : ils ne peuvent être éliminés que par pyrolyse lors du traitement thermique final. L'acétyla cétone (acac) est un bon agent de stabilisation du TIPT [15].

b) Introduction de catalyseurs acides :

L'introduction d'acides dans la solution est un moyen efficace de contrôle des réactions d'hydrolyse et de condensation. Les acides permettent de « protoner » les groupes alcoxy, accélérant ainsi les cinétiques de réactions en supprimant la nécessité d'avoir un transfert de proton dans l'état de transition (mécanisme (b) de **(la figure 10)** [15].

I.3.2.3. la transition Sol-Gel :

Le schéma généralement adopté pour la gélification est celui de chaînes polymériques en croissance qui se rassemblent par condensation et forment des amas. Au cours de l'avancement des réactions d'hydrolyse et de condensation, des amas polymériques, dont la taille croît avec le temps, sont créés. Lorsque l'un de ces amas atteint une dimension infinie (c'est à dire de façon pratique la taille du récipient), la viscosité devient également infinie :

C'est le point de transition Sol-Gel. A partir de cet instant, l'amas infini appelé «fraction gel » continue à grossir en incorporant les groupements polymériques les plus petits. Lorsque toutes les liaisons ont été utilisées, le gel est formé. D'un point de vue macroscopique, la transition peut être suivie par le comportement mécanique de la solution. Elle se traduit alors par la divergence de la viscosité de la solution et d'une croissance de la constante élastique en phase gel G (ou module de Coulomb). L'évolution de la viscosité d'un sol et celle de son module de Coulomb sont ainsi présentés schématiquement sur **(la figure 11)** en fonction du temps. A la formation complète du gel, la viscosité devient infinie, alors que la constante élastique tend vers sa valeur maximale. L'amas solide formé à partir de la solution de base peut alors être vu comme une imbrication des chaînes polymériques formant une structure solide désordonnée. Cette structure contient encore des masses liquides emprisonnées. Leurs éliminations se fait par évaporation [15].

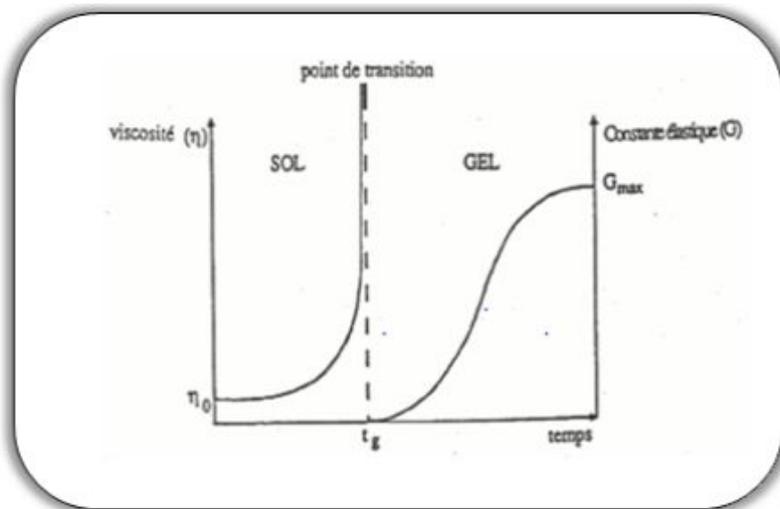


Figure I.12 : Evolution de la viscosité de la solution et du constant élastique du gel t_g : correspond au temps au bout duquel la transition sol-gel est atteinte[15].

I.4. Densification des couches minces :

Cette étape stabilise la couche par élimination des composés organiques, densification du gel et fixation de l'état de cristallisation. Le traitement thermique s'effectue en deux étapes :

I.4.1. Le séchage des couches minces :

Le séchage de la couche déposée est une étape très importante dans la réalisation des matériaux ; qui correspond à la suppression des solvants les plus volatils contenus dans les pores. Cette évaporation s'accompagne d'un effondrement de la structure provenant des forces capillaires p [20]. Induites à l'interface liquide-vapeur à l'intérieur des pores, comme l'illustre la (figure I.13). Les forces capillaires sont données par la relation suivant :

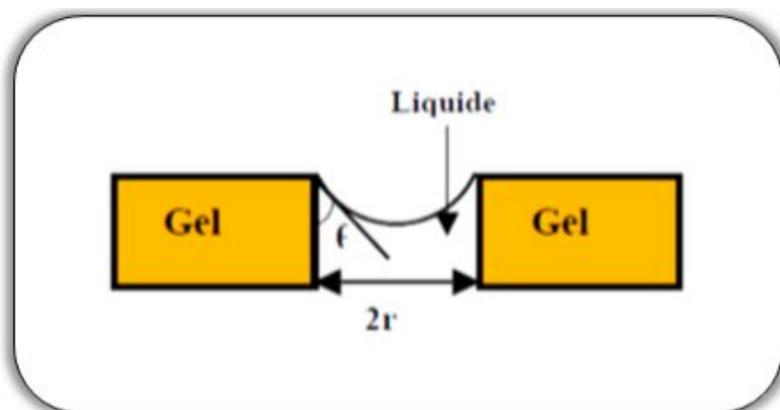


Figure I.13 : Schéma de principe de l'apparition des Contraintes Lors du séchage [21].

$$P = \frac{2\gamma \cos\theta}{r} \quad (9)$$

Avec:

γ : la tension superficielle du sol ;

θ : l'angle de mouillage ;

r : le rayon moyen des pores .

Sachant que la taille des pores est faible (généralement de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres pour les couches minces), ces forces capillaires entraînent des pressions très élevées, estimées de l'ordre de 50M p a. [21]. Même pour des sols ayant une faible tension de surface. Ces très fortes pressions induisent des contraintes mécaniques importantes dans le matériau pouvant mener à une dégradation irréversible de la qualité du film déposé. De plus, la taille des pores va diminuer lors du séchage, certains peuvent même se refermer complètement. Si ces pores d'évaporation, des craquelures apparaîtront. Pour l'élaboration des couches minces, obtenus par le procédé Spin-coating, on chauffe l'échantillon pendant une dizaine de minutes à 100 °C dans un four [16].

I.4.1.2. Le recuit des couches minces :

Les couches minces sont amorphes après l'opération de séchage. Vu que toutes les utilisations de ces matériaux se basent sur leurs propriétés à l'état cristallin, il faudrait donc leur faire subir un traitement thermique approprié. Le traitement thermique ou recuit, est distinct de la phase de séchage ; cette phase est primordiale dans la formation du matériau. Le recuit a trois fonctions principales : l'élimination du reste des matières organiques présentes dans la solution de départ, la cristallisation des espèces et la densification du matériau [21]. En effet, après séchage, les groupements alkyles (-OR) sont toujours présents dans le film. Il permet également la fermeture des pores. Or tous ces changements sont à l'origine du bouleversement de l'équilibre mécanique conduisant à la création des contraintes. Les recuits sont généralement réalisés à des températures comprises entre 300 °C et 1400 °C [21].

I.5. Structures et Propriétés TiO_2 :

I.5.1. Structures :

Dans la nature, le dioxyde de titane cristallise principalement sous les trois formes suivantes : anatase, rutile et brookite. Ces trois formes cristallines sont décrites brièvement ci-après (**tableau. I.2**). Parmi celles-ci, seuls le rutile et l'anatase sont employés dans des applications pratiques. Le brookite, quant à elle, pourrait s'avérer attrayante en raison de bonnes propriétés diélectriques prédites théoriquement mais à ce jour sa synthèse s'avère difficile. Si les trois structures précédentes sont les plus communes, il faut cependant en citer d'autres comme la columbite, le $\text{TiO}_2(\text{B})$ intéressant en outre pour son implication dans batteries au lithium, la baddelyite ou encore la cotunnite qui est l'un des matériaux polycristallins le plus connu à ce jour (module d'élasticité isostatique : 348GPa). Nous présentons ci-après les structures cristallographiques les plus connues de l'oxyde de titane [22].

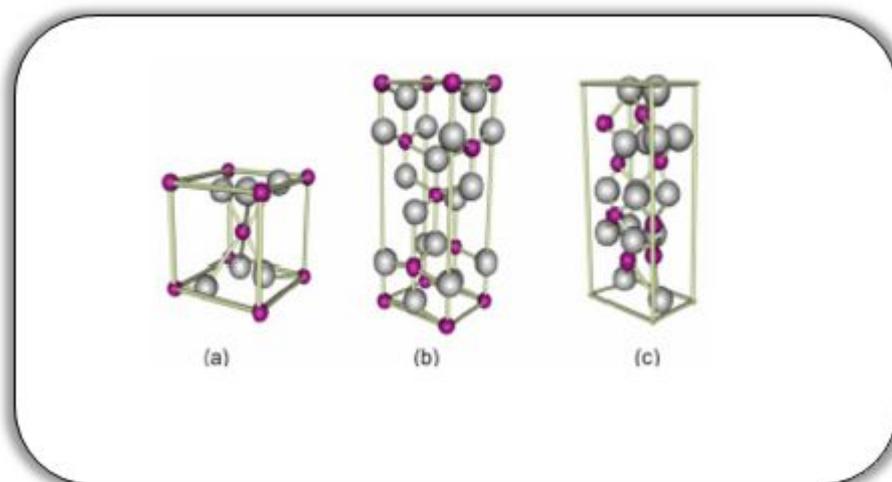
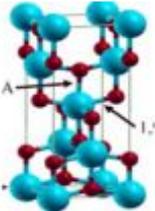
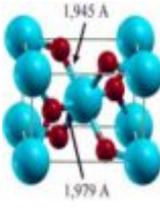
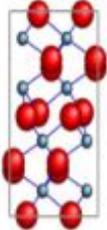
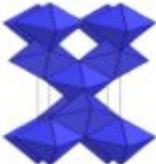
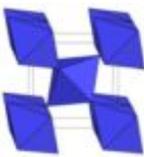
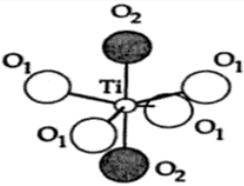
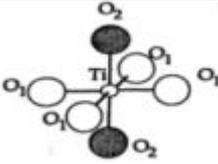
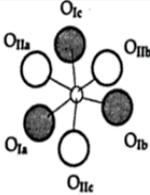


Figure I.14 : Les différentes structures de TiO_2 , (a) rutile, (b) anatase et (c) brookite, (Ti en gris et O en violet) [23].

Les trois variétés allotropiques principales de TiO_2 (anatase, rutile, brookite) – dont les caractéristiques structurales sont présentées dans (**la Table I.1**) – sont constituées d'octaèdres de TiO_6 . Ce sont les distorsions plus ou moins marquées des octaèdres et les modalités d'enchaînements de ces derniers qui sont à l'origine de la différenciation entre les phases. Les octaèdres sont peu distordus dans le cas du rutile et le maximum de déformation est atteint dans le cas de l'anatase [Buchanan 1997]. Les octaèdres de l'anatase présentent néanmoins une symétrie plus élevée que ceux du brookite [25].

Table I.1 : Caractéristiques structurales des variétés allotropiques les plus courantes du dioxyde de titane [Mo] [23].

	Anatase	Rutile	Brookite
Système cristallin	Quadratique	Quadratique	Orthorhombique
Paramètres de maille	a = b = 3,784 Å c = 9,515 Å	a = b = 4,594 Å c = 2,959 Å	a = 9,184 Å b = 5,447 Å c = 5,145 Å
Groupe d'espace	I4 ₁ /amd	P4 ₂ /mm	Pbca
Nombre de motifs par maille	4	2	8
Maille Élémentaire			
Enchainements des octaèdres			
Forme des octaèdres			
Coordinance	CN(Ti) = 6 CN(O) = 3		
Longueurs de liaison Ti-O	1,937 Å (4) 1,965 Å (2)	1,949 Å (4) 1,980 Å (2)	1,87-2,04 Å (6)
Angles de liaison	77,7° 92,6°	81,2° 90°	77°-105°

I.5.2. Propriétés physico-chimiques :

Dans le **tableau I.2**, nous avons représenté les données physico-chimiques essentielles de l'oxyde d'étain [25] :

Tableau I. 2 : les données physico-chimique essentielles de l'oxyde d'étain [25].

Masse moléculaire	150,70 g.mol ⁻¹
Densité spécifique	6,915
Point de Fusion	1630°C
Point d'ébullition	2330°C
Température de Debye	760°C
Masse effective	m* = 0.3m ₀
Résistivité à l'état pur	3 10 ⁸ Ω.cm
Gap direct	3,5-3,8 Ev
Indice de réfraction	2,093
Masse volumique	6,915 g.cm ⁻³

I.6. Propriétés physiques de dioxyde de titane :

I.6.1. Sa découverte :

Le dioxyde de titane a été découvert en 1791 par un prêtre britannique nommé William Gregor dans du sable noir désigné ultérieurement par l'appellation 'minéral ilménite'. Il a été séparé du sable de rivière à l'aide d'aimants. Après élimination du fer par traitement avec de l'acide chlorhydrique, un oxyde subsiste, qui n'est soluble que dans de l'acide sulfurique concentré. Avec le procédé mis au point par ses soins pour obtenir l'oxyde à l'état pur, Gregor a jeté la base de la production du dioxyde de titane via le procédé faisant appel à un sulfate. En 1795, la présence de dioxyde de titane -indépendamment de Gregor- a été confirmée dans le rutile par M. H. Klaproth. Plus de cent ans après, A. J. Rossi, un chimiste français, découvrait les propriétés pigmentaires du dioxyde titane. L'exploitation commerciale du TiO₂ débuta en 1919 et à la fin des années 30, lorsque 60000 tonnes étaient produites dans le monde. Aujourd'hui, environ 60 années plus tard, la production mondiale est estimée à près de 4 millions de tonnes [25].

I.7. Avantages et inconvénients des méthodes sol-gel :**Tableau I.3 :** Avantages et inconvénients du procédé sol-gel [17].

Avantages	Inconvénients
Elaboration des matériaux à basse température	coût élevé pour la majorité des précurseurs
contrôle possible des cinétiques de réaction, donc des structures, des compositions et des propriétés	Le temps du procédé est long
Matériaux de grande pureté	La production est volatile
Homogénéité des produits finaux	
Elaboration de matériaux de différentes formes	

CHAPITRE II
APPLICATIONS DU
DIOXYDE DE TITANE

II. APPLICATIONS DU DIOXYDE DE TITANE :

On compte de nombreuses utilisations de l'oxyde de titane et notamment dans les secteurs industriels suivants : cosmétiques, abrasifs, peintures, papeterie, traitements de surfaces, électricité. Les applications scientifiques, industrielles et high-tech du dioxyde de titane sont nombreuses, ainsi les films minces de TiO_2 sont largement utilisés dans diverses applications. A titre d'exemple, nous pouvons citer [25] : la photochimie, application photo catalytique du TiO_2 , L'épuration, Les cellules solaires, Application dans l'optique, Les phénomènes de "super-hydrophile.

II.1. La photochimie :

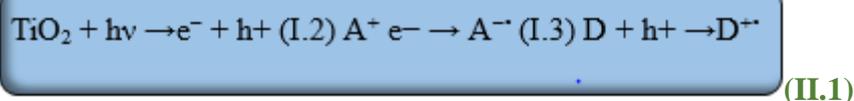
Le TiO_2 sous forme pulvérulente est très utilisé en photo catalyse hétérogène car il est très stable, non toxique, efficace, peu coûteux et ne libère pas de métaux lourds, ce qui permet son utilisation à l'échelle industrielle. C'est, de plus, un excellent support pour les métaux du groupe VIII. Des catalyseurs à base de nickel et de fer déposés sur TiO_2 sont employés respectivement pour l'hydrogénation du monoxyde de carbone et la synthèse de l'ammoniac. Dans le domaine de la photochimie, le dioxyde de titane permet l'initiation de réactions telles que la photolyse de l'eau, la photo réduction de l'azote et la purification d'effluents liquides et gazeux. Ces phénomènes sont basés sur la création de paires électron-trou lorsque les photons utilisés ont une énergie supérieure à la bande interdite de TiO_2 , générant ainsi un système oxydo-réducteur [16].

II.2. Application photo catalytique du TiO_2 :

L'activité photo catalytique du TiO_2 est un processus bien connu et employé, le plus souvent, pour dégrader ou transformer chimiquement des composés organiques (voire inorganiques) en substances moins nocives pour l'environnement ou la santé. Parmi les très nombreuses familles de substances dégradables photo catalytique ment, on peut par exemple : citer des composés aromatiques (benzène, toluène...), des composés halogénés (bromoforme, trichloro éthane...), hydroxylés (méthanol, propanol...), soufrés, azotés, des éthers, des acides (acide benzoïque, formique...), des pesticides. Pour obtenir une liste plus détaillée on pourra se référer à. Il a été observé que le taux de dégradation est sensiblement le même pour une très grande part des molécules photo catalytique ment dégradables [26].

Cette absence de sélectivité est plutôt un avantage car elle permet une très forte dégradation de tous les polluants quel que soit leur degré de toxicité. Un système photocatalytique hétérogène est constitué de matériaux semi-conducteurs (photo catalyseurs) en contact avec un fluide, i.e. une phase liquide ou gazeuse. Lorsque le photo catalyseur est irradié par un flux de photons d'énergie supérieure ou égale à celle du gap du semi-conducteur, les électrons sont excités et permettent d'amorcer des processus tels que des réactions redox et des transformations moléculaires.

La photo génération des porteurs de charge (e^-/h^+) et les réactions phot catalytiques en découlant, procèdent sous irradiation UV dans le cas de l'anatase. Dans des matériaux électriquement conducteurs, ces porteurs de charge sont immédiatement recombinés. Dans des semi-conducteurs, les paires électron-trou phot excitées diffusent partiellement vers la surface du matériau photo catalytique et réagissent chimiquement avec des molécules donneuses (D) ou accepteuses (A) d'électrons. Les photoélectrons peuvent réduire les molécules accepteuses (équation II.1), tandis que les trous peuvent oxyder les molécules donneuses (équation II.2) [26].



Le principe simplifié de la photo catalyse est schématisé dans (la figure II.1), sur laquelle les molécules donneuses et accepteuses sont respectivement modélisées par O_2 et H_2O qui sont les deux principaux éléments adsorbés à la surface d'une photo catalyseur sous atmosphère ambiante ou en milieu aqueux.

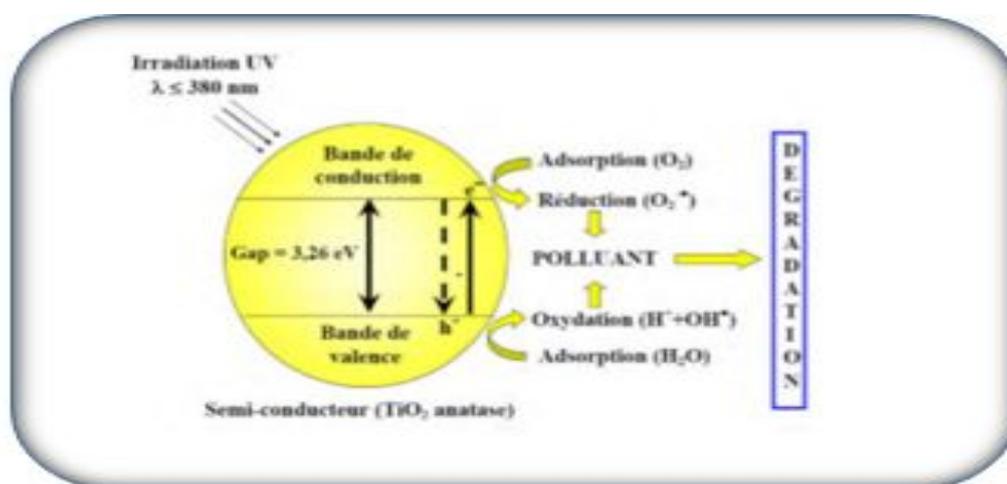


Figure II.1. Schéma du processus photo-catalytique dans une particule de TiO_2 anatase [26].

Une propriété caractéristique des oxydes métalliques semi-conducteurs est le fort pouvoir oxydant de leurs trous (h^+). Ceux-ci peuvent réagir pour produire des radicaux hydroxyles très réactifs (OH^\bullet) via une simple oxydation de l'eau adsorbée ou de groupes hydroxyles superficiels (**figure II.1**). Par ailleurs, les photoélectrons piégés par l'oxygène moléculaire présent à la surface du TiO_2 peuvent également former des ions super-oxydés ($O^{2-\bullet}$) (**figure II.1**) qui sont eux aussi des radicaux très réactifs.

Les trous, ainsi que les radicaux OH^\bullet et $O^{2-\bullet}$, sont des oxydants très puissants qui vont à leur tour être utilisés pour décomposer la pollution organique adsorbée à la surface du TiO_2 ou pour former de nouveaux types d'éléments oxydants. [26].

II.3.L'épuration :

Enfin la surface du TiO_2 présente des propriétés de photo-catalyse en présence d'ultraviolets qui commencent à être étudiées au stade industriel pour des applications autonettoyantes, de purification de l'air par destruction des COV. Dans ce cas le TiO_2 est activé par le rayonnement UV artificiel et produit les radicaux qui vont décomposer les éléments organiques en sous-produits : H_2O et CO_2 et autres produits inodores. La réalisation du média photo-catalytiques est effectuée à partir de l'association d'un non tissé inorganique-la laine de verre- sur lequel est déposé le TiO_2 . Du papiers a été également utilisé comme support et le TiO_2 y est fixé à l'aide d'un liant inorganique [27].

II.4.Les cellules solaires :

Les cellules solaires conventionnelles convertissent la lumière en électricité en exploitant l'effet photovoltaïque qui apparaît à la jonction de semi-conducteurs. Ce sont donc des dispositifs proches des transistors ou des circuits intégrés. Le semi-conducteur remplit simultanément les fonctions d'absorption de la lumière et de séparation des charges électriques résultantes (électrons et "trous"). Le matériau doit être de haute pureté, exempt de défauts, faute de quoi électrons et trous se recombinant avant d'avoir pu être séparés. La fabrication de ce type de cellules est donc onéreuse, empêchant leur emploi pour la production d'électricité à grande échelle. L'absorption de la lumière est assurée par une mono-couche de colorant adsorbé chimiquement à la surface du semi-conducteur. Après avoir été excité par l'absorption d'un photon de lumière, un colorant aux propriétés bien choisies - généralement un complexe de métal de transition - peut transférer un électron au semi-conducteur

(injection). Le champ électrique régnant au sein du matériau permet l'extraction de cet électron.

La charge positive est transférée du colorant au médiateur redox présent dans la solution dont est emplie la cellule (interception) et, par son intermédiaire, acheminée à la contre-électrode. Par ce dernier transfert d'électron, qui voit le médiateur retourner à l'état réduit, le circuit est bouclé. La tension théorique maximale que peut délivrer le dispositif correspond à la différence entre le potentiel d'oxydo-réduction du médiateur et le niveau de Fermi du semi-conducteur[28].

II.5. Application dans l'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 ou pour modifier l'indice de réfraction de la surface des verres. Les applications de TiO₂ concernent également la microélectronique, la conversion de l'énergie solaire et les capteurs de gaz [29].

II.6. Les phénomènes de "super-hydrophile" :

Il existe un phénomène appelé "super-hydrophile" qui a été mis en évidence sur le TiO₂. Lorsque l'angle de contact de TiO₂ avec de l'eau devient proche de zéro, la surface du matériau ne retient plus de l'eau et on parle de "super-hydrophile". Cependant, ces surfaces ne conservent pas ce caractère hydrophile très longtemps. Or, quand la surface de TiO₂ est exposée à un rayonnement UV, l'angle de contact avec l'eau diminue graduellement. Après une exposition suffisamment longue à la lumière, la surface devient "super-hydrophile". Ce caractère particulier peut être obtenu pendant un ou deux jours. Ce type de photo-catalyseur est le seul connu possédant une propriété super hydrophile semi permanente [30].

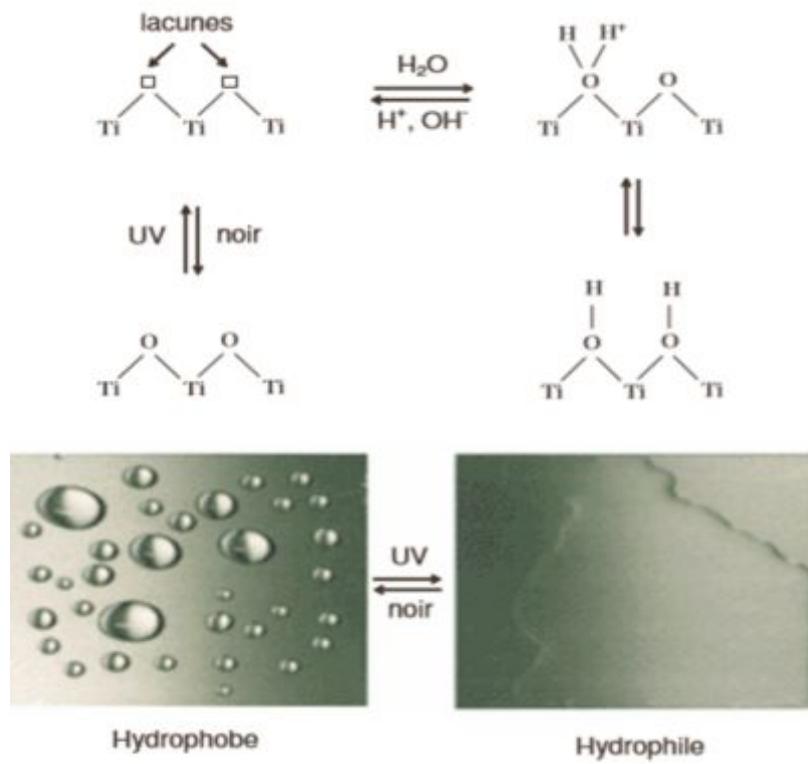


Figure II.2 : Mécanismes de super-hydrophile photo-induit du TiO₂ [31].

CHAPITRE III
PROCÉDURES
EXPÉRIMENTALES

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

Dans un premier temps, on va présenter le protocole expérimental permettant l'élaboration des couches minces de TiO_2 à partir d'un isopropoxide de titane par voie Sol-Gel et l'utilisation de la technique trempage tirage ou dip-coating. Nous présentons ensuite les différentes techniques d'investigations que nous avons utilisées pour la caractérisation de ces couches minces.

III.1. Elaboration des couches minces :

Dans ce travail, les couches minces d'oxyde de titane (TiO_2) sont élaborées à partir d'une solution liquide visqueuse par voie sol-gel en utilisant la technique de trempage-tirage ou dip-coating.

III.1.1. Préparation de la solution de trempage :

III.1.1.1. produit chimique utilisé :

Pour la préparation de la solution on a utilisé les produits suivants :

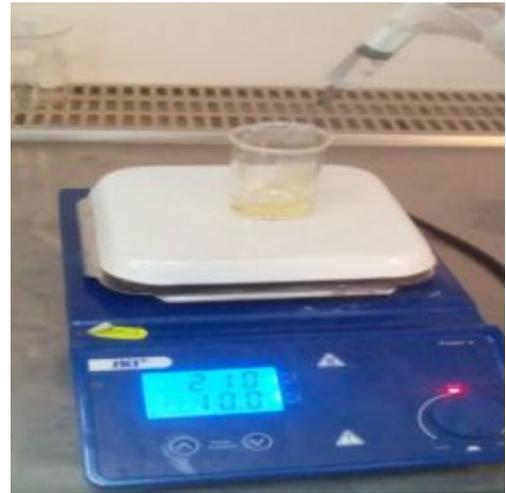
- ❖ Isopropoxide de titane 6 ml ;
- ❖ Iso propanol 4 ml ;
- ❖ Acide acétique 5 ml ;
- ❖ Ethanol 20 ml.

III.1.1.2. Etapes de la préparation de la solution :

La solution conduisant au dépôt de couches minces de TiO_2 a été préparée à partir du précurseur d'isopropoxyde de titane : 6ml de $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ on agite, puis on ajoute 4ml l'isopropanol : $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$ afin de diluer le composé précédent, après agitation 10 min, on ajoute 5ml de l'acide acétique : CH_3COOH pour stabiliser l'isopropoxyde de titane en le complexant, pendant 15 min on agite. Ensuite, on verse du 20 ml d'éthanol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ pour obtenir un sol moins visqueux. En fin, on met la solution en agitation pendant 1h30min.



(1)



(2)



(3)



(4)

Figure III.1 : les étapes de la préparation du sol-gel.

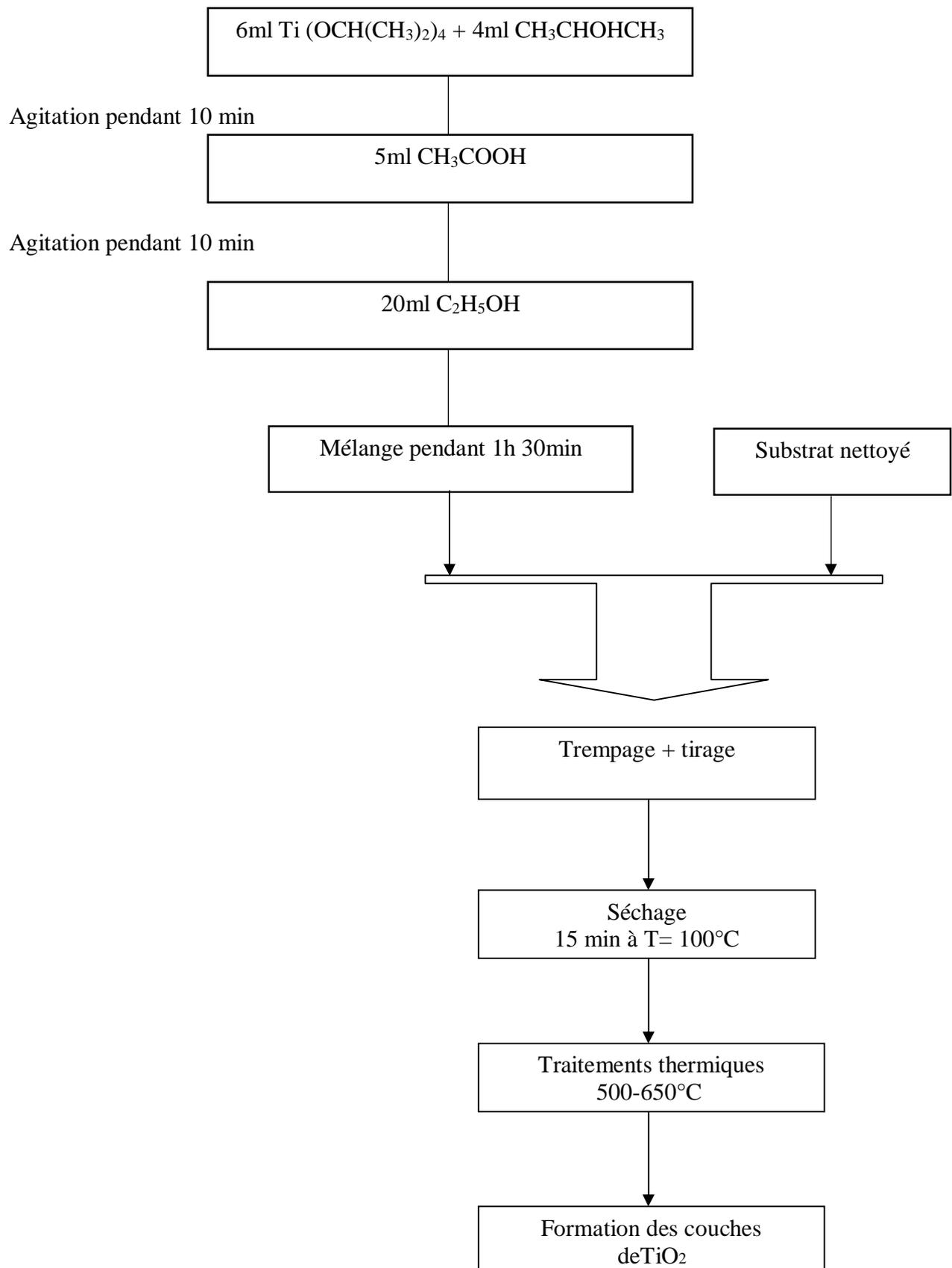


Figure.III.2 : Différentes étapes de préparation des couches minces de TiO_2 .

III.1.1.3.Substrat utilisé :

Les substrats sont des lames de verre ordinaire de surface carrée 25.4×76.2 mm et d'épaisseur égale à 1mm, découpés par un stylo à pointe en diamant. Le choix de verre est dû au critère économique et il permet d'effectuer une bonne caractérisation optique des couches minces qui s'adapte bien pour leur transparence. [Figure III.3](#) et [Figure III.4](#).



Figure III.3 : la boîte des substrats.



Figure III.4 : le stylo a diamant.

III.1.1.3. 1.Nettoyage des substrats :

La qualité du dépôt TiO_2 dépend de la propreté et l'état de surface du substrat .Le nettoyage est donc une étape importante : il faut éliminer toutes les traces de graisse et de poussière et vérifier que la surface du substrat ne comporte à l'œil nu, ni rayures ni défauts de planéité. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur les substrats, et son uniformité (épaisseur constante).

Avant de tremper les substrats dans la solution, ils sont d'abord nettoyés selon le Protocol suivant [8]:

1. Nettoyage dans un bain HCl pendant 15min ;
2. Rinçage avec de l'eau distillée ;
3. Nettoyage avec acétone;
4. Séchage des échantillons, avec un papier optique.

III.1.2. Le dépôt par le dispositif dip coating :

La caractéristique remarquable de ce modèle est la présence d'un chauffage infrarouge à l'intérieur de cet appareil, qui offre une température maximale de 200 °C par rapport à la température ambiante. Après chaque immersion, le chauffage infrarouge aide à un séchage uniforme au substrat. La température est rapidement atteinte, de sorte que le temps nécessaire au processus de trempage est considérablement réduit. L'épaisseur du revêtement peut être facilement contrôlée en ajustant le taux de retrait et la viscosité de la solution de revêtement. Un autre avantage de ce modèle est qu'il minimise la consommation d'énergie car le dispositif de chauffage ne sera activé qu'après la détection du substrat, ce qui lui permet de fournir une température précise au substrat [32].



Figure III.5 : Dispositif expérimental de dépôt dip coating model HO-TH-02B avant et après le démarrage.



Figure III.6 : Les étapes de réglage

Tableau III.1 : Conditions opératoires d'élaboration des couches minces TiO₂.

Paramètre	Valeur
Vitesse de retissage	1mm/s
Vitesse d'immersion	1mm/s
Temps de séchage	10min
Nombre de dépôt	5 dip
Température	100°C
Température de recuit	500°C, 550°C, 600°C et 650°C



Figure III.7 : Le principe du trempage –retrait (dip-coating).

III.1.3. Le traitement thermique des couches minces TiO_2 :

Le traitement thermique transforme les xérogels et les couches minces de l'état amorphe à l'état poly cristallin. Il permet également d'éliminer les résidus de solvant, de précurseur n'ayant pas réagi et de matière non polymérisée. La température du four et la durée de calcination sont des paramètres importants qui influent sur les propriétés des couches minces.

Les xérogels et les couches minces ont été cristallisés sous air ambiant dans un four à des températures et pendant des durées de recuits variant de 100°C à 600°C et de 1 h à 12h respectivement[33].

III.1.4. Le recuit des couches minces :

Le traitement thermique ou recuit, est séparé de la phase de séchage ; cette phase est primordiale dans la formation du matériau. Le recuit a deux fonctions principales :

L'élimination des espèces organiques présentes dans la solution de départ et la densification du matériau. C'est uniquement après ce recuit que l'on peut obtenir le matériau désiré. En effet, après le séchage, les groupements organiques de type Alkyles (-OR-) sont toujours présents dans le film déposé. Seul le recuit peut les éliminer. Les recuits sont généralement réalisés à des températures comprises entre 300 °C et 700 °C ; dans la suite du texte et pour cette gamme de températures, on parlera de recuits conventionnels. Pour des températures supérieures, ces recuits seront appelés recuits à hautes températures. Afin d'accélérer l'élimination des espèces carbonées, pour une température donnée, de l'oxygène gazeux est souvent injecté dans le four lors du recuit [34].

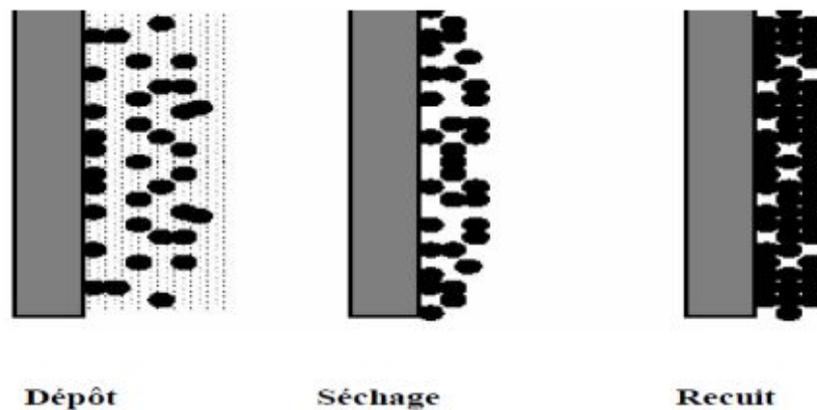


Figure III. 8 : influence du traitement thermique sur la porosité des couches minces [35].

III.2. Caractérisation des couches minces :

III.2. 1. Caractérisation structurale par la diffraction des rayons X DRX :

La diffraction des rayons X est une méthode utilisée pour identifier la structure des produits cristallisés. En effet, cette méthode ne s'applique qu'à des milieux cristallins (roches, cristaux, minéraux,...) présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un

arrangement périodique et ordonné. Les atomes s'organisent donc en plans réticulaires plus ou moins denses qui sont désignés dans le réseau réciproque par leurs coordonnées $(h k l)$. La méthode permet de distinguer clairement les produits amorphes (verres ...) des produits cristallisés.

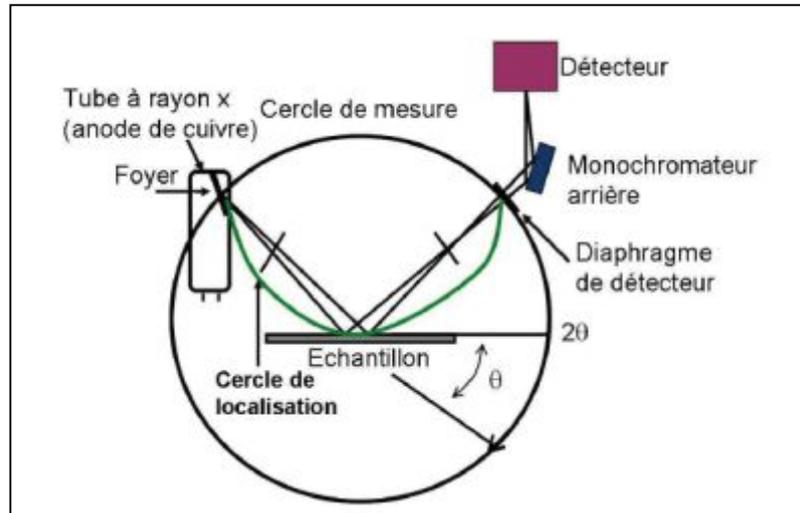


Figure III.9 : Montage en réflexion d'un diffractomètre des rayons X [35].

La diffraction des rayons X est une étape essentielle dans l'étude des couches minces. Elle permet, entre autre, de vérifier la présence des phases correspondant au matériau présent. Cette méthode permet aussi de déterminer divers paramètres caractérisant la structure du composé à identifier : les phases cristallographiques, la taille moyenne des grains, les paramètres de maille....

L'identification des pics de diffraction se fait en se référant à des bases de données : les fiches (Powder Diffraction Files) caractérisant les matériaux cristallins [35].

La diffraction des rayons X permet de déterminer l'arrangement atomique et les distances interatomiques dans les réseaux cristallins et d'estimer la taille moyenne des domaines de diffraction cohérents ou cristallites. La diffraction X se produit lorsque la condition de Bragg (III. 1) est réalisée. Pour un rayonnement X incident de longueur d'onde λ cette condition répond à :

$$2d \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda \dots \dots \dots (III.1)$$

- θ** : angle incident entre le rayon et le plan de l'échantillon;
 λ : longueur d'onde du rayonnement;
 n : ordre du réseau (entier) ;
 d : distance inter-réticulaire entre deux plans cristallographiques.

L'analyse du diagramme de diffraction en fonction de l'angle permet de déterminer la phase cristallographique du matériau et d'estimer la taille moyenne des cristallites par le calcul de la largeur à mi-hauteur H des pics de diffraction en appliquant la formule de Debye-Scherrer.

$$d = \frac{K\lambda}{H \cos \theta} \dots \dots \dots (III.2)$$

- d** : taille moyenne des cristallites (\AA) ;
 k : constante de Scherrer, facteur correctif égal à 0,89 dans nos conditions expérimentales ;
 λ : longueur d'onde du faisceau incident;
 H : largeur angulaire du pic de diffraction à mi-hauteur (rad) ;
 θ : angle de diffraction de Bragg (rad) [36].

III.2.1.1. 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 qui s'écrit : [37] .

$$D = \frac{(0.9 \cdot \lambda)}{\beta \cdot \cos \theta_{hkl}} \dots \dots \dots (III.3)$$

- 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 radian.

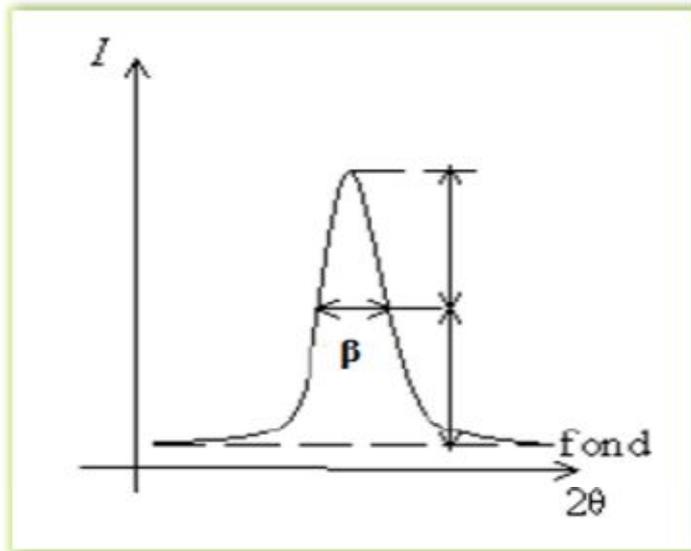


Figure III.10 : La définition de β à partir de la courbe de diffraction des rayons X[37].

L'appareillage utilisé dans cette étude :

Pour la caractérisation structurale de nos différentes couches minces, on a utilisé le diffractomètre du type Rigaku Miniflex 600X du laboratoire de physique des couches minces et application (LPCMA), Université de Biskra.



Figure III.11 : l'appareil de diffractomètre du type Rigaku Miniflex 600 X

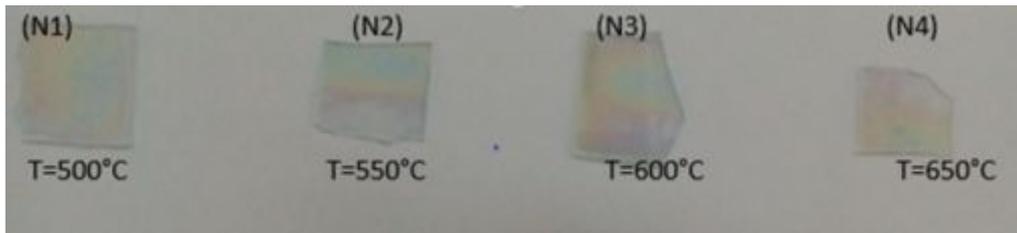


Figure III.12 : Différent couche de TiO_2 sur substrat verre $t=2\text{h}$.

III.2.2. Microscopie Electronique a Balayage (MEB) :

La microscopie électronique à balayage (MEB) a le grand avantage de pouvoir donner une image topographique réelle de la surface. L'étude d'une image permet de visualiser la forme, les dimensions des particules et permet d'accéder à une description morphologique et structurale de la surface. Les résultats obtenus par cette technique semblent bien performants, notamment dans la gamme des cristallites dont la taille varie du nano jusqu'au micromètre [16].

Les images de mon échantillons est obtenue à l'aide d'un microscope électronique à balayage de type Philips XL30, du laboratoire de physique des couches minces et application (LPCMA), Université de Biskra.



Figure III.13 : Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et (EDS)

Donc L'analyse par EDS permet de déterminer la composition et de la distribution des éléments chimiques dans l'échantillon analysé. Selon le mode choisi, il est possible d'effectuer une analyse élémentaire en un point précis (sur un volume de $1\ \mu\text{m}^3$ environ) ou en

moyenne sur une surface, de constituer un profil de concentrations sur une distance donnée ou de réaliser la cartographie élémentaire d'une surface. Toutefois, l'analyse quantitative en EDS n'est fiable que pour les éléments lourds, Typiquement à partir du sodium Na, et elle peut manquer de fiabilité pour les éléments plus légers (limite de détection au niveau du bore B).

La Figure 13 illustre le schéma du principe d'un MEB équipé d'un détecteur EDS : Une sonde électronique fine (faisceau d'électrons) est projetée sur l'échantillon à analyser. L'interaction entre la sonde électronique et l'échantillon génère des électrons secondaires, de basse énergie qui sont accélérés vers un détecteur d'électrons secondaires qui amplifie le signal. À chaque point d'impact correspond un signal électrique. L'intensité de ce signal électrique dépend à la fois de la nature de l'échantillon au point d'impact qui détermine le rendement en électrons secondaires et de la topographie de l'échantillon au point considéré. Il est ainsi possible, en balayant le faisceau sur l'échantillon, d'obtenir une image de la zone balayée [38].

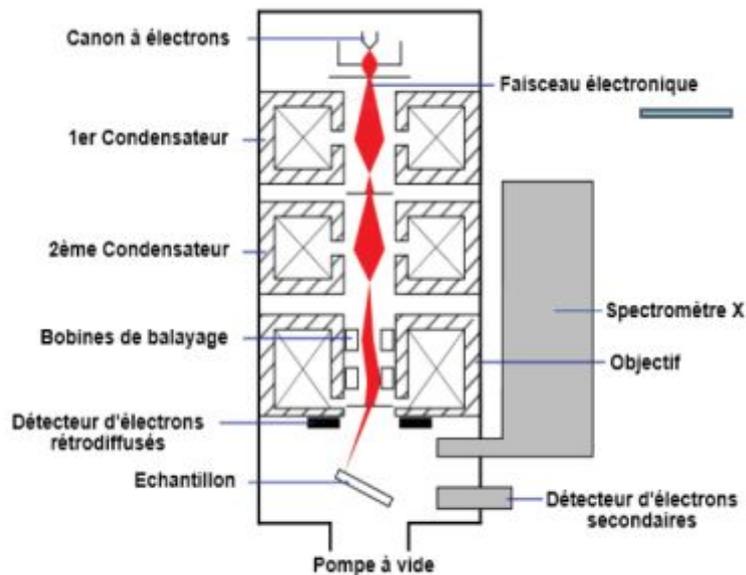


Figure III.14 : Schéma d'un MEB équipé d'un détecteur EDS [38].

III.2. 3.Spectroscopie UV-Visible :

Les techniques spectroscopiques qui reposent sur l'interaction des radiations lumineuses et de la matière dans le domaine s'étendant du proche ultraviolet au très proche infrarouge, domaine qualifié d'UV-Visible, utilisent des longueurs d'onde comprise entre 180nm et 1100nm.Cette partie du spectre solaire a été abondamment étudiée d'un point de vue fondamental. Elle est relativement pauvre en informations concernant les structures des

composés, c'est pourquoi elle a été progressivement reléguée au second plan par d'autres méthodes physico-chimiques plus performantes. Cependant, l'absorbance de la matière dans le proche UV et le visible est exploitée de manière intensive en analyse quantitative, par application de la loi de Beer- Lambert [8].

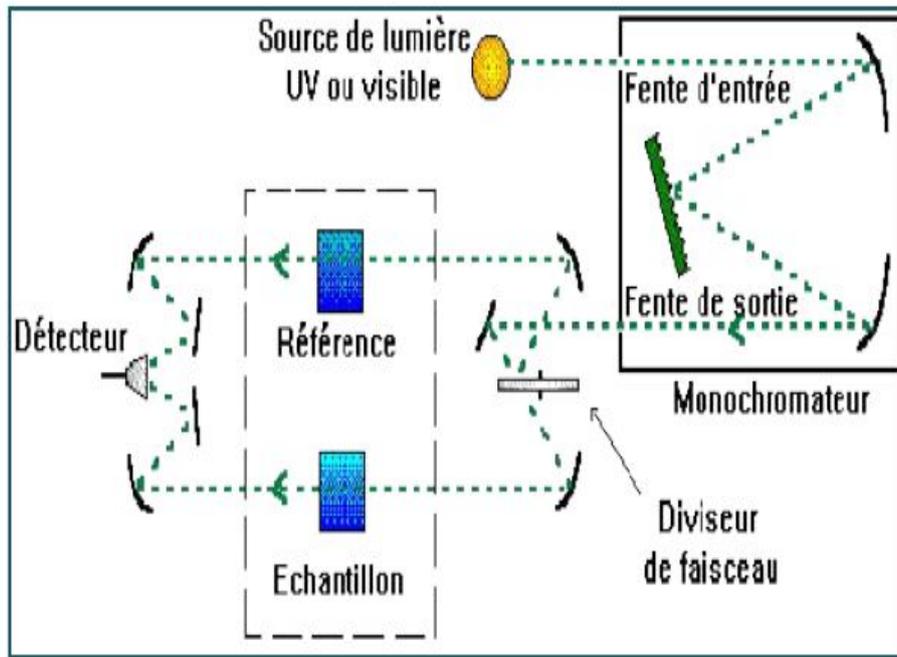


Figure III.15 : Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible [8].

Le type de spectre obtenu est en fait l'évolution de la transmittance en fonction de la longueur d'onde. La transmittance (%), est défini comme étant le rapport de l'intensité lumineuse transmise à l'intensité lumineuse incidente [8].

III.2.3.1. Méthode des enveloppes :

La méthode des enveloppes est souvent utilisée pour la détermination de l'épaisseur et des constantes optiques dans la zone de transparence d'un tel matériau semi-conducteur. Son exploitation pratique dans la détermination des propriétés optiques des couches minces à destination de la technologie photovoltaïque n'est pas fréquente, vue qu'elle est basée sur l'exploitation des franges d'interférences qui apparaissent dans la zone de transparence du spectre de la transmission du matériau, ce qui n'est pas le cas pour tous les semi-conducteurs. Dans le but de déterminer les constantes optiques et l'épaisseur d'une couche mince semi conductrice, J C Manifacier et collaborateur ont examiné le cas d'un faisceau en incidence

normale arrivant à l'interface air film d'une couche mince, caractérisée par un indice de réfraction complexe, déposée sur un substrat transparent et infiniment épais [37].

A. Epaisseur 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-15). L'épaisseur de la couche est déterminée à partir de la relation suivante [37] :

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

B. Indices de réfractons :

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 [37] :

$$n_{1,2} = \sqrt{\left[N + \sqrt{(N^2 + S^2)} \right]} \dots \dots \dots (III.5)$$

S : indice de réfraction du substrat ;

$N_{1,2}$: est calculé par la relation ;

T_M : la transmittance maximale ;

$$N_{1,2} = 2S \left[\frac{T_M - T_m}{T_M T_m} \right] + \left(\frac{S^2 + 1}{2} \right) \dots \dots \dots (III.6)$$

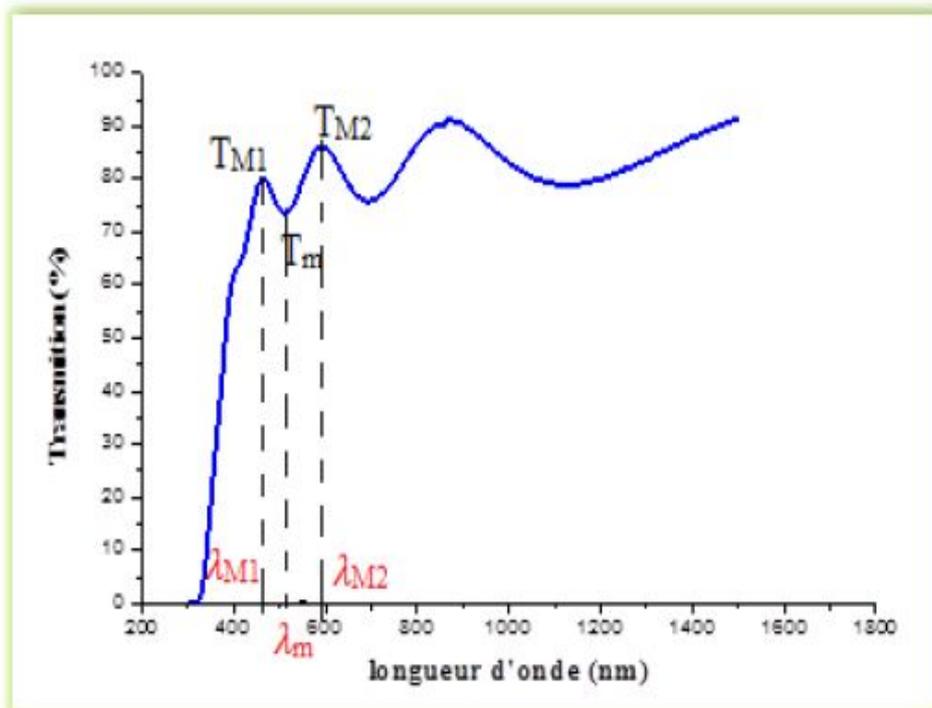


Figure III.16 : Méthode des franges d'interférences pour la détermination de l'épaisseur [37].

C. Gap optique :

Il est donc possible de déterminer le coefficient d'absorption pour chaque valeur de la transmittance correspondant à une énergie $h\nu$ et une longueur d'onde λ .

La dépendance entre l'énergie du photon et le coefficient d'absorption optique (α) pour les transitions directes (gap direct) est exprimées par la relation suivante.

$$\alpha \cdot (h\nu) = A (h\nu - E_g)^{1/2} \dots \dots \dots (III.7)$$

A : est une constante

E_g : est le gap optique (eV)

$h\nu$: est l'énergie d'un photon .En traçant la droite $(\alpha \cdot h\nu)^2$ en fonction de l'énergie $h\nu$ on peut déterminer l'énergie du gap E_g des semi-conducteurs [34].

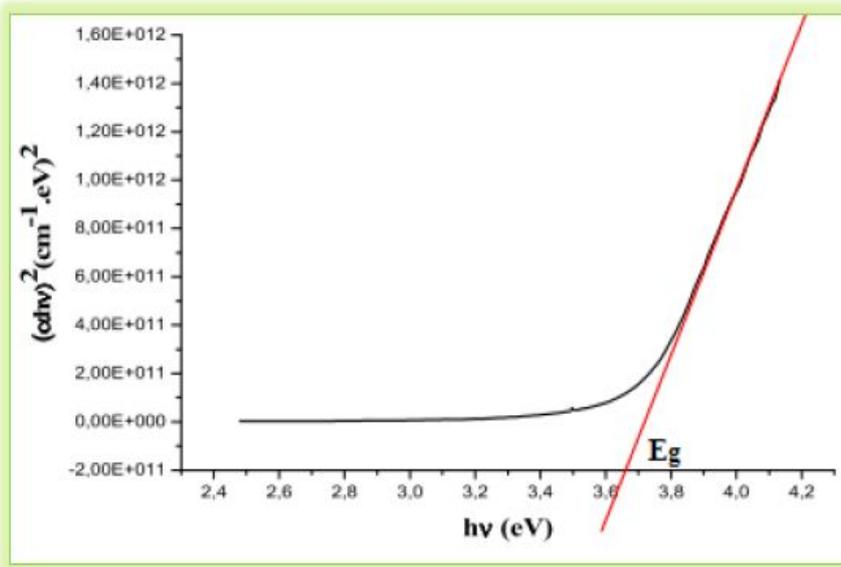


Figure III.17 : Détermination du gap d'énergie [37].

Lorsque dans un matériau se produisent des variations de distances interatomiques de longueurs ou d'angles de liaison, il apparaît ce qu'on appelle un « désordre ». C'est un paramètre important qui caractérise le désordre du matériau est l'énergie d'Urbach. D'après la loi d'Urbach l'expression du coefficient d'absorption est de la forme:

$$\alpha = \alpha_0 \exp \left(\frac{h\nu}{E_{00}} \right) \dots \dots \dots (III.8)$$

En traçant $\ln \alpha$ en fonction de $(h\nu)$ (figure II.10), on peut accéder à la détermination de la valeur d' E_{00} [37] :

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \frac{h\nu}{E_{00}} \dots \dots \dots (III.9)$$

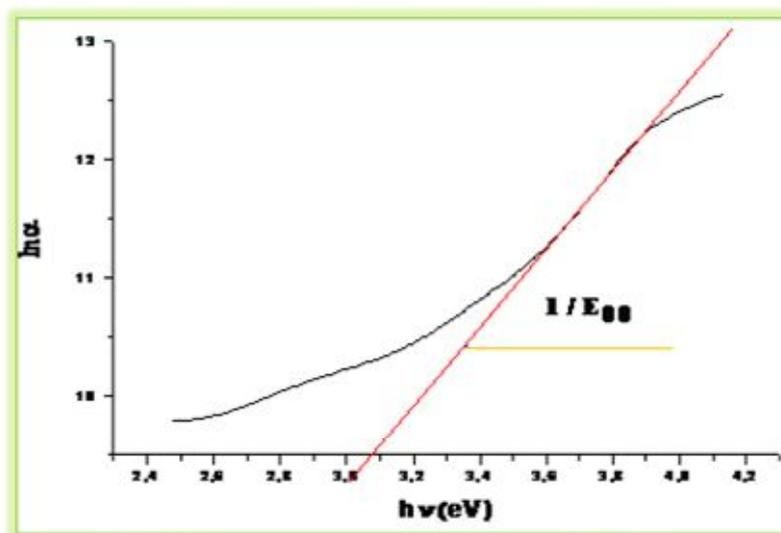


Figure III.18 : Variation de $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$ [37].

L'appareillage utilisé dans cette étude :

Le spectrophotomètre à double faisceau V-770 utilise une conception unique monochromateur unique couvrant une plage de longueurs d'onde de 190 à 2500 nm (option à 3 200 nm). Le monochromateur comporte deux réseaux (échangés automatiquement) : 1200 rainures / mm pour la région UV / VIS ; 300 rainures / mm pour la région NIR. Un détecteur PMT est fourni pour la région UV / VIS et un détecteur PbS refroidi par Peltier est utilisé pour la région NIR. Les réseaux et le détecteur sont automatiquement échangés dans la plage de 750 à 900 nm pouvant être sélectionnée par l'utilisateur [39], du laboratoire de physique des couches minces et application (LPCMA), Université de Biskra.



Figure III.19 : Le spectrophotomètre V-770

CHAPITRE IV
RÉSULTATS
EXPÉRIMENTAUX ET
DISCUSSION

Dans ce chapitre, nous présentons nos résultats expérimentaux ainsi que leurs interprétations, concernant l'élaboration et la caractérisation structurales, morphologique et optique des couches minces de TiO_2 élaborées par la technique de Dip-coating.

IV.1. Caractérisation Morphologique :

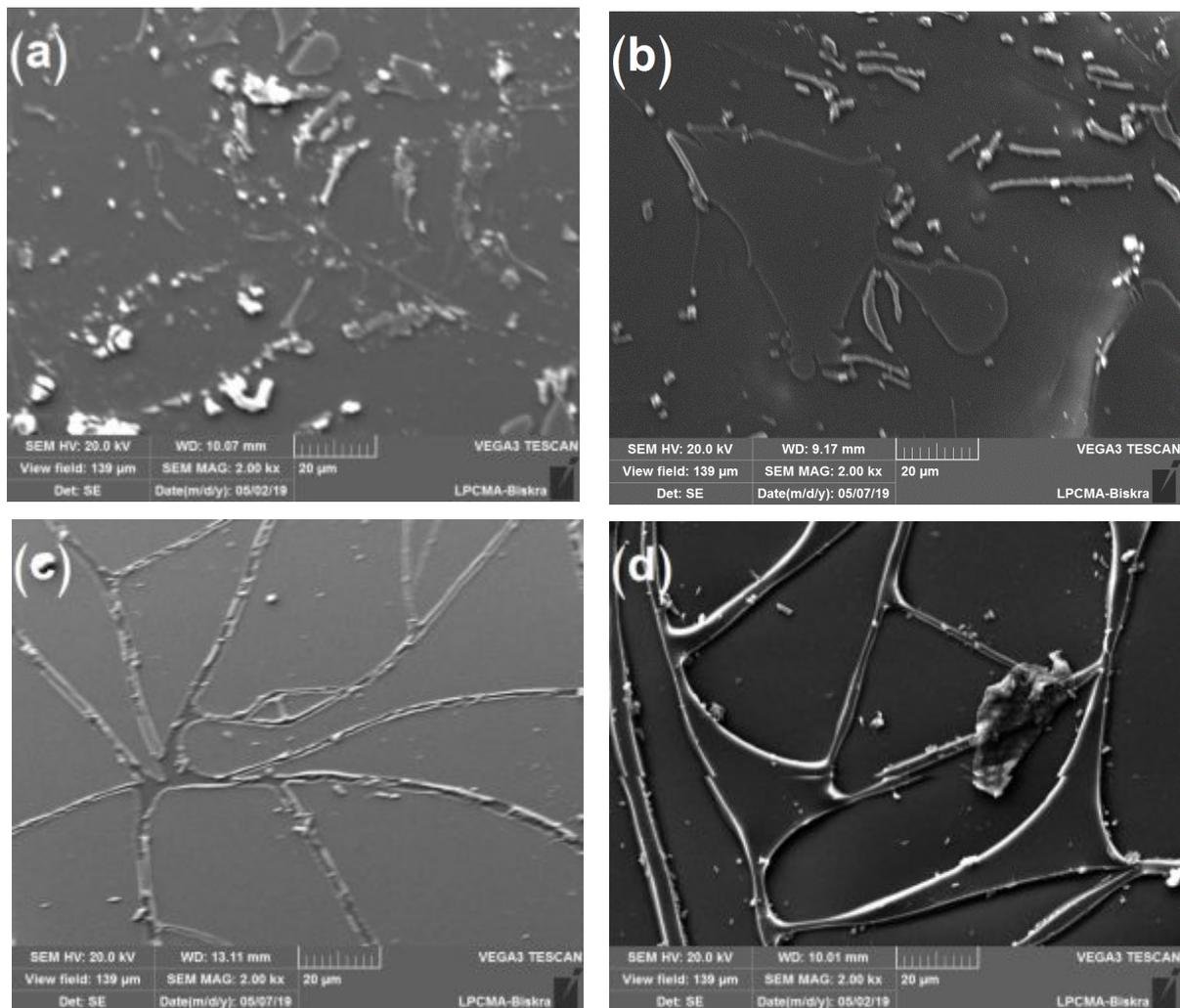


Figure IV.1 : Résultats MEB des couches minces TiO_2 élaborées par la méthode sol-gel (dip-coating), et traitées à différentes températures de recuit : (a) 500°C, (b) 550°C, (c) 600°C et (d) 650°C.

La morphologie des couches minces TiO_2 élaborées par la méthode sol-gel (dip-coating), et traitées à différentes températures de recuit est représentée sur la (Figure IV.1). Il est clair que le pourcentage de recouvrement des substrats de verre par les couches minces TiO_2 est varié d'un échantillon à une autre, de plus, on remarque que le meilleur recouvrement de verre est présenté pour une couche mince déposée à 600°C (fig.IV.1.c). L'observation de différentes images MEB, nous amène à dire que ces couches minces ne sont pas uniformes, rugueux, indiquent des zones vierges profondes et présentent quelques fissures, qui sont probablement due à la préparation des substrats de verre (besoin d'un nettoyage dans un bain à ultrason). Ces résultats sont très cohérents avec les caractérisations EDS.

IV.2. Composition chimique :

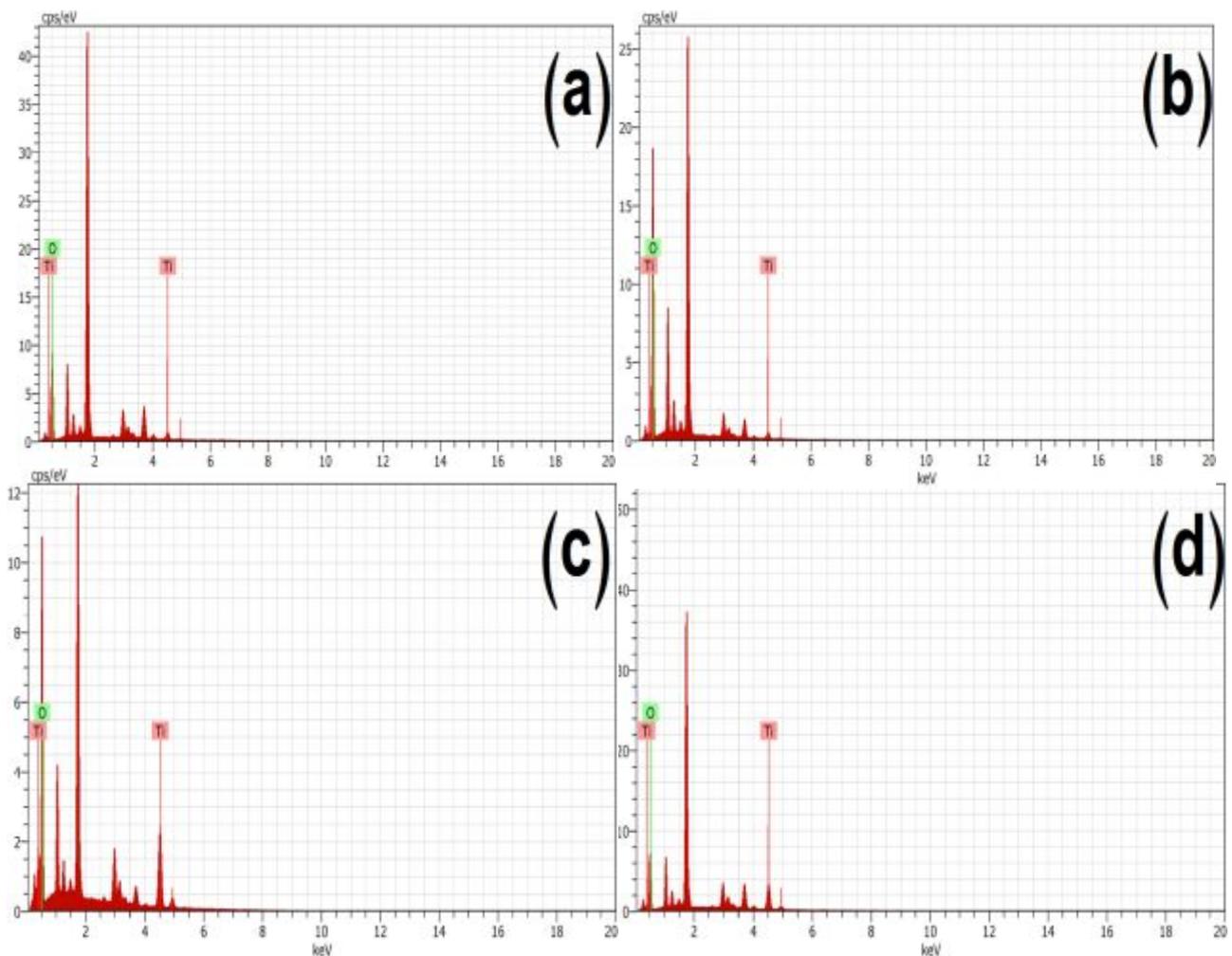


Figure IV.2 : Spectre EDS des couches minces TiO_2 élaborées par la méthode sol-gel (dip-coating), et traitées à différentes températures de recuit : (a) 500°C , (b) 550°C , (c) 600°C et (d) 650°C .

La composition chimique des couches minces TiO_2 élaborées par la méthode sol-gel (dip-coating) dépend de la température de recuit est présentée dans la **Figure IV.2**. À partir de la **Figure IV.3**, on remarque que l'augmentation de la teneur en Ti dans le dépôt a été atteinte une valeur maximale pour une température de recuit égale à $650\text{ }^\circ\text{C}$, ce qui nous amène à conclure que la relation entre la température de recuit et la teneur en Ti est une relation proportionnelle, où plus la température de recuit augmente à partir de $550\text{ }^\circ\text{C}$, plus la teneur de titane dans la couche augmente (**voire tableau IV.1**).

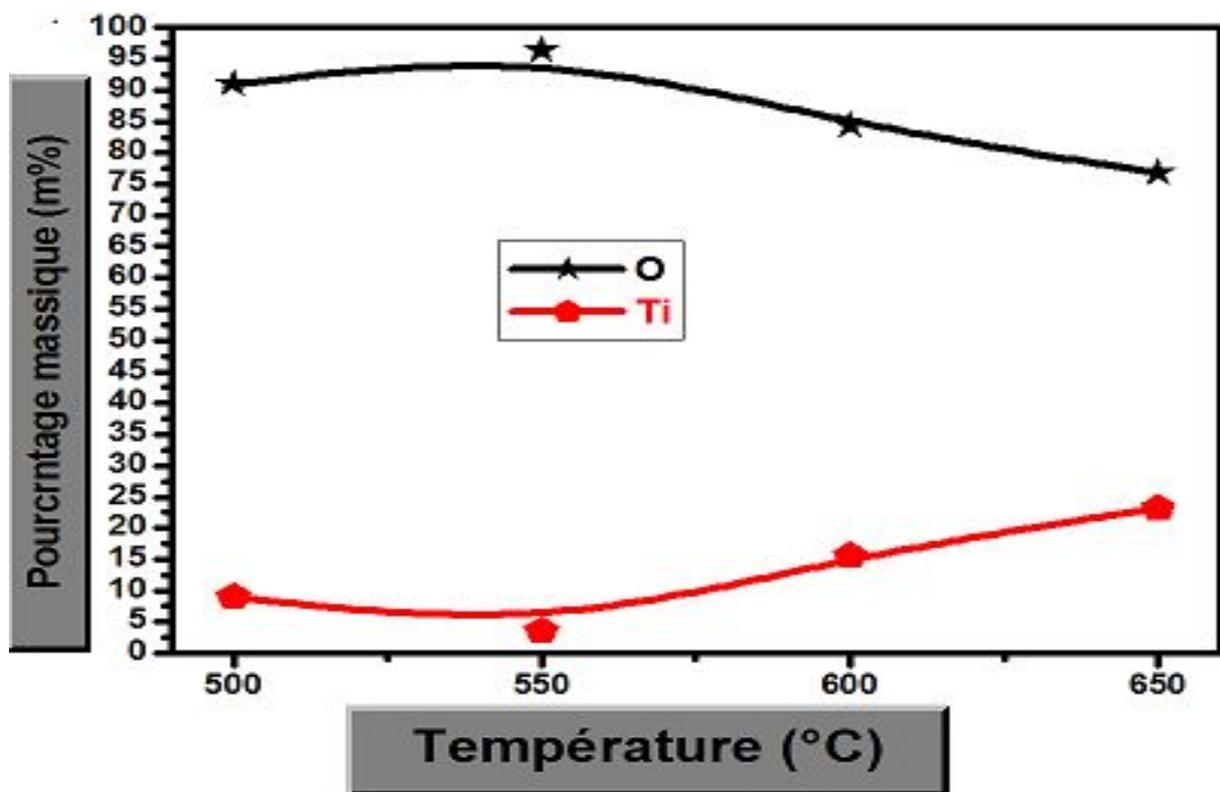


Figure IV.3 : Influence de la température de recuit sur la composition chimique des couches minces TiO_2 élaborées par la méthode sol-gel (dip-coating).

Tableau IV.1 : la composition chimique des couches minces TiO₂ élaborées par la méthode sol-gel (dip-coating), et traitées à différentes températures de recuit.

Température de recuit (°C)	500	550	600	650
Teneur massique en O (m%)	90,98	96,47	84,41	76,79
Teneur massique en Ti (m%)	9,02	3,53	15,59	23,21

IV.3. Les propriétés structurales :

IV.3.1. Analyse par diffraction des rayons X :

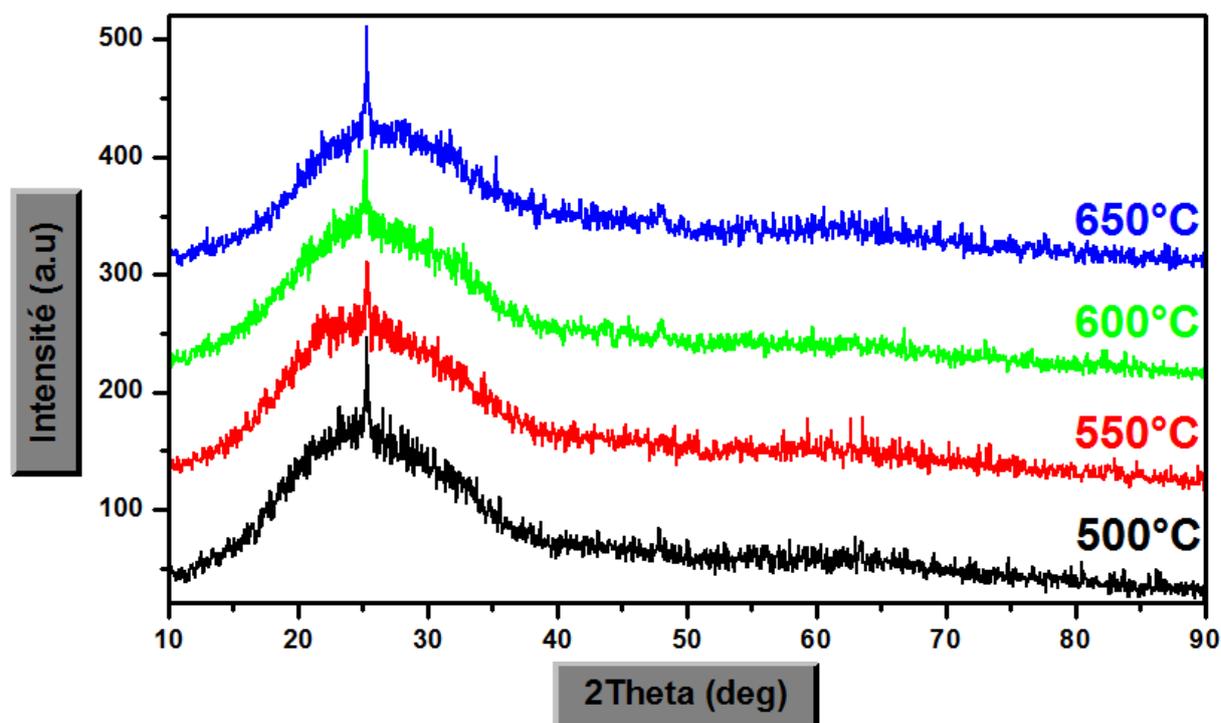


Figure IV.4 : Spectres de diffraction des rayons X des couches minces TiO₂ en fonction de la température de recuit.

La **figure IV.4** montre les spectres de diffraction de rayon X des couches minces de TiO_2 traitées par différentes températures de recuit. Toutes les couches sont cristallines avec un seul pic à $25,65^\circ$ de structure Tetragonal (Référence code:00-002-0387) et d'une orientation préférentielle suivant le plan (101). Nous remarquons une forte stabilité de la phase anatase dans toute gamme de température palier (500°C - 650°C). La phase anatase donne une grande stabilité chimique et non-toxication par rapport aux phases rutile et brookite.

IV.3.2. Taille des grains :

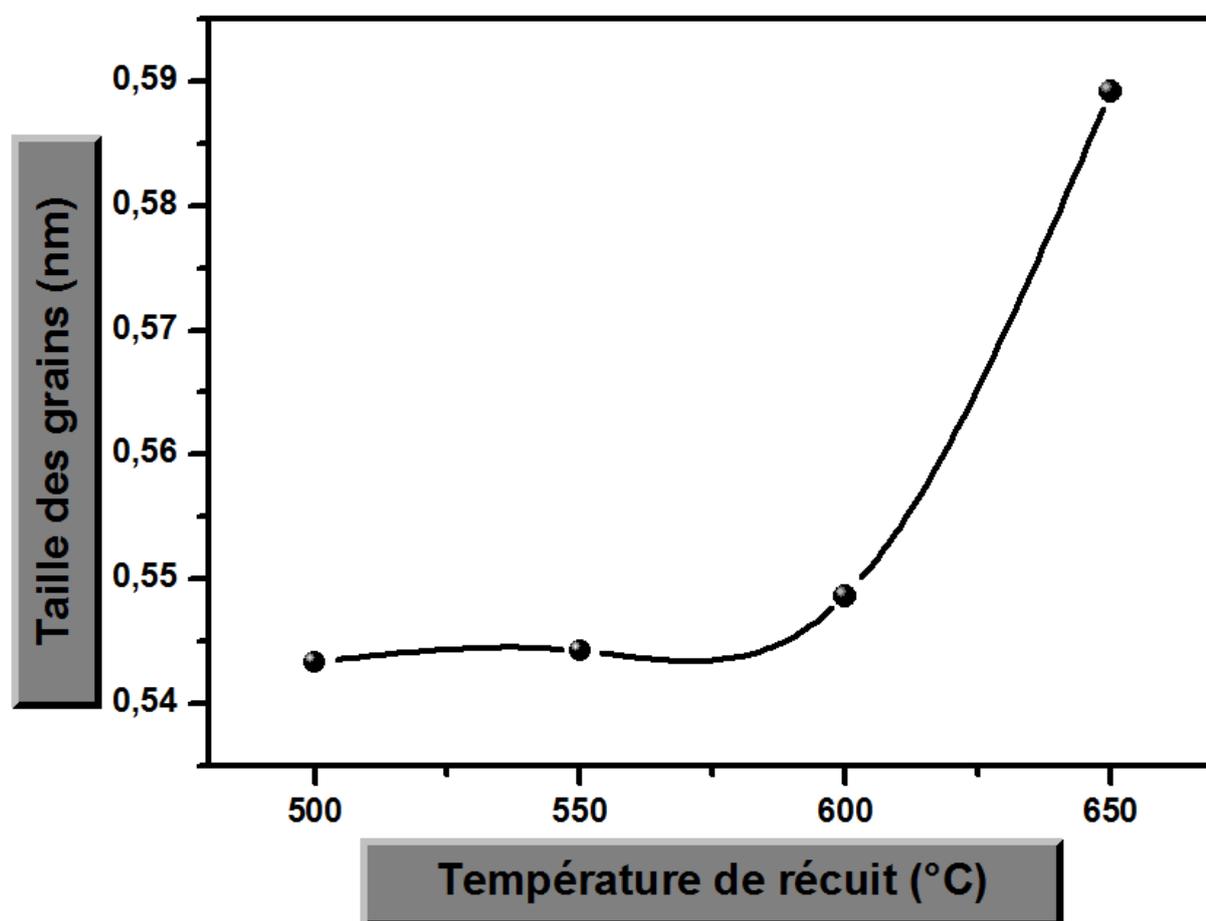


Figure IV.5 : Variation de la taille des grains des couches minces TiO_2 en fonction de la température de recuit.

La **figure IV.5** montre la variation de la taille des grains en fonction de la température de recuit des différentes couches minces TiO₂. Il est possible d'observer une augmentation de la taille des grains avec augmentation de la température de recuit, cette augmentation est dû à la stabilité de la phase anatase et l'amélioration de cristallinité (**voire tableau IV.2**).

Tableau IV.2 : Variation de la taille des grains des couches minces TiO₂ en fonction de la température de recuit.

	500°C	550°C	600°C	650°C
2θ	25.1397	25.16322	25.60782	26.38848
FWHM=β°	14.98248	14.9579	14.8511	13.8495
θ	12.56985	12.58161	12.80391	13.19424
β (rad)	0.26136104	0.260932255	0.259069188	0.241598833
λ (Å)	1.54	1.54	1.54	1.54
D(Å) = $\frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta}$	5.4332	5.4424	5.4863	5.8924
D (nm)	0.543323	0.544241	0.54863	0.5892
βcosθ	0.25510	0.25467	0.25263	0.2352

IV.4. Les propriétés optique :

IV.4.1. Transmittance :

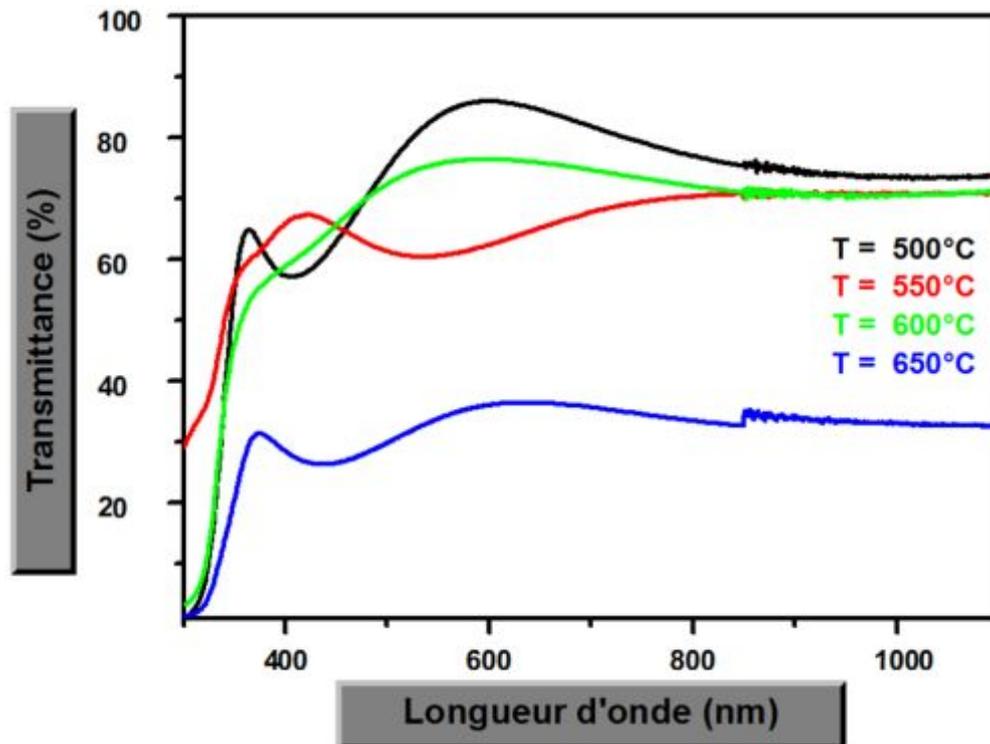


Figure IV.6 : Variation de la transmittance des couches minces TiO_2 en fonction de la température de recuit.

La **figure IV.6** représente des spectres typiques de la transmittance des couches minces de TiO_2 traitées par différentes température de recuit de (500, 550, 600 et 650°C) dans l'intervalle de longueur d'onde 368 -1100 nm.

Bien que l'allure générale des spectres soit identique, ceux-ci sont composés de deux régions :

- Une région de forte transparence située entre 368 et 1100 nm, la valeur de la transmission est de l'ordre de 70 à 85 %. Aussi dans cette région on remarque des franges d'interférences dans le cas des films élaborés avec une température de substrat varié entre 500-650 °C.

Ces franges, caractérisées par les ondulations des courbes, qui sont dues à la réflexion multiple du rayonnement sur les deux interfaces du film.

- Une région de forte absorption correspond à l'absorption fondamentale ($\lambda < 368$ nm) dans les films de TiO_2 . Cette absorption est due à la transition électronique inter bande.

La variation de la transmission dans cette région est exploitée pour la détermination de la largeur de la bande interdite (gap optique).

IV.4.2. Gap optique :

La largeur de la bande interdite (gap optique) peut se déterminer à partir de l'extrapolation de la partie linéaire de la courbe représentant la fonction $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ (gap directe) et de son intersection avec l'axe des abscisses (axe des énergies de photons), (**figure IV.7**) et (**figure IV.8**).

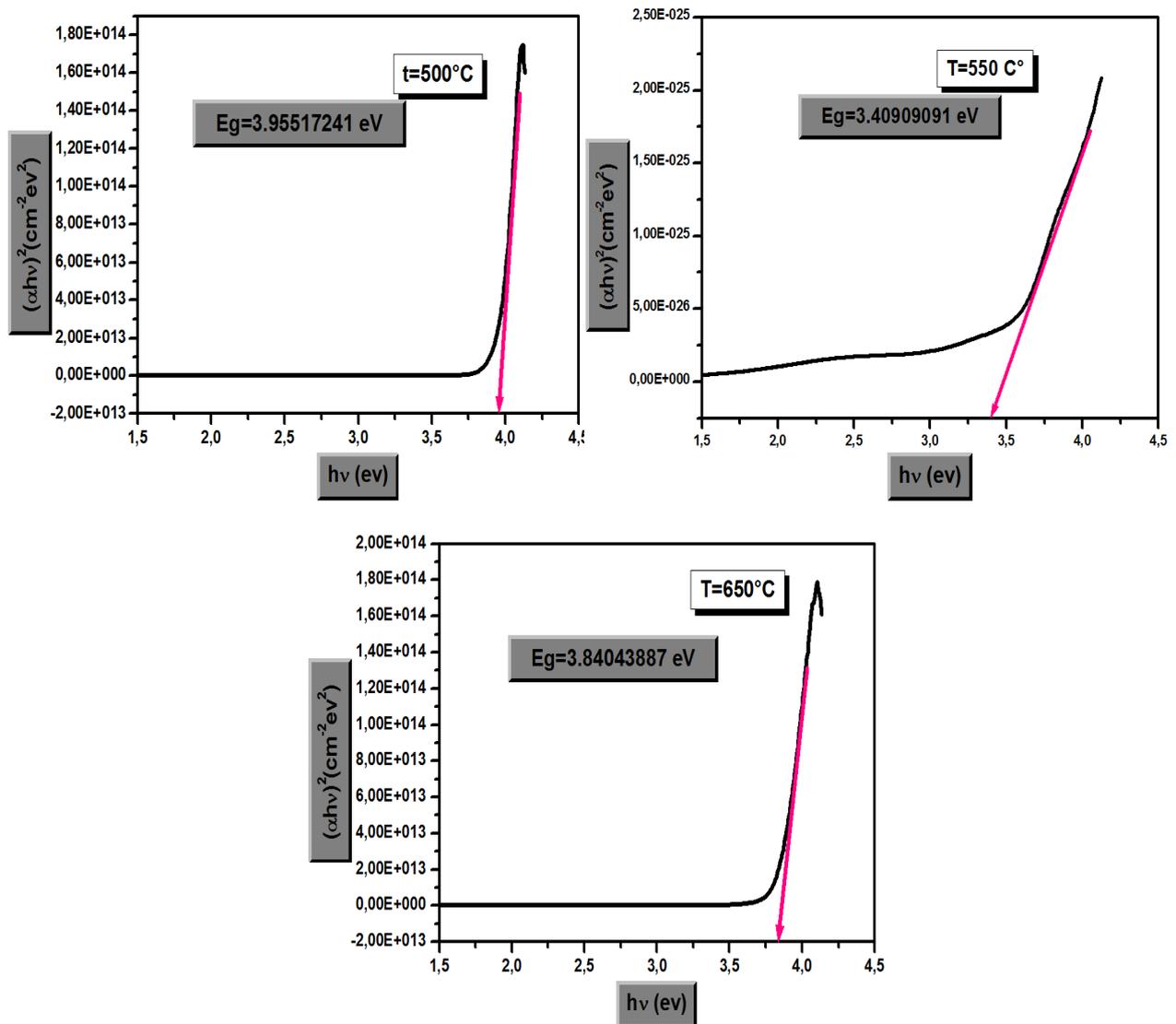


Figure IV.7 : Courbe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ pour des films TiO₂.

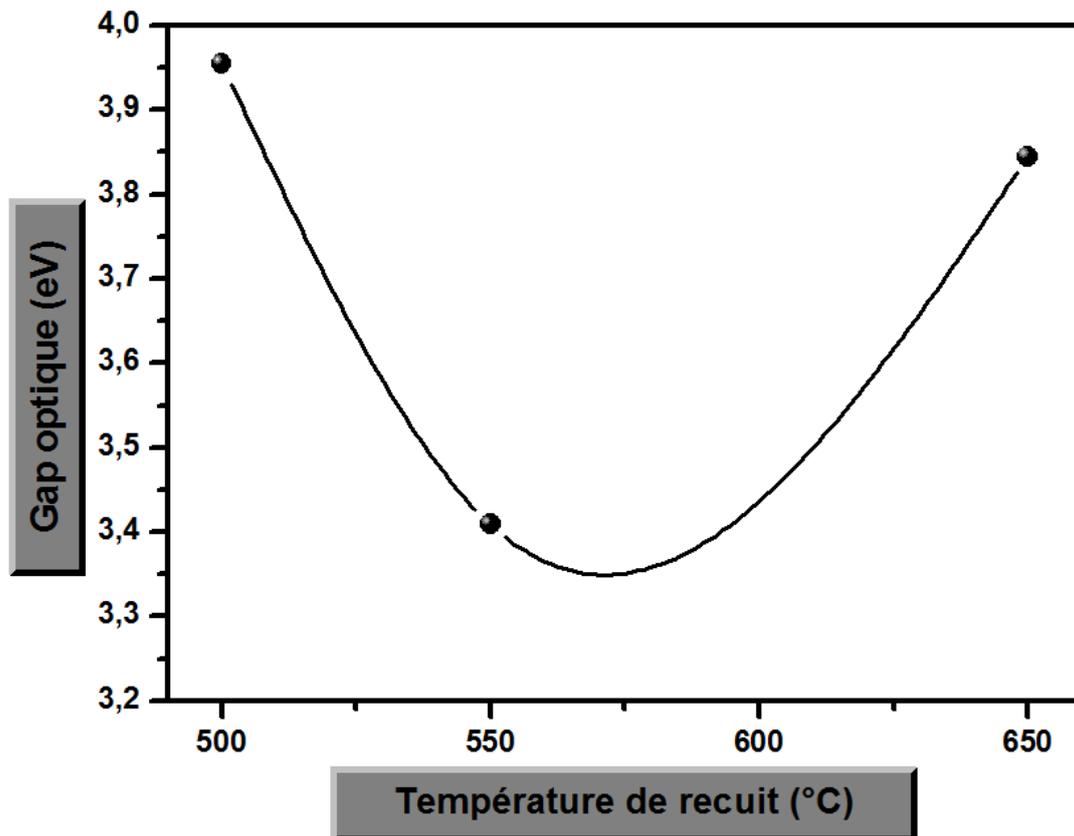


Figure IV.8 : Variation du gap optique des couches minces TiO₂ en fonction de la température de recuit.

La **figure IV.8**, présente la variation du gap optique des films TiO₂ en fonction de la température de recuit. Les valeurs de la bande interdite de nos couches de TiO₂ se situent entre 3,84 et 3,95 eV. D'après cette figure, nous pouvons constater diminution de la valeur de gap optique avec l'augmentation la température de recuit.

- dans l'intervale de température de 500-550°C, la valeur de gap optique diminue avec l'augmentation de la température de recuit.
- Par contre, on remarque une augmentation de la valeur de gap optique pour la température de recuit égal à 650 °C, $E_g = 3,84\text{eV}$. Cette augmentation due à la pauvre en O₂ et riche en Ti, (**voire tableau IV.1**).

***CONCLUSION
GENERALE***

Conclusion Générale

Le travail présenté dans cette mémoire est porté sur l'élaboration et l'étude des propriétés morphologiques, compositions chimique, structurales et optiques des couches minces d'oxyde de titane préparées par la méthode « dip coating ». Afin d'étudier l'effet de la température du traitement thermique sur les caractéristiques des couches minces TiO_2 élaboré par la technique sol gel (Dip coating), on a préparé une série d'échantillons: 5 couches déposées sur lames de verre ($5\text{-TiO}_2/\text{verre}$) et traitées à différentes température de recuit ($500\text{-}650^\circ\text{C}$) pendant 2heurs.

Nous avons caractérisé les couches minces d'oxyde de TiO_2 non-dopées par des méthodes variées : MEB pour étudier l'état de la surface, pour connaître le pourcentage massique de chaque élément formant le dépôt TiO_2 , on a étudié la composition chimiques des couches minces par la technique EDS, la diffraction des rayons X (DRX) pour l'étude structurale, et enfin la spectroscopie UV-Visible pour l'étude des propriétés optiques.

L'analyse des images MEB obtenus pour les différentes couches minces TiO_2 traitées à différents température de recuit, nous amène à dire que ces couches minces ne sont pas uniformes, rugueux, indiquent des zones vierges profondes et présentent quelques fissures. L'effet de la température de recuit sur la morphologie des couches minces TiO_2 est clairement observé par le recouvrement des substrats de verre. Ces résultats sont très cohérents avec les caractérisations EDS.

L'analyse des résultats de la composition chimique des couches minces TiO_2 élaborées par la méthode sol-gel (dip-coating) nous fait conclure que plus la température de recuit augmente à partir de 500°C , plus la teneur de titane dans la couche augmente.

L'étude par diffraction de rayons X (DRX) a montré que la phase présenté par toutes les couches est cristalline avec un seul pic à $25,65^\circ$ de structure tetragonal d'une orientation préférentielle suivant le plan (101), une forte stabilité de la phase anatase dans toute gamme de température palier ($500^\circ\text{C} - 650^\circ\text{C}$), la phase anatase donne une grande stabilité chimique, cette augmentation est dû à la stabilité de la phase anatase et l'amélioration de cristallinité.

L'analyse des résultats de la taille des grains qui a calculée en utilisant la formule de Debye-Scherrer explique à nous qu'elle varie entre (0.543 et 0.589 nm), Au terme de cette étude, nous pouvons dire que : selon le mécanisme expliqué de dip coating dans le chapitre I, cette technique est bien adaptée à l'élaboration des couches minces de TiO₂ de bonne qualité cristalline.

Pour l'étude des propriétés optiques des couches minces de TiO₂, nous avons utilisé la technique de la spectroscopie UV-Visible. Les caractéristiques optiques des couches minces de TiO₂ sont variées en fonction de la température de recuit (T= 500,550, 600 et 650°C). On remarque la présence des grandes valeurs de transmittance, la valeur de gap optique augmente avec l'augmentation de la température de recuit, dû à l'augmentation de la valeur maximale de la transmittance. Pour la température de recuit égal à 650°C, la valeur gap optique augment à $E_g = 3,84$ eV. Cette augmentation due à la pauvre en O₂ et riche en Ti.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

Bibliographie

- [1] K. Bedoud, I. Rahmani, H. Meradi, H. Merabet, R. Graine, l'effet Thermique sur les Couches Minces du TiO₂ Déposé par la Méthode de Pulvérisation Cathodique, 5ème Conférence Internationale des Energies Renouvelables (CIER– 2017), Proceeding of Engineering and Technology –PET, Vol.30, 43-46.
- [2] BENIDIRI Bahia, ALILAT Slilouane ; Thème : Effet du recuit sur les propriétés structurales et morphologiques des aérogels de TiO₂ élaborés dans l'éthanol supercritique ; l'obtention du diplôme de Master en Chimie ; Université de Béjaïa ; 28 juin 2016.
- [3] Funda Sayilkan, Meltem ASILTURK, Hikmet SAYILKAN, Yunus ONAL, Murat AKARSU and Ertuğrul ARPAC; Characterization of TiO₂ Synthesized in Alcohol by a Sol-Gel Process: The Effects of Annealing Temperature and Acid Catalyst; Tatalyst, Turk J Chem, 29(2005), 697-706.
- [4] Daranfad Ouarda, Thème : Elaboration et caractérisation des couches minces de Sulfure de Zinc préparées par spray ultrasonique, Mémoire Présenté pour obtenir le diplôme de Magister en Physique Université Mentouri-Constantine.
- [5] Kirdous Arezki Bouche Khchoukh Athmane, Thème : élaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de cuivre : application électro-catalytique sur l'acide ascorbique, l'obtention du diplôme de Master en Chimie, Université A. MIRA – Bejaïa, Soutenu le : 02/07/2012.
- [6] Elhelli Saliha, Thème : Contribution à l'étude structurale et physique des couches minces de TiO₂ Obtenues avec la méthode sol-gel, Mémoire master académique, Université kasdi mer bah Ouargla, Soutenu publiquement Le : 11/06/2014.
- [7] Fayssal Ynineb, Thème : Contribution à l'élaboration de couches minces d'Oxydes Transparents Conducteurs (TCO), Mémoire présente pour obtenir le diplôme de magister en physique, Université Mentouri Constantine, soutenu le (16/05/2010).
- [8] Attallah Mourad, Thème : Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de silicium, obtenues par voie sol-gel, Mémoire présente pour obtenir LE diplôme de magister en physique, Université Mentouri-Constantine, (08 / 03 /2010).
- [9] Sylvain Tricot « Comparaison des procédés d'ablation par faisceau laser et par faisceau d'électrons pour la croissance de couches minces », Thèse de Doctorat, université d'Orléans, (2008).

- [10] Nait Salem Naima Guettafi Fahima, Thème : Dépôt de couches minces, à taille de grains nanométriques, de ZnS et ZnS dopées Mn par la méthode CBD, diplôme de Master en Chimie, Université A. MIRA – Béjaïa, (2012-2013).
- [11] Noua Bouhssira, Thème : Elaboration et Caractérisation des Couches Minces d'Oxyde de Zinc par Evaporation, le diplôme de magister en physique, Université Mentouri – Constantine, Soutenu le : 18/06/2005.
- [12] Kais Daoudi , Thème : « Élaboration et caractérisation de films minces d'oxyde d'indium dopé à l'étain obtenus par voie Sol-Gel », Thèse de doctorat, université Claude Bernard-Lyon 1, (2002).
- [13] Boulmelh Salah, Thème :(Élaboration et caractérisation d'un dépôt de couches minces d'oxyde de zinc par spray pyrolyse), Mémoire Présenté pour obtenir le diplôme de magister en électronique, Université de Frères Mentouri Constantine, Soutenu le : 12/11/2015.
- [14] Mademoiselle Azizi Houda, Thème : effets de l'irradiation laser sur les propriétés des films minces d'oxyde de titane obtenus par la méthode sol-gel, du diplôme de Master en physique Université Larbi ben m'hidi d'oum el bouaghi, juin/2013.
- [15] Yassine Bouachiba, Thème : ((Synthèse de films TiO₂ et étude structurale et optique)), Mémoire présente pour obtenir le diplôme de magister en sciences des matériaux, Constantine 10 /10 /2010.
- [16] Mohamed Cherif Ben Achour, Thème : Elaboration et caractérisation des couches minces de TiO₂ dopées à l'erbium, à différentes températures et épaisseurs, diplôme de magister en physique, Université Mentouri- Constantine, 2011.
- [17] Thi Trang Phan, Thème : Elaboration et caractérisation électrochimique de revêtements sol –gel hybrides pour la protection d'un acier au carbone contre la corrosion) Pour obtenir le grade de docteur, L'Université lille1-sciences et technologies soutenue le 17 novembre 2015.
- [18] Selma Kebaili, Thème : Etude et de dopage à l'erbium sur les propriétés physique et photo catalytique de couches minces de TiO₂, Mémoire de Master, Université m'hamed bougara- boumer des, le 02 juillet 2017.
- [19] Heider Dehdouh, Thème : Propriétés physico-chimiques des couches minces de l'oxyde de titane. Effet de la concentration, Le diplôme de magister en physique, Université Mentouri- Constantine, soutenu le : 20 / 10 /2009.
- [20] Bazin Abdel Madjid, Thème : ((élaboration par sol-gel et caractérisation d'oxyde

- métallique (type : α - Fe_2O_3) aux propres photo catalytiques)), Mémoire présenté pour obtenir le diplôme de magister en physique, Constantine1 11/10/2017.
- [21] AIT Braham Jugurtha Yaici Sofiane, Thème : Elaboration des couches minces de TiO_2 , TiO_2 dopé Ag, et nano composites Ag/ TiO_2 par voie sol-gel. l'Obtention du Diplôme de Master en Physique, Université Abderrahmane Mira de Bejaia 02 Juillet 2016.
- [22] Bruno Pattier, Thème : Étude de gels d'oxyde de titane entrant dans la fabrication de cellules photovoltaïques, Thèse pour obtenir les grades de Docteur, Université du Maine, le 30 septembre 2010.
- [23] Cardinal Thierry, Treguer-Delapierre Mona, Thème : Films mesoporeux de TiO_2 ou ZrO_2 dopés Eu^{II} De la localisation des ions Eu^{III} à l'étude des corrélations entre les propriétés de luminescence et la réactivité de surface, pour obtenir le grade de docteur, L'université bordeaux 1, 4 décembre 2009.
- [24] Melouki Mohamed, Thème : Réalisation et caractérisation des couches minces SnO_2 , TiO_2 pour cellules solaires de type Gratzel, diplôme de Magister Université d'Oran Mohamed Boudiaf, (2012/2013).
- [25] Berkani Oualid, Thème : Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de titane par la méthode sol-gel, le diplôme de Doctorat, Université Constantine 1, 06 / 05 / 2013.
- [26] Medjaldi Farida, Thème : Préparation et caractérisation de couches minces d'oxyde de titane(TiO_2) et du couple d'oxydes ($\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$), obtenir le diplôme de magister en physique, Université Mentouri Constantine, soutenu le : 24 / 06 /2012.
- [27] Bouzebboucha Sabrina, Thème : synthèse d'oxydes de titane par le procédé sol-gel leur application en massif et en couche mince, Le diplôme de magister, université 08mai 1945 Guelma, année 2010.
- [28] Aounallah Moufida, Thème : Étude des propriétés physiques de couches minces de TiO_2 élaborée par voie sol gel, Mémoire de master, Université Larbi Tebessi – Tébessa ,30/ /05/ /2016.
- [29] Jérôme Guillot, Couches minces d'oxynitride de titane : la réactivité comme moyen original de caractérisation physico – chimique, Thèse De Doctorat, Université de Bourgogne, (2002).
- Yassine Bouachiba, Thème : Contribution à l'élaboration de l'oxyde de titane par le
- [30] procédé sol-gel : Effet du dopage et des conditions expérimentales, Le diplôme de

- doctorat, Université Constantine 1, 08 /05 /2014.
- [31] Manuel Houmard, Thème : Revêtements Sol gel TiO₂ –SiO₂ naturellement super – hydrophiles visant à développer des surfaces a nettoyabilité accrue, Le diplôme de doctorat ,13mars 2009.
- [32] https://www.holmarc.com/dip_coating_unit_IR.php,22 AVRIL 2019
- [33] Abdelhadi Gaddari, Thème : Nouvelle méthode d'élaboration par voie sol-gel des couches minces de dioxyde d'étain : Applications à la détection à température ambiante d'ozone et d'ammoniac, Mémoire de Doctorat, Université De Franche-Comté, (2013).
- [34] Gazaout Samira et Djebabra Sara, Thème : Etude photo catalytique des poudres nano métrique de TiO₂ pure et dopées par Ag préparé par sol gel), Mémoire de Master, Université Larbi Ben Mhidi Oum El Bouaghi, (2018) .
- [35] Hannachi Yomna, Elaboration et caractérisation de couches minces de TiO₂ /Si : Application à la réalisation d'une cellule solaire, Mémoire de master, Université de Carthage
- [36] Abdelhadi Gaddari, Thème : Nouvelle méthode d'élaboration par voie sol-gel des couches minces de dioxyde d'étain : Applications à la détection à température ambiante d'ozone et d'ammoniac, Mémoire de Doctorat, Université De Franche-Comté, (2013)
- [37] Kenza KAMLI, Thème : Elaboration et caractérisations physico-chimique des couches minces de sulfure d'étain par spray ultrasonique : Effet des sources d'étain, le diplôme de Magister, Université Mohamed Khider-Biskra, (2013).
- [38] Mounir Sahli, Synthèse, élaboration et caractérisation des nano composites à base de magnésium pour le stockage solide d'hydrogène, Mémoire de Doctorat, Université Des Frères Mentouri De Constantine, (2015).
- [39] <http://www.jasoint.co.jp/asia/products/spectroscopy/uv/v770.html> 22:50 a 27/05/2019

ملخ ص

في هذا العمل ، قمنا بإعداد طبقات رقيقة من ثاني أكسيد التيتانيوم (TiO_2) بواسطة تقنية الطلاء بالغمس. الخصائص المورفولوجيا والتركيبات الكيميائية والهيكلية والبصرية أنجزت بواسطة SEM، EDS، الأشعة السينية (XRD)، التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية، على التوالي.

ترسبت الطبقات الرقيقة لـ TiO_2 على صفائح زجاجية بالطريقة الكيميائية Sol-Gel. تمت دراسة الخصائص المورفولوجيا والتركيبات الكيميائية والهيكلية والبصرية بدلالة درجة حرارة الصقل (550-650 درجة مئوية).

نتيجة الصور التي تم الحصول عليها SEM تبين أن حالة سطح الفيلم TiO_2 رقيقة ليست موحدة، ولها عدد قليل من الشقوق والمناطق الفارغة. يوضح تحليل نتائج التركيب الكيميائي للفيلم الرقيق TiO_2 العلاقة التناسبية بين درجة حرارة الصلب وكمية Ti. يكشف تحليل الأشعة السينية (XRD) عن مرحلة TiO_2 من هيكل رباعي الزوايا وتوجه تفضيلي على (101). يؤكد مقياس الطيف المرئي UV على أنه من الممكن الحصول على أفلام شفافة جيدة بنفاذية تتراوح من 70 إلى 85% في الصورة المرئية. تتراوح قيم الثغرات الضوئية على سبيل المثال المستخرجة من أطيف انتقال الأشعة فوق البنفسجية المرئية بين 3.84 و 3.95 إلكترون فولت.

الكلمات المفتاحية :

أكسيد التيتانيوم، الشرائح الرقيقة، الأشعة السينية، النفاذية، سائل جامد.

Résumé

Dans ce travail, nous avons préparé des couches minces de dioxyde de titane (TiO_2) par la technique dip coating. Les propriétés morphologiques, compositions chimique, structurales et optiques effectuées par les techniques MEB, EDS, diffractions des rayons X (DRX) et spectroscopie UV-visible, respectivement.

Des couches minces de TiO_2 ont été déposées sur des substrats en verre par la méthode chimique Sol-Gel. Les propriétés morphologiques, compositions chimique, structurales et optiques ont été étudiées en fonction du température de recuit ($500\text{-}650^\circ\text{C}$).

Le résultat des images MEB obtenus s'avère que l'état de la surface des couches minces TiO_2 est n'est pas uniforme, et présentent quelques fissures et des zones vierges. L'analyse des résultats de la composition chimique des couches minces TiO_2 explique la relation proportionnelle entre la température de recuit et la teneur en Ti. L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) révèle la phase TiO_2 d'une structure tetragonal et orientation préférentielle suivant le plan (101).

Le spectrophotomètre UV- Visible confirme qu'il est possible d'obtenir de bons films transparents avec une transmittance de 70 à 85% dans le visible. Les valeurs des gaps optiques E_g déduites à partir des spectres de transmissions UV-Visible varient entre 3.84 et 3.95 eV.

Mots clés :

TiO_2 , Couches minces, Dip coating, DRX, Transmittance, Sol-Gel, Anatase, Gap optique.

Abstract

In this work, we have prepared thin layers of titanium dioxide (TiO₂) by the dip coating technique. Morphological, chemical compositions, structural and optical properties performed by SEM, EDS, X-ray diffraction (XRD) and UV-visible spectroscopy, respectively.

Thin films of TiO₂ were deposited on glass substrates by the chemical method Sol-Gel. The morphological, chemical compositions, structural and optical properties were studied as a function of the annealing temperature (500-650 ° C).

The result of the SEM images obtained turns out that the state of the surface of the TiO₂ thin film is not uniform, and have few cracks and blank areas. The results of the chemical composition analysis of TiO₂ thin film explains the proportional relationship between the annealing temperature and the Ti content. X-ray diffraction (XRD) analysis reveals the TiO₂ phase of a tetragonal structure and preferential orientation along the plane (101).

The UV-Visible spectrophotometer confirms that it is possible to obtain good transparent films with a transmittance of 70 to 85% in the visible. The values of the optical gaps (E_g) deduced from the UV-Visible transmission spectra vary between 3.84 and 3.95 eV.

Key words:

TiO₂, Thin films, Dip coating, XRD, Transmission, Sol -gel , Anatase, Optical gaps.