



Université Mohamed Khider - Biskra

Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie  
Département des Sciences de la Matière

## MÉMOIRE DE MASTER

Domaine des Sciences de la matière

Filière : Physique

Spécialité : Physique des Matériaux

Réf. : ...../2020

Présenté et soutenu par :

**Khawla MEHENNI et Imane ALEIAT**

Le : ...../09/2020

L'effet de la température et de l'épaisseur sur les propriétés des couches de  $\text{TiO}_2$  déposées par Sol-Gel (Dip-Coating)

### Jury:

Dr. Okba BELAHSEN	Professeur	Université de Biskra	Président
Dr. Abdelouahad CHALA	Professeur	Université de Biskra	Rapporteur
Dr. Chahinez SIAD	Professeur	Université de Biskra	Examineur

Année universitaire :  
2019 - 2020

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ  
الْحَمْدُ لِلَّهِ الَّذِي  
خَلَقَ الْمَوَدَّاتِ  
الْحَمْدُ لِلَّهِ الَّذِي  
خَلَقَ الْمَوَدَّاتِ  
الْحَمْدُ لِلَّهِ الَّذِي  
خَلَقَ الْمَوَدَّاتِ

# DEDICACES

*Mon Dieu, la nuit ne vous plait que par vos remerciements, et le jour n'est pas bon pour votre obéissance ... Les moments sauf par ton souvenir... L'au-delà n'est parfait qu'avec ton pardon... et le ciel n'est pas parfait sans ta vision « Allah, Majesté, Majesté».*

*Après un voyage de recherche, d'efforts et de diligence qui a abouti à l'achèvement de cette recherche, nous remercions Dieu Tout-Puissant pour la bénédiction qu'il nous a accordée, car il est le Très-Haut, le Tout-Puissant.*

*Malgré les obstacles qui font obstacle aux difficultés L'intervention, les études sont avant tout nos atouts uniques et uniques. Et me voici, concluant mes recherches avec toute la vigueur et l'activité.*

*Je dédie ce travail:*

*À **Maman** et **Papa** pour leurs affections et leur amour*

*À mes **frères** et **sœurs***

*Pour toute ma **famille***

*À mes amis, Pour tous les étudiants en sciences des matériaux,*

*À tous ceux que j'aime de près et de loin. Et à tous ceux qui m'ont soutenu.*

***KHAWLA MEHENNI***

# اهداء



بقلم ايمان

إلى بؤرة النور التي عبرت بي نحو الأمل والأمان  
الجميلة، واتسع قلبه ليحتوي حلمي حين ضاقت  
الدنيا فراوض الصعاب من اجلي وسار في حلقة  
الدرب ليغرس معاني النور والصفاء في قلبي  
،وعلمي معنى أن نعيش من أجل الحق والعلم  
لنظل أحياء حتى لو فارقت أرواحنا أجسادنا .

ولطالما تفتقر قلبه شوقا وحنث عيناه النظائاتان  
إلى رؤيتي متقلدة شهادة الماستر ، وهاهي قد  
أينعت ولم يبقى إلا القليل ويتحقق ذلك لكن مشينة  
الله كانت أعلى أن يرحب به في جنته الواسعة  
رحم الله روحك الطاهرة ياأبي الغالي عليات عمر

والذي الحبيب لقد كان إرضاءك جزءا من  
طموحي وجزءا من سيرتي في طريق الماستر  
لترى ثمرة جهدك وطيب غرسك ،فكنت معنى  
الحياة لي وقد أَرْضاني الله فيك يا أبتى فهلا  
رضيت عني.

بينما تتسابق الكلمات لتخرج معبرة عن مكنون  
ذاتها ،إلى التي تمتهن الحب وتغزل الأمل في  
قلبي عصفورا يرفرف فوق ناصية الأحلام فتبقى  
روحي متلذلة ومشرقة ،طالما كانت دعواتها  
عنوان دربي وتبقى أمنياتي على وشك التحقق  
طالما يدها في يدي وصنارة جهدها وسهرها  
تصطاد لي الراحة وتخطف التعب والأمل من قلبي  
، وعندما تكسوني الهموم أسبح في بحر حبها  
وحنانها ليحقق بل وليزيل من ألامي .

لك يا والدتي الحبيبة هامل خديجة ياسيدة القلب  
والحياة أهديك رسالتي لتهديني الرضا والدعاء .

إلى من أعطوني الدعم والتشجيع المستمر إلى  
من كانوا السر في وجودي إخوتي الله يبارك فيهم  
: علي، خالد، محمد، إسماعيل وساعد .

إلى من تقاسموا معي حنان قرنا عيني من امنوا  
بي وبقدراتي طوال مشواري الدراسي أخواتي  
الغاليات : فايزة، فيروز، دليلة وياسمينة.

# اهداء



الى جميع أحفاد وكتايت عائلة عليات من كبيرهم  
لصغيرهم الله يحفظهم ويبارك فيهم.

كما اهدي هذا العمل المتواضع إلى رفيقة دربي  
التي كانت الأخت التي لم تتجيبها أمي عبد الدايم  
سميرة يا سند ايامي لظالما آمالنا أن نشهد  
ونعيش الفرحة هذه وطعم التخرج معا.

كما اهدي هذه الرسالة إلى زميلتي ومرافقتي في  
انجاز هذه المذكرة مهني خولة أسعدني العمل  
معك وكنت خير معين لي خاصة مروري في  
أوقات صعبة في الآونة الأخيرة .

إلى حبيبتي زريبي عايشة على وقوفها الدائم  
وإعانتها لي ولكلامها المحفز ونصائحها  
المتواصلة .

أيضا اهدي عملي المتواضع إلى صديقتي  
وعزيراتي الذين تشاركت معهم الحلوة والمرّة منذ  
الصغر حتى الآن ووجدت فيهم دائما الدعم  
والراحة : صباح, سامية, خيرة و سمية.

إلى رفيقاتي الذين تم جمع شملتي بهم في الجامعة  
وكذا الإقامة الجامعية ودعمهم وتحفيزهم  
المتواصل منذ أن وطأت قدماي الجامعة كل من:  
سامية, إيمان, إخلاص, خديجة, أحلام, لامية, نورة  
سارة, بسمة, خلود, زينب, عائشة و عايدة.....

دون أنسى إهداء عملي المتواضع إلى أحبتي  
وإخوتي الذين تشاركت معهم أرضية الملعب  
طوال الخمس السنوات فريقي الرياضي وعائلتي  
الثانية كل باسمه , وكذا المدرب والأستاذ القدير  
:قاسم نور الدين .

إلى من جعلتهم أيام الدراسة إخوة لي زملائي  
وزميلاتي في قسم الفيزياء سواء تخصصي أو  
تخصصات أخرى كل باسمه مع تمنياتي لهم أطيب  
التماني . واخيرا أقدم تفاني الخاص وامتناني  
الوافر كل من سعى جاهدا ومساهما بشكل مباشر  
وغير مباشر في تحقيق ذروة هذا الانجاز العلمي .

بقلم إيمان



## شكر و عرفان

لقد كان شرفا كبيرا إذ أتحت لنا الفرصة للقيام بهذا الانجاز العلمي في مختبر الشرائح الرقيقة وتطبيقاتها في جامعتنا محمد خيضر بسكرة ,سمحت لنا هذه المذكرة بمقابلة العديد من الأشخاص الذين ساعدونا في انجاز هذا العمل في أفضل الظروف ولأجلها نعبر عن خالص شكرنا .

بادئ ذي بدء, نشكر الله العظيم ونحمده في المقام الأول الذي أنار لنا الطريق ومنحنا القوة والإرادة والصحة لإكمال هذا العمل المتواضع.

فمن باب العرفان بالفضل نتوجه بالشكر العميق وخالص الامتنان والاعتراف لمشرف رسالتنا البروفيسور والدكتور : عبد الواحد شالة أطل الله عمره مدير مختبر الشرائح الرقيقة وتطبيقاتها .لقد رحب بنا في مختبره أحسن ترحيب ,واقترح هذا الموضوع ووضع كل ما يعني تحت تصرفنا للقيام بهذا العمل ,لذلك أعطانا كل شيء الفرص اللازمة للانغماس في مجال علمي رفيع المستوى ولربما الاحتكاك بكبار الدكاترة والباحثين . فنحن ممتنون بعمق على صبره الجميل وتفانيه المثالي وعلى الوقت الذي كرسه من اجل مذكرتنا و ثقته الكبيرة بنا وما قدمه لنا من توجيهات سديدة وملاحظات دقيقة طوال الفترة الذي جمعنا به ,دون أن ننسى كرمه وجوده ولطافته سواء معنا أو مع أي طلبة آخرين .....كان توافره وتعليمه وخبرته ثمينين للغاية بالنسبة لنا طوال الوقت, فستبقى رمزا مثاليا للنزاهة والروح العلمية الشريفة وكذا التعاون والمعاملة الجيدين.





## شكر و عرفان

ومن دواعي سرورنا مشاركتنا له في هذا العمل العلمي ولربما لحسن الحظ جمعنا به وكان قاندا لمذكرتنا لهذه السنة 2020 من بين كل الطلبة, فبمجرد ذكر اسمه ضمن اسطر مذكرتنا هو بحد ذاته شرف ونجاح لنا ونعمة نحمد الله عليها, كما نستسمح منه عن أي خطأ صدر منا دون قصد, مع تمنياتنا له ولكل الأسرة الكريمة بأطيب التمنيات. كما نتقدم بخالص التحية والتماهي للسادة أعضاء اللجنة التحكيمية الموقرة, الذين سننال شرف مناقشتهم لعملنا المتواضع .

كما لا يفوتنا بالذكر شكر حار و عرفان للسيدة مديرة مخبر كلية العلوم الدقيقة وعلوم الطبيعة والحياة لاستقبالها ومنحها لنا لمحلول ايزوبروبانول (المحلول أساسي في التجربة) الذي تلقينا آنذاك صعوبة في إيجاده.

شكر آخر يخص كل من السيد: قاسمي إبراهيمي وكذا الأنسة: توهامي حنان في مختبر الشرائح الرقيقة وتطبيقا لها على ما أظهره لنا من رحابة الصدر وحسن المعاملة واللطافة أثناء إعدادنا لعملنا التجريبي . وكما نختم شكرنا و نهدى تحيتنا إلى جميع أساتذة علوم المادة والطاخم الإداري بكليتنا . وما يسعنا القول إلا أن الشكر واجب و تبقى كل الحروف خجولة لا تفيكم حقكم والكلمات لا تكفي مهما ثقلت معانيها.

لكم منا كل  
الاحترام  
والتقدير



Byhanderi

# Table des matières



# Table des matières

Dédicaces

Remerciment

Table des matières

Liste des Figures

Liste des Tableaux

Introduction Générale ..... 1

## **Chapitre I: Etude bibliographique sur le dioxyde de Titane**

**I.1. Les oxydes transparents conducteurs (OTC) .....3**

I.1.1. Définition d'un OTC ..... 3

I.1.2. Propriétés des oxydes transparents conducteurs (OTC) ..... 4

I.1.3. Différents types des défauts dans les oxydes transparents conducteurs (TCO) ..... 6

I.1.4. Application des oxydes transparents conducteurs ..... 7

**I.2. Le dioxyde de Titane  $TiO_2$  ..... 10**

I.2.1. Définition ..... 10

I.2.2: Rappels des propriétés physiques du dioxyde de Titane ..... 11

I.2.3: Présentation générale du dioxyde de Titane à Différentes échelles ..... 11

I.2.4. Propriétés Structurales du  $TiO_2$  ..... 12

I.2 .5. Propriétés du dioxyde de Titane ..... 17

I.2.6. Applications du  $TiO_2$  ..... 22

## **Chapitre II: Méthodes d'élaboration des couches minces**

**II.1. Méthodes physiques ..... 28**

II.1.1. Dépôt physique en phase vapeur (PVD) ..... 28

<b>II.2. Méthodes chimiques .....</b>	<b>29</b>
<b>II.2.1. Dépôt chimique en phase vapeur CVD .....</b>	<b>29</b>
<b>II.2.2. Dépôt par spray pyrolyse .....</b>	<b>30</b>
<b>II.3. La méthode sol-gel.....</b>	<b>31</b>
<b>II.3.1. La chimie du procédé sol-gel.....</b>	<b>31</b>
<b>II.3.2. Mécanismes réactionnels de la méthode Sol-Gel .....</b>	<b>32</b>
<b>II.3.3. Transition sol-gel.....</b>	<b>33</b>
<b>II.3.4. Influence de différents paramètres sur la couche mince de TiO<sub>2</sub>.....</b>	<b>34</b>
<b>II.3.5. Paramètres influençant la cinétique des réactions.....</b>	<b>35</b>
<b>II.3.6. Différentes méthodes de dépositions de couches minces par voie sol-gel .....</b>	<b>36</b>
<b>II.4. Choix des substrats.....</b>	<b>40</b>
<b>II.5. Traitement thermique .....</b>	<b>41</b>
<b>II.5.1. Le séchage des couches minces .....</b>	<b>41</b>
<b>II.5.2. Le recuit des couches minces .....</b>	<b>42</b>
<b>II.6. Avantages .....</b>	<b>42</b>
<b>II.7. Inconvénients et limites.....</b>	<b>43</b>

## **Chapitre III : Procédures Expérimentales**

<b>III.1. Procédés de dépôt des couches minces deTiO<sub>2</sub>.....</b>	<b>45</b>
<b>III.1.1. Préparation et nettoyage des substrats.....</b>	<b>45</b>
<b>III.1.2. Préparation de la solution de dépôt .....</b>	<b>46</b>
<b>III.1.2.1. Préparation des solutions.....</b>	<b>48</b>
<b>III.1.3. Dépôt par le dispositif Dip-Coating.....</b>	<b>52</b>
<b>III.1.4. Etapes de la formation d'une couche mince par dip-coating .....</b>	<b>53</b>
<b>III.1.5. Test d'adhérence .....</b>	<b>54</b>
<b>III.2. Techniques de caractérisation .....</b>	<b>55</b>
<b>III.2.1. Diffraction des rayons X (DRX).....</b>	<b>55</b>
<b>III.2.2. Spectroscopie UV-Visible .....</b>	<b>58</b>

III.2.3 : Microcopie électronique à balayage (MEB) .....	64
* Le principe fonctionnement .....	64
* Le dispositif expérimental .....	65
III.2.4. Analyse EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy) .....	66

## **Chapitre IV: Résultats et Discussions**

IV.1. Optimisation des paramètres de dépôt.....	68
IV.2. Caractérisation EDS.....	68
IV.3. Effet de la vitesse d'immersion sur les propriétés des couches minces de TiO <sub>2</sub> .....	70
IV.3.1. Caractérisation morphologiques.. ..	70
IV.3.2. Caractérisation Structurales .....	72
IV.3.3. Caractérisation Optiques.....	75
IV.4. Effet du temps d'immersion sur les propriétés des couches minces de TiO <sub>2</sub> .....	81
IV.4.1. Caractérisation morphologiques .....	81
IV.4.2. Caractérisation Structurales .....	82
IV.4.3. Caractérisation Optique .....	85
IV.5. Effet de nombre de dépôt sur les propriétés des couches minces de TiO <sub>2</sub> .....	91
IV.5.1. Caractérisation morphologiques.....	91
IV.5.2. Caractérisation Structurales .....	93
IV.5.3. Les propriétés Optiques .....	96
IV.6. Effet de la température de recuit sur les propriétés des couches minces de TiO <sub>2</sub> .	102
IV.6.1. Caractérisation morphologiques.....	103
IV.6.2. Caractérisation Structurales .....	104
<b>Conclusion Générale .....</b>	<b>110</b>
<b>References .....</b>	<b>113</b>

## Liste des Figures

<b>Figure I.1 :</b> Gap d'énergie d'un OTC pour exciter les électrons du niveau donneur vers laBC (type-n) ou de la BV vers le niveau accepteur (type-p) .....	4
<b>Figure I.2:</b> Illustration de quelques applications des TCO .....	7
<b>Figure 1.3 :</b> Exemples de cellules photovoltaïques incorporées dans des modules : (a) Polycristallines laminées sur une surface d'un matériel, (b) wafer en silicium monocristallin, (c) Polycristallines, (d) Film mince de matériau amorphe : Solar-Craft ground-mounted (UNI-SOLAR, USA).....	9
<b>Figure 1.4:</b> Le Marché d'OTC .....	9
<b>Figure I.5:</b> Dioxyde de titane .....	10
<b>Figure I.6:</b> Mailles cristallographiques de la phase anatase .....	13
<b>Figure I.7:</b> Mailles cristallographiques de la phase rutile .....	14
<b>Figure I.8:</b> (a) Structure de la phase brookite deTiO <sub>2</sub> (b) l'arrangement de l'octaèdre constitutif debrookite .....	15
<b>Figure I.9:</b> La couleur et la transparence des trois phases cristallographiques : [A] anatase ; [B] rutile ; [C] brookite .....	15
<b>Figure I.10:</b> Transformations de phase dans TiO <sub>2</sub> en fonction de la température de recuit.....	17
<b>Figure I.11:</b> Absorption du dioxyde de titane dans le domaine des UV.....	18
<b>Figure I .12:</b> Structure électronique schématique de TiO <sub>2</sub> anatase, (a) niveaux atomiques, (b) éclatement des niveaux sous l'effet du champ cristallin, (c) niveaux d'interaction.....	19
<b>Figure I.13:</b> Le mécanisme général des réactions photo-catalytiques sur TiO <sub>2</sub> .....	20
<b>Figure I.14:</b> Principe de la photocatalyse hétérogène avec le semi-conducteur TiO <sub>2</sub> .....	21
<b>Figure I.15:</b> schéma de propagation d'un rayon lumineux dans un guide d'onde planaire.....	23
<b>Figure I.16:</b> Spectre de la lumière avec la zone d'action du TiO <sub>2</sub> .....	24
<b>Figure I.17:</b> Principe de la photocatalyse hétérogène avec le semi-conducteur TiO <sub>2</sub> .....	24

<b>Figure I.18:</b> Représentation des principales réactions clés se produisant dans une cellule à colorant dite de Grätzel.....	25
<b>Figure II.1:</b> Présentation des principaux procédés de dépôt de couches minces... ..	28
<b>Figure II.2:</b> Schéma de dépôt en phase vapeur (CVD).....	30
<b>Figure II.3:</b> Le schéma général du dépôt par spray pyrolyse.....	30
<b>Figure II.4:</b> Xérogel, séchage classique (évaporation normale) entraînant une réduction de volume allant de 5 à 10 %.....	32
<b>Figure II.5:</b> Evolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel, $t_g$ correspond au temps au bout duquel la transition sol-gel est atteinte .....	34
<b>Figure II. 6:</b> Les types d'irradiations utilisées par Tada et Tanaka.....	35
<b>Figure II.7:</b> Les 4 étapes de dépôt par la technique spin-coating. $\omega$ est la vitesse de la rotation du Substrat .....	37
<b>Figure II.8:</b> Les différentes étapes pour l'obtention d'un dépôt par trempage-retrait.....	38
<b>FigureII.9:</b> Schéma de la formation de la couche par la méthode trempage- tirage.Tous les processus physico- chimiques présentes se déroulent simultanément.....	39
<b>Figure II.10:</b> Dépôt de couches minces par flow coating.....	40
<b>Figure II.11:</b> Schéma de Principe de l'apparition des contraintes lors du séchage .....	42
<b>Figure III.1:</b> la boite des substrats .....	46
<b>Figure III.2:</b> le stylo à diamant.....	46
<b>FigureIII.3 :</b> Propriétés chimiques et physiques des précurseurs utilisés.....	48
<b>Figure III.4:</b> Les deux solutions A et B de dépôt .....	49
<b>Figure III.5:</b> Schéma de la procédure de dépôt de couche mince de $TiO_2$ par la méthode sol-gel(dip-coating) à partir de la solution <b>A</b> .....	50
<b>Figure III.6:</b> Schéma de la procédure de dépôt de couche mince de $TiO_2$ par la méthode sol-gel (dip-coating) à partir de la solution <b>B</b> .....	51
<b>Figure III.7:</b> Dispositif expérimental de dépôt dip-coating model HO-TH-02B avant et après le démarrage.....	52
<b>Figure III.8:</b> Les différentes étapes de la formation d'une couche mince par la méthode de trempage- tirage .....	54
<b>Figure III.9:</b> Simples tests d'adhérence par le scotch.....	55

<b>Figure III.10:</b> Principe de la diffraction des rayons X.....	<b>56</b>
<b>Figure III.11:</b> Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre de rayons.....	<b>57</b>
<b>Figure III.12:</b> schéma représenté la largeur à mi-hauteur du pic (FWHM) .....	<b>58</b>
<b>Figure III.13:</b> Différentes couches de TiO <sub>2</sub> sur substrat verre (nombre de dépôts 1, 3, 7,9).....	<b>58</b>
<b>Figure III .14:</b> L'appareil de diffractomètre du type Rigaku Miniflex 600 X .....	<b>59</b>
<b>Figure III.15:</b> Représentation schématique du spectrophotomètre.....	<b>60</b>
<b>Figure III.16:</b> Spectre typique de transmittance optique d'une couche mince de 3-TiO <sub>2</sub> déposée sur du verre recuit à 500 °C pendant 2h par Sol-Gel.....	<b>60</b>
<b>Figure III.17:</b> Détermination du gap d'énergie .....	<b>62</b>
<b>Figure III.18:</b> Fonction de distribution des états d'énergie dans la bande de conduction et de valence .....	<b>63</b>
<b>Figure III.19:</b> Variation de $\ln\alpha$ en fonction de $h\nu$ .....	<b>64</b>
<b>Figure III.20:</b> Le spectrophotomètre V-770 .....	<b>64</b>
<b>Figure III.21:</b> Représentation schématique du principe de fonctionnement du MEB.....	<b>65</b>
<b>Figure III. 22 :</b> Microscopie Electronique à Balayage (MEB) .....	<b>66</b>
<b>Figure IV. 1:</b> Spectres EDS de films de TiO <sub>2</sub> déposées par méthode Dip-coating (Sol-Gel).....	<b>68</b>
<b>Figure IV.2:</b> Résultats MEB des couches minces TiO <sub>2</sub> élaborées par les méthodes Sol-Gel (dip - coating), et traitée à différents vitesse d'immersion et retrait: A=400μ m/s, B=600μ m/s, C=800μ m/s, D=1000μ m/s .....	<b>69</b>
<b>Figure IV.3:</b> la fiche ASTM (n° 21 -1272) de TiO <sub>2</sub> .....	<b>71</b>
<b>Figure IV.4:</b> Specters de diffraction des rayons X des couches minces TiO <sub>2</sub> en fonction de la vitesse d'immersion et retrait.....	<b>72</b>
<b>Figure IV. 5:</b> Variation de la Taille des grains des couches minces TiO <sub>2</sub> en fonction de la vitesse d'immersion et retrait.....	<b>73</b>
<b>Figure IV.6:</b> Variation de la transmittance des couches minces TiO <sub>2</sub> en fonction de la vitesse d'immersion et retrait.....	<b>75</b>
<b>Figure IV.7:</b> Courbe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ pour des films TiO <sub>2</sub> .....	<b>76</b>
<b>Figure IV.8:</b> Variation du gap optique des couches minces TiO <sub>2</sub> en fonction de la vitesse d'immersion et retrait .....	<b>77</b>
<b>Figure IV.9:</b> Courbe $(\ln(\alpha))$ en fonction de $(h\nu)$ pour des films TiO <sub>2</sub> .....	<b>79</b>

<b>Figure IV.10:</b> Variation L'énergie d'Urbach des couches minces TiO <sub>2</sub> en fonction de la vitesse d'immersion et retrait .....	<b>79</b>
<b>Figure IV.11:</b> Photos MEB des couches minces TiO <sub>2</sub> élaborées par dip-coating et recuits à différents temps d'immersion: A=1 min, B=3 min, C=5min et D=7min .....	<b>81</b>
<b>FigureIV.12:</b> Spectres de diffraction des rayons X des couches minces TiO <sub>2</sub> en fonction du temps d'immersion .....	<b>82</b>
<b>FigureIV.13:</b> Variation de la taille des grains des couches minces TiO <sub>2</sub> en fonction du temps d'immersion.....	<b>83</b>
<b>Figure IV.14:</b> Variation de la transmittance des couches minces TiO <sub>2</sub> en fonction du temps d'immersion .....	<b>84</b>
<b>Figure IV.15:</b> Courbe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ pour des filmsTiO <sub>2</sub> .....	<b>86</b>
<b>Figure IV.16:</b> Variation du gap Optique des couches mincesTiO <sub>2</sub> en fonction du Temps d'immersion.....	<b>87</b>
<b>Figure IV.17:</b> Courbe $(\ln(\alpha))$ en fonction de $(h\nu)$ pour des filmsTiO <sub>2</sub> .....	<b>88</b>
<b>Figure IV.18:</b> Variation L'énergie d'Urbach des couches minces TiO <sub>2</sub> en fonction du Temps d'immersion.....	<b>89</b>
<b>Figure IV.19:</b> Photos MEB des couches mincesTiO <sub>2</sub> élaborées par Sol-Gel (dip coating) à différents de nombre de dépôt: A=1 couche, B=3 couche, C=5 couche, D=7 couche, E=9 couche .....	<b>90</b>
<b>Figure IV.20:</b> Spectres de diffraction des rayons X des couches minces TiO <sub>2</sub> en fonction de nombre de dépôt .....	<b>92</b>
<b>Figure IV.21:</b> Variation de la Taille des graines des couches minces TiO <sub>2</sub> en fonction de nombre de dépôt .....	<b>94</b>
<b>Figure IV.22:</b> Variation de la transmittance des couches minces TiO <sub>2</sub> en fonction du de nombre de dépôt .....	<b>95</b>
<b>Figure IV.23:</b> Variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour chaque nombredes couches.....	<b>96</b>
<b>Figure IV.24:</b> Variation du gap optique des couches minces TiO <sub>2</sub> en fonction de nombre de dépôt .....	<b>97</b>
<b>Figure IV.25:</b> Courbe $(\ln(\alpha))$ en fonction de $(h\nu)$ pour des filmsTiO <sub>2</sub> .....	<b>98</b>
<b>Figure IV.26:</b> Variation L'énergie d'Urbach des couches minces TiO <sub>2</sub> en fonction de nombre de dépôt .....	<b>100</b>

**Figure IV.27:** Résultats MEB des couches minces  $\text{TiO}_2$  élaborées par les méthodes Sol-Gel (dip coating), et traitée à différents de température de recuit: A=avant le recuit ; B=recuit a 400 °C, 1h; C=recuit a 500°C, 1h ; D=recuit a 550°C, 1h30min.....**101**

**Figure IV.28:** Spectres de diffraction des rayons X des couches minces  $\text{TiO}_2$  en fonction de température de recuit .....**103**

**Figure IV.29:** Variation de la Taille des graines des couches minces  $\text{TiO}_2$  en fonction de la température de recuit .....**105**

## Liste des Tableaux

<b>Tableau I.1:</b> Les caractéristiques du dioxyde de titane à l'état macroscopique .....	<b>11</b>
<b>Tableau I.2:</b> Comparaison des propriétés physiques des différentes phases du dioxyde de titane .....	<b>16</b>
<b>Tableau II.1:</b> Paramètres qui affectent l'épaisseur des couches par «dip-coating» .....	<b>39</b>
<b>Tableau II.2:</b> Quelques propriétés physiques des substrats .....	<b>41</b>
<b>Tableau III.1:</b> Conditions expérimentales de la chaîne de dépôt produite .....	<b>53</b>
<b>Tableau IV.1:</b> Variation de la Taille des grains des couches minces $TiO_2$ en fonction de la vitesse d'immersion et retrait.....	<b>73</b>
<b>Tableau IV.2:</b> Variation de la Taille des grains des couches minces $TiO_2$ en fonction du temps d'immersion .....	<b>83</b>
<b>Tableau IV.3:</b> Variation de la Taille des grains des couches minces $TiO_2$ en fonction de nombre de dépôt .....	<b>93</b>
<b>Tableau IV.4:</b> Variation de la Taille des grains des couches minces $TiO_2$ en fonction de la température de recuit .....	<b>104</b>

# Introduction Générale



# Introduction Générale

Les oxydes transparents conducteurs (OTC) font l'objet de nombreuses recherches depuis quelques années en général et en particulier dans le domaine des couches minces et c'est parce qu'ils ont l'avantage de combiner deux propriétés des propriétés les plus importantes à savoir la conductivité électrique élevée et la pénétration optique (transparente dans le champ visuel). Ces oxydes sont également l'un des semi-conducteurs les plus importants. Cela en fait un candidat idéal pour de nombreuses applications dans divers domaines tels que la microélectronique les cellules photoélectriques, etc.

Depuis lors, un vaste sujet de recherche a été relancé autour de l'étude de l'oxyde de titane en tant que très prometteur et membre de la famille des oxydes conducteurs transparents. Ce merveilleux métal que l'on trouve dans la nature sous la forme de roches ignées est très solide est une substance analysable non toxique et peu coûteuse et qui a une grande stabilité chimique et mécanique. Il possède également de très excellentes propriétés qui lui ont valu une grande attraction de la communauté scientifique car un indice de réfraction élevé un bon conducteur de chaleur et d'électricité à un point de fusion élevé une bonne résistance à la corrosion (rouille) plus que l'acier, mais plus léger que l'acier ce qui a ouvert ces propriétés à la possibilité d'exploitation dans de nombreuses applications.

Ce travail de master vise à contribuer à l'étude et au suivi de l'effet à la fois de la température du recuit et de l'épaisseur sur les propriétés des couches minces d'oxyde de titane déposées par la méthode Sol-Gel en particulier la technique de Dip-coating. Cette méthode de dépôt de couches minces d'oxyde de titane est choisie en raison de sa large utilisation aujourd'hui ainsi que sa simplicité et sa facilité d'utilisation sans beaucoup de frais. Le travail consiste à préparer des échantillons avec différentes valeurs de (vitesse, temps, température de recuit, épaisseur ...) afin de suivre les changements structuraux et morphologiques et en déduire les propriétés optoélectroniques en fonction de la température de recuit et de l'épaisseur des couches (nombre de couches).

Dans cette étude, on a utilisé dans la préparation des solutions de départ des composés minéraux organiques : l'isopropoxyde de titane de formule chimique  $Ti(OCH(CH_3)_2)_4$  en présence et en absence de l'isopropanol comme solvant. Les supports utilisés sont des lames de

verre. Les dépôts sont élaborés à la température et à l'humidité de la pièce dans lesquelles la préparation est effectuée.

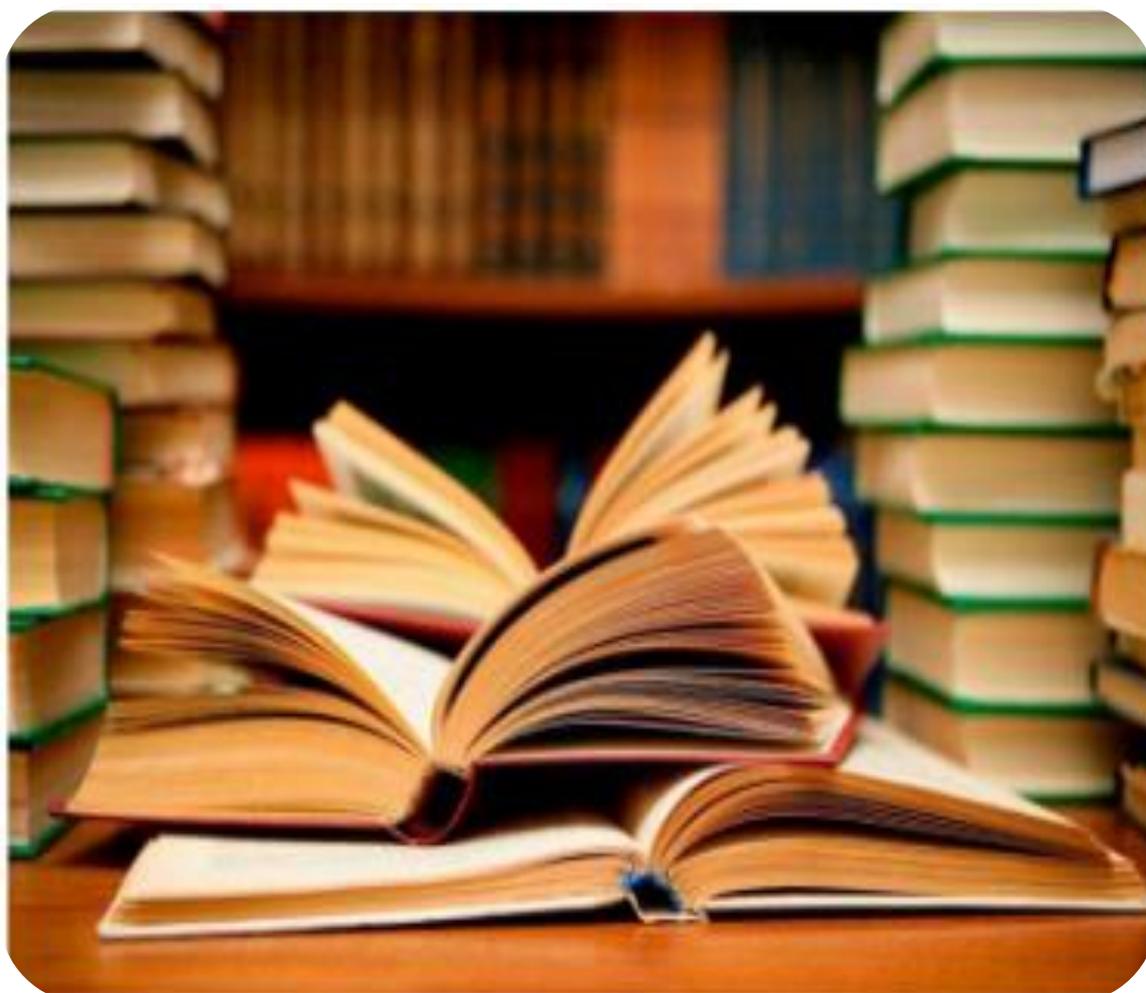
Alors que les couches minces obtenus sont généralement amorphes et nécessitent un traitement thermique à une température relativement élevée afin d'obtenir la structure cristalline. Nous avons effectué plusieurs traitements thermiques à cet égard. La caractérisation des échantillons a été effectuée en utilisant différentes techniques disponibles au niveau du Laboratoire de Physique des Couches Minces et Applications (LPCMA) à l'Université Mohamed Khider de Biskra. Nous avons procédé en particulier à des analyses par diffraction des RX (DRX), microscopie électronique à balayage (MEB), spectrométrie X (EDX) ainsi que les caractérisations optiques par spectrophotométrie UV-Visible.

La problématique essentielle de ce travail de recherche était donc l'effet des conditions de préparation (temps de sédimentation, sources, épaisseur (nombre de couches), température de recuit ..... ) sur les propriétés structurales, morphologiques et optiques des films d'oxyde de titane déposés par dip-coating.

Ce mémoire a été réalisé et organisé et présenté sous la forme de quatre chapitres :

- ✚ **Le premier chapitre** est consacré à une revue bibliographique des concepts liés aux oxydes conducteurs transparents, les propriétés, les applications en général et en particulier l'intérêt pour l'oxyde de titane: ses propriétés et ses applications.
- ✚ **Dans le deuxième chapitre**, nous fournirons un bref aperçu des méthodes les plus utilisées dans le dépôt des couches minces en faisant référence à la méthode utilisée dans notre étude qui est la technique sol-gel par dip-coating.
- ✚ **Dans le troisième chapitre**, on a mis en évidence la procédure expérimentale (méthode de préparation de la solution, dispositif de dépôt, méthode de travail). En plus, nous avons décrit les principes de base des méthodes de caractérisation déployées pour mener à terme ce travail, à savoir : DRX, UV-VIS, MEB et l'EDS.
- ✚ **Quant à la présentation des résultats**, leur interprétation et discussion seront au centre du quatrième chapitre, indiquant les conclusions émanant de cette étude.
- ✚ **Enfin**, ce mémoire a abouti à une conclusion générale et globale dans laquelle nous présentons les principaux points et résultats obtenus et proposons des perspectives possibles pour ce travail.

# Chapitre I: Etude bibliographique sur le dioxyde de Titane



Dans ce chapitre, on présentera une étude bibliographique consacrée aux oxydes transparents conducteurs (OTC). On précisera ensuite la définition brève et complète de l'oxyde de titane ainsi que ses propriétés (structurale, optique et électrique) et certains domaines d'applications de cet oxyde.

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

Les semi-conducteurs transparents sont des oxydes qui, en plus d'être transparents, peuvent devenir conducteurs (de type n) s'ils possèdent un excès d'électrons dans leur réseau. Cet excès d'électrons peut être créé soit par des défauts de structure induisant à un déséquilibre dans la stœchiométrie de l'oxyde, soit par un dopage approprié. On appelle ces oxydes des Oxydes Transparents Conducteurs (OTC) ou Transparent Conductive Oxide (TCO) [1].

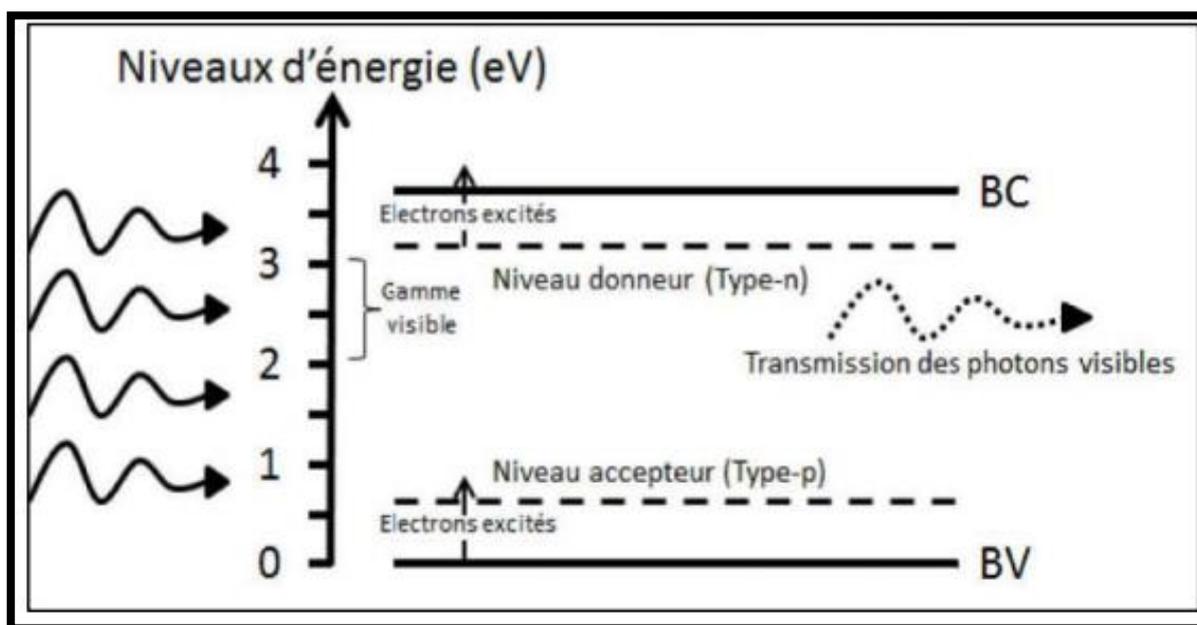
#### **I.1.1. Définition d'un OTC:**

Un TCO est défini par une forte conductivité électrique combinée avec une faible absorption dans le visible. En général, ces deux caractéristiques sont liées à l'épaisseur de la couche déposée. Par exemple, elles dépendent de la taille des grains qui usuellement croît avec l'épaisseur du film. Les TCO les plus connus sont les oxydes d'indium, de cadmium, d'étain, de zinc et de gallium. Couramment, les oxydes sont dopés par un métal. Cependant ce dopant métallique n'est actif que lorsqu'il se substitue au métal primaire. La bande de conduction est alors fortement perturbée par chaque atome dopant, la diffusion des électrons de conduction est alors accrue et la mobilité et en conséquence la conduction chute. C'est pourquoi certains oxydes sont dopés avec du fluor, qui lorsqu'il se substitue à l'oxygène engendre une perturbation de la bande de valence ce qui minimise la diffusion des électrons de conduction [2].

Selon la théorie des bandes d'énergie, trois états électriques sont possibles: métal, isolant et semi-conducteur. Dans le métal, la bande de conduction (BC) et la bande de valence (BV) se recouvrent, permettant la libre circulation des électrons. Le semi-conducteur quant à lui, a une bande interdite qui sépare BV et BC communément appelée gap et notée  $E_g$ . Les électrons ne peuvent pas prendre les énergies situées dans cette bande. Il faut qu'ils acquièrent de l'énergie pour passer dans BC. Pour un gap supérieur, on parle d'isolant car même à température ambiante, BC est vide. Leur gap est supérieur à 4 eV [3].

Un matériau OTC est un semi-conducteur dégénéré à large gap supérieurs à 3.1 eV, qui est à la fois transparent dans le domaine visible et conducteur grâce à sa concentration de

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



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

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

Historiquement, la première coexistence d'une conductivité électrique et d'une transparence optique dans le visible a été observée en 1957 sur des couches minces d'oxydes de cadmium OdC [5]. Cependant, les avancés dans le domaine des oxydes transparents et conducteurs ont seulement émergé dans les années 40. En 1956, Thelen et al [3] démontrent cette bivalence de l'oxyde d'indium. Après des années de recherche, le dopage à l'étain de cet oxyde a permis les propriétés connues de l'ITO d'aujourd'hui.

Donc le En général, un TCO doit présenter trois qualités importantes : haute transparence optique, une bonne conductivité électrique et la durabilité mécanique, y compris la flexibilité.

Ces propriétés ne dépendent pas seulement de sa composition chimique, mais aussi et surtout de la méthode utilisée pour sa préparation [3].

### I.1.2.1. Propriétés électriques des TCO:

La physique des semi-conducteurs à large gap décrit les propriétés électriques des TCO comme suit:

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

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = N \cdot q \cdot \mu \quad (\text{pour un semiconducteur de type N}) \quad (I.1)$$

- **La résistivité  $\rho$** , est définie comme étant l'inverse de la conductivité, s'exprime en ( $\Omega.cm$ ). Une propriété de surface importante dans le domaine des TCO est la résistance carrée  $R^2(\Omega)$ , définie comme le rapport entre la résistivité  $\rho$  et l'épaisseur  $d$  de la couche suivant la relation : [6].

$$R^2 = \rho/d \quad (I.2)$$

La conductivité des TCO est due soit à la présence de défauts de structure induisant une non-stœchiométrie de l'oxyde soit à un dopage approprié. Le dopage permet d'augmenter la densité de porteurs libres de façon à placer le niveau de Fermi très proche de la bande de conduction, voire à l'intérieur de celle-ci pour les TCO fortement dopés. Ceci implique que la bande de conduction soit remplie en partie d'électrons à température ambiante, rendant ainsi les TCO conducteurs [7].

Une autre façon d'augmenter la conductivité est d'accroître la mobilité des porteurs. Toutefois, la mobilité est intrinsèquement dépendante des mécanismes de diffusion et ne peut être par conséquent contrôlée directement. En général, ces mécanismes limitent la mobilité quand la concentration des porteurs augmente. La mobilité est donc un paramètre important influençant la conductivité [8].

### I.1.2.2. Propriétés optiques des OTC :

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

- **a/ Le facteur de transmission T** : Il est défini comme étant le rapport entre l'intensité de la lumière transmise ( $\phi_T$ ) à travers un matériau par rapport à l'intensité de la lumière incidente à sa surface ( $\phi_0$ ) [6].

$$T = \frac{\phi_T}{\phi_0} \quad \text{Et} \quad T\% = 100 \cdot T \quad (\text{I.3})$$

- **b/ Le facteur de réflexion R** : C'est l'intensité de la lumière qui est réfléchi au niveau de sa surface ( $\phi_R$ ) par rapport à l'intensité lumineuse incidente ( $\phi_0$ ) [6].

$$R = \frac{\phi_R}{\phi_0} \quad \text{ET} \quad R\% = 100 \cdot R (\text{I.4})$$

- **C / Le facteur d'absorption A** : C'est le rapport entre l'intensité de la lumière absorbée ( $\phi_A$ ) et l'intensité lumineuse incidente ( $\phi_0$ ) [6].

$$A = \frac{\phi_A}{\phi_0} \quad \text{ET} \quad A\% = 100 \cdot A (\text{I.5})$$

- **Le coefficient d'absorption** : La loi de Beer-Lambert permet de relier le flux transmis, l'épaisseur de la couche  $d$  et le coefficient d'absorption  $\alpha$  à l'aide de l'équation suivante :

$$T = (1 - R)e^{-\alpha d} \quad (\text{I.6})$$

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

$$K = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad (\text{I.7})$$

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

### I.1.3. Différentes types des défauts dans les oxydes transparents conducteurs (TCO):

Les défauts présents dans les TCO dépendent de la méthode de croissance et des conditions d'élaboration de ce matériau. On pourra énumérer les défauts suivants:

- 1/ Défauts ponctuels (interstitiels, lacunes, atomes étrangers).
- 2/ Défauts linéaires (dislocations et sous-joints de grains).
- 3/ Défauts plans (macles, joints de grains).

Il existe d'autres types de défauts d'ordre thermique (Phonon) ou électrique (électrons, trou) [8].

#### I.1.4. Applications des oxydes transparents conducteurs:

Les propriétés des TCO démontrées précédemment permettent d'envisager leur emploi dans de nombreuses applications. Dans cette partie, nous allons présenter les principales utilisations de ces matériaux.



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

##### ➤ Capteurs à gaz:

En présence de certains gaz, les propriétés électriques des OTC peuvent changer. Le gaz considéré s'adsorbe à la surface de la couche mince ou des joints de grains de celui-ci. La molécule adsorbée peut capturer un électron libre. Il en résulte donc une réduction de la conductivité électrique. Le rapport entre les résistivités avant et après la mise en présence du gaz est appelé sensibilité du capteur.

Le gaz à détecter ne doit pas nécessairement être adsorbé à la surface du capteur, il peut venir perturber les espèces oxygénées déjà présentes à la surface et perturber indirectement la résistivité.

Parmi les différentes performances exigées des capteurs de gaz (coûts, facilité d'emploi, reproductibilité...), on insiste généralement sur la nécessité d'obtenir le

meilleur compromis entre sensibilité, sélectivité et stabilité dans le temps. La recherche actuelle focalise ses efforts sur l'obtention du meilleur compromis [10].

➤ **Revêtements couches protectrices ou intelligentes :**

Les TCO sont aussi utilisés en tant que revêtements de surface. La plus simple des applications est l'application directe d'une de leurs caractéristiques. En effet, les TCO réfléchissent les proches et lointains infrarouges. Cette réflexion peut être mise à profit pour réaliser des couches laissant passer la lumière visible mais réfléchissant les infrarouges. Ces matériaux sont utilisables pour réaliser des dispositifs tels que des miroirs chauffants (Heat Mirror films (HMF)) [3].

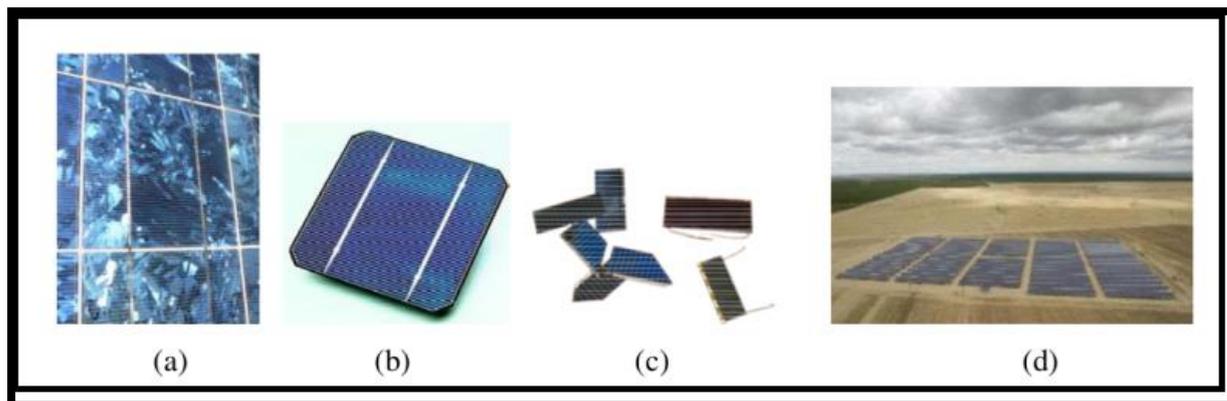
➤ **Systems optoélectroniques:**

Des diodes électroluminescentes sont réalisées avec entre autres des couches de TCO. Par exemple, des LED sont fabriquées avec la jonction n ZnO/ p-GaN [11]. Grâce à l'émergence de TCO de type p des systèmes basés sur des jonctions PN réalisées tout en TCO ont vu le jour. Ils ne sont qu'au stade expérimental mais la porte est ouverte pour l'électronique transparente. Des jonctions PN ont été réalisées avec les TCO de type n communs tels que la jonction p-SrCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/n-ZnO pour construire une LED [12].

➤ **Cellules solaires:**

Les TCO dans les cellules solaires sont employés comme électrodes transparentes. Ils doivent nécessairement avoir une haute transmission optique afin de permettre un transport efficace des photons jusqu'à la couche active et également une bonne conductivité électrique qui est requise pour obtenir le moins de pertes de transport des charges photogénérées. Ces deux propriétés sont liées à la concentration  $n_v$ : la transmission est inversement proportionnelle et la conductivité est proportionnelle. Une concentration élevée par exemple, augmente la conductivité électrique mais diminue aussi la transmission dans le domaine du visible et du proche infrarouge. Ceci est dû à une absorption et une réflexion des charges libres. La valeur optimale de  $n_v$  dépend du rendement quantique de la couche active.

La tenue du matériau est aussi un élément clé pour une cellule performante. Concernant les cellules en silicium amorphe, par exemple, le TCO doit être inerte au flux d'hydrogène présent dans la phase de dépôt du silicium. En sa présence, l'ITO peut se brunir et perdre de sa transparence sous de telle condition, contrairement à une couche mince de ZnO qui reste stable [1]. De plus, la couche doit être stable dans le but de maintenir ces propriétés opto-électriques pendant au moins quinze ans [13].



**Figure 1.3 :** Exemples de cellules photovoltaïques incorporées dans des modules : **(a)** Polycristallines laminées sur une surface d'un matériel, **(b)** wafer en silicium monocristallin, **(c)** Polycristallines, **(d)** Film mince de matériau amorphe : Solar-Craft ground-mounted (UNI-SOLAR, USA) [14].

➤ **Decoration:**

Un autre aspect de la technologie couche mince est son emploi dans l'industrie de luxe pour des applications de décoration. Nous citerons les dépôts des couches minces d'or sur les bouchons de certains flacons de parfum et de nombreux dispositifs similaires, tels les bijoux. L'intérêt est évidemment ici d'utiliser une quantité minimale du matériau pour obtenir un effet visuel donné via un processus de pulvérisation cathodique. En pratique on aura aussi le plus souvent une sous couche de chrome pour assurer l'adhérence de l'or sur le plastique du bouchon, pré-déposée elle aussi par pulvérisation cathodique [15].



**Figure 1.4 :** Le Marché d'OTC [16].

## I.2. Le dioxyde de Titane $TiO_2$ :

### I.2.1. Définition:

Le titane a été découvert en 1791 par un prêtre britannique nommé William Gregor (1761\_1817). La première grande quantité de métal titanique pur a été produite dans General Electric (GE) par Mathew en 1910 [17].

IL élément chimique Ti, numéro atomique 22 et poids atomique 47, 90 % en poids. C'est une lumière de métal de transition avec une couleur métallique argentée blanche [18]. Qui est reconnue comme l'une des méthodes les plus simples et les plus efficaces en termes de simplicité de qualité et de faible coût pour la synthèse de matériaux en couches minces. EST une substance solide inorganique blanche, qui est thermiquement stable, non stable, inflammable, peu soluble, non toxique, qui possède de très bonnes propriétés semi-conductrices [19]. Avec de bonnes propriétés physiques, Ce qui la rend adaptée aux couches minces application des films et stabilité chimique [20]. Il s'agit d'un fort pouvoir oxydant sous irradiation aux UV [21].

Ses propriétés électriques n'en sont pas moins variées. Le  $TiO_2$  se comporte comme un isolant, alors que certains défauts suffisent à en faire un semi-conducteur de type n (vacance d'oxygène, atome interstitiel de titane) [22]. IL est obtenu à partir de minerai de titane. Environ 95% de la quantité de minerai extraite est utilisée pour la production du pigment et seulement 5% pour la préparation du métal [23].

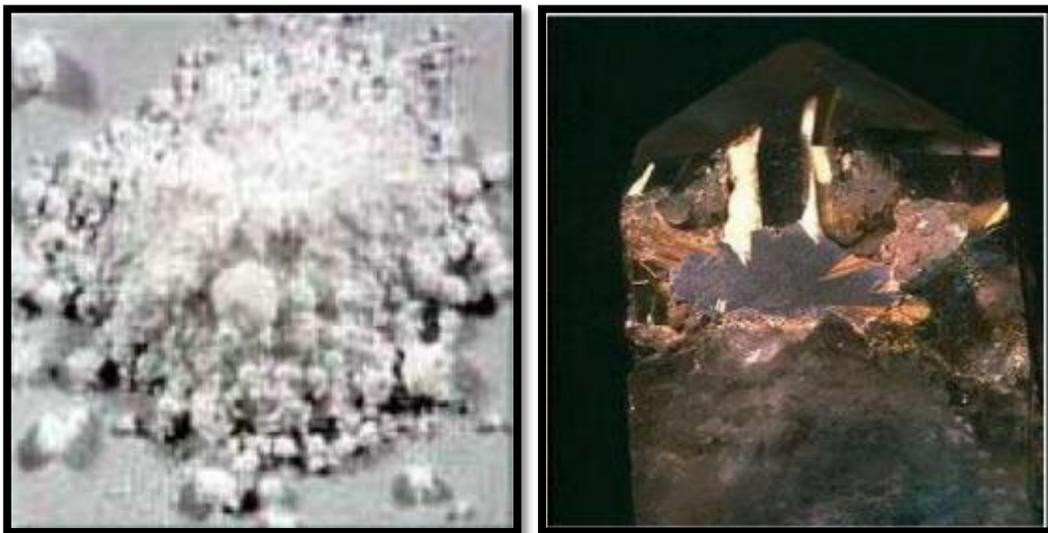


Figure I.5: Dioxyde de titane [24].

**I.2.2: Rappels des propriétés physiques du dioxyde de Titane [25]:**

<b>A/ Caractéristiques atomiques :</b>	<b>B/ Densité volumique (Kg/m<sup>3</sup>):</b>
<b>Rayon atomique : Rutile:</b> 4240	
<b>O :</b> 0.066 (covalent).	<b>Anatase:</b> 3830
<b>Ti :</b> 0.146 (métallique).	<b>Brookite:</b> 4170
<b>Rayon ionique (nm):</b>	
<b>O<sup>-</sup>:</b> 0.14	
<b>Ti<sup>+4</sup>:</b> 0.064	

**I.2.3: Présentation générale du dioxyde de Titane à différentes échelles:****I.2.3.1 : Le dioxyde de Titane macroscopique :**

Le dioxyde de titane TiO<sub>2</sub> est le meilleur des pigments blancs. L'indice de réfraction du rutile à  $\lambda = 590$  nm est de  $n=2,70$  et celui de l'anatase est de  $n= 2,55$ . Le TiO<sub>2</sub> présente, pour le spectre de la lumière visible, un coefficient de diffusion élevé sans zone d'absorption, 96 % de la lumière incidente est réfléchi. **Le tableau I.1** regroupe les caractéristiques du dioxyde de titane à l'état macroscopique [26].

**Tableau I.1 :** Les caractéristiques du dioxyde de titane à l'état macroscopique [26].

<b>General</b>	
<b>Formule Chimique</b>	Dioxyde de titane
<b>Apparence</b>	Solide (poudre) blanc, très lumineux
<b>Odeur</b>	Inodore
<b>Propriétés physico-chimiques</b>	
<b>Formule brute</b>	TiO <sub>2</sub>
<b>Masse molaire g.mol<sup>-1</sup></b>	79 ,890 g.mol <sup>-1</sup>
<b>Masse volumique</b>	3,9 à 4,3 g.cm <sup>-3</sup>
<b>Solubilité</b>	Insoluble dans l'eau /solvants organiques
<b>T° de fusion</b>	1855 °C
<b>T° d'ébullition</b>	2755 °C
<b>Stabilité</b>	Très stable
<b>Combustible</b>	Non combustible
<b>Flammable</b>	Inflammable

### I.2.3.2. Le dioxyde de titane nanométrique:

On distingue depuis quelques temps une forme de dioxyde de titane  $\text{TiO}_2$ , nanométrique. Le dioxyde de titane est dit « ultrafin ». Le diamètre de ces particules est inférieur à 100 nanomètres, et bien souvent il n'excède pas les quelques dizaines de nanomètres.

Les propriétés physiques et chimiques des nanomatériaux présentent des modifications parfois spectaculaires comparées à celle dites à "gros grains". Du fait de leur taille, les nanomatériaux présentent des caractéristiques différentes de l'échelle macroscopique. En effet, lorsque la taille d'une particule diminue, le nombre de particules par gramme croît considérablement : ce nombre est multiplié par 1.000.000 lorsque le diamètre d'une particule évolue de 100 nm à 1 nm. Parallèlement, à même quantité de matière équivalente (soit un gramme de matière présentant une densité de  $10 \text{ g/cm}^3$ ), la surface de contact entre particules et environnement est multipliée par un facteur 100. D'autre part, la diminution du diamètre des particules conduit à une augmentation de la proportion d'atomes présents en surface (5 % des atomes d'une particule de 30 nm sont en surface, contre 20 % pour une particule de 10 nm et 50 % pour une particule de 3 nm). Une masse donnée de nanomatériaux sous forme de nanoparticules sera donc plus réactive que la même masse constituée de particules de plus grande dimension [26].

### I.2.4. Propriétés Structurales du $\text{TiO}_2$ :

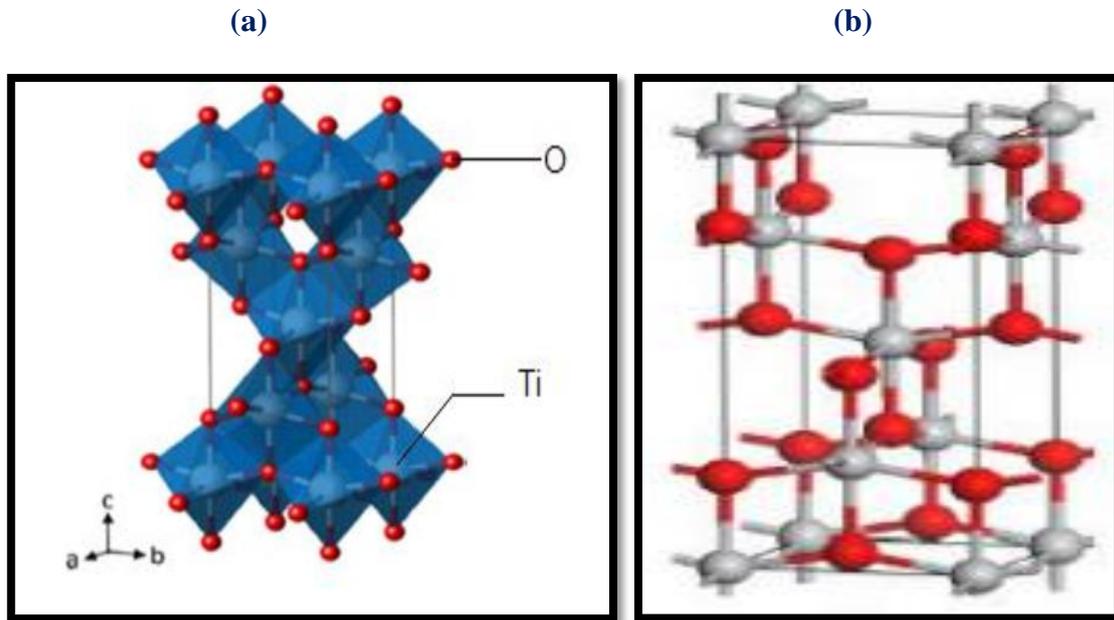
Le dioxyde de titane  $\text{TiO}_2$  peut être trouvé dans la nature sous trois phases différentes qui sont dans l'ordre de leur découverte, l'anatase (1801), le rutile (1803) et la brookite (1825). Ces trois polymorphes sont constitués d'une brique octaédrique qui se reproduit pour former la structure cristallographique. Chaque octaèdre est constitué d'un ion  $\text{Ti}^{4+}$  entouré de six ions  $\text{O}_2$ . Il existe aussi des phases stables à haute pression, par exemple, la phase  $\text{TiO}_2(\text{II})$  de structure  $\text{PbO}_2$ , la phase  $\text{TiO}_2(\text{H})$  de structure hollandite [27].

#### I.2.4.1. Structure Anatase :

L'anatase a une structure tétraédrique allongée, avec des octaèdres d'oxygène irréguliers ; mais les distances Ti-O ( $1.917 \text{ \AA}$  de moyenne) sont sensiblement égales à celles du rutile. Ses paramètres de maille sont :  $a=b=3,785 \text{ \AA}$ ;  $c=9,514 \text{ \AA}$ . La (**figure I.6**) montre la structure cristallographique de l'anatase.

L'anatase partage plusieurs propriétés avec le rutile, en particulier la dureté et la densité. Cette structure est formée à des températures plus basses que celles de la formation du rutile.

La structure anatase disparaît totalement à une température supérieure à 700 °C suite à une transformation irréversible anatase-rutile [27]



**Figure I. 6:** Mailles cristallographiques de la phase anatase a) [28], b)[29].

La phase anatase est surtout utilisée pour sa tonalité bleutée et sa compatibilité avec les azurants optiques. Ils sont également moins abrasifs que les rutiles. Cette phase intéresse beaucoup de chercheurs, à cause de son utilisation en photocatalyse et dans la technologie des cellules solaires. Récemment, des monocristaux d'anatase ont été synthétisés, et leurs études ont montré des propriétés électriques complètement différentes de celles du rutile. Ces observations sont en accord avec l'étude des propriétés électroniques et optiques des films minces d'anatase [27].

#### I.2.4.2 : La structure rutile :

Le rutile est la forme la plus stable de dioxyde de titane, et est produit à haute température. Il est synthétisé et commercialisé en 1941. Il a un réseau tétraédrique de cations, des octaèdres d'oxygène entourent les cations. L'octaèdre  $TiO_6$  partage une arête commune le long de l'axe  $[001]$  et un sommet commun avec un autre octaèdre adjacent, avec un arrangement de contact cation-anion-cation. Bien que le rutile soit un isolant, par l'ajout de petites quantités de  $Ti^{3+}$ , la conductivité électrique peut être induite via des interactions cation-cation ou  $Ti^{3+}$ -anion- $Ti^{4+}$ . La distance inter-ionique moyenne dans le rutile est de 1,959 Å pour la liaison Ti-O, ainsi que 2,96 Å et 3,57 Å pour les liaisons Ti-Ti. Le rutile a une bande gap de 3,02 eV (411 nm) [30].

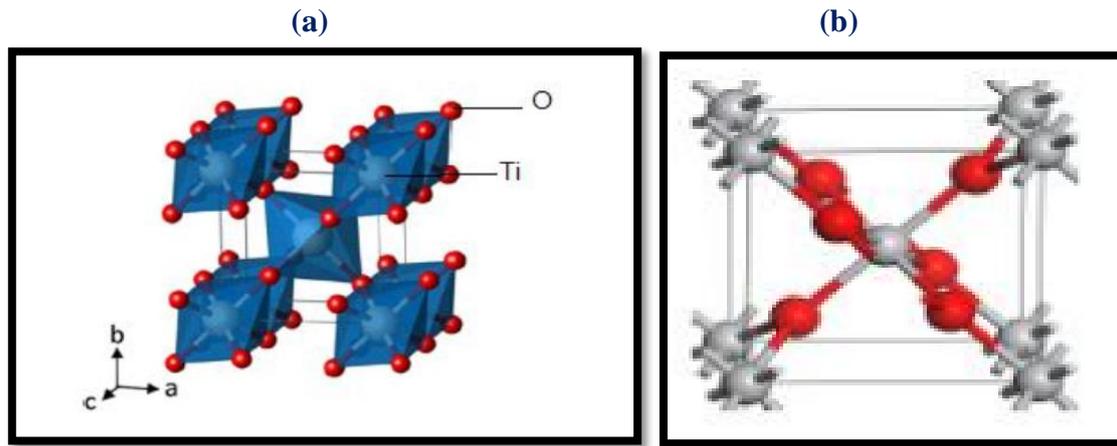


Figure I.7: Mailles cristallographiques de la phase rutile a) [28], b) [29].

#### I.2.4.3. La phase brookite :

La brookite se cristallise dans la structure orthorhombique (Figure I.8.a) avec la maille élémentaire est décrite par groupe d'espace  $Pbca$  et les paramètres sont :

$a = 9,18 \text{ \AA}$  ;  $b = 5,447 \text{ \AA}$  et  $c = 5,145 \text{ \AA}$  . Cette structure est organisée en façon de l'octaèdre (Figure I.8.b), l'atome de titane est au centre d'un octaèdre et les atomes d'oxygène dans le coin figure [31 .32].

L'élaboration de la brookite pure est très difficile à réaliser par ce que l'énergie d'activation de cette phase inférieure à l'énergie d'activation d'anatase et rutile [33]. Le plan le plus favori par cette structure cristalline est le plan (210) et sa masse volumique est de  $4.12 \text{ g.cm}^{-3}$ .

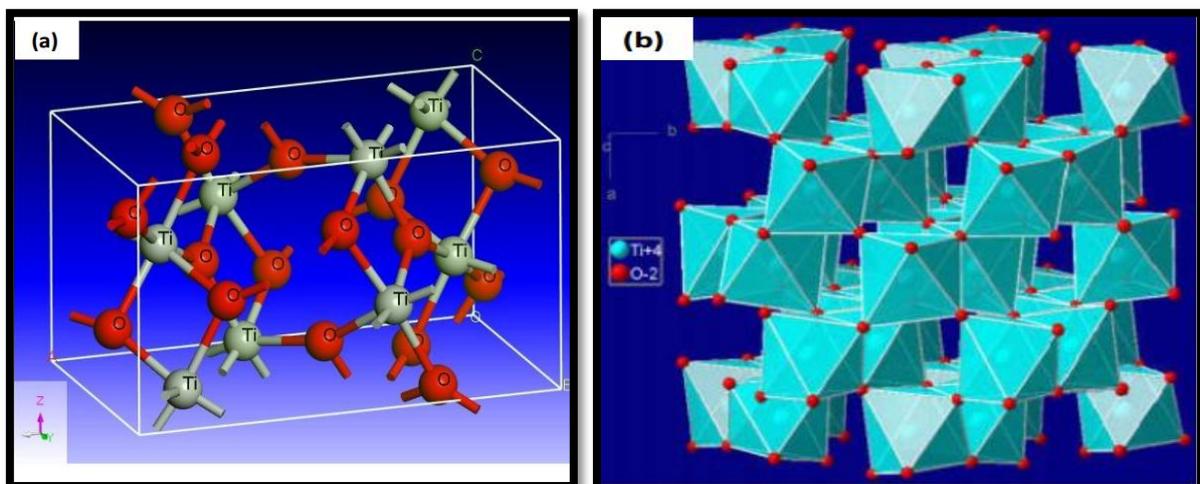


Figure I.8: (a) Structure de la phase brookite de  $\text{TiO}_2$  (b) l'arrangement de l'octaèdre constitutif de brookite [4].

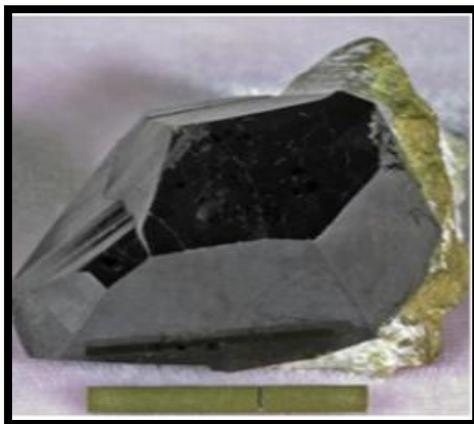
La phase brookite de  $\text{TiO}_2$  est moins symétrique que les phases rutile et anatase ce qui engendre des surfaces plus compliquées ayant une plus grande activité intrinsèque des sites acido-basiques de surface. Récemment certaines études ont examiné le comportement photocatalytique du  $\text{TiO}_2$ -pure brookite en couches minces préparées par le procédé sol-gel et ont conclu sur une excellente performance photocatalytique pour la dégradation du propanol-2 gazeux [26].

Ces trois structures de  $\text{TiO}_2$  possèdent les caractéristiques suivantes (voir **Figure I.9**).



**A]** Cette structure possède les caractéristiques suivantes [30] :

- **La couleur** : est brune au noir, également jaune et bleu.
- **Transparence** : les cristaux sont sombres.
- **L'indice de réfraction** : l'indice de réfraction est



**B]** Cette structure possède les caractéristiques suivantes [30]:

- **La couleur**: est brune au noir, également jaune et bleu.
- **Transparence**: les cristaux sont sombres.
- **L'indice de réfraction**: l'indice de réfraction est élevé (2.57) lui donne une étincelle plus grande



**C]** Cette structure possède les caractéristiques suivantes [30]:

- **La couleur**: est brun foncé au noir verdâtre.
- **Transparence**: les cristaux sont sombres.

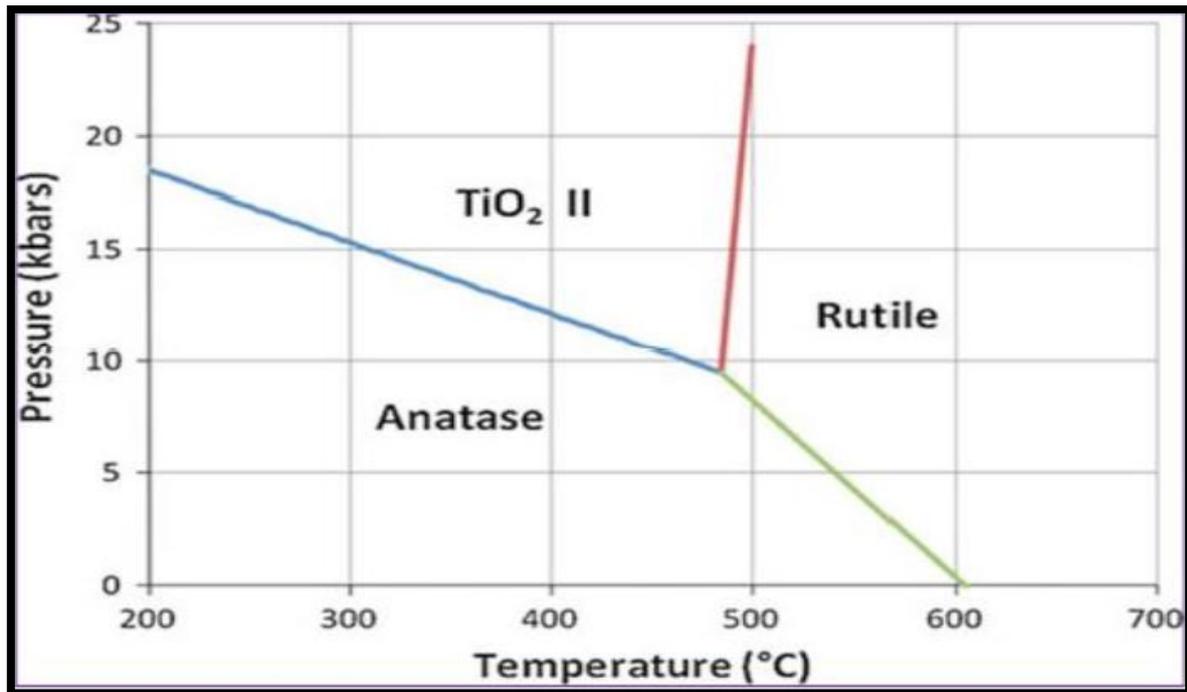
**Figure I.9** : La couleur et la transparence des trois phases cristallographiques :

[A] anatase; [B] rutile ; [C] brookite.

**Le Tableau I.2:** Présente les propriétés cristallographiques pour les trois phases précédentes:

**Tableau I.2:** Comparaison des propriétés physiques des différentes phases du dioxyde de titane [34.35].

Nom	Dioxyde de Titane, Titania		
Formula Chimique	TiO <sub>2</sub>		
Phase cristalline	Rutile	Anatase	Brookite
System cristalline	Quadratique P	Quadratique I	Orthorhombique
Symétrie	D4h14	D4h19	D2h15
Paramètres de maille (Å)	a=b=4.594 c=2.958	a=b=3.785 c=9.514	a=9.184 b=5.447 c=5.145
La liaison Ti-O (Å)	1.959	1.93	1.9
Volume d'espace (Å <sup>3</sup> )	31.0	34.1	32.2
Constante diélectrique	89	31	78
Densité	4.27	3.89	4.12
La masse volumique (g.cm <sup>-3</sup> )	4.26	3.84	4.17
Compacité	0.705	0.645	0.655
Dureté (échelle de Mohs)	6.0 à 6.5	5.5 à 6.0	5.5 à 6.0
Gap optique (eV)	3.02	3.23	3.14
Indice de réfraction	2.75	2.57	2.586



**Figure I.10:** Transformations de phase dans TiO<sub>2</sub> en fonction de la température de recuit [36].

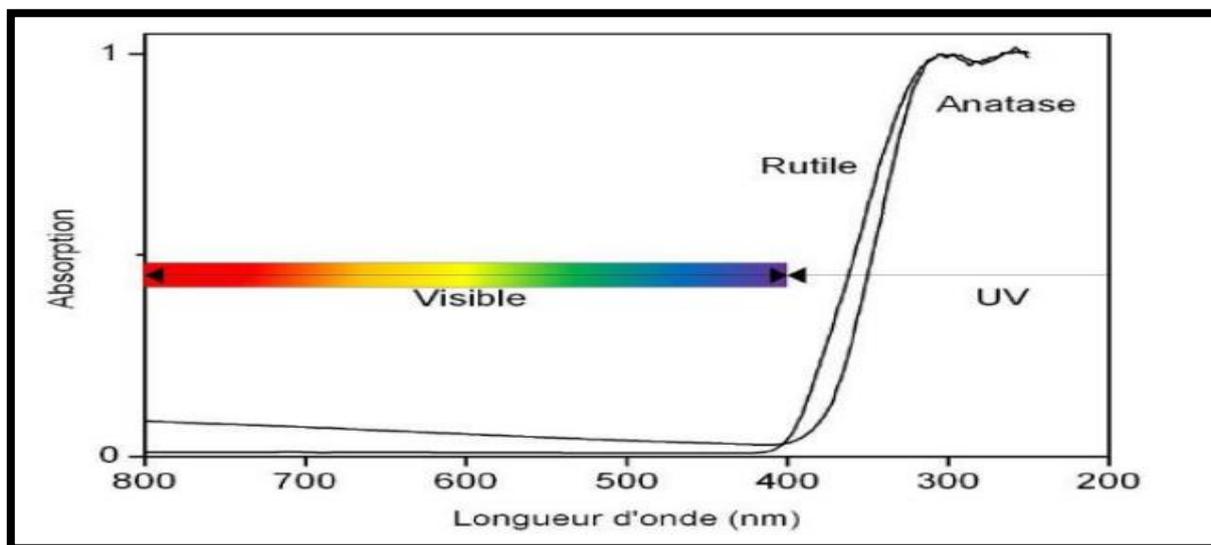
## I.2 .5. Propriétés du dioxyde de Titane:

### I.2 .5.1. Propriétés optiques:

Le matériau TiO<sub>2</sub> a été étudié de manière approfondie car il confère un caractère nano et un film mince TiO<sub>2</sub> à la stabilité chimique élevée montre une transparence élevée dans le visible et la région infrarouge du spectre alors qu'il est absorbant dans la région UV [37]. Pour nous, nous avons utilisé la transmission optique pour l'optimisation et la caractérisation des couches. La variation des films optiques se traduit à l'inverse de la variation de l'épaisseur de 3,6 eV à 3,8 eV respectivement [38]. Son insensibilité à la lumière visible du fait de sa bande interdite de 3,2 eV. Il présente des valeurs de Transmittance élevées des films dans la zone visible [19]. Parmi les écuries cristallines des trois phases, le rutile à l'indicateur le plus élevé ( $n \sim 2,66$ ) supérieur à celui de la variété anatase ( $n \sim 2,54$ ). Ceci, associé à un coefficient de diffusion élevé de la lumière visible, fait de la phase Rutile un pigment blanc de choix pour l'industrie (peintures, colorants alimentaires ou pharmaceutiques, etc.) [39.40].

Le TiO<sub>2</sub> se présente ainsi comme un matériau semi-conducteur avec une large bande interdite (band-gap). Les gaps du Rutile, d'Anatase et de la Brookite ont pour valeur 3 eV, 3,2 eV et 3,1 eV respectivement  $E_g$  entre la bande de valence (correspondant à l'orbital O2p) et la bande de conduction (correspondant au Ti3d orbital). Ces valeurs de gap donnent lieu à des transitions correspondant à des photons se situant dans le domaine de l'ultraviolet [41].

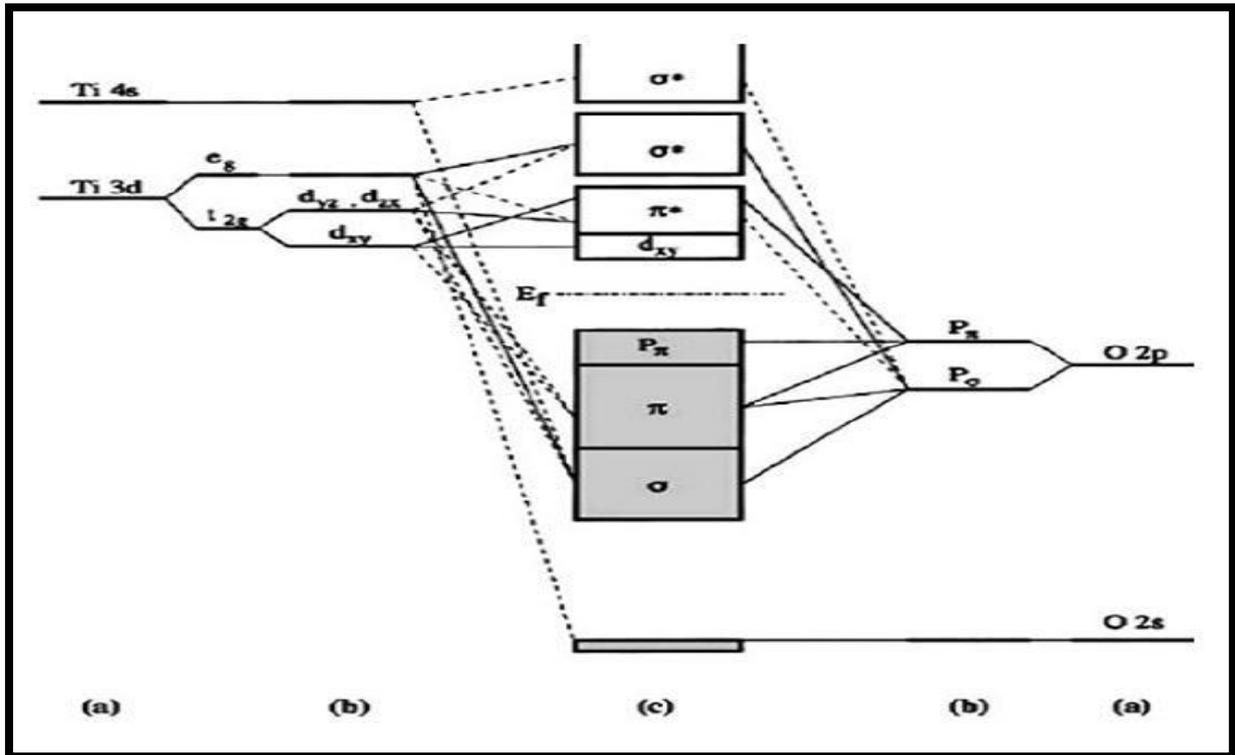
L'absorption fondamentale de la lumière correspond à des transitions entre les bandes, par exemple l'excitation d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction [42]. La figure (I.11) illustre l'absorption du  $\text{TiO}_2$  dans le domaine de l'ultraviolet.



**Figure I.11** : Absorption du dioxyde de titane dans le domaine des UV [40].

### I.2.5.2. Propriétés électroniques :

Le dioxyde de titane est considéré comme un semi-conducteur à transition indirecte. Pour la phase anatase, la bande de valence peut être décomposée en trois parties (**Figure I-12**) : une liaison  $\sigma$  venant principalement des états  $P\sigma$  de l'oxygène, une liaison  $\pi$  et une liaison  $P\pi$  venant des états  $P\pi$  non liants de l'oxygène [43]. Par contre, la bande de conduction est formée par les états  $3d$  du titane, notamment les états  $d_{xy}$ .



**Figure I.12:** Structure électronique schématique de  $\text{TiO}_2$  anatase, (a) niveaux atomiques, (b) éclatement des niveaux sous l'effet du champ cristallin, (c) niveaux d'interaction [44].

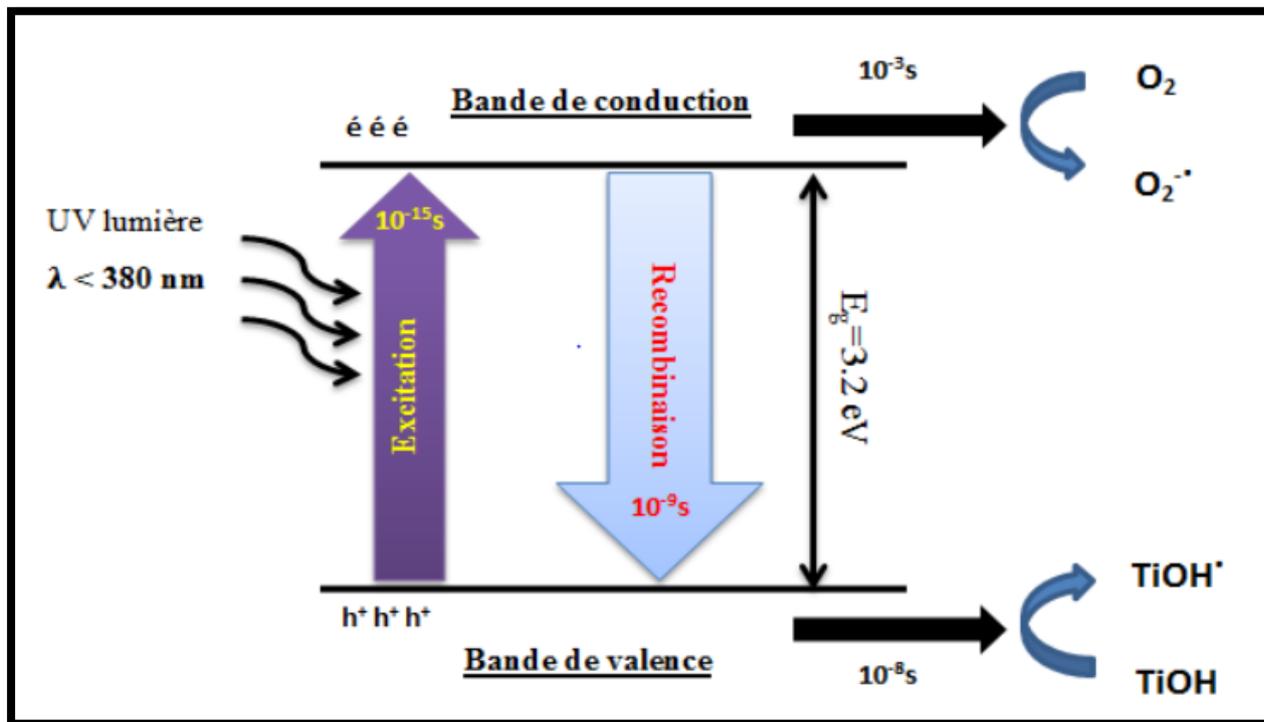
Les mailles cristallines des trois principales phases du  $\text{TiO}_2$  conduisent à différentes structures électroniques ayant des bandes interdites dont la largeur varie avec la forme allotropique de  $\text{TiO}_2$ : 3,0 eV pour le rutile, 3,2 eV pour l'anatase, et 3,1 eV pour la brookite. Ces valeurs sont associées à une forte absorption dans le domaine ultraviolet [43].

### I.2.5.3 : Propriétés photocatalytique :

Ces dernières années, la photocatalyse semi-conductrice utilisant du  $\text{TiO}_2$  a été appliquée pour résoudre des problèmes environnementaux tels que la détoxification de l'eau et de l'air. Le mécanisme général des réactions photocatalytique sur  $\text{TiO}_2$  peut être expliqué dans la (figure I .13). Ce processus d'excitation crée un électron dans la bande de conduction et une vacance d'électrons dans la bande de valence. Ces paires électron-trou générées par les photons peuvent soit se recombiner, soit participer à des réactions redox.

La majorité des paires électron-trou générés par les photons se recombinent avec dissipation thermique, car le taux de recombinaison est rapide et se produit en quelques nanosecondes. Certaines paires électron-trou migrent avec succès vers la surface, où elles réagissent avec des accepteurs et des donneurs d'électrons adsorbés. La migration et les réactions de surface sont des processus Lents, de quelques dizaines de nanosecondes à quelques

millisecondes. Les particules de dioxyde de titane modifiées ou dopées avec d'autres semi-conducteurs ou métaux ont atteint des états stables qui peuvent piéger les électrons, Ce qui réduit les taut de recombinaison [45].



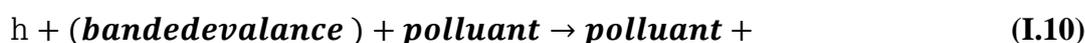
**Figure I.13:** Le mécanisme général des réactions photo-catalytiques sur TiO<sub>2</sub> [45].

➤ **Mode d'action photocatalytique du TiO<sub>2</sub>:**

L'activité photocatalytique du TiO<sub>2</sub> est un procédé bien connu et utilisé pour dégrader ou transformer chimiquement des composés organiques en substances moins nocives pour l'environnement ou la santé [46]. Le processus photocatalytique est basé sur l'excitation du TiO<sub>2</sub> par un rayonnement lumineux de longueur d'onde inférieure à 387 nm, ce qui correspond à une énergie supérieure ou égale à la largeur de la bande interdite (3, 2 eV) [26]:



Dans les semi-conducteurs, les paires électron-trou photo-excités diffusent partiellement vers la surface du matériau photocatalytique et réagissent chimiquement avec l'eau et les polluants organiques adsorbés à la surface de TiO<sub>2</sub>, selon les réactions (I.9) et (I.10):



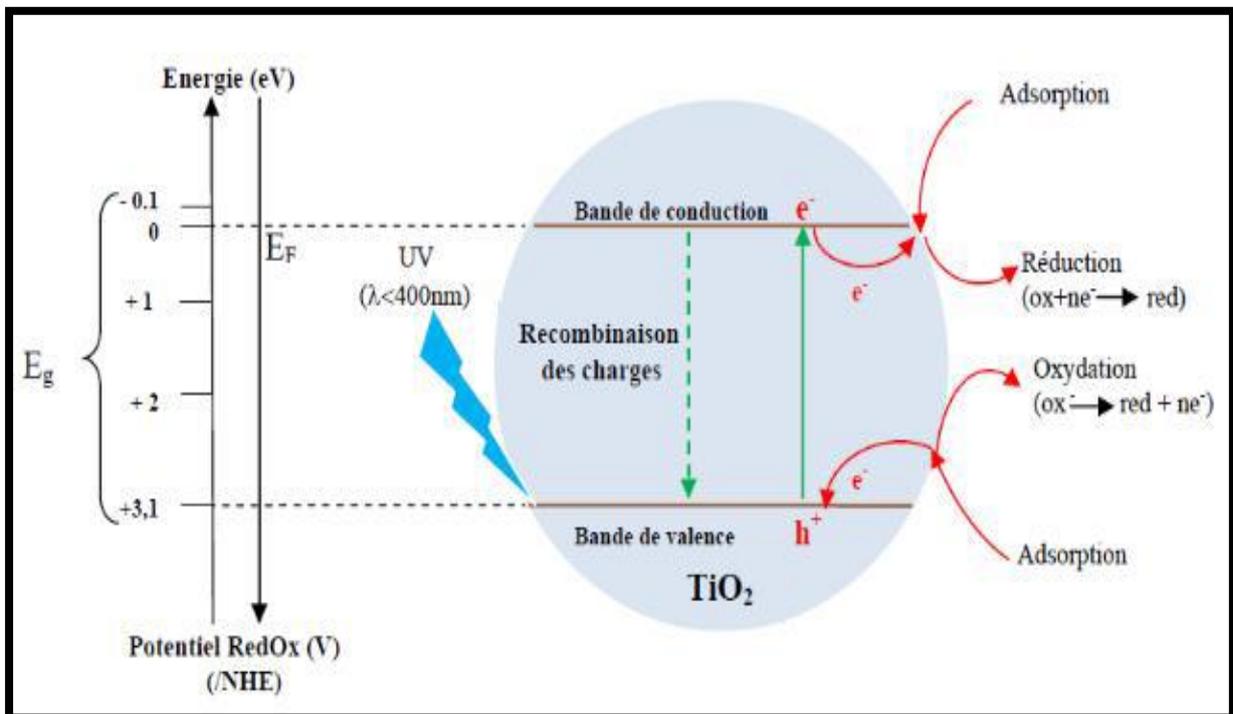
Les radicaux hydroxyles formés dans la réaction (I.11) participent également à la dégradation des polluants:



IL faut aussi considérer la réaction de recombinaison électron-trou dans le volume de la particule ou à la surface:



La vitesse de formation des paires électron-trou sous l'impact des photons de réaction (I.1) dépend de l'intensité de la lumière incidente et des propriétés optiques et physiques du photocatalyseur [47].



**Figure I.14:** Principe de la photocatalyse hétérogène avec le semi-conducteur  $TiO_2$  [47].

Cependant, la recherche en termes d'amélioration de l'activité photocatalytique semble prendre deux directions principales:

- Elargissement de la partie du spectre solaire utilisable, en dopant le semi-conducteur avec d'autres métaux.
- Cela réduirait le déficit énergétique et donc élargirait la partie active du spectre solaire.

Augmentation de la durée de vie de la paire active ( $h^+ / e^-$ ), par l'ajout dans un milieu réactionnel d'accepteurs d'électrons tels que: Ozone, peroxyde d'hydrogène,  $Fe^{3+}$  ... [46].

### **I.2.6. Applications du $TiO_2$ :**

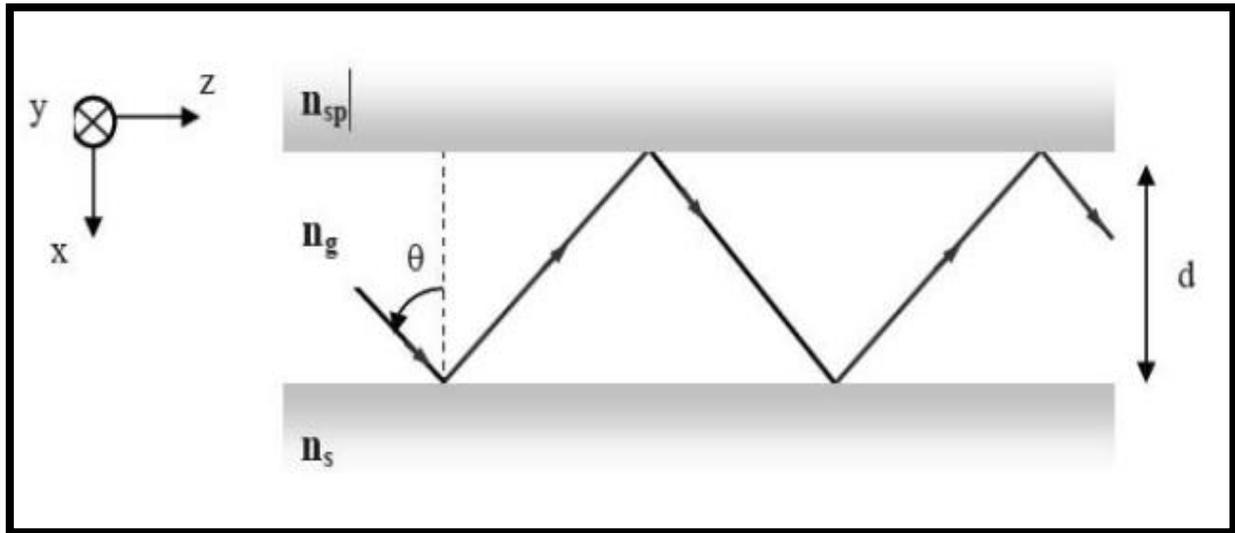
Le  $TiO_2$  (Oxyde de Titane) est un oxyde de métal de transition très important en raison de son utilisation dans diverses applications, notamment les applications optoélectroniques, les activités photo-catalytiques, les applications électro chromiques, le stockage d'hydrogène [48].

En 1972,  $TiO_2$  a fait l'objet de nombreuses recherches en tant que photo-catalyseur (SC) pour la conversion de l'énergie solaire et la purification de l'environnement depuis que Fujishima et Honda ont découvert le fractionnement photocatalytique de l'eau sur les électrodes  $TiO_2$  dans Parmi divers matériaux photo-catalytiques à oxyde SC,  $TiO_2$  est largement utilisé pour le contrôle de la pollution en raison de sa grande stabilité physique [21].

Les films minces de dioxyde de titane ont attiré beaucoup d'attention ces dernières années avec leurs propriétés photochimiques et électroniques distinctives, résultant en leur utilisation de l'application électronique en tant que films  $TiO_2$  denses utilisés dans les transistors de champ et la mémoire d'accès om, et dans les diodes Schottky, les technologies de détection médicale, et des couches antireflet dans celles solaires. On mentionne également des applications dans l'industrie de la peinture ainsi que dans les produits pharmaceutiques, la céramique et certains appareils électriques. IL est utilisé comme tampon dans les appareils électroniques minces et comme matériau auxiliaire dans les systèmes multi-magnétiques [49]. IL est largement utilisé dans de nombreux domaines  $TiO_2$  peut être utilisé comme revêtements de biocapteurs, matériaux médicaux biologiques, et la purification des eaux. D'autre part, la structure rutile du film mince  $TiO_2$  est largement décrite comme un matériau de compatibilité sanguine favorable et peut être efficace pour la fabrication de valves cardiaques artificielles.

#### **I.2 .6.1. Applications 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. Cette technologie est bien établie dans le domaine de l'optique intégrée sur verre [50].



**Figure I.15:** Schéma de propagation d'un rayon lumineux dans un guide d'onde planaire [51].

Où:  $n_s > n_g > n_{sp}$

**$n_s$**  : indice de réfraction de substrat.

**$n_g$** : indice de réfraction de la structure guidant de  $TiO_2$ .

**$n_{sp}$** : indice de réfraction de l'air = 1.

**$d$** : Epaisseur de la structure guidant.

### I.2.6.2 : Application photo catalytique du $TiO_2$ :

La définition correcte de la photo catalyse inclut le procédé de photosensibilisation par lequel une altération photochimique est réalisée sur une espèce chimique résultant de l'absorption initiale d'une radiation par d'autres espèces chimiques appelées photosensibilisateurs. La photo catalyse hétérogène met en jeu des photo-réactions à la surface du catalyseur. La photo catalyse hétérogène est un procédé complexe qui a fait l'objet de nombreuses études de recherche. Comme pour tout procédé incluant des réactions en phase hétérogène, le procédé photo catalytique peut être divisé en cinq étapes :

1. transfert des molécules réactives dispersées dans le fluide vers la surface du catalyseur.
2. adsorption des molécules réactives sur la surface du catalyseur.
3. réaction sur la surface de la phase adsorbée.
4. désorption des produits.
5. éloignement des produits de l'interface fluide/catalyseur. Les réactions photocatalytique avec le  $TiO_2$ , sont limitées à des longueurs d'ondes inférieures à 400 nm, c'est-à-dire dans l'ultraviolet UV (**figure I.16**) [52].

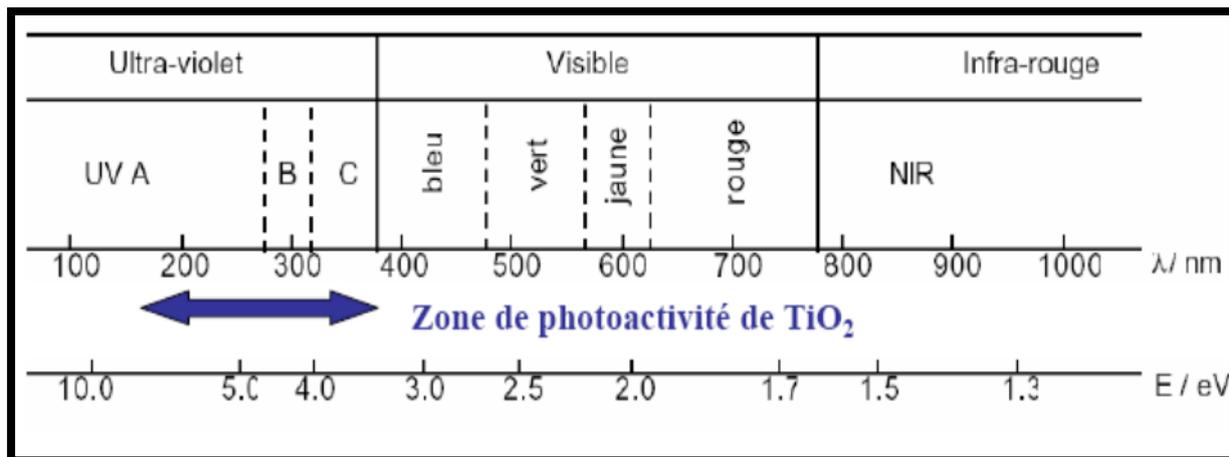


Figure .I .16 : Spectre de la lumière avec la zone d’action du TiO<sub>2</sub> [52].

Les matériaux pouvant travaillés dans le visible sont plus souhaitables en termes d’utilisation de la lumière naturelle. En effet, seulement 5% de la lumière solaire est utilisée dans le cas de l’anatase. Pour cette raison, le dopage de TiO<sub>2</sub> anatase an été étudié pour déplacer son gap dans le visible.

Il a été montré que le dopage par différents métaux de transition comme V, Cr, Mn, Fe et Ni, permet un décalage vers le visible de la bande d’absorption duTiO<sub>2</sub>. Ce décalage dépend de la quantité de dopant introduite. L’efficacité dans le décalage est la suivante: V, Cr, Mn, Fe, Ni. Ceci permet d’utiliser la lumière solaire plus efficacement et ce jusqu’à 20 à 30 % de mieux [53].

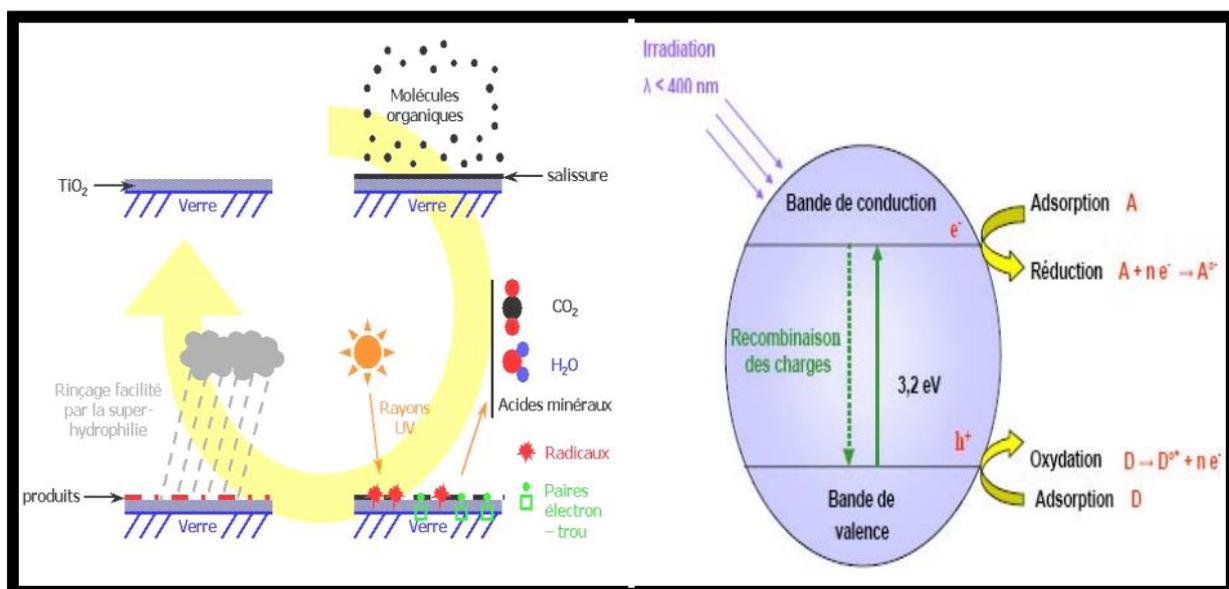
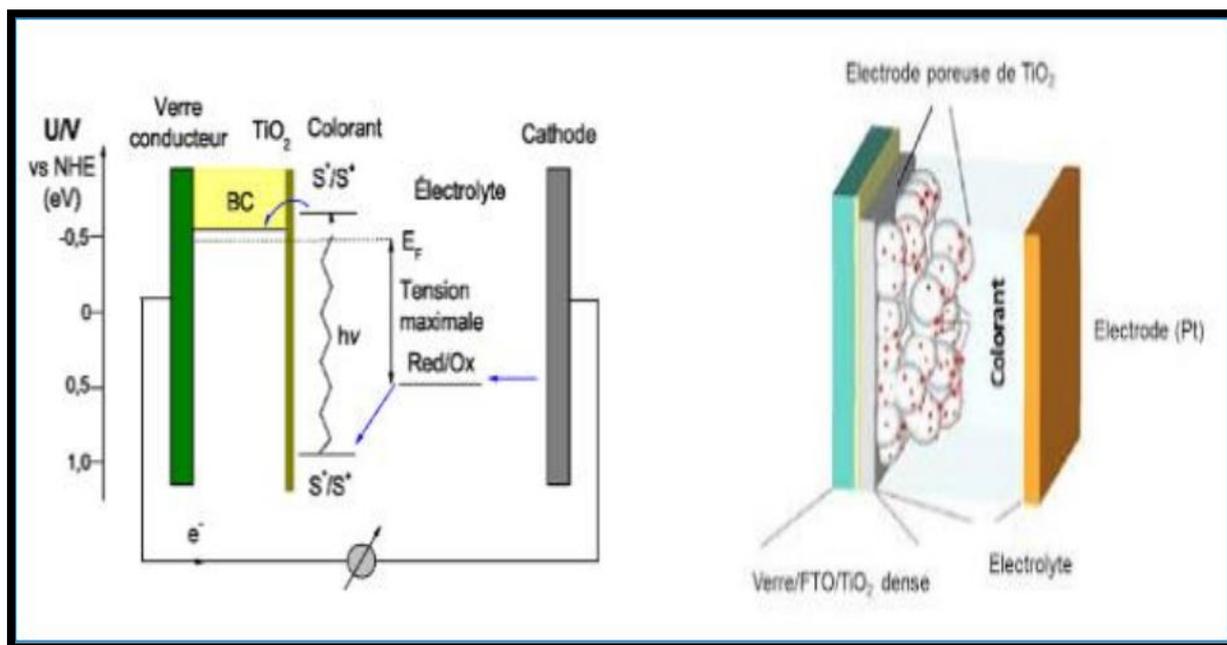


Figure .I.17: Principe de la photocatalyse hétérogène avec le semi-conducteur TiO<sub>2</sub> [53].

### I.2.6.3 : Applications photovoltaïques :

L'une des applications majeures du  $\text{TiO}_2$  est son utilisation dans les cellules photovoltaïques comme accepteur d'électrons [54, 55]. Depuis les travaux de Grätzel en 1980, le domaine des cellules solaires à colorant (DSCs) a attiré un grand intérêt, résultant de leur faible prix de revient, la compatibilité avec l'environnement et la haute efficacité photovoltaïque en comparaison avec les cellules solaires de silicium [56].

L'absorption de la lumière ne se fait que par la monocouche de molécules de colorant adsorbé chimiquement à la surface du semi-conducteur. Après avoir été excité par l'absorption d'un photon de lumière, un colorant de propriétés bien choisies, généralement un complexe organique, peut transférer un électron au semi-conducteur (injection). Le champ régnant au sein du matériau permet l'extraction de cet électron. La charge positive est transférée au colorant du médiateur (redox) présent dans la solution dont est remplie la cellule (interception) et est par son intermédiaire acheminée à la contre-électrode. Par ce dernier transfert d'électron, qui voit le médiateur retourner à l'état réduit, le circuit est bouclé **figure (I.18)** [56].

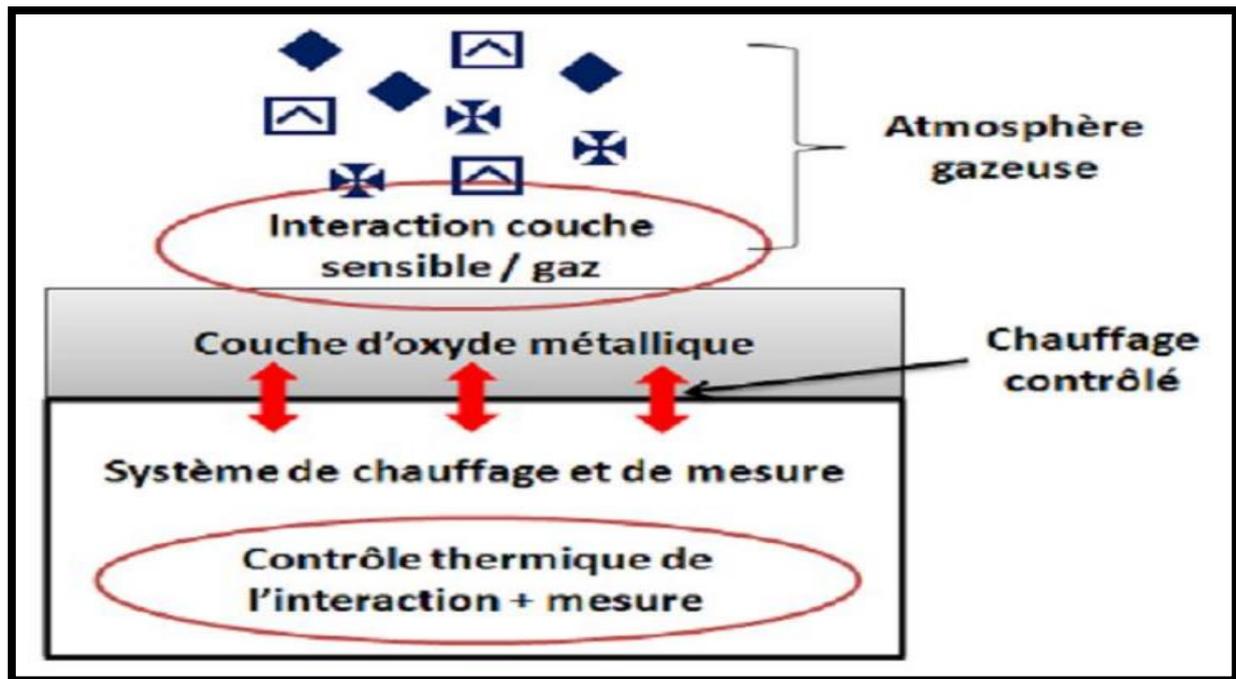


**Figure I.18 :** Représentation des principales réactions clés se produisant dans une cellule à colorant dite de Grätzel [57].

La phase anatase de  $\text{TiO}_2$ , dont la structure nanocristalline, poreuse et la taille de grains la plus petite constitue la meilleure photo-électrode dans les matériaux DSCs, car cette structure possède une surface spécifique importante, ce qui permet d'adsorber une grande quantité du colorant [58].

#### I.2.6.4 : Applications comme capteurs de gaz :

La pollution de l'air est un des problèmes qui a besoin du développement de détecteur de gaz surtout dans les pays industriels. Au début des années 60, il y a la découverte des oxydes semi-conducteurs qui sont capables de détecter des gaz (**figure I.19**). Le dioxyde de titane est un des oxydes semi-conducteurs utilisés pour sa meilleure sensibilité au gaz comme le gaz d'hydrogène, GPL (**G**az de **P**étrole **L**iquéfié) et Oxygène [59].



**Figure I.19** : Schéma fonctionnel d'un capteur de gaz [60].

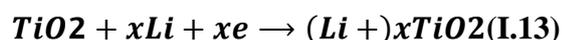
La réponse des capteurs dépend de deux facteurs, à savoir. La vitesse de réaction chimique à la surface des grains et la vitesse de diffusion des molécules de gaz à cette surface. À basse température, la réponse du capteur est limitée par la vitesse des réactions chimiques. À une température plus élevée, la réponse du capteur est limitée par la vitesse de diffusion des molécules de gaz à cette surface. À une température intermédiaire, les valeurs de vitesse de deux processus deviennent égales et la réponse du capteur atteint alors son maximum. Selon ce mécanisme, il existe une température spécifique pour chaque gaz à laquelle la réponse du capteur atteint sa valeur maximale [61].

#### I.2.6.5 : Applications dans les systèmes électrochrome :

Soumis à un champ électrique, les matériaux électrochrome ont la propriété de changer de couleur, et ce de manière réversible. Ces systèmes permettent donc de moduler la transmission du flux lumineux. En effet, des dispositifs fonctionnant en réflexion équipent déjà

les rétroviseurs des voitures haut de gamme. Bientôt des fenêtres intelligentes, permettant de contrôler la luminosité, seront sur le marché [62]. Dans le cas qui nous intéresse, les semi-conducteurs à base d'oxyde de métaux de transition et notamment le dioxyde de titane  $TiO_2$ .

Cette propriété résulte du changement d'état d'oxydation des cations métalliques qui composent l'oxyde. Selon que la structure de la couche mince de  $TiO_2$  est amorphe ou cristalline, la transmission lumineuse sera modulée soit par absorption soit par réflexion. En fait, la structure des dispositifs électrochrome est complexe. Ils sont formés par la superposition de trois revêtements pris en sandwich entre deux plaques de verre conductrices. La variation de la transmission optique est généralement due à la coloration de la couche électrochrome lors de l'insertion de cations  $H^+$  ou  $Li^+$ , ce qui correspond à un oxyde de valence mixte, selon la réaction:



Les matériaux électrochrome possèdent donc une conduction mixte (ionique et électronique). Leurs propriétés dépendent de : la nature de la phase, taux de cristallinité, teneur en eau... Ces différents paramètres sont contrôlés par les conditions d'élaboration des couches minces. Vu les avantages de la méthode sol-gel et la souplesse de ses procédés, elle est appropriée à synthétiser ce type de matériaux [63].

## Chapitre II: Méthodes d'élaboration des couches minces



Depuis ces dernières années, la littérature concernant les différentes synthèses des oxydes sous forme de couches minces abonde. Nous proposons ici de faire un bilan des principales techniques utilisées à ce jour. Initialement les couches minces sont développées pour la microélectronique et les structures à base de silicium, les films minces ont ouvert de nouveaux champs d'applications. L'élaboration de ces dispositifs se réalise actuellement de plus en plus en utilisant ces technologies qui permettent de réduire l'encombrement et la consommation de matière (la plus souvent onéreuse). Devant la diversité des techniques d'élaboration de couches minces, nous avons regroupé les principales méthodes de dépôt de ces oxydes. Il existe deux grands types de méthodes, les méthodes dites physiques et les méthodes dites chimiques [64, 65]. La classification de ces méthodes est présentée sur le schéma de la figure II.1 :

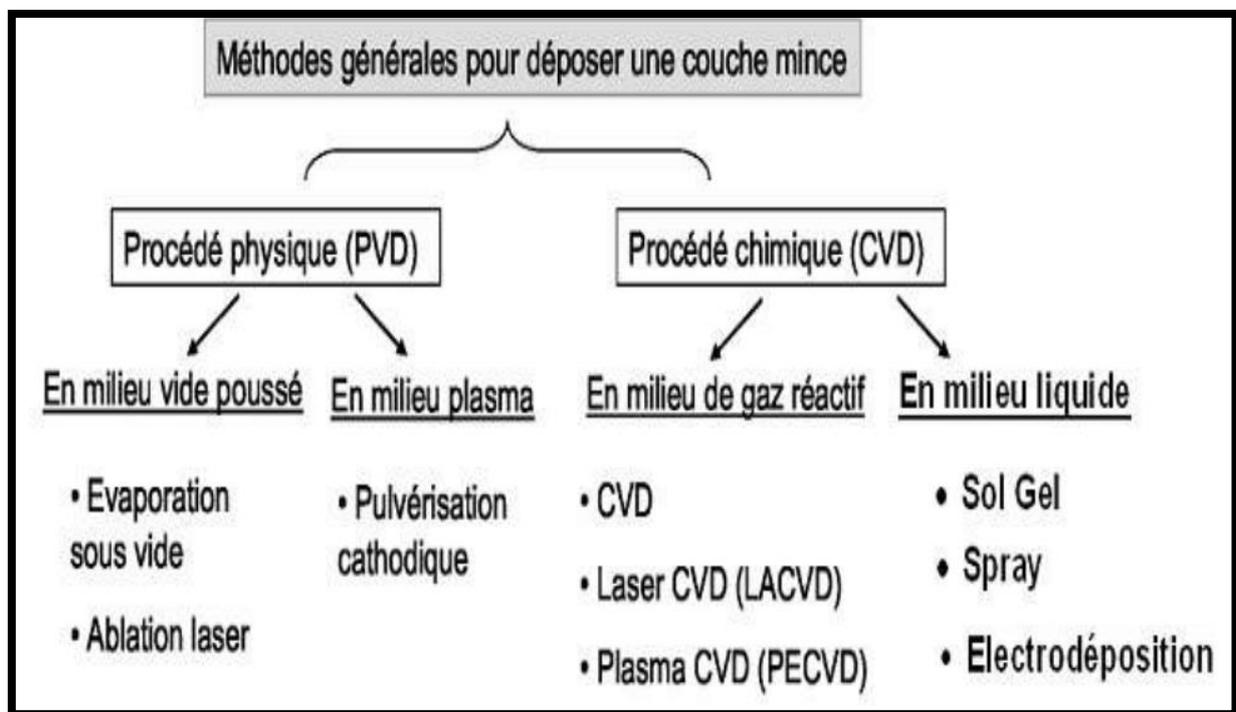


Figure II.1 : Présentation des principaux procédés de dépôt de couches minces [66].

On distingue les techniques dépôts des couches minces selon le processus utilisé à techniques de dépôt physiques et techniques de dépôt chimiques.

## II.1. Méthodes physiques:

### II.1.1. Dépôt physique en phase vapeur (PVD):

Les dépôts physiques en phase vapeur sont faciles à contrôler aussi les couches obtenues par PVD sont denses. La technique PVD est basée sur la vaporisation ou la sublimation du matériau à déposer. Celui-ci est mis dans un creuset sous vide, puis il est chauffé à haute

température à l'aide d'un filament ou avec un faisceau d'électrons intense et énergétique ou bien en utilisant un laser. Une fois évaporé, le matériau sous forme des molécules, atomes ou clusters se dépose par condensation sur le substrat formant ainsi la couche mince recherchée [67].

Le dépôt en phase vapeur physique (PVD) « Physical Vapor Déposition », présente beaucoup d'avantages par rapport au dépôt en phase vapeur chimique.

Les procédés PVD les plus utilisés sont :

- 1- Evaporation sous vide « thermique ».
- 2- La pulvérisation cathodique « sputtering ».
- 3- Évaporation par faisceau laser « ablation laser ».

## **II.2. Méthodes chimiques:**

### **II.2.1. Dépôt chimique en phase vapeur CVD:**

Le procédé de dépôt chimique en phase vapeur, utilise des précurseurs gazeux. Les différents précurseurs, sont évaporés puis transférés par des gaz vecteurs jusqu'à la surface du substrat chauffé pour former un dépôt solide. La réaction est thermiquement activée par le chauffage du substrat [68].

Le principal avantage de cette technique est la rapidité de mise en œuvre à des températures relativement basses. Le principal inconvénient de cette technique est la lourdeur des équipements, ce qui rend la synthèse assez onéreuse. De plus, on ne peut traiter que des petites surfaces de l'ordre du centimètre carré. Ce procédé permet d'obtenir des films d'épaisseurs très variables aussi bien sur substrats isolants que conducteurs. Cette technique est caractérisée par son faible coût et elle permet d'obtenir des dépôts sur des formes complexes et sans nécessité d'un vide poussé. Les principales faiblesses associées à cette technique sont la déformation du substrat due au gradient thermique et la diffusion d'impuretés provenant du substrat chauffé.

Les variantes du procédé sont :

- LPCVD (Low Pressure Chemical Vapor Déposition), c'est le cas de réacteur à paroi chaude qu'il est chauffé directement.
- PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Déposition) ou PACVD (Plasma Assisted Chemical Vapor Déposition).
- MOCVD: Métal-Organic Chemical Vapor Déposition.

Le schéma de dépôt en phase vapeur (CVD) est présenté dans **la figure II.2** :

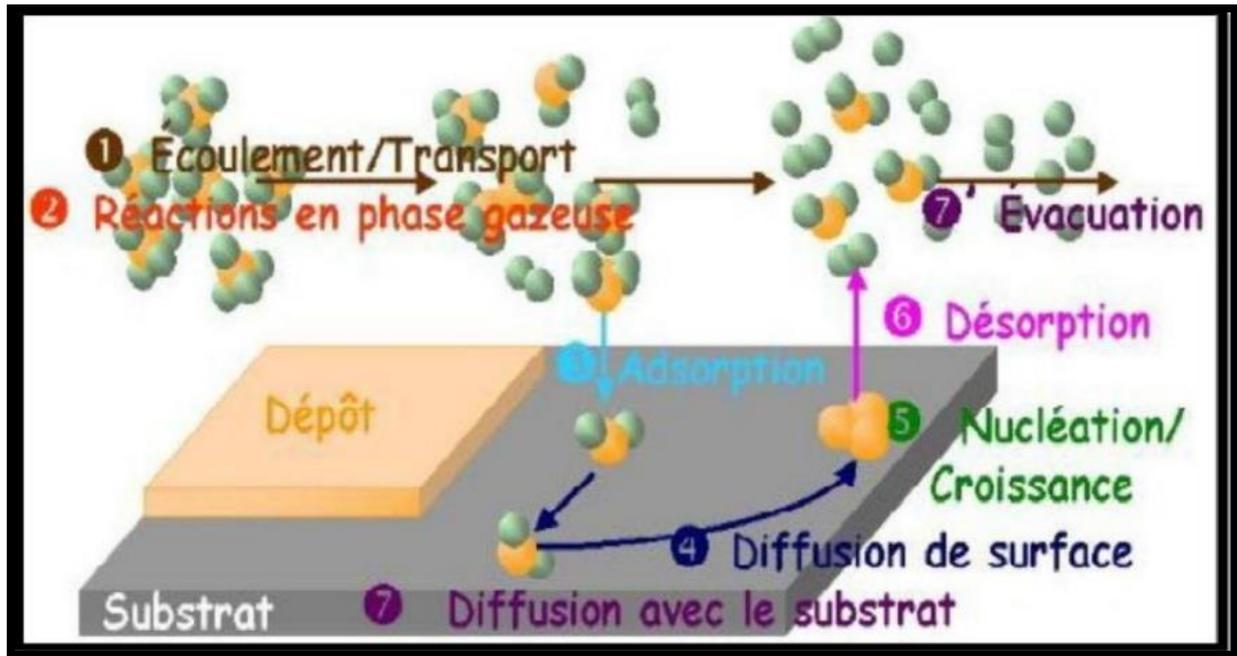


Figure II.2 : Schéma de dépôt en phase vapeur (CVD) [69].

### II.2.2. Dépôt par spray pyrolyse:

Une solution de deux ou plusieurs composés réactifs est vaporisée puis projetée à l'aide d'un atomiseur sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation thermique de la réaction chimique entre les composés réactifs et le substrat. L'expérience peut être réalisée soit à l'air, soit sous atmosphère contrôlée [53].

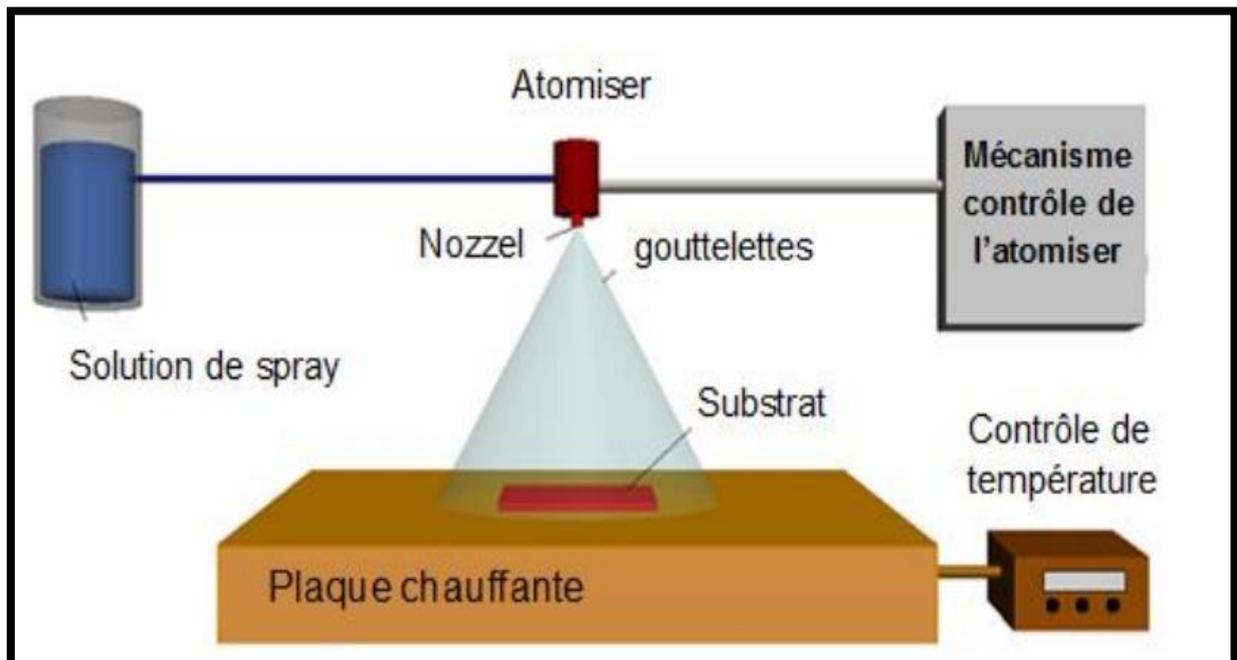


Figure II.3 : Le schéma général du dépôt par spray pyrolyse [70].

**II.3: La méthode sol-gel:**

La technique sol-gel est un procédé d'élaboration de matériaux permettant la synthèse de verre, de céramique et de composés organo-minéraux, à partir de précurseurs en solution. Elle permet de réaliser, dans des conditions dites de chimie douce [71].

La synthèse par la méthode Sol-Gel est celle qui est de plus en plus utilisée et ce pour les différents avantages qu'elle offre. De plus, la souplesse des processus Sol-Gel, permet de confectionner des films minces ayant les propriétés souhaitées. La base du procédé sol-gel est supposée sur : Une solution à base de précurseurs en phase liquide, se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques de type polymérisation à température ambiante. Le processus sol-gel comprend trois étapes [30]:

- Préparation de la solution de déposition.
- Formation de la couche mince par la méthode de trempage ou bien celle de tournette.
- Traitements thermiques.

**II.3.1. La chimie du procédé sol-gel:**

Le principe du procédé sol-gel, construit sur la base de «solution de précurseur» [72]. 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 [73, 56].

**a) Le sol :**

Comme étant constitué de particules (métaux) solides en suspension dans un solvant. Les particules sont donc dispersées par le solvant [74].

**b) Le gel :**

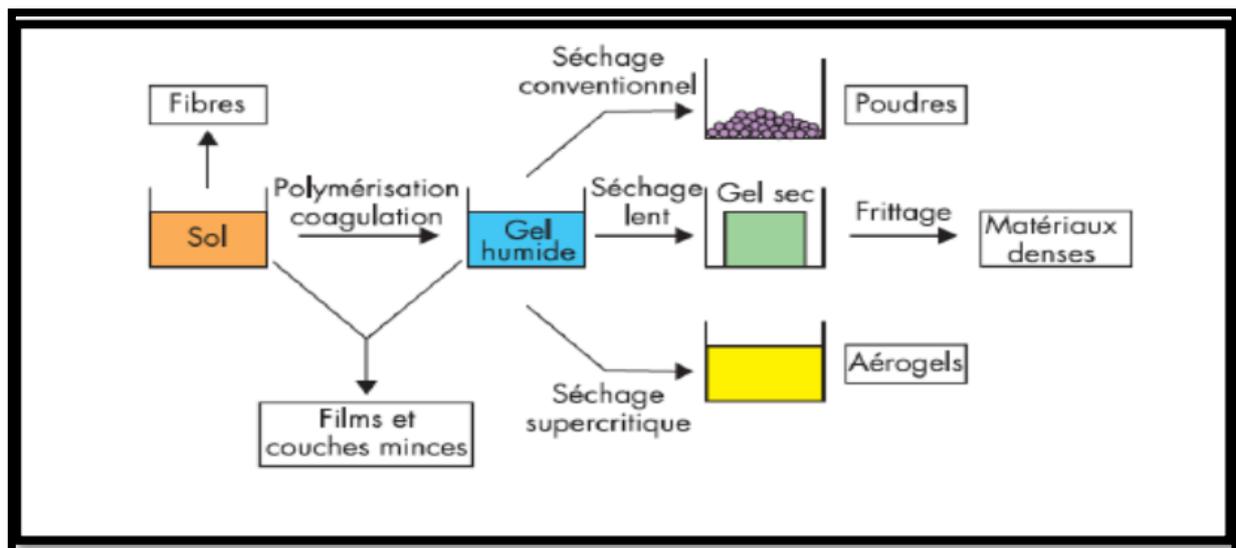
Est défini comme un système biphasé dans lequel les molécules de solvant (eau, alcool) sont emprisonnées dans le réseau solide. Lorsque le liquide est l'eau on parle d'un aquagel ou hydrogel. Si c'est de l'alcool on parle d'alcolgel [74].

**c) Influence de séchage :**

Lorsque l'élaboration de la solution est complète, il est possible de préparer le matériau souhaité sous différentes formes, qu'elles soient massives, en couches minces ou en poudre. Les deux types de gels suivants, les xérogels et les aérogels ne sont que

deux exemples de gels que l'on peut élaborer en monolithes massifs. Il est à noter que l'élaboration de matériau sous cette dernière forme est très délicate, le séchage s'accompagne d'une contraction, or cette contraction doit se produire de façon très homogène dans le matériau et très lentement. Dans le cas contraire, des craquelures apparaissent et le matériau peut se rompre en de nombreux fragments [30].

- **Les xérogels:** Ce type de matériau est obtenu lorsque le sol subit un séchage à pression atmosphérique et à température ambiante ou légèrement supérieure. Le produit ainsi préparé, présente une texture poreuse. Cette méthode a la caractéristique principale de générer un possible effondrement de la texture lors de l'évaporation des solvants.
- **Les aérogels:** Pour remédier au problème de contraction du matériau lors du séchage à température ambiante et à pression atmosphérique, il est possible de contourner le point critique du solvant. L'aérogel fabriqué par cette méthode est caractérisé par une très grande porosité pouvant atteindre 90% d'où une densité très faible. De plus la structure du réseau du gel est conservée. Cette méthode oblige à travailler avec des températures et des pressions élevée [30].



**Figure II.4:** Xérogel, séchage classique (évaporation normale) entraînant une réduction de volume allant de 5 à 10 % [75].

### II.3.2. Mécanismes réactionnels de la méthode Sol-Gel:

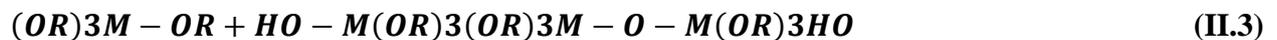
L'exposé des différentes étapes de formation de l'oxyde permettra par la suite de comprendre le rôle de chaque constituant des solutions élaborées. Le procédé sol-gel repose sur deux réactions : l'hydrolyse et la condensation.

a) **L'hydrolyse** : Pour que les alcoxydes puissent condenser à température ambiante, l'hydrolyse des groupements -OR doit débiter le processus réactionnel. Cette étape est nécessaire pour donner naissance aux groupements hydroxyles -OH:



L'hydrolyse est une substitution nucléophile d'un ligand -OH à un ligand -OR. Elle s'accompagne d'une consommation d'eau et d'une libération d'alcool. Au cours de cette étape, on crée la fonctionnalité du précurseur vis-à-vis de la polycondensation [76].

b) **la condensation**: Les groupements -OH générés au cours de l'hydrolyse sont de bons nucléophiles et vont au cours de la condensation, entraîner la création des ponts :



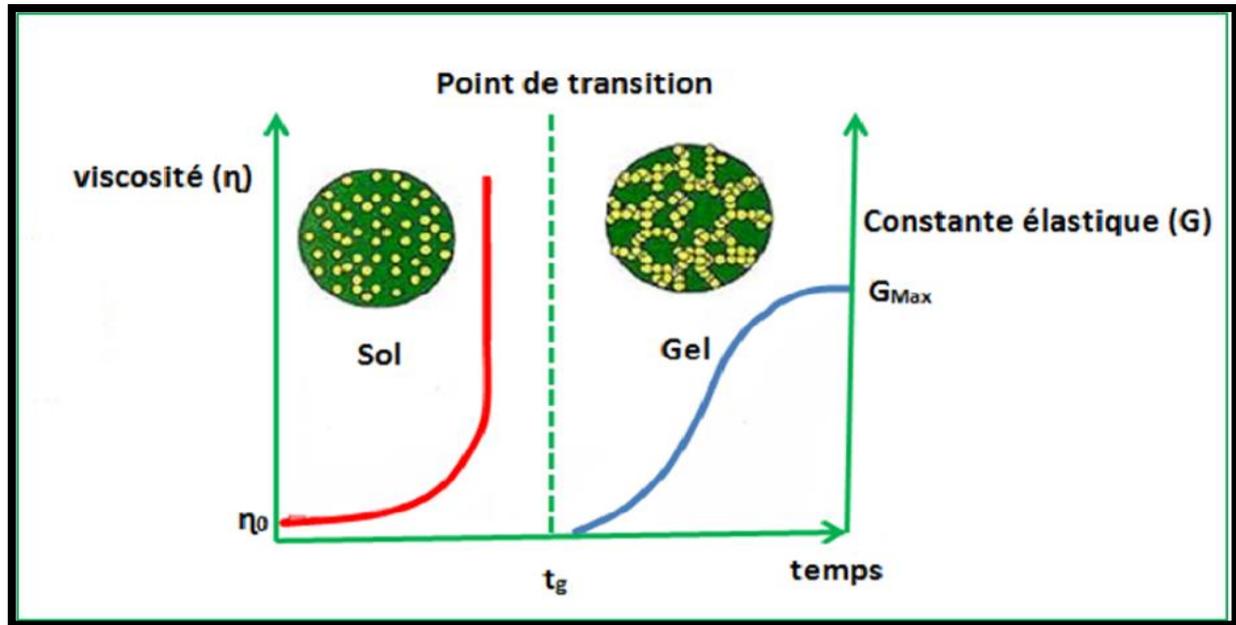
Tout comme l'hydrolyse, la condensation modifie la sphère de coordination du métal, mais n'augmente pas sa coordinance. Lorsque ces deux réactions sont achevées, on obtient un gel. La transformation de la solution en un amas polymérique solide est alors généralement appelée la transition sol-gel [77].

### II.3.3: 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 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) [78].

L'évolution de la viscosité d'un sol et celle de son module de Coulomb, sont ainsi présentées schématiquement sur la (figure II.5) en fonction du temps : à 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 [79]. Leurs éliminations se font par l'évaporation.



**Figure II.5 :** Evolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel,  $t_g$  correspond au temps au bout duquel la transition sol-gel est atteinte [80].

#### II.3.4. Influence de différents paramètres sur la couche mince de $TiO_2$ :

Au cours de la déposition, il y a une compétition entre cinq forces qui régissent l'épaisseur de la couche :

- Résistance de viscosité.
- Force de gravité
- Force résultante des tensions superficielles.
- Force d'inertie des couches frontières du liquide arrivant à la région de déposition.
- Gradient des tensions superficielles.

Dans la théorie précédente, l'influence de l'évaporation est négligée. En réalité, la couche s'amincit à cause de l'évaporation en sortant du bain de déposition. Cet amincissement augmente la concentration du sol. D'autre part, il y a aussi l'influence des espèces inorganiques entrainées dans la couche. Ces espèces se concentrent par évaporation en sortant du bain. Elles se concentrent encore durant la dernière étape du processus de déposition grâce à la pression capillaire  $C_p$  causée par le recul du ménisque vapeur liquide à l'intérieur du port.

$$C_p = \frac{2\gamma \cos \theta}{r} \quad (II.4)$$

Où  $\theta$  est l'angle de contact du ménisque de recul,  $r$  est la taille du port et  $\gamma$  est la tension superficielle de l'interface vapeur-liquide [73].

### II.3.5. Paramètres influençant la cinétique des réactions:

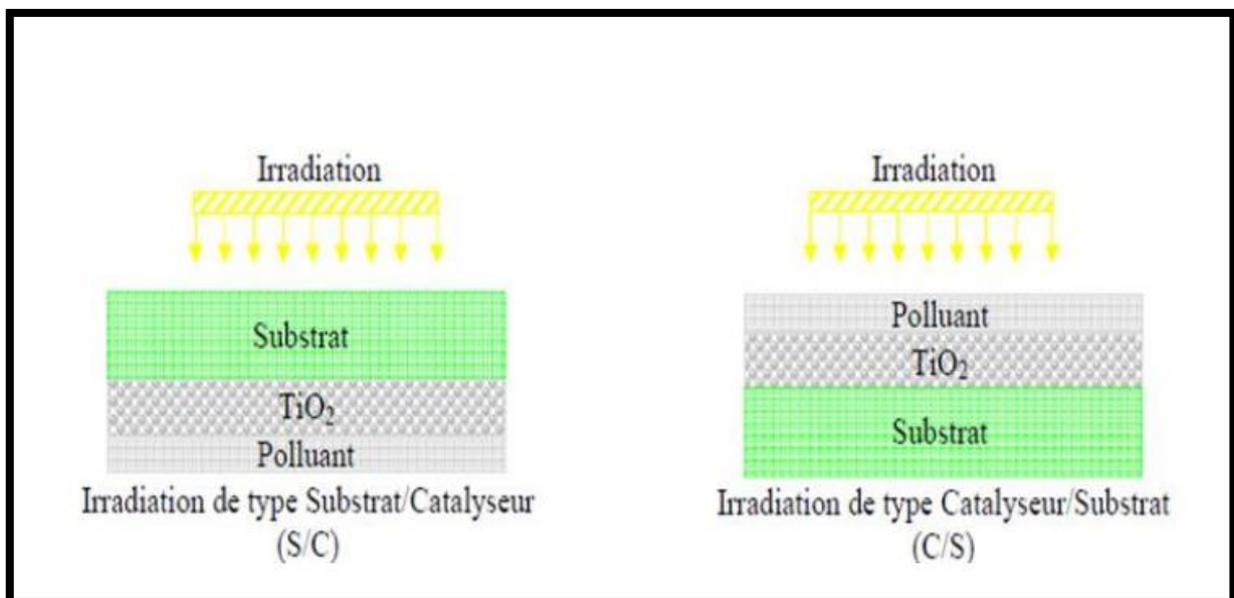
À structure des espèces condensées dépend des cinétiques de réaction relatives de chaque précurseur en solution. Les réactivités des différents précurseurs peuvent être gouvernées par plusieurs paramètres physicochimiques présentés ci-dessous:

#### II.3.5.1. La Température :

Les vitesses d'hydrolyse et de condensation augmentent avec la température dès la préparation du sol. Il en est de même pour le vieillissement du sol lors du stockage de la Solution [81].

#### II.3.5.2. Épaisseur du film :

Dans le cas de  $\text{TiO}_2$  sous forme de couches minces, l'activité photocatalytique dépend essentiellement de l'épaisseur. En ce qui concerne la cinétique de dégradation du polluant, les auteurs ont étudié deux configurations d'illumination (**figure II.6**). La première consiste à irradier le film de  $\text{TiO}_2$  à travers l'interface Substrat/Catalyseur et la seconde s'effectue dans le sens Catalyseur/Substrat.



**Figure II. 6:** Les types d'irradiations utilisées par Tada et Tanaka [82].

#### II.3.5.3. Influence du pH:

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

est la voie de synthèse la plus rapide, le gel formé est appelé «gel polymérique» : on obtient après gélification une structure ouverte.

Un taux faible d'hydrolyse (pH basique) favorise plutôt la nucléation et conduit à la formation d'une solution colloïdale. Dans le cas de la catalyse basique, la taille des pores est contrôlable (contrairement à la catalyse acide). Le gel formé est appelé «gel colloïdal» et possède une structure à larges pores (clusters) [83].

#### **II.3.5.4. Le solvant:**

Les alcoxydes ne sont pas miscibles dans l'eau, il est donc nécessaire de mélanger les précurseurs, l'eau et éventuellement le catalyseur, dans un solvant commun. Il est alors préférable d'utiliser un alcool correspondant au ligand -OR de l'alcoxydes, ceci afin d'éviter d'éventuelles réactions entre les différents composants susceptibles de modifier les cinétiques de réactions. Le sol de départ est donc généralement une solution alcoolique [83].

#### **II.3.5.5. Le choix de l'alcoxydes et de sa concentration :**

Ce choix se fait en fonction de la réactivité de l'alcoxydes, et du type d'échantillon que l'on veut élaborer. Quant à la concentration dans le sol, elle est surtout importante lors de la condensation. En effet, plus elle est faible plus les molécules aptes à se lier sont éloignées les unes des autres, ce qui retarde les réactions [73].

**II.3.5.6. Le taux d'hydrolyse :** Il influence sur la prépondérance de l'une des réactions sur l'autre [84].

#### **II.3.5.7. La vitesse de réaction :**

Elles peuvent être sensibles à la nature du solvant, pour éviter des réactions parasites entre les alcools produits lors des deux types de réactions (hydrolyse-condensation) le solvant utilisé est généralement l'alcool correspondant au ligand-OR de l'alcoxyde utilisé. Le sol départ est donc une solution alcoolique [84].

### **II.3.6. Différentes méthodes de dépositions de couches minces par voie sol-gel:**

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

#### **II.3.6.1. Centrifugation «Spin-coating»:**

La technique « spin-coating » consiste à réaliser, par centrifugation, une couche mince à partir d'une solution déposée en excès sur un substrat. La préparation d'une couche passe donc par quatre phases essentielles :

- Le dépôt de la solution sur le substrat.
- L'accélération: c'est le début de la rotation, cette étape provoque l'écoulement du liquide vers l'extérieur du substrat.
- La rotation uniforme: cette phase permet l'éjection de l'excès du sol sous forme de gouttelettes et la diminution de l'épaisseur de la couche de façon uniforme.
- L'évaporation: Durant cette étape, le substrat tourne toujours à une vitesse constante et l'évaporation des solvants les plus volatils est dominante ce qui diminue l'épaisseur du couche déposé [85].

Ces 4 étapes de dépôt d'une couche mince sont schématisées sur la figure II.7.

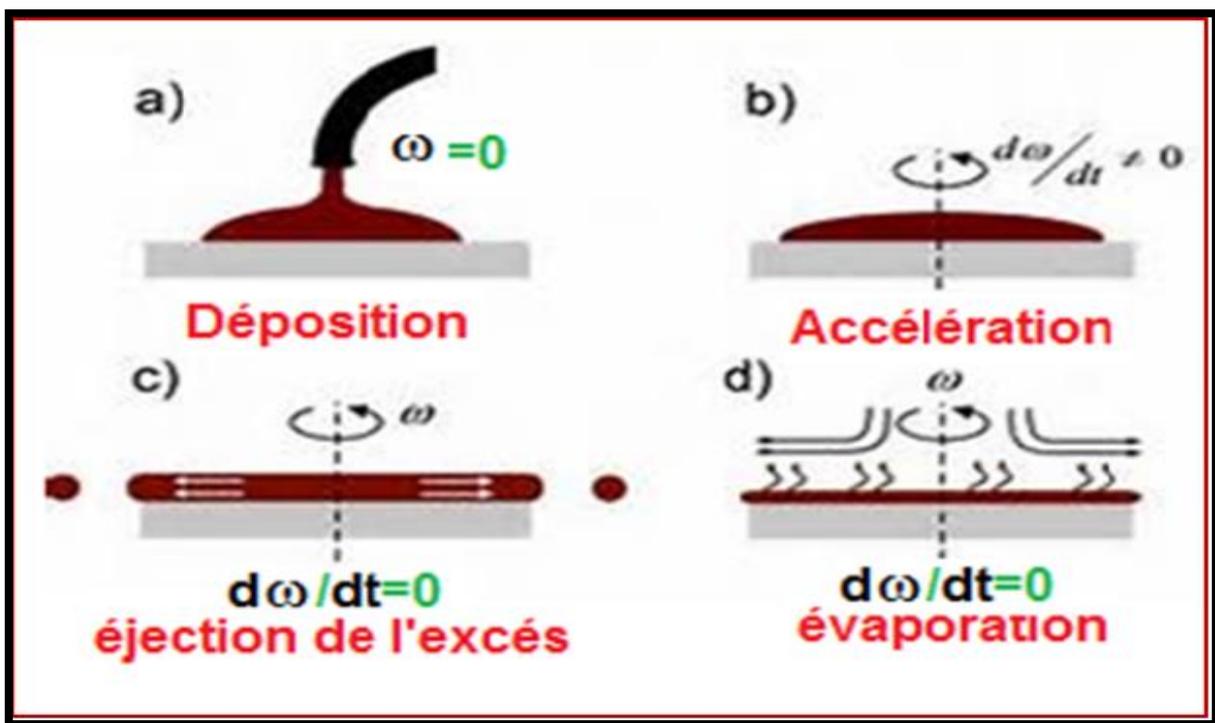


Figure II.7 : Les 4 étapes de dépôt par la technique spin-coating.  $\omega$  est la vitesse de la rotation du substrat [80].

### II.3.6.2. La technique dip-coating :

La méthode du dip-coating ou trempage-retrait, permet de déposer sur substrat un film mince homogène et transparent ayant une épaisseur très faible. La réalisation de ces films a été faite selon les étapes décrites par la figure II.8. La première et deuxième étape, décrivent le trempage du substrat dans le sol à une vitesse constante puis son retrait également à une vitesse constante. Le substrat en mouvement entraîne avec lui une partie de la solution dans laquelle les molécules des précurseurs sont diluées. La troisième étape montre les molécules concentrées à la surface du substrat par effet de drainage gravitationnel et aussi par l'effet de l'évaporation des

solvants au contact de l'air. La dernière étape montre l'augmentation de la cinétique du processus de polymérisation, ce qui donne un dépôt en surface sous forme d'un réseau tridimensionnel. La densification complète du film déposé doit être effectuée en faisant un séchage puis un traitement thermique.

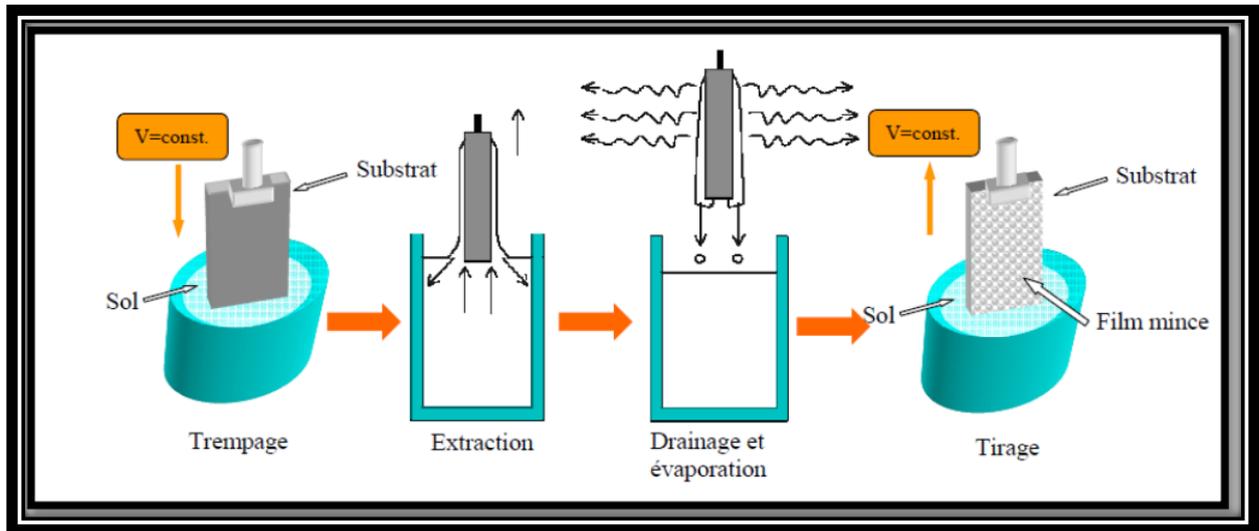


Figure II.8: Les différentes étapes pour l'obtention d'un dépôt par trempage-retrait [76].

La connaissance et le contrôle des épaisseurs des couches minces déposées sur substrat, sont très important pour l'obtention des propriétés optiques excellentes.

L'épaisseur du dépôt par ce procédé dépend de six paramètres : la viscosité du sol, la pression, la force de tirage, la force de gravitation, la résultante des forces de tension superficielle et le gradient de tension de surface. Lorsque la viscosité du liquide, notée  $\eta$ , et  $v_0$  la vitesse de tirage du substrat sont assez importantes pour minimiser la courbure du ménisque, l'épaisseur du film déposé, notée  $h$ , est estimée par la relation :

$$h = \left[ \frac{\eta v_0}{\rho g} \right]^{1/2} \quad (\text{II.5})$$

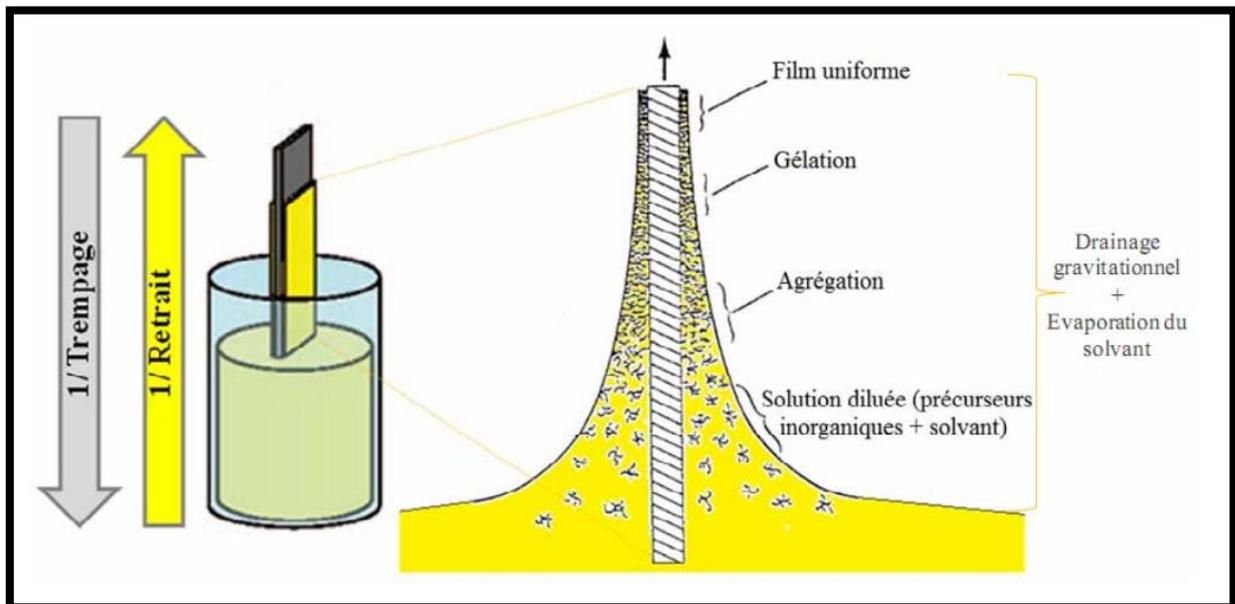
Où  $\rho$  est la densité,  $g$  la constante de gravité et  $c$  une constante égale à 0.8 pour les liquides considérés comme newtoniens. Lorsque la vitesse de tirage du substrat et la viscosité sont faibles (ce qui est souvent le cas dans le procédé sol-gel), la **relation (II.6)** est modifiée afin de tenir compte de la tension de surface  $\gamma_{LV}$ , on obtient alors :

$$h = 0.94 \frac{\eta v_0^{2/3}}{\gamma_{LV}^{1/6} \rho g^{1/2}} \quad (\text{II.6})$$

Films ne prennent pas en compte des paramètres particuliers tels que l'adhésion du substrat ou l'évaporation du solvant durant le processus qui se révèle être non négligeable [76]. Quoiqu'il

en soit, l'épaisseur du film déposée « e » est proportionnelle à la viscosité du sol ainsi qu'à la vitesse de retrait du substrat :  $\propto \eta \nu \times V_r$  m Au lieu de jouer sur les paramètres de la viscosité et la vitesse de retrait, il y a une autre façon d'accroître l'épaisseur du film déposé; c'est de réaliser des multicouches en effectuant plusieurs cycles de trempage-retrait-séchage et traitement thermique. L'obtention d'un dépôt final homogène avec une adhérence optimale, nécessite un traitement thermique entre chaque couche déposée. Un des paramètres importants à prendre en considération, c'est la qualité du substrat.

Le trempage-retrait (**dip-coating**) consiste à immerger un substrat dans une solution puis à le retirer à vitesse constante de manière à obtenir un dépôt d'épaisseur homogène (**Figure II.9**).



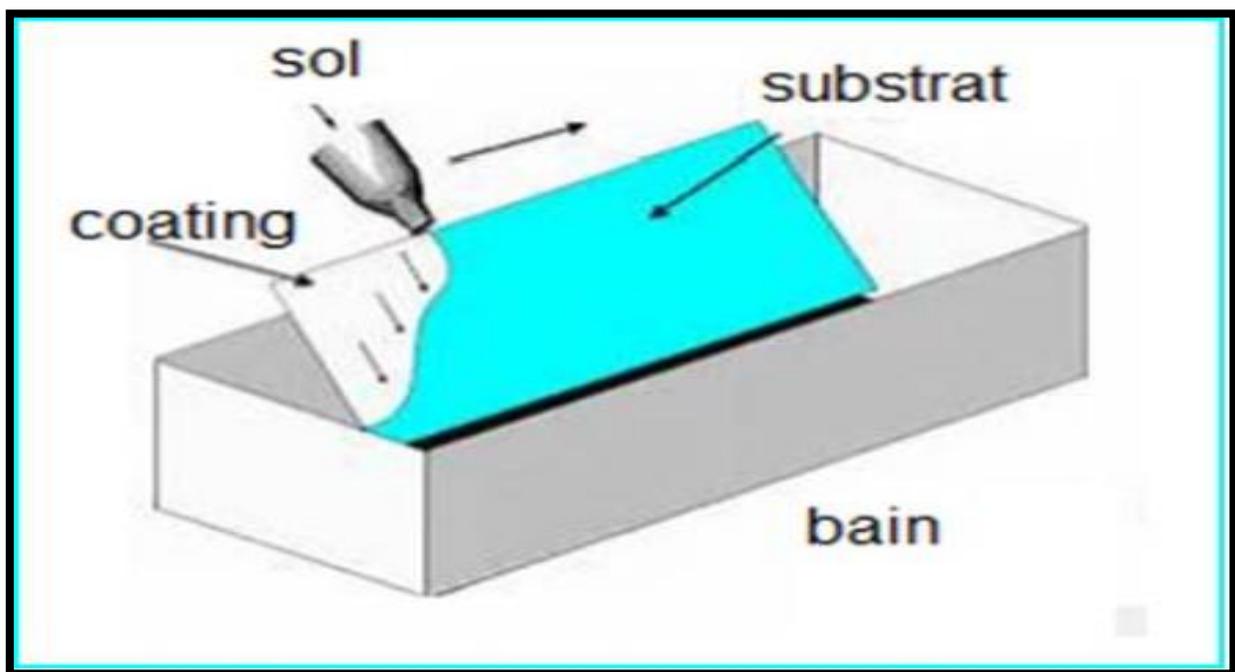
**Figure II.9:** Schéma de la formation de la couche par la méthode trempage- tirage .Tous les processus physico- chimiques présentes se déroulent simultanément [82].

**Tableau II.1 :** Paramètres qui affectent l'épaisseur des couches par «dip-coating» [85].

Paramètre à contrôler	L'épaisseur s'accroit, si :
Viscosité de la solution	↑
Vitesse du dépôt	↑
Concentration de la solution	↑
Température et temps de recuit	↓

### II.3.6.3. Flow coating:

Dans cette technique (**Figure II.10**), l'application est faite en passant les substrats sous une cascade de solution calibrée qui s'écoule sur les substrats. L'épaisseur du film dépend de l'inclinaison du substrat, de la viscosité de la solution, de la quantité de solvant et de son évaporation. Le surplus de solution est récupéré dans une cuve collectrice et introduit de nouveau dans le circuit de solution. Soit le système est muni d'une buse mobile, soit d'une rampe de buse fixe. Dans le cas de buse fixe, il est possible de faire le recouvrement en continu de bande de substrat sous un rideau de solution. L'épaisseur sera contrôlée entre autre par le débit de la solution et la vitesse de passage sous le rideau liquide [86].



**Figure II.10** : Dépôt de couches minces par flow coating [80].

### II.4. Choix des substrats:

Le choix des substrats est dicté par les propriétés physico-chimiques des couples substrat / sol et substrat / matériau à déposer. Pour le premier couple, il faut bien entendu que l'adhésion du sol liquide sur le substrat soit bonne. Pour le second couple, la première caractéristique à vérifier correspond au fait que la composition chimique du substrat ne doit pas entraîner la contamination du film mince déposé par diffusion d'espèces chimiques au cours des recuits. Suivant l'étude que l'on veut poursuivre après le dépôt, l'indice optique du substrat peut avoir son importance (**voir Tableau II.2**). Par exemple, les mesures d'optique guidée imposent que l'indice du substrat doit être plus faible que celui de la couche mince élaborée. Le coefficient de dilatation thermique du substrat peut jouer un rôle important lors des recuits nécessaires à la densification du matériau [36].

Tableau II.2: Quelques propriétés physiques des substrats [36].

Type de substrat	Indice de réfraction à 633 nm	Temp. de ramollissement 'T <sub>ram</sub> ' ou Temp. de fusion' T <sub>f</sub> '	Transmittance du substrat dans le domaine visible
Lames de verre	1,513	T <sub>ram</sub> = 550°C	Transparent
Lames de pyrex	1,472	T <sub>ram</sub> = 650°C	Transparent
Lames de silice Pure	1.457	T <sub>f</sub> = 1200°C	Transparent
Silicium poly cristallin	--	T <sub>f</sub> > 1200°C	Opaque

### II.5. Traitement thermique:

Cette étape du dépôt et de la formation des gels est suivie par deux autres opérations: le séchage et le recuit. Ces deux opérations nécessaires à l'obtention de couches minces de bonne qualité changent les propriétés structurales des matériaux utilisés.

#### II.5.1. Le séchage des couches minces:

Le séchage de la couche mince déposée est une étape très importante dans la réalisation de matériaux de qualité ; elle correspond l'évaporation des solvants résiduels par diffusion à travers les pores. Celle-ci s'accompagne par un effondrement de la structure provenant des forces capillaires P induites à l'interface liquide-vapeur à l'intérieur des pores, comme l'illustre **la figure II.11**, où les forces capillaires sont données par la relation suivante :

$$P = \frac{2\gamma \cos \theta}{r} \quad (\text{II.7})$$

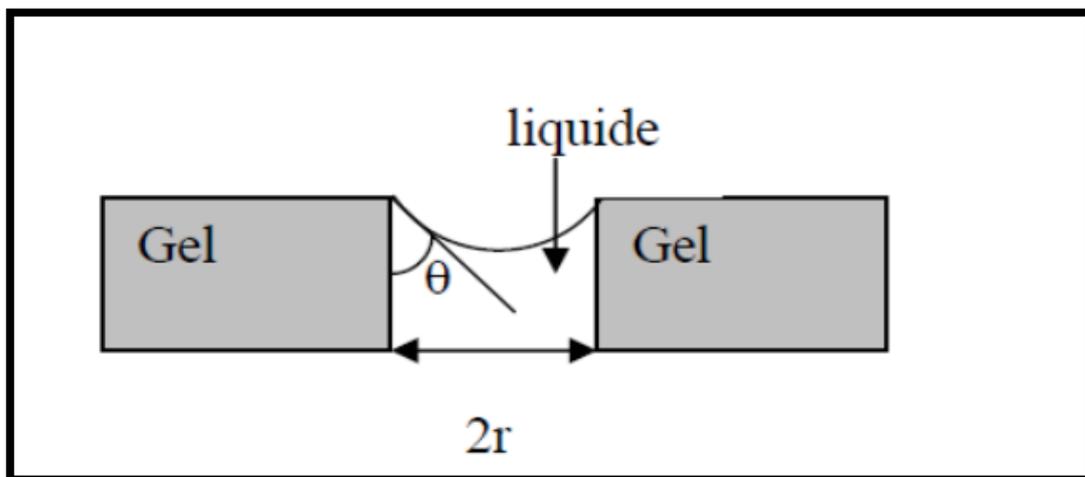


Figure II.11 : Schéma de principe de l'apparition des contraintes lors du séchage [26].

Où  $\theta$  est l'angle de mouillage,  $\gamma$  la tension superficielle du sol et  $r$  le rayon 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 50 MPa, 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 se referment avant la fin du processus d'évaporation, des craquelures apparaîtront. Pour l'élaboration de nos couches, nous avons procédé à des séchages de 15 minutes à 100 °C, après avoir attendu quelques minutes que les produits les plus volatils soient évaporés [26].

### II.5.2. Le recuit des couches minces:

Généralement, les couches minces sont amorphes après l'opération de séchage. Or 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. C'est uniquement après 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 [87].

### II.6. Avantages:

Le procédé sol-gel possède un fort potentiel pour l'élaboration de couches minces. C'est donc dans ce domaine que le procédé sol-gel trouve ses principales applications et entre en compétition avec les procédés de dépôt sous vide. Ses principaux avantages sont:

- La simplicité: Simplicité technologique de l'élaboration de la phase sol et du dépôt du film.
- Le coût peu élevé des équipements de dépôt: Ce procédé se présente d'être peu coûteux, à des coûts inférieurs à ceux des méthodes PVD.
- La rapidité: IL dure quelques secondes.
- Le revêtement simultané des deux faces (dip-coating).
- La possibilité de former des multicouches.
- IL permet également de réaliser des revêtements multi-composants en mélangeant simplement les précurseurs correspondants dans la solution de départ en une seule opération.

- IL est aussi possible d'optimiser la morphologie des films en fonction des applications recherchées.
- Le procédé sol-gel permet de réaliser des couches minces sur des supports très différents: verres, céramiques, métaux, polymères et les plaquettes de silicium. IL ouvre de ce fait, la porte à des applications très variées pour les technologies modernes.
- Possibilité de déposer sur des substrats de grande taille et de forme complexe.
- Elle permet de réaliser des couches d'épaisseur variable et contrôlable en fonction de la concentration du sol précurseur.
- Elle présente, en outre, l'avantage d'utiliser une chimie douce des températures basses (peu élevée) qui sont compatibles avec la chimie organique.
- Homogénéité et reproductibilité éventuelles des films obtenus
- IL est aussi possible de pouvoir contrôler parfaitement la stœchiométrie et de conférer une grande pureté au matériau réalisé ainsi qu'une grande homogénéité dans le sol précurseur à une échelle moléculaire, voire atomique.
- Possibilité de réaliser des couches minces d'oxydes minéraux à basse température sur des supports sensibles à la chaleur.
- Possibilité de réaliser des matériaux hybrides organo-minéraux (véritables nano composites dans lesquels les espèces minérales et organiques sont mélangées à l'échelle moléculaire) sous forme de couches minces ou monolithique avec des propriétés spécifiques [87].

### II.7. Inconvénients et limites:

- Coût très élevé de certains précurseurs.
- Globalement le temps d'élaboration est relativement long.
- Ce procédé génère un rétrécissement du matériau lors du traitement thermique.
- Le plus grand inconvénient de cette méthode type spin coating réside dans le rendement de la solution utilisée. En effet, le procédé spin-coating utilise seulement 2 à 5% de la solution versée sur le substrat, alors que le reste est éjecté en dehors du substrat, d'où on peut parler de l'inconvénient majeur de cette méthode est l'épaisseur faible du dépôt qui est de l'ordre de 50 nm après une passe du procédé. Ainsi, une itération des étapes d'étalement à la tournette et d'évaporation du solvant doit être effectuée afin d'obtenir une épaisseur de

plusieurs centaines de nanomètres, ce qui multiplie les risques de craquelures car les premières couches déposées subissent tous les recuits successifs d'évaporation. Ceci augmente ainsi les risques de court-circuit lors des tests électriques [87].

# 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  $\text{TiO}_2$  par voie Sol-Gel l'utilisation de la technique du 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. Procédures expérimentales:

Dans le présent travail, nous visons essentiellement l'élaboration et la caractérisation des couches minces d'oxyde de titane, obtenues par la méthode sol-gel à partir de l'Isopropoxide du titane en vue d'applications photovoltaïques.

Nous étudions en particulier, les caractéristiques optiques et structurales de ces couches. Nous recherchons les conditions optimales de préparation des couches minces de  $\text{TiO}_2$ , en vue de leur application aux systèmes cités ci-dessus. Afin d'obtenir des couches minces de  $\text{TiO}_2$  reproductibles et ayant une bonne adhérence, nous évaluerons l'influence des paramètres tels: la température du recuit, le nombre des couches (l'épaisseur de la couche).

#### III.1. Procédés de dépôt des couches minces de $\text{TiO}_2$ :

##### III. 1. 1. Préparation et nettoyage des substrats:

Les substrats utilisés dans notre travail sont des lames de verre (**figure III.1**). Ce choix nous permet d'effectuer une bonne caractérisation optique et électrique des couches. Le nettoyage des substrats est une étape très importante, car elle détermine la qualité d'adhérence et d'homogénéité des couches déposées, ainsi que l'uniformité de leurs épaisseurs. Les substrats doivent être dépourvus de graisses, de poussières et de rayures [30, 88].

Le procédé qu'on a utilisé pour le nettoyage de la surface des substrats de verre est décrit par les étapes suivantes:

- Les substrats sont coupés à l'aide d'un stylo à pointe en diamant (**figure. III.2**)
- Rinçage à l'eau distillée.
- Nettoyage à l'acétone pendant 5 min.
- Rinçage à l'eau distillée pendant 5 min.

- Nettoyage à l'alcool pendant 5 min.
- Rinçage à l'eau distillé pendant 5 min.
- Séchage des échantillons, avec un papier optique. On évite de toucher la surface, pour éviter toute contamination.



Figure III.1: la boîte des substrats



Figure III.2 : le stylo à diamant.

### III.1.2. Préparation de la solution de dépôt:

Afin de préparer la solution de départ, plusieurs éléments chimiques sont utilisés:

- **Isopropoxide de titane** (TTIP): c'est un précurseur moléculaire métal-organique utilisé dans notre étude, qui est utilisé pour la préparation de la solution du dépôt de  $TiO_2$  par la méthode sol-gel.

Le TTIP est bien soluble dans l'isopropanol-2.

- **L'isopropanol (propan-2-ol)**: utilisé comme solvant.
- **Acide acétique** : Un très bon catalyseur pour l'Isopropoxide de titane (TTIP).
- **L'éthanol** : Les aloxydes (Isopropoxide de titane TTIP) ne sont pas miscibles dans l'eau, par conséquent, nous utilisons le deuxième solvant organique de l'éthanol et correspondant au ligand-OR de l'alcoxyde.

Nous citons les produits utilisés dans ce travail avec certaines propriétés physiques et chimiques d'une façon générale (**figure III.3**):

Précurseur

Solvant

Catalyseur

Isopropoxide  
de titane

Isopropanol

Acideacétique  
e



Formule générale:  
Ti {OCH  
(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>4</sub>. (Ou bien  
C<sub>12</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>) noté «TTIP  
».

Masse molaire:  
284.26 g/mol.

Densité apparente:  
 $\rho = 0.955 \text{ g/cm}^3$ .

Pureté: 97%.

Apparence: Liquide  
incolore à jaune clair.

Température  
d'ébullition: 232°C

Formule  
générale: (CH<sub>3</sub>CHOHC  
H<sub>3</sub>).

Masse molaire:  
60.1 g/mol

Densité apparente:  
 $\rho = 0.78 \text{ g/cm}^3$

Pureté: 99.9 %.

Apparence: liquide  
incolore.

Température  
d'ébullition: 82.5°C

Formule  
générale: CH<sub>3</sub>COOH.  
Masse molaire: 60.052  
g/mol .

Densité apparente:  
 $\rho = 1.05 \text{ g/cm}^3$

Pureté: 98.8 %.

Apparence: liquide  
incolore, d'odeur  
acre et fortement  
vinaigrée

Température  
d'ébullition: 118°C

Solvant

L'éthanol

Formulegénérale:  $C_2H_5OH$ .Masse molaire:

Mm = 46.07 g/mol.

Densité apparente: $\rho = 0.789 \text{ g/cm}^3$  à 20 °CPureté: 94-96%Apparence: Liquide

transparent

Température d'ébullition:

78.37 °C.

**Figure III.3 :** Propriétés chimiques et physiques des précurseurs utilisés.

### III.1.2.1. Préparation des solutions:

Notre préparation de solution comprend deux phases, comme suit :

➤ **Solution A : Sans disponibilité de solvant Isopropanol (figure III.5).**

La solution conduisant au dépôt de couches minces de  $TiO_2$  a été préparée à partir du précurseur d'isopropoxide de titane: 10 ml de  $Ti(OCH(CH_3)_2)_4$  goutte à goutte avec agitation pendant 20 min, puis on ajoute 12 ml de l'acide acétique  $CH_3COOH$  pour stabiliser l'isopropoxide de titane en le complexant, pendant 20 min et avec agitation. Ensuite, on verse du 25 ml d'éthanol  $C_2H_5OH$  pour obtenir un sol moins visqueux. En fin, on met la solution sous agitation pendant 1 h 30 min.

➤ **Solution B : L'adispnibilité de solvant Isopropanol (figure III.6).**

La solution conduisant au dépôt de couches minces de  $\text{TiO}_2$  a été préparée à partir du précurseur d'isopropoxyde de titane: 7 ml de  $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$  avec agitation goutte à goutte, puis en ajoute 10 ml l'Isopropanol:  $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$  afin de diluer le composé précédent. Après agitation de 10 min, on ajoute 6 ml de l'acide acétique  $\text{CH}_3\text{COOH}$  pour stabiliser l'isopropoxyde de titane en le complexant, pendant 10 min et avec agitation. Ensuite, on verse 30 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 1 h 30 min.

Les deux solutions **A** et **B** (figure III.4.) ont été préparées à la température ambiante sous une agitation magnétique continue sous une hotte aspirante. En effet certains sols peuvent être nocifs, que ce soit par la nature toxique des précurseurs chimiques ou celle des autres produits entrant dans la composition de la solution [89].



**Solution A :**

Transparente et  
légèrement visqueuse

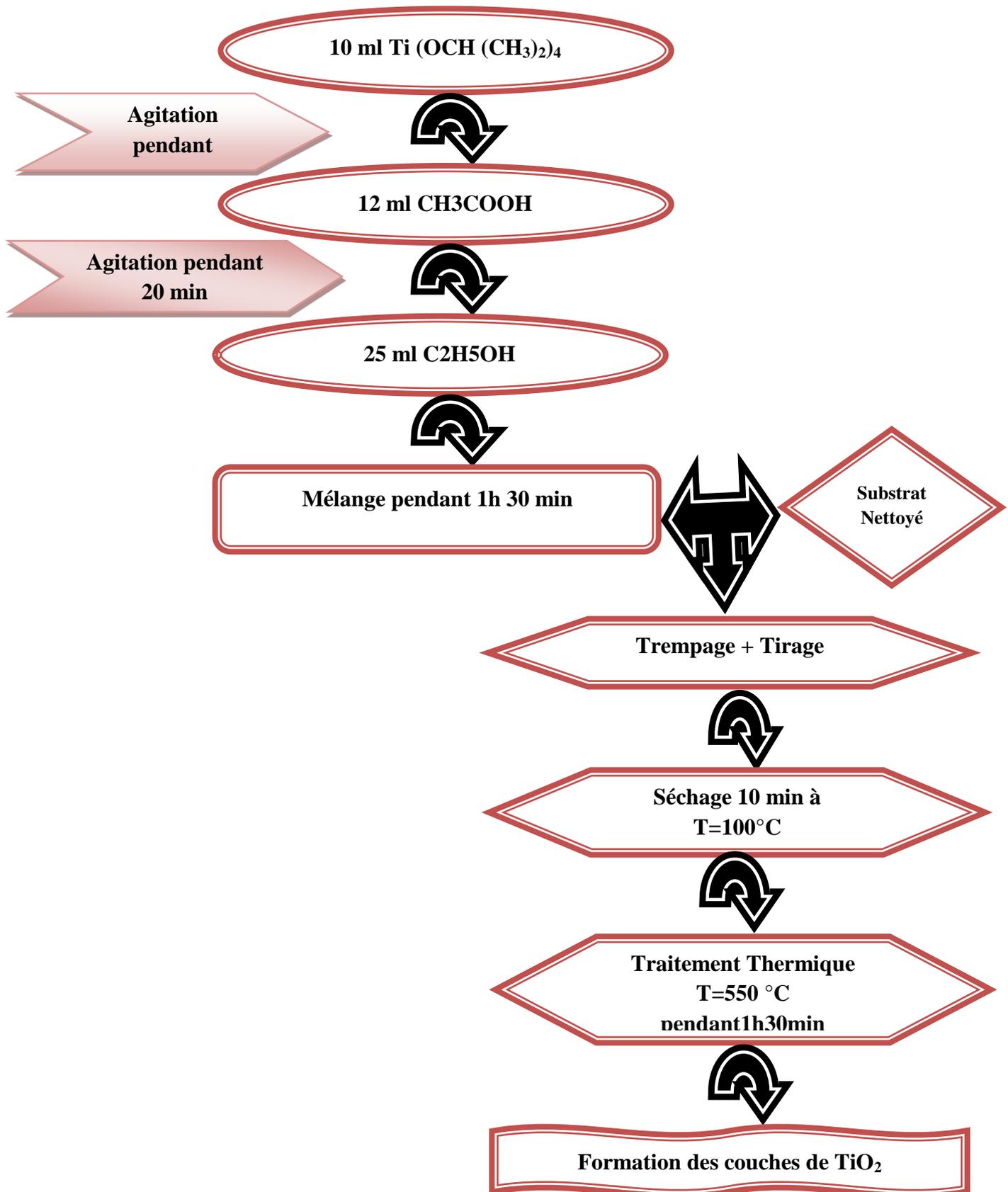


**Solution B :**

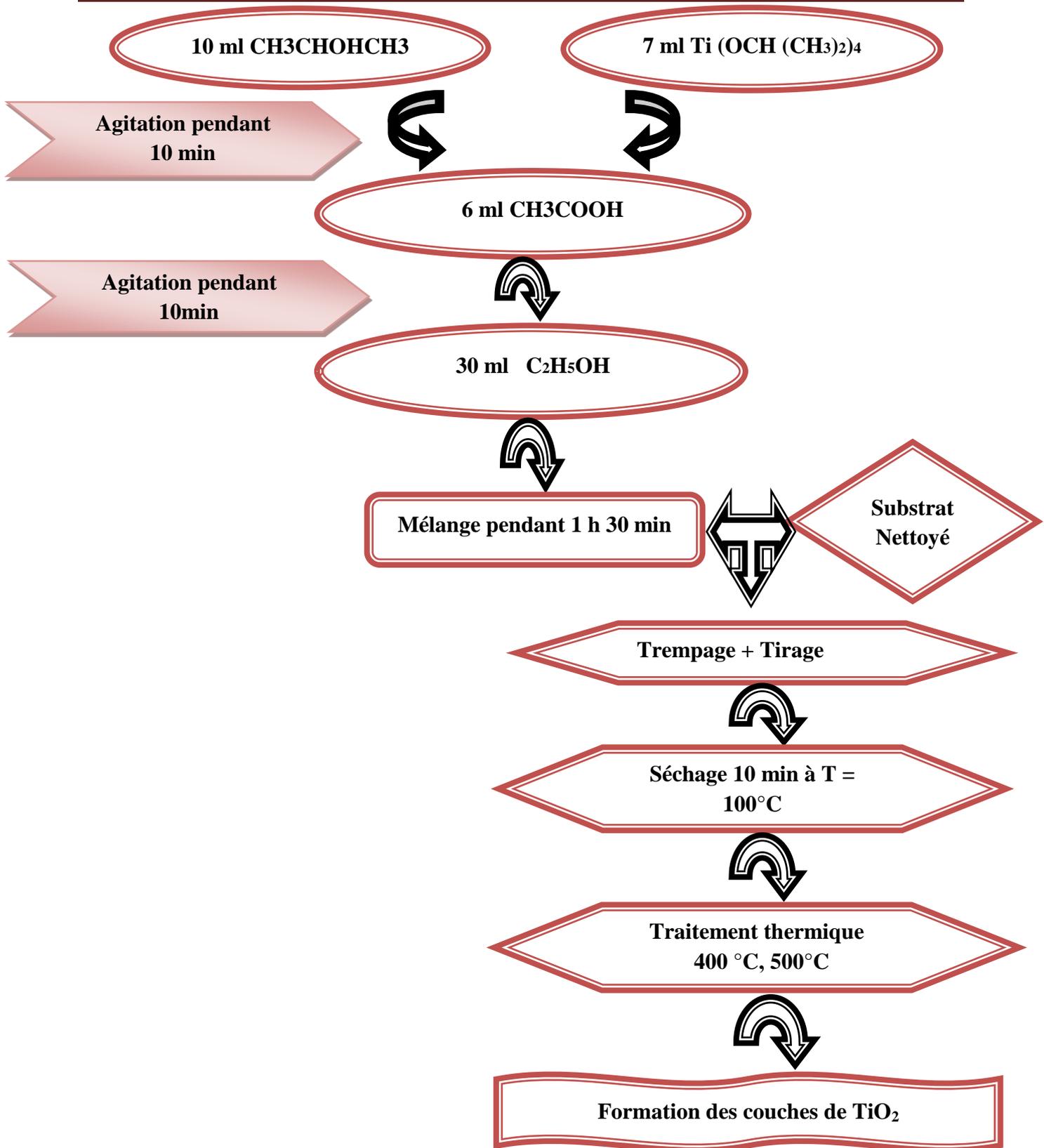
Transparente de  
couleur jaunâtre  
(doré), homogène et  
légèrement visqueuse.

**Figure III.4:** Les deux solutions A et B de dépôt .

La réussite de cette préparation va nous permettre de réaliser de bons films minces déposés sur des substrats en verre.



**Figure III.5.** Schéma de la procédure de dépôt de couche mince de TiO<sub>2</sub> par la méthode sol-gel (dip-coating) à partir de la solution A.



**Figure III.6 :** Schéma de la procédure de dépôt de couche mince de TiO<sub>2</sub> par la méthode sol-gel (dip-coating) à partir de la solution B.

### III.1.3. Dépôt par le dispositif dip-coating:

Dans le travail actuel, nous présentons la technique permettant l'élaboration des couches minces de  $\text{TiO}_2$  sur un substrat de verre par la voie sol-gel. Elle est réalisée grâce à un dispositif de trempage-tirage dans le laboratoire de physique des couches minces et applications (LPCMA) de l'Université de Biskra (**figure III.7**).

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  $200\text{ }^\circ\text{C}$  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 [90].



**Figure III.7 :** Dispositif expérimental de dépôt dip-coating model HO-TH-02B avant et après le démarrage.

C'est la méthode plus utilisée, elle paraît comme étant la plus économique pour déposer des couches sur des grandes surfaces, des deux côtés du substrat et en une seule opération. Dans cette méthode, et avec le dispositif de trempage, un substrat en verre, soigneusement lavé et séché, est trempé dans une solution de déposition [91].

L'échantillon est soigneusement disposé au-dessus de la solution. Il est fixé par une pincette et descend à une vitesse constante; une fois le substrat immergé dans la solution, on laisse quelques minutes pour stabiliser et homogénéiser la solution. Et puis nous le remontons à une vitesse constante. La stabilité de la solution est primordiale pour éviter la formation de traces

sur l'échantillon, traces qui sont généralement dues à la présence de petites vaguelettes. Nous laissons notre échantillon immobile hors de la solution pour permettre l'évaporation des solvants les plus volatils [92].

Les conditions expérimentales du dépôt sont résumées dans le tableau ci-dessous :

**Tableau III.1:** Conditions expérimentales de la chaîne de dépôt produite.

Echantillon	Vitesse d'immersion (Um/s)	Vitesse de retrait (Um/s)	Temps d'immersion (min)	Temps de séchage (min)	Nombre de dépôt	Température (°C)	Température de recuit (°C)	Temps de recuit (h, min)
Série N° :1	400	400	1	5	5	100	550	1h30min
	600	600						
	800	800						
	1000	1000						
Série N° :2	600	600	1	5	5	100	550	1h30min
			3					
			5					
			7					
Série N° :3	400	400	7	5	1	100	500	1h30min
					3			
					5			
					7			
					9			
Série N° :4	600	600	7	5	5	100	/	/
	400	400	7	5	5	100	400	1h
							500	1h30min
							550	1h30min

#### III.1.4. Etapes de la formation d'une couche mince par dip-coating:

**Immersion** : le substrat est situé au-dessus du récipient contenant la solution, après quoi immergé dans le liquide.

**Retrait** : Après avoir attendu quelques minutes la stabilisation de la surface de la solution, il est procédé à la remontée du substrat.

**Dépôt** : Le liquide s'écoule alors uniformément, laissant apparaître le film uniforme et poreux.

**Séchage :** Ce film est formé après l'évaporation des solvants les plus volatils [20].



Immersion



Retrait



Dépôt

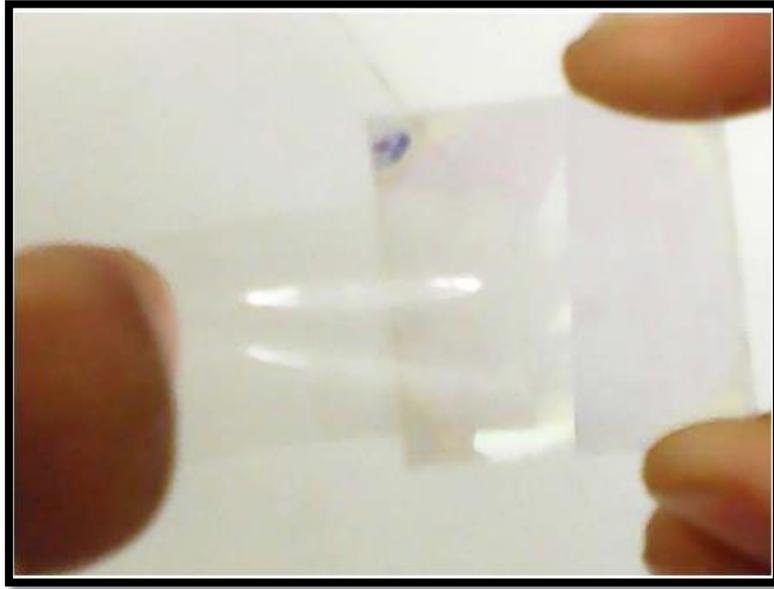


Séchage

**Figure III.8:** Les différentes étapes de la formation d'une couche mince par la méthode de trempage- tirage.

### III.1.5 .Test d'adhérence :

Il existe de nombreuses façons d'évaluer la force de la liaison entre les couches minces développées et leurs substrats (résistance interstitielle). Ce test est généralement effectué avant toute description, et dans cette étude, les couches minces déposées avec du ruban adhésif (Scotch) ont été testées en général, la force d'adhésion. Il est considéré comme "bon" si la couche adhère à la couche de base et n'en sort pas (**figure III.9**).



**Figure III.9 :** Simple test d'adhérence par le Scotch

### III.2. Techniques de caractérisation:

Il existe plusieurs techniques de caractérisation structurales, morphologique et optiques. Dans cette section on ne citera que celles utilisées dans de notre travail en essayant d'être exhaustif et en donnant le principe de fonctionnement de chaque appareil.

#### III.2.1. Diffraction des rayons X (DRX):

La diffraction des rayons X est une technique non destructive permettant de caractériser la structure cristalline des films minces. De nombreuses caractéristiques peuvent être mises en évidence par DRX: cristallisation (ou non) du film, identification de la nature des phases cristallines présentes, paramètre de maille, orientations préférentielles, taille des cristallites (inversement proportionnelle à la largeur à mi-hauteur des raies de diffraction), déformation et les contraintes dans les films.

- **Principe:**

Un rayonnement électromagnétique de longueur d'onde  $\lambda$  est envoyé sur un cristal constitué de plans atomiques séparés d'une distance  $d$ . Si la longueur d'onde est du même ordre de grandeur que la distance inter-atomique, il se produit le phénomène de diffraction. Les conditions de diffraction donnent les directions dans lesquelles on observe de l'intensité diffractée par le cristal. A cause de la différence de chemin optique parcouru, les ondes diffractées n'arrivent pas toutes en même temps et ne présentent donc pas toutes la même phase (**figure III.10**). Dans certains endroits de l'espace, ces ondes peuvent s'annuler ou s'additionner.

Le chemin supplémentaire parcouru dans le plan inférieur est  $2d\sin\theta$ . Le signal obtenu par le faisceau diffracté est de ce fait détectable si la différence de chemin entre les 2 plans atomiques introduit un déphasage multiple de  $2\pi$ , c'est-à-dire si le chemin supplémentaire est un multiple de  $\lambda$  (loi de Bragg) :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n \tag{III.1}$$

$d_{hkl}$ : Distance inter réticulaire, c.-à-d. distance séparant deux plans consécutifs d'indice (hkl).

$\theta$  : Angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié. Également appelé demi angle de déviation en géométrie dite  $\theta$ - $2\theta$  ou diffraction symétrique).

$n$  : Ordre de la réflexion.

$\lambda$ : Longueur d'onde de rayons X. du même ordre de grandeur que les distances sondées [93].

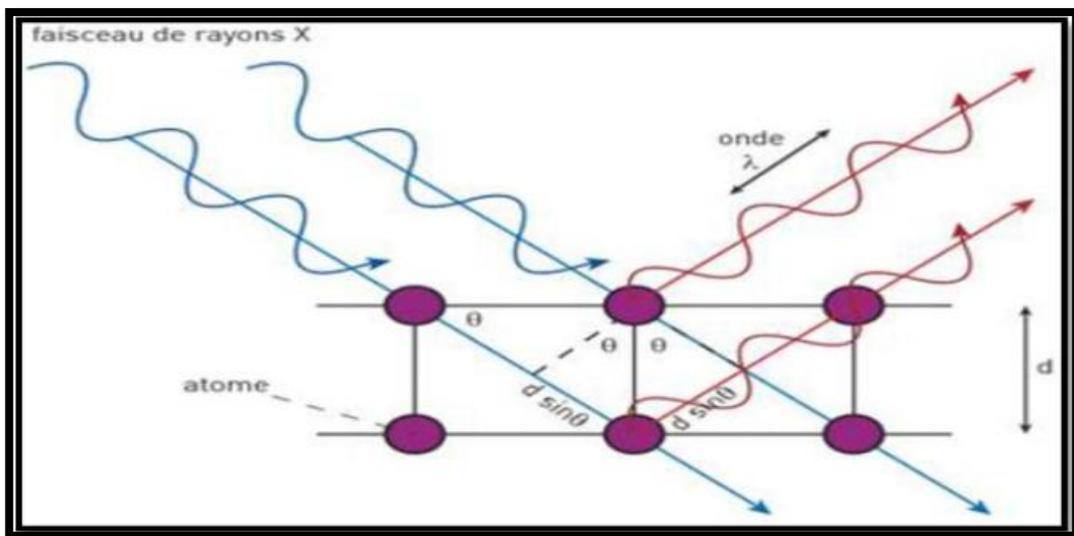


Figure III.10. Principe de la diffraction des rayons X [93].

Un balayage de l'angle de diffraction est obtenu à l'aide du goniomètre où l'échantillon effectue une rotation avec un mouvement uniforme de vitesse angulaire  $\omega$ , tandis que le Détecteur, avec sa fente réceptrice placée sur le point de focalisation, tourne autour de l'échantillon avec une vitesse de  $2\theta$  (figure III.11) [94].

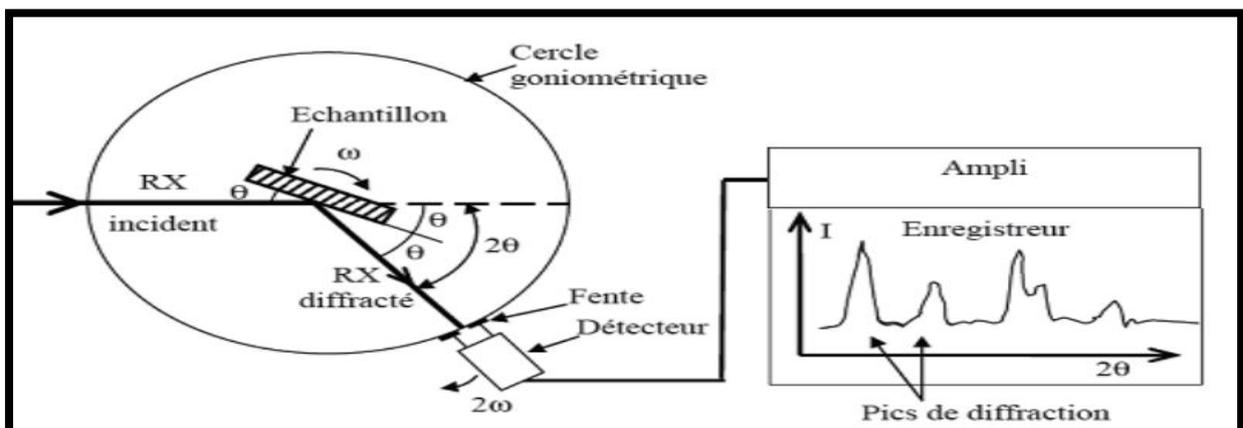


Figure III.11. Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre de rayons [94].

### III.2.1.1. Taille des grains :

La taille de gains des différents échantillons a été déterminée à partir la relation de Sherrer :

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{III.2})$$

Où :

**D** : est la taille des grains en (nm) ou (Å).

**λ** : La longueur d'onde des rayons X utilisé (Cu  $K\alpha$  = 1.540593 Å).

**β** : Est la largeur à mi-hauteur du pic calculé en radians (FWHM : FULL WIDTH AT HALF MAXIMUM), la (figure III.12).

**K** : est une constante voisine de l'unité égale à 0,9.

**θ** : l'angle de Bragg correspondant à la position du plan principal en radians.

A partir de la taille de grain on peut calculer la densité de dislocation  $\delta$  en utilisant la relation suivante [95]:

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

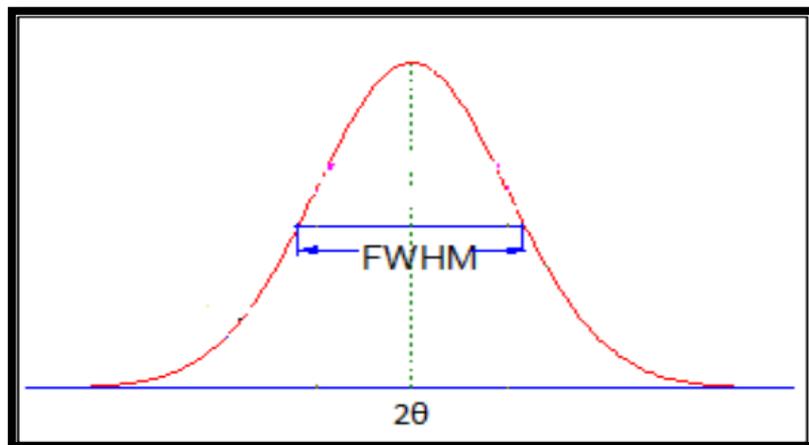


Figure III.12 : schéma représenté la largeur à mi-hauteur du pic (FWHM) [95].

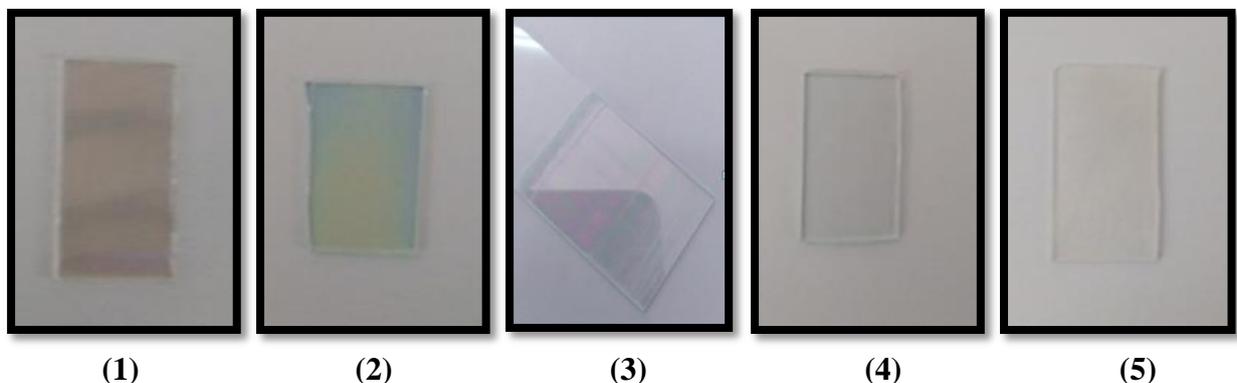


Figure III.13: Différentes couches de TiO<sub>2</sub> sur substrat verre (nombre de dépôts 1 = 1 dépôts, 2 = 3 dépôts, 3 = 5 dépôts, 4 = 7 dépôts, 5 = 9 dépôts).

**❖ Diffractomètre utilisé dans cette étude :**

Les expériences de diffraction des rayons X ont été réalisées sur un diffractomètre du type «Rigaku Miniflex » 600X du laboratoire de physique des couches minces et applications (LPCMA), **Université de Biskra (figure III.14)**. Le rayonnement X est produit par une anticathode de cuivre dont la longueur d'onde est  $\lambda_{K\alpha} (\text{Cu}) = 1.5418 \text{ \AA}$ .



**Figure III .14.** L'appareil de diffractomètre du type Rigaku Miniflex 600 X.

**III.2.2. Spectroscopie UV-Visible:**

La qualité optique des couches minces de  $\text{TiO}_2$  dopées et non dopées, déposées sur des substrats transparents, ainsi que l'épaisseur de ces couches, ont été étudiées par spectrométrie UV-Visible en transmission. La spectrométrie UV-Visible permet la quantification des interactions entre un rayonnement électromagnétique de la matière dans une gamme d'excitation lumineuse s'étendant du proche UV (longueur d'onde supérieure à 200 nm) au proche infrarouge (longueur d'onde inférieure à 1100 nm). Dans cette gamme spectrale, l'absorption du rayonnement par la matière entraîne la transition d'électrons depuis une orbitale moléculaire vers une autre d'énergie supérieure. Ces transitions électroniques se traduisent par des modifications de la lumière transmise et réfléchiée par le matériau, lesquelles sont notamment responsables de la couleur des objets. Dans le cas de matériaux déposés en couches minces sur substrats transparents, la lumière transmise et réfléchiée sera aussi modulée en intensité par des phénomènes interférentiels liés aux réflexions multiples aux interfaces couche/support et couche/air. La position et l'amplitude des franges d'interférences résultantes étant caractéristiques de l'épaisseur et de l'indice de réfraction des couches minces analysées, elles

permettent la détermination de ces grandeurs en exploitant ces courbes. Il est possible d'estimer l'épaisseur du film, et de déterminer ses caractéristiques optiques ; le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, la largeur de la bande interdite, l'indice de réfraction et la porosité [92] (figure III.15).

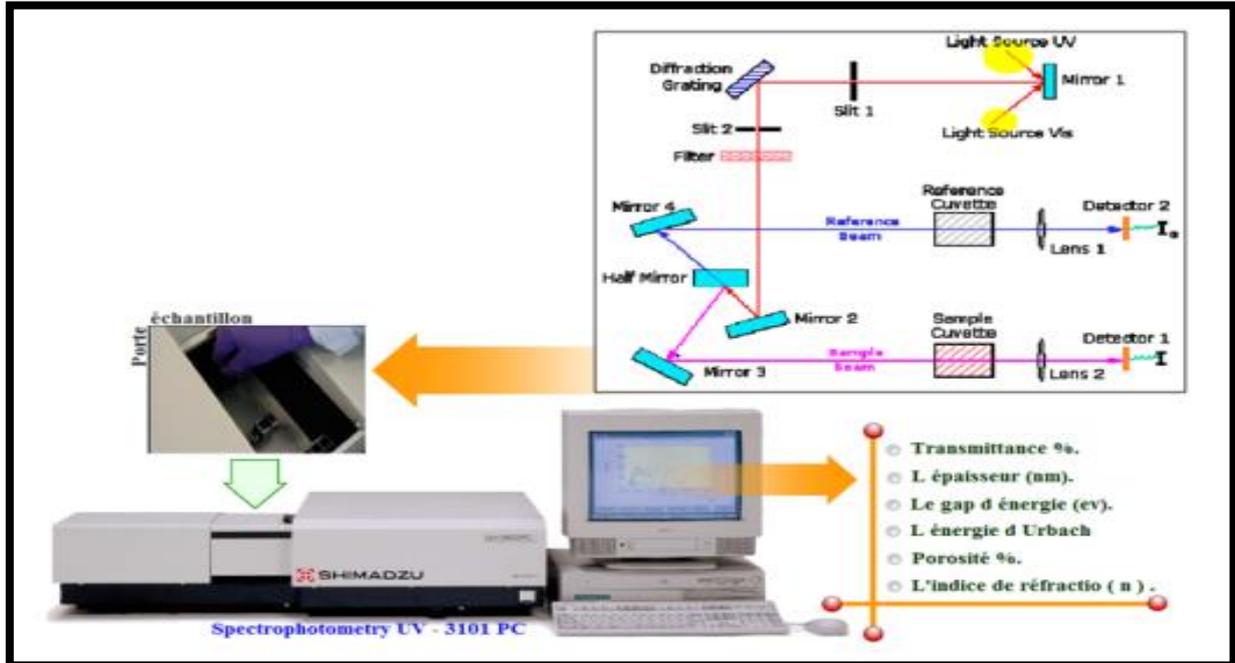
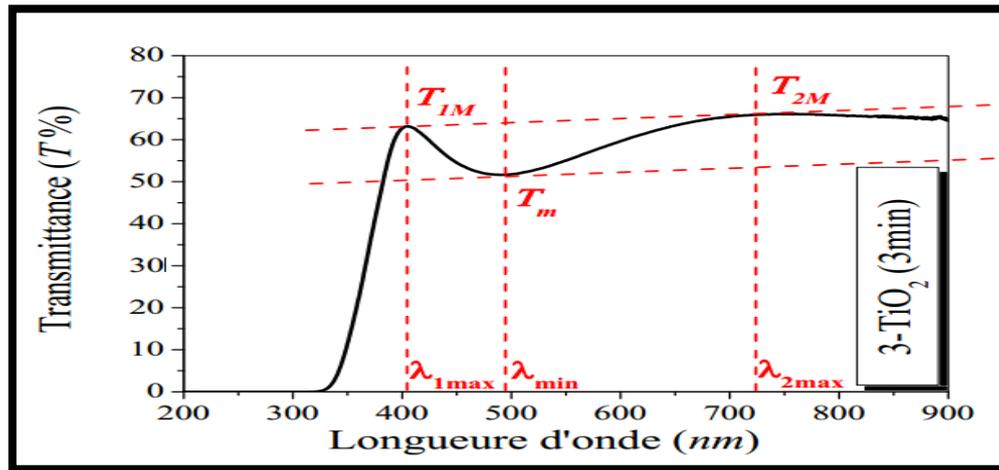


Figure III.15 : Représentation schématique du spectrophotomètre [16].

### III.2.2.1. Spectre Infrarouge:

Le spectre infrarouge comporte 3 zones (figure III.16):

- Une zone de transparence à grande longueur d'onde dans laquelle les valeurs de transmission qui peuvent être identiques pour tous les maxima et tous les minima,
- Une zone de faible absorption dans laquelle les valeurs de transmission aux maxima et aux minima diminuent,
- Une zone de forte absorption dans laquelle les interférences ont disparu et la transmission diminue fortement.



**Figure III.16:** Spectre typique de transmittance optique d'une couche mince de 3-TiO<sub>2</sub> déposée sur du verre recuit à 500 °C pendant 2h par Sol-Gel [82].

On peut mesurer l'épaisseur et l'indice de réfraction d'un échantillon par la méthode utilisant les franges d'interférences. Cette technique repose sur la croissance des interfranges observés sur le spectre de transmission dans le domaine des faibles absorptions. C'est ce que nous nous proposons de traiter maintenant.

a) **Mesure de l'indice de réfraction :**

L'indice de réfraction ( $n$ ) des couches mince de TiO<sub>2</sub> a été calculé à partir de l'analyse du spectre de transmission mesuré d'une couche mince faiblement absorbante déposé sur un substrat non-absorbant. Il a été calculé à partir des équations suivantes :

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

$n_s$ : indice de réfraction du substrat.

$N$  : peut être calculé par la relation on :

$$N = 2n_s \frac{T_M - T_m}{T_M T_m} + \frac{n_s^2 + 1}{2} \quad (\text{III.6})$$

Où  $n_s = 1.51$ : est l'indice de réfraction du substrat,  $T_M$ : est la transmission maximale,

Et  $T_m$ : est le minimum adjacent.

b) **Mesure de l'épaisseur :**

Soient  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  les longueurs d'ondes de deux maxima consécutifs,  $T_{M1}$  et  $T_{M2}$  les transmissions respectives,  $T_m$  la transmission du minima qui se trouve entre les deux maxima (**figure III.16**). L'épaisseur de la couche est déterminée à partir de la relation suivante [82]:

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(n_1 \lambda_2 - n_2 \lambda_1)} \quad (\text{III.7})$$

Les indices de réfraction  $n_1$  et  $n_2$  de la couche pour les longueurs d'onde  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  sont

Tirés de l'équation (III. 5).

**c) Détermination du coefficient d'absorption  $\alpha$ :**

La chute abrupte de la transmission pour les longueurs d'ondes inférieures à 350 nm, correspond au seuil de l'énergie d'absorption du film due à la transition entre la bande de valence et la bande de conduction. A partir du spectre de transmission de la couche, on peut calculer les coefficients d'absorption  $\alpha$  du matériau qui la constitue en utilisant la relation de **Bouguer-Lambert-Beer**, ou souvent appelée tout simplement la loi de Beer [82]:

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

Une fois l'épaisseur  $d$  connue, le coefficient d'absorption  $\alpha$  peut être calculé par la formule:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{100}{T(\%)} \quad (\text{III.9})$$

Où  $d$  est l'épaisseur du film et  $T$  étant la transmittance.

Il faut noter que ce calcul sous-entend que  $(100-T)$  est l'absorption de la couche, alors qu'en fait une partie de la lumière incidente n'est ni absorbée, ni transmise mais elle est réfléchi. Cette approximation est d'autant moins valable que l'épaisseur de la couche est plus faible. Il faut donc être très prudent si on veut comparer  $\alpha$  pour des épaisseurs de couche très différentes [82].

**d) Détermination de la largeur de la bande interdite :**

Selon la théorie de l'absorption optique dans les semi-conducteurs et en considérant les bandes de valence et de conduction comme paraboliques, pour un grand nombre de semi-conducteurs, nous pouvons déterminer l'énergie de gap optique à partir de la loi de Tauc, qui relie le coefficient d'absorption à l'énergie de la lumière incidente  $h\nu$  par :

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g) \quad (\text{III.10})$$

Où  $E_g$  est l'énergie du gap optique ;  $A$  est une constante et  $n=2$  ou  $1/2$  suivant une transition de gap directe ou indirecte. Pour un gap direct tel que celui du  $\text{TiO}_2$ , ce qui est le cas de nos oxydes,  $\alpha$  s'exprime en fonction de  $E_g$  selon l'équation suivante [96]:

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (\text{III.11})$$

L'énergie de gap peut être déterminée comme suit : on trace la courbe  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $(\alpha h\nu)^2$  sachant que :  $h\nu(\text{eV}) = \frac{hc}{\lambda} = \frac{12400}{\lambda(\text{\AA})}$  puis on fait l'extrapolation de la partie linéaire de la courbe, l'intersection avec l'axe des abscisses (énergies) représente la valeur du gap optique  $E_g$  [71].

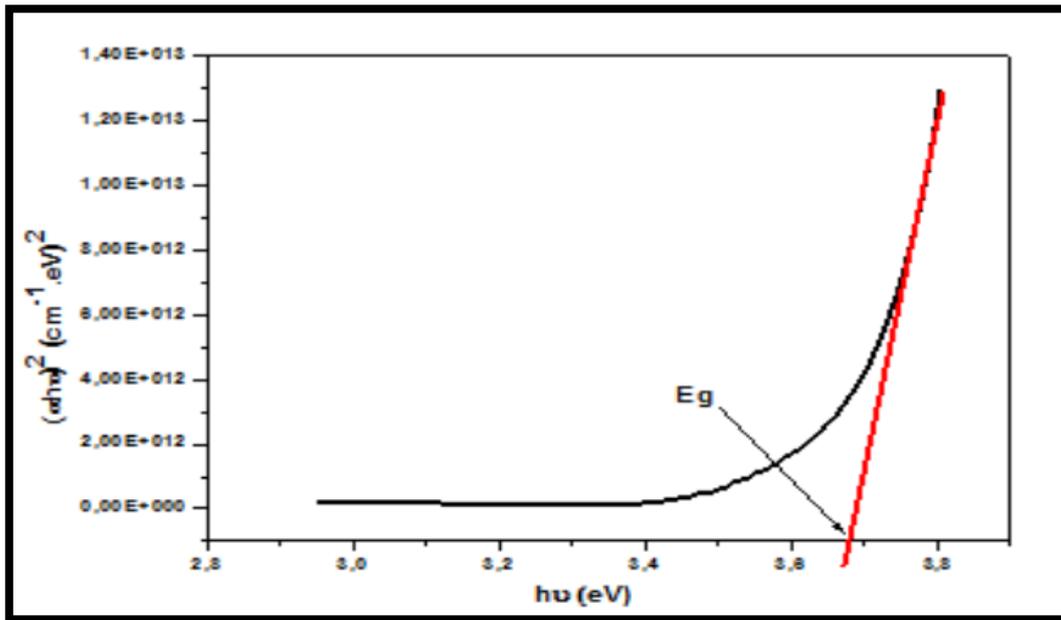


Figure III.17: Détermination du gap d'énergie.

e) Détermination de l'énergie d'Urbach (Désordre) :

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 ». Dans ce cas, les bords de bande décrits dans le cas de réseaux cristallins et délimités par  $E_v$  et  $E_c$  peuvent disparaître. On observe ce que l'on appelle des états localisés formés en queues de bande aux frontières de la bande interdite dans la bande de valence et de conduction. Pour des énergies supérieures à  $E_c$  et inférieures à  $E_v$ , se trouvent les états étendus (figure III-18) [97].

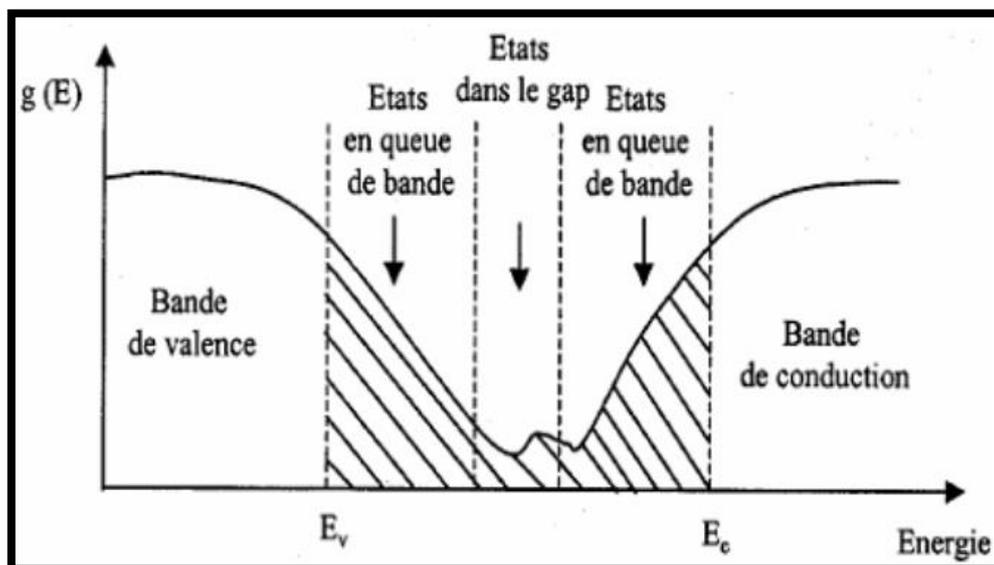


Figure III.18 : Fonction de distribution des états d'énergie dans la bande de conduction et de valence [98].

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:

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

En traçant  $\ln(\alpha)$  en fonction de  $(h\nu)$ (figure III.19), on peut accéder à la détermination de la valeur d' $E_{00}$ [99].

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

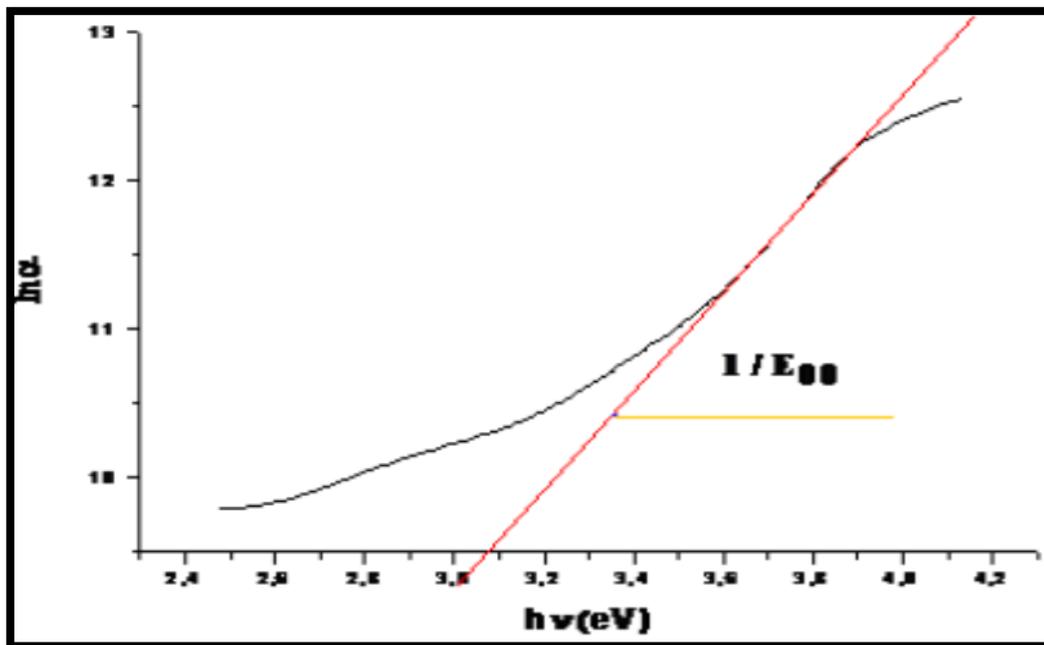


Figure III.19: Variation de  $\ln \alpha$  en fonction de  $h\nu$  [100].

❖ L'appareillage utilisé dans cette étude :

Le spectrophotomètre à double faisceau V-770 du laboratoire de physique des couches minces et applications (LPCMA), **Université de Biskra**.



**Figure III.20** : Le spectrophotomètre V-770.

### **III.2.3 : Microscopie électronique à balayage (MEB) :**

La microscopie électronique est un moyen non destructif d'investigation incontournable pour l'étude locale de la morphologie de l'échantillon à analyser. Cette technique est basée sur l'interaction forte entre les électrons et la matière. Elle permet de savoir le mode de cristallisation, l'épaisseur ainsi que les tailles des cristallites qui forment l'échantillon [101].

#### **❖ Le principe fonctionnement :**

La (figure III.21) montre le schéma de principe d'un MEB. est d'explorer la surface d'un échantillon par balayage de trame à l'aide d'un faisceau d'électrons énergétiques obtenu par le chauffage d'un filament porté à haute température. Ce faisceau d'électrons primaires passe dans une colonne maintenue sous vide à travers un système de lentilles électromagnétiques et des bobine défectrices pour le focalisé verticalement sur l'échantillon. L'interaction de collision multiple des électrons avec les atomes de l'échantillon produisant plusieurs types de rayonnement : électrons rétrodiffusés, électrons Auger, électrons secondaires, photons de fluorescences X et d'autres photons d'énergie variée. Ces différents rayons sont recueillis sélectivement et de manière synchrone par des détecteurs qui génèrent un signal servant à construire une image avec une brillance modulable d'un le tube cathodique ; afin d'avoir des renseignements morphologiques de la surface de l'échantillon analysé [102].

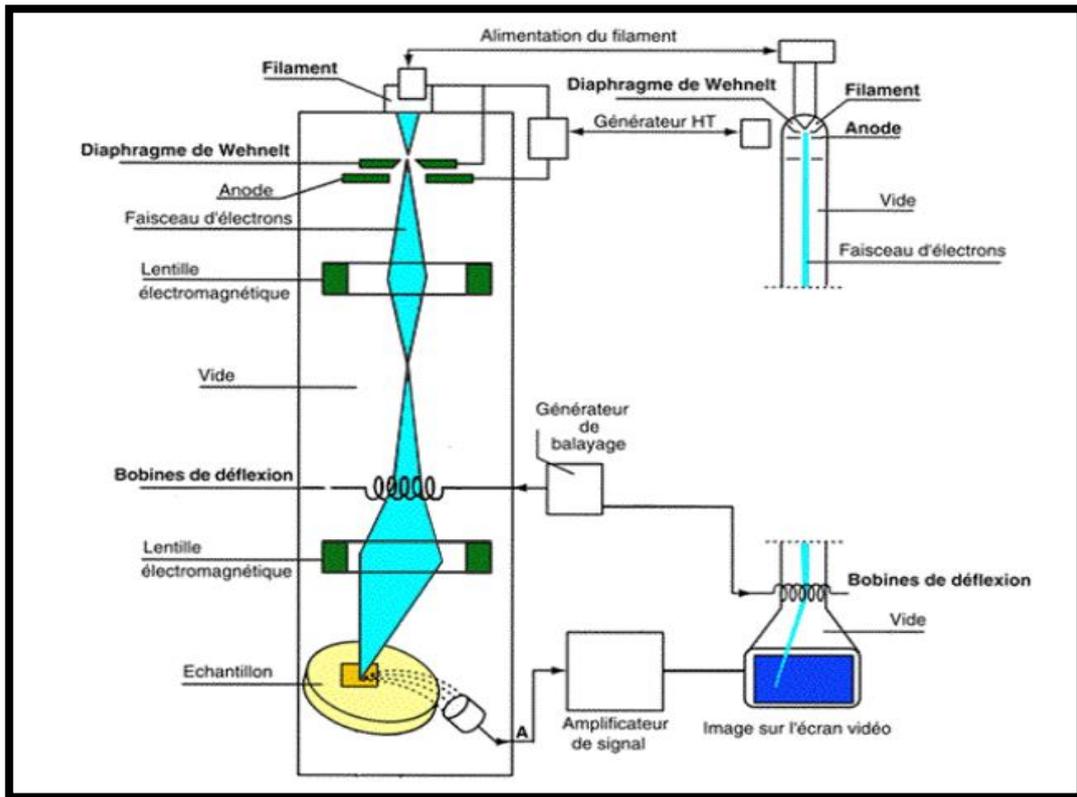


Figure III.21 : Représentation schématique du principe de fonctionnement du MEB [25].

❖ **Le dispositif expérimental :**

La morphologie des dépôts dans le cadre de notre étude a été examinée avec un microscope électronique à balayage de type TESCAN Vega 3 du laboratoire de physique des couches minces et applications (LPCMA), **Université de Biskra (III.22).**



Figure III. 22 : Microscopie Electronique à Balayage (MEB).

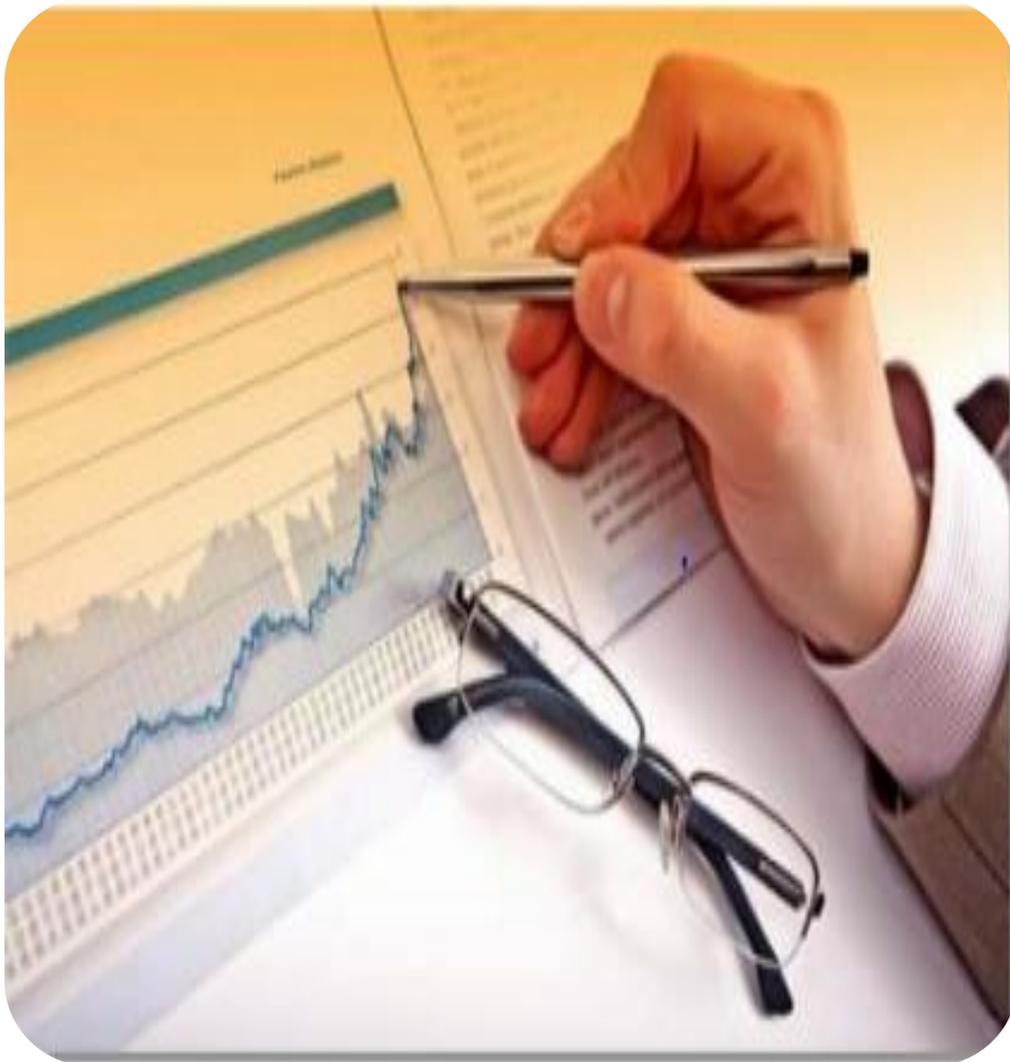
La qualité des images obtenues dépend grandement de la qualité de l'échantillon analysé. Celui-ci doit être absolument propre [101].

#### **III.2.4: Analyse EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy):**

La spectroscopie dispersive des rayons X en énergie est une technique de microanalyse qui utilise les rayons X émis par l'échantillon sous l'impact du faisceau d'électrons et permet de déterminer la composition élémentaire du volume irradié [25]. Pendant l'EDS, un échantillon est exposé à un faisceau d'électrons à l'intérieur d'un Microscope Électronique à Balayage (MEB). Ces électrons se heurtent avec les électrons d'échantillon, et font échapper certains d'entre eux de leurs orbites. Les positions évacuées sont remplies par des électrons d'énergie très élevée qui émettent des rayons X dans le processeur [103]. L'étude de la morphologie de nos dépôts a été effectuée sur un microscope électronique à balayage de type TESCAN VEGA3 équipé d'un système d'analyse EDS.

# Chapitre IV:

## Résultats et Discussions



Ce chapitre résume les principaux résultats obtenus à partir des techniques décrites (dans le chapitre trois) et qui sont combinés avec l'analyse, la discussion et les commentaires en particulier tous les effets du traitement thermique par recuit à différentes températures et sous l'effet de l'épaisseur des couches minces, il est devenu possible de multiplier les couches déposées.

L'effet de différents paramètres (vitesse de tirage, temps de rétraction ..... ) de l'oxyde de titane sur les propriétés structurales, visuelles et morphologiques sera également étudié afin d'en déduire l'efficacité de nos films.

#### **IV.1. Optimisation des paramètres de dépôt:**

L'originalité de cette partie réside dans la détermination des conditions permettant la préparation de couches minces d'oxyde de titane selon la méthode de dip-coating. Cette technique a atteint une très grande efficacité dans la sélection des paramètres de sédimentation et une large sélection de précurseurs, en plus de cela elle permet de déposer un revêtement sur un substrat relativement complexe sur une ou plusieurs faces. Il nous permet également de détecter avec précision s'il s'agit de la microstructure ou de l'épaisseur des revêtements déposés. Dans ce contexte, il était nécessaire de contrôler plusieurs paramètres qui pourraient nécessiter des ajustements pour contrôler la morphologie des couches à réaliser et nous en révélerons ici quelques-uns :

- ❖ Vitesse de tirage.
- ❖ Temps d'immersion.
- ❖ Nombre de répétitions (couches déposées, épaisseur, pureté ....).
- ❖ Améliore les conditions de séchage et de condensation des couches recuites par traitement thermique.

Nous travaillons pour étudier l'effet de ces différents paramètres afin d'assurer des couches reproductibles avec une bonne adhérence et homogénéité accompagnées de densité et sans fissures et d'épaisseurs contrôlées.

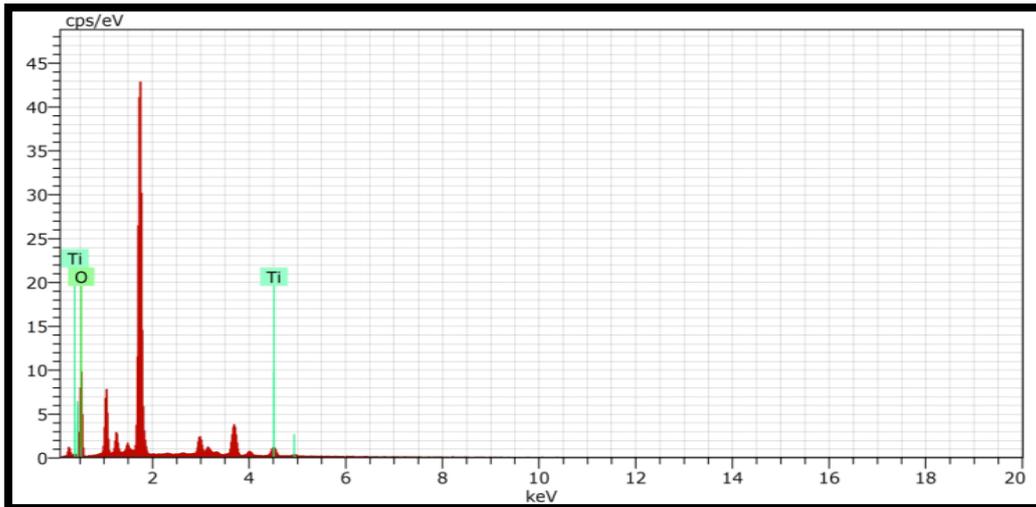
Nous avons préparé la solution source de l'oxyde de titane dans les deux cas (Solution A et B du chapitre précédent).

Dans cette partie on va étudier l'effet de la vitesse de tirage et du temps d'immersion sur les propriétés structurales, optiques et morphologiques des films de TiO<sub>2</sub>.

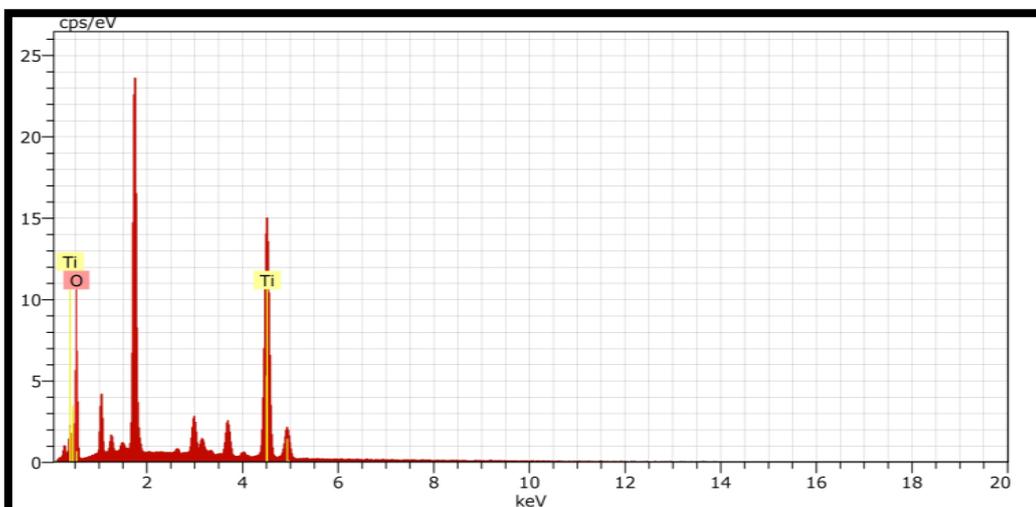
**IV.2.Caractérisation EDS:**

Pour confirmer la formation des films et vérifier la composition chimique des couches déposées une analyse EDS a été utilisée.

Sur la **figure IV.1** : On présente les spectres EDS pour les films TiO<sub>2</sub> déposée par la méthode Dip-coating (Sol-Gel). A partir des spectres, on remarque bien que les films obtenus se composent essentiellement du titane et d'oxygène avec des pourcentages qui varient selon la solution source ou sa concentration.



El	AN	Series	unn. C	norm. C	Atom. C	Error (1 Sigma)
			[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[wt.%]
O	8	K-series	12.86	89.77	96.33	1.74
Ti	22	K-series	1.47	10.23	3.67	0.07



El	AN	Series	unn. C	norm. C	Atom. C	Error (1 Sigma)
			[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[wt.%]
O	8	K-series	12.86	89.77	96.33	1.74
Ti	22	K-series	1.47	10.23	3.67	0.07

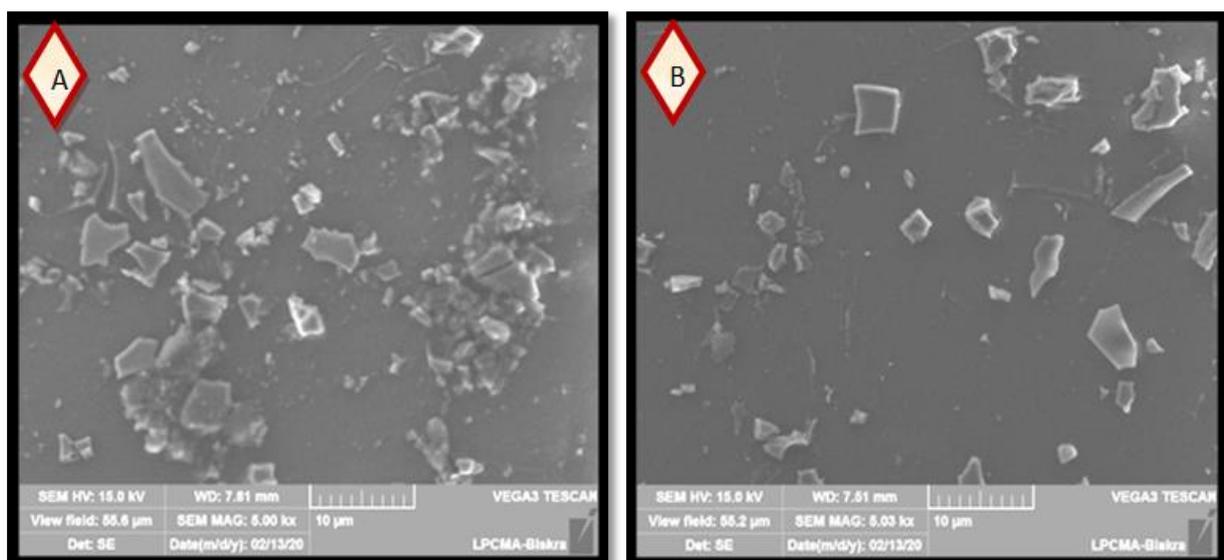
Figure IV. 1 : Spectres EDS de films de  $\text{TiO}_2$  déposées par méthode Dip-coating (Sol-Gel).

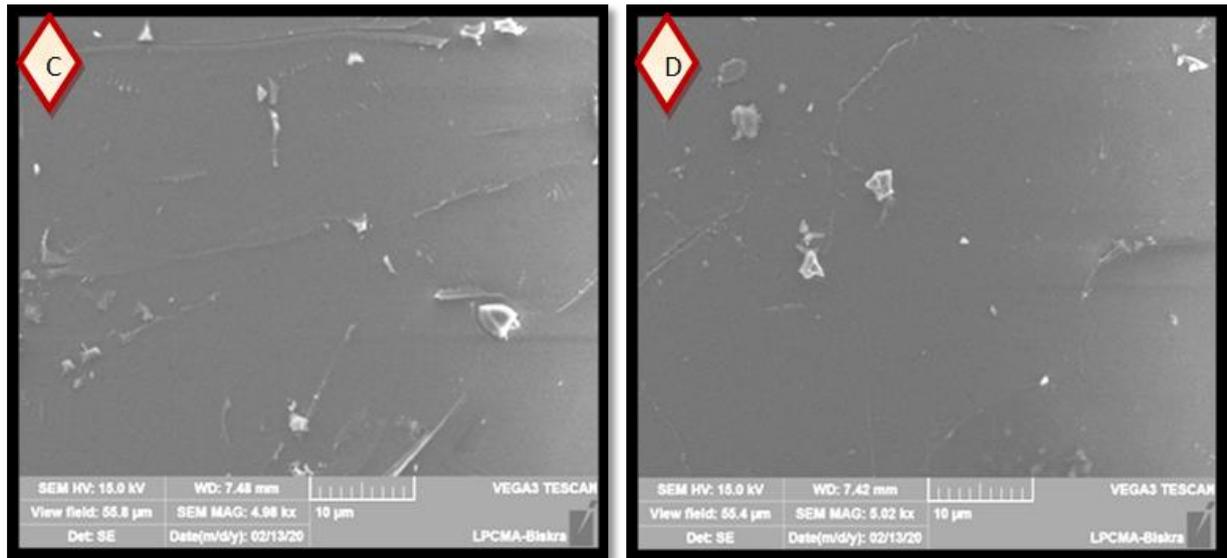
### IV.3. Effet de la vitesse d'immersion et de retrait sur les propriétés des couches minces de $\text{TiO}_2$ :

Jetons un coup d'œil sur l'effet des changements de la vitesse d'immersion et de retrait sur les propriétés structurales, optiques et morphologiques des couches minces de  $\text{TiO}_2$ . Quatre échantillons de série ont été préparés avec différentes vitesses (400  $\mu\text{m/s}$ , 600  $\mu\text{m/s}$ , 800  $\mu\text{m/s}$  et 1000  $\mu\text{m/s}$ ), tout en fixant des paramètres tels que: temps d'immersion=1min ; Nombre de dépôt =5 ; Température de recuit =550 °C pendant 1h30), (préparé par la Solution A).

#### IV.3.1. Caractérisation morphologique:

Une étude au microscope électronique a été réalisée pour tous les échantillons de la couche  $\text{TiO}_2$  avec différentes des vitesses d'immersion et retrait déposées sur des substrats en verre. Ci-dessous sont des images des analyses microscopiques des échantillons A, B, C, D dans figure IV.2.





**Figure IV.2 :** Images MEB des couches minces  $\text{TiO}_2$  élaborées à différentes vitesses d'immersion et retrait : A=400 $\mu\text{m/s}$ , B=600 $\mu\text{m/s}$ , C=800 $\mu\text{m/s}$ , D=1000 $\mu\text{m/s}$ .

- L'étude microscopique de l'échantillon A montre une structure dense à travers laquelle de nombreux gros fragments et particules dispersés dans une distribution inhomogène peuvent être vus se répandant sur toute la longueur de la plaque de verre, ce qui affecte les propriétés optiques et éventuellement l'activité photocatalytique.
- La morphologie de l'échantillon B indique une surface relativement homogène, avec des fragments légers, ce qui signifie que les fragments, particules et débris dispersés dans le film se sont transformés en petits avec une disparition partielle d'entre eux, et ceci est sous l'influence de l'augmentation de la vitesse.
- La morphologie liste l'échantillon C dont la surface du film apparaît différente en termes de disparition totale des fragments et des fissures optiques, car il devient mince, plus homogène en termes de sédiments, bien recouvert, particulièrement exempt de fissures, ainsi que de quelques taches résiduelles de la solution de sédimentation.
- Contrairement aux échantillons précédents, la forme de la couche change dans l'échantillon D et a tendance à prendre un aspect plus précis en termes de structure de surface lisse, accompagnée d'une finesse de la structure, c'est-à-dire d'un rapport de plus de pureté, ce qui indique un degré élevé d'homogénéité et de densité dans la distribution de ses composants sur toute la surface de l'échantillon.

En conclusion, on constate que le changement de la vitesse a eu un effet important sur les couches minces et leur densité, et donc l'augmentation de la vitesse d'immersion s'accompagne d'une augmentation de l'épaisseur de la couche de revêtement puis d'une augmentation de l'épaisseur des films  $\text{TiO}_2$  préparés.

Ces échantillons permettent de prédire des propriétés optiques satisfaisantes.

IV.3.2. Caractérisation Structurales:

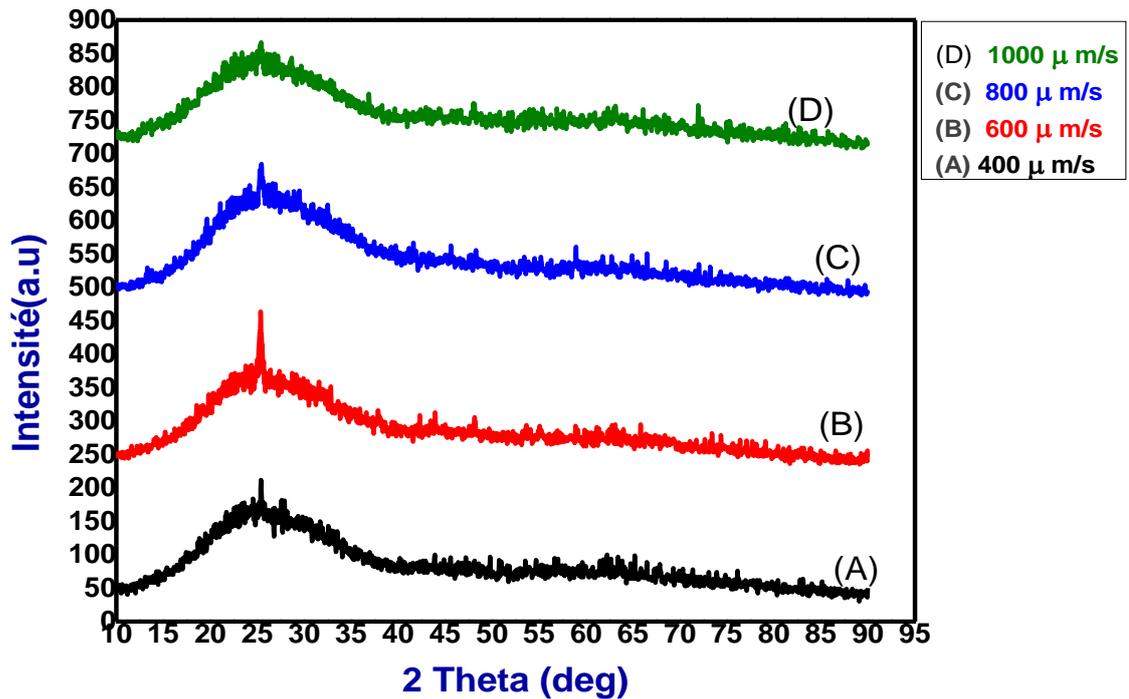
IV.3.2.1. Analyse par diffraction des rayons X:

Afin de vérifier la cristallinité des couches, la première étude importante et fondamentale est l'analyse structurale, et à cet effet une analyse par diffraction des rayons X de différents échantillons a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre RIGAKU Mini Flex 600 avec une configuration  $\theta$ -2 $\theta$ . La source des rayonnements utilisés est  $\text{Cu}_{K\alpha}$  dont la longueur d'onde est  $\lambda = 1,540593 \text{ \AA}$ . Nous avons analysé 4 échantillons élaborés à des vitesses différentes.

Cette technique permet d'obtenir les diagrammes de diffraction présentés dans la figure (IV.4) Ces diffractogrammes sont comparés par les fiches (JCPDS N° 21-1272) (figure IV.3).

20-1360		Wavelength= 1.54056 *									
TiO2		2 $\theta$	Int	h	k	l	2 $\theta$	Int	h	k	l
Titanium Oxide		25.339	100	1	2	0	71.488	3	4	0	1
Brookite		25.689	80	1	1	1	71.929	2	2	3	3
		30.907	90	1	2	1	73.646	2	0	0	4
		32.790	4	2	0	0	76.946	10	0	2	4
Rad: CuK $\alpha$ $\lambda$ : 1.54056 Filter: Ni Beta d-sp:		36.251	25	0	1	2	79.022	2	4	3	1
Cut off: Int.: Diffract. I/lor.:		37.296	18	2	0	1	79.281	1	1	2	4
Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 3, 57 (1964)		37.933	6	1	3	1	83.640	4	3	3	3
		38.370	4	2	2	0	84.285	2	0	6	0
		38.575	4	2	1	1	84.721	2	4	4	1
		39.204	5	0	4	0	86.740	4	0	4	4
Sys: Orthorhombic S.G: Peab (61)		39.966	8	1	1	2	95.586	3	5	2	1
a: 5.4568 b: 9.1819 c: 5.1429 A: 0.5942 C: 0.5601		40.151	18	0	2	2	95.586	3	4	2	3
$\alpha$ : $\beta$ : $\gamma$ : Z: 8 mp:		42.339	16	2	2	1	95.989	2	2	8	1
Ref: Ibid.		46.071	16	0	3	2	97.606	4	3	2	4
		48.011	30	2	3	1	102.556	2	1	2	5
		49.171	18	1	3	2	103.198	4	3	7	2
		49.692	3	2	1	2	103.198	4	2	5	4
		52.011	3	2	4	0					
Dx: 4.120 Dm: 4.140 SS/FOM: F <sub>30</sub> = 58(.0116, 45)		54.203	20	3	2	0					
		55.233	30	2	4	1					
cc: 2.5831 $\eta$ op: 2.5843 $\epsilon$ : 2.7004 Sign: +2V: ~2 $\theta$		55.710	5	1	5	1					
Ref: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., I. 588 (1944)		57.174	13	1	1	3					
		57.683	2	2	3	2					
		59.990	7	1	2	3					
		62.064	10	0	5	2					
Color: Black		63.063	4	1	6	0					
Pattern taken at 25 C. Specimen from Magnet Cove, AR, USA (USNM 97661). Spectrographic analysis: 0.1-1.0% Si; 0.01-0.1% each of Al, Fe, and V; 0.001-0.01% Mg. Niobian brookite from Mozambique [Chemical analysis (wt.%): Ti 80.7, Nb2 O5 14.1, FeO 5.53]; Carvalho et al., Rev. Cien. Geol. Ser. A, 7 61 (1974) reports an identical pattern. Intensities verified by calculated pattern. O2 Ti type. PSC: oP24. To replace 16-617 and validated by calculated pattern. Mwt: 79.90. Volume[CD]: 257.63.		63.414	9	3	1	2					
		63.642	12	2	5	1					
		64.103	12	2	0	3					
		64.601	6	1	3	3					
		65.001	10	2	1	3					
		65.874	9	1	6	1					
		68.766	5	4	0	0					
		70.430	8	3	3	2					

Figure IV.3 : la fiche ASTM (n° 21 -1272) de TiO<sub>2</sub>.



**Figure IV.4:** Spectres de diffraction des rayons X des couches minces  $\text{TiO}_2$  en fonction de la vitesse d'immersion et de retrait.

La figure IV.4 montre les diagrammes de diffraction des rayons XRD pour des films obtenus à de vitesses variables ( $400 \mu\text{m/s}$ ,  $600 \mu\text{m/s}$ ,  $800 \mu\text{m/s}$  et  $1000 \mu\text{m/s}$ ). On remarque l'apparition de petits pics de diffraction, c'est-à-dire des pics de très petites intensités, représentant les angles suivants ( $25.378^\circ$ ), ( $25.368^\circ$ ), ( $25.361^\circ$ ), et cela s'explique par la minuscule nature cristalline des films  $\text{TiO}_2$ . Ce qui peut être dû à une légère détérioration de la structure cristalline.

Quant à l'échantillon obtenu lors du réglage de la vitesse ( $600 \mu\text{m/s}$ ), on remarque le début de l'apparition du cristal et l'émergence d'un très gros pic dans le coin ( $25.318^\circ$ ) qui correspond au plan (101), et cela explique que les cristallites  $\text{TiO}_2$  grandissent et se compactent significativement à cette vitesse [20].

Les pics de diffraction sont larges, ce qui indique des petites tailles de cristal. On constate également que la cristallisation des films minces de  $\text{TiO}_2$  était évidemment améliorée à mesure que la vitesse d'immersion augmente. La largeur totale à la moitié du maximum (FWHM) du pic de diffraction (101) diminue lorsque la vitesse de retrait augmente, démontrant que la qualité cristalline du film s'améliore à mesure que l'épaisseur augmente. Ceci est en bon accord avec le travail de Mohamed Atoui et al [104].

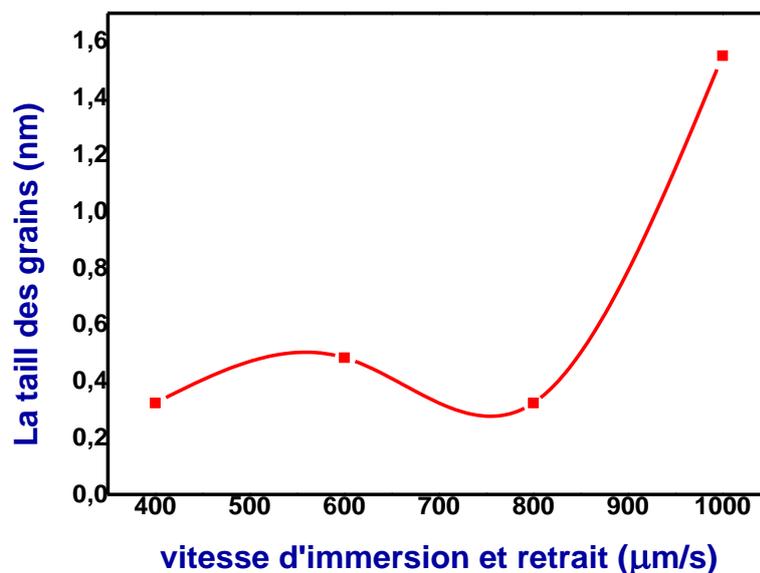
### IV.3.2.2. Détermination de la taille des grains D :

Par l'exploitation de la relation qui a été mentionné dans le chapitre III (Relation III.2), on a calculé la taille des grains de nos couches minces de TiO<sub>2</sub> a partir de pic le plus intense. Les résultats sont présentés dans le tableau suivant:

**Tableau IV.1:** Variation de la Taille des grains des couches minces TiO<sub>2</sub> en fonction de la vitesse d'immersion et retrait.

série 1	400 μm/s	600 μm/s	800 μm/s	1000 μm/s
2θ	25,3785	25,31828	25,3683	25,3614
θ	12,68925	12,65914	12,68415	12,6807
FWHM=β (rad)	0,432	0,288	0,432	0,09
λ(Å)	1,54	1,54	1,54	1,54
D(Å)=0,9*λ/ (βcosθ)	3,232708527	4,83328309	3,230715659	15,5011994
D (nm)	0,323270853	0,483328309	0,323071566	1,55011994

Les données placées dans le tableau ont été traduites dans la courbe suivante :



**Figure IV. 5:** Variation de la Taille des grains des couches minces TiO<sub>2</sub> en fonction de la vitesse d'immersion et retrait.

Il a été constaté que le changement (augmentation) de la vitesse d'immersion avait un effet sur la structure et la taille des grains et cela a été mis en évidence à la fois dans le tableau et dans la courbe ci-dessus.

La variation de la taille des grains en fonction de la vitesse d'immersion des différents films minces  $\text{TiO}_2$  est traduite par une légère augmentation de la taille des grains de 0.3 à 0.5 nm lors de l'augmentation de la vitesse d'immersion de 400  $\mu\text{m/s}$  à 600  $\mu\text{m/s}$ , puis elle diminue directement et revient à la valeur initiale (0.3 nm) lorsque la vitesse atteint 800  $\mu\text{m/s}$ .

Ensuite, une augmentation soudaine, significative et notable s'est produite, ce qui signifie que le maximum a été atteint à environ (1.6 nm) lorsque la vitesse a été réglée à 1000  $\mu\text{m/s}$ . Par conséquent ces observations indiquent que l'augmentation de la vitesse de revêtement par trempage conduit à des films avec des particules plus grosses. La taille des grains des films résultants augmente avec la vitesse d'immersion qui est convenu avec les résultats précédents [105].

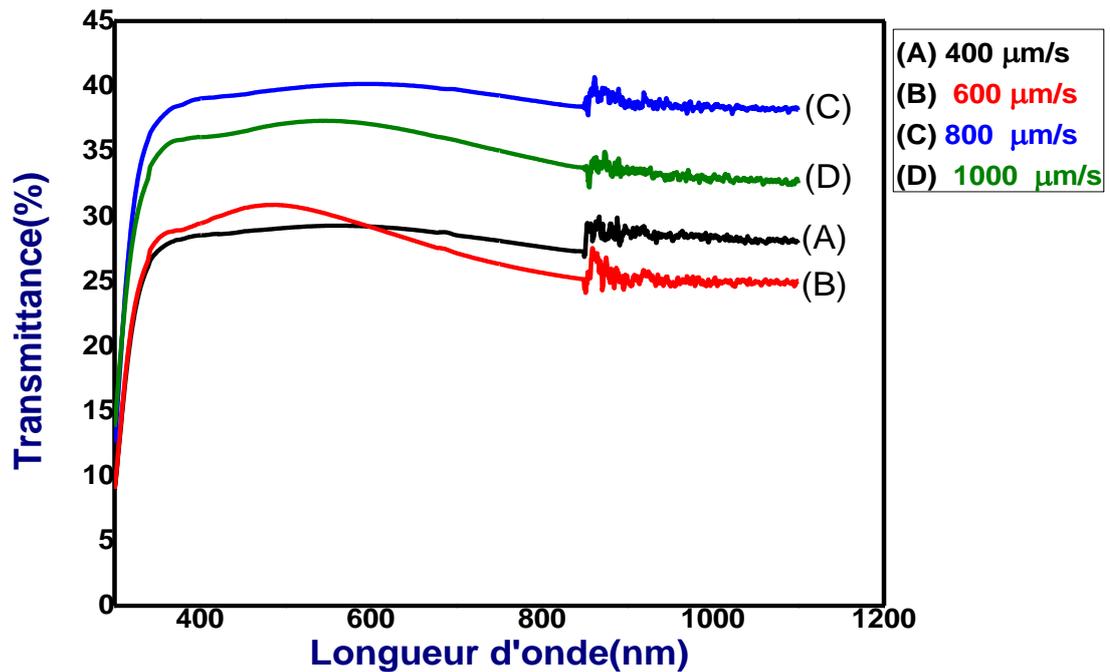
### IV.3.3. Caractérisation Optiques:

#### IV.3.3.1. La Transmittance:

Considérant que la perméabilité est un paramètre très important, l'étude du dépôt des propriétés optiques du matériau est un aspect fondamental pour comprendre et corriger l'utilisation de ces matériaux dans le domaine scientifique. L'intention était d'étudier à la fois le gap optique et le coefficient d'absorption qui fait l'objet de la mesure de la qualité des couches dans cette section.

La figure IV.6 montre des spectres de transmittance typiques de monocouches  $\text{TiO}_2$  obtenus par différentes vitesses d'immersion (de 400  $\mu\text{m/s}$  à 1000  $\mu\text{m/s}$ ) et dans la gamme de longueurs d'onde (de 300 nm à 1100 nm).

Dans cette partie, nous avons suivi l'évolution de la transmittance  $T$  des couches minces  $\text{TiO}_2$  en fonction de la longueur d'onde ( $\lambda$ ).



**Figure IV.6 :** Variation de la transmittance des couches minces  $\text{TiO}_2$  en fonction de la vitesse d'immersion et retrait.

Il est clair que les films de titane apparaissent transparents dans la zone spectrale visible, de sorte que le coefficient de transmission des films  $\text{TiO}_2$  est compris entre (27 et 40 %) à des longueurs d'onde supérieures à 350 nm ( $\lambda > 350$ ).

- Avec l'apparition des échantillons plus transparents, cela nous conduit à dire que la transparence des films s'accompagne d'une augmentation de la vitesse d'immersion.
- Augmentation du retrait La vitesse du substrat entraîne une diminution des films. De plus, on s'attend à ce que l'apparition de fissures de surface conduise les films à une diminution de la transmittance due à la diffusion de la lumière. Dans le même temps, la transmission diminue également avec le recuit. Selon la relation dérivée de Landau et Levitc [106].

On remarque une région de haute transmittance pour tous les films sur une large gamme de longueurs d'onde (de 400 nm à 1100 nm) avec une amplitude dans la courbe de transmittance. On en conclut que l'augmentation de la vitesse d'étirage est fortement associée à l'épaisseur des films et à la microstructure, et de là on peut dire que les propriétés optiques de  $\text{TiO}_2$  sont fortes selon l'épaisseur des films.

IV.3.3.2 : Gap optique :

A partir des spectres de transmittance on a déduit les gaps optiques d'Ég direct pour les films TiO<sub>2</sub> suivant la méthode décrite dans le chapitre précédent. Les valeurs du gap sont déterminées pour chaque dépôt en traçant  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$  (figure IV.7) et en extrapolant jusqu'à  $(\alpha h\nu)^2 = 0$ .

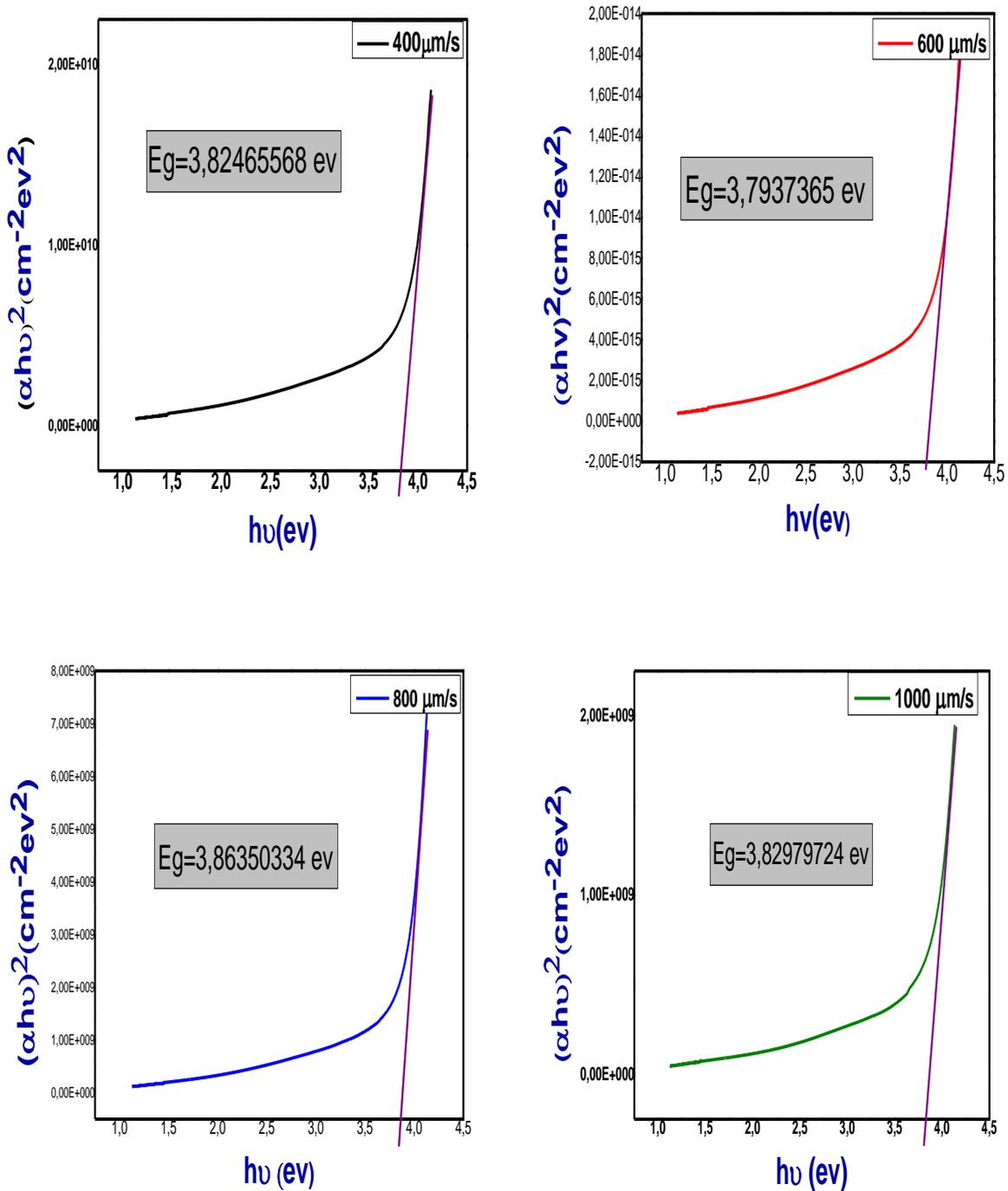
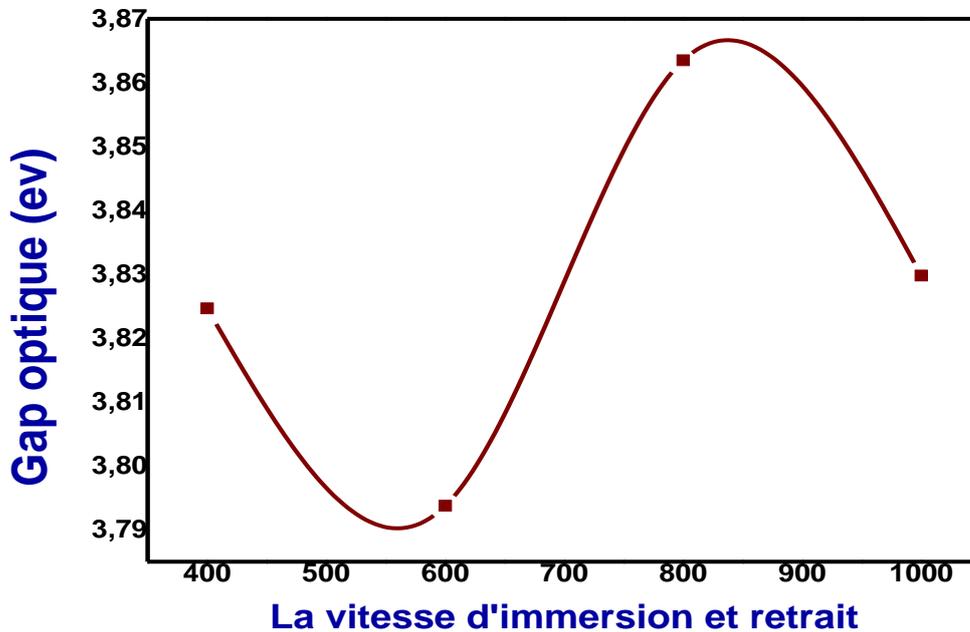


Figure IV.7 : Courbe  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $(h\nu)$  pour des films TiO<sub>2</sub>.

A partir de ces courbes, nous avons obtenu les différentes valeurs d' $E_g$  et reportées en fonction la vitesse d'immersion et de retrait sur la **figure IV.8**:



**Figure IV.8:** Variation du gap optique des couches minces  $TiO_2$  en fonction de la vitesse d'immersion et de retrait.

La figure IV.8 présente la variation du gap optique des couches minces  $TiO_2$  en fonction la vitesse d'immersion et de retrait. Les valeurs de bande interdite pour les couches  $TiO_2$  variaient entre (3,82 eV-3,86 eV). Cela indique qu'il y a une perturbation dans les valeurs d' $E_g$  avec une augmentation de la vitesse d'immersion, parfois vers l'augmentation et d'autres fois vers la diminution.

Lors de l'examen de cette courbe, il avertit qu'il y a deux phases, qui sont les suivantes:

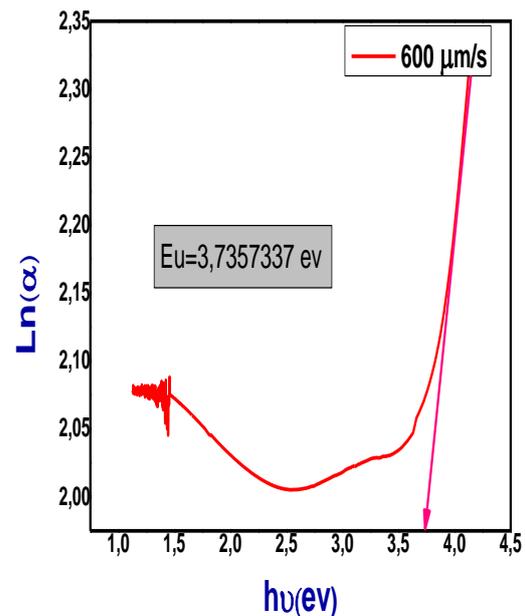
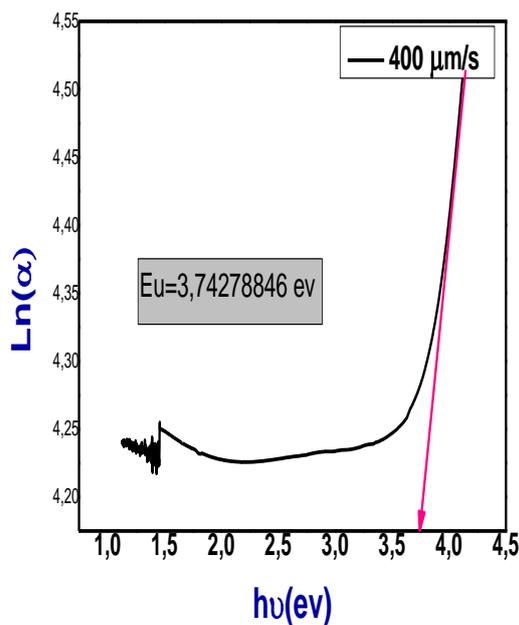
- ◆ Phase décroissante: on constate que les énergies de bande interdite diminuent à partir de (3,82 eV à 3,79 eV) ainsi qu'à partir de (3,86 eV à 3,82 eV) avec l'augmentation de la vitesse d'immersion. Ceci s'explique par:
- ◆ Les espaces de bande de film présentent une légère diminution avec une augmentation de la vitesse d'immersion du substrat, ce qui est probablement dû à une épaisseur de film accrue. La différence de longueur d'onde du bord d'absorption du film mince  $TiO_2$  doit clairement être une diminution de la bande interdite  $TiO_2$  avec une augmentation de la vitesse de rétraction du substrat [106].

- ◆ On a également constaté que la bande interdite optique diminue avec l'augmentation de la taille des grains, ce qui s'accompagne également d'une augmentation de la vitesse d'immersion [106].
- ◆ Une diminution de la bande interdite était également le résultat de la fabrication d'un matériau hétérogène avec une augmentation des lacunes d'oxygène en augmentant l'épaisseur du film TiO<sub>2</sub> [106].
- ◆ La phase d'augmentation: IL y a une augmentation de l'énergie de la bande interdite (de 3.79 eV à 3.86 eV) avec l'augmentation de la vitesse d'immersion due à la grande absorption des films minces TiO<sub>2</sub> dans cette région optique. Autrement dit, le film TiO<sub>2</sub> a une perméabilité dans le domaine visible et augmente avec l'augmentation de l'énergie photonique, c'est-à-dire que l'absorption du photon par le film augmente dans ce Zone visible [106].

Il a également été constaté à ce stade particulier que le stade Anatase montre également une bande interdite directe relativement plus élevée entre 3.77 eV et 3.85 eV, ce qui correspond à notre propre stade, ce qui indique que ces résultats sont cohérents avec d'autres investigations [107,108]. Ceci est également pris en charge par les résultats XRD.

#### IV.3.3.3. L'énergie d'Urbach $E_u$ (Désordre) :

Les valeurs de perturbation ( $E_u$ ) sont indiquées dans les courbes suivantes :



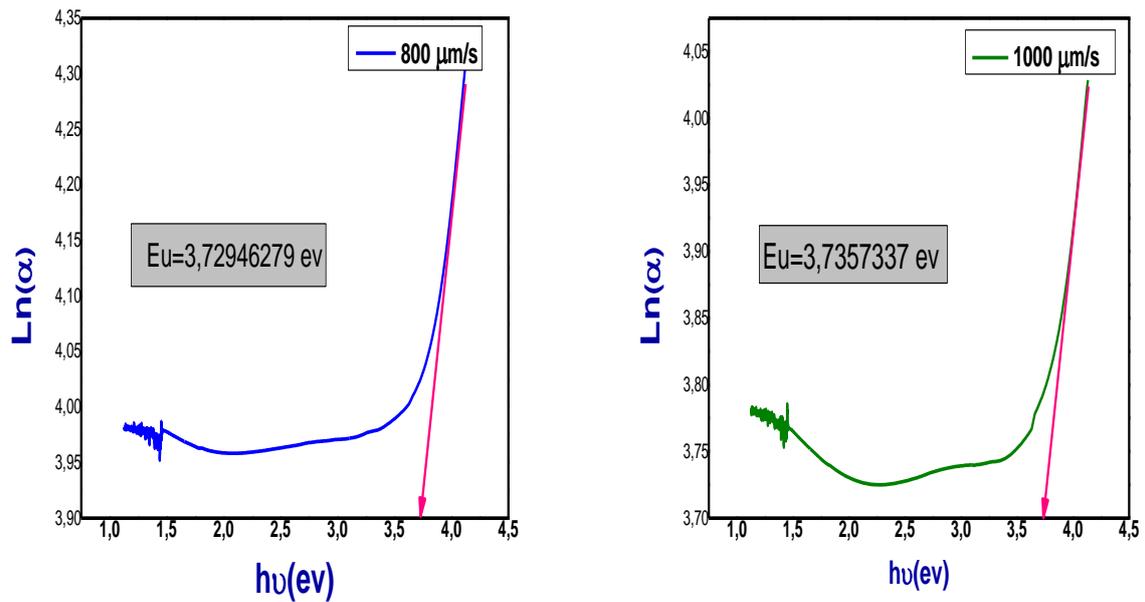


Figure IV.9: Courbe ( $\ln(\alpha)$ ) en fonction de ( $h\nu$ ) pour des films  $\text{TiO}_2$ .

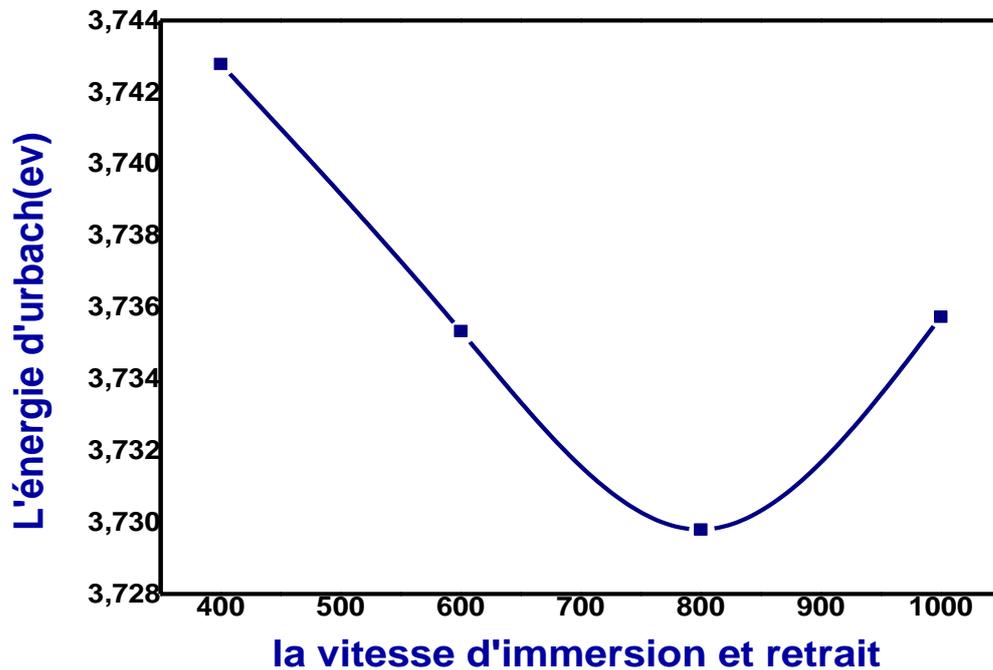


Figure IV.10: Variation L'énergie d'urbach des couches minces  $\text{TiO}_2$  en fonction de la vitesse d'immersion et retrait.

La courbe montre une diminution significative de l'énergie d'Urbach avec une augmentation de la vitesse d'immersion, qui s'accompagne d'une augmentation de l'épaisseur du film, ce qui

signifie que la tendance à la baisse des valeurs d'énergie d'Urbach indique qu'à mesure que l'épaisseur augmente, le nombre de films requis augmente et il est possible que l'épaisseur du film entraîne une réduction et une propagation des défauts [109].

On en conclut que l'énergie d'Urbach est inférieure à l'énergie de la bande interdite.

En conclusion, on peut dire que la vitesse optimale d'étirage pour obtenir une qualité cristalline des films et des couches avec une bonne adhérence et une bonne épaisseur est la vitesse égale à 600  $\mu\text{m/s}$ .

#### **IV.4. Effet du temps d'immersion sur les propriétés des couches minces de $\text{TiO}_2$ :**

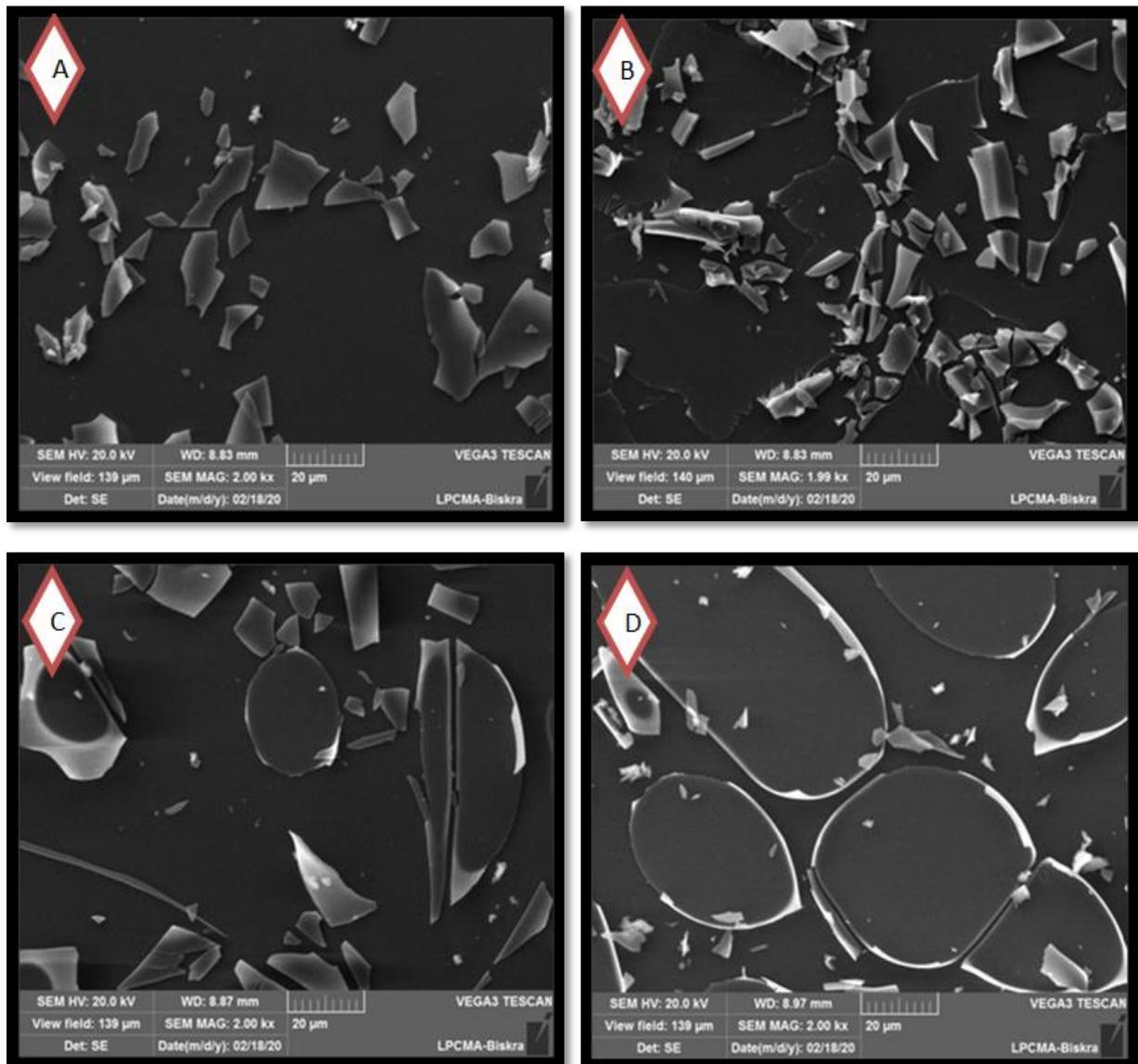
Nous présenterons et discuterons en détail les résultats obtenus de l'effet du temps d'immersion sur les propriétés morphologiques, structurelles et optiques des couches minces d'oxyde de titane préparées par dip-coating.

Les conditions opératoires utilisées au chapitre trois ont été appliquées à différents précurseurs de  $\text{TiO}_2$  à la fois et pour des temps variant de 1, 3, 5 et 7 minutes à une température du recuit de 550 °C pendant 1 h 30 min sur des substrats en verre. Le nombre de couches appliquées est 5 couches à une vitesse d'immersion 600  $\mu\text{m/s}$ , (préparé par la solution A).

##### **IV.4.1. Caractérisation morphologiques:**

La microscopie électronique à balayage SEM a permis d'étudier l'évolution de la morphologie en fonction du temps d'immersion.

La figure (IV.11) ci-dessous montre des images obtenues par SEM de la surface de films  $\text{TiO}_2$  déposés sur des substrats en verre par la méthode dip-coating (Sol-Gel). Les observations indiquent que la couverture des substrats en verre avec un film de  $\text{TiO}_2$  est très fine et faible. En plus que les couches apparaissent minces et les échantillons ne sont pas très purs car ils contiennent des impuretés (contaminants), hétérogènes et non uniformes, et surtout de gros fragments, fissures et rayures sont laissés sur toute la surface de l'échantillon. Cela est peut-être dû à la préparation des substrats en verre (qui nous oblige à préparer le verre dans un bain-marie à ultrasons). Et peut-être en raison de l'effet du temps qui a entraîné une dispersion imprécise et inégale des grains distribués de manière non aléatoire. Le temps de la cristallisation est peut être capable de briser et de détériorer la structure et la durabilité des films.

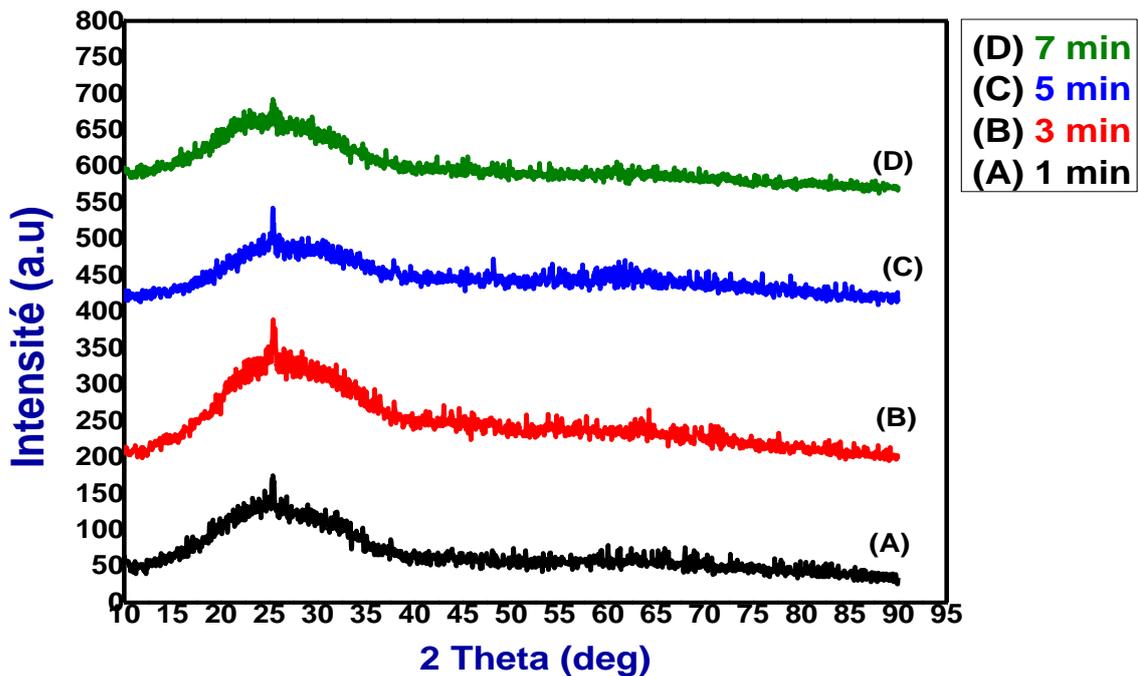


**Figure IV.11** : Photos MEB des couches minces TiO<sub>2</sub> élaborées par dip-coating et recuits à différents temps d'immersion: A=1 min, B=3 min, C=5min et D=7min.

#### IV.4.2. Caractérisation Structurales:

##### IV.4.2.1. Analyse par diffraction des rayons X :

Les résultats de la Caractérisation par diffraction des RX nous en démontrent les phases cristallines, les plans d'orientation préférables des films de dioxyde de titane et les tailles des grains cristallins formés.



**Figure IV.12 :** Spectres de diffraction des rayons X des couches minces  $\text{TiO}_2$  en fonction du temps d'immersion.

La figure IV.12 représente l'évolution des spectres DRX pour des couches de  $\text{TiO}_2$  déposées sur des substrats. L'analyse de ces spectres montre la présence de la phase cristalline de dioxyde de titane pour tous les échantillons, ce qui signifie que l'apparence est quelque peu cristallin mais à de très faibles intensités. C'est-à-dire que l'on constate que des pics de diffraction apparaissent (petits pics) qui ne sont pas larges avec une plage étroite et une faible densité.

Et que toutes les couches ont cristallisé selon un petit pic qui a été estimé à environ ( $2\theta = 25,35^\circ$ ), ce qui nous a révélé que le  $\text{TiO}_2$  cristallise dans l'anatase avec une direction préférentielle selon le plan (101).

Ces observations nous amènent à dire qu'une augmentation du temps d'immersion entraîne une modification des propriétés structurales des films  $\text{TiO}_2$ . Ainsi le temps d'immersion contribue à amplifier la cristallisation des couches.

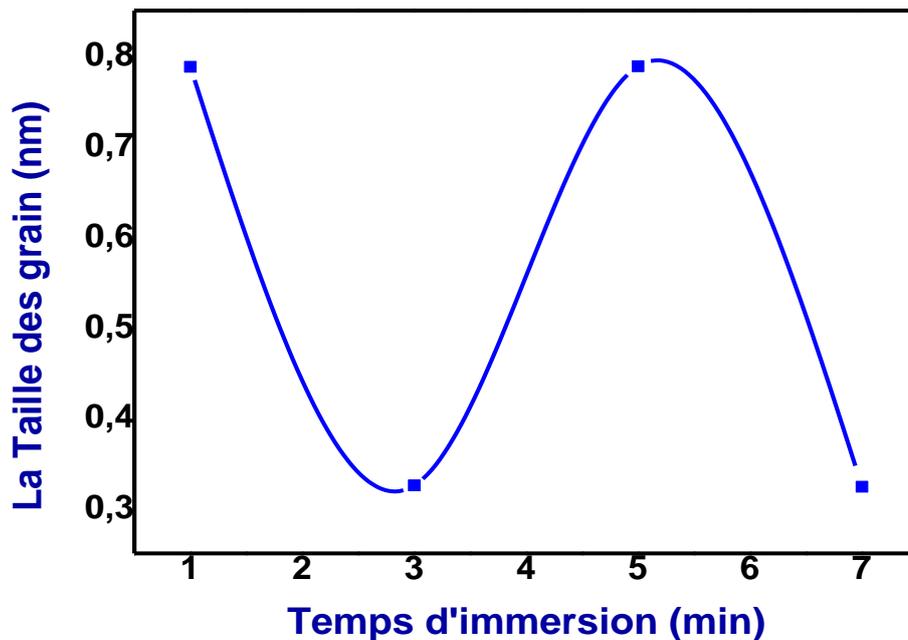
#### IV.4.2.2. Détermination de la taille des grains D :

L'exploitation de la relation mentionnée dans le chapitre III (Relation III.2) nous permet de calculer la taille des grains des couches minces de  $\text{TiO}_2$  à partir du pic le plus intense. Les résultats sont présentés dans le tableau suivant:

**Tableau IV .2:** Variation de la Taille des grains des couches minces TiO<sub>2</sub> en fonction du temps d'immersion.

Série2	1 min	3 min	5 min	7 min
2θ	25,3623	25,4585	25,3766	25,3943
θ	12,6811	12,7292	12,6883	12,6972
FWHM=β (rad)	0,177	0,432	0,177	0,432
λ(Å)	1,54	1,54	1,54	1,54
D(Å)=0,9*λ/ (βcosθ)	7,8779	3,2513	7,8846	3,2359
D (nm)	0,78779	0,32513	0,78846	0,32359

Les données placées du tableau sont traduites dans la courbe suivante:



**FigureIV.13:** Variation de la taille des grains des couches minces TiO<sub>2</sub> en fonction du temps d'immersion.

La figure IV.1 3: Montre la variation de la taille des grains des couches minces de TiO<sub>2</sub> en fonction du temps d'immersion. Grâce aux résultats obtenus, il a été constaté que le temps d'immersion peut affecter la structure et la taille des grains. Ce qui est montré à la fois dans le tableau et dans la courbe ci-dessus.

Les observations indiquent la variation de la taille des grains en fonction du temps d'immersion des couches minces TiO<sub>2</sub>, car la taille des grains a diminué d'une valeur de 0,8 nm à une valeur

de 0,3 nm lorsque le temps de trempage a augmenté de 1 à 3 minutes, puis la taille des grains a commencé à augmenter jusqu'à atteindre le maximum pour une valeur de 0,8 nm lorsque le temps atteint 5 minutes pour assister encore une fois à une diminution rapide et soudaine à une valeur de 0,3 nm à un temps de 7 minutes.

Comme il y avait une augmentation de la taille des grains avec une augmentation des temps d'immersion en raison de la stabilité de la structure anatase et éventuellement de la qualité de la cristallisation.

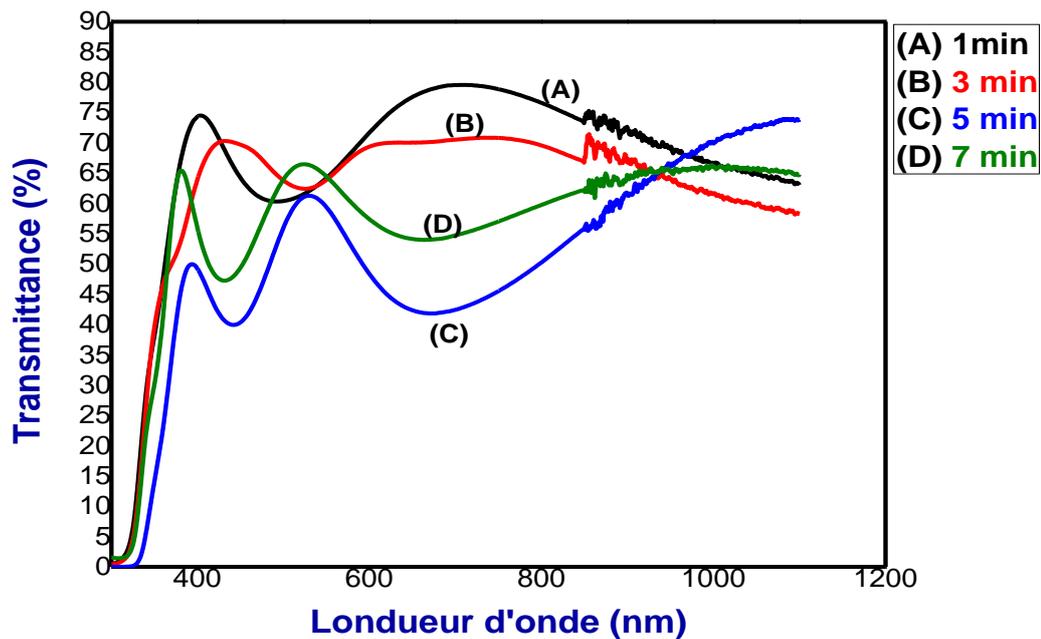
#### **IV.4.3. Caractérisation Optique:**

##### **IV.4.3.1. La Transmittance :**

L'aspect le plus important de la caractérisation des couches minces est l'étude de leurs propriétés optiques (Transmittance T, énergie de gap, énergie d'Urbach), où la mesure optique doit suivre les spectres de transmission des couches minces de dioxyde de titane qui ont été effectuées en utilisant la spectroscopie ultraviolette visible (UV-visible).

Pour cela, les spectres de l'émetteur ont été collectés dans une plage (300 nm -1100 nm) pour les films produits à différents temps d'immersion, recuits à 550 °C pendant le même temps 1h30minet après dépôt de 5 couches consécutives, sur des substrats en verre considérant que le verre.

Dans cet aspect, nous avons suivi l'évolution des spectres de transmittance des films TiO<sub>2</sub> en fonction de la longueur d'onde du faisceau incident



**Figure IV.14 :** Variation de la transmittance des couches minces TiO<sub>2</sub> en fonction du temps d'immersion.

La figure IV.14 : Décrit l'évolution des courbes de transmission spectrale des quatre échantillons déposés par 5 couches de films de TiO<sub>2</sub> déposés en fonction du temps d'immersion.

Observons la forme générale des spectres obtenus à partir de nos échantillons, où ils paraissent presque identiques, c'est-à-dire quelque peu similaires. C'est ce qui distingue l'existence de deux logiques de base représentées comme suit:

- La région de forte absorption (faible transmission) : cette région correspond à l'absorption fondamentale ( $\lambda < 380$  nm) dans les films de TiO<sub>2</sub>. Cette absorption est due à la transition électronique inter bande. Cette région est exploitée pour la détermination du gap optique de film. Il a été conclu à partir du profil de la décroissance de la transmittance dans cette région, la nature de la transition du semi-conducteur si elle est directe ou indirecte.

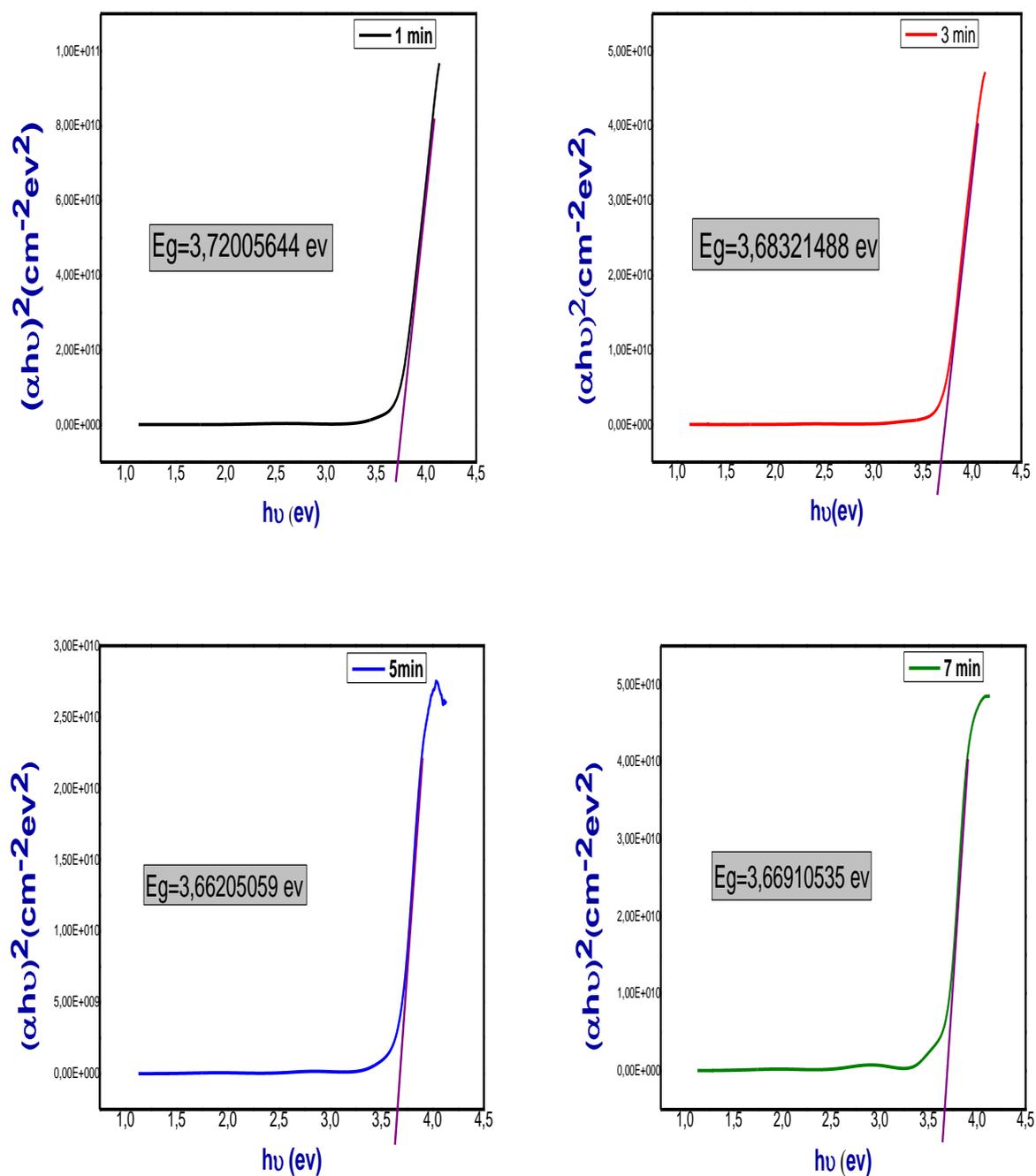
Quand la décroissance est abrupte le semi-conducteur est dit à gap direct. Dans un tel semi-conducteur la transition électronique inter bande se produit avec conservation du vecteur d'onde sans recours à phonon. Par contre dans le cas d'un semi-conducteur à gap indirect, à cause du concours des phonons lors de la transition inter bande, le profil de la transmittance est dégradé. C'est le cas de nos films et qui confirme que le TiO<sub>2</sub> est un semi-conducteur à gap indirect [34].

- Une région de haute transparence ( $\lambda > 380$  nm): Elle se situe entre (400 nm -1100 nm) dans le domaine de la lumière visible avec une transmission moyenne pouvant atteindre environ 50 à 80 %. Cette grande transparence est l'une des caractéristiques qui intéressent les couches minces,

TiO<sub>2</sub> et parce que nos films sont épais, nous sommes en fait dans cette région hautement transmissive. Là on note la présence d'ondulations, qui sont les franges (bords) de l'interférence, ce qui justifie la cause de multiples réflexions de rayonnement de part et d'autre du film. D'autre part on note également que l'augmentation du temps d'infusion conduit à déplacer le seuil d'absorption vers les grandes longueurs d'onde [34].

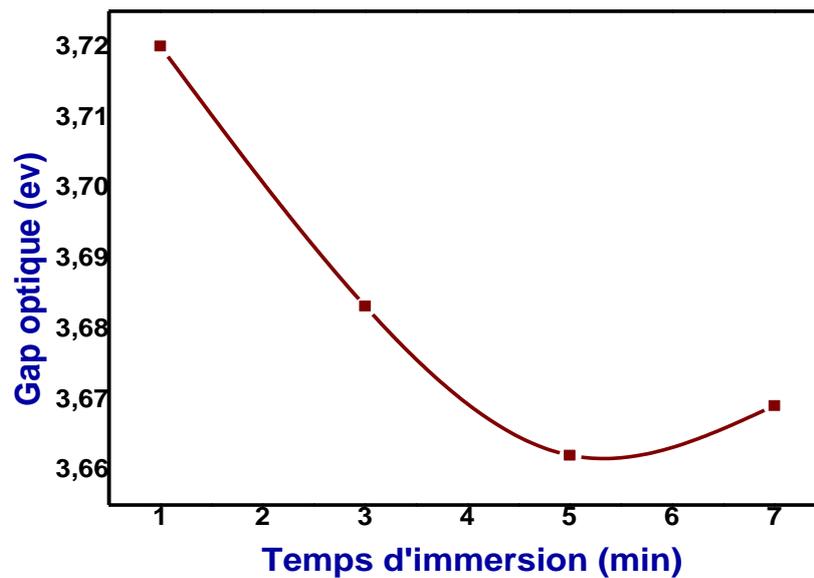
#### IV.3.3.2. Gap Optique:

A partir des spectres de transmittance on a déduit les gaps optiques d'Eg direct pour les films TiO<sub>2</sub> suivant la méthode décrite dans le chapitre précédent. Les valeurs du gap sont déterminées pour chaque dépôt en traçant  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$  (figure IV.15) et en extrapolant jusqu'à  $(\alpha h\nu)^2 = 0$ .



**Figure IV.15:** Courbe  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $(h\nu)$  pour des films  $\text{TiO}_2$ .

A partir de ces courbes, nous avons obtenu les différentes valeurs d' $E_g$  et reportées en fonction du temps d'immersion sur la figure IV.16:



**Figure IV.16:** Variation du gap optique des couches minces  $\text{TiO}_2$  en fonction du Temps d'immersion.

La courbe décrit la variance des valeurs de l'écart optique en fonction du temps d'immersion. Lorsque les valeurs de l'écart optique sont comprises entre (3,72 nm et 3,66 nm), et il convient de noter par comparaison que ces valeurs sont un peu plus grandes (un peu plus élevées) que les énormes valeurs de l'écart  $\text{TiO}_2$  (voir le chapitre I), et en même temps, les valeurs  $E_g$  diminuent lorsque le temps de trempage augmente. C'est-à-dire une légère contraction des valeurs d' $E_g$  à 3,66 nm. La diminution de l'écart visuel dans les films obtenus est peut être régie par la perturbation [82]. Cela laisse à penser que le temps d'immersion joue le même rôle du dopage par différents métaux de transition comme V, Cr, Mn, Fe et Ni, qui permet un décalage vers le visible de la bande d'absorption du  $\text{TiO}_2$  [34].

#### IV.3.3.3. L'énergie d'Urbach $E_u$ (Désordre) :

Les valeurs de perturbation ( $E_u$ ) sont indiquées dans les courbes suivantes:

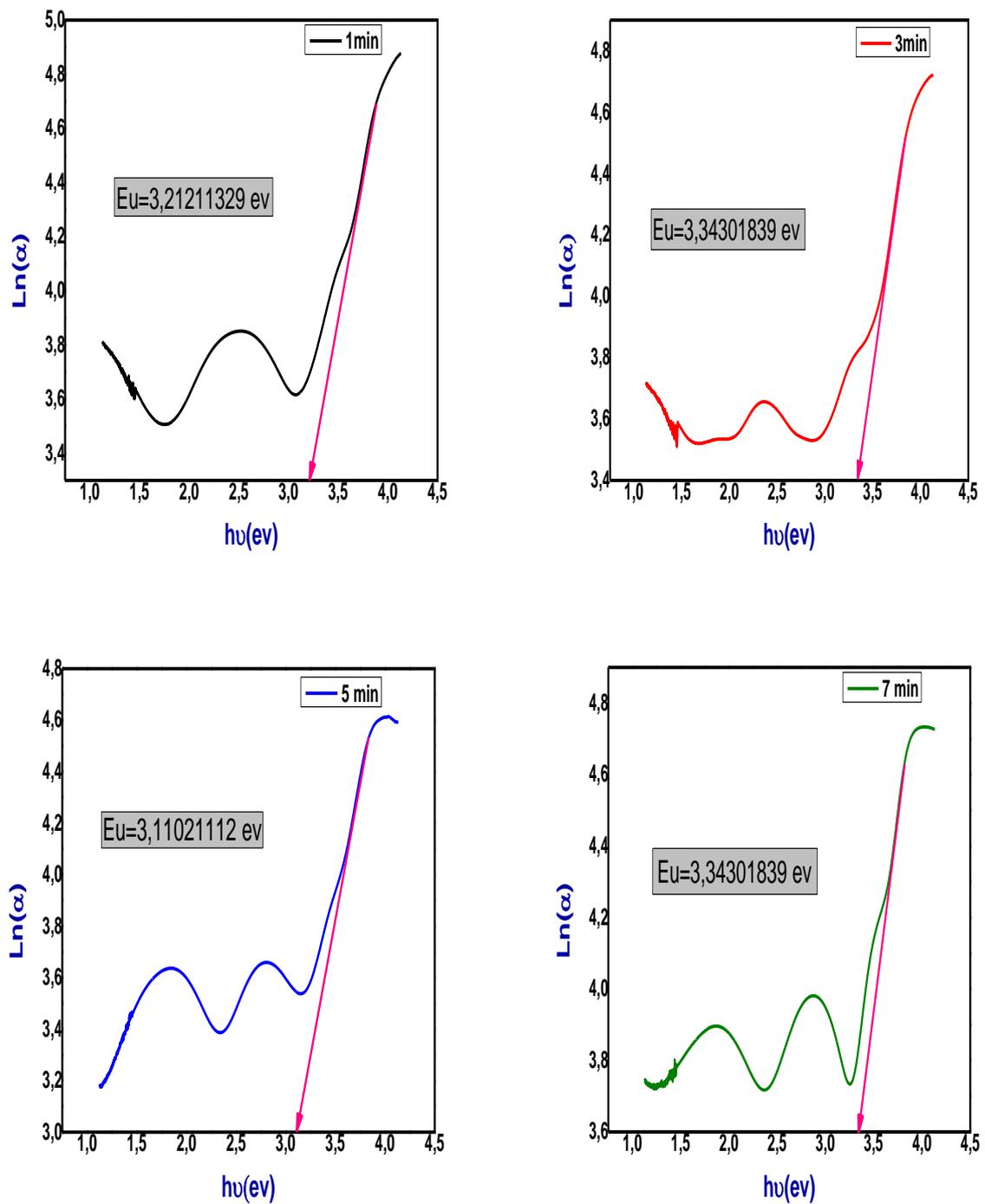
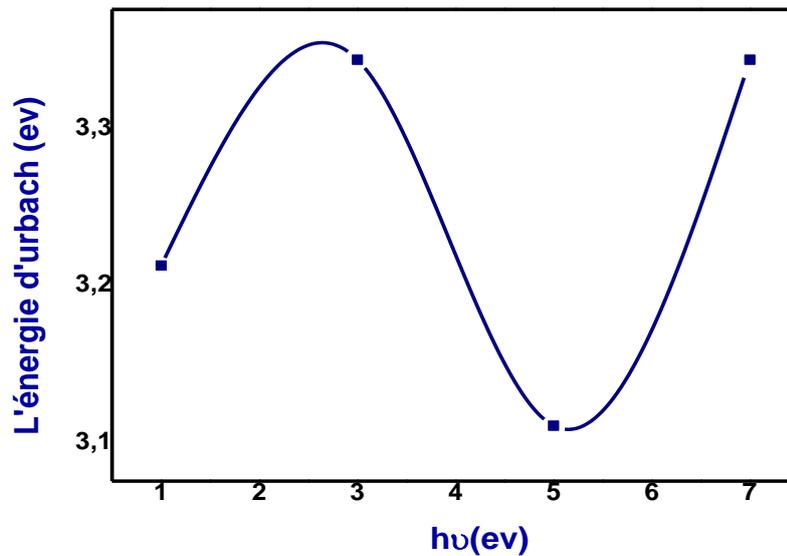


Figure IV.17: Courbe ( $\text{Ln}(\alpha)$ ) en fonction de ( $h\nu$ ) pour des films  $\text{TiO}_2$ .

Ces courbes peuvent être traduites dans la courbe suivante :



**Figure IV.18:** Variation L'énergie d'Urbach des couches minces  $\text{TiO}_2$  en fonction du Temps d'immersion.

La figure IV.18 montre l'évolution de l'énergie d'Urbach (Désordre) en fonction de différents temps d'immersion entre 1 et 7 minutes de films  $\text{TiO}_2$ .

Il vaut la peine de dire à partir des observations de l'augmentation du temps d'immersion, accompagnée d'une augmentation de l'énergie d'Urbach c'est-à-dire de la proportion directe.

Enfin, il a été conclu qu'avec l'augmentation du temps d'immersion, il y a une diminution des valeurs de l'écart de lumière et une augmentation de l'énergie d'Urbach.

Ainsi, l'amplification de la perturbation est associée à une diminution de l'aberration visuelle [82].

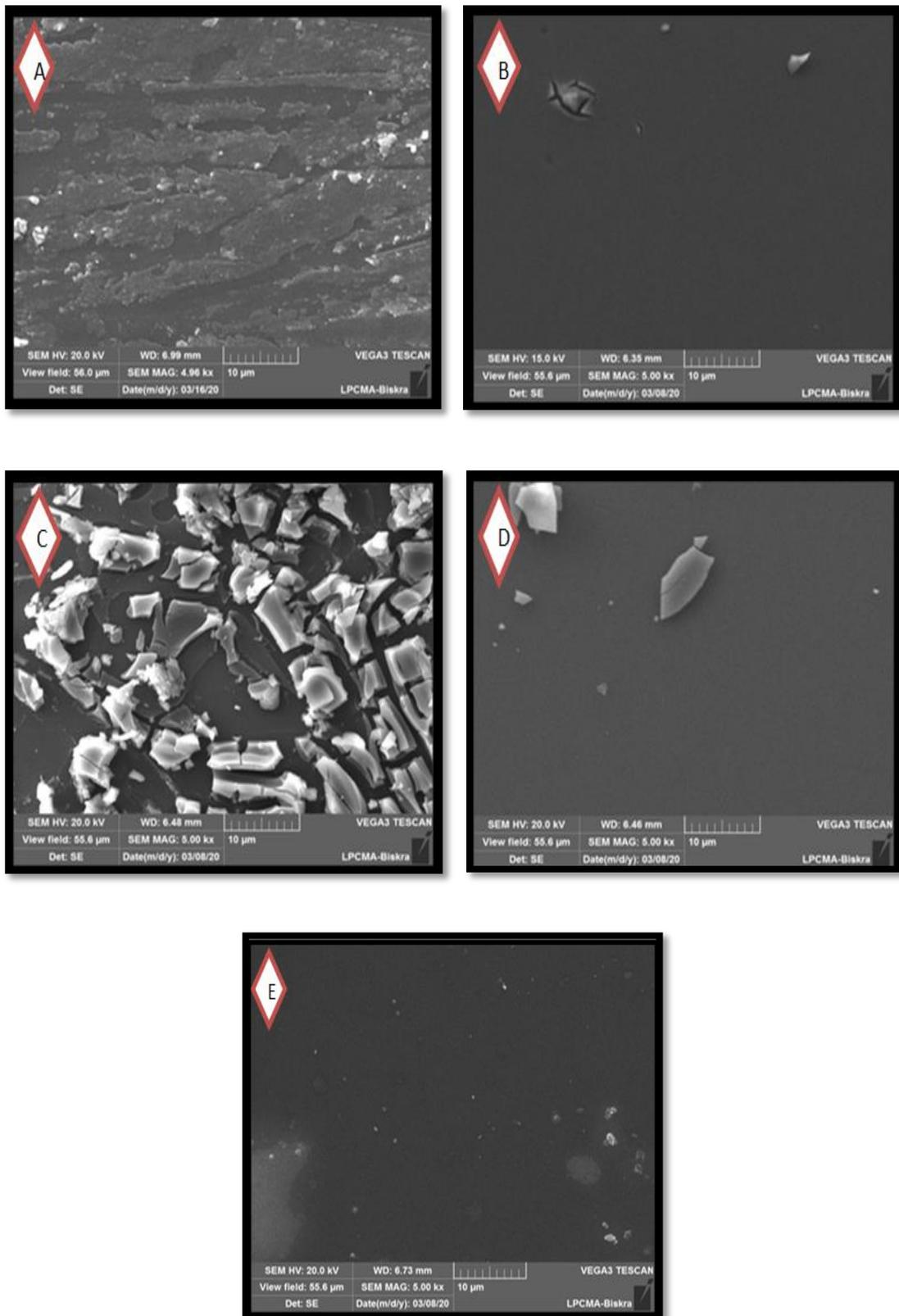
#### IV.5. L'effet de nombre de dépôt sur les propriétés des couches minces de $\text{TiO}_2$ :

Pour obtenir une structure cristalline à partir de couches  $\text{TiO}_2$  fines et solides. Nous avons préparé quatre échantillons de  $\text{TiO}_2$  placés sur des supports en verre avec différentes couches (1, 3, 5, 7,9 couches) et avec un temps d'immersion constant de 7 min, une vitesse d'immersion et une vitesse de retrait égal  $400 \mu\text{m/s}$ , où les échantillons ont été traités sous vide à une température de  $500 \text{ C}$  pendant 1 h, (préparé par la Solution B).

##### IV.5.1. Caractérisation morphologiques:

Nous avons utilisé un microscope électronique à balayage pour étudier l'effet du nombre de dépôt des couches minces  $\text{TiO}_2$  sur l'état morphologique de la surface.

Les images MEB des films  $\text{TiO}_2$  sont présentées ci-dessous:



**Figure IV.19:** Photos MEB des couches minces  $\text{TiO}_2$  élaborées par Sol-Gel (dip coating) à différents de nombre de dépôt: A=1 couche, B=3 couches, C=5 couches, D=7 couches, E=9 couches.

La figure IV.19 montre la morphologie des films minces  $\text{TiO}_2$  obtenues par la méthode sol-Gel (dip-coating) et traitée thermiquement à  $500^\circ\text{C}$  pendant une heure en changeant le nombre de couches. L'observation des différentes images SEM nous conduit à:

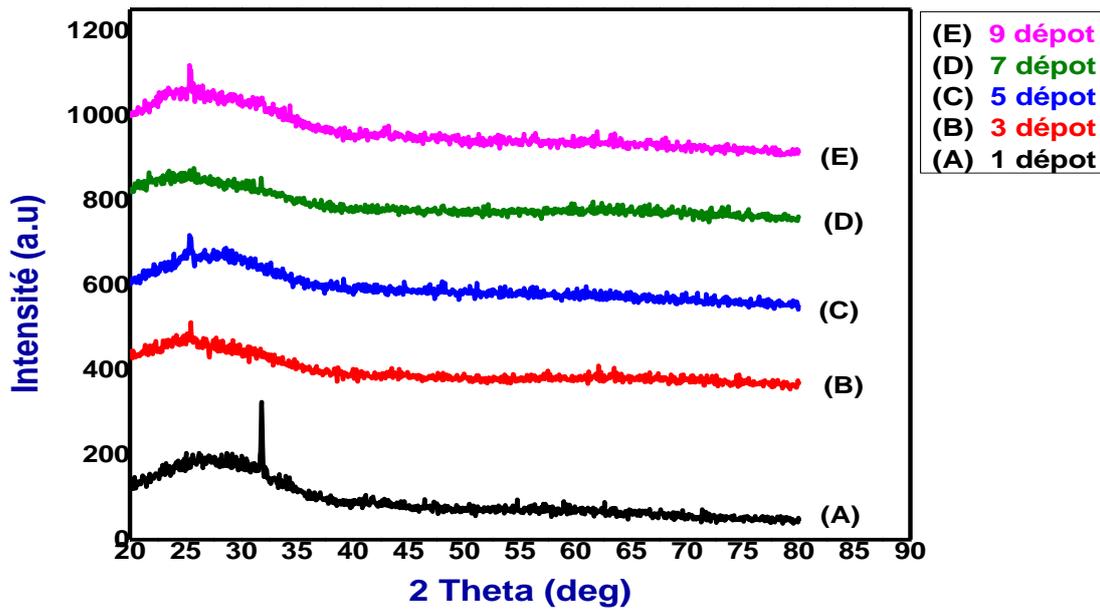
- L'analyse de l'échantillon revêtu monocouche  $\text{TiO}_2$  démontre le changement de couleur avec une distribution hétérogène des composants signifie la présence de vides et à partir de là la présence d'une couche est insuffisante pour couvrir toute la surface.
- L'analyse de l'échantillon à 3 couches revêtu de  $\text{TiO}_2$  montre l'apparence d'une couche plus homogène et uniforme de couleur plus foncée suffisante pour couvrir toute la surface.
- L'analyse de l'échantillon revêtu de 5 couches de  $\text{TiO}_2$  montre l'apparence de couches non uniformes et présentant de nombreuses fissures et zones non adhérentes et intactes pouvant être dues à la préparation des substrats en verre.
- L'analyse de l'échantillon recouvert de 7 couches de  $\text{TiO}_2$  montre l'apparence d'une couche uniforme et recouvre toute la surface avec quelques impuretés en surface.
- L'analyse de l'échantillon recouvert de 9 couches de  $\text{TiO}_2$  montre l'aspect d'une couche relativement homogène de couleur sombre, ce qui indique l'aspect intense de la surface, et ceci est dû au nombre de couches déposées (épaisseur).

Nous pouvons conclure que l'augmentation du nombre de couches minces affecte l'état structural et morphologique des couches minces.

#### **IV.5.2. Caractérisation Structurales:**

##### **IV.5.2.1. Analyse par diffraction des rayons X :**

La diffraction des rayons X (DRX) permet de déterminer dans la nature des phases en présence dans le cas des matériaux cristallins, ainsi que les plans (hkl) de ces phases qui diffractent. Nous allons utiliser ces faits pour suivre l'évolution des couches minces de  $\text{TiO}_2$  en fonction de nombre de couches. On a utilisé la diffraction des rayons X (XPERT-PRO), Cette dernière nous permis d'avoir les diffractogrammes des films de  $\text{TiO}_2$  à différentes nombres de couches à partir de ses spectres.



**Figure IV.20:** Spectres de diffraction des rayons X des couches minces  $\text{TiO}_2$  en fonction de nombre de dépôt.

La figure IV.20 présente les diffractogrammes des couches de  $\text{TiO}_2$  élaborées par voie sol gel à des différents nombres de couches.

A partir de la comparaison entre les résultats obtenus (figure IV. 20) et la fiche ASTM de  $\text{TiO}_2$  (figure IV.3) ; on peut dire que nos films minces de  $\text{TiO}_2$  se cristallisent selon la phase anatase avec une croissance perpendiculaire au plan (101) à ce que correspond l'angle de diffraction  $2\theta=25,281^\circ$  [95].

Lorsqu'il y a une seule couche d'oxyde de titane, on remarque l'émergence d'un pic à l'angle  $31,8121$  degrés correspondant à la ligne de diffraction (002) de la structure hexagonale, mais lorsqu'il s'agit de couches multiples (3.5.7.9 couches) on remarque l'émergence de pics aux angles ( $25,4532^\circ$ ), ( $25,2536^\circ$ ), ( $25,6868^\circ$ ), ( $25,4012^\circ$ ), respectivement correspondant à la ligne de diffraction (101) de la phase anatase d'une structure Tétragonale. On note également que l'intensité du pic est très faible lorsqu'il y a 7 couches d'oxyde de titane, alors qu'elle est élevée lorsqu'il y a une couche d'oxyde de titane alors qu'elle est moyenne lorsqu'il y a chacune des 3,5,9 couches.

Il ressort également du diagramme que l'anatase est dans différentes directions cristallines, ce qui signifie que le processus de formation et de croissance n'est pas dirigé tandis que la brookite pousse dans une direction comme possibilité, ou que la vitesse de formation de la phase anatase est supérieure à la vitesse de croissance, en face brookite, car la vitesse de croissance est

supérieure à la vitesse de formation, ce qui indique la grande taille des granules de brookite par rapport à la structure fine de l'anatase. L'émergence de la phase brookite à travers les panneaux de diffraction des rayons X selon les niveaux (121) [20].

Le spectre de diffraction montre également que plus le nombre des couches petites, plus la cristallisation du matériau rapide, ce qui signifie que le nombre de fois d'immersion contrôle la nature de la structure de la couche déposée (cristalline).

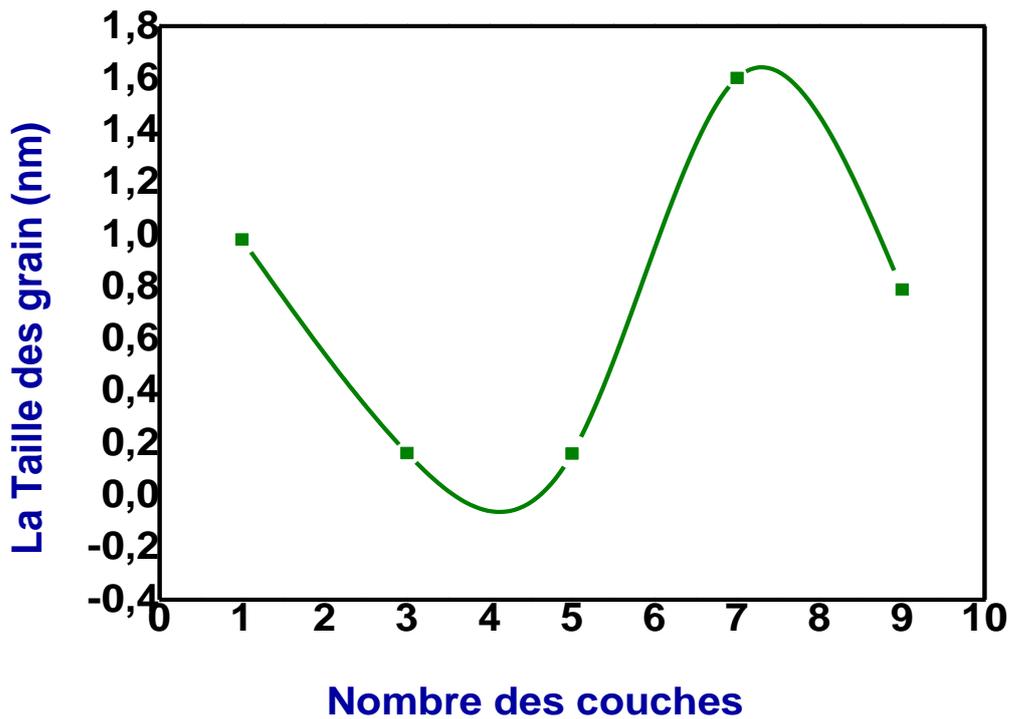
#### IV.5.1.2. Détermination de la taille des grains D :

Par l'exploitation de la relation qui a été mentionné dans le chapitre III (Relation III.2), on a calculé la taille des grains de nos couches minces de  $\text{TiO}_2$  a partir de pic le plus intense. Les résultats sont présentés dans le tableau suivant :

**Tableau IV.3:** Variation de la Taille des grains des couches minces  $\text{TiO}_2$  en fonction de nombre de dépôt.

série 3	1 couche	3 couches	5 couches	7 couches	9 couches
$2\theta$	31,8121	25,4532	25,2536	25,6868	25,4012
$\theta$	15,90605	12,7266	12,6268	12,8434	12,7006
$\text{FWHM}=\beta$ (rad)	0,144	0,864	0,864	0,09	0,1771
$\lambda(\text{\AA})$	1,54	1,54	1,54	1,54	1,54
$D(\text{\AA})=0,9*\lambda/(\beta\cos\theta)$	9,816971952	1,624981523	1,607100106	16,01044392	7,897123524
<b>D (nm)</b>	0,981697195	0,162498152	0,160710011	1,601044392	0,789712352

Les données placées dans le tableau ont été traduites dans la courbe suivante :



**Figure IV.21:** Variation de la Taille des graines des couches minces  $\text{TiO}_2$  en fonction de nombre de dépôt.

La figure IV.21: Montre la Variation de la taille des grains des couches minces  $\text{TiO}_2$  en fonction de nombre de dépôt des différentes couches minces  $\text{TiO}_2$ .

Les résultats ont montré que le nombre de couches peut affecter la structure et la taille des grains en fonction du tableau et de la forme, car il a été observé que la taille des grains diminuait d'une valeur de 1 nm à une valeur de 0,2 nm lorsque le nombre de couches augmentait de 1 couche à 5 couches, puis la taille des grains commençait à augmenter jusqu'à ce que Il atteint une valeur maximale de 1,6 nm lorsqu'il y a 7 couches d'oxyde de titane puis diminue à nouveau jusqu'à une valeur de 0,8 nm lorsqu'il y a 9 couches.

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

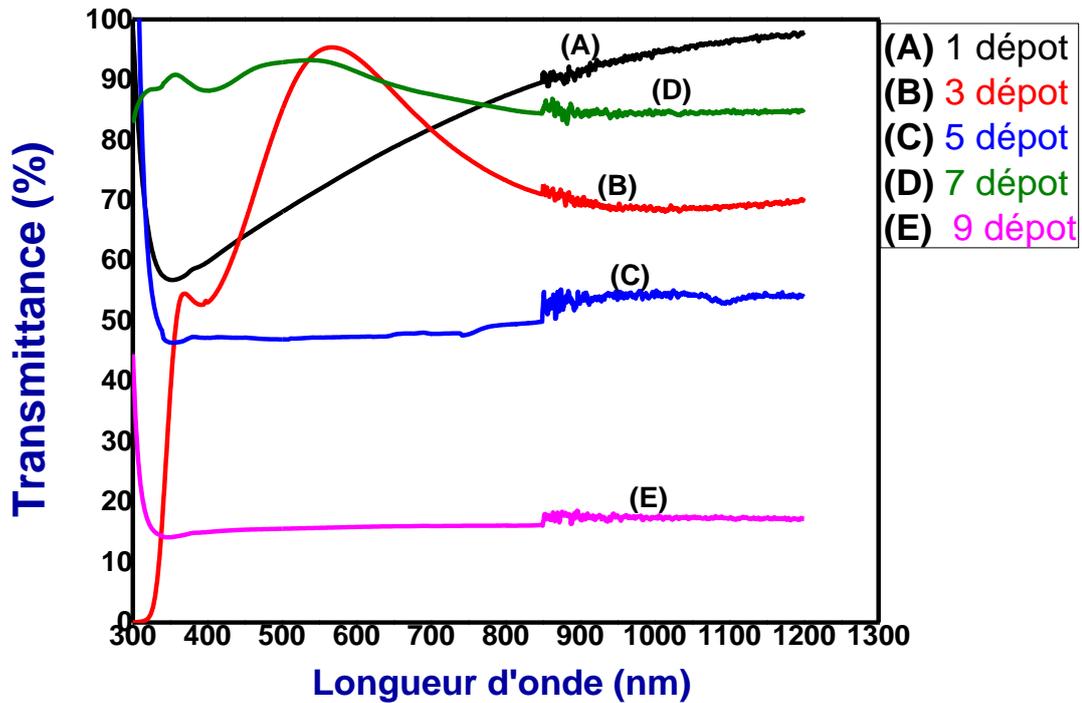
### IV.5.3. Caractérisation Optique:

#### IV.5.3.1. La Transmittance:

Afin d'étudier l'effet du nombre de couches sur les propriétés optiques du  $\text{TiO}_2$ , nous avons adopté la caractérisation optique de nos échantillons est basée sur l'étude de spectres de

transmission de la spectrophotométrie UV-visible. La transmittance  $T$  étant définie comme le rapport de l'intensité transmise à l'intensité incidente.

Les courbes suivantes montrent l'effet du nombre de couches sur les propriétés optiques des couches minces  $\text{TiO}_2$  dont la gamme spectrale de longueur d'onde de 300 nm jusqu'à 1200 nm.



**Figure IV.22:** Variation de la transmittance des couches minces  $\text{TiO}_2$  en fonction du de nombre de dépôt.

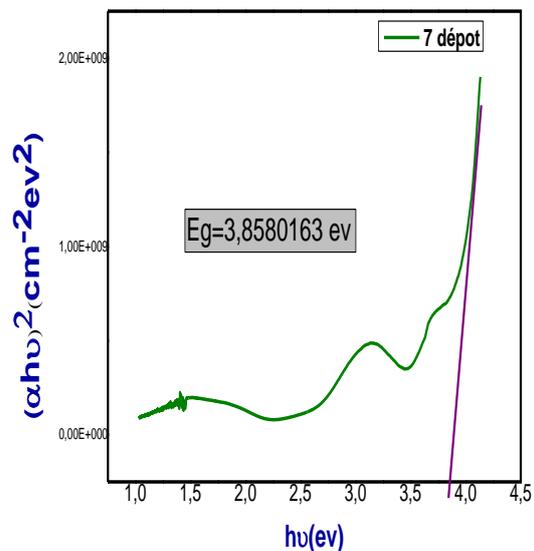
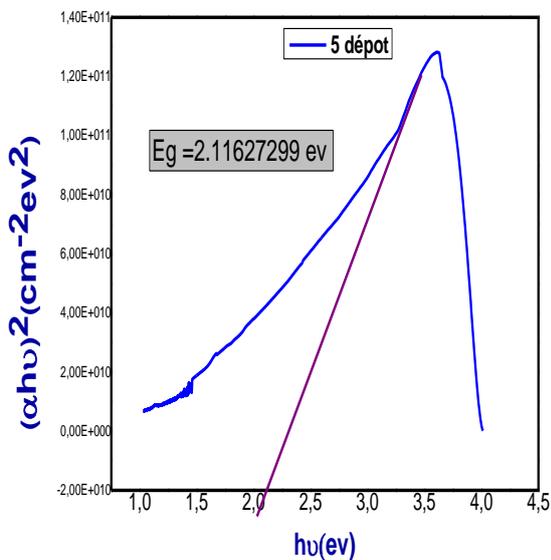
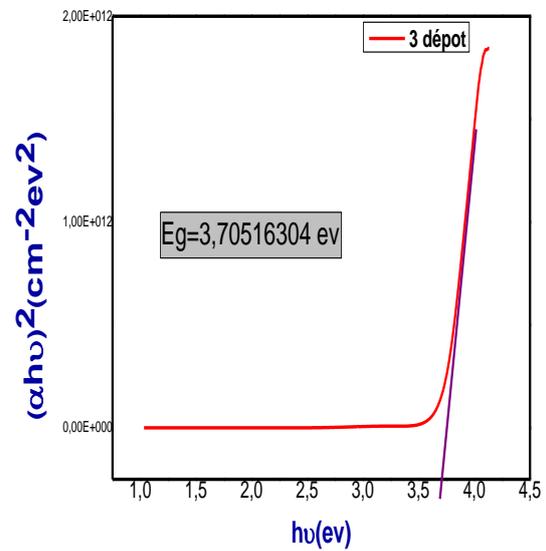
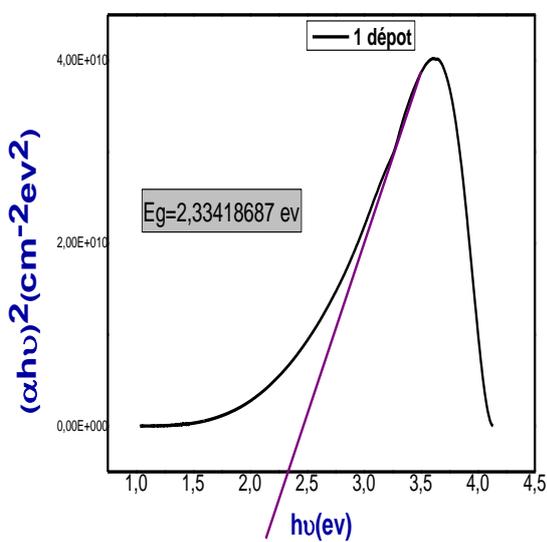
La figure IV.22 présente la Transmittance optique de nos couches minces de  $\text{TiO}_2$  en fonction du nombre des couches. On distingue, deux zones dans la courbe de la transmittance :

- Une région caractérisée par une forte absorption (faible transmittance) située à  $\lambda < 350$  nm (ultraviolet), cette absorption est due à la transition électronique inter bande ce qui justifie son utilisation pour la détermination du gap optique des films. Dans le domaine UV, la diminution abrupte de la transmittance des films.
- Une région d'une grande transmittance, elle est de l'ordre de 15% à 95% pour l'ensemble des films sur une large gamme de longueur d'onde de 350 nm à 1200 nm dans le domaine visible. Cette zone permet de calculer l'épaisseur d'après les franges d'interférence.

On observe aussi que la transmittance diminue avec l'augmentation du nombre des couches. Cette diminution causée par l'augmentation de l'épaisseur du film élaboré (augmentation de quantité de matière (loi de Beer-Lambert)) [110].

**IV.5.3.2. Gap optique :**

A partir des spectres de transmittance on a déduit les gaps optiques d'Eg direct pour les films TiO<sub>2</sub> suivant la méthode décrite dans le chapitre précédent. Les valeurs du gap sont déterminées pour chaque dépôt en traçant  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$  (figure IV.23) et en extrapolant jusqu'à  $(\alpha h\nu)^2 = 0$ .



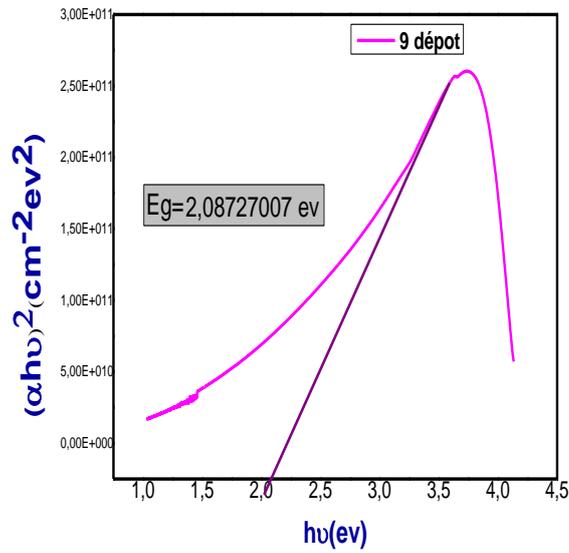


Figure IV.23 : Variation de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$  pour chaque nombre des couches.

A partir de ces courbes, nous avons obtenu les différentes valeurs d'Eg et reportées en fonction du nombre des couches sur la figure IV.24 :

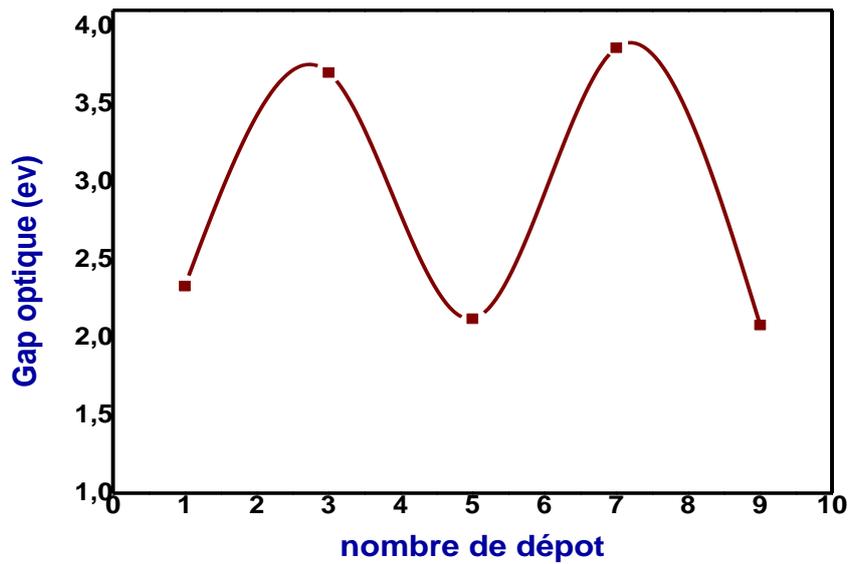


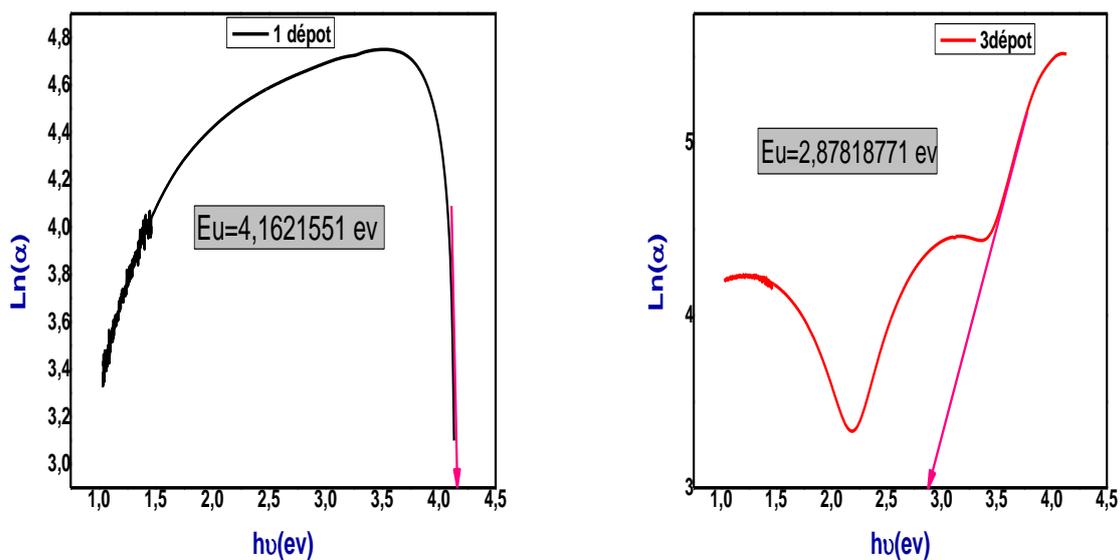
Figure IV.24: Variation du gap optique des couches minces TiO<sub>2</sub> en fonction de nombre de dépôt.

La figure IV.24 présente la variation du gap optique des couches minces  $\text{TiO}_2$  en fonction de nombre de dépôt. Les valeurs de la bande interdite de nos couches de  $\text{TiO}_2$  se situent entre 2,08 ev et 3,86 ev. On peut voir qu'il y a une fluctuation des valeurs d' $E_g$  avec une augmentation du nombre de couches, c'est-à-dire que parfois elle augmente et parfois elle diminue :

- On note une augmentation de la valeur de l'écart lumineux avec l'augmentation du nombre de couches d'une couche à 3 couches et de 5 à 7 couches, et cette augmentation est due à l'augmentation de la valeur de transmittance maximale.
- Il y a une diminution de la valeur de la différence de lumière avec une augmentation du nombre de couches de 3 à 5 couches et de 5 à 7. Cette diminution est due à l'augmentation de la granulométrie.

#### IV.5.3.3. L'énergie d'Urbach $E_u$ (Désordre) :

Les valeurs de perturbation ( $E_u$ ) sont indiquées dans les courbes suivantes :



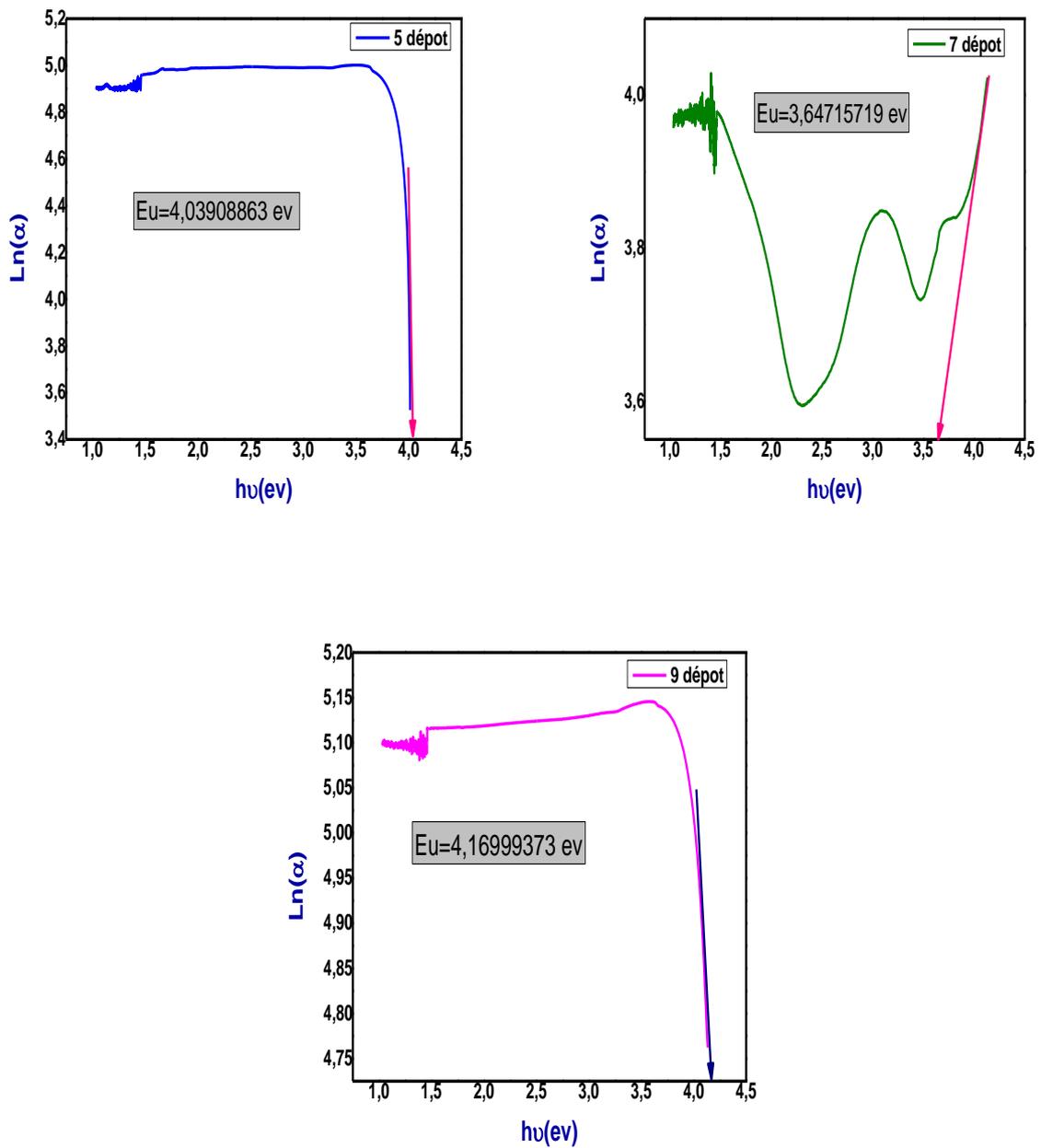
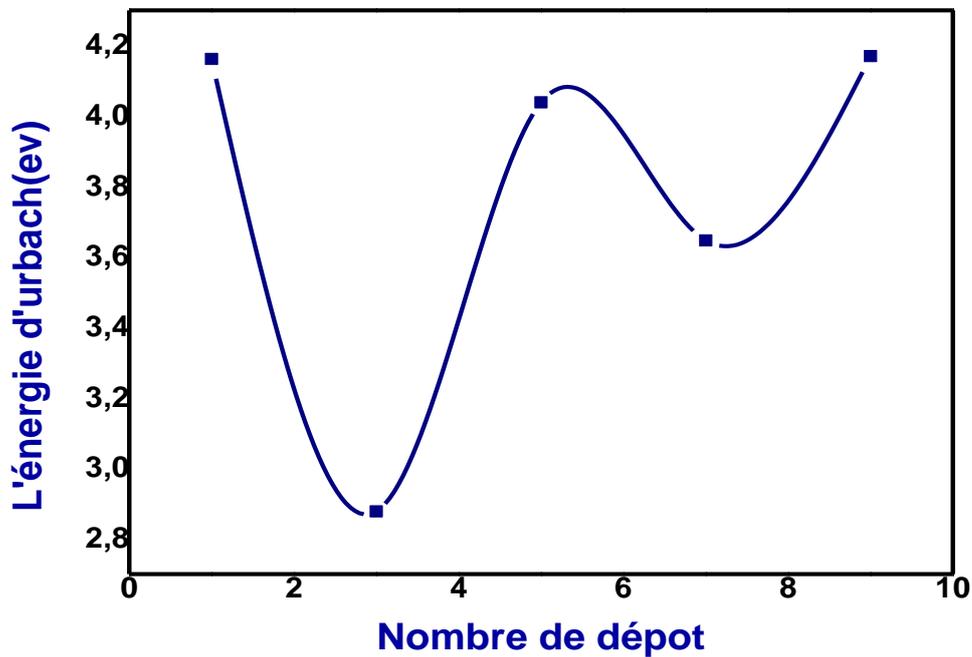


Figure IV.25 : Courbe ( $\text{Ln}(\alpha)$ ) en fonction de ( $h\nu$ ) pour des films  $\text{TiO}_2$ .

Ces courbes peuvent être traduites comme suit :



**Figure IV.26:** Variation L'énergie d'Urbach des couches minces TiO<sub>2</sub> en fonction de nombre de dépôt.

La figure IV.26 montre la Variation de l'énergie d'Urbach des couches minces TiO<sub>2</sub> en fonction de nombre de dépôt. Nous notons également que les valeurs de l'énergie de perturbation fluctuent à l'opposé des valeurs d'E<sub>g</sub>, c'est-à-dire que lorsque les valeurs d'E<sub>g</sub> augmentent, les valeurs d'E<sub>u</sub> diminuent et vice versa. On peut expliquer ce phénomène par la diminution de l'énergie de gap.

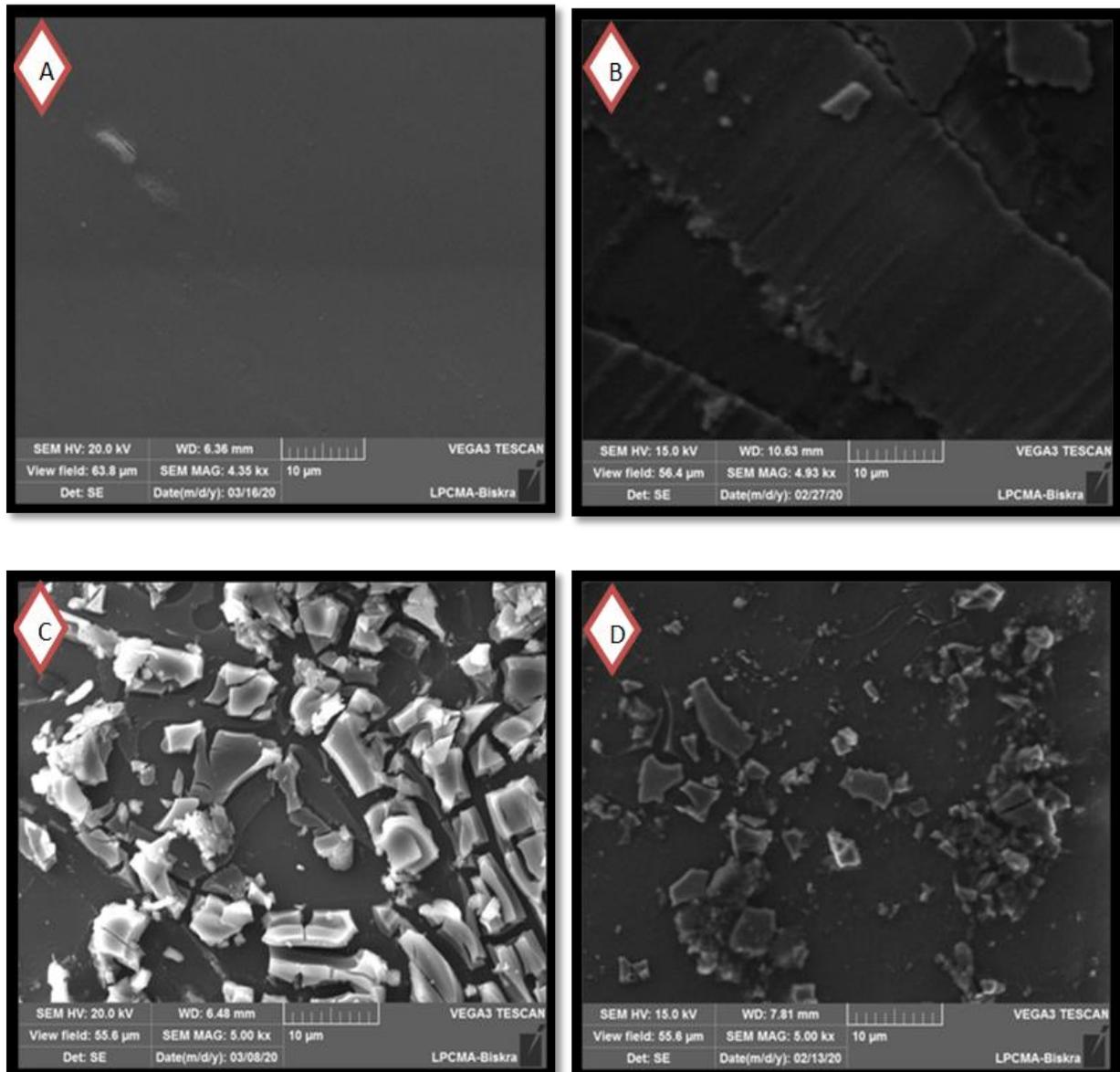
#### IV.6. Effet de la température de recuit sur les propriétés des couches minces de TiO<sub>2</sub>:

Afin de trouver la température optimale à travers différentes études de couches minces de TiO<sub>2</sub> déposées à différentes températures (avant recuit et à 400 ° pendant 1 heure, 500 ° pendant 1 heure et 550 ° pendant 1 heure et demie, des caractérisations préliminaires telles que les propriétés morphologiques, structurales et optiques des couches minces de TiO<sub>2</sub> ont été étudiées. Nous avons préparé 4 échantillons avec 5 couches, vitesse d'immersion et retrait 400 μm/s et temps d'immersion 7 min, (préparé par la Solution B).

### IV.6.1.Caractérisation morphologiques:

Le microscope électronique à balayage est la technique utilisée pour la caractérisation des surfaces des nanotubes de  $\text{TiO}_2$  synthétisées dans différentes conditions. Nous l'avons utilisé pour étudier un effet La température de recuit des couches minces dépend de l'état morphologique de l'espace.

Les images MEB des films  $\text{TiO}_2$  sont présentées ci-dessous:



**Figure IV.27 :** Résultats MEB des couches minces  $\text{TiO}_2$  élaborées par les méthodes Sol-Gel (dip coating), et traitée à différents de température de recuit: A=avant le recuit ; B=recuit a 400 °C ,1h ; C=recuit a 500°C, 1h ; D=recuit a 550°C, 1h30min.

La figure IV.27 montre des images SEM de fines nanoparticules de TiO<sub>2</sub> préparées par SOL-Gel (dip-coating) recuit à différentes températures. Notez qu'il y a une différence dans la surface des échantillons et à partir de celle-ci, on peut conclure:

- Sur les échantillons n'ayant pas été traités thermiquement, nous avons remarqué que la surface est homogène et uniforme, avec une couleur plutôt claire, couvrant toute la surface et exempte de fissures et de fissures sur toute la surface de l'échantillon.
- Un échantillon a été traité thermiquement à 400 degrés. La surface irrégulière des nanoparticules a été observée en raison de la basse température, ce qui signifie que la topographie des amas de différentes tailles et couleurs.
- L'échantillon a été traité thermiquement à 500 degrés. On observe la surface irrégulière des nanoparticules, le début de leur agglomération et l'apparition de couches non uniformes avec de nombreuses fissures et fissures de différentes couleurs.
- L'échantillon a été traité thermiquement à 550 ° C. On remarque que la surface est homogène avec quelques clusters, adhère aux substrats en verre, et à une couleur uniforme.

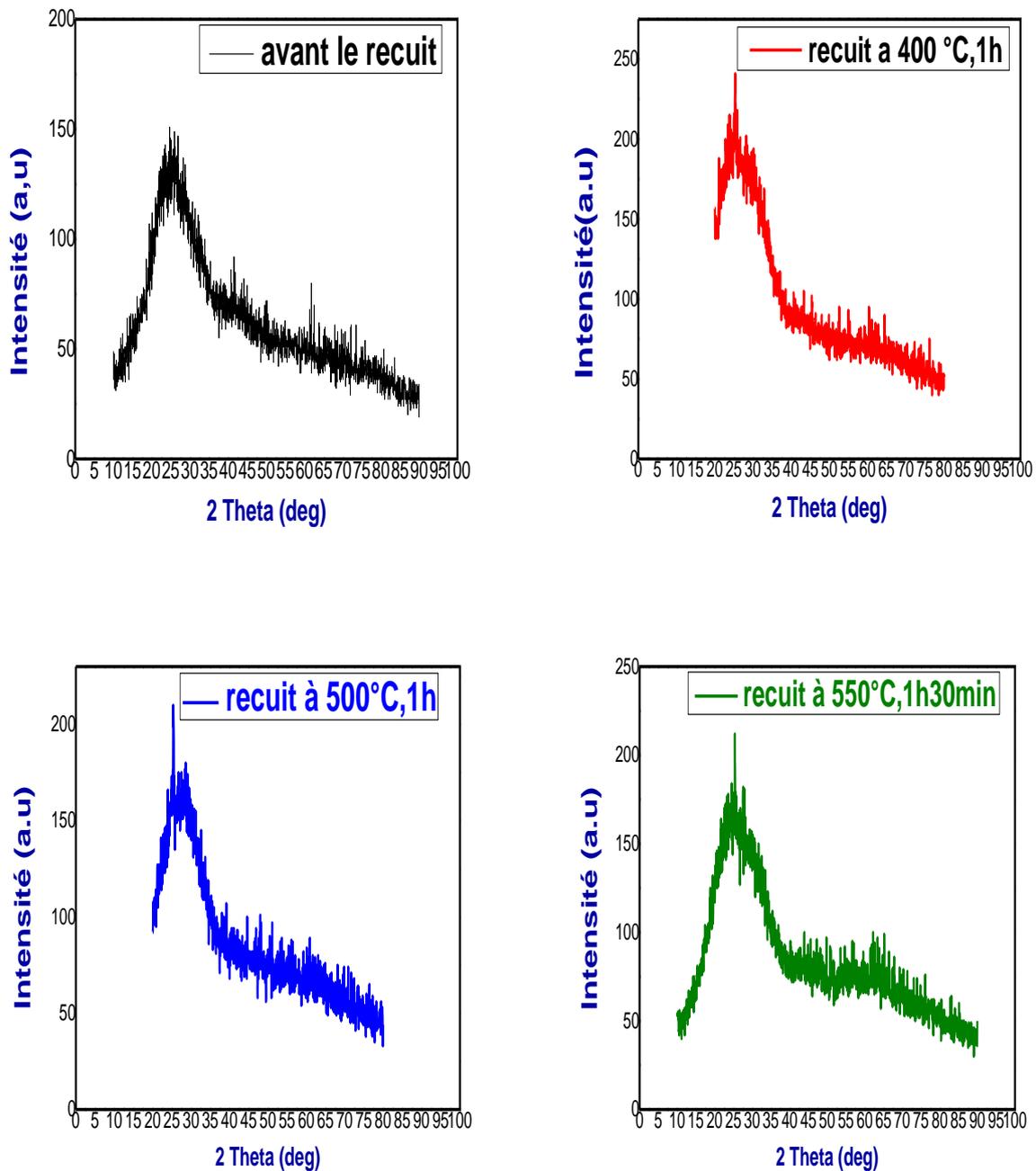
Nous pouvons conclure que l'état structural et morphologique des couches minces est affecté par la température de recuit et la température optimale est 550 °C.

#### **IV.6.2. Caractérisation Structurales:**

##### **IV.6.2. 1. Analyse par diffraction des rayons X :**

L'analyse structurale des nanostructures de dioxyde de titane a été réalisée en utilisant la technique Diffraction des rayons X (XRD). DRX donne accès à de nombreuses informations Contenu dans la disposition des atomes au sein de la substance, et l'identification des phases Présent dans les couches de nanotubes et déterminer leur nature cristalline.

Afin de garantir la qualité structurale des échantillons, nous avons effectué des mesures de diffraction des rayons X sur plusieurs échantillons avec des températures de recuit différentes.



**Figure IV.28:** Spectres de diffraction des rayons X des couches minces TiO<sub>2</sub> en fonction de température de recuit.

La figure IV.28 montre les modèles DRX de films minces TiO<sub>2</sub> avec différentes températures de recuit. Les résultats ont montré que le diagramme de diffraction de l'échantillon avant le traitement thermique ne montre aucune ligne de diffraction, c'est-à-dire qu'il montre un pic large et faible pour le développement de l'anatase. L'absence de ces pics de diffraction peut être due à la structure amorphe.

Quant aux spectres de diffraction des échantillons qui ont été traités thermiquement aux degrés 400 degrés, 500 degrés et 550 degrés, les pics détectés (hkl) aux valeurs de  $2\theta$  sont respectivement (25,294) ; (25,2536) et (25,3785) identiques au niveau (101) et ont confirmé la phase anatase (quadrangulaire) du dioxyde Titane. On constate que la densité correspondant aux raies anatases augmente avec la température, cette augmentation de l'intensité des pics est due à l'augmentation de la concentration en oxyde de titane avec l'augmentation de la température de recuit.

La cristallinité des films semble s'améliorer avec l'augmentation de la température de recuit confirmée par la netteté et la variation d'intensité des pics de diffraction. Les pics de diffraction des rayons X sont relativement large, ce qui signifie que les films actuels sont composés petites nanoparticules. Dans la phase anatase la surface d'orientation (101) était la pic le plus stable et dominant avec la plus haute intensité. L'augmentation de l'intensité maximale est attribuée à l'amélioration de qualité cristalline [111].

À partir de là, nous remarquons que lorsque la température est encore inférieure à 400 degrés, il n'y a pas d'activité maximale car les films minces sont formés à partir de la convection  $TiO_2$  et avec l'augmentation de la température commence à former de l'anatase et à améliorer la cristallisation [20].

- Nous concluons qu'un changement de la température de recuit affecte les propriétés structurelles du dioxyde de titane et des films minces. Et nous avons constaté que ces résultats sont cohérents avec les résultats d'autres études.

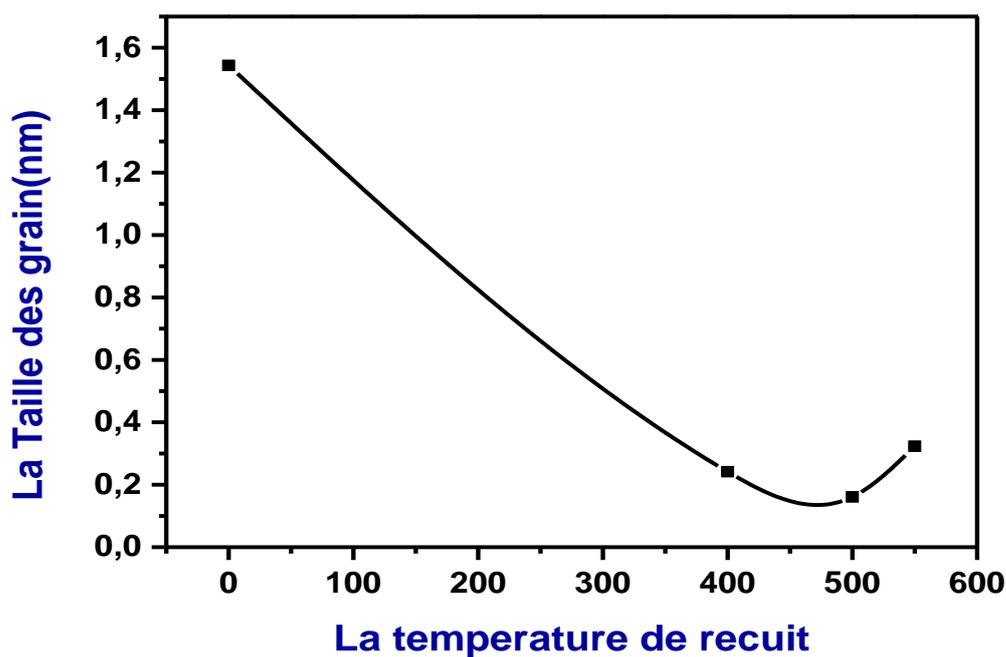
#### IV.6.2.2. Détermination de la taille des grains D :

La taille cristalline de  $TiO_2$  pour les films minces peut être déduite de l'équation Debye Sharrer mentionnée dans le chapitre précédent (Relation III-2) où D est la taille cristalline des films minces  $TiO_2$ . Les résultats peuvent être résumés dans le tableau suivant :

**Tableau IV.4:** Variation de la Taille des grains des couches minces TiO<sub>2</sub> en fonction de la température de recuit.

série 4	Sans Recuit	Recuit 400°C, 1h	Recuit 500 °C, 1h	Recuit 550 °C, 1h 30min
2θ	25,2624	25,294	25,2536	25,3785
θ	12,6312	12,647	12,6268	12,68925
FWHM=β (rad)	0,09	0,576	0,864	0,432
λ(Å)	1,54	1,54	1,54	1,54
D(Å)=0,9*λ/ (βcosθ)	15,43241871	2,41409288	1,607100106	3,23270853
D (nm)	1,543241871	0,241409288	0,160710011	0,323270853

Les données placées dans le tableau ont été traduites dans la courbe suivante :



**Figure IV.29:** Variation de la Taille des grains des couches minces TiO<sub>2</sub> en fonction de la température de recuit.

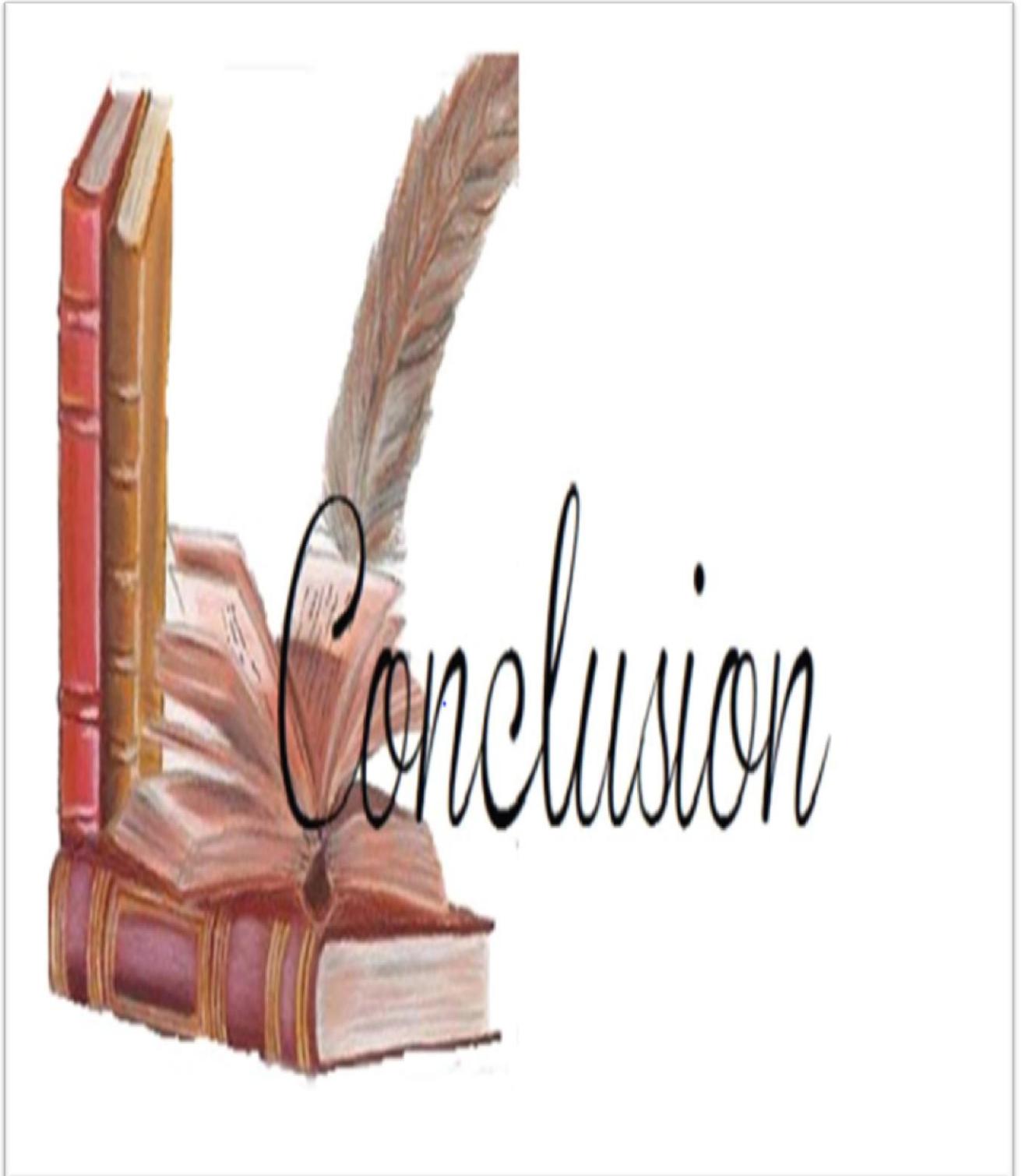
La figure IV.29: Montre la Variation de la Taille des grains des couches minces TiO<sub>2</sub> en fonction de la température de recuit. Les résultats ont montré que la taille du grain est affectée par la température de recuit, car la taille des grains a diminué de 1,54 nm pour l'échantillon non

traité à 0,16 nm pour l'échantillon recuit à 500 °C. Cette diminution était due à la présence de petites particules. Il recouvre complètement la surface et est incapable de se développer.

Quant au moment où la température de recuit atteint 550 °C, on constate une augmentation de la taille des grains jusqu'à 0,32 nm car avec l'augmentation de la température de recuit, les petites particules fusionnent pour augmenter la taille des grains et ces résultats sont cohérents avec les résultats de référence [111].

De cela, nous concluons que la taille des particules est affectée par le changement de la température de recuit, ce qui signifie que les particules se développent avec une augmentation de la température.

# Conclusion Générale



## Conclusion et perspectives

Ce travail a pour objectif l'élaboration et la caractérisation des couches minces de dioxyde de titane  $\text{TiO}_2$  pour des applications optiques. Ce travail de recherche a été réalisé dans le laboratoire de Physique des Couches Minces et leurs Applications (LPCMA) à l'Université de Biskra. Plus précisément, cette étude visait au développement de couches minces de dioxyde de titane ainsi qu'à la connaissance des propriétés morphologiques, structurales et optiques.

Nous avons choisi un semi-conducteur large bande de type n, qui est le  $\text{TiO}_2$  en raison de ses propriétés remarquablement exploitantes et qu'il est étudié et bien connu dans les laboratoires depuis longtemps. Les films de  $\text{TiO}_2$  ont été déposés sur des substrats de verre dans le but d'améliorer leur cristallisation et en s'appuyant sur la méthode Sol-Gel qui permet d'obtenir des couches de propriétés variables selon les conditions de production, et en utilisant spécifiquement la technique du dip-coating comme technique simple, peu coûteuse, rentable et flexible.

Au cours de cette étude, l'intérêt a été mis sur l'amélioration des conditions et des normes de préparation. Les variables utilisées pour suivre ces propriétés étant: la vitesse d'immersion, le temps d'immersion, l'épaisseur (nombre de couches) et la température de recuit.

Pour cela, nous avons mené une étude qui comprenait les éléments suivants :

Dans un premier temps, nous avons préparé une solution d'oxyde de titane sans le solvant isopropanol, ce qui a abouti à une solution transparente et de faible viscosité. Quatre séries d'échantillons ont été préparées avec des conditions de préparation différentes qui comprenaient la variation de la vitesse d'étirage des films  $\text{TiO}_2$  de 400 à 1000  $\mu\text{m/s}$  sous une température de 550 °C pendant 1h 30 min.

D'après les résultats obtenus à travers les différents paramètres, on a déduit:

La composition chimique obtenue par EDS a confirmé la présence d'éléments Ti et O dans les films  $\text{TiO}_2$ . En augmentant la teneur en titane, et en suivant les images MEB, l'effet de la traction sur l'augmentation de la vitesse est clairement visible sur les surfaces des substrats avec une amélioration continue de la pureté des films et de leur adhérence.

L'étude menée par diffraction des rayons X a permis d'observer les échantillons obtenus à une vitesse de tirage de 600  $\mu\text{m/s}$  à laquelle les couches  $\text{TiO}_2$  se cristallisaient dans une structure quadrangulaire avec une orientation préférentielle (101), tandis que les vitesses restantes étaient faibles dans le cristal, ce que l'on attend que la vitesse de cristallisation soit inversement proportionnelle à la vitesse d'immersion. De plus, en augmentant la vitesse d'étirage, la granulométrie des membranes augmente.

L'étude, qui a été menée au moyen de la spectroscopie UV-Vis a révélé que les films de  $\text{TiO}_2$  apparaissent plus transparents dans la région spectrale visible avec une transmittance d'environ

(27 % - 40 %) et que la transparence des films est associée à une augmentation de la vitesse d'étirage, et puisque l'augmentation de la vitesse d'étirage s'accompagne de l'émergence d'une bande interdite plutôt élevée, elle a été estimée à 3.79 eV - 3.85 eV comme un indice de la phase anatase et est très cohérente avec les résultats DRX et est identique aux résultats obtenus pour la vitesse de 600  $\mu\text{m/s}$ .

Pour la deuxième série d'échantillons, nous avons changé le temps de trempage de 1 à 7 min. Les résultats SEM ont montré que les films ne sont ni minces ni uniformes car ils contiennent des fragments et des impuretés.

L'analyse aux rayons X a montré que les couches minces de  $\text{TiO}_2$  ont une structure monophasique (anatase). La caractérisation optique des couches minces de  $\text{TiO}_2$  montre que le matériau est transparent dans la fenêtre visible avec une transmittance de 50 à 80 %, et opaque dans la région ultraviolette. La présence de franges d'interférence indique de multiples réflexions des deux côtés du film, et avec l'augmentation du temps de trempage, le seuil d'absorption se déplace vers l'aspect longueurs d'onde décroissantes. Enfin, on a observé que le temps de trempage joue le même rôle que le dopage par différents métaux de transition tels que: V, Cr, Mn et Ni qui permet un décalage vers le visible de la bande d'absorption de  $\text{TiO}_2$ .

Dans un deuxième temps, nous avons préparé la solution d'oxyde de titane  $\text{TiO}_2$  en présence du solvant isopropanol qui a conduit à une solution visqueuse claire jaunâtre (dorée), homogène et stable dans le temps qui correspond bien à celles mentionnées dans la littérature.

Pour la troisième série, qui comprenait le changement du nombre de couches de 1 à 9 couches de revêtement, des zones apparaissent à la surface des films homogènes, bien recouverts purs et sans trous ni rayures. En couvrant le substrat par trois couches, cette dernière est capable de donner une bonne épaisseur des films  $\text{TiO}_2$ .

Les spectres X ont également montré que les films  $\text{TiO}_2$  préparés dans différents trempages montrent une cristallisation selon le plan de diffraction (101) de la phase anatase d'une structure tétraèdre, avec des tendances secondaires apparaissant et indiquant que les couches sont polycristallines et que le temps d'immersion contrôle fortement la nature de la cristallisation, et donc le plus moins il y a de couches déposées, plus la cristallinité est bonne. En revanche, la taille moyenne des grains augmente avec l'augmentation de l'épaisseur (nombre de couches) et que les échantillons ont une perméabilité élevée supérieure à 95 %. Lorsque les échantillons sont déposés avec un temps d'immersion petit, la formation de dioxyde de titane en grande quantité, contrairement à sa formation en petites quantités dans des échantillons déposés avec un plus grand nombre de couches.

Nous concluons le travail de recherche avec la quatrième série, qui portait sur la variation de la température de recuit de 400 à 550 °C. Avec un échantillon sans recuit, l'étude morphologique a révélé une surface homogène, pure et complètement recouverte, qui s'accompagne des mêmes spécifications de l'échantillon recuit à 550 °C, c'est ce qui a confirmé l'homogénéité et la pureté de la couche mince. Cela se produit en fonction de l'augmentation de la température de recuit. La diffraction des rayons X a également révélé l'évolution de l'intensité des différents pics de diffraction des couches de TiO<sub>2</sub> en augmentant la température de recuit, et les films ont cristallisé dans la phase anatase uniquement, sans apparition de rutile et de brookite, et ceci est dû probablement aux contraintes mécaniques appliquées à la structure lors du recuit.

### **Perspectives:**

L'étude a montré que la technique de revêtement par immersion dip-coating, malgré sa simplicité et son faible coût, est une technique bien méritée pour déposer des couches minces d'oxydes semi-conducteurs TiO<sub>2</sub> selon les besoins et la microstructure adaptée à l'application envisagée.

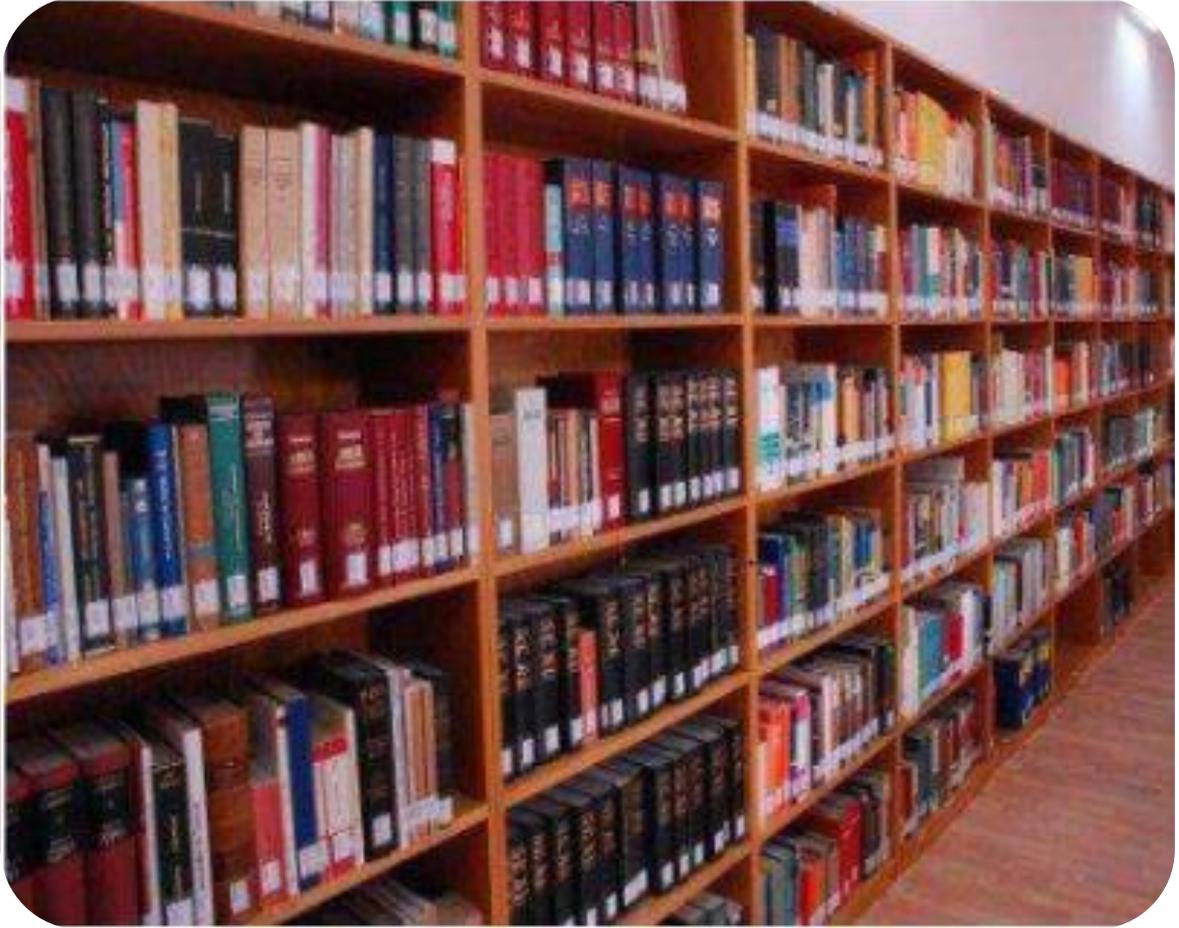
On peut dire que nous avons réussi à développer des couches minces de dioxyde de titane avec de bonnes et très appropriées propriétés structurelles et optiques, leur permettant d'être utilisées dans diverses applications optoélectroniques ainsi que dans le photovoltaïque.

Les revêtements basés sur la présence d'isopropanol ont montré que ce dernier améliore nettement l'activité de revêtement modifié à travers des images, en introduisant des particules d'isopropanol et leur contribution à l'élimination de l'agglomération et de la calcification dans la solution Sol-Gel afin d'améliorer les propriétés du revêtement et d'augmenter la viscosité et donc une bonne adhérence. Cette constatation était importante.

Ceci permet d'envisager les projets suivants:

- Etudier les propriétés électriques des films TiO<sub>2</sub>.
- Etudier l'effet du dopage sur les propriétés structurales et optiques des films TiO<sub>2</sub>.
- Etudier l'effet des paramètres de préparation des films de TiO<sub>2</sub> préparés selon d'autres méthodes telles que: la précipitation par centrifugation et le dépôt par projection thermochimique et comparer les résultats avec ceux obtenus par la technique de trempage dip-coating.

# Références



# Références

- [1] B.S. JEONG et al, Conductivity in transparent anatase TiO<sub>2</sub> films epitaxially grown by reactive sputtering deposition, *Solid-State Electronics* 47, 2275–2278, (2003) p.3.8.
- [2] D. VAUFREY, Réalisation d'OLED à émission par la surface : Optimisation de structures ITO/ semiconducteurs organiques, Thèse de doctorat, Ecole centrale de Lyon, (2003) p.3.
- [3] J. GARNIER, Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray CVD assisté par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques, thèse de doctorat, école Nationale Supérieure d'Arts et Métiers. Paris, (2009) p.3.4.5.8.
- [4] R. BEN ATIA, Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) obtenue par procédé Sol-Gel: l'effet de la température du recuit, mémoire master, université Med khider-Biskra, (2016) p.4.14.
- [5] S.H. OH et al, Comparison of optical and photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub> thin films elaborated by electron-beam evaporation and sol-gel dip-coating, *J. Mater.* Vol. 57, pp.4151-4155, (2003) p.4.
- [6] N. BOUBRIK, Comparaison des effets antireflets du SnO<sub>2</sub> et ZnO utilisés comme couches antireflet sur les propriétés de la cellule solaire à homo-jonction, Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, (2013) p.5.6.
- [7] F. YNINEB, Etude et réalisation de structure à base d'oxyde de zinc, Thèse de Doctorat, Université Mentouri de Constantine, (2015) p.5.
- [8] S. ADACHI, Properties of Group-IV, III-V Semiconductors, John Wiley and Sons Ltd, (2005) p.5.6.
- [9] M. LALANNE, L'affichage obligatoire du danger des produits domestiques: informer sans alarmer, *Sciences de la société*, (80), 128-145, (2010) p.7.
- [10] A.M. KARROUBI, Structure Oxyde/métal/Oxyde destinée à remplacer les oxydes transparents conducteurs classiques dans les cellules solaires par effet photovoltaïque, Mémoire de Magister, Université d'Oran, (2012) p.8.

- [11] J. Y. LEE, J. H. LEE, H. SEUNG KIM, C. H. LEE, H. S. AHN, H. K. CHO, Y. Y.KIM, B. H. KONG, et H. S. LEE, A study on the origin of emission of the annealed n-ZnO/p-GaN heterostructure LED , *Thin Solid Films*, 517(17), 5157-5160, (2009) p.8.
- [12] H. OHTA, K. I. KAWAMURA, M. ORITA, M. HIRANO, N. SARUKURA, et H.HOSONO, Current injection emission from a transparent p-n junction composed of pSrCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/n-ZnO, *Applied Physics Letters*, 77(4) ,475-477, (2000) p.8.
- [13] M. CHAOUA, Effet des couches conductrices et transparents sur les performances des cellules solaires Cu (In, Ga) Se<sub>2</sub>, Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas-Sétif, (2014) p.8.
- [14] M. URBANI, Synthèse de systèmes supramoléculaires photo-actifs combinant porphyrines et fullerènes, Thèse Doctorat, Université de Toulouse 3, (2007) p.9.
- [15] S. YAHIAOUI, L'effet de la molarité des différentes sources d'étain sur les propriétés des couches minces d'oxyde d'étain SnO<sub>2</sub> élaborées par Spray Ultrasonique, Mémoire de Magister, Université de Biskra, (2014) p.9.
- [16] A. TABETO, Optimisation des conditions d'élaboration des films minces de ZnO par spray, Magistère Physique des semi-conducteurs et couches minces, (2013) p.9.59.
- [17] S. SRIMALA, A. KHAIRUL, S. SAHARUDIN, Chai, *IOPconf.Mat*, sc.21, 012002, (2011) p.10.
- [18] Mukhopadhyay, CLAravinda, D. BORISSON, W. FREYLAND, Electrode position of Ti from TiCl<sub>4</sub> in the ionic methyl methyl-3-butyl-imidazolium bis (trifluoro methyl sulfone) imide at room temperature: étude sur la formation des phases par microscopie à effet tunnel électrochimique in situ, *ElectrochimicaActa*, (50), 1275-1281, (2005) p.10.
- [19] Z. ESSALHI, B. HARTITI, A. LFAKIR, M. SIADAT, P. HEVENIN, Optical properties of TiO<sub>2</sub> thin films prepared by Sol Gel Method, University of Lorraine, Metz France , *J. Mater. Environ* , SCi 7 (4), 1328-1333, (2016) p.10.17.
- [20] R. MECHIAKH BEN SEDRINE, J. BEN NACEUR, R. CHTOUROU, Elaboration and characterization of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> thin films prepared by Sol-Gel dip-coating, surface and coating Technology (206) ,243-249, (2011) p.10.53.72.93.104.

- [21] M. Yurddaskal, Dikici, H. Durmuş, Effect of annealing temperatures on the crystallization and photocatalytic activity of micro-nanoporous TiO<sub>2</sub> films produced by electrochemical anodization, journal of the turkish chemical society, section a: chemistry, 5(sp. is. 1), 85-92, (2018) p.10.22.
- [22] O. BOUSOUM, « Etude de l'effet d'une couche mince de TiO<sub>2</sub> sur les paramètres d'une cellule solaire au Silicium, Doctoral dissertation, Mouloud Mammeri Université, Tizi-Ouzou, (2011) p.10
- [23] Z. DAAS, contribution à l'étude des propriétés de films TiO<sub>2</sub>, Master dissertation, Constantine University, (2010) p.10.
- [24] R. MESSEMECHE, Caractérisation de couches minces d'oxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) Obtenues par Sol Gel (Spin coating): L'effet de la concentration de la solution, Mémoire de master, Université Med Khider-Biskra, (2016) p.10.
- [25] D. E. GUITOUM, Elaboration et étude des couches minces photo-catalytiques à base de TiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mémoire de Magister, Constantine Université, (2008) p.11.65.66.
- [26] H. BEN SOUYAD, Elaboration and characterization of thin nanostructures of titanium oxide TiO<sub>2</sub> doped and not doped with ZrO<sub>2</sub> and Zn O, obtained by Sol-Gel, Doctoral thesis, University Mentouri Constantine, (2011) p.11.12.15.20.42.
- [27] K. MADOU, étude des propriétés photophysiques de TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> en présence d'un colorant et son application, thèse de doctorant, Université Ferhat Abbas-Sétif, (2019) p.12.13.
- [28] Y. LAN, Y. LU and Z. REN, Mini review on photocatalysis of titanium dioxide nanoparticles and their solar applications, Nano Energy. Vol. 2(5); pp. 1031-1045, (2013) p.13.14.
- [29] R. AMRAOUI, Calculs des propriétés structurales, électroniques et optiques de l'oxyde de titane TiO<sub>2</sub> dans sa phase rutile dopé par le nickel ou le cérium, Doctoral Dissertation, Université de Guelma (2019) p.13.14.
- [30] D. ADNANE, Caractéristiques optiques et structurales des couches minces d'oxyde de titane obtenues par voie Sol-Gel, memoire de magister en physique. Université de Constantine, (2005) p.13.15.31.32.45.
- [31] A. DI PAOLA, M. BELLARDITA, L. PALMISANO, Catalysts 3 ,36-73, (2013) p.14.

- [32] G. TAWOUS, Etude de l'oxyde de titane en couches minces en hétérojonction avec le silicium, application photovoltaïque, mémoire de magister, Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou, (2013) p.14.
- [33] Ü. ÖZLEM, A. ARIER, F. Z. TEPEHAN, *Surface & Coatings Technology* 206, 37-42, (2011) p.14.
- [34] M. AOUNALLAH, Etude des propriétés physique de couche minces minces de TiO<sub>2</sub> élaborée par voie sol gel, mémoire de master, Université Larbi Tébessi- Tébessa, (2016) p.16.85.87.
- [35] Y. BOUCHIBA, Contribution a l'élaboration de l'oxyde de titane par le procédé sol-gel: effet du dopage et des conditions expérimentales, thèse de Doctorat, Université des frères Mentouri-Constantine 1, (2014) p.16.
- [36] A. DORIAN, H. HANAOR, Charles C. Sorrell *J Mater Sci* 46, 855–874, (2011) p.17. 40.41.
- [37] K. BEDOUD, R. GRAINE, H. MERABET, I. RAHMANIS, D. ZLMATI, N. SEHAB, L. ALIMI, Study of substrate temperatures effects on optical TiO<sub>2</sub> Nano-films properties deposited by RF Magnetron sputtering for gas sensor application, International conference on Applied Analysis and Mathematical/CAAMM17Julo 3-7, Istanbul-Turkey, (2018) p.17.
- [38] H. MERABET, K. BEDOUD, Propriétés Optique de TiO<sub>2</sub> et Application de la Méthode de Swanepoel pour la détermination de l'épaisseur optique et de l'Indice de Réfraction, *International Journal of Scientific Research & Engineering Technology (IJSET)* Volume 7, Issue 1, 2023, (2019) p.17.
- [39] B. THOMAS, Des nanotitanates de soude aux dioxydes de titane: électrode négative à base nanométrique TiO<sub>2</sub>(B) pour batterie lithium-ion, Thèse de Doctorat, Université de Nantes, (2009) p.17.
- [40] S. PARDIS, Synthèse de nanoparticules d'oxydes de titane par pyrolyse laser - Etude des propriétés optiques et de la structure électronique, Thèse de Doctorat, Université Paris Sud XI, (2011) p.17.18.
- [41] H. FRAOUCENE, Effet de la température (traitement thermique) sur les propriétés optoélectroniques et structurales de TiO<sub>2</sub> nanotube, Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, (2014) p.17.

- [42] C. M. LEROY, Films mesoporeux de TiO<sub>2</sub> ou ZrO<sub>2</sub> dopés Eu III de la localisation des ions EuIII à l'étude des corrélations entre les propriétés de luminescence et la réactivité de surface, Thèse de Doctorat, Université Bordeaux 1 (France), (2009) p.18.
- [43] M. HAMANDI, Elaboration et caractérisation d'oxydes de titane de morphologie contrôlée : application à la photo-dégradation de polluants organique, Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard, Lyon, (2017) p.18.19.
- [44] T. BEUVIER, from sodium nano titanates to titanium dioxides: negative electrode based on nanometric TiO<sub>2</sub> (B) for lithium-ion accumulator, Doctoral Thesis, University of Nantes, UFR Sciences et Techniques, (2009) p.19.
- [45] S. JOHNSON JEYAKUMAR, Deposition, characterization and theoretical analysis of industrially important In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub> thin film, Doctoral Thesis, Bharathidasan India Université, (2014) p.20.
- [46] F. MEDJALDI, Preparation and characterization of thin layers of titans (TiO<sub>2</sub>) and of the oxides couple (TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>), Master Thesis, Université Mentouri Constantine 1, (2012) p.20.22.
- [47] A. GUETTAF, The impact of tin doping on the properties of thin films Of TiO<sub>2</sub> developed by Sol-Gel (Spin-coating), Master thesis, University Med Khider-Biskra, (2017) p.21.
- [48] UO. AKKAYA ARIER, FZ.TEPEHAN, Influence of heat treatment on the particle size of nanobrookite TiO<sub>2</sub> thin films produced by sol-gel method, surface & coating Technology, 206 37-42, 30 June (2011) p.22.
- [49] Z. ZLAA, M. SAAD ALDIN, A. ALAKAN, The effect of annealing on the crystalline structure of TiO<sub>2</sub> thin films, Al-Baath Université Journal, Volume 36, No. 1, (2014) p.22.
- [50] T. UMEBAYASHI, et al, Visible light-induced degradation of methylene blue on S-doped TiO<sub>2</sub>, Chemistry Letters 32.4, 330-331, (2003) p.22.
- [51] K. LEMOUNES, Caractérisation des couches minces d'oxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) élaborées par voie sol-gel (spin coating) l'effet différents catalyseurs, Mémoire de Master, Université de Biskra, (2018) p.23.
- [52] S. LEHUNTE, Journal of photochemistry and photobiology, 108, 1, (1997) p.23.24.
- [53] H. DEHDOUH, Propriétés physico-chimiques des couches minces de l'oxyde de titane. Effet de la concentration, Doctoral Dissertation, Université de Constantine 1, (2009) p.24.30.

- [54] C.C. OEY, A.B. DJURICIC, H. WANG, K.K.Y MAN, W.K. CHAN, M.H. XIE, Y.H. LEUNG, A. PANDEY, J.M. NUNZI et P.C. CHUI : *Nanotechnology*, 17:706–713, (2006) p.25.
- [55] A. J. BREEZE, et al, Charge transport in TiO<sub>2</sub>/M E H– P P V polymer photovoltaics, *Physical review B* 64.12:125205, (2001) p.25.
- [56] Y. BOUACHIBA, Synthèse de films TiO<sub>2</sub> et étude structurale et optique, Mémoire de Magister, Université Mentouri Constantine 1, (2010) p.25.31.
- [57] S. HAYA, Élaboration d'un nanomatériau mésoporeux de type NANORODS à base de dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>), et sa mise en œuvre dans un procédé d'élimination photocatalytique des polluants organiques (PCP, MO, CV), Mémoire de Magister, Université d'Annaba, (2009) p.25.
- [58] X. TANG, et al, Comparison of low crystallinity TiO<sub>2</sub> film with nanocrystalline anatase film for dye-sensitized solar cells, *Journal of Colloid and Interface Science* 330.2:386-391, (2009) p.25.
- [59] S. CHALA, L'effet de dopage par l'aluminium sur les propriétés des couches minces du TiO<sub>2</sub> élaborées par voie Sol-Gel (spin coating), Mémoire de Master, Université de Biskra, (2017) p.26.
- [60] A. YAHIA, L'effet de la concentration de la solution sur les propriétés des couches minces de ZnO élaborées par la méthode sol gel (spin coating), Mémoire de Master, Université de Biskra, (2015) p.26.
- [61] L.A. PATIL, D.N. SURYAWANSHI, I.G. PATHAN, D.M. PATIL, *Indian Academy of Sciences*, 1153–1160, (2013) p.26.
- [62] M. A. AEGELTER, M. MENNING, P. MULLER, H. SCHMIDI, Revêtements fonctionnels déposés sur les verres par des techniques Sol-Gel, functional coating obtained on glass by Sol-Gel process, *Revue du Verre*, 6, (2000) p.27.
- [63] J. LIVAGE, *L'actualité chimique*, 10 (1997) p.27.
- [64] P. CAUSTA, Nanomatériaux, Structure et élaboration, *Technique de l'Ingénieur*, M 4 026 (2001) p.28.
- [65] Z. L. WANG, Y LIU, Z. ZHANG, *Handbook of Nanophase and Nanostructured Materials*, Vol.1: Synthesis, Kluwer Academic/Plenum Publishers, USA (2002) p.28.

- [66] G. HUERTAS, Etude de nouveaux matériaux d'électrode positive et d'électrolyte solide vitreux sous forme de couches minces pour des micro batteries au lithium, Doctoral dissertation, Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, Français (2006) p.28.
- [67] M. OHRING, The Materials Science of Thin Films, Academic Press San Diego New York Boston London Sydney Tokyo Toronto, (1992) p.29.
- [68] A. BAZINE et M.S. FERAH, Elaboration par sol-gel et caractérisation d'oxyde métallique (type:  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) aux propriétés photo catalytiques, Thèse de doctorat, Université de Constantine 1, (2017) p.29.
- [69] S. HARIECH, Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CBD), Mémoire de Magister en physique, université de Constantine 1, (2009) p.30.
- [70] L. FILIPOVIC et al, Engineering Letters 4-21, (2013) p.30.
- [71] S. CHELOUCHE, Propriétés des fenêtres optiques ZnO:Al pour cellules solaires en couches minces à base de CIGS, Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas-Sétif-UFAS, (2012) p.31.62.
- [72] Christian Janot. Bernhard Lochner, Matériaux Mergents, PPur, Lausanne, P127, (2001) p.31.
- [73] B.S, RICHARDS, Novel uses of titanium dioxide for silicon solar cells, thèse de doctorat, Université de New South Wales Sydney, Australia, (2002) p.31.35.36.
- [74] F. ABBAS, Etude de l'influence des effets des éléments lourds sur les propriétés physique des couches minces deTiO<sub>2</sub>, thèse de doctorat, Université des frères Mentouri-Constantine 1, (2015) p.31.
- [75] Certech asbl, Sol-gel, cahier technologique, centre de ressources technologique en chimie, Belgium. P.32.
- [76]T. KACEL, Couches minces de sno 2 nanocristallines obtenues par sol-gel et étude des conditions de leurs cristallisations, Doctoral dissertation, Université Ferhat Abbas-Sétif 1, (2007) p.33. 38.
- [77] R. SEBASTIEN, Thèse de Doctorat, Université de CLAUDE Bernard - Lyon 1, France, (2003) p.33.

- [78] M. BATHAT, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard, Lyon 1, (1992) p.33.
- [79] T. GACOIN, L. MALIER, J.P. BOILOT, Sol gel transition in CdS colloids, Journal of Materials Chemistry, 7(6), 859-860, (1997) p.34.
- [80] R. BRAHMI et N. BELAIDE, Synthèse et caractérisation des couches minces de TiO<sub>2</sub> dopé Fe obtenues par voie SOL-Gel, Mémoire de Master, Université Larbi Tebessi-Tebessa, (2017) p.34.37.40.
- [81] B. TOUBAL, Etude de l'influence de la concentration du cobalt sur les propriétés physico-chimiques des couches minces deTiO<sub>2</sub>, obtenues par voie sol-gel, Mémoire magister en physique, Université Mentouri-Constantine 1, (2009) p.35.
- [82] F. HANINI, Etude des propriétés physiques de couches mincesTiO<sub>2</sub> élaborées par différentes techniques, thèse de doctorat, Université Constantine 1, (2014) p.35.39.60.61.87.89.
- [83] T. BROURI, Elaboration et étude des propriétés électriques de couches minces et de nanofils de ZnO, thèse de doctorat, Université Paris-Est, (2011) p.36.
- [84] K. MADOUÏ, Etude des propriétés photophysiques de TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> en présence d'un colorant et son application, Thèse de doctorant, université Ferhat Abbas – Sétif 1(2019) p.36.
- [85] S. ELHELLI, contribution à l'étude structurale et physique des couches minces de TiO<sub>2</sub> obtenues avec la méthode sol -gel, mémoire master académique, Université Kasdi Merbah, Ouargla (2014) p.37.39.
- [86] Franco-Wallon, Préserver La Pierre, Interreg IV France – Wallonie –Vlaanderen, P 15, (2007)-2013 p.40.
- [87] M. MAACHE, Elaboration de films minces d'oxydes semi-conducteurs par voie Sol-Gel, thèse de doctorat, Université de Biskra, (2014) p.42.43.44.
- [88] S. Rabaste, Microcavités optiques élaboré par voie sol-gel : application aux ions terre rare d'Eu<sup>3+</sup> et aux nano cristaux semi-conducteurs de CdSe, Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard - Lyon1, (2003) p.45.
- [89] R. MECHIAKH, Etude des propriétés structurales et optiques des couches minces de TiO<sub>2</sub>obtenues par voie sol-gel sur différents substrats, Thèse de Doctorat, Université de Constantine 1, (2007) p.49.

- [90] N. MADHI, L'effet des températures du traitement thermique sur les caractéristiques des couches minces  $\text{TiO}_2$  super-hydrophilique élaborées par voie sol-gel (Dip-coating), Mémoire de Master, Université de Biskra, (2019) .p.52
- [91] F. MECHERI, Préparation et caractérisation des nano-cristallites de  $\text{TiO}_2$ : Effets des conditions préparatoires, Mémoire de Master, Université de Ouargla, (2014) p.52.
- [92] M. CHERIF BENACHOUR, Elaboration et caractérisation des couches minces de  $\text{TiO}_2$  dopées à l'erbium, à différentes températures et épaisseurs, Mémoire de Magister, Université de Constantine 1, (2011) p.53.59.
- [93] CH. KHEMIS, Synthèse et caractérisation de couches minces nanostructures de  $\text{ZnO}/\text{CuO}$  par la technique sol-gel, Mémoire de Master, Université Mohamed Boudiaf - M'sila, (2019) p.56.
- [94] F. FARHATI, Elaboration de l'oxyde de Vanadium  $\text{V}_2\text{O}_5$  par APCVD application photovoltaïque, Mémoire de Magister, Université de Tizi-Ouzou, (2011) p.56.
- [95] O. BENKETTA, Effet de la concentration de la solution sur les propriétés des couches minces de dioxyde de titane déposées par spray pyrolyse ultrasonique ,mémoire de master, Université de Biskra , (2019) p.57.92.
- [96] K. GILHO, et al. ,Structural, electrical and optical properties of boron doped  $\text{ZnO}$  thin films using LSMCD method at room temperature, *Applied Physics A: Materials Science & Processing* 97.4: 821-828, (2009) p.61.
- [97] AB. MOUSTAGHFIR, Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate», thèse doctorat, Univ Blaise Pascal, (2004) p.62.
- [98] O. BEN MESSAOUD, L'effet du dopage par le fluor sur les propriétés des couches minces de l' $\text{SnO}_2$  élaboré par spray pneumatique, Mémoire de Master, Univ Mohamed Khider Biskra, (2016) p.62.
- [99] A. GUEDRI, Elaboration et caractérisation des couches minces de  $\text{ZnO}$  élaboré par spray pyrolyse, Mémoire de Master, Université de Tebessa, (2016) p.63.

- [100] K. KAMLI, Elaboration et caractérisations physicoo-chimique des couches minces de sulfure d'étain ultrasonique : Effet des sources d'étain ,le diplôme de Magister ,Université Mohamed Khider-Biskra, (2013) p.63.
- [101] M et H.MEDJALDI, Elaborations etcaractérisations de couches minces, Thèse de Doctorat, Université Oum El Bouaghi, (2018) p.64.66.
- [102] Y. MIMOUNE LILIA, Effet de la température du substrat des couches minces de  $\text{CuAl}_2$  élaborées par spray pneumatique sur les propriétés diélectriques, Mémoire de Master, Université de Biskra, (2019) p.65.
- [103] N. KOUIDRI, Contribution à l'étude de couches minces d'oxydes transparents conducteurs à base de Zinc et Cobalt par spray pneumatique, Thèse de doctorat, Université de Biskra, (2019) p.66.
- [104] M. ATOUI, T. TOUAM, I. HADJOUR, Physical and optical waveguiding properties of sol-gel deposited nano-structured  $\text{TiO}_2$  thin films: a study on the effect of synthesis parameters, *Int. J. Nanotechnol*, Vol. 12, and Nos. 8/9, (2015) p.72.
- [105] T. TOUAM, M. ATOUI, I. HADJOUR, A. CHELOUCHE, B. BOUDINE, A FISCHER, A. BOUDRIOUA and A . DOGHMANE, Effects of dip-coating speed and annealing temperature on structural, morphological and optical properties of sol-gel nano-structured  $\text{TiO}_2$  thin films, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 67: 30302, (2014) p.74.
- [106] Z. N. KAYANI, M. SALEEM, S. RIAZ, SH. NASEEM and F. SALEEMI, Structure and Optical Properties of  $\text{TiO}_2$  Thin FilmsPrepared by a Sol-Gel Processing ,*Z. Naturforsch*, (2019) p.75.77.78.
- [107] F. P. GOKDEMIR, V. E. YUZBASIOGLU, B. KESKIN, O. OZDEMIR, andK. KUTLU, *Adv. Mat. Lett.* 5, 367, (2014) p.78.
- [108] C. YANG, H. FAN, Y. XI, J. CHEN, and Z. LI, *Appl. Surf. Sci.* 254, 2685, (2008) p.78.
- [109] E. S. M. GOH, T. P. CHEN, C. Q. SUN, and Y. C. LIU, *J. Appl. Phy.*107, 024305 ,(2010) p.80.
- [110] M. M. ABD EL-RAHEEM, A. M. & AL-BARADI, Optical properties of as-deposited  $\text{TiO}_2$  thin films prepared by DC sputtering technique. *International Journal of Physical Sciences*, 8(31) , 1570-1580 , (2013) p.96.

[111] K. MANICKAM, V. MUTHUSAMY, S. MANICKAM, T. S. SENTHIL, G. PERIYASAMY & S. SHANMUGAM, Effect of annealing temperature on structural, morphological and optical properties of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> thin films synthesized by sol–gel dip coating method, *Materials Today: Proceedings*, 23, 68-72, (2020) p.104.105.

## L'effet de la température et de l'épaisseur sur les propriétés des couches minces de TiO<sub>2</sub> déposées par Sol-Gel (Dip-coating)

### Résumé

Notre étude s'est portée sur le dépôt et la caractérisation des couches minces de TiO<sub>2</sub> déposées sur des lames de verre selon la méthode Sol-Gel et notamment en mettant en œuvre la technique de revêtement par immersion (dip coating). Les couches minces ont été préparées à partir d'une solution aqueuse d'isopropoxyde de titane  $Ti\{OCH(CH_3)_2\}_4$  en tant que réactif et d'une solution (CH<sub>3</sub>CHOHCH<sub>3</sub>) l'isopropanol en tant que solvant. Une solution de TiO<sub>2</sub> est préparée avec et sans l'isopropanol. L'étude s'est portée sur l'effet de la vitesse d'étirage, le temps d'immersion, l'épaisseur des couches et la température de recuit sur les propriétés morphologiques, structurales et optiques des films afin d'améliorer leurs caractéristiques pour d'éventuelles utilisations futures. Pour cela, nos différents échantillons ont été testés selon plusieurs techniques, dont: la microscopie électronique à balayage (MEB), la diffraction des rayons X, la spectroscopie UV-VIS sans oublier la spectroscopie EDS.

Les résultats obtenus par spectroscopie EDS ont confirmé la formation du titane Ti et la présence de l'oxygène O dans nos films. Alors que les analyses SEM en général ont indiqué que les films TiO<sub>2</sub> avaient une bonne morphologie avec une croissance régulière et une rugosité de surface faible. On s'attend donc à des propriétés optiques plutôt bonnes.

Les résultats de diffraction DRX ont révélé que la phase prédominante pour nos différents échantillons est la phase anatase de structure quadrangulaire et que (101) est la direction de croissance préférée des films préparés.

Quant aux propriétés optiques elles ont été déterminées par spectroscopie UV-Vis dans la plage (300-1200 nm). On a trouvé que les films ont une très haute transmittance et une transparence distincte dans le champ visible et opaque dans l'ultraviolet quels que soient les paramètres d'élaboration. En plus des valeurs de l'énergie de gap notée  $E_g$ , les valeurs sont supérieures à celles trouvées dans la littérature, et elle diminue avec l'augmentation du nombre des couches, de la vitesse d'étirage, ainsi que du temps d'immersion. Enfin nous mentionnons la contribution du solvant Isopropanol à la stabilisation de la solution de TiO<sub>2</sub> et à l'amélioration de la propriété adhésive de nos films. Ces résultats sont prometteurs et encourageants pour certaines applications avec des études plus approfondies.

**Mots clés:** Films Minces, Oxydes Transparents Conducteurs, Température de recuit, Epaisseur, Sol-Gel, Vitesse d'étirage, Temps d'immersion, Revêtement par immersion, Films TiO<sub>2</sub>, Anatase.

## The effect of temperature and thickness on the properties of thin TiO<sub>2</sub> films deposited by Sol-Gel (Dip coating)

### *Abstract*

Our study focuses on the deposition and characterization of thin films of TiO<sub>2</sub> deposited on glass substrates according to the Sol-Gel method and through the application of the dip coating technology in particular. The films were prepared from aqueous "Isopropoxide de titane" of formula Ti {OCH (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>4</sub> as reagent and solution (CH<sub>3</sub>CHOHCH<sub>3</sub>) isopropanol as solvent. The latter was sometimes present in a TiO<sub>2</sub> solution and sometimes absent. It was taking into consideration the effect of (withdrawal speed, immersion time, thickness and annealing temperature ...) on the morphological, structural and optical properties of the films. For this purpose our different samples were tested using several techniques, including: scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction, UV-Vis spectroscopy, without forgetting the EDS spectroscopy.

The results obtained from EDS spectroscopy confirmed the formation of Ti titanium and the presence of oxygen elements in the films. While SEM assays generally indicated that TiO<sub>2</sub> films have good morphology with regular growth and low surface roughness. We would expect relatively good optical properties.

The DRX diffraction results revealed that the predominant phase for the different samples is the anatase phase with a quadrangular structure and that (101) is the preferred growth direction of the prepared films.

For the optical properties UV-Vis spectroscopy is specified in the field (300-1200 nm). As it can be seen, the films have very high transmittance, and their acquisition of the character of transparency in the visible range and opacity in the ultraviolet range, regardless of the parameters of preparation. In addition, the values of the gap band energy  $E_g$  witnesses higher values than those stated in the literature, and that they decrease with the increase in the number of layers, the drawing velocity, as well as the immersion time.

Finally, we mention the contribution of the solvent Isopropanol to stabilizing the TiO<sub>2</sub> solution and improving the adhesive property of the films. Thus, these results are promising and encouraging for some applications with more in-depth studies.

**Key words:** Thin Films, Transparent Conductor Oxides, Annealing temperature, Thickness, Sol-Gel, Withdrawal Speed, Immersion time, Immersion coating, TiO<sub>2</sub> Films, Anatase.

## تأثير درجة الحرارة والسمك على خصائص الشرائح الرقيقة لثاني أكسيد التيتانيوم المترسب بواسطة تقنية (Sol-Gel(Dip-coating).

### ملخص

تتمحور دراستنا حول ترسيب وتشخيص الطبقات الرقيقة من ثاني اوكسيد التيتانيوم  $TiO_2$  المرسبة على صفائح زجاجية بطريقة **Sol-Gel** وبتنفيذ تقنية الطلاء بالغمر **dip coating**. تم تحضير ذلك انطلاقا من محلول **Isopropoxide de titane** المائي ذو الصيغة  $Ti \{OCH(CH_3)_2\}_4$  ككاشف ومحلول **isopropanol** ( $CH_3CHOHCH_3$ ) كمذيب هذا الأخير حضر في محلول  $TiO_2$  تارة بوجوده وتارة أخرى بعدم وجوده آخذين بعين الاعتبار تأثير كل من ( سرعة السحب، زمن الغمر، السمك و درجة حرارة التلدين ...) على الخصائص المورفولوجية والتركيبية والضوئية للشرائح بغية تحسين الطبقات المحضرة والحصول على خصائص ترشح هذا الاوكسيد لدخوله في استخدامات عديدة. و قد استعملنا من اجل ذلك طرق تشخيص مختلفة نذكر منها: المجهر الالكتروني الماسح **SEM**، حيود الأشعة السينية **X** ، مطيافية **UV-VIS**، دون أن ننسى مطيافية **EDS**.

أكدت نتيجة البيانات التي تم الحصول عليها من مطيافية **EDS** تشكل التيتانيوم **Ti** ووجود عنصر الأوكسجين **O** في عينات الشرائح المرسبة. بينما وضحت فحوصات **SEM** وبصفة عامة أن أغشية  $TiO_2$  ذو مظهر مرفولوجي جيد مع نمو منتظم وخشونة سطح منخفضة و خصائص ضوئية مقبولة.

و كشفت نتائج انعراج الأشعة السينية **DRX** أن الطور السائد لمختلف العينات هو طور اناتاز ذو الهيكل رباعي الزوايا وان (101) هو الاتجاه المفضل لنمو الشرائح المحضرة .

أما فيما يخص الخصائص الضوئية فقد حددت مطيافية **UV-VIS** في المجال (300-1200nm)، حيث أظهرت أن أفلامنا تتمتع بنفاذية جد عالية واكتسابها طابع الشفافية في المجال المرئي وعممة في المجال فوق البنفسجي وهذا مهما تكن معاملات الترسيب، إضافة إلى أن قيم طاقة النطاق الممنوع **Eg** تشهد قيمة أعلى من تلك المنصوص عليها في الادبيات، وأنها تتناقص بزيادة عدد الطبقات و سرعة السحب وكذا زمن الترسيب.

في الأخير تجدر الإشارة إلى دور المذيب **Isopropanol** في استقرار وتثبيت محلول  $TiO_2$  وتحسين خاصية التصاق الشرائح بالمسند، وبالتالي تعد هذه النتائج مرشحة ومشجعة لبعض التطبيقات مع المزيد من الدراسات العميقة مستقبلا.

**الكلمات المفتاحية:** الشرائح الرقيقة، الاكاسيد الشفافة الناقلة، درجة حرارة التلدين، السمك، Sol-Gel، سرعة السحب، زمن الغمر، الطلاء بالغمر، شرائح  $TiO_2$ ، أناتاز.