



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

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine : Sciences et Techniques
Filière : Génie des procédés
Spécialité : Génie des procédés de l'environnement

Réf. : Entrez la référence du document

Présenté et soutenu par :

ACHOUR RABIE

Le : mercredi 23 septembre 2020

L'effet de la température de calcination sur les propriétés des couches minces TiO₂ élaboré par voie sol-gel

Jury :

Dr.	LAIAD Djemoui	Pr	Université de Biskra	Président
Dr.	GUETTAF TEMAM Elhachmi	MCA	Université de Biskra	Rapporteur
Pr.	BEN TEMAM Hachemi	MCB	Université de Biskra	Examineurs

Année universitaire : 2019 - 2020



Dédicace

*Je tiens à remercier en premier lieu
Dieu le tout Puissant qui nous a
donné les capacités physiques et
morales ainsi que le courage et la
santé pour la réalisation de ce
travail.*

*Je dédie ce modeste travail : PAPA,
MAMA, mes SŒURS, mon cher ami
LASSAD ABDELHAFID, Mon
collègue TAREK TABBI et DAHOUI
FARIDA.*

*A mes enseignants et professeurs du
primaire, école secondaire
l'université et tous mes amis.*

RBIE ACHOUR



A decorative border surrounds the text, featuring a top row of large pearls, a middle row of smaller pearls, and a bottom row of large pearls. On the left side, there are several roses, including a prominent white rose in the foreground and a red rose bud above it. On the right side, there are more pearls and a large white rose at the bottom.

Remerciement


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

Il m'est aussi très agréable de remercier Monsieur BEN TEMAM Hachem, Professeur à l'université de Biskra, pour la qualité de son encadrement, pour toutes les connaissances scientifiques, pour m'avait guidé et encouragé pour pendant toute la durée du travail.

Il m'est aussi très agréable de remercier Monsieur LAIAD Djemoui, Professeur à l'université de Biskra, qui me fait l'honneur de présider le jury de mémoire.

J'exprime mes sincères remerciements à tous les enseignants des écoles élémentaires et professeurs secondaires, en particulier: Mr Azzeddin Suleiman et professeurs l'université de Biskra Dr BEN TEMAM Hachem, Ms almi sanae.

Enfin, Je suis également reconnaissant à mes nombreux amis et collègues pour l'aide morale qu'ils m'ont accordé, merci à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

A large, detailed white rose with green leaves is positioned in the bottom right corner of the page.

SOMMAIRE

Dédicaces	2
Remerciements	3
Sommaire	4
Liste des tableaux et Organigramme	8
Liste des figures	9
Introduction générale	11
Chapitre I : RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE	13
I.1. Le dioxyde de titane TiO₂	14
I.2. Les propriétés structurales du TiO₂	14
I.2.1. La phase rutile	15
I.2.2. La phase brookite	15
I.2.3. Structure Anatase	16
I.3. Généralités sur les couches minces	17
I.3.1. Définition d'une couche mince	17
I.3.2. Méthode d'analyse des couches minces TiO₂	17
I.3.2.1. La diffraction des rayons X	17
I.3.2.2. Spectroscopie UV-Visible	18
I.3.3. Elaboration et analyse des couches minces	18
I.3.4. Techniques de dépôt	18
I.3.4.1. Méthodes de dépôts de couches minces	18
I.3.4.1.1. Méthode physique	19
I.3.4.1.1.1. Ablation laser	19
I.3.4.1.1.2. L'évaporation sous vide	20
I.3.4.1.2. Les dépôts chimiques en solution	21
I.3.4.1.2.1. Dépôt par dip-coating	21
I.3.4.1.2.2. Méthode Spray-coating	22
I.3.4.1.2.3. Méthode Dépôt par spin-coating	23
I.3.4.1.2.4. Les techniques CVD	23
I.3.4.1.2.5. Pulvérisation cathodique	24
I.3.4.1.2.5.1. Pulvérisation cathodique directe	24
I.3.4.1.2.5.2. Pulvérisation cathodique réactive	24

I.3.4.1.2.6. Le procédé sol-gel	24
I.3.4.1.2.6.1. Les modes de synthèse sol-gel	25
I.3.4.1.2.6.2. La voie polymérique	25
I.3.4.1.2.6.3. La voie colloïdale	25
I.3.4.1.2.6.4. Principe du procédé sol-gel	25
I.3.4.1.2.6.5. Avantages et inconvénients	26
I.3.5. Les applications du dioxyde de titane	26
I.3.5.1. La photochimie	26
I.3.5.2. L'optique	27
I.3.5.3. La photocatalyse hétérogène	27
I.3.5.4. Autres applications	27
 Chapitre II : Procédures expérimentales	 28
II.1. Elaboration des couches minces	29
II.1.1. Produit chimique utilisé	29
II.1.2. Etapas de la préparation de la solution	29
II.1.3. Substrat utilisé	31
II.1.4. Nettoyage des substrats	31
II.1.5. Dépôts en couches minces	32
II.1.5.1. Dépôts en couches minces par dip-coating ou « dépôt au trempé »... 32	
II.1.5.2. Principe	32
II.1.5.3. Séchage	34
II.1.5.4. Le recuit des couches minces	35
II.2. Caractérisation des couches minces	36
II.2.1. Les Rayons X (ou photons X)	36
II.2.1.1. Diffraction de rayon X	37
II.2.1.2. Détermination de la taille des grains	38
II.2.2. La microscopie électronique à balayage (MEB)	40
II.2.2.1. Le principe Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	41
II.2.2.2. Applications du MEB	42
II.2.3. La spectroscopie UV - Visible	42
II.2.3.1. Détermination du gap optique	43
II.2.3.2. Mesure de l'épaisseur	45

Chapitre III : Résultats et Discussions	48
Introduction	49
II.1. Caractérisation Morphologique	50
III.2. Composition chimique	51
III.3. Les propriétés structurales	53
III.3.1. Analyse par diffraction des rayons X	53
III.3.2. Taille des grains	54
III.4. Les propriétés optiques	55
III.4.1. Transmittance	55
III.4.2. Gap optique	56
CONCLUSION GENERALE	58
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	60
RESUM	66
ملخص	67

Liste des tableaux et Organigramme

Liste des tableaux :

Tableau I.1	Propriétés du dioxyde de titane.	14
Tableau II.1	Conditions de déposition des couches minces TiO ₂ .	34
Tableau III.1	la composition chimique des couches minces TiO ₂ élaborées par la méthode sol-gel (dip-coating), et traitées à différentes températures de recuit.	52
Tableau III.2	Variation de la taille des grains des couches minces TiO ₂ en fonction de la température de recuit.	54

Liste des Organigramme :

Organigramme II.1	Différentes étapes de préparation des couches minces du TiO ₂	30
--------------------------	--	-----------

Liste des figures Chapitre I :

Figure I.1	Structure de la phase rutile du TiO ₂ .	15
Figure I.2	Structure de la phase brookite du TiO ₂ .	16
Figure I.3	Structure de la phase anatase du TiO ₂ .	17
Figure I.4	Méthodes de dépôt de couches minces les plus courantes.	19
Figure I.5	Système laser d'ablation simple. Le faisceau laser frappe la cible qui absorbe l'énergie pour se sublimer; ce gaz se dépose dans le substrat. La variable est l'intensité du faisceau laser.	20
Figure I.6	Schéma conventionnel d'une évaporation thermique.	20
Figure I.7	Les étapes de la méthode de dépôt chimiques en solution.	21
Figure I.8	Différentes étapes du dépôt par dip-coating.	22
Figure I.9	Schéma du processus de revêtement par pulvérisation, illustré à deux moments différents d'une passe de pulvérisation.	22
Figure I.10	Étapes du processus de dépôt par spin-coating.	23
Figure I.11	Représentation schématique simplifié de la technique CVD.	24
Figure I.12	Potentiel de la chimie sol-ge.	25

Liste des figures Chapitre II :

Figure II.1	les étapes de la préparation du sol-gel.	29
Figure II.2	la boîte des substrats.	31
Figure II.3	le stylo a diamant.	31
Figure II.4	Les différentes étapes de la technique dip-coating (trempage-retrait).	32
Figure II.5	Schéma de la formation de la couche lors du retrait du substrat. Tous les processus physico-chimiques présentés se déroulent simultanément.	33
Figure II.6	Influence du séchage et du traitement thermique sur la porosité des couches minces.	35
Figure II.7	Schéma des phénomènes qui se produisent durant l'accharactérisation MEB.	36
Figure II.8	Schéma de principe du diffractomètre.	37
Figure II.9	famille de plans cristallins en condition de Bragg.	37
Figure II.10	Illustration montrant la définition de β à partir de la courbe de diffraction des rayons X.	38
Figure II.11	l'appareil de diffractomètre du type Rigaku Miniflex 600 X.	39
Figure II.12	Diffèrent couche de TiO ₂ sur substrat verre t=2h.	39
Figure II.13	Représentation schématique d'un MEB.	40
Figure II.14	L'ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et d'électrons et l'échantillon.	41
Figure II.15	Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau.	42

Liste des figures

Figure II.16	Spectre typique de transmittance optique d'une couche mince de TiO ₂ déposée sur du verre par Sol-Gel.	43
Figure II.17	Détermination du gap d'énergie.	44
Figure II.18	Variation de $\ln\alpha$ en fonction de $h\nu$.	45
Figure II.19	Système d'une couche mince absorbante sur un substrat transparent épais.	45
Figure II.20	Méthode des franges d'interférences pour la détermination de l'épaisseur.	47
Figure II.21	Le spectrophotomètre V-770.	47

Liste des figures Chapitre III :

Figure III.1	Résultats MEB des couches minces TiO ₂ élaborées par la méthode sol-gel (dip-coating), et traitées à différentes températures de recuit :(a) 500°C, (b) 550°C, (c) 600°C et(d) 650°C.	50
Figure III.2	Spectre EDS des couches minces TiO ₂ élaborées par la méthode sol-gel (dip-coating), et traitées à différentes températures de recuit : (a) 500°C, (b) 550°C, (c) 600°C et (d) 650°C.	51
Figure III.3	Influence de la température de recuit sur la composition chimique des couches minces TiO ₂ élaborées par la méthode sol-gel (dip-coating).	52
Figure III.4	Spectres de diffraction des rayons X des couches minces TiO ₂ en fonction de la température de recuit.	53
Figure III.5	Variation de la taille des grains des couches minces TiO ₂ en fonction de la température de recuit.	54
Figure III.6	Variation de la transmittance des couches minces TiO ₂ en fonction de la température de recuit.	55
Figure III.7	Courbe $(h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour des films TiO ₂ .	56
Figure III.8	Variation du gap optique des couches minces TiO ₂ en fonction de la température de recuit.	57

Introduction générale

Introduction générale :

Depuis le début des années 90, la manipulation de la matière à l'échelle nanométrique connaît un développement important et amplifiant. A l'aide de méthodes de synthèse variées, il est possible, actuellement, de réaliser diverses architectures présentant au moins une dimension nanométrique (nanostructures, nanotubes, nanoparticules, etc.) et sous différentes formes (Couches minces, poudres, monolithe, etc.....) [1]

Les études ont souvent porté sur le dioxyde de titane TiO₂. Le choix du TiO₂ est dû à sa facile accessibilité, son moindre coût, sa non toxicité et sa stabilité chimique [2] et est un solide blanc réfringent, thermostable (point de fusion 1800°C) et non toxique, cristallin sous deux formes allotropiques principales : l'anatase (densité 3.90) et le rutile (densité 4.23). Il est insoluble dans l'eau, les acides faibles, l'alcool, mais soluble dans l'acide sulfurique, l'acide fluorhydrique ou les bases concentrées. [3]

Plusieurs techniques sont utilisées, on cite l'évaporation sous vide, la pulvérisation cathodique, les méthodes chimiques telles que : le dépôt en phase vapeur CVD, spray pyrolyse, le dépôt électrolytique et le dépôt par bain chimique . [4] l'ablation laser pulsé (Pulsed Laser Deposition : PLD), l'épitaxie par jet moléculaire (Molecular Beam Epitaxy : MBE) et le dépôt par sol-gel sont utilisées pour faire croître des films de TiO₂ aux propriétés innovantes. [5]

La méthode sol-gel est connue comme une méthode très diversifiée, qui permet d'élaborer de différents matériaux d'une grande pureté et homogénéité sous diverses formes (films, gels, poudres, monolithes,...). En particulier, elle est utilisée pour la préparation des oxydes métalliques (TiO₂, ZnO,...etc.) sous formes de couches minces pour des applications en photocatalyse. [6]

Ce manuscrit est ainsi structuré en trois chapitres :

Le chapitre (I) est consacré à une étude bibliographique présentant d'abord des généralités sur le dioxyde de titane, en particulier ses propriétés physiques et ses applications technologiques. Ensuite, une présentation sera faite sur les méthodes de dépôt de couches minces de TiO₂ les plus populaires et d'en finir avec une description suffisamment détaillée sur le procédé sol-gel.

Le chapitre (II) est consacré au protocole de préparation des couches minces de l'oxyde de titane et les conditions adoptées, ainsi que les différentes techniques utilisées pour la caractérisation des couches minces TiO₂ ainsi fabriquées..

Enfin, **Le troisième (III)** est dédié à l'exploitation et l'interprétation des résultats obtenus au laboratoire de nanosciences et nanotechnologies, NADJAT MADHI Université de Biskra 9/juillet/2019. [7]

CHAPITRE I : RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Le dioxyde de titane TiO_2 :

Le dioxyde de titane est extrait d'un minéral, l'ilménite, qui provient principalement d'Australie, d'Inde ou de Malaisie. Le procédé de fabrication industriel consiste à attaquer les minerais par de l'acide sulfurique. Après différents traitements, on obtient l'oxyde de titane sous forme pulvérulente.

Le dioxyde de titane est une substance composée d'oxygène (O) et de titane (Ti). Son nom (lorsque que l'on le trouve à l'état naturel) est titanium dioxyde (nom anglais). Il est présent dans la nature sous forme de sel minéral naturel. Il faut ensuite le purifier avec un procédé chimique. [8]

I.2. Les propriétés structurales du TiO_2 :

Le dioxyde de Titane (TiO_2) est un semi-conducteur de type N qui existe dans la nature sous plusieurs formes cristallographiques (onze variétés); les plus utilisées sont le rutile ($RTiO_2$), l'anatase (A- TiO_2) et la brookite (B- TiO_2). Le TiO_2 possède un diagramme de phases riche avec plusieurs séquences de transformations à des pressions élevées. La cotunnite est obtenue à la dernière phase pour la pression de 60 GPa. [9]

Les propriétés des différentes phases cristallines sont présentées dans le tableau dans le tableau I.1 :

Paramètre	Rutile	Anatase	Brookite
Groupe de d espace	P42/mnm	I41/amd	Pbca
Paramètres de maille (nm)	0,4587	0,3782	0,9184
a			
b	-	-	0,5447
c	0,2954	0,9502	0,5145
Densité (g/ml)	4,13	3,79	3,99
Indice de réfraction	2,605-2,903	2,561-2,488	2,583-2,7
Energie de la bande interdite (eV)	3,0	3, 2	3,14

Tableau I. 1 : Propriétés du dioxyde de titane. [10]

I.2.1. La phase rutile :

La maille élémentaire de la phase est de symétrie tétragonale où chaque atome de titane est au centre d'un octaèdre légèrement distordu d'atomes d'oxygène avec quatre liaisons équatoriales Ti-O courtes (1,945 Å) et deux liaisons apicales plus longues (1,979 Å) L'enchaînement de ces octaèdres se fait soit par des arêtes soit par des sommets. Les atomes d'oxygène sont, quant à eux, tous liés à trois atomes de titane (deux liaisons courtes et une liaison longue). [11]

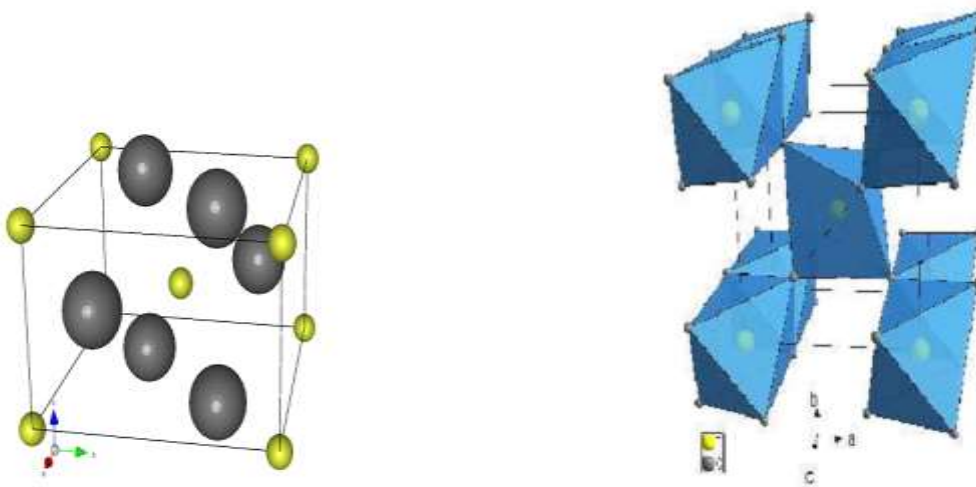


Figure I.1 : Structure de la phase rutile du TiO_2 . [12]

C'est la forme la plus dense du dioxyde de titane, stable à hautes températures et hautes pressions, plutôt c'est la forme la plus dense de TiO_2 quand la taille des nano particules dépasse 35nm. Lorsqu'il est stœchiométrique, le TiO_2 rutile est isolant avec une bande interdite d'environ 3.02 eV. Dans certaines conditions, des défauts ponctuels se présentent soit sous la forme d'ions de titane interstitiels (défauts majoritaires en cas de faible sous stœchiométrie), soit sous la forme de lacunes d'oxygène qui sont créées, ce qui rend l'oxyde semi-conducteur de type n. [11]

I.2.2. la phase brookite

Le brookite est orthorhombique avec une structure plus complexe Figure Bien que les distances soient similaires aux autres structures, elle se forme à des températures plus basses que celle du rutile. Dans la nature le rutile est le plus connu, tandis que le brookite est peu abondant. En effet, parmi les phases

de TiO_2 les structures de l'anatase et le rutile ont été obtenues en utilisant différentes méthodes et leurs propriétés ont été largement étudiées, mais les travaux concernant la préparation de brookite pur et l'étude de ses propriétés sont limités. Le brookite est une phase métastable, donc il est difficile de préparer le brookite pur sous les conditions de laboratoire, mais il est possible de le retrouver comme une phase secondaire avec l'anatase et le rutile. [11]

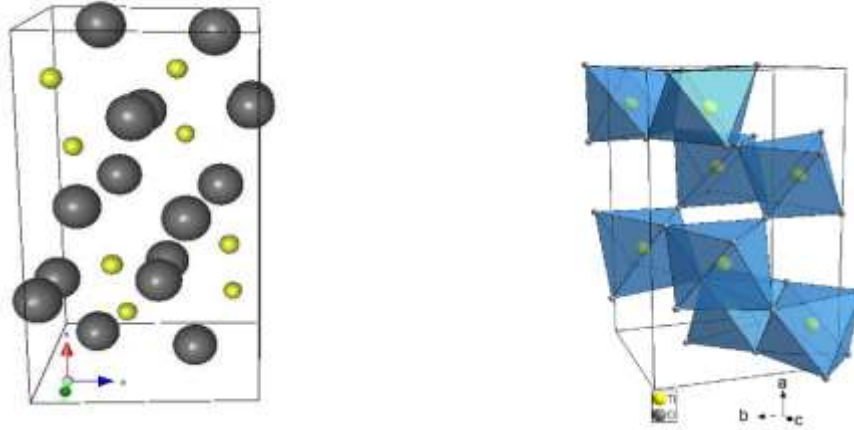


Figure I.2 : Structure de la phase brookite du TiO_2 . [12]

I.2.3. Structure Anatase :

L'anatase est une structure tétraédrique allongée avec des octaèdres d'oxygène irrégulier, mais les distances moyennes $\text{Ti}-\text{O}$ (1,946 Å) sont sensiblement égales aux autres côtés et à celles du rutile. Cette structure est formée à des températures plus basses que celles de la formation du rutile et à celle du brookite. Elle se transforme en structure rutile à des températures élevées de 750- 800°C.

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. En fait, cette phase a été peu étudiée, bien qu'elle 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 montrées 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. [13]



Figure I.3 : Structure de la phase anatase du TiO_2 . [12]

I.3. Généralités sur les couches minces :

I.3.1. Définition d'une couche mince :

Par principe, une couche mince d'un matériau donné est la matière déposée sur un support que l'on appelle substrat, l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur, a été fortement réduite. Cette très faible distance entre les deux surfaces limites (ce quasi bi dimensionnalité) entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques.

La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et à l'état de couche mince est en effet liée au fait que, dans l'état massif, on néglige, généralement avec raison, le rôle des limites dans les propriétés, tandis que, dans une couche mince, ce sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui peuvent être prépondérants. Le but de la couche mince est de donner des propriétés particulières à la surface de la pièce. [14]

I.3.2. Méthode d'analyse des couches minces TiO_2 :

I.3.2.1. La diffraction des rayons X :

La diffraction des rayons X permet d'identifier non seulement les phases cristallines présentes dans le matériau, mais aussi, dans le cas de couches minces, leur éventuelle orientation préférentielle par rapport à la surface du substrat.

Nous avons utilisé la configuration $\theta/2\theta$. Dans cette configuration, la surface de l'échantillon est éclairée par un faisceau monochromatique de rayons X sous un angle θ variable. Le faisceau incident est diffracté par les plans atomiques d'indices (hkl) vérifiant la relation de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n\lambda$$

Où θ_{hkl} représente la distance inter-réticulaire entre les plans (hkl), θ_{hkl} l'angle que fait cette famille de plan avec la direction du faisceau incident et λ la longueur d'onde des rayons X. Le détecteur mobile est placé selon un angle 2θ avec le faisceau incident. Il détecte les pics de diffraction caractéristiques des phases cristallines.

I.3.1.1. Spectroscopie UV-Visible :

Pour la caractérisation structurale de nos différentes couches minces, Les mesures ont été effectuées à l'aide à l'aide d'un spectrophotomètre à double faisceau de type V-770 dans un laboratoire de physique des couches minces et application (LPCMA), NADJAT MADHI Université de Biskra 9/juillet/2019.[7] Le principe de fonctionnement de l'appareil est basé sur la loi de Bragg. [15]

I.3.3. Elaboration et analyse des couches minces :

Dans cette partie, nous allons nous concentrer sur les équipements du laboratoire qui, d'une part, permettent l'élaboration, et d'autre par l'analyse des couches minces élaborées. Dans un premier temps, on présentera de façon détaillée les moyens techniques permettant l'élaboration des couches minces par la méthode de trempage, puis les différentes méthodes de caractérisation des propriétés des couches minces élaborées seront présentées. [16]

I.3.4. Techniques de déposition :

I.3.4.1. Méthodes de dépôts de couches minces :

Les couches minces du dioxyde de titane sont réalisées en utilisant une grande variété de techniques de synthèse, en raison de diverses applications de ce matériau. Selon la nature du processus, les techniques utilisées peuvent être scindées en deux catégories : dépôt par voie chimique et dépôt par voie physique. La classification des méthodes de dépôt des couches minces les plus répandues peut être représentée selon la façon indiquée dans la figure I.4.

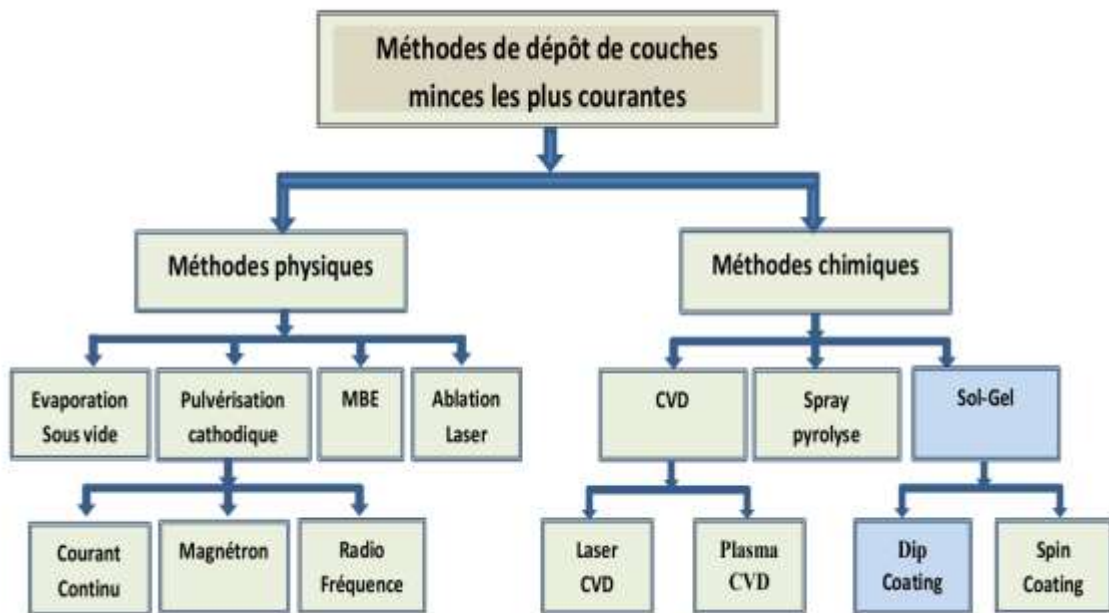


Figure I.4 : Méthodes de dépôt de couches minces les plus courantes. [5]

I.3.4.1.1. Méthode physique :

I.3.4.1.1.1. Ablation laser :

Ablation laser Cette technique est proche de l'Épitaxie par Jets Moléculaires (MBE) puisqu'elle ne diffère de cette dernière que par le moyen d'évaporer le matériau à déposer.

On utilise en effet un faisceau laser de forte intensité envoyé sur une cible constituée du matériau que l'on veut déposer sur le substrat. La différence avec la MBE est qu'on évapore alors des amas d'atomes. L'avantage de cette technique réside a priori dans sa capacité à conserver la stœchiométrie d'un alliage constituant la cible.

Ce problème est particulièrement critique dans le cas des supraconducteurs à haut TC, c'est pourquoi cette technique est surtout utilisée dans ce domaine. En outre, il existe une autre différence importante avec la MBE : dans cette dernière l'énergie des atomes se déposant sur le substrat est uniquement thermique et donc très faible (0,17 eV pour 1000°C) alors qu'elle peut être beaucoup plus importante en ablation laser. La thermalisation des atomes arrivant sur le substrat est donc très différente en MBE qu'en ablation laser, ce qui peut avoir des répercussions importantes sur les mécanismes de croissance. [17]

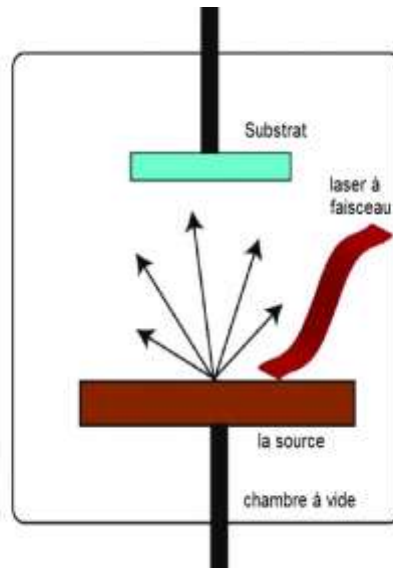


Figure I.5 : Système laser d'ablation simple. Le faisceau laser frappe la cible qui absorbe l'énergie pour se sublimer; ce gaz se dépose dans le substrat. La variable est l'intensité du faisceau laser. [18]

I.3.4.1.1.1. L'évaporation sous vide :

L'évaporation d'un matériau à déposer est obtenue en le chauffant par l'un des différents. Moyens: effet Joule, induction (couplage d'une génératrice haute fréquence), canon à électrons, faisceau laser ou arc électrique. Dans le but d'augmentation la vitesse de la formation du film mince, l'évaporation est effectuée sous un vide poussé (pression de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-4} Pa).

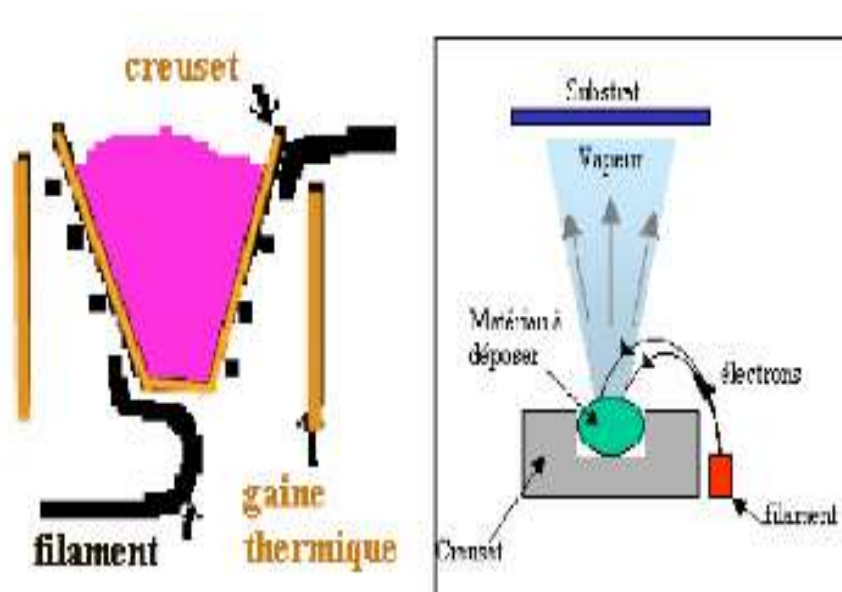


Figure I.6 : Schéma conventionnel d'une évaporation thermique. [29]

I.3.4.1.2. Les dépôts chimiques en solution :

Le principe général des techniques de dépôts chimiques en solution représenté sur la figure 1.7 peut être résumé en 3 étapes successives :

1. La préparation d'une solution homogène à partir de la dissolution de précurseurs dans un solvant approprié;
2. Le dépôt de la solution sur un substrat en utilisant l'un des procédés suivants : le trempage (Dip-Coating) l'enduction par centrifugation (Spin-Coating) ou la projection thermique (Spray-Coating);
3. L'application des traitements thermiques pour transformer le film gélifié (amorphe) en un film dense (cristallisé). [20]

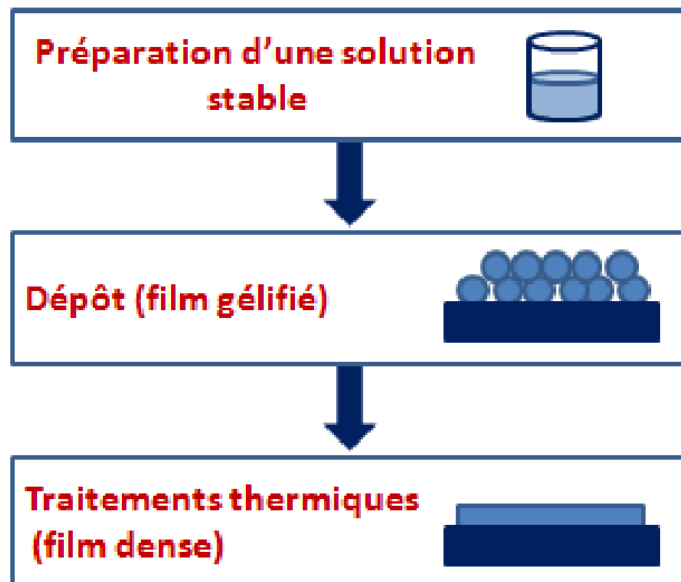


Figure I.7 : Les étapes de la méthode de dépôt chimiques en solution. [20]

I.3.4.1.2.1. Dépôt par dip-coating :

Le principe de cette technique consiste à plonger le substrat dans la solution et à le retirer à vitesse constante et contrôlée. La figure I.8 représente les trois étapes de dépôt par dip-coating à savoir le trempage, le tirage et l'évaporation du solvant à température ambiante. [21]

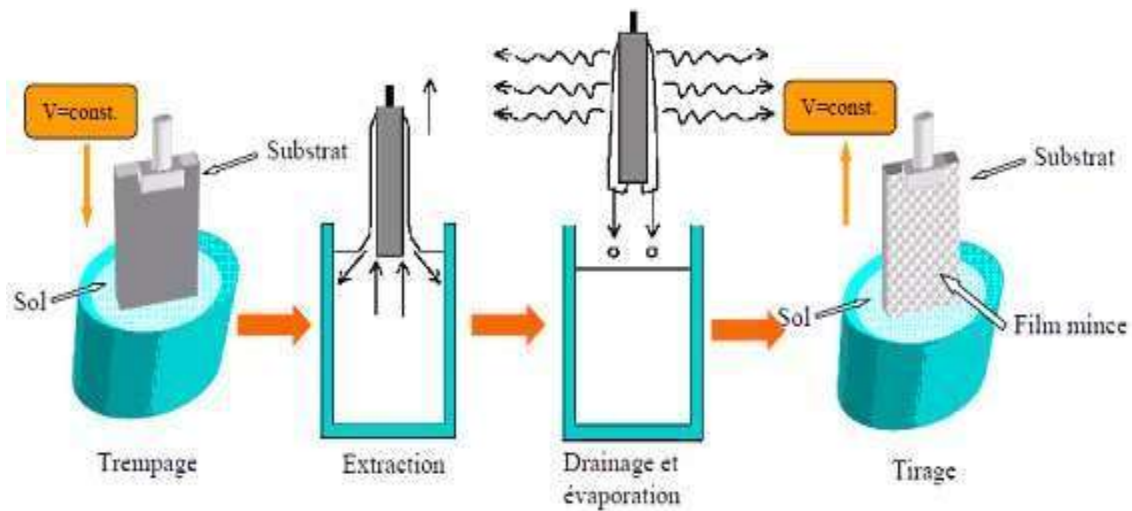


Figure I.8 : Différentes étapes du dépôt par dip-coating. [22]

I.3.4.1.2.2. Méthode Spray-coating :

La méthode de pulvérisation (spray-coating) est souvent utilisée pour l'application du revêtement sur des charpentes métalliques. La solution à appliquer est atomisée en gouttelettes fines par l'air comprimé et projetée sur la surface à projeter où les gouttelettes ensuite se jointent pour former un film continu. L'application par spray-coating est plus rapide que les autres méthodes, par contre le gaspillage de la solution à appliquer est élevée à cause du fort brouillard (over spray). [23]

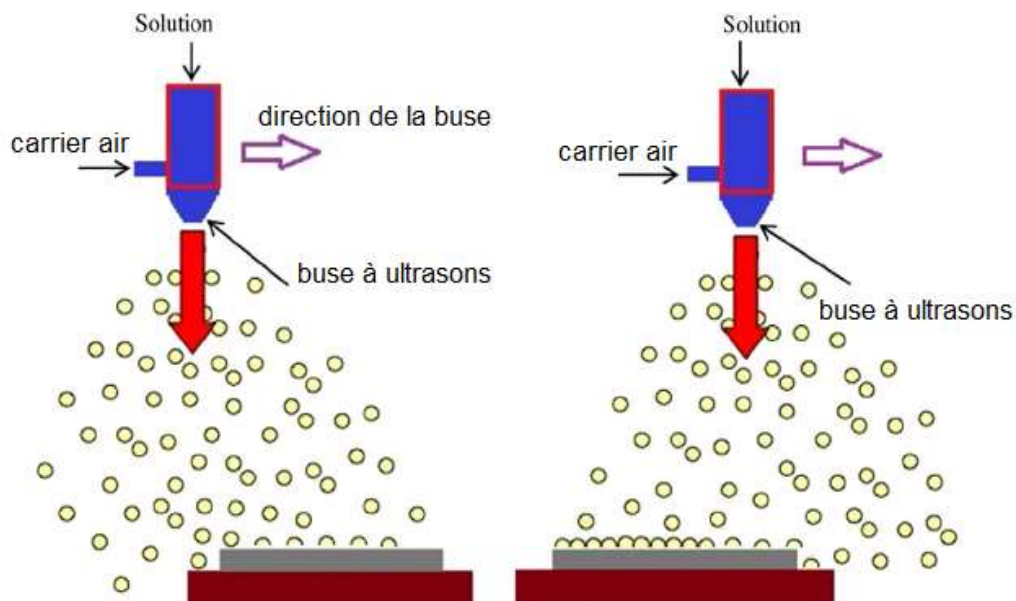


Figure I.9 : Schéma du processus de revêtement par pulvérisation illustré à deux moments différents d'une passe de pulvérisation. [24]

I.3.4.1.2.3. Méthode Dépôt par 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 [25] comme présenté dans la figure I.10 :

1. Dans la première étape (dépôt), un excès de liquide est déposé sur le substrat puis s'étale lentement;
2. Dans la deuxième étape (accélération radiale), la force centrifuge générée par la rotation du substrat conduit le liquide à s'étaler radialement vers l'extérieur et à recouvrir la totalité du substrat;
3. Dans la troisième étape (rotation constante), le film liquide s'homogénéise en épaisseur et l'excès de liquide est évacué du substrat par la force centrifuge;
4. Dans la dernière étape (gélification), l'évaporation du solvant active les réactions d'hydrolyse et de condensation menant à la formation d'un film gélifié (l'évaporation peut déjà prendre place en partie lors des deux étapes précédentes). [26]

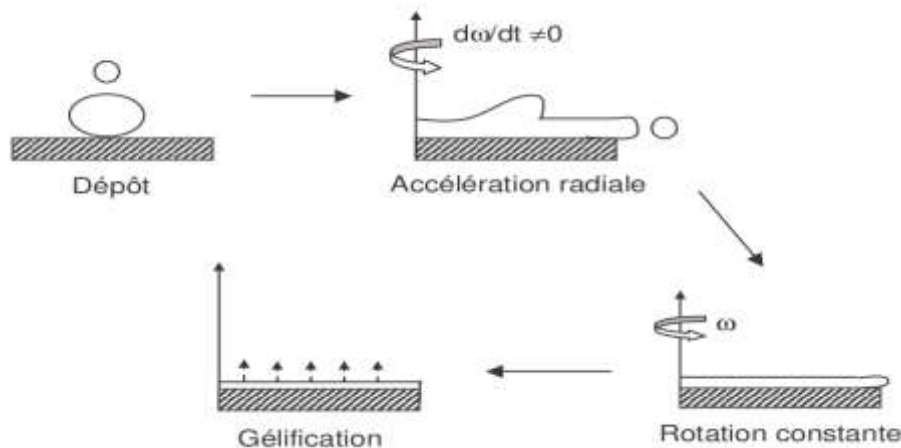


Figure I.10 : Étapes du processus de dépôt par spin-coating. [26]

I.3.4.1.2.4. Les techniques CVD :

Le procédé de dépôt chimique en phase vapeur consiste à mettre un composé volatil du matériau à déposer en contact, soit avec un autre gaz au voisinage de la surface du substrat, soit avec la surface elle-même. Une ou plusieurs réactions chimiques est provoquée pour donner un produit solide. Les autres produits de la réaction doivent être gazeux afin d'être éliminés hors du réacteur. Les dépôts se font à pression variable et nécessitent un apport énergétique pour favoriser ces réactions.

Les techniques CVD sont différenciées par le type d'énergie utilisée pour activer la réaction chimique. [27]

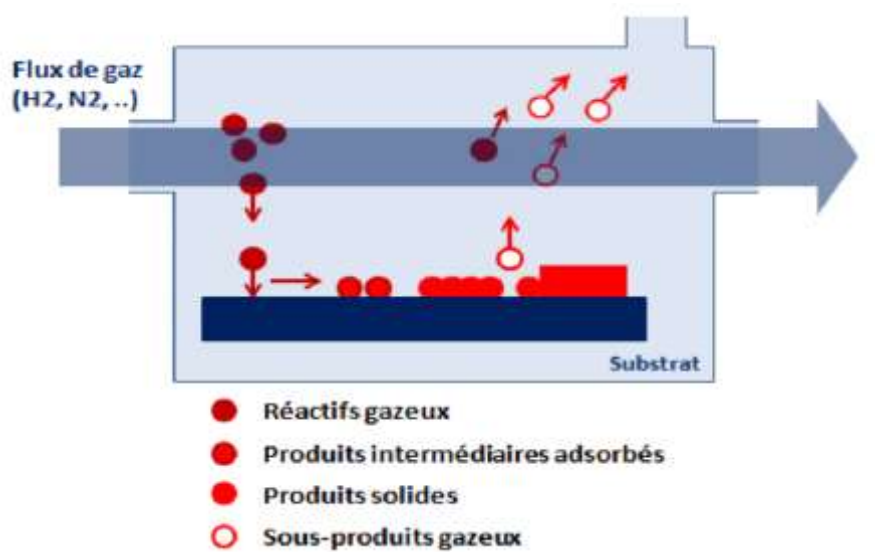


Figure I.11 : Représentation schématique simplifié de la technique CVD. [20]

I.3.4.1.2.5. Pulvérisation cathodique :

I.3.4.1.2.5.1. Pulvérisation cathodique directe :

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

I.3.4.1.2.5.2. Pulvérisation cathodique réactive :

On introduit dans l'enceinte, en plus de l'argon, un gaz qui va réagir chimiquement avec les atomes pulvérisés du matériau à déposer. On dit que l'on a une pulvérisation cathodique réactive. [28]

I.3.4.1.2.6. Le procédé sol-gel :

Le procédé sol-gel est une technique assez récente de synthèse de matériaux céramiques à l'état solide sous forme de couches minces par exemple. Il consiste en l'hydrolyse et la condensation de précurseurs chimiques. L'idée de base du procédé sol-gel est simple : un mélange de précurseurs liquides se transforme en un solide par une réaction chimique de type polymérisation à basse température. [29]

I.3.4.1.2.6.1. Les modes de synthèse sol-gel :

La plupart des films optiques sont à base d'oxydes métalliques et sont préparés selon deux modes de synthèse sol-gel distincts.

I.3.4.1.2.6.2. La voie polymérique :

Qui consiste à élaborer une solution de matériau précurseur sous forme monomérique ou oligomérique (une ou quelques entités moléculaires). Ce matériau est converti en oxyde après application sur le substrat. Un film dense, à haut indice de réfraction et résistant mécaniquement, est ainsi obtenu. La perte de masse implicite engendre fréquemment des contraintes dans le dépôt pour des épaisseurs dépassant quelques centaines de nanomètres.

I.3.4.1.2.6.3. La voie colloïdale :

Où la conversion en oxyde est réalisée chimiquement en solution avant le dépôt sur le substrat. Les couches obtenues sont poreuses, à bas indice de réfraction, fragiles mécaniquement, mais elles sont sans contraintes internes. [30]

I.3.4.1.2.6.4. Principe du procédé sol-gel :

Les voies sol-gel sont des méthodes d'élaboration et de mise en forme dites de chimie douce. Le principe du procédé sol-gel, repose sur l'utilisation d'une succession de réactions d'hydrolyse-condensation, à température modérée, proche de l'ambiante, pour préparer des réseaux d'oxydes, pouvant être à leur tour traités thermiquement. Il s'agit d'un processus de conversion en solution d'alcoxydes métalliques, tels les alcoxydes de silicium, zirconium, aluminium ou de titane. L'espèce métallique soluble peut aussi contenir des constituants organiques ajustables selon les applications. [31]

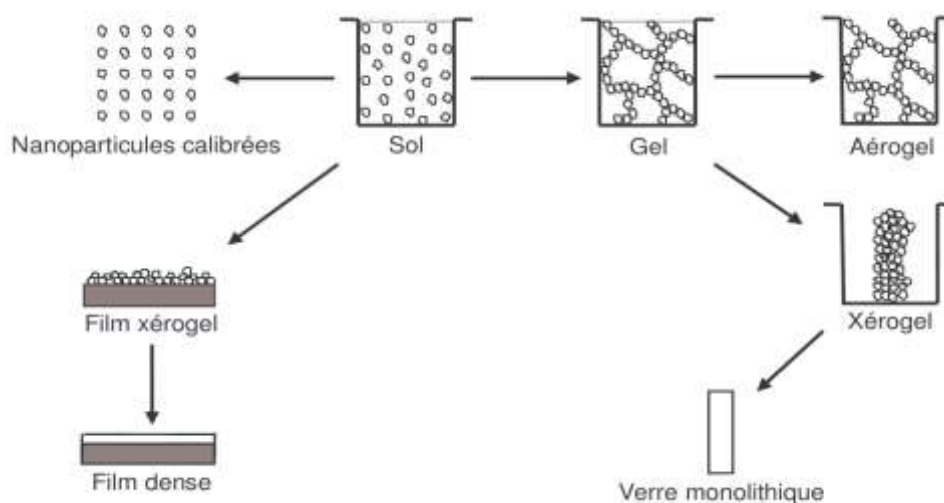


Figure I.12 : Potentiel de la chimie sol-ge. [32]

I.3.4.1.2.6.5. Avantages et inconvénients :

Cette voie de synthèse par ce procédé a été souvent utilisée pour les avantages qu'elle peut offrir :

- Mise en oeuvre facile et simple;
- Dépôt d'une grande surface;
- Utilisation des substrats souples ou organiques.

Mais des inconvénients existent aussi :

- Un coût élevé pour certains précurseurs;
- Manipulation de produits organiques volatiles et parfois toxiques sans précaution de base;
- Elimination non totale des résidus organiques et des groupements hydroxylés (OH, C).
- Des temps de l'élaboration assez longs si l'on désire une haute qualité du matériau final;
- Nécessité de contrôler précisément l'état de surface du substrat. [31]

I.3.5. Les applications du dioxyde de titane :

Comme tous les oxydes de métaux de transitions, le dioxyde de titane présente de nombreuses applications, tant dans le domaine de la catalyse qu'en électronique ou en optique. Etant facilement réductible, le dioxyde de titane occupe une place privilégiée parmi ces oxydes. [32]

I.3.5.1. La photochimie :

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

I.3.5.2. L'optique :

Les revêtements de dioxyde de titane présentent des propriétés favorables pour le guidage optique, notamment pour amplifier des signaux dans des films dopés avec des ions de terre rare ou pour modifier l'indice de réfraction de la surface des verres. Les applications de TiO_2 concernent également la microélectronique, la conversion de l'énergie solaire et les capteurs de gaz. [15]

I.3.5.3. La photocatalyse hétérogène :

En catalyse hétérogène, un catalyseur est une substance solide, qui accélère la vitesse d'une réaction chimique vers l'équilibre, sans être consommé à la fin de la réaction.

Sa structure ou sa composition peut être altérée pendant la réaction mais il n'y a pas de relation stoechiométrique entre ces altérations et la stoechiométrie de la réaction.

Le terme activité photocatalytique décrit l'accélération d'une réaction catalytique. Elle est associée à la vitesse de la réaction.

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

1. si le processus de photo-excitation initiale se produit sur une molécule adsorbée, la quelle alors interagit avec le catalyseur, le processus est appelé photo-réaction catalysée;
2. si la photo-excitation initiale a lieu sur le catalyseur et qu'ensuite le catalyseur photo-excité réagit alors avec une molécule adsorbée, on parle de photo-réaction sensibilisée.

Dans tous les cas, la photocatalyse hétérogène fait référence à un SC photocatalyseur ou à un SC photo-sensibilisateur. Cette technique de purification fait appel à une source d'énergie propre comme la lumière. Pour cela le procédé de purification est appelé photocatalyse et le matériau photocatalyseur. [33]

I.3.5.4. Autres applications :

Le TiO_2 est également utilisé comme revêtements pour la protection contre la corrosion, en photovoltaïque avec le développement d'une nouvelle génération de pile solaire sensibilisée dite de type Grätzel et en matériaux photochromiques.

Certaines variétés de TiO_2 sont susceptibles de stocker des ions lithium au sein de leur structure. Cette propriété est notamment intéressante pour la réalisation d'accumulateurs. [32]

CHAPITRE II : PROCEDURES EXPERIMENTALE

II.1. Elaboration des couches minces :

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

II.1.1. Produit chimique utilisé :

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

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

II.1.2. Etapes de la préparation de la solution :

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



(1)



(2)

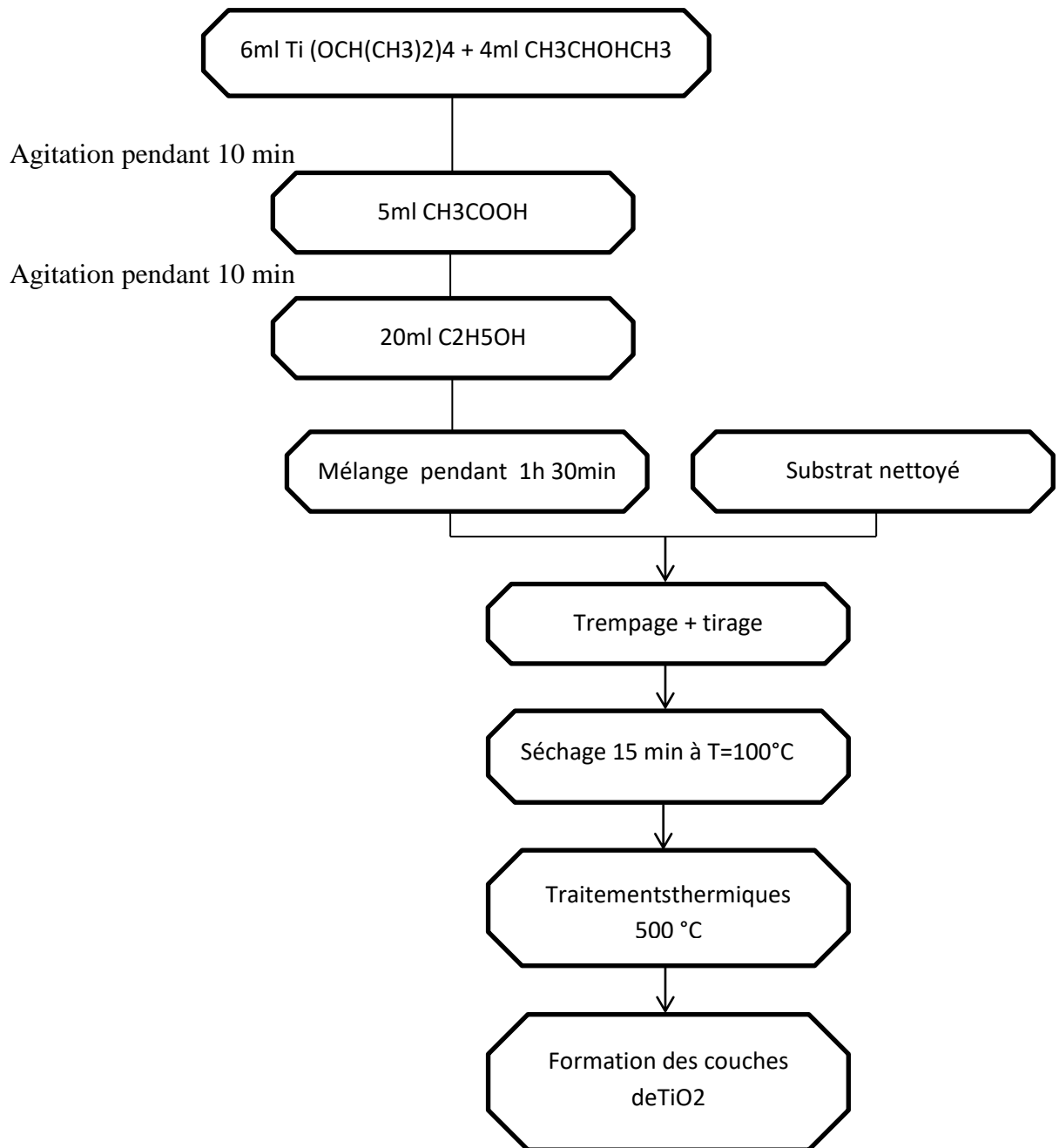


(3)



(4)

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



Organigramme II.1 : Différentes étapes de préparation des couches minces du TiO₂.

II.1.3. Substrat utilisé :

Les substrats sont des lames de verre ordinaire de surface carrée 25.4×76.2 mm et d'épaisseur égale à 1mm, découpés par un stylo à pointe en diamant. Le choix de verre est dû au critère économique et il permet d'effectuer une bonne caractérisation optique des couches minces qui s'adapte bien pour leur transparence. Figure II.2 et Figure II.3.



Figure II.2 : la boîte des substrats.



Figure II.3 : le stylo a diamant.

II.1.4. Nettoyage des substrats :

L'objectif principal de ce travail c'est de réaliser des films fins sur des substrats en verre préalablement nettoyés pour une application quelconque. L'état de surface du substrat est primordial, car il conditionne la qualité du futur dépôt.

Les substrats doivent être dépourvus de graisse, de rayures et d'aspérités, pour assurer une mouillabilité et une épaisseur de dépôt uniforme sur la totalité de leurs surfaces. [34]

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

II.1.5. Dépôts en couches minces :

II.1.5.1. Dépôts en couches minces par dip-coating ou « dépôt au trempé » :

Le trempage (Dip-coating) est la technique la plus ancienne. Les premiers travaux basés sur ce processus ont été réalisés par Jenaer Glaswerk Schott & Gen. En 1939 pour des films de silice préparés par voie sol-gel. [20]

II.1.5.2. Principe :

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

Son principe est illustré sur Figure II.4. Il consiste à immerger le substrat dans le sol et à le retirer dans des conditions très contrôlées et stables pour obtenir un film d'épaisseur régulière. Ensuite, lors du retrait le liquide va s'écouler sur le substrat. A la fin de l'écoulement, le substrat sera recouvert d'un film uniforme. [35]

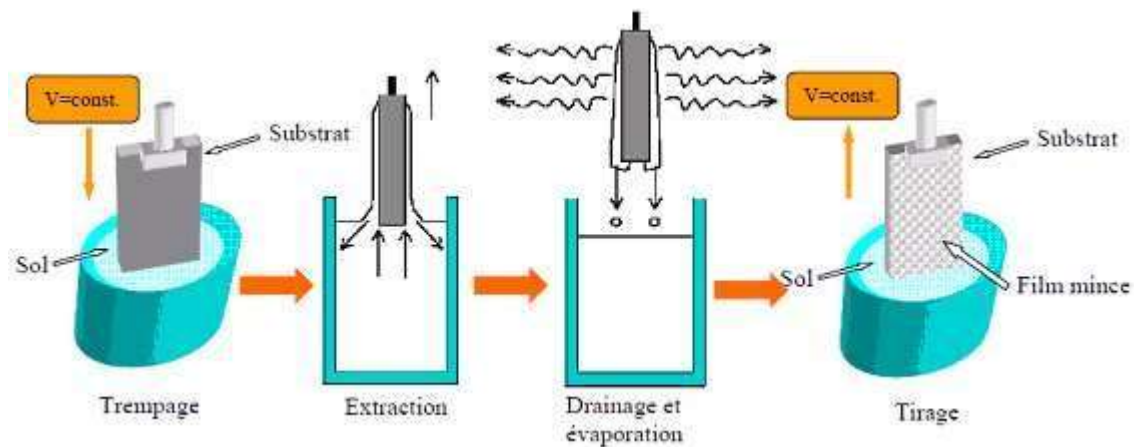
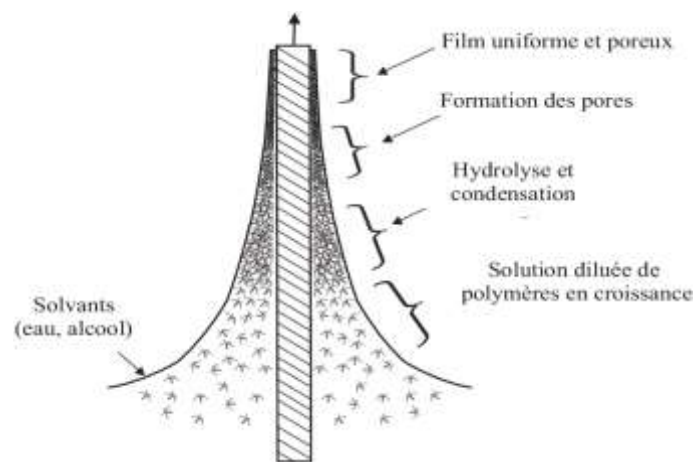


Figure II.4 : Les différentes étapes de la technique dip-coating (trempage-retrait). [22]

Cette méthode consiste simplement à immerger le substrat dans un bûcher (de préférence en téflon) contenant le « sol » et à le retirer dans des conditions bien contrôlées et stables pour obtenir un film d'épaisseur régulière (vitesse de retrait et humidité). Lorsqu'une lame de verre soigneusement lavée et séchée est trempée dans cette solution transparente et ensuite retirée de celle-ci à une vitesse de 1 mm/s. Lors

de la montée, le liquide va s'écouler sur le substrat. A la fin de l'écoulement, le substrat est recouvert d'un film uniforme. La figure II.5 montre tous les phénomènes physico-chimiques qui se produisent simultanément lors de la remontée. Il s'agit de changements structuraux de la couche déposée par le drainage de la solution, l'évaporation des solvants, la condensation et les forces capillaires. L'évaporation des solvants provoque un rapprochement des monomères facilitant ainsi la polycondensation et le passage à l'état gel. La phase de gélification est beaucoup plus rapide que dans le cas de la formation de gels massifs : on exprime les temps en secondes plutôt qu'en jours ou même en mois. [25]



La Figure II.5 : Schéma de la formation de la couche lors du retrait du substrat. Tous les processus physico-chimiques présentés se déroulent simultanément. [35]

L'épaisseur des couches résulte de six forces :

1. la viscosité du sol;
2. la pression;
3. la force de traction;
4. la force de gravitation;
5. la résultante des forces de tension superficielle;
6. le gradient de tension de surface. [22]

Tableau II.1 : Conditions de déposition des couches minces TiO₂.

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

Le rôle du traitement thermique est important dans le processus d'immobilisation, Il met l'accent sur les points suivants :

- Durcir la couche et éliminer les résidus des précurseurs utilisés dans la solution de départ;
- Provoquer la cristallisation;
- Éliminer les groupements organiques de type alkyles (-OR-);
- Responsable de l'apparition de contraintes mécaniques dans le film mince déposé;
- Accélère la fermeture des pores (cette contraction s'accompagne d'une réduction du volume « l'épaisseur »). [25]

II.1.5.3. Séchage :

Le séchage s'effectue à une basse température, il a pour but d'éliminer la quasi-totalité du solvant résiduel par diffusion à travers les pores. La structure du film déposé après séchage est amorphe. Comme les différentes applications technologiques demandent une structure cristalline, alors il faut subir à ces couches minces un traitement thermique approprié. [36]

II.1.5.4. Le recuit des couches minces :

Le recuit thermique a deux objectifs principaux : l'élimination des espèces organiques présentes dans la solution de départ et la densification du matériau. C'est uniquement après ce recuit que l'on peut obtenir le matériau désiré. En effet, après le séchage, les groupements organiques de type Alkyles (-OR-) sont toujours présents dans le film déposé.

Les recuits sont généralement réalisés à des températures comprises entre 300°C et 700°C recuits conventionnels. Pour des températures supérieures, les recuits seront appelés recuits à hautes températures. Afin d'accélérer l'élimination des espèces carbonées, pour une température donnée, de l'oxygène gazeux est souvent injecté dans le four lors du recuit.

La seconde caractéristique du recuit est la contraction du matériau. Comme le séchage, ce phénomène est responsable de l'apparition de contraintes mécaniques dans le film mince déposé.

La fermeture des pores va s'accélérer lors du recuit ; cette contraction s'accompagne d'une réduction du volume. Celle-ci s'opère dans le plan de la couche mince mais également dans l'épaisseur. L'autre source de contrainte provenant des recuits est la possible différence de coefficients de dilatation thermique entre le matériau déposé sous forme de couche mince et le substrat. Le substrat, beaucoup plus épais que la couche, va alors imposer sa déformation à la couche mince. Des failles ou des craquelures destructives peuvent apparaître afin de relaxer le film. De tels défauts peuvent rendre les échantillons élaborés inutilisables pour leurs études ou leurs applications. [37]

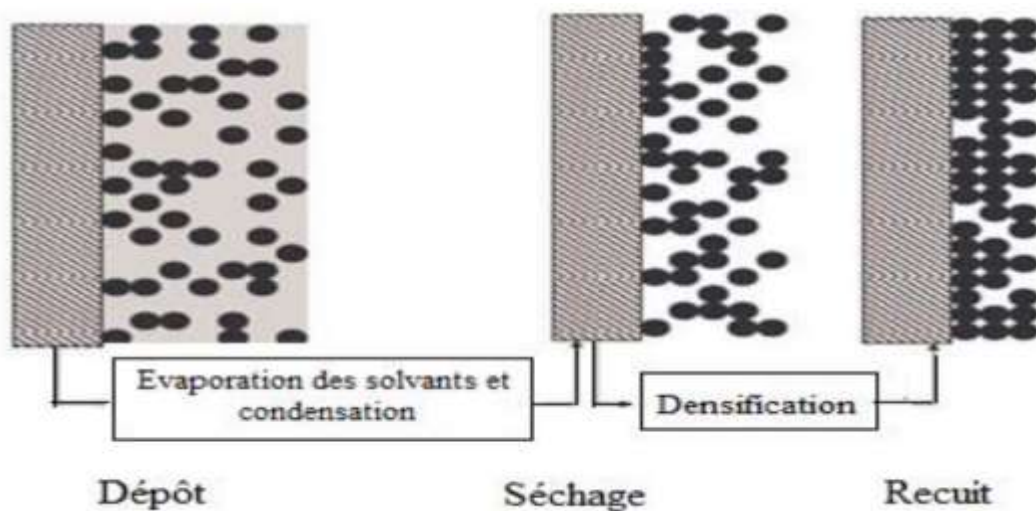


Figure II.6 : Influence du séchage et du traitement thermique sur la porosité des couches minces. [36]

II.2. Caractérisation des couches minces :

La recherche sur les objets de basse dimensionnalité est en plein essor et nécessite des moyens croissants au niveau de la caractérisation structurale. L'apport de la diffraction X dans ce domaine est intéressant en particulier pour étudier les nanomatériaux dispersés dans un volume ou les couches "enterrées", puisqu'il s'agit d'une méthode non destructive capable de sonder en profondeur relative les matériaux. Elle permet d'étudier les particularités structurales des monocristaux massifs ainsi que celles des matériaux très fins. Entre autre elle permet de mettre en évidence le caractère cristallin des matériaux, d'évaluer la taille et la qualité des cristaux, d'identifier les phases cristallines et dans certains cas de déterminer la structure cristalline. [38]

II.2.1. Les Rayons X (ou photons X) :

L'émission d'un photon X permet à un atome ionisé sous l'impact du faisceau d'électrons, de revenir à l'état fondamental. Quand un électron d'une couche interne d'un atome a été éjecté, un électron d'une couche plus externe va combler la lacune. La différence d'énergie entre ces deux couches va provoquer l'émission d'un photon X (émission secondaire) soit d'un électron Auger.

Les photons X possèdent une énergie caractéristique propre à chaque élément qui les a émis.

Ces photons sont recueillis et classés suivant leurs énergies (EDS) ou leurs longueurs d'onde (WDS) pour donner des informations sur la composition de l'échantillon. Ils sont très pénétrants et sont émis d'une poire d'interaction de l'ordre du micron cube.

Le taux d'électrons arrivant au détecteur dépend de la morphologie de la surface. La détection des électrons secondaires est le mode classique d'observation de la morphologie de la surface. [39]

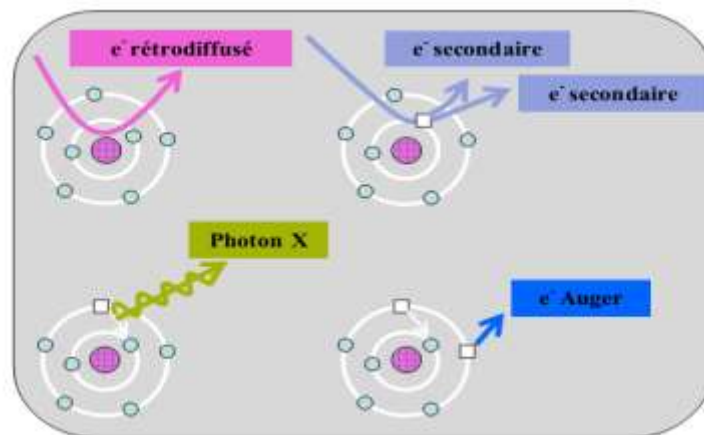


Figure II.7 : Schéma des phénomènes qui se produisent durant la caractérisation MEB. [39]

II.2.1.1. Diffraction de rayon X :

Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique est dirigé sur un matériau poly- cristallin, il est en partie réfléchi par les plans atomiques de certains cristaux. Pour que la diffraction des photos X soit mesurée, l'incidence du faisceau par rapport aux plans atomiques doit avoir lieu sous un angle particulier. Il faut en effet que les ondes réfléchies soient en phase de sorte à l'interférer de manière constructive pour ensuite être mesurées par le détecteur. [40]

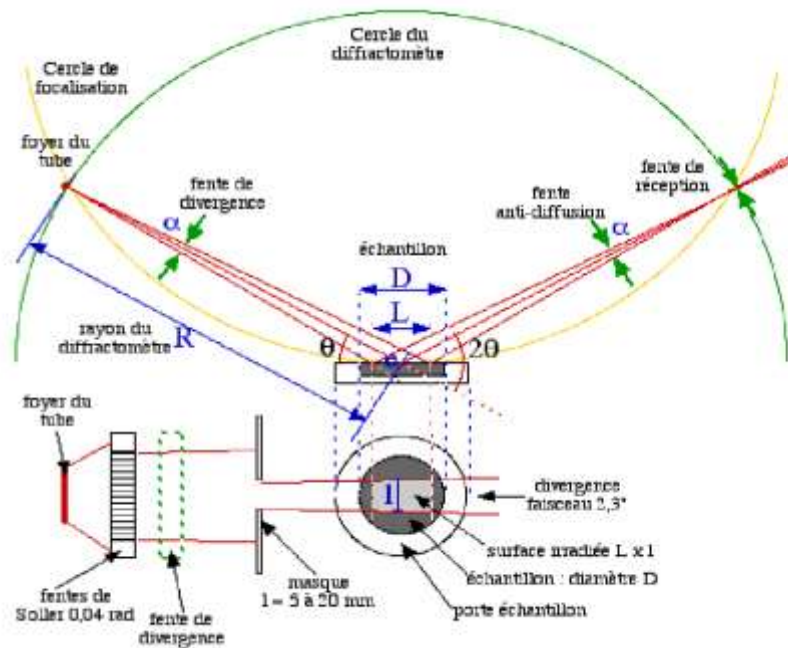


Figure II.8 : Schéma de principe du diffractomètre. [40]

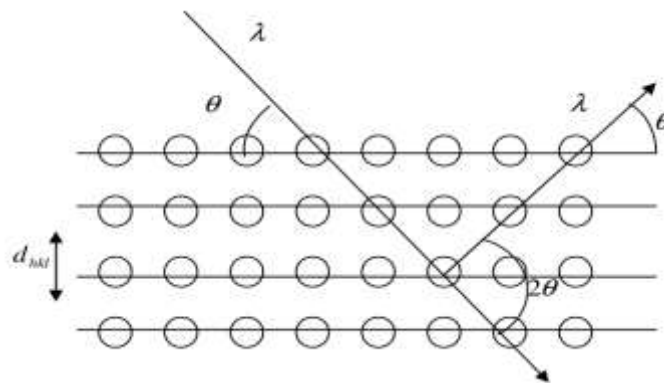


Figure II.9 : famille de plans cristallins en condition de Bragg. [40]

Les conditions nécessaires à cette interférence constructive sont données par la loi de Bragg :

$$2d.\sin\theta = n.\lambda$$

θ : angle incident entre le rayon et le plan de l'échantillon;

λ : longueur d'onde du rayonnement;

n : ordre du réseau (entier);

d : distance inter-réticulaire entre deux plans cristallographiques. [8]

II.2.1.2. Détermination de la taille des grains :

La taille des gains des poudres des différents échantillons a été déduite tout d'abord à partir des spectres de diffraction des rayons X en utilisant la relation de Scherrer :

$$D = \frac{0,9.\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Où :

D : est la taille des grains ($[D] = \text{nm}$);

λ : est la longueur d'onde du faisceau de rayon X;

θ : est l'angle de diffraction e;

β : est la largeur à mi-hauteur exprimée en radian. [41]

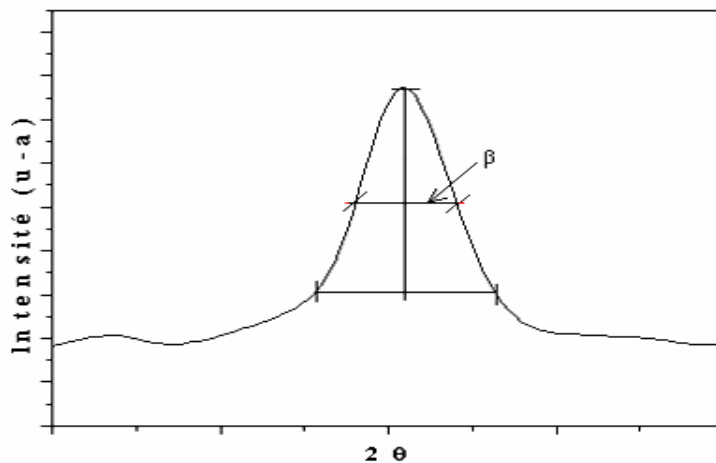


Figure II.10 : Illustration montrant la définition de β à partir de la courbe de diffraction des rayons X. [42]

L'appareillage utilisé dans cette étude :

Pour la caractérisation structurale de nos différentes couches minces, Les mesures ont été effectuées à l'aide de type d'un diffractomètre Siemens Ils ont utilisé le diffractomètre du type Rigaku Miniflex 600X dans un laboratoire de physique des couches minces et application (LPCMA), **NADJAT MADHI Université de Biskra 9/juillet/2019.[7]** Le principe de fonctionnement de l'appareil est basé sur la loi de Bragg. [43]



Figure II.11 : l'appareil de diffractomètre du type Rigaku Miniflex 600 X. [7]

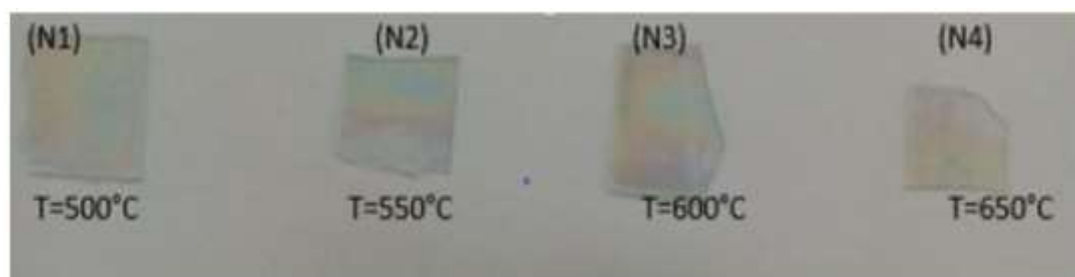


Figure II.12 : Diffèrent couche de TiO₂ sur substrat verre t=2h. [7]

II.2.2. La microscopie électronique à balayage (MEB) :

Le microscope électronique à balayage (MEB) (scanning electron microscopy-SEM en anglais) a été imaginé pour la première fois en Allemagne, dans les années 1930, par Knoll et Von Ardenne et développé par Zworykin, Hillier et Snyder dans les laboratoires RCA aux Etats-Unis (1940). Mais La microscopie électronique à balayage a connu son véritable essor entre 1948 et 1965, grâce aux progrès techniques de la télévision et des détecteurs d'électrons et grâce aux recherches d'Oatley et de ses condisciples à Cambridge. Cette nouvelle technologie a permis, du fait de sa profondeur de champ, l'observation du relief d'échantillons massifs. [42]

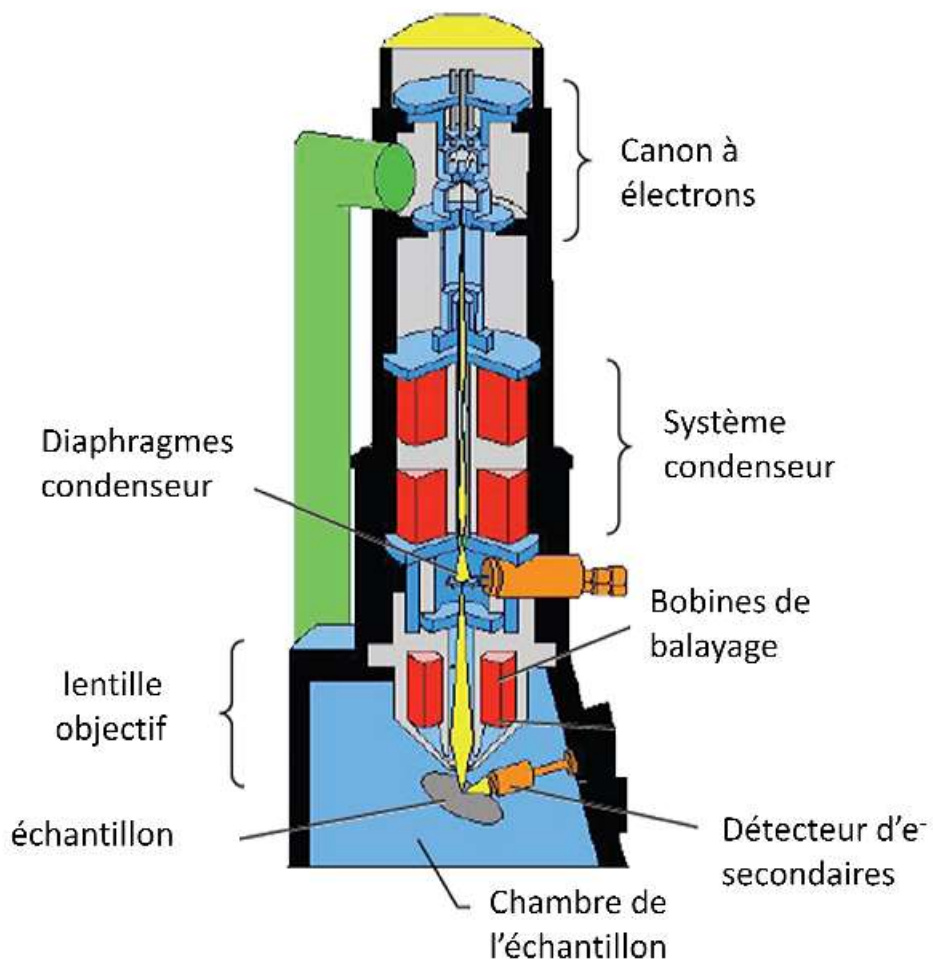


Figure II.13 : Représentation schématique d'un MEB. [41]

II.2.2.1. Le principe Microscopie Electronique à Balayage (MEB) :

L'imagerie MEB permet d'obtenir des images à fort grossissement de la surface des échantillons. Un faisceau d'électrons est focalisé sur la surface du matériau observé à l'aide d'un jeu de lentilles électromagnétiques ce qui entraîne, entre autres, l'émission d'électrons depuis le matériau irradié. Un détecteur va capter ces électrons émis et retranscrire un signal modulé par le nombre d'électrons reçu depuis un point d'impact du faisceau. Pour former une image, le faisceau va balayer une zone de l'échantillon afin que les différents points d'impact forment chacun un point de l'image obtenue. [44]

Les images de microscopie électronique à balayage présentées dans ce travail ont été réalisées **au laboratoire de nanosciences et nanotechnologies, NADJAT MADHI Université de Biskra 9/juillet/2019.** [7]

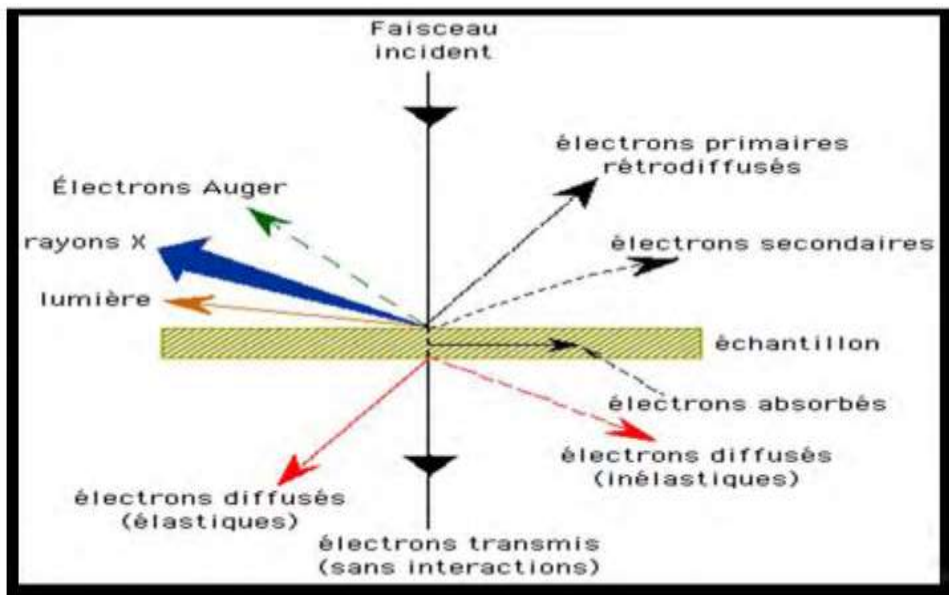


Figure II.14 : L'ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et d'électrons et l'échantillon. [41]

Les images d'échantillons ont été acquises à l'aide d'un microscope électronique à balayage optique Philips XL30 du laboratoire de physique des couches minces et application (LPCMA), **NADJAT MADHI Université de Biskra 9/juillet/2019.** [7]

II.2.2.2. Applications du MEB :

1. La Microélectronique et les Nanotechnologies utilisent massivement le MEB comme outil d'observation. En revanche, pour l'observation et la manipulation d'atome individuellement, c'est un microscope à effet tunnel qui est utilisé dans les nanotechnologies;
2. Les Sciences des matériaux ont recours au MEB pour étudier les microstructures de matériaux ainsi que leur surface de manière à mieux comprendre certaines propriétés physiques et mécaniques;
3. La Biologie utilise également des MEB en plus des microscopes optiques traditionnels qui sont utilisés pour observer les cellules. Le MEB permet d'obtenir des images de micro-organismes comme des bactéries ou des virus. Il est également utilisé pour observer des détails de plantes ou d'insectes. [41]

II.2.3. La spectroscopie UV – Visible :

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

Le principe du spectrophotomètre consiste en une source constituée de deux lampes qui permettent un continuum d'émission sur toute la gamme de longueur d'onde UV -Visible. Un monochromateur permet de sélectionner des longueurs d'ondes et donc de faire un balayage de la gamme en déplaçant ce monochromateur. Le faisceau de photons de longueur d'onde sélectionnée traverse un miroir qui synchronise le mouvement du monochromateur puis le faisceau traverse l'échantillon et la référence. Et enfin, un amplificateur permet de comparer l'intensité en sortie par rapport à l'intensité d'émission. [45]

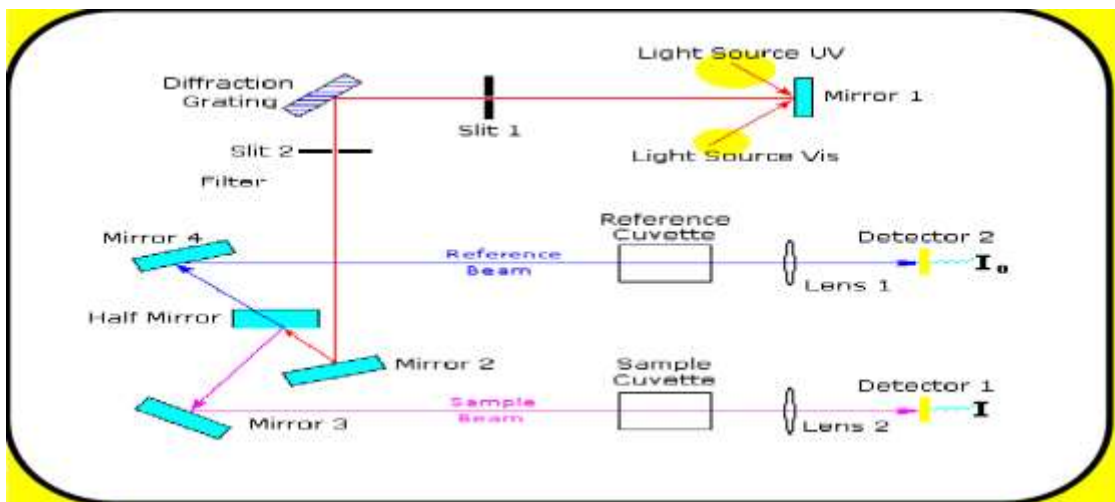


Figure II.15 : Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau. [46]

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

La caractérisation optique consiste à la détermination des principales grandeurs optiques : l'indice de réfraction, le coefficient d'absorption et le coefficient d'extinction, le gap optique et l'énergie d'Urbach [46]. Une allure typique d'un spectre obtenu dans un échantillon $\text{TiO}_2/\text{verre}$ est rapportée sur la figure II.16.

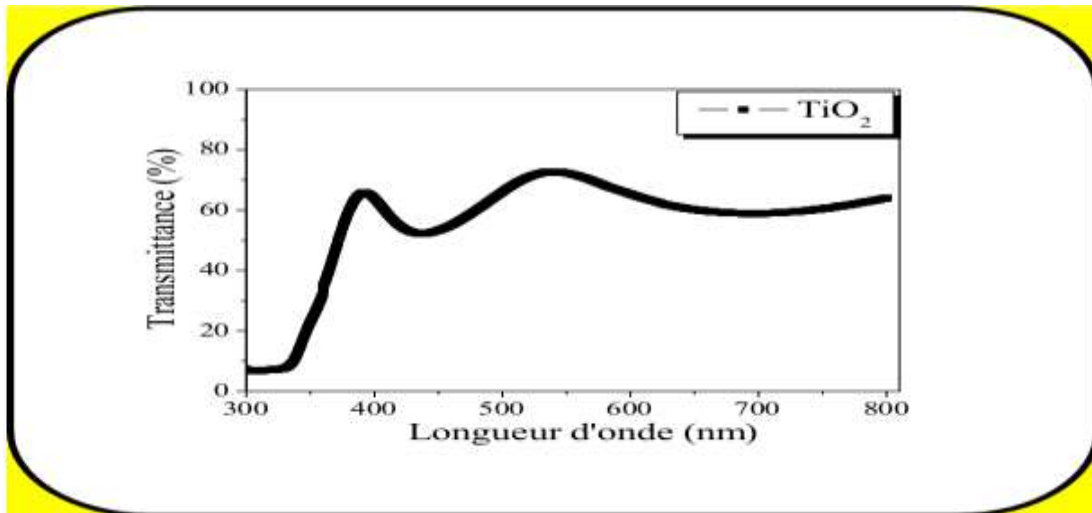


Figure II.16: Spectre typique de transmittance optique d'une couche mince de TiO_2 déposée sur du verre par Sol-Gel. [46]

A partir des spectres UV-Visible il est possible d'estimer l'épaisseur de la couche et les indices optiques et de déterminer le coefficient d'absorption, la valeur de la largeur de la bande interdite (le gap) ainsi que l'énergie d'Urbach. [46]

II.2.3.1. Détermination du gap optique :

La détermination du gap optique pour les matériaux à étudier se fait à l'aide de deux méthodes différentes :

La première méthode :

La méthode de la deuxième dérivée consiste à déterminer la valeur du gap optique en traçant la deuxième dérivée d'absorption optique en fonction d'énergie des photons. Le maximum de l'énergie absorbée correspondant à la première transition représentant le gap optique est déterminé à l'aide de la valeur maximale de la courbe représentant le gap optique. La valeur minimale de la courbe représentant la dérivée seconde. [46]

$$E_g = \frac{hC}{\lambda_{\min}} = \frac{1240}{\lambda_{\min}}$$

E_g : Le gap optique en (eV);

h : la constante de plank;

C : la vitesse de la lumière dans le vide.

La deuxième méthode :

Dans cette méthode Le gap optique a été déterminé en appliquant le modèle de Tauc dans la région de la haute absorption [47] :

$$\alpha h\nu = A(\alpha h\nu - E_g)^n$$

Avec $h\nu$ est l'énergie photonique, E_g est le gap optique, A est une constante. Pour un matériau à gap direct $n = 1/2$ ou $2/3$. La première valeur a été trouvée la mieux appropriée pour les couches minces de TiO_2 vu qu'elle donne la meilleur courbe linéaire à la région du bord d'absorption maximale (band-edge). [47]

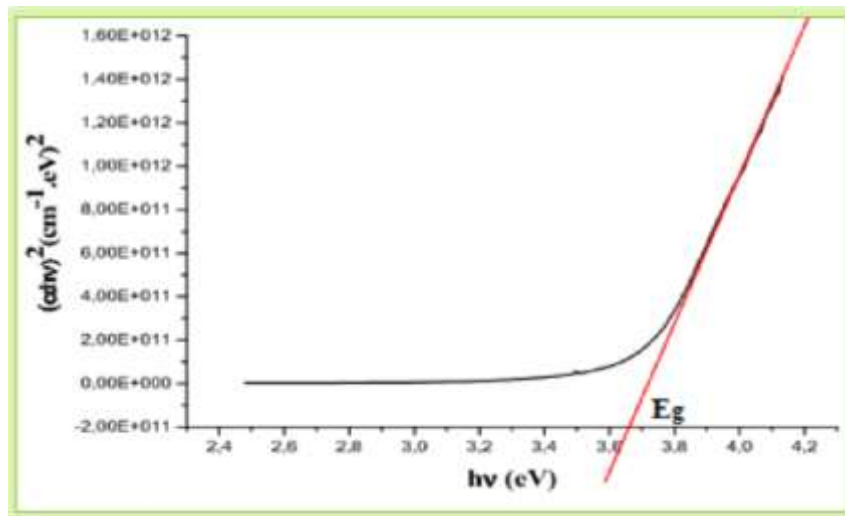


Figure II.17 : Détermination du gap d'énergie. [8]

Un autre 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 : [45]

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_g}\right)$$

En traçant $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$ (figure II.10) on peut accéder à la valeur de E_g :

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \frac{h\nu}{E_g}$$

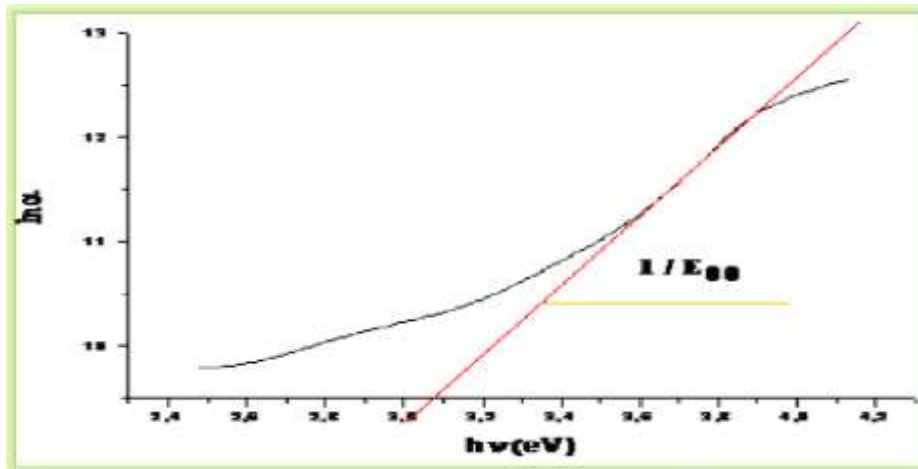


Figure II.18 : Variation de $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$. [8]

II.2.3.2. Mesure de l'épaisseur :

On peut mesurer l'épaisseur d'un échantillon on par la méthode utilisant les franges d'interférences. Cette technique repose sur la croissance des interfranges dans les spectres de transmission dans le visible et proche infrarouge.

Les constantes physiques utilisées dans les calculs sont données dans la Figure II.19. [46] :

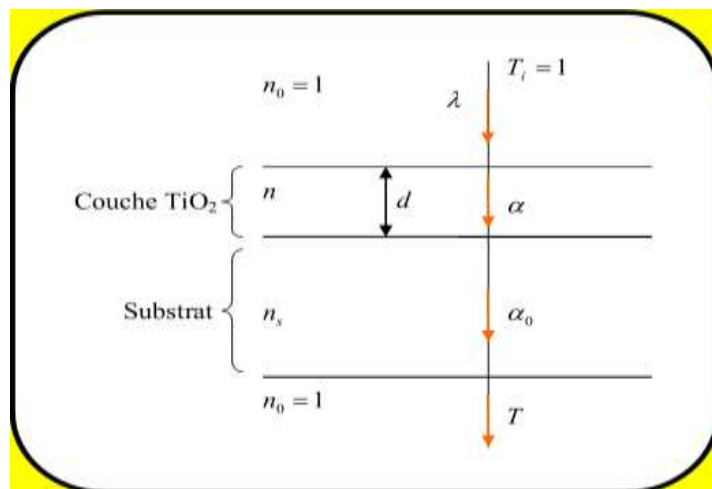


Figure II.19 : Système d'une couche mince absorbante sur un substrat transparent épais. [46]

Epaisseur de la couche :

Les figures d'interférence qui apparaissent sur la courbe de transmission optique T permettent de mesurer les épaisseurs des films (Figure II.20). T est le coefficient de transmission, α est le coefficient d'absorption du film, λ est la longueur de la lumière incidente, n et n_s sont les indices de réfraction du film et du substrat respectivement, d représente l'épaisseur du film. [46]

Dans le cas d'une couche épaisse et lisse, des réflexions multiples de la lumière ont lieu entre la surface inférieure en contact avec le substrat et la surface libre de la couche. Il en résulte dans le spectre de transmission des franges d'interférences avec des minima et des maxima en fonction de la longueur d'onde. Soient λ_1 et λ_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 II.20). L'épaisseur de la couche est déterminée à partir de la relation suivante. [45]

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)}$$

Les valeurs des indices de réfraction n_1 et n_2 de la couche pour les longueurs d'onde λ_1 et λ_2 sont tirées de la relation :

$$n_{1,2} = [N + (N^2 - S^2)^{1/2}]^{1/2}$$

S : indice de réfraction du substrat.

$N_{1,2}$ peut être calculé par la relation :

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

T_M : la transmittance maximale;

T_m : la transmittance minimale.

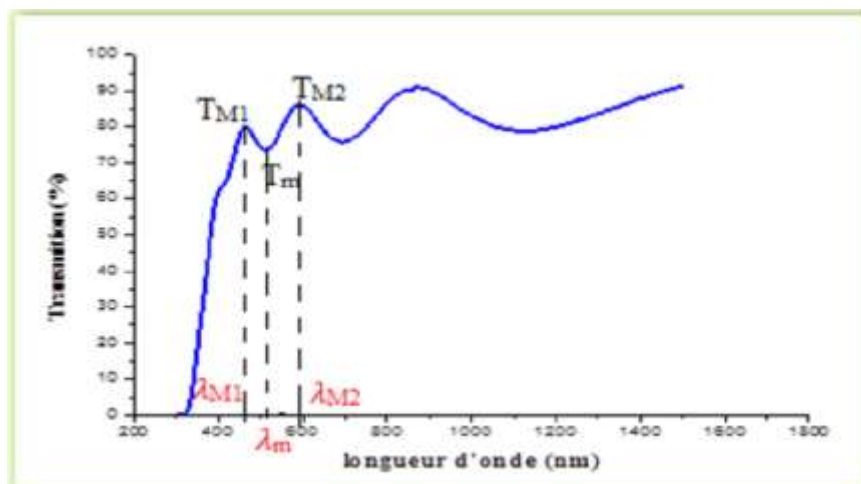


Figure II.20 : Méthode des franges d'interférences pour la détermination de l'épaisseur. [8]

La chute abrupte de la transmission pour les longueurs d'ondes inférieures à 380 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. [46]

L'appareillage utilisé dans cette étude :

Tout au long de cette étude, les spectres UV-visible de échantillons obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre à double faisceau de type V-770 au laboratoire de nanosciences et nanotechnologies, **NADJAT MADHI Université de Biskra** 9/juillet/2019. [7]



Figure II.21 : Le spectrophotomètre V-770. [7]

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

Introduction :

L'objet de ce chapitre est de présenter et d'interpréter les résultats obtenus dans un travail qui a été réalisé au laboratoire de physique des couches minces & application. Le travail concerne le projet de recherche master réalisé par l'étudiante **NADJAT MADHI Université de Biskra 9/juillet/2019 (Parce que les résultats n'ont pas été pris en raison de la présence d'une pandémie Corona dans le pays [7])** Nous essaierons de présenter et de commenter les résultats obtenus grâce à l'utilisation de diverses techniques de caractérisation, qui en principe sont rapportées en général et décrites en détail au chapitre deux.

III.1. Caractérisation Morphologique :

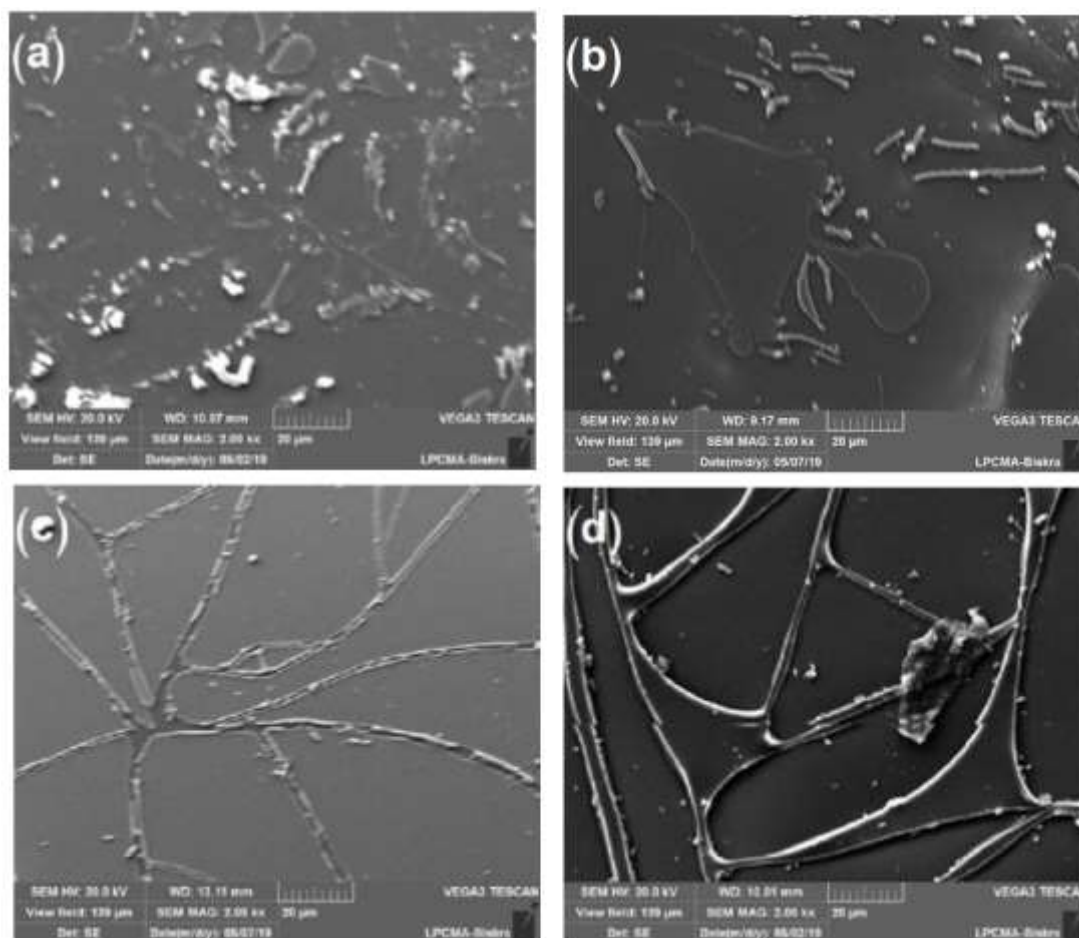


Figure III.1 : Résultats MEB des couches minces TiO₂ élaborées par la méthode sol-gel (dip-coating), et traitées à différentes températures de recuit : (a) 500°C, (b) 550°C, (c) 600°C et (d) 650°C.

On note sur la figure III.1 des images de surface d'échantillons TiO₂ obtenus par l'analyse MEB. Ces surfaces ne sont pas homogènes, rugueuses et indiquent des zones claires profondes et présentent des fissures, probablement dues à la préparation des substrats en verre (doivent être nettoyés dans un bain à ultrasons). Nous concluons que l'état de la surface des couches minces TiO₂ change avec le changement de température de recuit.

III.2. Composition chimique :

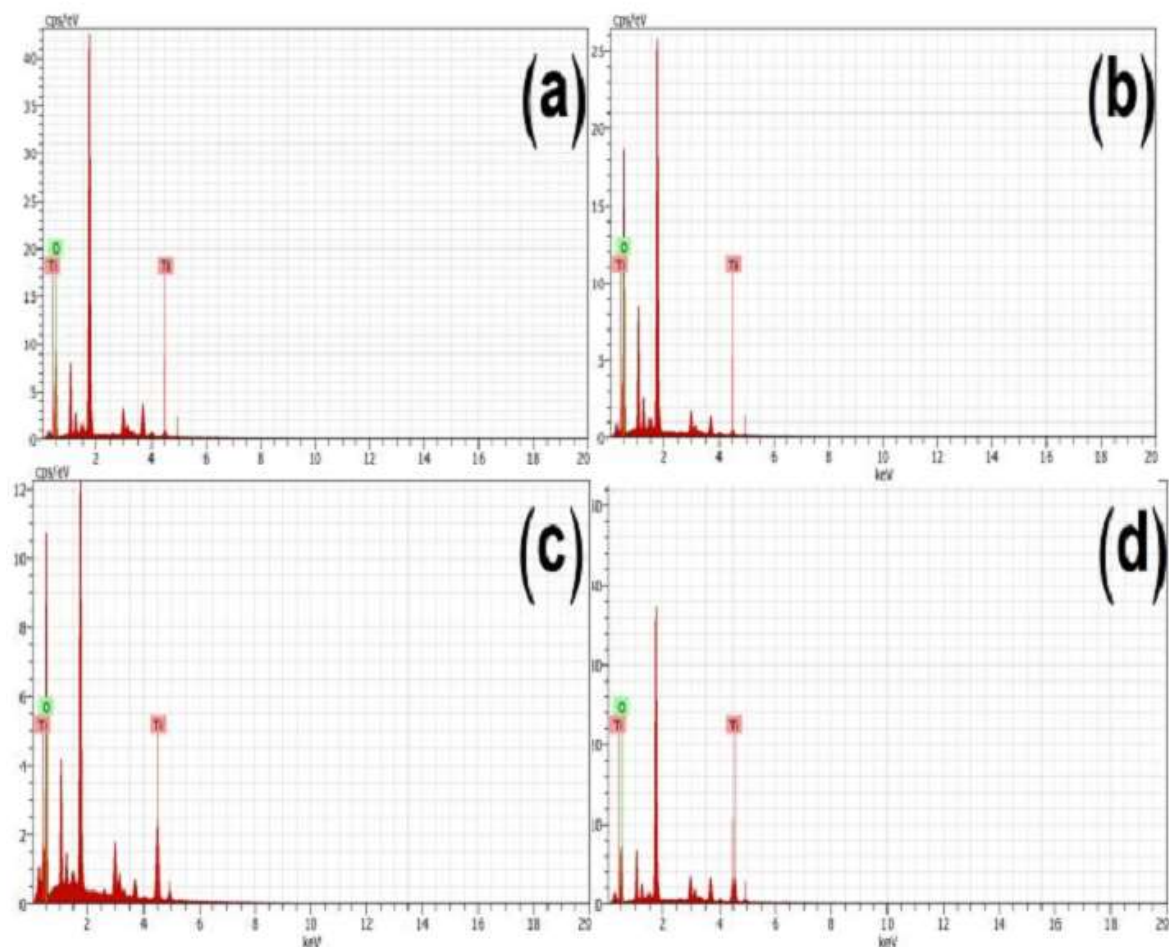


Figure III.2 : Spectre EDS des couches minces TiO₂ élaborées par la méthode sol-gel (dip-coating), et traitées à différentes températures de recuit : (a) 500°C, (b) 550°C, (c) 600°C et (d) 650°C.

La composition chimique des couches minces TiO₂ élaborées par la méthode sol-gel (dip-coating) dépend de la température de recuit est présentée dans la Figure III.2. À partir de la Figure III.3, on remarque que l'augmentation de la teneur en Ti dans le dépôt a été atteinte une valeur maximale pour une température de recuit égale à 650 °C.

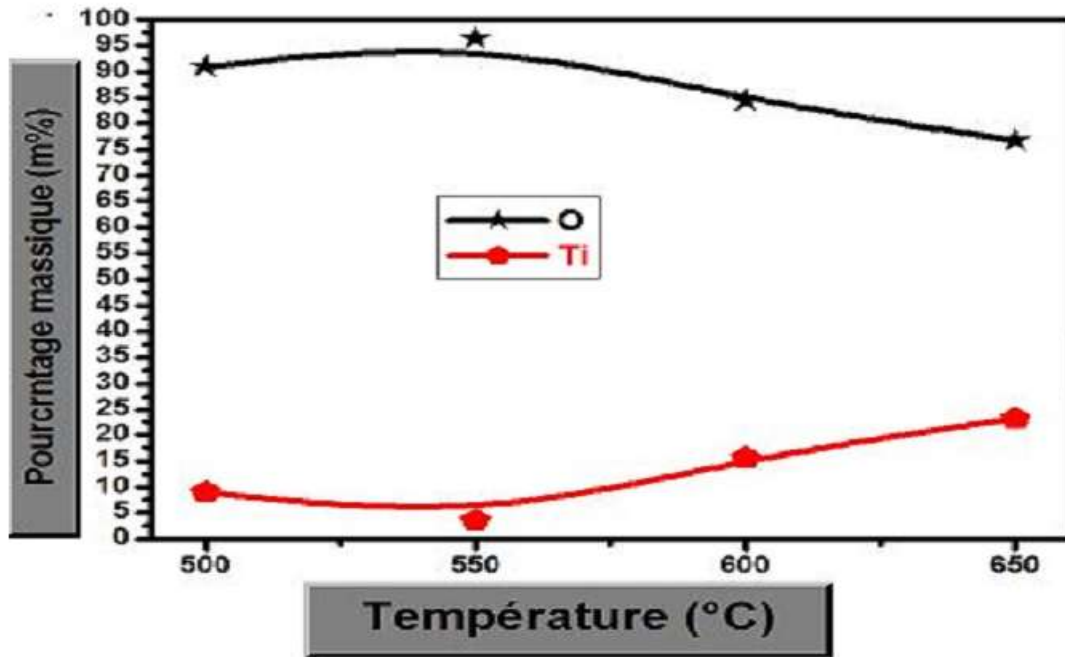


Figure III.3 : Influence de la température de recuit sur la composition chimique des couches minces TiO_2 élaborées par la méthode sol-gel (dip-coating).

Tableau III.1 : La proportion de Ti et O sur les films en couches minces qui a produit par la méthode sol-gel (dip-coating) à différentes températures de recuit.

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

On remarque dans Le Tableau III.1 lorsque la température de recuit augmente, une diminution de la teneur en O correspond à une augmentation de la teneur en Ti au niveau des couches minces.

III.3. Les propriétés structurales :

III.3.1. Analyse par diffraction des rayons X :

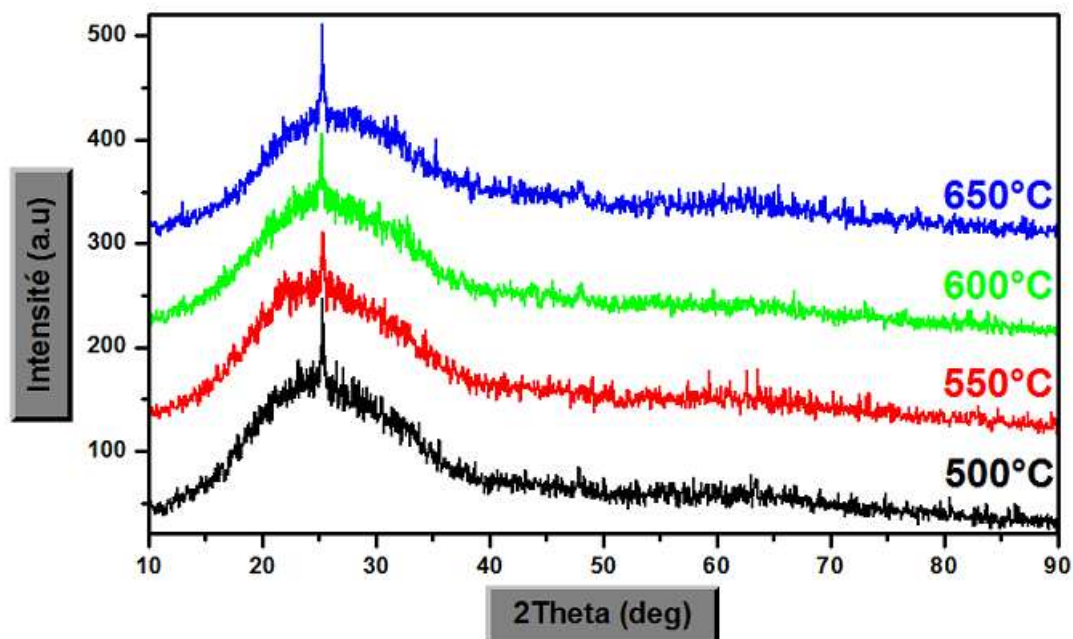


Figure III.4 : Spectres de diffraction des rayons X des couches minces TiO₂ en fonction de la température de recuit.

la figure III.4 montre l'évolution des spectres des rayons X (DRX) des couches minces TiO₂ a différentes températures de recuit 500°C, 550°C, 600°C et 650°C, L'analyse de ces spectres montrent la présence de la phase anatase (Tétraogonal) de l'oxyde de titane avec un seul pic à 2θ=25 ce quel que soit différentes températures de recuit.

III.3.2. Taille des grains :

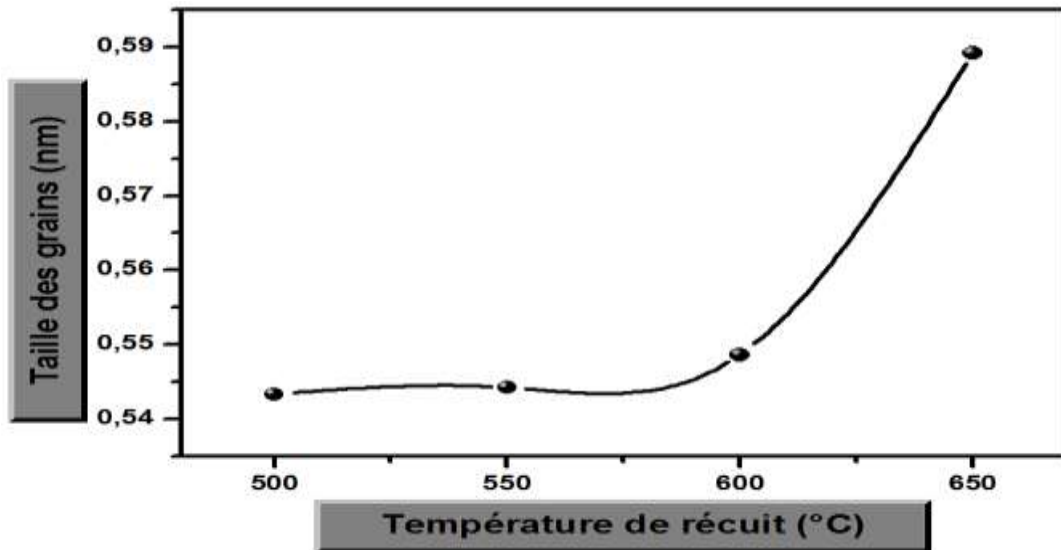


Figure III.5 : Variation de la taille des grains des couches minces TiO₂ en fonction de la température de recuit.

Nous avons noté que les tailles des grains sont varié dans la gamme de 0.544 et 0.59 nm, montré que la taille des cristallites est influencée par la température du recuit , Plus la température est élevée, meilleure est la cristallisation et meilleure est la régulation du réseau cristallin.

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

	500°C	550°C	600°C	650°C
2θ	25.1397	25.16322	25.60782	26.38848
FWHM= β°	14.98248	14.9579	14.8511	13.8495
θ	12.56985	12.58161	12.80391	13.19424
β (rad)	0.26136104	0.260932255	0.259069188	0.241598833
$\lambda(\text{\AA})$	1.54	1.54	1.54	1.54
$D(\text{\AA}) = \frac{0,9 \cdot \lambda}{\beta \cos\theta}$	5.4332	5.4424	5.4863	5.8924
D (nm)	0.543323	0.544241	0.54863	0.5892
$\beta \cos\theta$	0.25510	0.25467	0.25263	0.2352

III.4. Les propriétés optiques :

III.4.1. Transmittance :

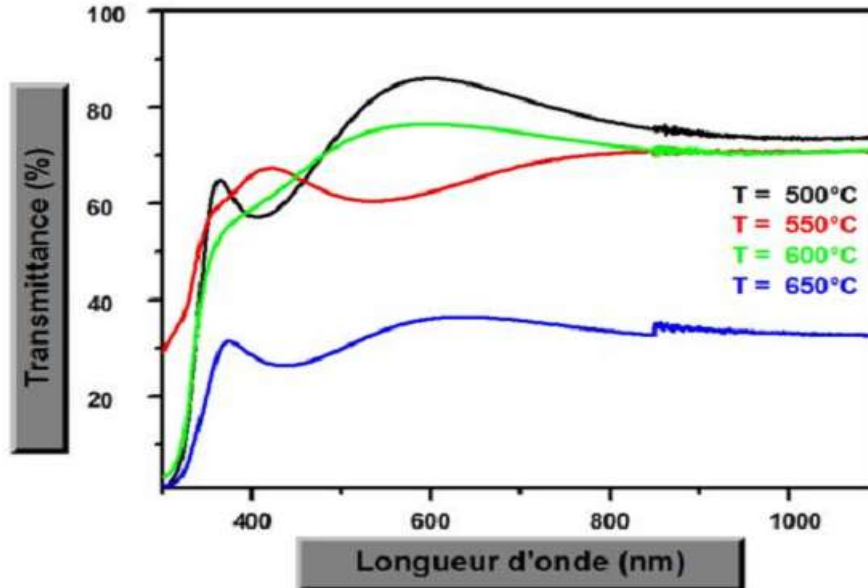


Figure III.6 : Variation de la transmittance des couches minces TiO₂ en fonction de la température de recuit.

D'une manière générale, l'allure des spectres est presque identique par différentes température de recuit de (500, 550, 600 et 650°C) dans l'intervalle de longueur d'onde 368 et 1100 nm. Ces spectres se composent essentiellement de deux régions :

- I. Une région caractérisée par une forte absorption située à $\lambda < 380$ nm. Donc, cette dernière se situe pratiquement dans le domaine ultraviolet. Elle est due essentiellement à la transition électronique inter-bande, ce qui justifie largement son utilisation dans la détermination du gap optique des films de type;
- II. Une région d'une forte transmittance. Elle englobe le domaine du visible sur une large gamme de longueur d'onde allant de 380 à 900 nm et est environ de 70 à 85 % pour l'ensemble des films. Cette transparence élevée est l'une des caractéristiques essentielles qui justifie pleinement l'intérêt porté aux couches minces de TiO₂.

Ces couches minces sont caractérisées par des spectres optiques très proches. Ils montrent que les films minces d'oxyde de titane sont transparents dans le visible et opaques dans l'ultraviolet.

III.4.2. Gap optique :

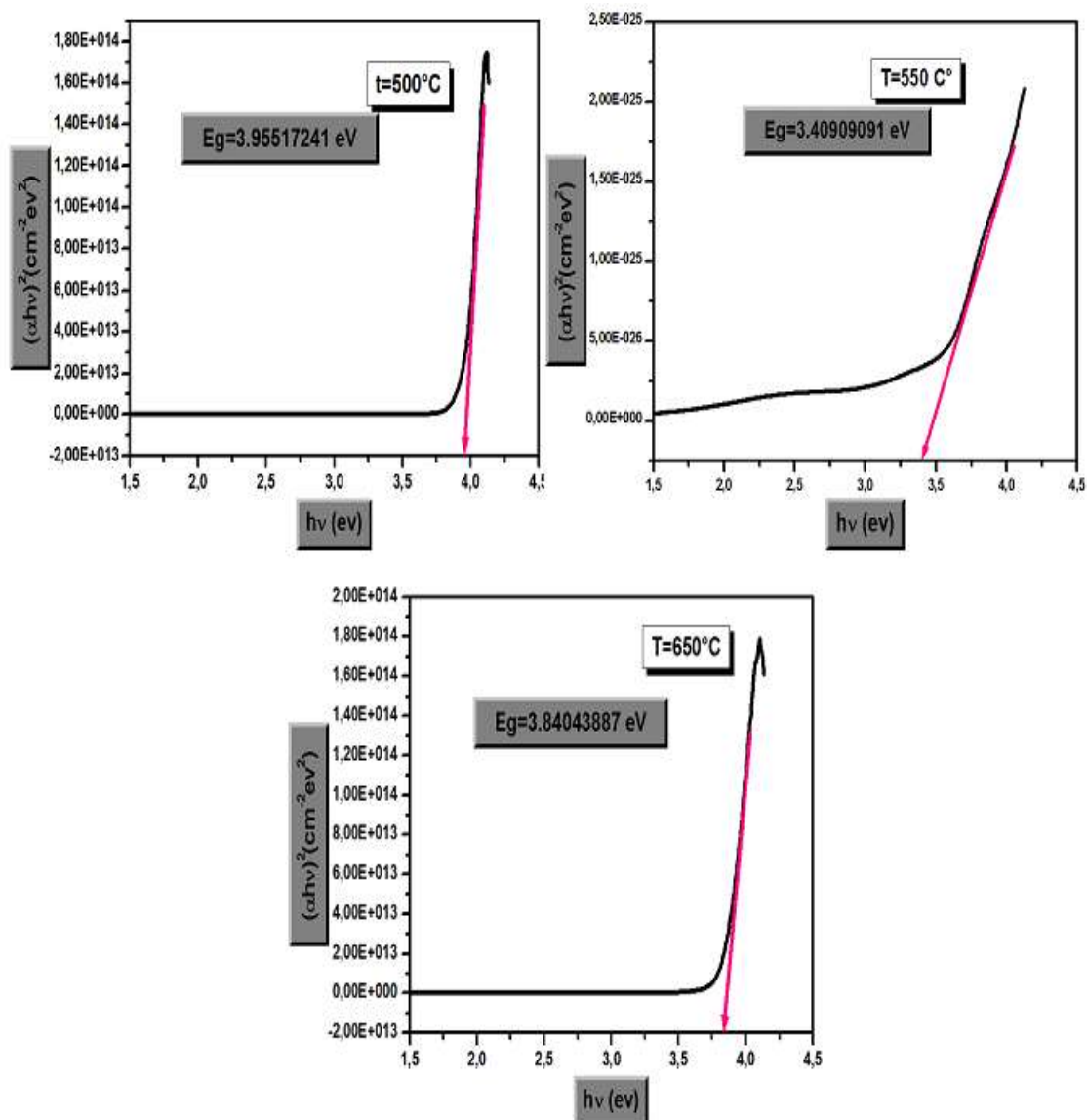


Figure III.7 : Courbe $(h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ pour des films TiO_2 .

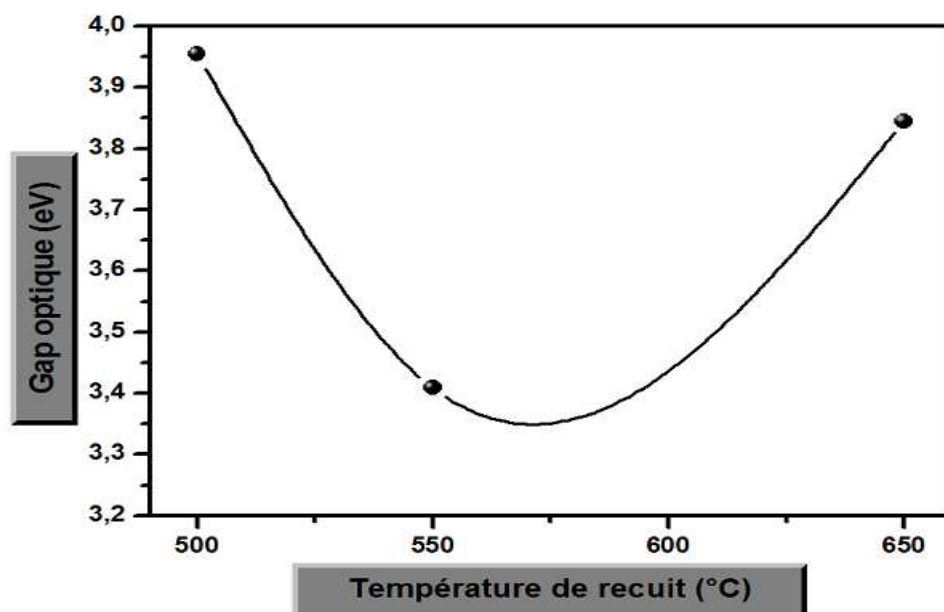


Figure III.8 : Variation du gap optique des couches minces TiO_2 en fonction de la température de recuit.

Pour l'ensemble de nos films le gap varie dans la gamme de 3,84 et 3,95 eV , ces valeurs sont proches des valeurs du gap optique rapportées dans la littérature. D'après la figure III.13.a, on peut déduire que la température de recuit influe sur la variation du gap, Dans l'intervalle de température de 500-550°C, la valeur de gap optique diminue avec l'augmentation de la température de recuit. Par contre, on remarque une augmentation de la valeur de gap optique pour la température de recuit égal à 650 °C, $E_g = 3,84\text{eV}$.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE :

L'étude bibliographique a montré que le dioxyde de titane (TiO₂) possède des propriétés spécifiques qui diffèrent de ceux des semi-conducteurs classiques, permettant de l'utiliser dans diverses applications possibles et dont les plus récentes sont de nature à élargir les performances des composants photoniques. De plus, l'utilisation de ce matériau sous forme de couches minces permet de s'affranchir des contraintes et des limitations imposées par le cristal massif. Il existe une large gamme de possibilités pour réaliser des couches minces de TiO₂, sachant que les matériaux mis en œuvre pour élaborer des composants pour la photonique nécessitent une parfaite maîtrise de leur composition et de leur microstructure. La phase d'industrialisation de ces matériaux devrait être favorisée par la mise au point d'une méthode de préparation simplifiée, et peu coûteuse et soignée de répondre aux critères de développement durable, tout en conservant la qualité des composants pour une technologie de pointe.

Dans cet article, les effets de la température de recuit, ont été étudiés sur les propriétés indicatives structurelles, morphologiques, optiques et optiques des couches minces TiO₂ élaborées par la technique de Dip-coating en utilisant des moyens de caractérisation tels que : la diffraction des rayons X, la microscopie à balayage électronique, la spectroscopie UV-visible, Les résultats obtenus montrent.

Utilisant la diffraction des rayons X a montré que la phase présentée par toutes les couches est cristalline avec un seul pic à 25 de structure tétragonale, une forte stabilité de la phase anatase dans toute gamme de température palier (500°C – 550°C – 650°C – 650°C), la phase anatase donne une grande stabilité chimique, cette augmentation est due à la stabilité de la phase anatase et l'amélioration de cristallinité.

Utilisant MEB Les résultats images MEB obtenus pour les couches minces TiO₂ traitées à différentes températures de recuit, nous amène à dire que ces couches minces ne sont pas uniformes, et présentent quelques fissures et des zones vierges. L'effet de températures de recuit sur la morphologie des couches minces TiO₂ est clairement observé par le recouvrement des substrats de verre. Ces résultats sont très cohérents avec les caractérisations EDS.

La température est le paramètre principal par la technique de Dip-coating qui détermine la morphologie et la composition des couches. En augmentant la température, la morphologie du produit final peut changer d'une couche mince de bonne adhérence en couche fissurée, moins adhérente, ou poreuse, la valeur gap optique augmente arrive à $E_g = 3,84$ eV, à la température de recuit égale à 650°C, cette augmentation est due à une faible teneur en O et à une richesse en Ti.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1	HEIDER DEHDOUH, Propriétés physico-chimiques des couches minces de l'oxyde de titane Effet de la concentration, UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE, 20/10/2009, p1.
2	KODOM Tomkouani, N° d'ordre : 357, Etudes et caractérisations de couches minces de semi-conducteurs nanostructurés dopés et non dopés en vue de leur utilisation pour la dépollution des eaux, L'UNIVERSITE DE LOME, 26 Avril 2011, P13.
3	Yassine BOUACHIBA, Contribution à l'élaboration de l'oxyde de titane par le procédé sol-gel: Effet du dopage et des conditions expérimentales, UNIVERSITE CONSTANTINE 1, 08 /05 /2014, P9.
4	SANA HARIECH, Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CBD), UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE, 18/03 /2009, P1.
5	Mohamed ATOUI, Elaboration et caractérisation de couches minces de dioxyde de titane par procédé sol-gel pour des applications en photonique, UNIVERSITE BADJI MOKHTAR - ANNABA-, 24 Mai 2017.
6	Rabah Azouani, Élaboration de nouveaux nanomatériaux photocatalytiques actifs sous rayonnement visible, Université Paris-Nord - Paris XIII, 2009. Français. fftel-00464422 17 Mar 2010 P1
7	NADJAT MADHI, L'effet des températures du traitement thermique sur les caractéristiques des couches minces TiO₂ super-hydrophilique élaboré par voie sol gel (Dip coating), Université Biskra, 9/juillet/2019.
8	CHAALI AFAF, L'effet des temps du traitement thermique sur les caractéristiques des couches minces TiO₂, super-hydrophilique élaboré par voie sol gel (Dip coating), Mémoire DE MASTER, Université Mohamed Khaider Biskra, (Algérie), 2018/2019, P3.
9	FRAOUCENE Henia, Effet de la température (traitement thermique) sur les propriétés optoélectroniques et structurales de TiO₂ nanotube, MEMOIRE DE MAGISTER, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, P4.
10	Laura DARAGNES, LES NANOPARTICULES DE DIOXYDE DE TITANE LEUR PLACE DANS L'INDUSTRIE COSMETIQUE ET SES DANGERS, DIPLOME D'ETAT DE DOCTEUR, UNIVERSITE DE BORDEAUX, 27 septembre 2018, P64.
11	AOUNALLAH Moufida, Étude des propriétés physiques de couches minces de TiO₂ élaborée par voie Sol Gel, MEMOIRE DE MASTER, Université Larbi Tebessi – Tébessa, (Algérie), 2016, P6, 8.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

12	Bruno PATTIER, Étude de gels d'oxyde de titane entrant dans la fabrication de cellules photovoltaïques, THÈSE de Docteur, UNIVERSITE DU MAINE, (Algérie), 30 septembre 2010.
13	TOUBAL BADREDDINE, Etude de l'influence de la concentration du cobalt sur les propriétés physico -chimiques des couches minces de TiO₂, obtenues par voie sol –gel, MEMOIRE MAGISTER, UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE, (Algérie), 2009, P7.
14	BRAHMI ROUMAÏSSA, BELAÏDE NADIA, Synthèse et caractérisation des couches minces de TiO₂ dopé Fe obtenues par voie Sol-gel, Mémoire DE MASTER, Université Larbi Tebessi – Tébessa – ,(Algérie), 25/05/2017, P3.
15	ZAHIA DAAS, Contribution à l'étude des propriétés de films TiO₂, Mémoire de Magister, Université Mentouri – Constantine -, (Algérie), 2010, P15, 36.
16	Dounia ADNANE, Caractéristiques optiques et structurales des couches minces d'oxyde de titane obtenues par voie Sol-Gel, MEMOIRE DE MAGISTER, UNIVERSITE DE CONSTANTINE, (Algérie), 2005, P50.
17	DARANFAD OUARDA, Elaboration et caractérisation des couches minces de Sulfure de Zinc préparées par spray ultrasonique, Présenté pour obtenir le diplôme de Magister en Physique, UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE, P10.
18	Antonio Arce-Plaza, al, Coatings and Thin-Film Technologies (chapitre 1: CdTe Thin Films: Deposition Techniques and Applications), IntechOpen, 2018, P09.
19	Elhelli Saliha, Contribution à l'étude structurale et physique des couches minces de TiO₂ Obtenues avec la méthode sol-gel, Mémoire de master, Université Kasdi Merbah Ouargla, 2013 /2014, p6.
20	Sara Abou Dargham, Films piézoélectriques sans plomb par une approche sol gel et applications potentielles dans les MEMS, l' Université de VALENCIENNES et DU HAINAUTCAMBRESIS et l' UNIVERSITE LIBANAISE, 16 December 2016.
21	Hannane Benelmadjat, Elaboration et caractérisation de matériaux cristallins ou amorphes pures et dopés, MEMOIRE DIPLOME DE DOCTORAT, UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE, P32.
22	Mélisa Marie HATAT - FRAÏLE, Etude des méthodes d'élaboration et de la mise en oeuvre de photocatalyseurs pour le traitement de la micro pollution bio-réfractaire dans l'eau -

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

	Elaboration and engineering impla..., L'UNIVERSITE MONTPELLIER II, 10 January 2013, P61.
23	Thi Trang Phan, Elaboration et caractérisation électrochimique de revêtements sol-gel hybrides pour la protection d'un acier au carbone contre la corrosion, L'UNIVERSITE LILLE 1, 17 November 2015, P17.
24	F. Zabih, Y. Xie, S. Gao, M. Eslamian, Morphology, conductivity, and wetting characteristics of PEDOT:PSS thin films deposited by spin and spray coating, Applied Surface Science, 338, 2015, 163–177.
25	Selma KEBAILI, Effet de dopage à l'erbium sur les propriétés physique et photocatalytique de couches minces de TiO₂, Mémoire de Master, UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES, 02 juillet 2017, P14.
26	Manuel Houmard, Revêtements sol gel TiO₂-SiO₂ naturellement super hydrophiles visant à développer des surfaces à nettoyage accure, Thèse de Doctorat, L'Ecole Doctorale, (20 Nov 2009).
27	A. Mennad, Les techniques de dépôt de couches minces et leurs applications, Revue des Energies Renouvelables, 18, 2015, 713 – 719.
28	AYADI Meriem, ELABORATIONS ET CARACTERISATIONS DE COUCHES MINCES D'OXYDE DE TITANE (TiO₂) OBTENUES PAR LA METHODE SOL-GEL, MEMOIRE DE MAGISTER, UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE, P8.
29	Saâd RAHMANE, ELABORATION ET CARACTERISATION DE COUCHES MINCES PAR SPRAY PYROLYSE ET PULVERISATION MAGNETRON, obtenir le diplôme de Doctorat, Universite Mohamed Kheider – Biskra, 18/12/2008, p20.
30	BERKANI Oualid, ELABORATION ET CARACTERISATION DE COUCHES MINCES D'OXYDE DE TITANE PAR LA METHODE SOL-GEL, THÈSE de Doctorat, UNIVERSITE CONSTANTINE 1, (Algérie), 2013, P13.
31	LOUALI Sabrina, Élaboration et étude des propriétés physiques du couple d'oxydes SnO₂/TiO₂ en couches minces, MEMOIRE DE MASTER, Université Larbi Tebessi – Tébessa, (Algérie), 2016, P13, 17.
32	MOHAMED CHERIF BENACHOUR, Elaboration et caractérisation des couches minces de TiO₂ dopées à l'erbium, à différentes températures et épaisseurs, MEMOIRE DE MAGISTER, UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE, (Algérie), 2011, P18, 21.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

33	Samia CHAGUETMI, Etude photocatalytique et photoélectrochimique des nanofibres de TiO₂ supportées sur des plaques de titane et sensibilisées par des nanoparticules de ZnS et de CdS, THESE DE DOCTORAT, UNIVERSITE DE CONSTANTINE 1, (Algérie), /05/2014, P13.
34	BANOUEH Tarek. AOUN Dyhia, Elaboration des couches minces par le procédé Sol-Gel type Spin Coating, Mémoire MASTER ACADEMIQUE, Université Akli Mohand Oulhadj - Bouira -, 2017/2018, P26.
35	Fadi Choueikani, Étude des potentialités de couches minces sol-gel dopées par des nanoparticules magnétiques pour la réalisation de composants magnéto-optiques intégrés, Physique [physics], Université Jean Monnet - Saint-Etienne, 28 mai 2008, Français <tel-00382361> p47.
36	Karima MADOU, ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS PHOTOPHYSIQUES DE TiO₂-SiO₂ EN PRÉSENCE D'UN COLORANT ET SON APPLICATION, Doctorat En Sciences UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS – SÉTIF 1, 17/10/2019, P44.
37	MEDJALDI Farida, Préparation et caractérisation de couches minces d'oxyde de titane (TiO₂) et du couple d'oxydes (TiO₂/SnO₂), MEMOIRE, UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE, 24/06/2012, P48.
38	HARIECHE BARKAHOUM, ELABORATION ET CARACTERISATION DES MATRICES DOPEES PAR DES AGREGATS DES SEMI-CONDUCTEURS, obtenir le diplôme de Doctorat, UNIVERSITE MENTOURI DE CONSTANTINE, 28/06/2012, P53.
39	BOUSSOUM Ouiza, Etude de l'effet d'une couche mince de TiO₂ sur les paramètres d'une cellule solaire au Silicium, MEMOIRE DE MAGISTER, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 26/06/2011, P59.
40	Othmane Mohamed, Dé pôt et caractérisation des couches minces D 'oxyde de Zinc par spray pyrolyse Ultrasonique, Mémoire Université Mohamed kheider-Biskra, 2010.
41	MEHADJEBI SARA, La synthèse des nano poudres de CuO avec la méthode précipitation Sol-Gel en utilisant le précurseur CuSO₄ et l'étude de leurs propriétés structurales et optiques, MEMOIRE UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE, 12/11/2015.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

42	KHECHBA Mourad, Caractérisation de la réaction interfaciale entre une couche mince de tungstène et un substrat d'aci, MEMOIRE UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE, 2008, P47.
43	LAKHDAR TOUMI Abdaerrahmane, Elaboration et caractérisation de couches minces originales pour les application aux cellules solaires, MEMOIRE DE MAGISTER, UNIVERSITE D'ORAN ES-SENIA, P46.
44	TOUBAL BADREDDINE, ETUDE DE L'INFLUENCE DES ÉLÉMENTS FERROMAGNÉTIQUES SUR LES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES COUCHES MINCES DE TiO₂, THESE UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE 1, 07/09 /2017, P69.
45	KERMICHE Fouad, Elaboration de couches minces ZnO par ablation laser et caractérisation physique, Thèse, Université Frères Mentouri Constantine, 2015, P54.
46	HANINI Faouzi, Etude des propriétés physiques de couches minces TiO₂ élaborées par différentes techniques, THESE UNIVERSITE CONSTANTINE 1, 27/11/2014, P41.
47	Ammer mosbah, Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc, THESE, UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE, 14/07/2009, P77.

Résumé :

Nous avons préparé des couches minces de dioxyde de titane (TiO₂) par la technique Dip-coating, à différentes températures de recuit (500°C – 550°C – 650°C – 650°C). Les propriétés morphologiques, compositions chimique, structurales et optiques sont étudiés en utilisant les techniques MEB, EDS, diffractions des rayons X (DRX) et spectroscopie UV–visible, respectivement.

L'effet de températures de recuit sur la morphologie des couches minces TiO₂ est clairement observé par le recouvrement des substrats de verre par technique de Dip-coating. Le spectrophotomètre UV- Visible confirme qu'il est possible d'obtenir de bons films transparents avec une transmittance de 70 à 85% dans le visible. La valeur gap optique augment arrive à $E_g = 3,84$ eV, à la température de recuit égal à 650°C, cette augmentation est due à une faible teneur en O et à une richesse en Ti.

Mots clés :

Couches minces, TiO₂, Dip-coating, Microscopie Electronique à Balayage (MEB).

ملخص :

قمنا بتجهيز طبقات رقيقة من ثاني أكسيد التيتانيوم (TiO₂) بتقنية الطلاء الغاطس ، في درجات حرارة مختلفة للتلدين (500 °C - 550 °C - 650 °C - 650 °C). تمت دراسة الخصائص المورفولوجيا والتركيبات الكيميائية و التركيبية و البصرية باستخدام تقنيات المسح المجهر الإلكتروني (MEB) وحيود الأشعة السينية (DRX) وتقنيات التحليل الطيفي المرئي للأشعة فوق البنفسجية على التوالي.

لوحظ تأثير درجات حرارة التلدين على شكل أغشية TiO₂ الرقيقة بوضوح من خلال طلاء ركائز الزجاج بتقنية الطلاء الغاطس. يؤكد مقياس الطيف الضوئي المرئي بالأشعة فوق البنفسجية أنه من الممكن الحصول على أغشية شفافة جيدة بنفاذية 70 إلى 85% في المرئي. تصل قيمة الفجوة الضوئية المتزايدة إلى الكنترو فولت $E_g = 3.84$ ، عند درجة حرارة التلدين التي تساوي 650 °C ، وتعزى هذه الزيادة إلى انخفاض محتوى أكسيد O وارتفاع في محتوى التيتانيوم Ti.

الكلمات المفتاحية :

الأغشية الرقيقة، TiO₂ (ثنائي أكسيد التيتانيوم) ، الطلاء بالغمس ، المسح المجهر الإلكتروني (MEB).