



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 :
BEKHOUCHA SELWA

Le : dimanche 27 septembre 2020

L'effet de la vitesse de tirage sur les caractéristiques des couches minces TiO₂ super-hydrophilique élaboré par voie sol gel (Dip-coating)

Jury :

Pr	BEN TEMAM Hachemi	Pr	Université de Biskra	Président
Dr	GUETTAF TEMAM Elhachmi	MCA	Université de Biskra	Rapporteur
Pr	Merzougui Abdelkrime	Pr	Université de Biskra	Examineur

Année universitaire : 2019 – 2020

وَقَدْ
رَبَّنَا صَلِّ وَسَلِّمْ
وَعَلَى آلِهِ وَأَسْبَاطِهِ أجمعين

Remerciement

Je remercie **ALLAH** tout puissant de m'avoir accordé la volonté et le courage pour réaliser ma mémoire.

Je remercie vivement Monsieur Dr. **GUETTAF TEMAMElhachmi**, Maître de Conférences à l'université de Biskra pour m'avoir dirigé au cours de ce travail et pour m'avoir fait bénéficier de ces compétences scientifiques, ses qualités humaines et sa constante disponibilité.

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

Mes grands remerciements à Monsieur Pr. **MERZOUGUI Abdelkrim**, Maître de Conférences à l'Université de Biskra, d'avoir accepté d'examiner ce travail.

J'exprime mes sincères remerciements à tous les profs qui m'ont enseigné dans l'université de Biskra.

Je tiens à remercier tous ceux qui m'ont aidé de loin ou de près à faire ce travail, en particulier: **M.H.Zerroune**. Enfin nous tenons à exprimer notre reconnaissance à tous nos amis: **M.Kenza**, **B.Afaf**, **G.Merzeka**, **M.Nour**, **T.Sehila**. Pour le soutien moral qu'ils m'ont attribué.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

Mes chers parents

Mes frères : Abdelali, Zinedine, Mohamed Najib, Jalaldine.

Ma chère sœur : kenza.

Mon amie : kenza.

A tous mes collègues de promotion.

A tous ceux que j'aime et m'aiment.

Tous qui donnent une contribution de réalisation de ce mémoire.

A tous mes collègues de promotion.

Table Des Matières

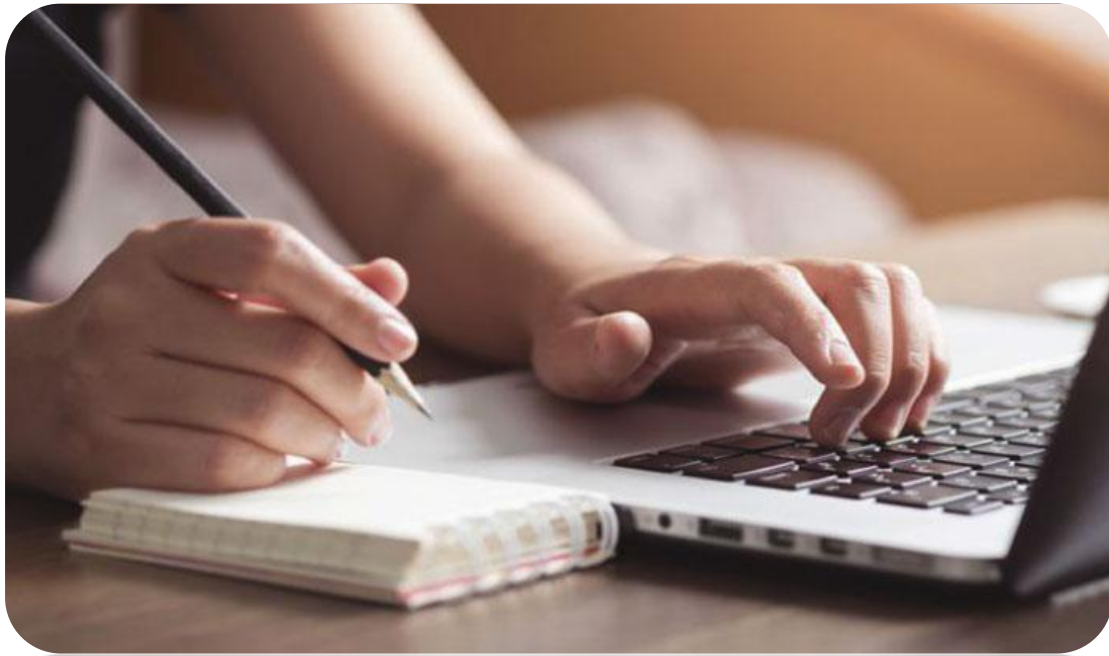


Table Des Matières

Dédicace	I
Remerciement	II
Table des matières	IV
Liste des symboles	VIII
Liste des figures	IX
Liste des tableaux	XI
Introduction	2
Chapitre I : Le dioxyde de titane et le procédé Sol-Gel	
I. 1 Généralités sur les couches minces	5
I. 1.1. Définition d'une couche mince	5
I.1.2.Les différentes techniques de déposition	6
I.1.2.1.Méthode physique	7
I.1.2.1.1.Dépôts physiques en phase vapeur PVD	7
I.1.2.1.2.L'évaporation sous vide	7
I.1.2.1.3.La pulvérisation cathodique	8
I.1.2.1.4.Ablation laser (Pulse Laser De position PLD)	9
I.1.2.2. La méthode chimique	10
I.1.2.2.1.Déposition chimique en phase vapeur C V D	10
I.1.2.2.2.La méthode "Spray Pyrolyse"	12
I.1.2.2.3. Méthode "Sol-gel"	13
I.1.2.2.3.1.principe de la méthode Sol-gel	13
I.1.2.2.3.2. Réactions chimiques prédominantes	14
a)Réaction d'hydrolyse	14

b) Réaction de condensation	15
c) L'alcoxolation	16
d) L'oxolation	17
I.1.2.2.3.3. La transition sol-gel	18
I.1.2.2.3.4. L'influence de différent paramètre sur la couche mince deTiO2	19
I.1.2.2.3.5. Paramètres influençant la cinétique des réactions	20
a)Le taux d'hydrolyse	20
b) La concentration en alcoxyde	20
c)Les vitesses de réaction	20
d) Le solvant	20
e) Le PH du sol (choix de catalyseur)	21
I.1.2.2.3.6. Gélification et structure du gel	22
I.1.2.2.3.7. Vieillissement des gels	22
I.1.2.2.3.8. Séchage du gel	23
a) Xérogel	24
b) Aérogel	24
I.1.2.2.2.9. Les différentes méthodes de dépôt de couches minces par sol-gel	25
A. La méthode de trempage- tirage ou dip-coating	25
B. Centrifugation « Spin-coating »	26
C. Flow coating	27
D.Meniscus-Coating ou l'enduction laminaire	28
I.1.2.2.3.10. Les avantages et les inconvénients du procédé sol-gel	29
Les avantages du procédé sol-gel	29
Les limites du procédé sol gel	29
I.2. Le Dioxyde de titane	29
I.2.1.Définition le Dioxyde de titane	29
I.2.2. Structures cristallines de TiO₂	30
I.2.2.1.La structure rutile	31
I.2.2.2.La structure anatase	32

II.2.2.3.La structure brookite	33
I.2.3. Propriétés de l'oxyde de titane TiO ₂ en couche mince	35
I.2.3.1. Propriétés électroniques de TiO ₂	35
I.2.3.2. Propriétés optiques de TiO ₂	35
A .gap de TiO ₂	35
B. Indice de réfraction	35
I .2.3.3. Propriétés électriques	35
I.2.4. Les applications des couches minces TiO ₂	36
I.2.4.1.En poudre	36
I.2.4.2.En couche mince	37
I .2.4.2.1.Applications photovoltaïques	39
I.2.4.2.2.Les phénomènes "super-hydrophile"	40
I.2.4.2.3. Application dans l'optique	40
I.2.4.2.4. Capteurs de gaz	41
<u>Chapitre II</u> : Techniques expérimentales	
II.1. Les étapes expérimentales	44
II.1.1.Préparation de la sol-gel	44
II.1.1.1.produit chimiqueutilisé	44
II.1.1.2.Etapes de la préparation de la solution	44
II.1.1.3. Choix du substrat de dépôt	47
II.1.1.3.1. Nettoyage des substrats	48
II.2. Dispositif de dépôt (trempage tirage ou dipcoating)	48
II.3. Traitement thermique	51
II.3.1.Séchage	51
II.3.2. Recuit	51
II.2.1.Caractérisation structurales	53

II.2. Techniques de Caractérisation des couches minces TiO₂	53
II.2 .1.1.Caractérisation structurale par la diffraction des rayons X DRX	53
II.2 .1.1.1.Principe de fonctionnement	53
II.2.1.1.2. Détermination de la taille des grains	55
II.2.1.1.3. L'appareillage utilisé dans cette étude	56
II.2.1.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)	57
II.2.1.3. Les Rayons X (ou photons X) analyse EDS	59
II.2.2. Techniques Caractérisation des propriétés optiques	60
II.2.2.1. Spectrophotométrie UV-Visible	60
II.2.2.1.1.Mesure de l'épaisseur	62
II.2.2.1.2.Le Coefficient d'absorption	64
II.2.2.1.3. Gap optique	65
II.2.2.1.4. Détermination de l'énergie d'Urbach	66
<u>Chapitre III</u> :Résultats et Discussion	
III.1. L'état Morphologique	59
III.2. Composition chimique	70
III.3.Les propriétés structurales	73
III.3.1. Analyse par diffraction des rayons X	73
III.3.2. Taille des grains	74
III.4. Les propriétés optique	76
III.4.1. Transmittance	76
III.4.2. Spectres d'absorption	77
III.4.3. Gap optique	77
Conclusion Générale	81
Références bibliographiques	84
Résumé	/

Liste des symboles

Nomenclature

TTIP :	Isopropoxyde de titane.
AcOH :	Acide acétique.
IPA :	Isopropanole.
CVD :	Dépôt chimique en phase vapeur.
PVD :	Dépôt physique en phase vapeur.
TiO₂ :	Dioxyde de titane.
D :	taille des grains.
θ :	l'angle de diffraction.
λ :	Longueur d'onde.
h k l :	Plans réticulaire.
d_{hkl} :	Distance inter réticulaire.
FWHM :	Largueur à mi-hauteur.
T :	coefficient de transmission.
α :	coefficient d'absorption.
n :	Indice de réfraction du film.
S :	Indice de réfraction du substrat
d :	L'épaisseur du film.
E_g	Gap optique.
E₀₀ :	Désordre.
hν :	L'énergie de photon.

Liste Des Figures

<i>Figure N°</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
Figure I.1	Présentation des principaux procédés de dépôt de couches minces.	6
Figure I.2	a) Schéma de principe de l'évaporation. b) les procédés de chauffage en Evaporation sous vide.	8
Figure I.3	Schéma général d'un bâti de pulvérisation et plasma rosé observé lors de la pulvérisation de la cible.	9
Figure I.4	Principe de l'ablation laser PLD.	10
Figure I.5	Illustration des diverses étapes du procédé CVD.	11
Figure I.6	Diagramme schématique d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse.	12
Figure I.7	Schéma conventionnel pour le procédé Sol-Gel.	14
Figure I.8	Schématisation du processus d'hydrolyse.	15
Figure I.9	processus de condensation.	16
Figure I.10	Mécanisme d'alcoxolation des alcoxydes métalliques $M(OR)_n$.	17
Figure I.11	Mécanisme d'oxolation des alcoxydes métalliques $M(OR)_n$.	18
Figure I.12	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.	19
Figure I.13	Différents assemblages possibles des amas polymériques suivant le type de catalyse.	21
Figure I.14	Les différentes étapes de formation des gels.	22
Figure I.15	Evaporation des solvants.	23
Figure I.16	Types de séchages.	23
Figure I.17	Développement de matériau de propriétés distinctes par différentes méthodes.	24

Figure I.18	Schématisation de la structure interne d'un aérogel.	25
Figure I.19	Dépôt de couches minces par trempage-tirage : le substrat est immergé dans la solution puis remonté à une vitesse constante.	26
Figure I.20	Les changements structuraux du film déposé par la voie dip-coating.	26
Figure I.21	Dépôt de couches minces par spin-coating : les quatre étapes du dépôt (ω représente la vitesse de rotation du substrat).	27
Figure I.22	Dépôt de couches minces par flow-coating.	28
Figure I.23	Dépôt de couches minces par Meniscus-Coating ou l'enduction laminaire.	28
Figure I.24	Dioxyde titane.	30
Figure I.25	Espèces minérales formée d'oxyde de titane: (a) anatase; (b) rutile; (c) brookite.	31
Figure I.26	a) Structure de la phase rutile de TiO ₂ . (Ti en bleu, O en rouge)(b) Structure de l'octaédreconstituti du rutile.	31
Figure I.27	(a) Structure de la phase anatase de TiO ₂ . (Ti en bleu, O en rouge)(b) Structure de l'octaédreconstituti de l'anatase.	32
Figure I.28	(a) Structure de la phase brookite de TiO ₂ . (Ti en rouge, O en bleu)(b) Structure de l'octaédreconstituti de la brookite.	33
Figure I.29	Domaines d'application du dioxyde de titane.	36
Figure I.30	les différentes applications photo catalytiques du TiO ₂ en couches minces.	38
Figure I.31	Schéma représentatif du principe d'une vitre autonettoyante.	38
Figure I.32	Représentation des principales réactions clés se produisant dans une cellule à colorant dite de Grätzel.	39
Figure I.33	phénomène super hydrophile sur un panneau solaire.	40
Figure I.34	Schéma de propagation d'un rayon lumineux dans un guide d'onde planaire.	41
Figure II.1	les étapes de la préparation du sol-gel.	45
Figure II.2	Protocole d'élaboration des couches minces de TiO ₂ .	46
Figure II.3	Substrats en verre et stylo à pointe en diamant.	47
Figure II.4	Dispositif expérimental de tirage des couches utilisé au Laboratoire Couches Minces et Application de l'université Mohammed Khider Biskra	49

Figure II.5	Formation d'un film mince par dip-coating.	50
Figure II.6	Les étapes de réglage.	50
Figure II.7	Le principe du trempage –Tirage (dip-coating).	51
Figure II.8	Influence du séchage et traitement thermique sur la porosité des couches minces.	52
Figure II.9	Schéma de principe du diffractomètre.	54
Figure II.10	principe de la loi de Bragg.	55
Figure II.11	Illustration montrant la définition de β =FWHM à partir du spectre de diffraction de rayons X.	56
Figure II.12	Diffractomètre du type MiniFlex600.	56
Figure II.13	Interaction entre les électrons incidents et l'échantillon.	57
Figure II.14	Représentation schématique d'un microscope électronique à balayage.	58
Figure II.15	Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et (EDS).	58
Figure II.16	Schéma des phénomènes qui se produisent durant la caractérisation MEB.	59
Figure II.17	Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau.	61
Figure II.18	Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible.	61
Figure II.19	Système d'une couche mince absorbante sur le substrat transparent épais.	62
Figure II.20	Méthode des franges d'interférences pour la détermination de l'épaisseur.	63
Figure II.21	Variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie des photons.	65
Figure II.22	Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes.	65
Figure II.23	Détermination du gap d'énergie.	66
Figure II.24	Variation de $\ln(\alpha)$ en fonction de $h\nu$.	67
Figure III.1	Micrographies MEB des couches minces TiO ₂ recuits pendant 1h30min à 550°C pour différentes vitesse de tirage: (A) V=400 $\mu\text{m/s}$, (B) V= 600 $\mu\text{m/s}$, (C) V= 800 $\mu\text{m/s}$ et (D) V= 1000 $\mu\text{m/s}$.	69
Figure III.2	Analyse d'EDS de films de TiO ₂ déposés à 550°C et formés pour différentes vitesses de tirage.	71
Figure III.3	Influence de la vitesse de tirage sur la composition chimique des couches minces TiO ₂ élaborées par la méthode sol-gel (dip-coating).	72

Figure III.4	Diagrammes de diffraction X de 5-couches de TiO ₂ obtenues pour différentes vitesses de tirage et recuites à la température 550 °C.	73
Figure III.5	Variation de la taille des grains des couches minces TiO ₂ en fonction de la vitesse de tirage qui correspond au plan (101).	75
Figure III.6	Spectres de transmittance de 5-couches minces de TiO ₂ obtenues pour différentes vitesses de tirage et recuites à la même température (550 °C).	76
Figure III.7	Spectres d'absorption de 5-couches minces de TiO ₂ obtenues pour différentes vitesses de tirage et recuites à la même température (550 °C).	77
Figure III.8	Détermination du gap optique par la méthode d'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour des couches minces de TiO ₂ .	78
Figure III.9	Variation du gap optique des couches minces TiO ₂ en fonction de la vitesse de tirage.	79

Liste Des Tableaux

<i>Tableau N°</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
Tableau I.1	Caractéristiques des différentes structures de TiO ₂ .	34
Tableau II.1	Conditions opératoires d'élaboration des couches minces TiO ₂ .	50
Tableau III.1	la composition chimique des couches minces TiO ₂ élaborées par la méthode sol-gel (dip-coating) à différentes la vitesse de tirage.	73
Tableau III.2	Variation de la taille des grains des couches minces TiO ₂ en fonction de la vitesse de tirage.	74
Tableau III.3	L'évolution du gap optique en fonction de température de substrat Le tableau suivant nous donne les différentes valeurs du gap pour différentes vitesses de tirage.	78

Introduction générale



Introduction générale

Le dioxyde de titane (TiO₂) a suscité une attention particulière durant ces dernières années, en raison de ses propriétés chimiques, électriques et optiques remarquables. Le TiO₂ est peu onéreux, non toxique, biocompatible et chimiquement stable. Ayant une large bande interdite et un indice de réfraction élevé, il présente aussi une transmittance élevée dans les régions spectrales du visible et de l'infrarouge proche. Ces avantages ont fait du TiO₂ en couches minces, un matériau de choix dans plusieurs domaines d'application, notamment, la photo catalyse, les cellules photovoltaïques, les revêtements anti-réfectifs, les guides d'ondes optiques, les cristaux photoniques et les senseurs de gaz [1].

Les couches minces d'oxyde de titane peuvent être réalisées par différentes techniques (l'Épitaxie par jets moléculaires, l'ablation laser, dépôt chimique en phase vapeur, pulvérisation cathodique...etc). Le procédé sol-gel est reconnu comme étant l'une des méthodes d'élaboration de couches minces la plus simple et la plus performante en termes de qualité de couches et de son coût de revient[2].

Comparé à d'autres méthodes d'élaboration, le procédé **Sol-Gel** est une méthode assez récente permettant de produire des matériaux oxydes (verres, céramiques ...etc). Les avantages inhérents à la chimie sol-gel en ont fait une méthode très populaire, l'utilisation de réactifs chimiques très purs garantit à son tour la pureté des matériaux synthétisés, la stœchiométrie des différents éléments chimiques peut être facilement contrôlée en mélangeant les différents précurseurs dans la solution initiale, la faible viscosité (en général) permet d'obtenir une bonne homogénéité à l'échelle moléculaire. Ces différentes propriétés font du procédé **Sol-Gel** une méthode de choix pour l'élaboration de matériaux amorphes ou cristallisés[3].

L'objectif de cette étude est l'effet de la vitesse de tirage sur les propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de TiO₂ par la méthode **Sol-Gel** précisément le procédé **dip-coating ou trempage-tirage**, à partir duquel nous tachons d'optimisé les conditions d'élaboration afin d'avoir des couches minces de TiO₂ de bonne qualité adéquat pour les appliqués aux la photocatalyse et les cellules solaires.

Ce travail est présenté en trois chapitres, comme suit :

- ✚ **Le premier chapitre** : est consacré à une recherche bibliographique sur les couches minces ,Méthodes d'élaboration des couches minces, Sol gel, Méthodes d'application du sol gel, Dip-coating , Avantages et Inconvénients du sol-gel , En dernier lieu structures et propriétés de TiO₂, propriétés physiques de dioxyde de titane et ses applications.
- ✚ **Le deuxième chapitre** : décrit les techniques d'élaboration et de caractérisation des couches minces de TiO₂ déposées sur des substrats de verre par la technique **dip-coating**.
- ✚ **Le troisième chapitre** : présente les résultats expérimentaux ainsi que leurs interprétations, concernant l'effet de la vitesse de tirage sur les propriétés structurales, morphologique et optique des couches minces de TiO₂ élaborées par la technique de **dip-coating**.

Le mémoire finit par une conclusion générale qui résume l'ensemble des résultats obtenus.

Chapitre I

Généralités sur les couches minces TiO_2



Ce chapitre est partagé en deux parties. La première partie est consacrée les méthodes de l'élaboration des couches minces. Dans la deuxième partie est réservé pour la définition de l'oxyde de titane ainsi que leurs propriétés structurale, optiques et électriques. Le chapitre donne aussi une idée sur les domaines d'applications de l'oxyde de titane.

I.1.Généralités sur les couches minces

I. 1.1. Définition d'une couche mince

Une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur a été fortement réduite de telle sorte qu'elle s'exprime en Angstrom et que cette faible distance entre les deux surfaces limites (ce quasi bidimensionnel) entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques.

La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et à l'état de couches minces est 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 sont prépondérants.

Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible et plus cet effet de bidimensionnelle sera importante, et qu'inversement lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif. L'intérêt des couches minces provient essentiellement de l'utilisation économique des matériaux en rapport avec les propriétés physiques et de la simplicité des technologies mise en œuvre pour leur réalisation. Une grande variété de matériaux est utilisée pour produire ces couches minces.

Citons les métaux, alliages, composés réfractaires (oxydes, nitrures, carbures), les composés intermétalliques et les polymères. La seconde caractéristique essentielle d'une couche mince est que, quelle que soit la procédure employée pour sa fabrication, une couche mince est toujours solidaire d'un support sur lequel elle est construite (même s'il arrive parfois que l'on sépare le film mince dudit support). En conséquence il sera impératif de tenir compte de ce fait majeur dans la conception, à savoir que le support influence très fortement les propriétés structurales de la couche qui y est déposée. Ainsi une couche mince d'un même matériau, de

même épaisseur pourra avoir des propriétés physiques sensiblement différentes selon qu'elle sera déposée sur un substrat isolant amorphe tel le verre, ou un substrat monocristallin de silicium par exemple. Le but de la couche mince est de donner des propriétés particulières à la surface de la pièce tout en bénéficiant des propriétés massives du substrat[4].

I.1.2. Les différentes techniques de dépôt

Les méthodes utilisées pour le dépôt des couches minces peuvent être divisées en deux groupes basés sur la nature du processus physique ou chimique du dépôt (**Figure I.1**). Les méthodes physiques incluent le dépôt physique en phase vapeur dite "PVD" (Physical Vapor Deposition), l'ablation laser, l'évaporation thermique, et la pulvérisation Cathodique "Sputtering". Les méthodes chimiques incluent, les méthodes de dépôt en phase gazeuse et en phase liquide. Les méthodes en phase gazeuse sont : le dépôt à vapeur chimique (Chemical Vapor Deposition CVD) et l'épitaxie à couche atomique (Atomic Layer Epitaxy ALE), tandis que les méthodes de spray pyrolyse, sol-gel, spin-coating et dip-coating emploient des solutions comme précurseurs [5].

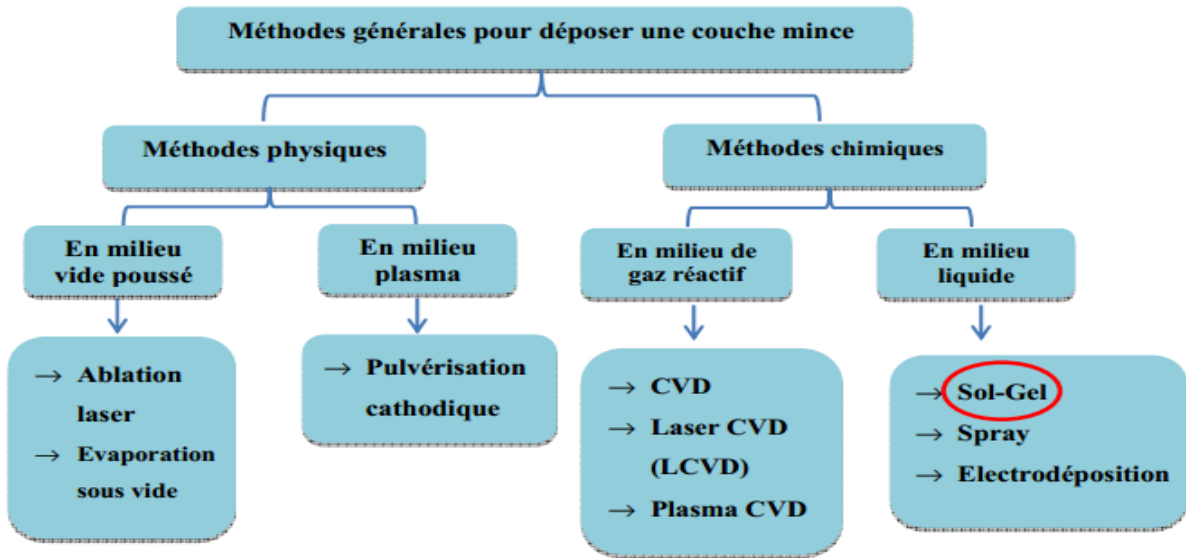


Figure I.1:Présentation des principaux procédés de dépôt de couches minces [6].

I.1.2.1.Méthode physique:**I.1.2.1.1.Dépôts physiques en phase vapeur PVD :**

Les dépôts physiques en phase vapeur consistent à utiliser des vapeurs du matériau à déposer pour réaliser un dépôt sur un substrat quelconque. Ces procédés regroupent principalement l'évaporation, l'ablation laser et la pulvérisation sous toutes ses formes.

Dans la réalisation d'une couche mince, on peut distinguer les trois étapes suivantes: la création de la ou des espèces à déposer, sous forme d'atomes, de molécules ou de clusters (groupes d'atomes ou de molécules), le transport de ces espèces en phase vapeur de la source vers le substrat, le dépôt sur le substrat et la croissance de la couche.

Le dépôt en phase vapeur physique (PVD) présente beaucoup d'avantages par rapport au dépôt en phase vapeur chimique déjà parce que les films sont plus denses et le processus est relativement facile à contrôler[7].

I.1.2.1.2.L'évaporation sous vide

Cette méthode consiste simplement à évaporer ou à sublimer le matériau à déposer dans un creuset sous vide en le chauffant à haute température par différents moyens. L'évaporation est effectuée sous un vide poussé (pression de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-4} Pa) dans le but d'augmenter sa vitesse qui dépend aussi de la température de la source, de la distance entre le creuset et le substrat et du coefficient de collage des espèces évaporées sur le substrat. Elle varie classiquement de 1 nanomètre par minute à 10 micromètres par minute.

Le flux de vapeur est localisé et directionnel, il est souvent nécessaire d'imprimer au substrat un mouvement de rotation ou de translation par rapport à la source d'évaporation, de manière à réaliser un dépôt homogène et d'épaisseur uniforme.

Les meilleurs résultats sont obtenus sur des surfaces pratiquement perpendiculaires au flux de vapeur. Lorsque la pression n'est pas suffisamment basse les dépôts sont peu adhérents et souvent amorphes.

Le chauffage dans l'évaporation s'effectue par plusieurs méthodes On cite:

- ❖ chauffage résistif : évaporation par effet Joule
- ❖ chauffage par faisceau d'électron : bombardement électronique
- ❖ chauffage par faisceau laser : appelé évaporation par ablation laser [7].

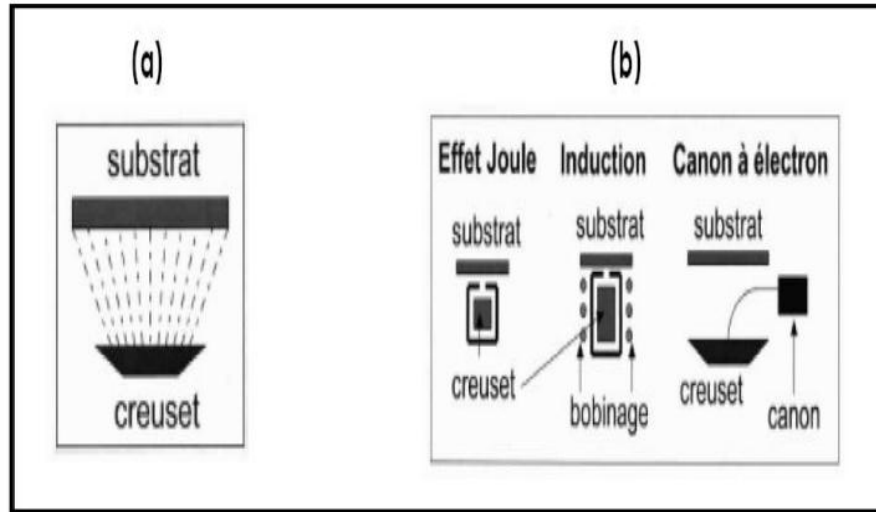


Figure I.2: a) Schéma de principe de l'évaporation. b) les procédés de chauffage en Evaporation sous vide [8].

I.1.2.1.3. La pulvérisation cathodique :

Tous les appareils de pulvérisations reprennent le schéma de base ci-dessous. Une cible et un substrat sont placés dans une chambre, où un vide secondaire est réalisé. Les ions de bombardement sont créés par le gaz introduit dans la chambre de pulvérisation (en général de l'argon), sous une pression de 10^{-3} Torr à 10^{-1} Torr selon les cas. Le plasma est, alors créé, par l'application d'une tension électrique (continue ou haute fréquence) sur la cible.

Cette tension peut varier entre 500 et 5000 Volts. Les ions positifs viennent alors bombarder la cathode alors que les électrons se déplacent vers l'anode. Il se crée autour de la cathode, à la suite de la différence de vitesses entre les ions et les électrons, un espace sombre appelé gaine [9].

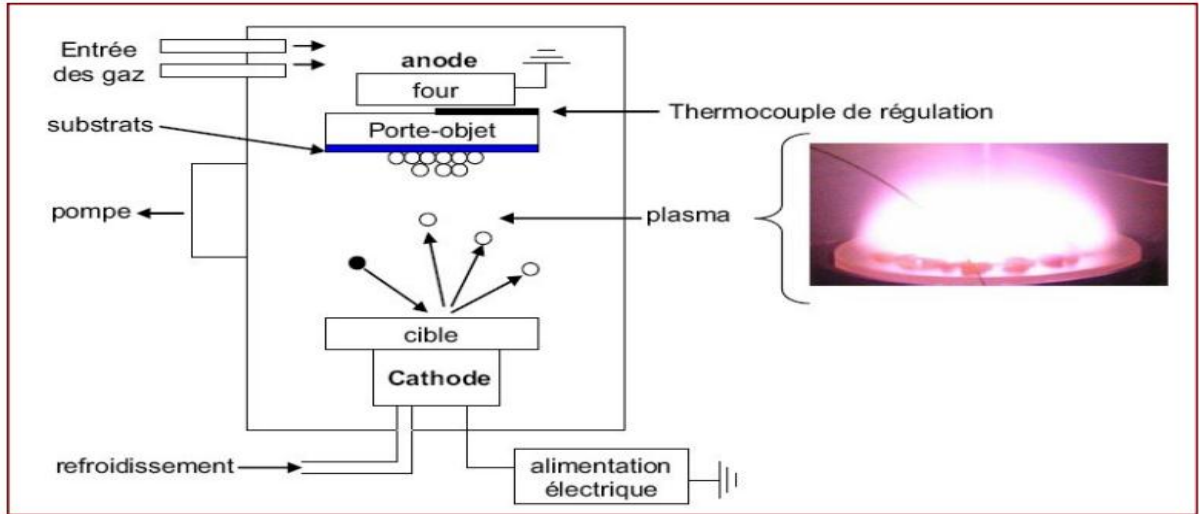


Figure I.3: Schéma général d'un bâti de pulvérisation et plasma rosé observé lors de la pulvérisation de la cible [9].

Il existe entre les parois de cet espace un champ électrique important qui accélère les ions qui se dirigent vers la cathode. Les ions bombardés sur la cible éjectent des atomes et créent des électrons secondaires, qui sont à leur tour accélérés par le champ électrique de l'espace sombre et ainsi entretiennent le plasma par des collisions. En somme pour que le plasma soit entretenu, il est nécessaire de créer suffisamment d'électrons secondaires (par une pression élevée, ou par une distance inter-électrode importante) [9].

I.1.2.1.4. Ablation laser (Pulse Laser Deposition PLD) :

Son principe est assez simple : un laser pulsé vient bombarder le matériau cible constitué du matériau à déposer. Lorsque sa densité de puissance est suffisamment élevée, une certaine quantité de matière est éjectée de la cible, perpendiculairement à sa surface, et va se déposer sur un substrat chauffé placé en face.

L'ablation laser présente un certain nombre d'avantages dont sa simplicité de mise en œuvre, un transfert stœchiométrique des éléments métalliques de la cible vers le substrat même dans le cas de matériaux complexes (tels que les oxydes par exemple), la possibilité d'utiliser des pressions élevées d'oxygène, la possibilité de réaliser des structures multicouches de matériaux différents en utilisant un carrousel de plusieurs cibles et, enfin, une très bonne adhérence et une

bonne cristallisation des dépôts in-situ favorisées par la grande vitesse d'éjection des espèces et une grande mobilité de celles-ci à la surface du substrat.

Le principal inconvénient de cette technique concerne la formation fréquente de gouttelettes de dimension typique de $1 \mu m$ nuisant à l'état de surface des films. On peut noter également une vitesse de dépôt faible ainsi que des problèmes d'uniformité en épaisseur [10].

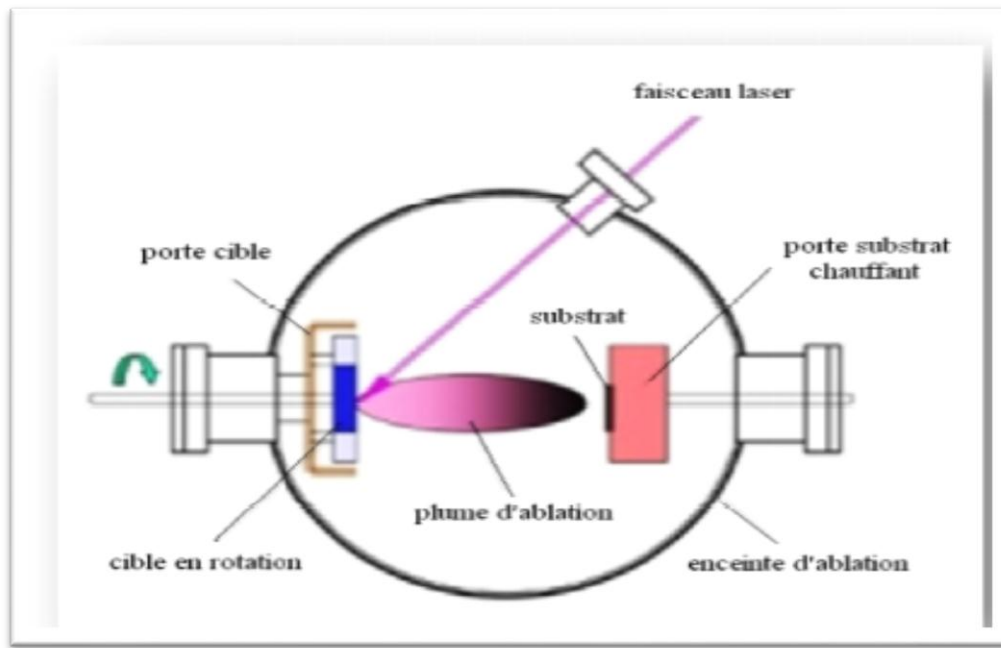


Figure I.4 :Principe de l'ablation laser PLD [11].

I.1.2.2. La méthode chimique :

I.1.2.2.1.Déposition chimique en phase vapeur CVD :

La technique CVD consiste à élaborer un matériau sous forme de couche mince, en transportant en phase vapeur des molécules et en les faisant réagir sur la surface de substrat.

Cette réaction chimique fournit comme produit solide le matériau désiré. Les autres produits de réaction doivent être gazeux afin d'être éliminés hors du réacteur.

Les molécules contenant les éléments du matériau à déposer sont appelées précurseurs et la pièce sur la surface de laquelle la réaction chimique doit avoir lieu est appelée substrat. Le précurseur est transporté jusqu'au substrat sous forme de vapeur, généralement par un gaz inerte

dit gaz vecteur. La décomposition au-dessus du substrat est généralement obtenue par activation thermique. La température du substrat fournit l'énergie d'activation nécessaire pour déclencher la réaction chimique et favoriser, lorsqu'elle est suffisamment élevée, la diffusion dans ce substrat des atomes apportés à la surface. Cette diffusion à l'état solide entraîne une modification des produits de réaction et assure généralement une bonne adhérence du film formé. Cette technique permet d'obtenir des couches d'épaisseur variable de pratiquement tous les métaux, alliages ou composés métalliques sur des matériaux conducteurs ou isolants. Un modèle cinétique global caractérisé par les étapes élémentaires indiquées sur la (**figure I.5**) et commentées ci-après permet de décrire un procédé CVD [12] :

1. transport du précurseur au-dessus du substrat;
2. diffusion du précurseur vers la surface du substrat;
3. adsorption du précurseur sur la surface du substrat;
4. diffusion des espèces sur la surface du substrat;
5. réaction de surface : formation du matériau et des espèces gazeuses;
6. désorption des espèces produites;
7. diffusion des résidus gazeux à travers la couche limite.

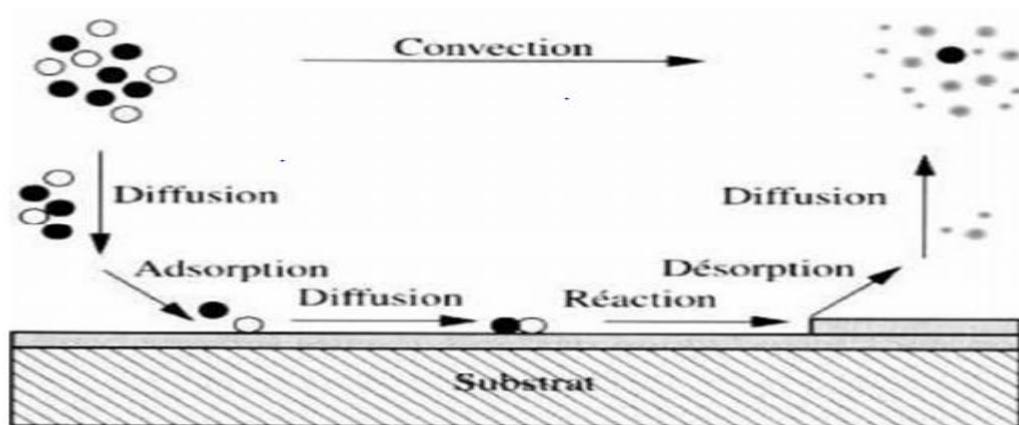


Figure I. 5:Illustration des diverses étapes du procédé CVD.

Sous l'impulsion des nombreuses applications, différentes variantes de cette technique se sont développées:

- **Low-pressure CVD (LPCVD):** la plus utilisée pour le contrôle de la qualité des couches.
- **Atomic layer CVD (ALCVD):** les dépôts successifs de couches de différents matériaux qui doivent réagir pour former une monocouche avant de débiter une autre.
- **Metalorganic CVD (MOCVD):** un procédé CVD basé sur le dépôt et la réaction (décomposition) en faisant appel à l'utilisation de précurseurs plus réactifs tels que les organométalliques réagissant à basses températures [12].

I.1.2.2.2. La méthode "Spray Pyrolyse":

Cette méthode consiste à projeter une solution vaporisée de deux ou plusieurs composés réactifs à l'aide d'un atomiseur sur un substrat chauffé ce qui permet d'activer thermiquement la réaction chimique entre les composés réactifs et le substrat. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés. L'expérience peut être réalisée à l'air ou dans une enceinte (ou une chambre de réaction) sous un certain vide, environ 50 torrs. Cette méthode basée sur le transfert de la chaleur et de la masse, dans des conditions instables, génère le déplacement des gouttelettes vers le substrat. Ces phénomènes ont, comme conséquences, des changements de la taille et de la composition de gouttelette, ce qui compose la réaction des précurseurs. Le point auquel ces transformations (changements) ont lieu dépend de la géométrie de l'équipement, de la nature du gaz vecteur et de son écoulement, de la solution de précurseur et, finalement, du profil de température entre le bec et le substrat [13].

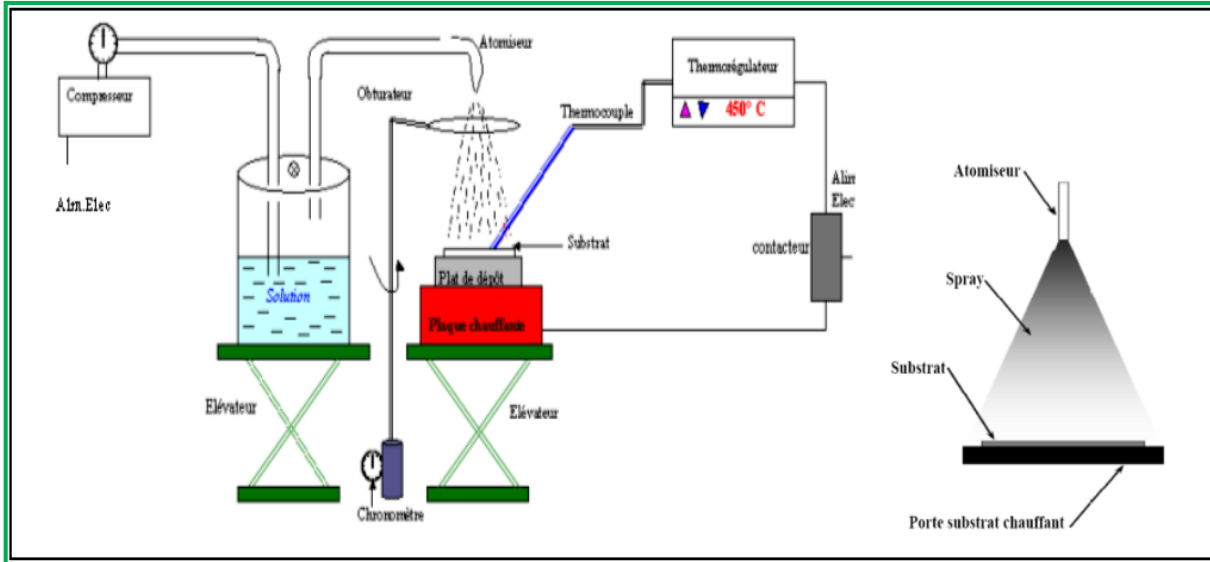


Figure I.6 : Diagramme schématisé d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse [14].

I.1.2.2.3. Méthode "Sol-gel":

Le procédé sol-gel est l'une des voies chimiques de préparation des matériaux de type oxydes métallique, céramiques et verres. Il consiste tout d'abord en la mise au point d'une suspension stable (**SOL**) à partir de précurseurs chimiques en solution. Ces "**sols**" vont évoluer au cours de l'étape de gélification par suite d'interactions entre les espèces en suspension et le solvant, pour donner naissance à un réseau solide tridimensionnel expansé au travers du milieu liquide. Le système est alors dans l'état "**GEL**". Ces gels dits "**humides**" sont ensuite transformés en matière sèche amorphe par évacuation des solvants (on obtient alors un aérogel) ou par simple évaporation sous pression atmosphérique (xérogel). Le dépôt proprement dit peut être réalisé de deux manières différentes [15].

I.1.2.2.3.1.principe de la méthode Sol-gel :

Le principe du procédé Sol-gel repose sur l'utilisation d'une succession de réactions d'hydrolyse-condensation à température proche de l'ambiante, pour préparer des réseaux d'oxydes, qui peuvent être à leur tour traités thermiquement.

L'appellation **sol-gel** est une contraction des termes "**solution-gélification**". Avant que l'état de gel soit atteint, le système est dans l'état liquide : il est constitué d'un mélange d'oligomères colloïdaux et de petites macromolécules. Cette dispersion stable de particules

colloïdales au sein d'un liquide est appelé "sol". Le gel est constitué d'un réseau d'oxyde gonflé par le solvant, avec des liaisons chimiques assurant la cohésion mécanique du matériau en lui donnant un caractère rigide, non déformable [16].

Le temps nécessaire au "sol" pour se transformer en "gel" est appelé temps de gélification (ou point de gel). Il existe deux voies de synthèse sol-gel, qui sont :

❖ **Voie inorganique ou colloïdale** : obtenue à partir de sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures) en solution aqueuse. Cette voie est peu chère, mais difficile à contrôler, c'est pour cela qu'elle est encore très peu utilisée. Toutefois c'est la voie privilégiée pour obtenir des matériaux céramiques [16].

❖ **Voie métalo-organique ou polymérique** : obtenue à partir des alcoxydes métalliques dans des solutions organiques. Cette voie est relativement coûteuse, mais permet un contrôle assez facile de la granulométrie. Dans les deux cas, la réaction est initiée par hydrolyse (ajout d'eau pour la voie alcoxy et changement de pH pour former des hydroxydes pour la voie inorganique) permettant la formation de groupes M-OH puis intervient la condensation permettant la formation de liaisons M-O-M. les deux voies de synthèse sont représentées sur la (figure. I.7) [16].

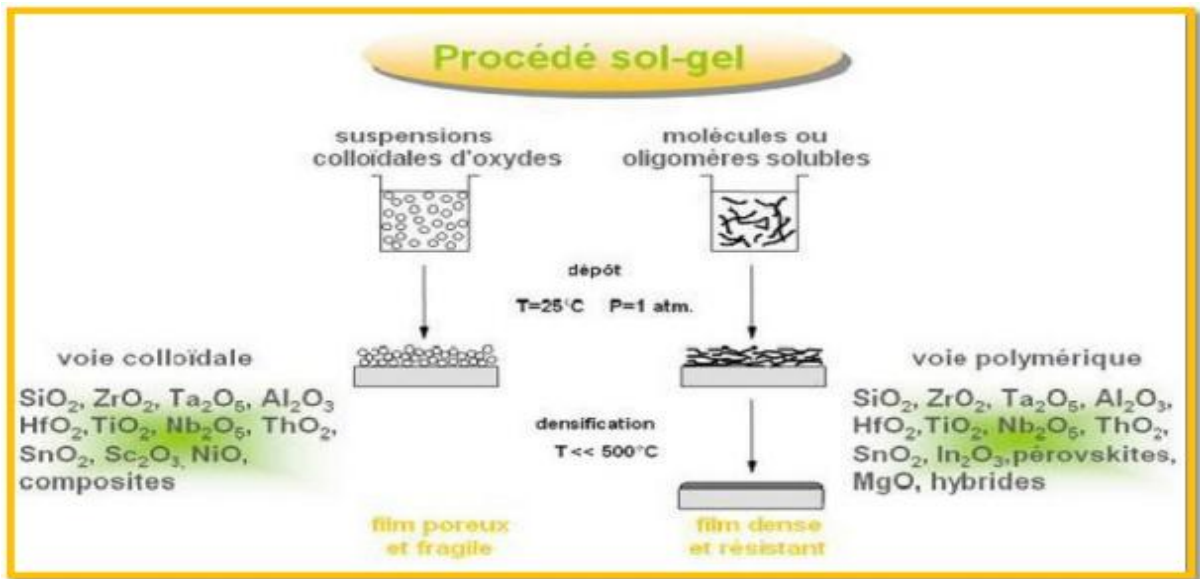


Figure .I.7 :Schéma conventionnel pour le procédé Sol-Gel[17].

I.1.2.2.3.2. Réactions chimiques prédominantes :

Ce procédé fait appel à des précurseurs moléculaires en solution qui se transforment progressivement en un réseau d'oxydes par des réactions de polymérisation. La solution de

départ est constituée d'un précurseur généralement un alcoxyde métallique de formule : M (OR) n ou M : est un métal de valence n et R une chaîne alkyle de type (-CnH2n+1) auquel un solvant s'ajoute ; parfois un catalyseur et de l'eau. A savoir que, la nature chimique du précurseur dicte le solvant et le catalyseur adéquat [18]. Les réactions prédominantes peuvent se décomposer en deux catégories :

a) Réaction d'hydrolyse :

L'hydrolyse d'une substance est sa décomposition par l'eau grâce aux ions H+ et OH provenant de la dissolution de l'eau (**figure I-8**). Donc, c'est la substitution nucléophile d'un ligand -OH par un ligand -OR. Cette réaction s'accompagne d'une consommation d'eau et d'une libération d'alcool c'est les groupements hydroxyles (R-OH) comme le montre la réaction chimique suivante[18] :

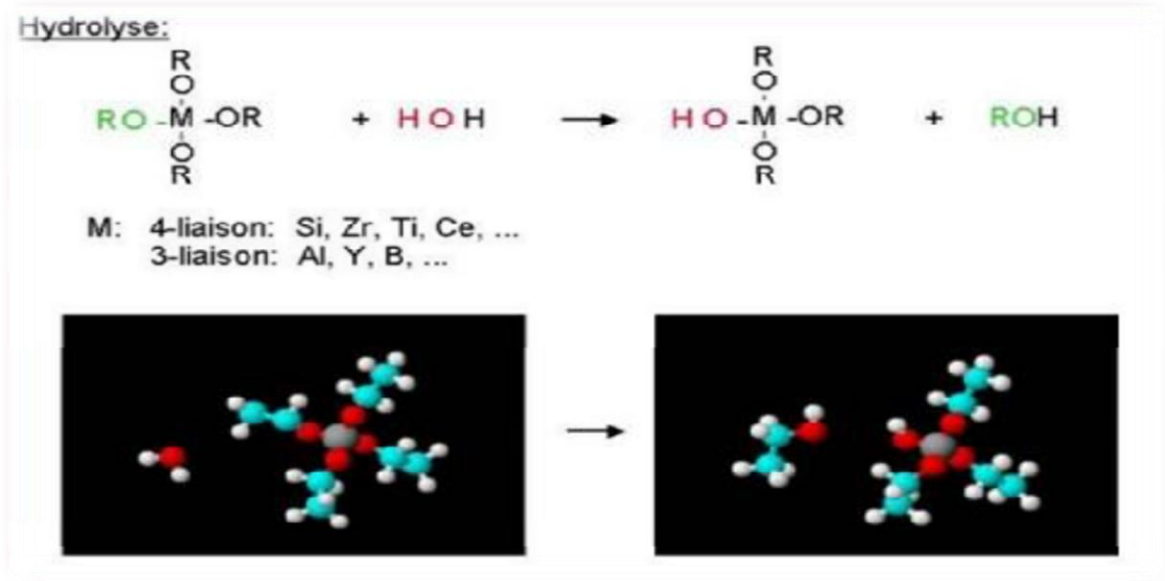


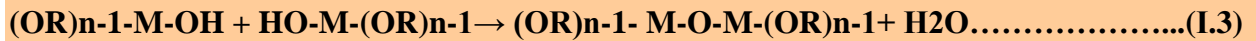
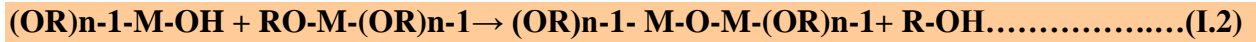
Figure I.8 : Schématisation du processus d'hydrolyse [18].

b) Réaction de condensation :

Les groupements (HO-M (-OR)n-1) générés au cours de l'hydrolyse réagissent soit entre eux en donnant une molécule d'eau (réaction3), soit avec une molécule de l'alcoxyde

M(OR) en donnant une molécule d'alcool (réaction 2) entraînant ainsi la création des ponts M-O-M ou chaque atome d'oxygène devient un pont reliant deux atomes du métal M. Ceci conduit à la formation d'un gel dont la viscosité augmente au cours du temps, ce gel contient des solvants et des précurseurs qui n'ont pas encore réagi[18].

Ce processus est régi par les réactions suivantes à température ambiante :



La deuxième réaction peut aussi être schématisée comme suit :

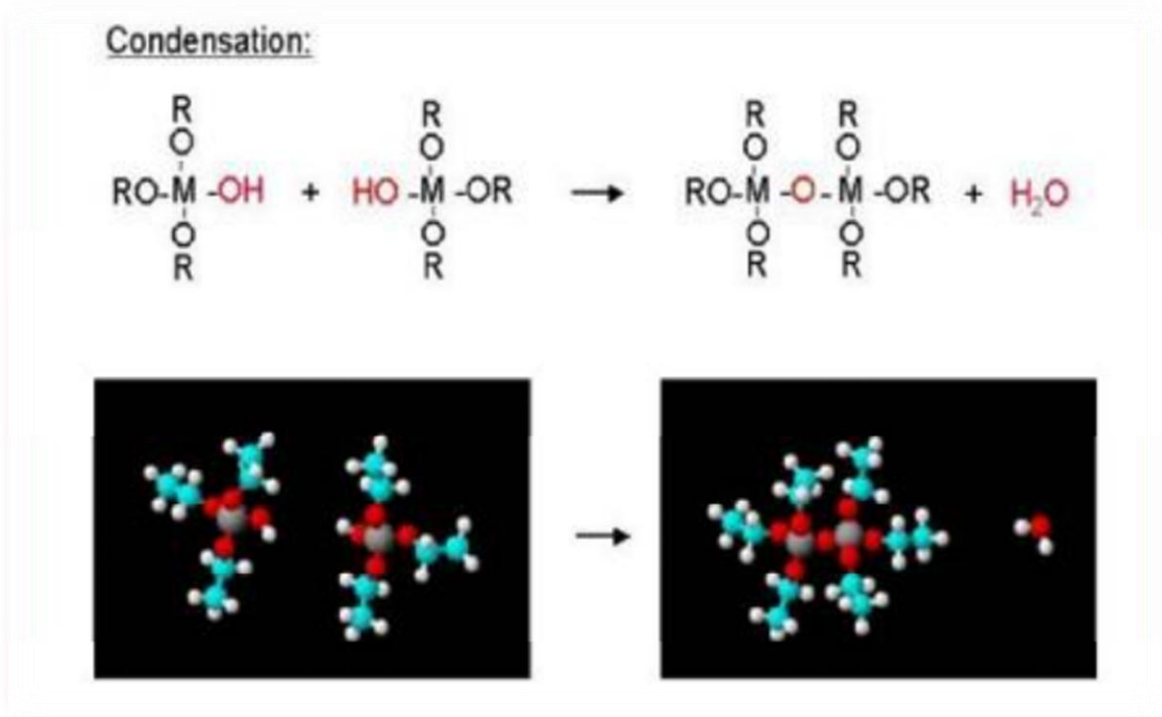
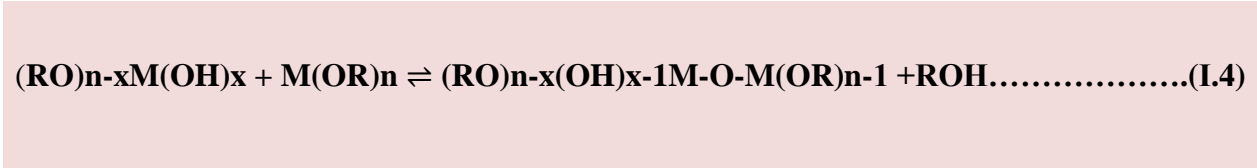


Figure I.9 :processus de condensation.

c) L'alcoxylation :

Cette réaction se produit entre deux alcoxydes métalliques dont l'un seulement a été partiellement hydrolysé [3]:



Son mécanisme réactionnel est semblable à celui de l'hydrolyse (**figure I.10**)

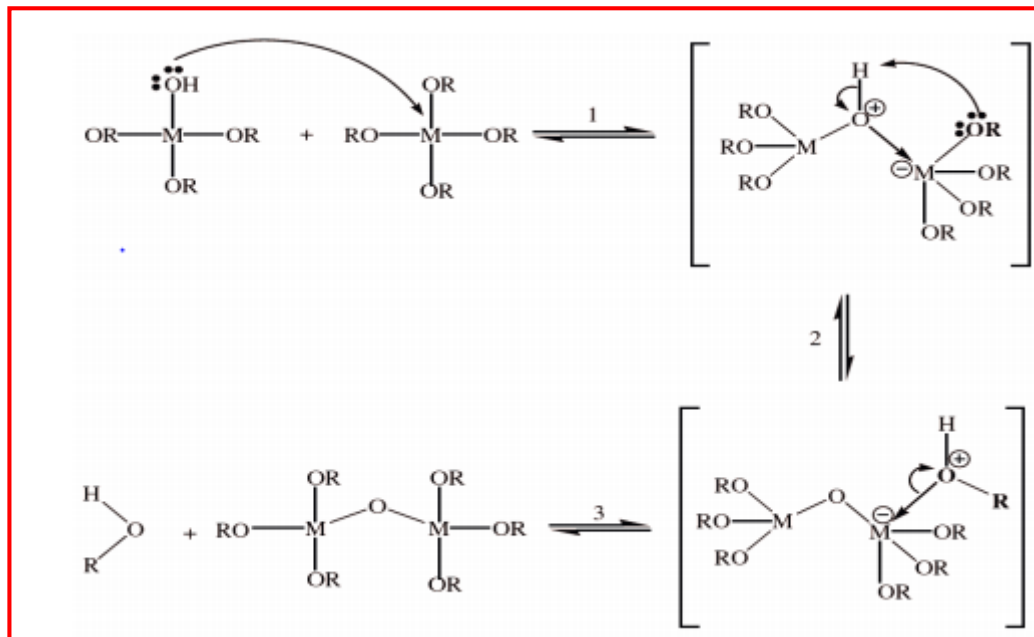
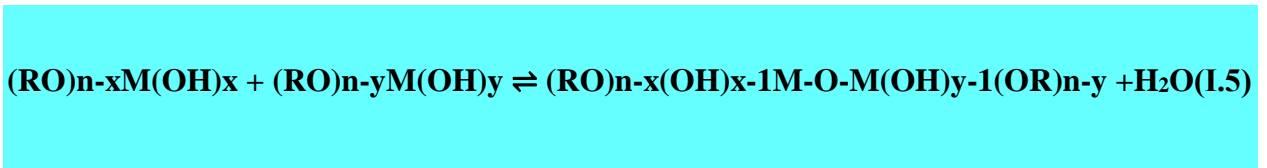


Figure I.10: Mécanisme d'alcoxylation des alcoxydes métalliques M(OR)_n.

d) L'oxolation :

Ce mécanisme se produit entre deux alcoxydes partiellement hydrolysés[3]:



Le mécanisme reste le même si ce n'est que le groupe partant est une molécule d'eau (**figure I.11**). Tout comme l'hydrolyse les réactions de polycondensation n'augmentent pas la coordination des centres métalliques.

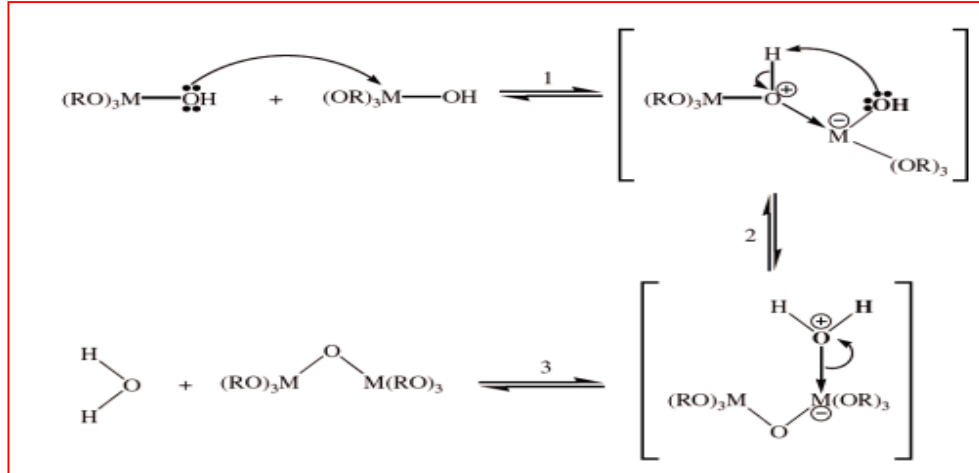


Figure I.11 : Mécanisme d'oxolation des alcoxydes métalliques $M(OR)_n$ [3].

I.1.2.2.3.3. La transition sol-gel :

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

A partir de cet instant, l'amas infini appelé fraction gel continue à grossir en incorporant les groupements polymériques plus petits. Lorsque toutes les liaisons ont été utilisées, le gel est formé.

D'un point de vue macroscopique, la transition peut être suivie par le comportement mécanique de la solution, Elle se traduit alors par la divergence de la viscosité de la solution et d'une croissance de la constante élastique en phase gel G (ou module de coulomb).

L'évolution de la viscosité d'un sol et celle de son module de Coulomb, sont ainsi présentées schématiquement sur la (**figure I.12**) 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. Leurs éliminations se fait par l'évaporation [19].

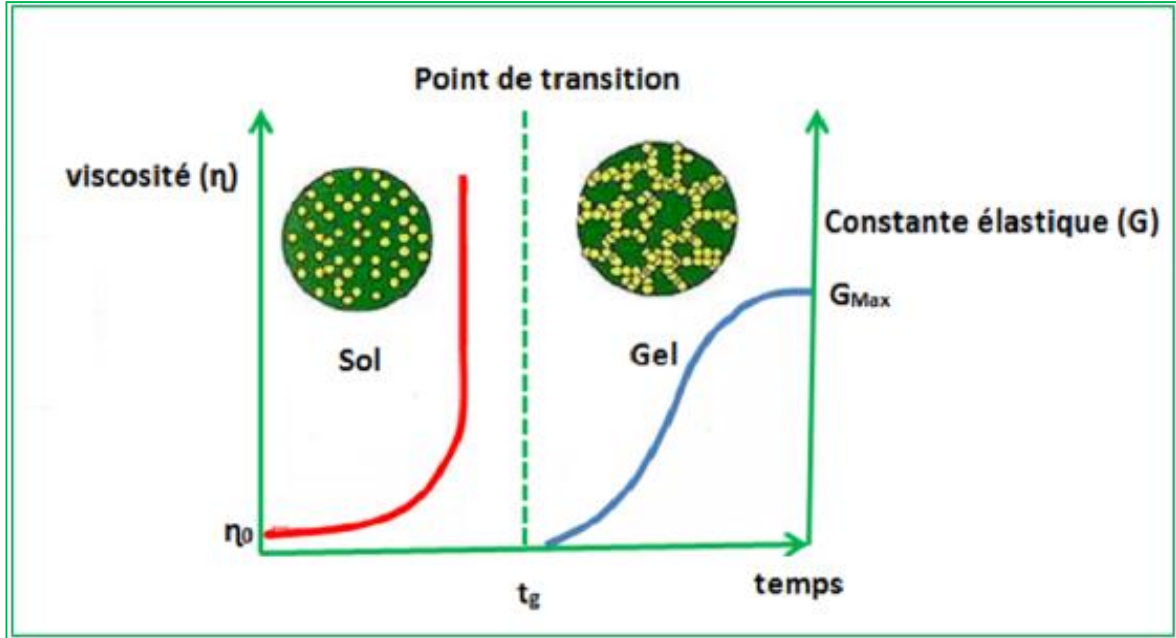


Figure .I.12: Evolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel; t_g correspond au temps au bout duquel la transition sol-gel est atteinte [20].

I.1.2.2.3.4. L'influence de différent paramètre sur la couche mince de TiO_2 :

Au cours de la déposition, il y a une compétition entre six forces qui régissent l'épaisseur de la couche. - Résistance de la 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.
- Pression de disjonction ou de conjonction (importante pour des couches dont l'épaisseur est inférieure à un micron).

Dans la théorie précédente, l'influence de l'évaporation est négligée. En réalité, la couche s'amincit dû à 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 entraînées dans la couche. Ces espèces se concentrent par évaporation en sortant du bain. Elle se concentre 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 pore.

$$C_p = \frac{2\gamma \cos \theta}{r} \dots\dots\dots (I. 6)$$

Où θ est l'angle de contact du ménisque de recul, r est la taille du pore et γ est la tension superficielle de l'interface vapeur-liquide. Durant la déposition, la forme du profil du fluide entraîné varie très peu grâce à la présence de la phase condensée, pourtant en dessus du point de stagnation, tous les éléments de la couche se meuvent vers le haut de sorte que toutes les espèces inorganiques entraînées qui dépassent le point de stagnation s'incorporent dans la couche finale déposée [21].

I.1.2.3.5. Paramètres influençant la cinétique des réactions:

Pour réaliser des solides sous forme de couches minces, il faut privilégier une porosité fine et donc la prépondérance de l'hydrolyse sur la condensation. Plusieurs paramètres permettent d'influer sur ces cinétiques de réaction et donc sur les structures des couches minces que nous avons réalisées à partir de ces solutions. La température intervient dans les réactions d'hydrolyse et de condensation en augmentant les cinétiques de réaction, elle influence à la fois la préparation du sol, la formation du gel, et le vieillissement de la solution [22].

a) Le taux d'hydrolyse est défini par le rapport du nombre de moles d'eau par le nombre de moles du métal. Elle influence la prépondérance de l'une des réactions sur l'autre. Elle permet de choisir le type de produit final désiré : film, massif ou poudre [22].

b) La concentration en alcoxyde de la solution influe sur la cinétique de la condensation, plus elle est faible, plus les molécules sont loin les unes des autres et plus la vitesse de la condensation est faible. Inversement, plus la solution est concentrée, plus les molécules sont proches les unes des autres et plus la condensation est rapide [22].

c) Les vitesses de réaction peuvent être sensibles à la nature du solvant, pour éviter des réactions parasites entre les alcools produits lors des deux types de réactions, le solvant utilisé est généralement l'alcool correspondant au ligand -OR de l'alcoxyde utilisé. Le sol de départ est donc une solution alcoolique [22].

d) 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 l'alcool correspondant au ligand -OR de l'alcoxyde, 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 [16].

e) **Le PH du sol (choix de catalyseur)** : Etant donné les mécanismes mis en jeu lors de la gélification, il semble évident que le PH va jouer un rôle important dans l'évolution des réaction ; en effet, les ions H_3O^+ et OH^- n'ont pas la même influence sur les deux types de réaction : le cation H_3O^+ , attiré par l'oxygène, facilite la substitution des groupes OR par OH^- (hydrolyse), tandis que l'anion OH^- , attiré par le métal M électro-négatif, privilégie la formation de liaison M-O-M (condensation).

Un PH très acide favorise l'hydrolyse par rapport la condensation avec formation de petites particules inférieures à 1nm. Ces particules vont s'agréger pour former des amas polymériques ramifiés. Ces amas vont continuer à s'agréger entre eux tout en augmentant la viscosité du milieu et conduire à un gel.

En milieu neutre ou à PH basique, les réactions de condensation sont plus rapides que l'hydrolyse, favorisation l'accroissement des particules de plus en plus grosse au détriment des petites formant un sol stable. Le passage au gel se fait par modification de PH ou par changement des conditions ioniques du milieu.

A PH très basique, la dissolution des particules prend place pare rupture des liens M-O-M [23].

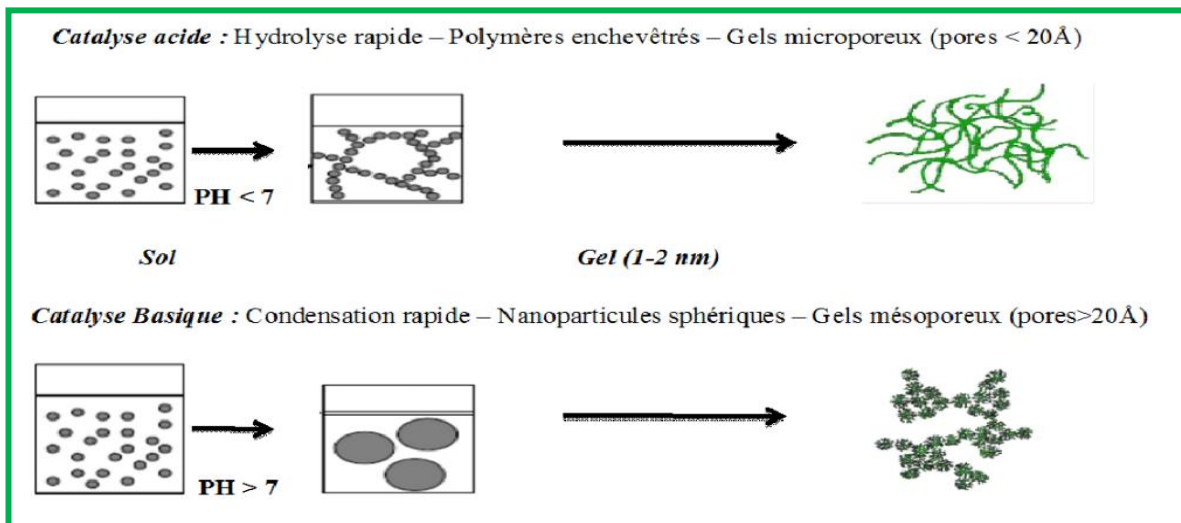


Figure. I.13 : Différents assemblages possibles des amas polymériques suivant le type de catalyse [24].

I.1.2.2.3.6. Gélification et structure du gel :

Les réactions permettant l'obtention de ce matériau sont réalisées à température ambiante. Ces réactions conduisent aussi à la gélification et à la formation d'un gel constitué de chaînes M-

OM et dont la viscosité augmente au cours du temps. Ce gel contient encore des solvants et précurseurs qui sont toujours à leurs états initiaux [25].

I.1.2.2.3.7. Vieillessement des gels :

La réaction qui entraîne la gélification ne s'arrête pas au point de gel ; elle se poursuit. L'ensemble de ce processus d'évolution du gel au cours du temps est appelé vieillissement. Le vieillissement du gel se traduit par des modifications physico-chimiques qui ont lieu après la gélification. 3 processus peuvent se produire :

- la polymérisation (étape de renforcement du réseau grâce à de nouvelles liaisons)
- le mûrissement (processus de dissolution et de précipitation)

-la transformation de phase. Lors du vieillissement du gel, on a entre autre ce que l'on appelle « **synérèse** », où le du matériau se rétrécit avec expulsion du solvant, du au phénomène de réticulation. Outre la synérèse, on peut éventuellement obtenir un réseau plus ou moins dense sans solvant par le séchage du gel, soit en conditions atmosphériques, soit en conditions supercritiques [25].

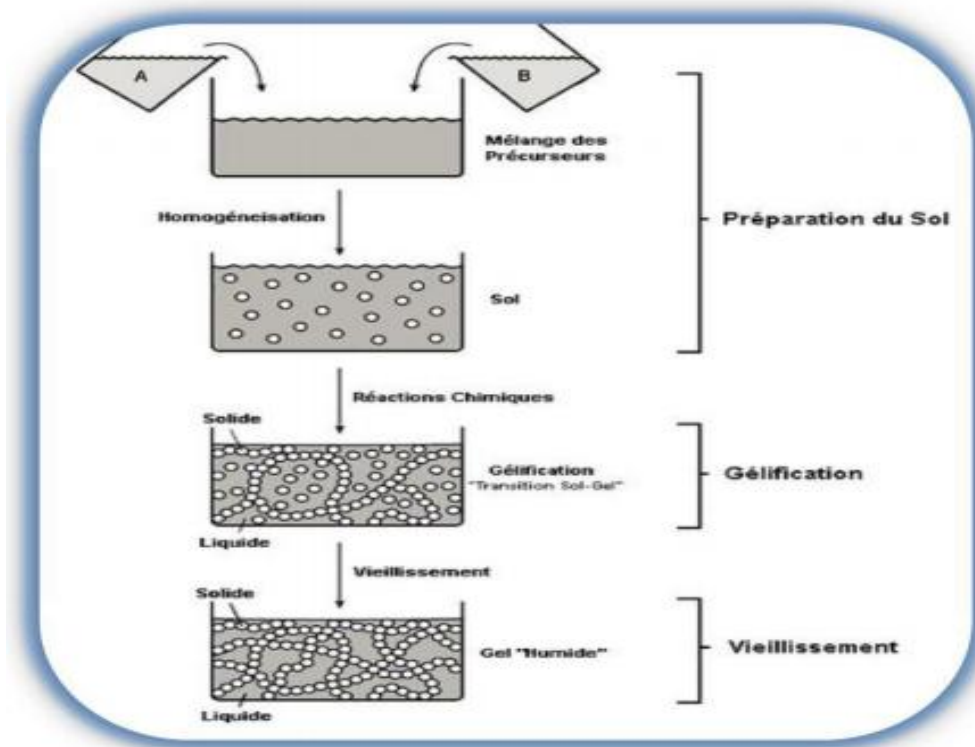


Figure. I.14: Les différentes étapes de formation des gels [25].

I.1.2.2.3.8. Séchage du gel :

Une fois gélifié, le matériau subit le séchage dû aux forces capillaires dans les pores et ce séchage peut entraîner un rétrécissement de volume. Le procédé de séchage permettant l'obtention du matériau sol-gel nécessite que l'alcool ou l'eau puisse s'échapper en même temps que le gel se solidifie. Le procédé d'évaporation se produit grâce aux trous et aux canaux existants dans le matériau sol-gel poreux (**Figure. I.15**) [26].

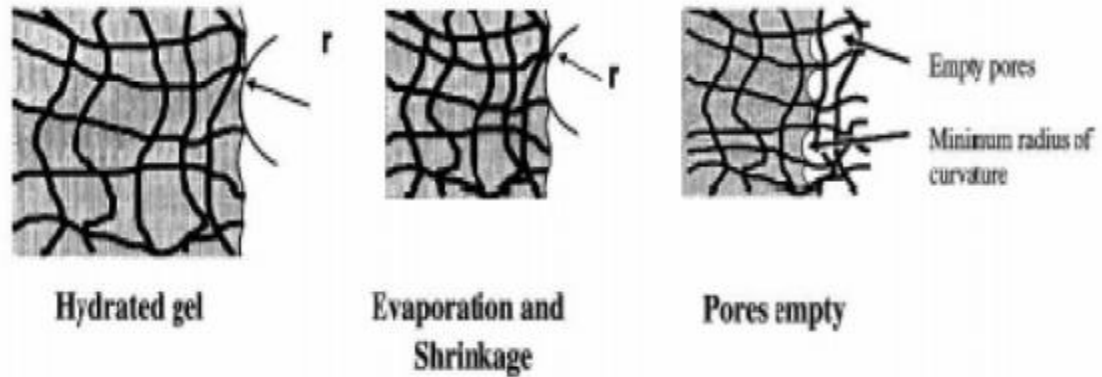


Figure I.15 : Evaporation des solvants [26].

Il existe plusieurs types de séchage permettant d'obtenir des types de matériaux différents (**fig. I.16**)

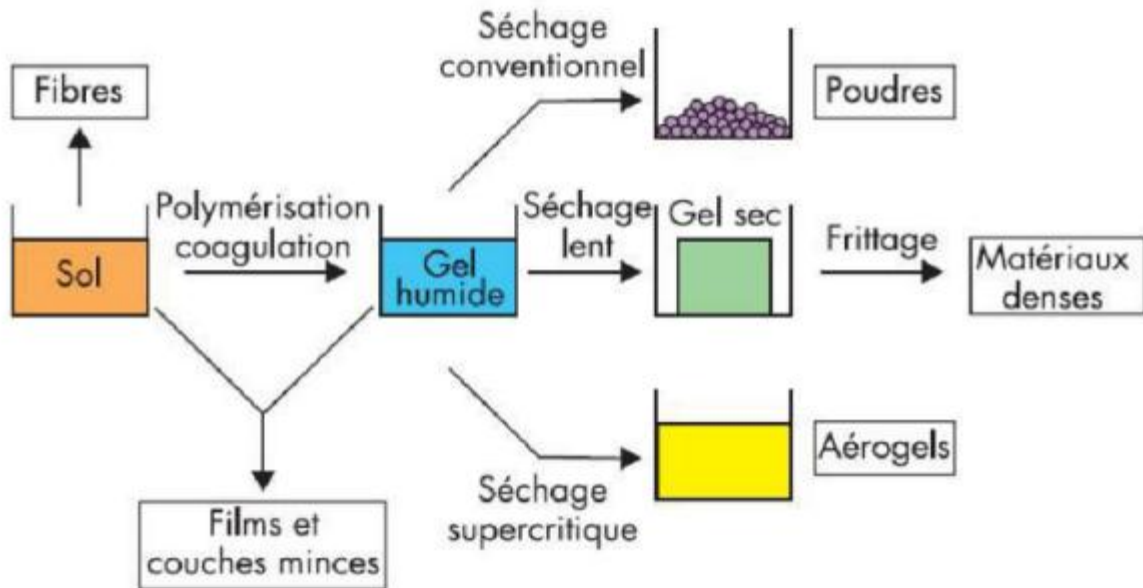


Figure I.16: Types de séchages [26].

a) **Xérogel** : séchage classique (évaporation normale) entraînant une réduction de volume allant de 5 à 10%. L'évaporation du solvant permet la formation d'un xérogel auquel on peut faire subir un traitement thermique à température modérée afin de densifier le matériau. Les températures de densification dépendent fortement du type de matériau et des propriétés recherchées. Le séchage du gel constitue une étape délicate. Il est important que le solvant s'évapore très lentement afin d'éviter la fragmentation du xérogel. La réalisation d'un matériau solide est donc difficile en raison des tensions internes apparaissant lors du séchage et pouvant entraîner la fissuration du matériau [26].

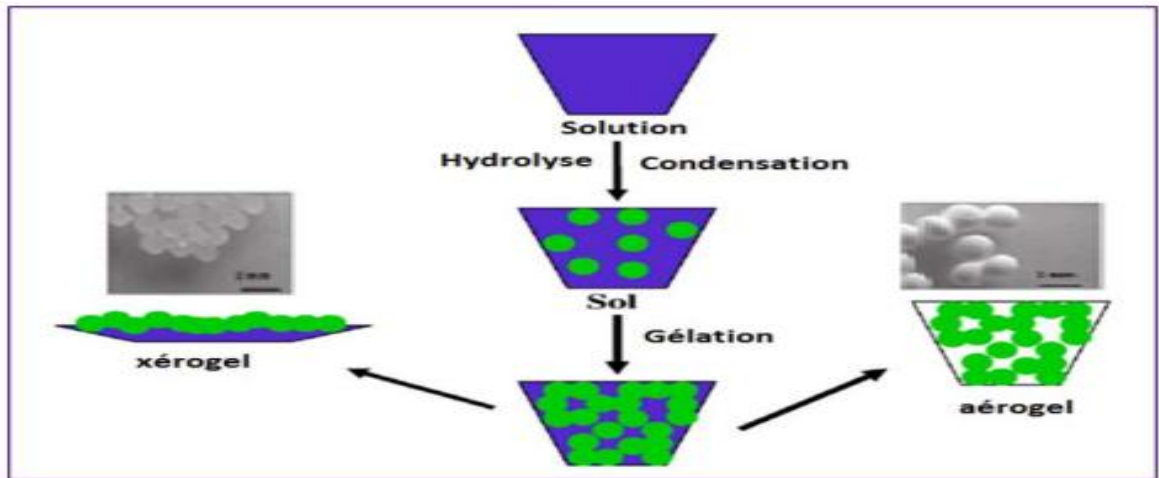


Figure I.17 : Développement de matériau de propriétés distinctes par différentes méthodes [20].

b) **Aérogel** : séchage en conditions critiques (dans une autoclave sous pression élevée) n'entraînant pas ou peu de rétrécissement de volume. L'évacuation du solvant dans des conditions supercritiques conduit à la formation d'un aérogel n'ayant subi aucune densification. On obtient ainsi un matériau très poreux avec des propriétés d'isolation exceptionnelles. Le passage du "sol" au "gel", dont la viscosité peut être contrôlée, permet également la réalisation de fibres et de films sur divers supports par trempage ou vaporisation (**figure I.18**) [26].

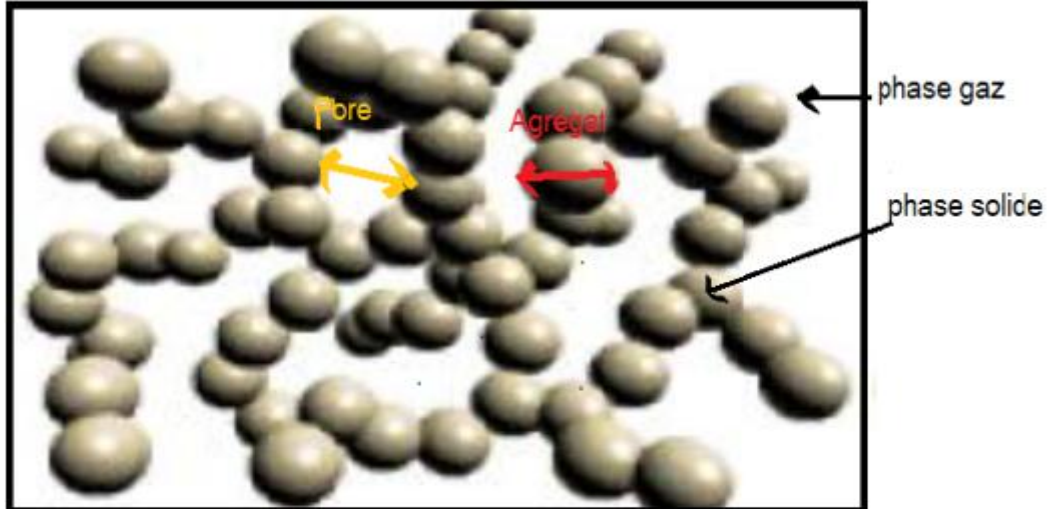


Figure I.18: Schématisation de la structure interne d'un aérogel [24].

I.1.2.2.2.9. Les différentes méthodes de dépôt de couches minces par sol-gel :

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

A. La méthode de trempage- tirage ou dip-coating

La méthode de trempage-tirage consiste à immerger le substrat dans la solution et à le retirer dans des conditions parfaitement contrôlées et très stables pour obtenir un film d'épaisseur régulière. En effet, lors du retrait le liquide va s'écouler sur le substrat. A la fin de l'écoulement, le substrat sera recouvert d'une couche uniforme (**Figure. I.19**) [20].

Lors de la remontée, le liquide va s'écouler sur le substrat. A la fin de l'écoulement, le substrat est recouvert d'un film uniforme et très poreux. La **figure I.20** montre les changements structuraux du film déposé par dip-coating. Ces changements sont produits par le drainage de la solution, l'évaporation des solvants, la condensation et les forces capillaires. Tous ces phénomènes physico-chimiques sont simultanés [20].

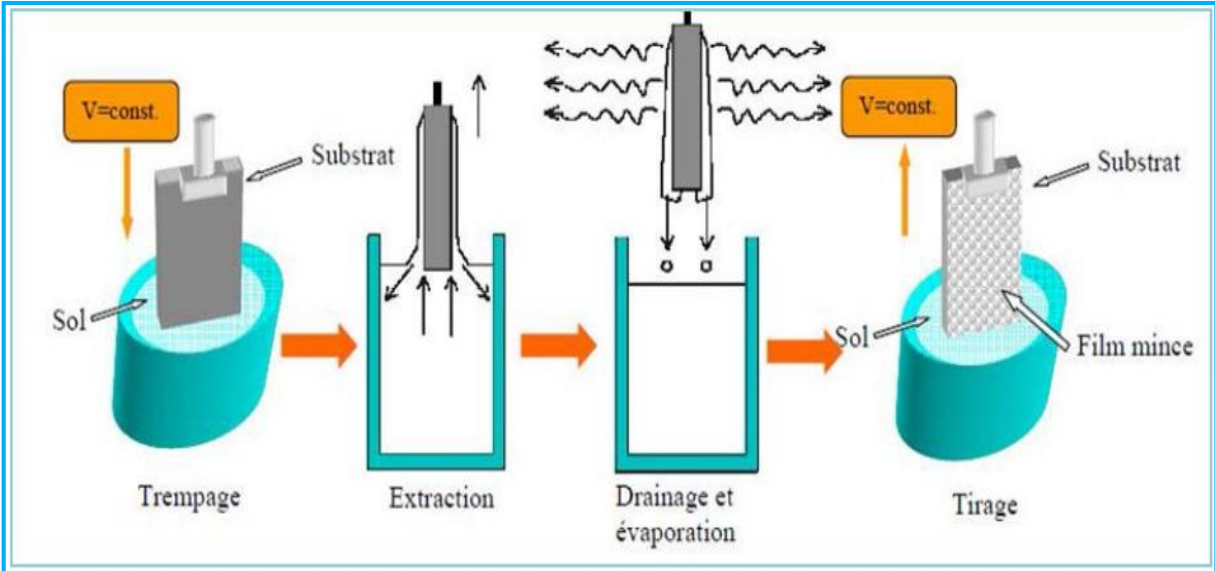


Figure I.19 : Dépôt de couches minces par trempage-tirage : le substrat est immergé dans la solution puis remonté à une vitesse constante [20].

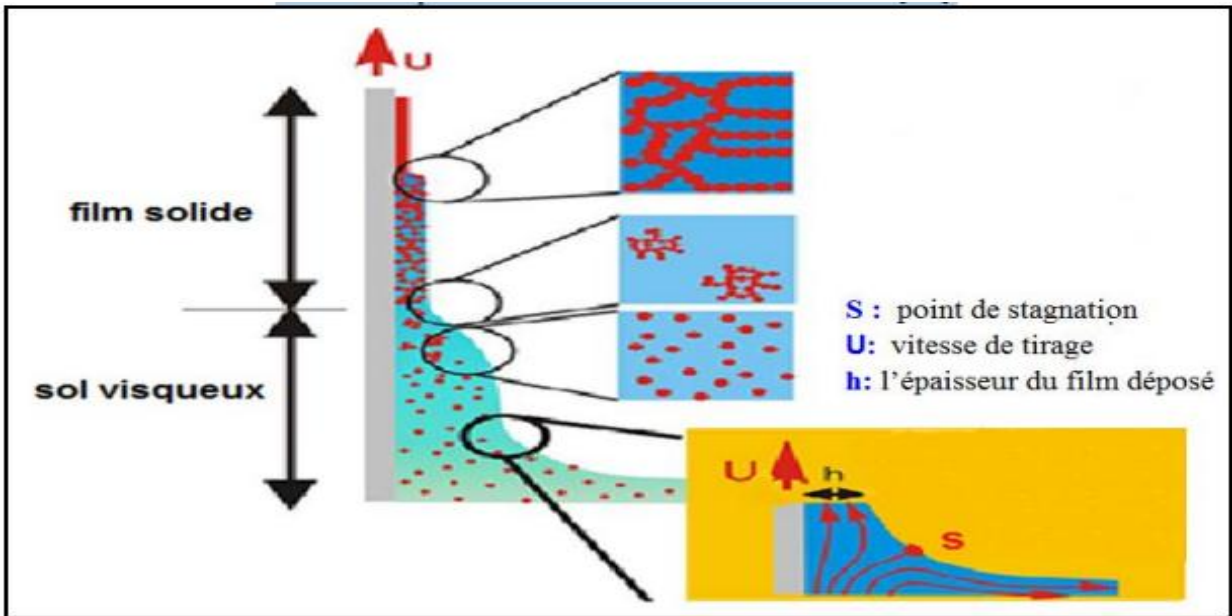


Figure I.20 : Les changements structuraux du film déposé par la voie dip-coating [20].

B. Centrifugation « Spin-coating » :

Cette méthode consiste à déposer par centrifugation une solution déposée en excès sur un substrat. Cette technique a l'avantage d'être facilement mise en œuvre, pour des investissements

modérés. Elle donne d'excellents résultats sur les substrats plans dont les dimensions sont de l'ordre du cm^2 . Cette méthode de dépôt peut être décomposée en quatre phases, schématisées sur la (**figureI.21**) :

- 1) le dépôt de la solution ;
- 2) le début de la rotation : la phase d'accélération provoque l'écoulement du liquide vers l'extérieur de substrat ;
- 3) la rotation à vitesse constante permet l'éjection de l'excès de liquide sous forme de gouttelettes et la diminution de l'épaisseur du film de façon uniforme ;
- 4) l'évaporation des solvants les plus volatils qui accentue la diminution de l'épaisseur du film déposé [27].

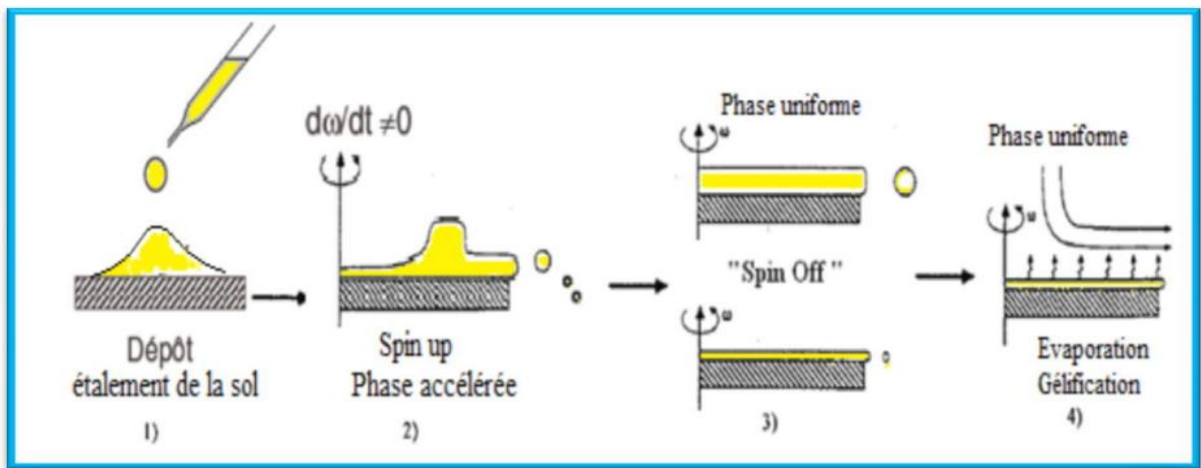


Figure I.21 : Dépôt de couches minces par spin-coating : les quatre étapes du dépôt (ω représente la vitesse de rotation du substrat) [28].

C. Flow coating :

Dans cette technique (**Figure I.22**), 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 [20].

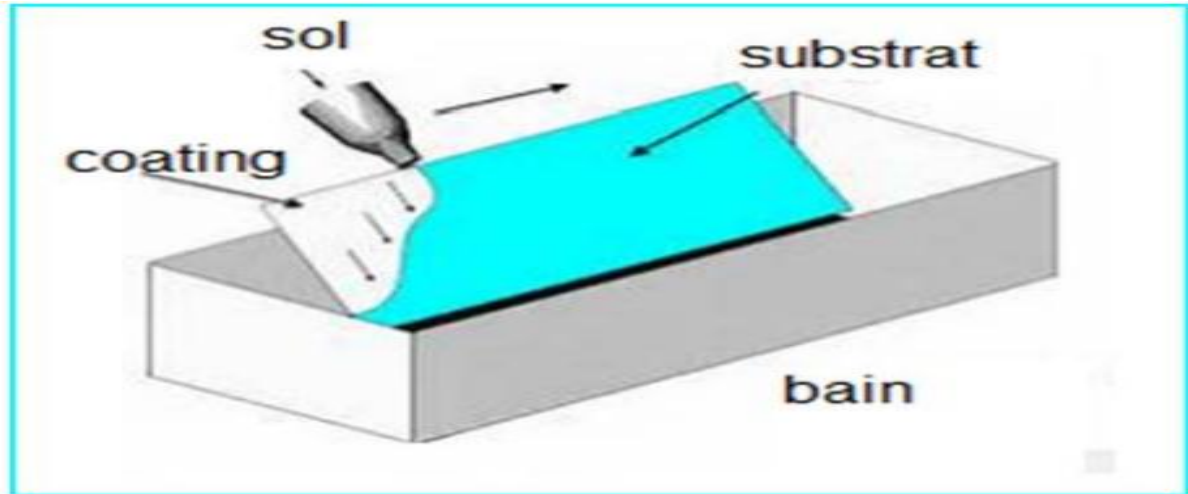


Figure I.22 : Dépôt de couches minces par flow-coating [20].

D.Meniscus-Coating ou l'enduction laminaire :

On fait défiler le substrat sur un rouleau dont la moitié baigne dans la solution (Figure I.23). Ce procédé permet de traiter des grandes surfaces, ce qui conduit à son utilisation dans l'industrie [29].

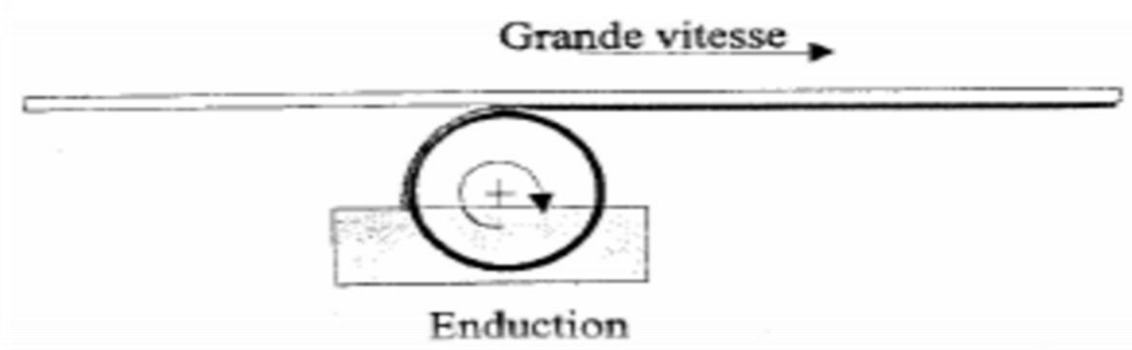


Figure I.23: Dépôt de couches minces par Meniscus-Coating ou l'enduction laminaire.

I.1.2.2.3.10. Les avantages et les inconvénients du procédé sol-gel :**➤ Les avantages du procédé sol-gel:**

- Faible coût énergétique : les gels secs peuvent être vitrifiés ou frittés à une plus basse température que celle utilisée dans l'industrie pour les matières premières conventionnelles.
- Mise en œuvre simplifiée : la viscosité des sols et des gels permet d'élaborer directement les matériaux sous des formes variées : couches minces, fibres, poudres fines et matériaux massifs.
- Des matériaux sur mesure : le contrôle des réactions de condensation permet d'orienter la polymérisation et d'optimiser les caractéristiques du matériau en fonction de l'application envisagée.
- Grande pureté et meilleure homogénéité du matériau.
- Dépôt de couches minces sur les deux faces du support en une seule opération.
- Réalisation de dépôts multi.
- Composants en une seule opération [29].

➤ Les limites du procédé sol gel :

- Coût des précurseurs alcoxydes élevé.
- Maîtrise délicate du procédé et temps de processus longs.
- Manipulation d'une quantité importante de solvants.
- L'inconvénient majeur est la faible épaisseur des couches, ainsi on doit effectuer plusieurs étapes de dépôt et de séchage afin d'obtenir une épaisseur de plusieurs centaines de nanomètres, ce qui multiplie les risques de craquelures car les premières couches déposées subissent toutes des séchages successifs ce qui augmente les risques de court circuit lors des tests électriques [29].

I.2. Le Dioxyde de titane**I.2.1. Définition 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. L'oxyde de titane appartient à la famille des oxydes métalliques de transition[32]. Le dioxyde de titane est un matériau bon marché, il est largement utilisé dans diverses industries (cosmétique, peinture, etc.) car il contient de nombreuses propriétés intéressantes, d'un point de vue scientifique, technique et

industriel. Il a déjà été largement étudié et est bien adapté à de nombreuses techniques expérimentales. Il peut être facilement réduit pour augmenter la conductivité. C'est un matériau très aqueux qui absorbe l'eau qu'il absorbe. Ce phénomène est activé par le rayonnement ultraviolet. Cette fonction est utilisée sur le pare-brise avant de la voiture ou sur les fenêtres des bâtiments. Il est également capable de décomposer les particules organiques, qui peuvent être utilisées pour purifier l'eau ou l'air ou pour nettoyer les surfaces. Ses propriétés électriques n'en sont pas moins variées. Lorsque son montage est régulier, le TiO₂ se comporte comme un diélectrique, tandis que quelques défauts suffisent pour en faire un semi-conducteur [30].

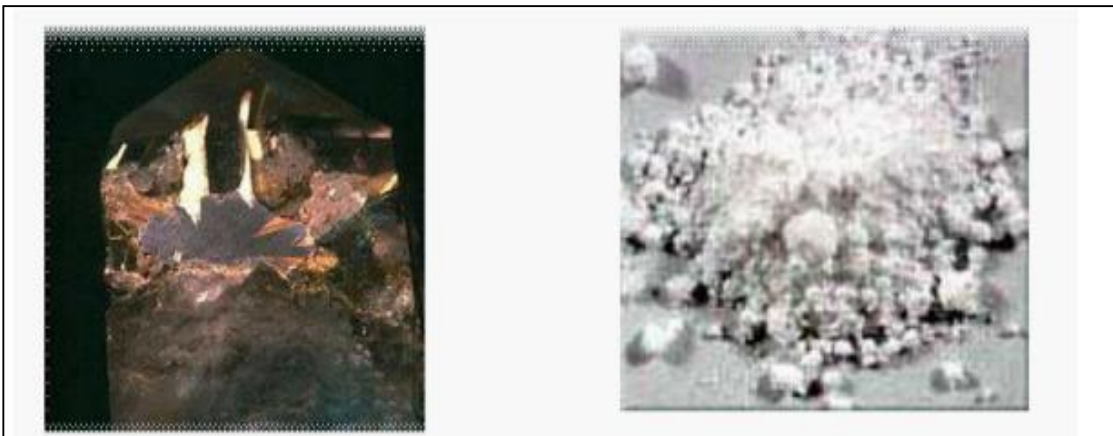


Figure I.24 : Dioxyde titane [31].

I.2.2. Structures cristallines de TiO₂ :

L'oxyde de titane existe sous trois formes cristallines principales. Une forme rhomboédrique, la brookite, difficile à synthétiser en laboratoire et peu abondante, et deux formes tétraogonales: le rutile, phase thermodynamiquement stable, et l'anatase, forme métastable. → rutile à lieu à une température > 623 K [32].



Figure I. 25: Espèces minérales formée d'oxyde de titane: (a) anatase; (b) rutile; (c) brookite [33].

I.2.2.1. La structure rutile :

Le rutile trouve son nom du latin rutilus. La maille élémentaire de la phase est de symétrie tétragonales 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). Bien que le rutile soit un isolant, sa conductivité électrique peut être induite par l'ajout de petites quantités de Ti^{3+} . Le rutile admet la forme cristallographique la plus stable du dioxyde de titane et est produit à haute température[12].

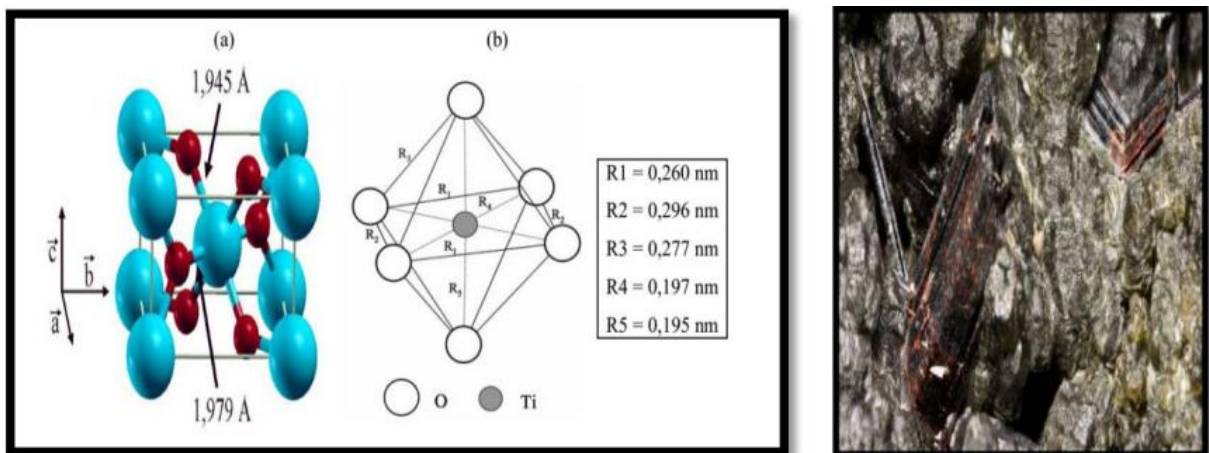


Figure I. 26 : (a) Structure de la phase rutile de TiO_2 . (Ti en bleu, O en rouge)

(b) Structure de l'octaèdreconstituti du rutile [33].

I.2.2.2. La structure anatase :

L'anatase est une structure tétraédrique (**figure I.27.a**) allongée avec des octaèdres d'oxygène irrégulier (**figure I.27.b**). Les distances dans le cristal sont très légèrement raccourcies par rapport à la phase rutile : quatre liaisons quasi-équatoriales courtes (1,933 Å) et deux liaisons apicales longues (1,978 Å) pour chaque atome de titane. Les atomes d'oxygène sont trivalents avec deux liaisons courtes et une liaison longue. L'anatase est également un isolant avec une bande interdite d'environ 3,2 eV. Cette structure est formée à des températures plus basses que celles de la formation du rutile et encore de la brookite.

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 [3].

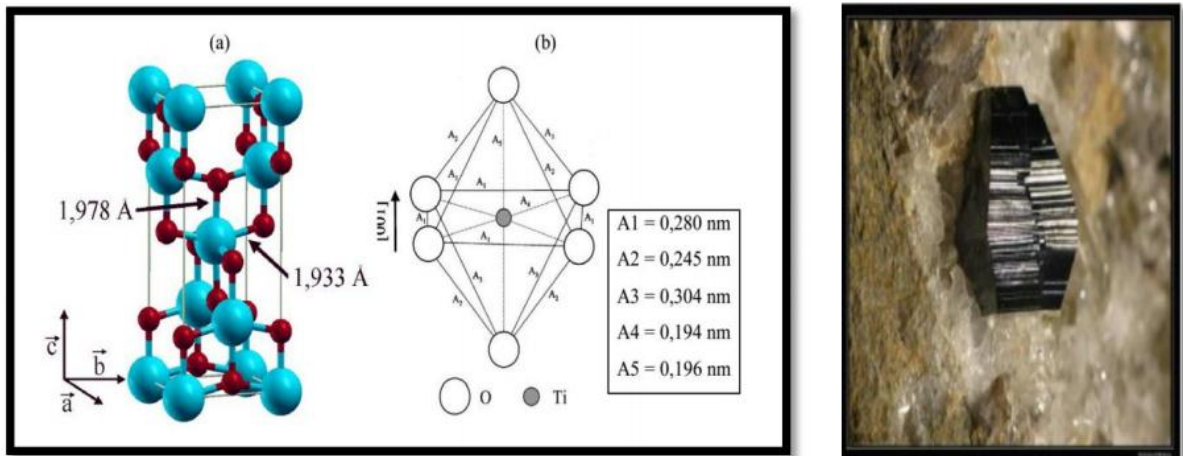


Figure I.27 : (a) Structure de la phase anatase de TiO₂. (Ti en bleu, O en rouge)
 (b) Structure de l'octaèdre constitutive de l'anatase [33].

II.2.2.3. La structure brookite :

La troisième forme cristalline métastable du TiO₂ est la brookite de structure orthorhombique (**figure I.28**); ses paramètres de maille sont : $a = 0,546 \text{ nm}$; $b = 0,918 \text{ nm}$; $c = 0,514 \text{ nm}$. La synthèse de la brookite pure est très difficile à réaliser. La plupart des études portant sur la synthèse du TiO₂ brookite montrent la présence simultanée des phases de brookite et du rutile et/ou de l'anatase. A hautes températures, à partir de 750 °C , la brookite se transforme en rutile. Elle a une masse volumique $\rho_m = 4.12 \text{ g/cm}^3$, intermédiaire entre celle de l'anatase ($\rho_m = 3.89 \text{ g/cm}^3$) et du rutile ($\rho_m = 4.25 \text{ g/cm}^3$).

La brookite a un groupe de symétrie D_{2h}, il comprend huit molécules par maille. Les octaèdres TiO₆ sont disposés en chaînes parallèles à la direction, et celles-ci en couches parallèles. La phase brookite de TiO₂ 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 TiO₂-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 [3].

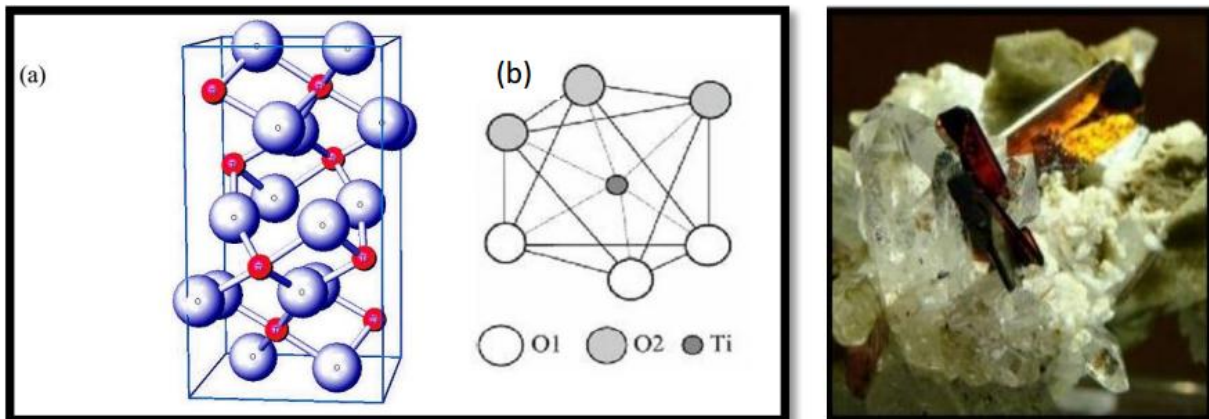


Figure I. 28: (a) Structure de la phase brookite de TiO₂. (Ti en rouge, O en bleu)
(b) Structure de l'octaèdre constituti de la brookite[33].

Propriétés	Anatase	Rutile	Brookite
Taille moyenne de cristal	0 .14 à 0 .17 μm	0 .17 à 0 .24 μm	/
couleur	bleu	Bleu	brun foncé au noir verdâtre
La masse volumique (g.cm ⁻³)	3 .84	4 .26	4.17
la masse moléculaire relative	79.7	79.7	79.7
Dureté (échelles de mohs)	5 .5 à 6 .0	5 .5 à 6 .5	5 .5 à 6 .0
la liaison Ti- O (A°)	1.917	1.959	1.9
la liaison Ti -Ti (A°)	/	2.96	/
la structure	quadratique	quadratique	Orthorhombique
les paramètres de maille (A°)	a=b=3:784 c=9:514	a=b=4:549 c=2:959	a=9:184 b=5:447 c=5:14
La masse volumique (Kg. m ⁻³)	3830	4240	4170
la coordinance Z	4	2	8
Indice de réfraction	2.48 -2.56	2.61- 2.89	2.58 -2.70

Tableau I.1 : Caractéristiques des différentes structures de TiO₂ [34].

I.2.3. Propriétés de l'oxyde de titane TiO₂ en couche mince

I.2.3.1. Propriétés électroniques de TiO₂

Le TiO₂ peut être considéré soit comme un semi-conducteur de type n à large bande interdite, soit comme un oxyde à band gap étroit. Il possède une bande interdite légèrement Supérieure à 3eV. Dans son état stœchiométrique, les états occupés dérivent principalement des atomes d'oxygène ; les états libres dérivent des atomes de Ti. Une fois réduit, le matériau contient des lacunes d'oxygène [35].

I.3.2.2. Propriétés optiques de TiO₂

A .gap de TiO₂

Le TiO₂ 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, 3,2eV 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[35].

B. Indice de réfraction

Les différentes variétés d'oxyde de titane ont un indice de réfraction n élevé dans le visible. Parmi les trois phases cristallines stables, c'est le Rutile qui possède le plus grand indice (n~2,66) plus élevé que celui de la variété anatase (n ~ 2,54). Ceci combiné à un coefficient de diffusion de la lumière visible élevé, font de la phase Rutile un pigment blanc de choix pour l'industrie (peintures, colorant alimentaire ou pharmaceutique...) [35].

I .2.3.3. Propriétés électriques

Le dioxyde de titane est un semi-conducteur de type n, les monocristaux de TiO₂ a une résistivité d'environ 10¹³ Ω .cm à température ambiante, et d'environ 10⁷ Ω .cm à 250°C. Ces valeurs sont similaires à conductivités rapportés pour un monocristal de rutile : à 30°C la conductivité était 5×10⁻¹⁴ Ω⁻¹.cm⁻¹ tandis qu'à 260 °C elle est diminuée à 3.3×10⁻⁹Ω⁻¹.cm⁻¹. Par conséquent, le TiO₂ est généralement considéré comme un isolateur à des températures inférieures à 200°C. Il existe un grand nombre d'applications pour les films très isolants de TiO₂,

dont son utilisation comme une "gâte" diélectrique dans des dispositifs MOSFET. Cependant, les propriétés électriques du film de TiO_2 peuvent être modifiées pour devenir très conductrice pour nombreuses applications tel que : humidité et capteurs de gaz [35].

I.2.4. Les applications des couches minces TiO_2 :

Le dioxyde de titane est un matériau qui a un large domaine d'application qu'il soit en poudre (céramique), ou en couche mince [36].

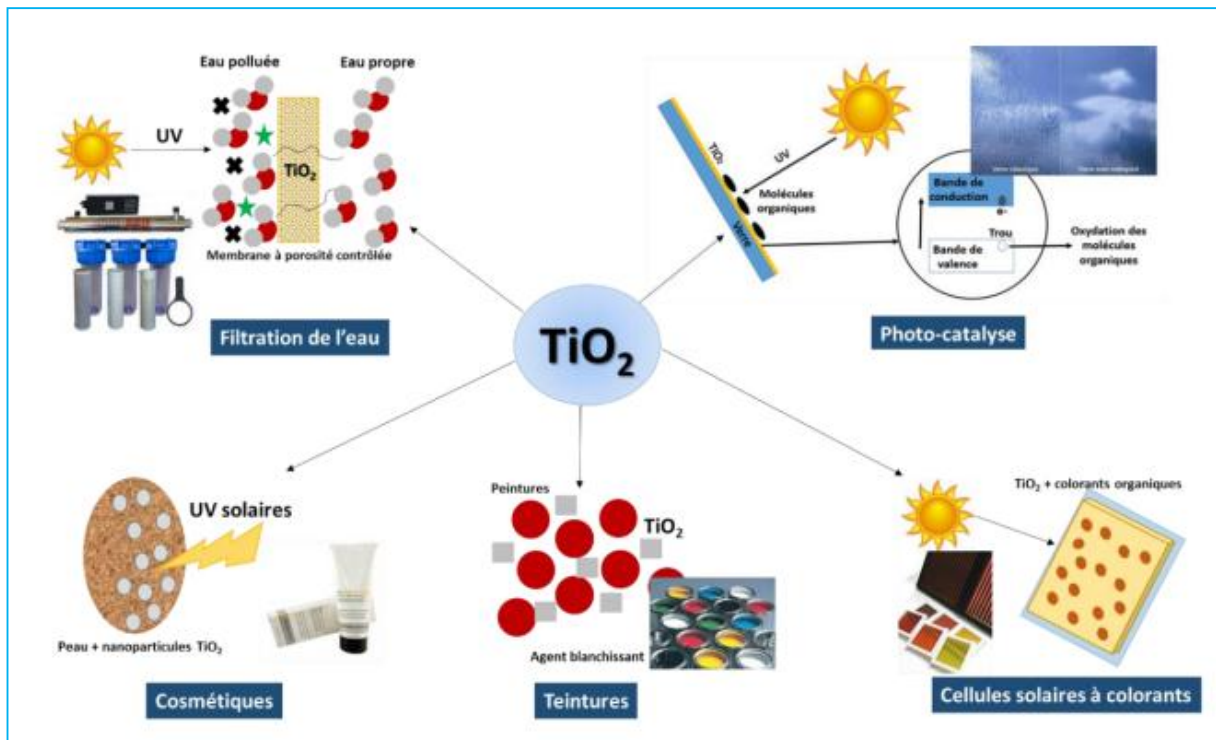


Figure I. 29: Domaines d'application du dioxyde de titane [37].

I.2.4.1. En poudre :

La poudre de TiO_2 est utilisée essentiellement comme pigments pour la peinture : plus de 4 millions de tonnes par année de ces pigments sont produits au niveau mondial.

- Dans la fabrication du papier: le TiO_2 est utilisé comme agent opacifiant.
- Utilisée aussi dans la fabrication des abrasifs.
- Dans l'industrie pharmaceutique l'oxyde de titane est utilisé pour la fabrication des pâtes dentaires, les revêtements de comprimés et dans la fabrication des crèmes écrans soleil

grâce à la forte absorption que présente ce matériau dans l'ultraviolet : des grains de l'ordre de 15 à 20nm sont incorporés.

- Dans la fabrication des matériaux de construction en exploitant la blancheur éclatante de ces poudres pour donner un meilleur éclairage dans les endroits fermés. La poudre de TiO₂ est utilisée aussi comme photo catalyse, mais cette application est limitée car elle pose beaucoup de problème technique à savoir la récupération de la poudre est la maintenir suspendue durant le processus de la photo catalyse ce qui privilège l'utilisation des couches minces [36].

I.2.4.2. En couche mince:

Les couches minces de dioxyde de titane présentent de nombreuses applications: Elles sont essentiellement utilisées comme photo catalyseur pour la dégradation des polluants organiques qui peuvent exister dans un liquide ou en phase gazeuse. Le champ d'application des réactions impliquant la photo catalyse ne se limite pas à la dégradation des polluants organiques : de nombreuses technologies faisant appel au dioxyde de titane en couche minces, en exploitant son pouvoir photo catalytique et la super hydrophile qu'il présente, Sont actuellement en cours de développement voire déjà commercialisées. Ces applications sont résumées dans le schéma de la (**figure I.30**)

Le processus de nettoyage dans une vitre autonettoyante est illustré dans la (**figure I.30**) [36].

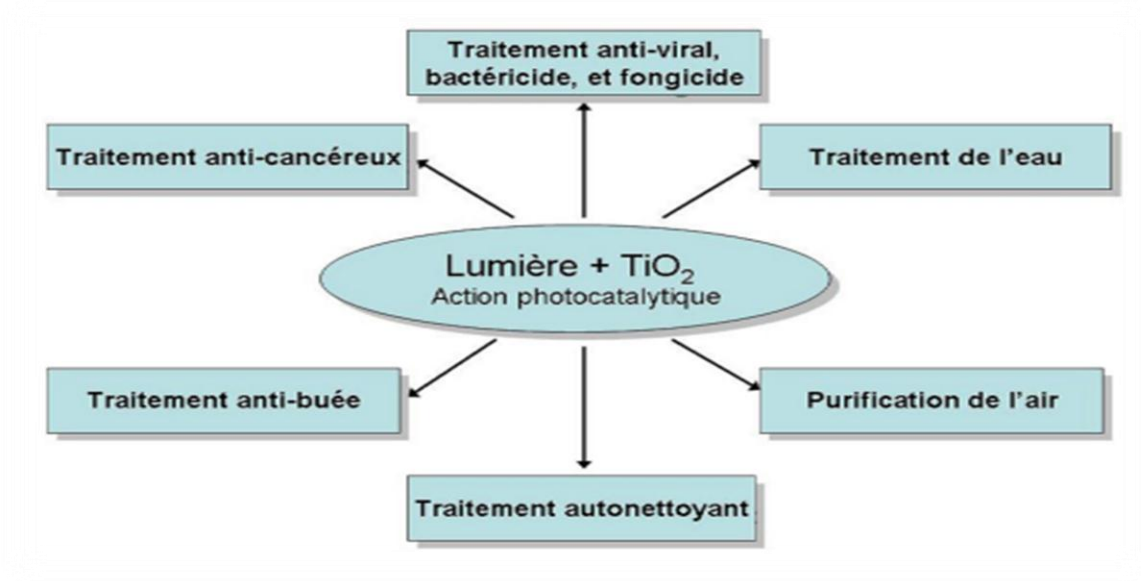


Figure I.30: les différentes applications photo catalytiques du TiO₂ en couches minces[36].

Les revêtements de dioxyde de titane présentent des propriétés favorables pour le guidage optique, notamment pour amplifier des signaux dans des films dopés avec des ions de terre rare ou pour modifier l'indice de réfraction de la surface des verres, Les applications de TiO₂ concernent également la microélectronique la conversion de l'énergie solaire et les capteurs de gaz [36].

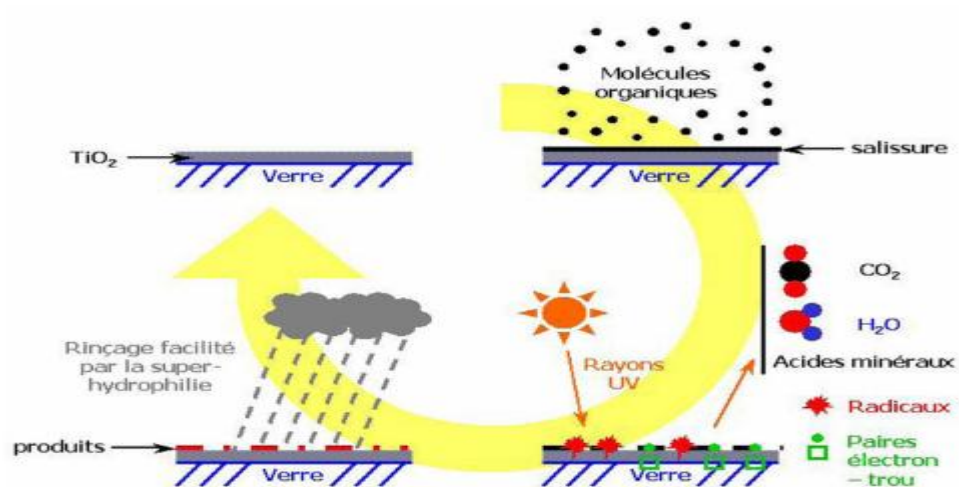


Figure I.31: Schéma représentatif du principe d'une vitre autonettoyante.

I.2.4.2.1. Applications photovoltaïques

L'une des applications majeures du TiO_2 est son utilisation dans les cellules photovoltaïques comme accepteur d'électrons. 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. 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.32**) [38].

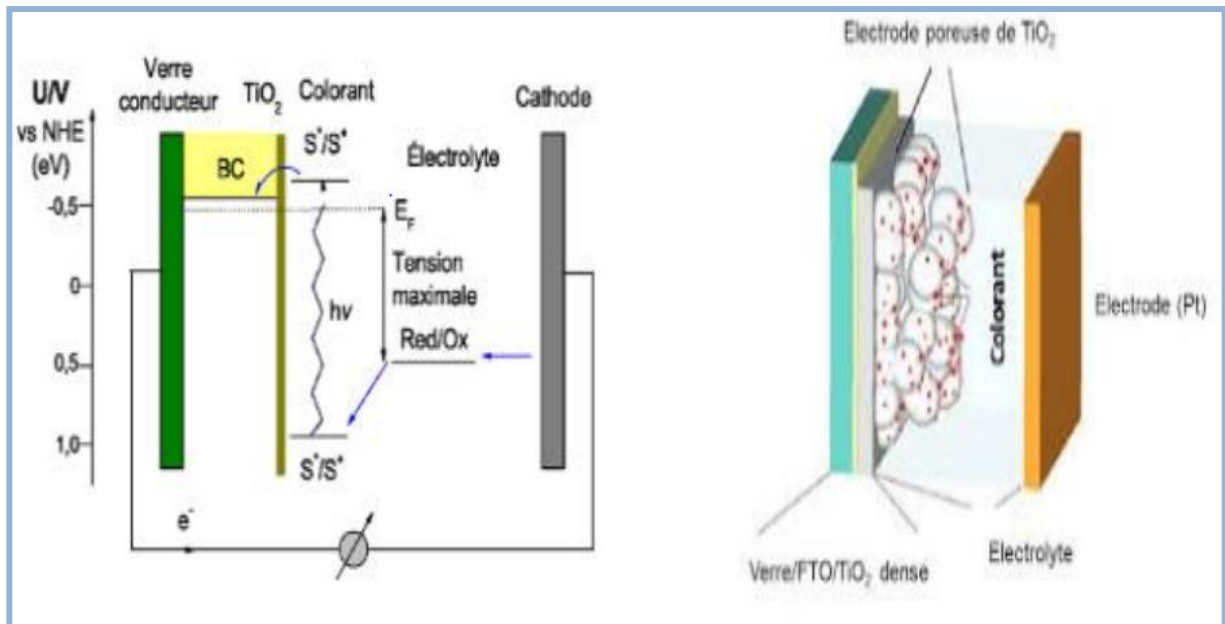


Figure I.32: Représentation des principales réactions clés se produisant dans une cellule à colorant dite de Grätzel.

La phase anatase de 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.

I.2.4.2.2. Les phénomènes "super-hydrophile" :

Et ont découvert que des surfaces d'oxyde de titane présentent un super-hydrophile photo-induit, c'est-à-dire un angle de contact de l'eau de zéro degré sous exposition UV. L'eau passe sous les polluants et salissures en les décollant du support, par gravité c'est à dire par son poids. Le film d'eau ainsi formé, glisse sur ces surfaces entraînant avec lui l'ensemble des polluants et salissures oxydées et réduites par la réaction photo catalytique, ainsi les panneaux solaires traités sont parfaitement propres [39].

Cette propriété est schématisée dans la (**Figure I.33**).

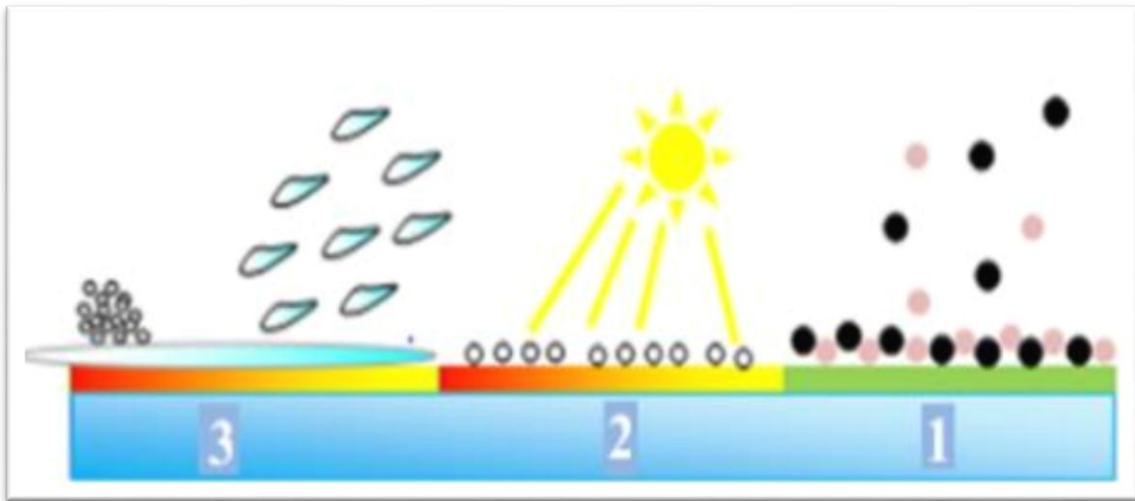


Figure I.33:phénomène super hydrophile sur un panneau solaire[38].

I.2.4.2.3. Application dans l'optique :

Les revêtements de dioxyde de titane présentent des propriétés favorables pour le guidage optique, notamment pour amplifier des signaux dans des films dopés avec des ions de terre rare.

Ou pour modifier l'indice de réfraction de la surface des verres. Cette technologie est bien établie dans le domaine de l'optique intégrée sur verre[22].

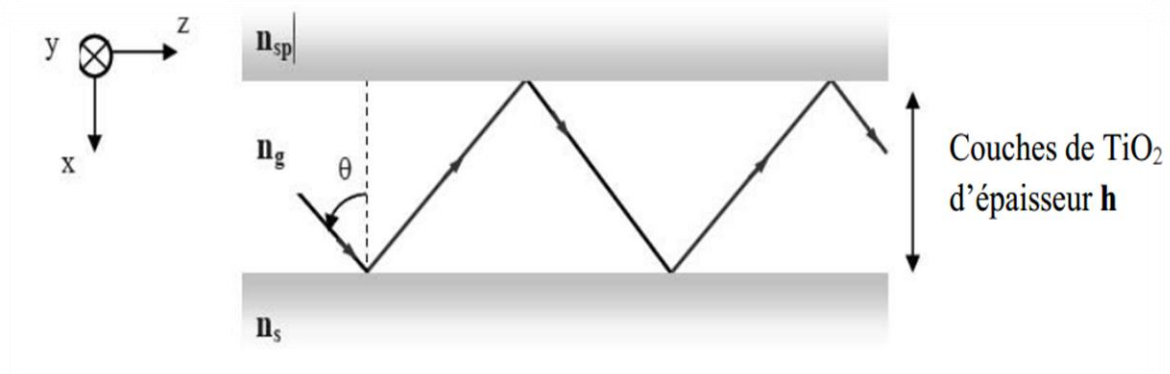


Figure .I.34 : Schéma de propagation d'un rayon lumineux dans un guide d'onde planaire.

Où : $n_s > n_g > n_{sp}$

n_s : indice de réfraction de substrat.

n_g : indice de réfraction de la structure guidante de TiO_2 .

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

h : épaisseur de la structure guidante.

I.2.4.2.4. 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.

Le TiO_2 est un des oxydes semi-conducteurs utilisés pour sa meilleure sensibilité au gaz comme le gaz d'oxygène et particulièrement quand il est dopé avec des impuretés comme le niobium Nb. Un capteur de gaz est défini comme un composant dont au moins une de ses propriétés physique change quand il est soumis à un changement d'environnement gazeux. D'une manière générale un capteur est composé de deux éléments principaux : l'élément sensible sur lequel passe la réaction avec l'espace gazeuse, et le transducteur : est un dispositif qui permet

la conversion du résultat de la réaction entre le gaz et l'élément sensible en un signal qu'on peut mesurer facilement. Le principe de la détection repose sur la variation de la conductivité électrique d'un oxyde métallique quand celui-ci est mis en contact avec un nouvel environnement gazeux [40].

Chapitre II

Techniques Expérimentales



Dans ce chapitre, nous visons essentiellement l'élaboration des couches minces d'oxyde de titane (TiO_2), obtenues par la méthode Sol Gel (dip-coating) à partir de l'isopropoxide de titane et présentons différentes techniques d'investigations que nous avons utilisées pour la caractérisation de ces couches minces.

II.1. Les étapes expérimentales

II.1.1. Préparation de la sol-gel:

II.1.1.1. produit chimique utilisé:

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

- Isopropoxide de titane;
- Acideacétique glacial;
- ether;
- Isopropanol.

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

La solution conduisant au dépôt de couches minces de TiO_2 a été préparée à partir du précurseur d'isopropoxide de titane ajouté 7ml de $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ dans une 10ml l'isopropanol : $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$ on agitation, afin de diluer le composé précédent. La solution reste en agitation pendant 10 min pour assurer la dissolution totale d'isopropoxide de titane, puis on ajout 5ml de l'acide acétique: CH_3COOH pour stabiliser l'isopropoxide de titane en le complexant, et reste aussi en agitation pendant 10 min. Ensuite, on verse du 30 ml d'ether CH_3OCH_3 pour obtenir un sol moins visqueux. En fin, on met la solution en agitation pendant 1h30min. La solution finale est transparente de couleur jaunâtre et légèrement visqueuse.

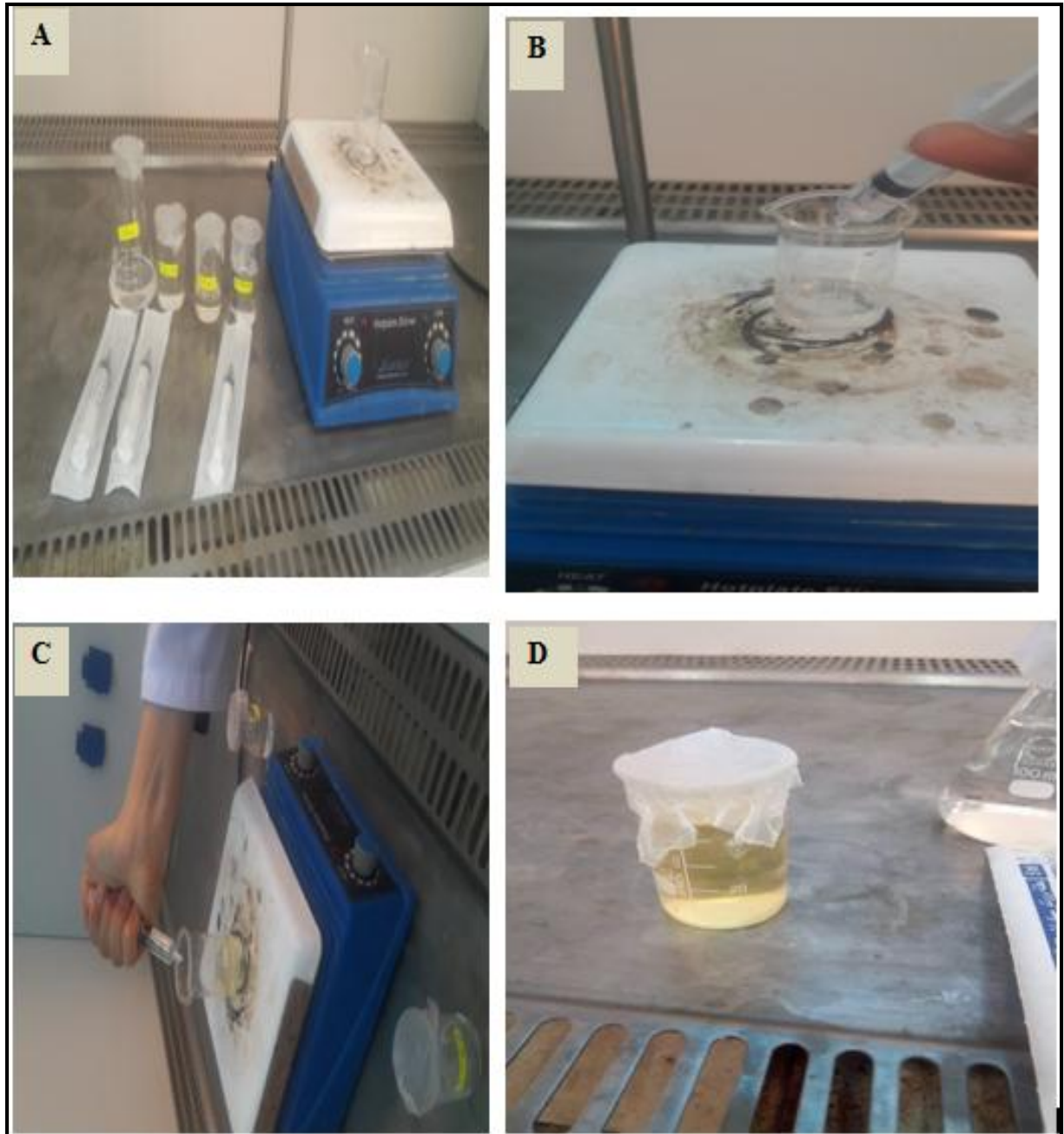


Figure II.1 : les étapes de la préparation du sol-gel.

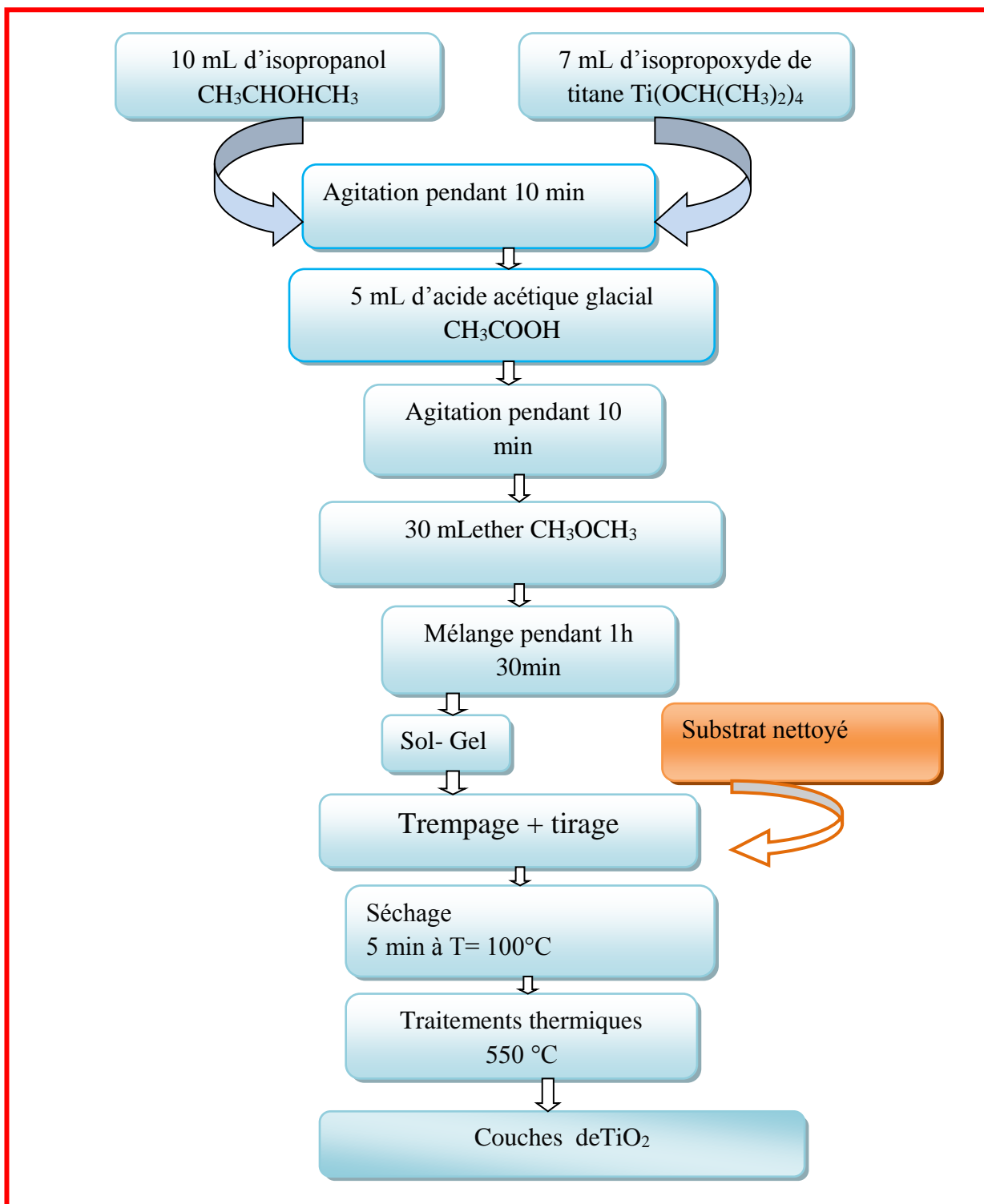


Figure II.2 : Protocole d'élaboration des couches minces de TiO₂.

II.1.1.3. Choix du substrat de dépôt:

Le choix du verre comme substrat de dépôt a été fait en raison du bon accord de dilatation thermique qu'il présente avec le TiO_2 pour limiter les effets des contraintes substrat lors du dépôt, et aussi leur transparence qui s'adapte bien pour la caractérisation optique des films dans le visible.

Le choix des substrats est dicté par [26] :

- ❖ **L'adhésion:** la solution doit adhérer au substrat.
- ❖ **La composition chimique du substrat :** le substrat ne doit pas contaminer les couches déposées par diffusion au cours des recuits.
- ❖ **Les propriétés physiques :** les propriétés physiques des substrats doivent être en accord avec le type d'étude qu'on veut mener, par exemple pour l'étude des propriétés optiques de guidage d'onde, il est impératif de choisir un substrat ayant un indice de réfraction inférieur à celui du matériau à déposer. Un autre exemple est celui du coefficient de dilatation thermique, ce dernier doit être adéquat avec les recuits effectués.

Les substrats choisis pour notre étude sont des lames en verre rectangulaires d'épaisseur 1mm et de surface $7.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$.

Les substrats sont coupés à l'aide d'un stylo à pointe en diamant (**Figure II.3**).



Figure II.3: Substrats en verre et stylo à pointe en diamant.

II.1.1.3.1. Nettoyage des substrats :

La préparation des substrats est une étape essentielle dans notre travail, cette étape nous permet l'obtention des couches minces propres et sans des impuretés et aussi avec une bonne structure morphologique. La propriété et l'état de surface des substrats est très importante car elle détermine les qualités d'ancrage, d'adhérence et d'homogénéité des couches déposées. Il faut bien nettoyer les substrats parce que la présence des impuretés peut nous causer des erreurs soit dans la résistivité soit dans le rendement. C'est pourquoi l'étape de préparation des substrats ne doit pas être négligée [42].

Le procédé du nettoyage de la surface des substrats est comme suit :

- ❖ Nettoyage avec l'acide acétique (immersion pendant 30s) ;
- ❖ Nettoyage dans un bain de l'éthanol pendant 30 S ;
- ❖ Séchage avec un papier optique ;
- ❖ Les substrats sont ensuite conservés à l'abri de la poussière dans du papier optique.

II.2. Dispositif de dépôt (trempage tirage ou dipcoating)

Dans cette partie, nous présentons la technique permettant l'élaboration des couches minces, ainsi que les différentes techniques de caractérisation. Le dépôt des couches minces de TiO₂ sur un substrat de verre est réalisé grâce à un dispositif de trempage-tirage, comme le montre la (**figure II.4**).

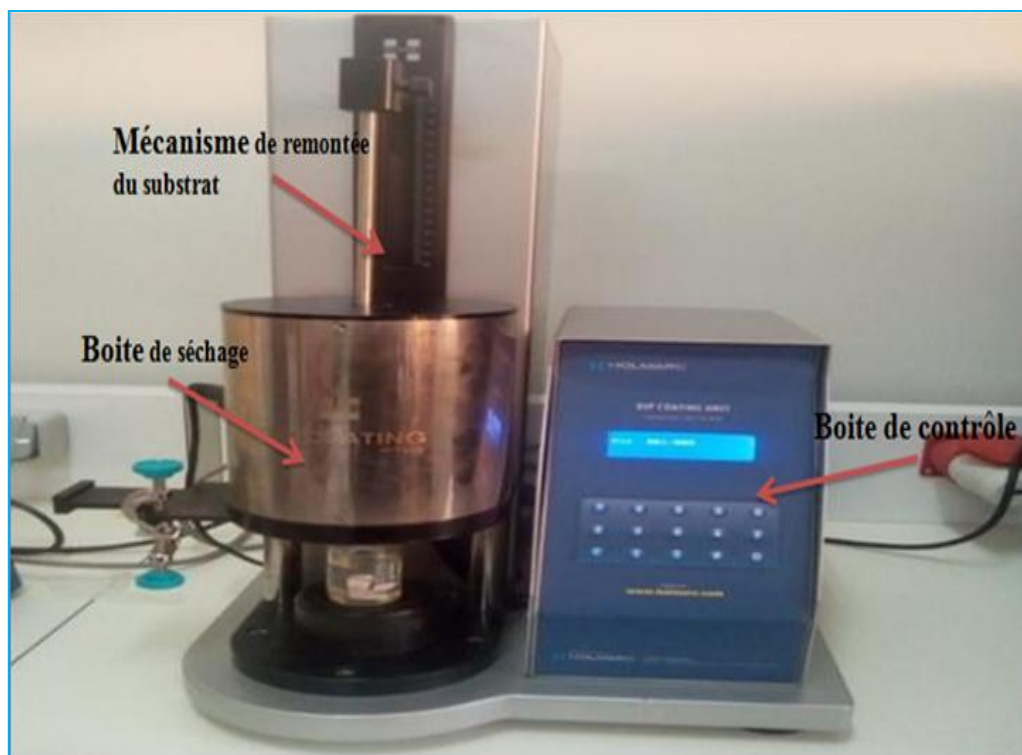


Figure II.4 : Dispositif expérimental de tirage des couches utilisé au Laboratoire Couches Minces et Application de l'université Mohammed Khider Biskra.

Le principe de base de cette technique est extrêmement simple, le substrat sur des lames de verre. Après la préparation de substrat, celui-ci est fixé sur un support amovible en mouvement de va et vient, disposé verticalement au dessus de la solution de dépôt. Les vitesses de montée et de descente sont fixées grâce à un régulateur de vitesse. Une fois immergé dans la solution, le substrat est laissé pendant une minute afin d'assurer une bonne imprégnation. Afin d'éviter la formation de stries sur la couche mince déposée, l'agitation de la solution est arrêtée pendant cette phase d'imprégnation et de tirage. La vitesse de retrait retenue dans le cadre de cette étude est égale à 1 millimètre par seconde ($v=1\text{mm/s}$). Lors du tirage du substrat avec sa couche mince, le liquide déposé subit une évolution rapide. Les précurseurs modifiés et hydrolysés sont d'abord concentrés à la surface du support par drainage et évaporation des solvants ce qui a pour conséquence de les rapprocher les uns des autres et d'augmenter leur cinétique de polymérisation, comme le montre la (figure II.5). Il y a ainsi formation d'un réseau tridimensionnel de chaînes polymères, rempli de solvants et de résidus des réactions chimiques qui seront éliminés ultérieurement par séchage[42].

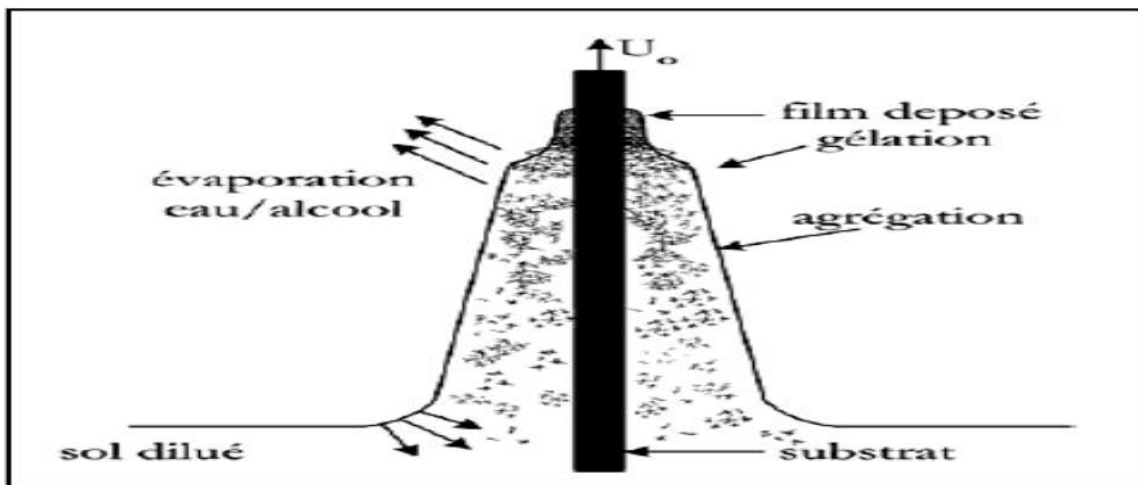


Figure II.5 : Formation d'un film mince par dip-coating.

Paramètre	Valeur
Vitesse de retissage	400µm/s, 600 µm/s ,800 µm/s, 1000 µm/s
Vitesse d'immersion	400µm/s, 600 µm/s ,800 µm/s, 1000 µm/s
Temps de séchage	5 min
Nombre de dépôts	5 dip
Température de séchage	100°C
Température de recuit	550°C

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

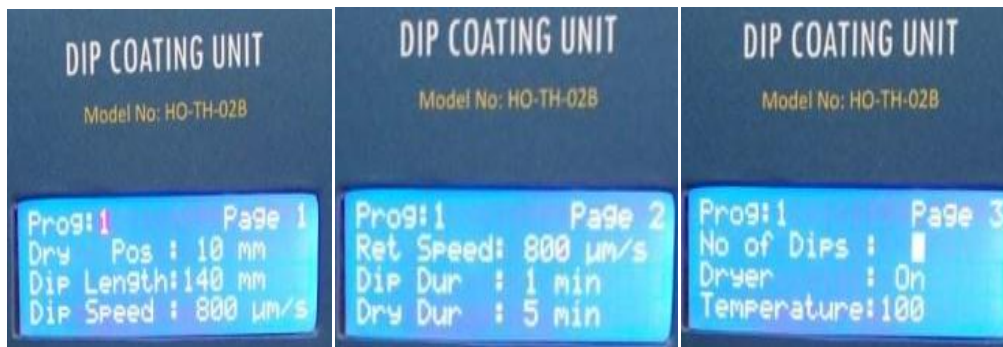


Figure II.6 : Les étapes de réglage.



Figure II.7: Le principe du trempage – Tirage (dip-coating).

II.3. Traitement thermique

II.3.1. 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 [43].

II.3.2. Recuit

Le traitement thermique ou recuit, est séparé de la phase de séchage ; cette phase est primordiale dans la formation du matériau. Le recuit a deux fonctions principales : l'élimination des espèces organiques présentes dans la solution de départ et la densification du matériau.

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

Si le séchage se réalise à une température fixe (limitée) pour un solvant donné, les recuits sont réalisés sur une large gamme de température et de durées de maintien variables. Les étapes du dépôt et les traitements thermiques avec leurs influences sur les couches sont montrés dans la (figure II.8)[28].

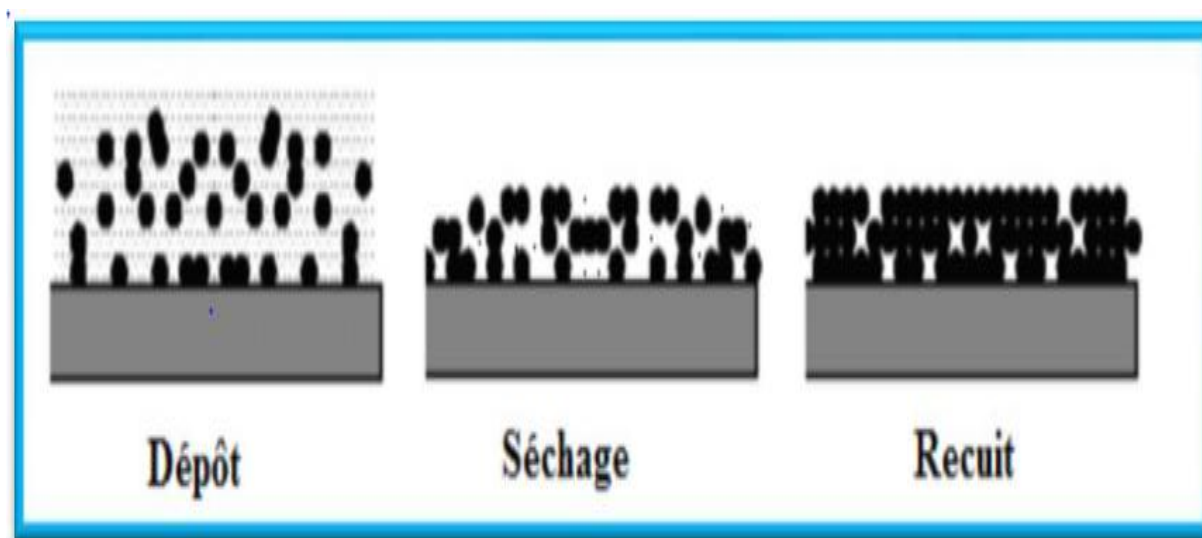


Figure II.8 : Influence du séchage et traitement thermique sur la porosité des couches minces.

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, celle-ci étant fixée au substrat, des failles ou des craquelures destructives peuvent apparaître afin de relaxer le film. De tels défauts peuvent rendre les échantillons inutilisables pour leurs études ou leurs applications [28].

II.2. Techniques de Caractérisation des couches minces TiO₂:

Nous avons caractérisé les couches minces dioxyde titane par des méthodes variées : la diffraction de rayons (**DRX**) pour étudier les propriétés structurale, la spectroscopie **UV visible** pour l'étude des propriétés optiques.

II.2.1.Caractérisation structurales

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

II.2 .1.1.Caractérisation structurale par la diffraction des rayons X DRX :

En général, la structure cristalline est étudiée par la diffraction des ondes : rayons X ou électrons. La diffraction dépend de la structure étudiée ainsi que de la longueur d'onde des radiations utilisées. En effet, aux longueurs d'ondes optiques la superposition des ondes diffusées élastiquement par les atomes du cristal étudié produit la réfraction optique classique. Lorsque celle ci est comparable aux paramètres du réseau cristallin, on observe plusieurs faisceaux diffusés dans des directions différentes de celle du faisceau incident [44].

II.2 .1.1.1.Principe de fonctionnement :

Parmi les interactions du rayonnement X avec la matière on peut citer l'importance de la diffusion cohérente. L'origine de ce phénomène est que le champ électromagnétique fait vibrer les atomes du cristal ; ainsi chaque atome va se comporter comme une source d'ondes de même longueur que celle du faisceau incident. Du fait du grand nombre d'atomes, on est en présence d'une infinité de sources cohérentes. Les interférences des ondes émises par ces sources peuvent conduire, par addition, dans certaines directions à un rayonnement intense pour qu'il puisse être observable. Ce phénomène est appelé diffraction [44].

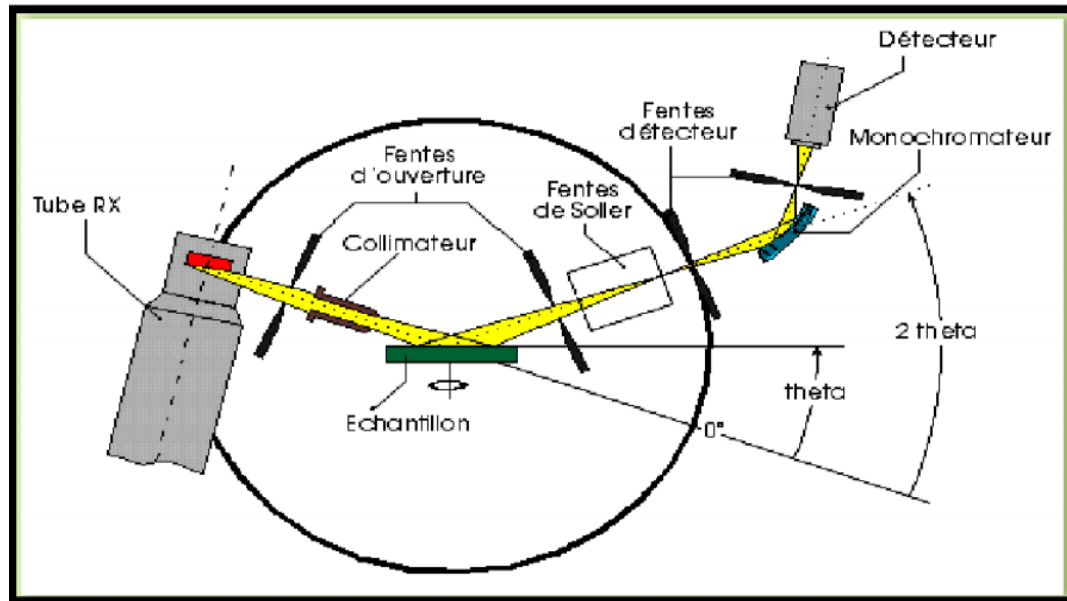


Figure II.9: Schéma de principe du diffractomètre.

Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées «pics de diffraction», peuvent être déterminées très simplement par la formule suivante, dite loi de Bragg [44] :

$$n \lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \dots\dots\dots (II.1)$$

Où :

θ : est l'angle de diffraction.

λ : longueur d'onde des rayons X.

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

n : ordre de réflexion (nombre entier).

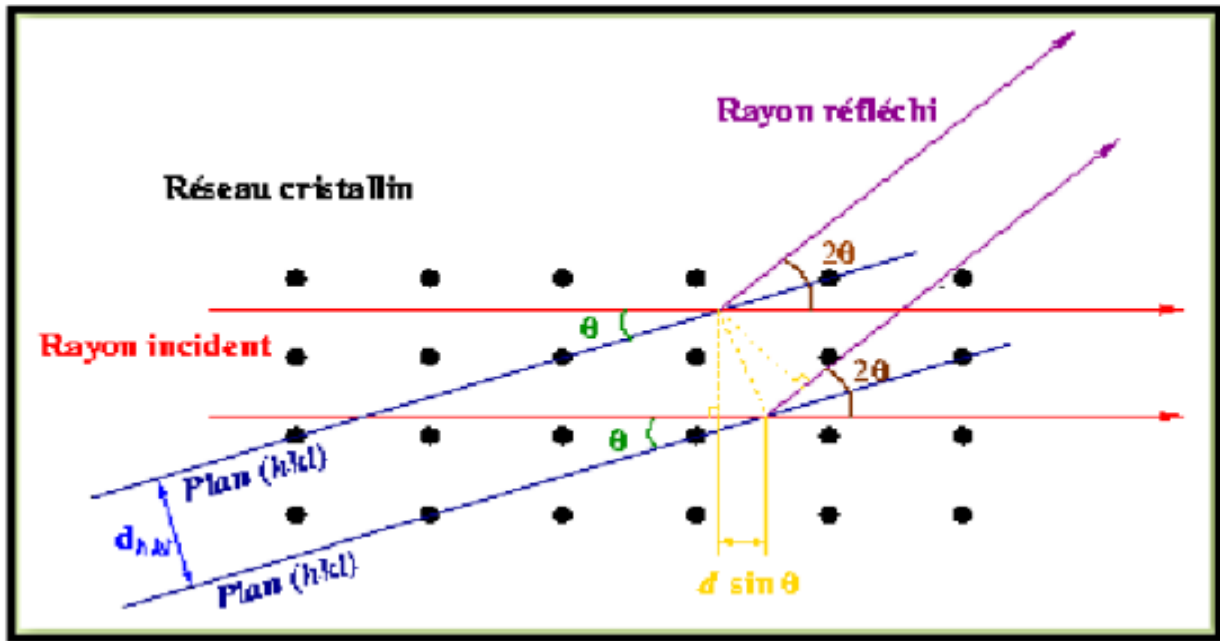


Figure II.10: principe de la loi de Bragg.

II.2.1.1.2. Détermination de la taille des grains :

La taille des grains des différents échantillons a été déterminée tout d'abord à partir des spectres des diffractions. Afin de s'assurer de ces valeurs de taille des grains de nos films, nous avons utilisé la relation de Scherrer [45].

$$D = \frac{(0.9\lambda)}{\beta \cdot \cos \theta} \dots \dots \dots (II.2)$$

Où

- ✓ D : la taille des grains exprimé en (nm).
- ✓ λ : la longueur d'onde du faisceau de rayon X, utilisé égale à 1,54183 Å.
- ✓ θ : l'angle de diffraction en degré.
- ✓ Δθ_{hkl}=β : la largeur à mi-hauteur (FWHM: full width at half maximum).

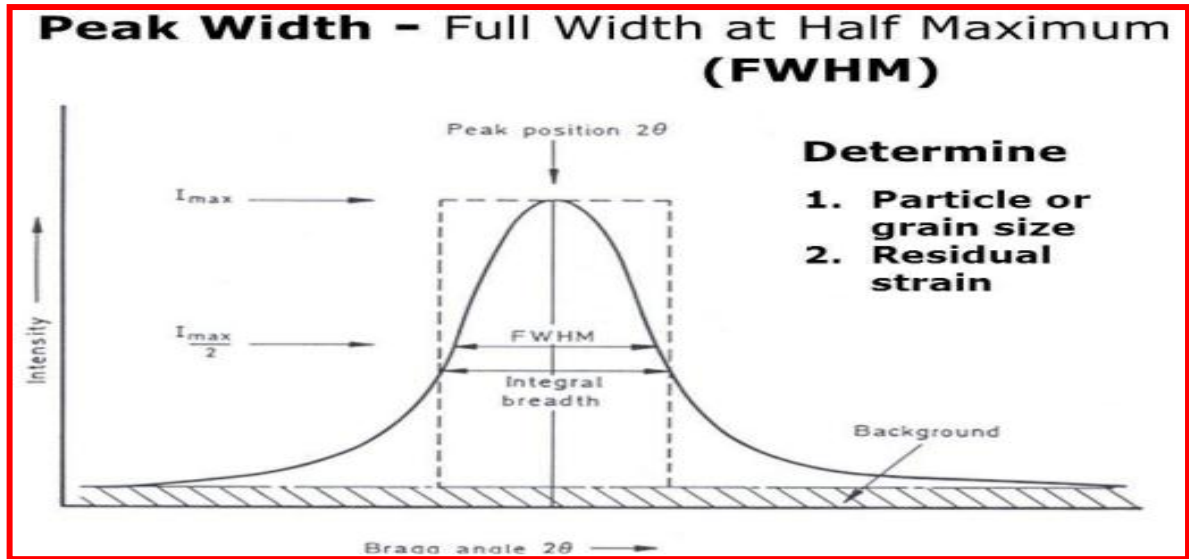


Figure II.11: Illustration montrant la définition de $\beta = \text{FWHM}$ à partir du spectre de diffraction de rayons X [46].

II.2.1.1.3. L'appareillage utilisé dans cette étude :

Pour la caractérisation structurale de nos différentes couches minces, on a utilisé le diffractomètre du type MiniFlex600 de l'université Mohammed Khider Biskra.

Ce dernier est représenté sur la (**figure II.12**) :



Figure II.12: Diffractomètre du type MiniFlex600.

II.2.1.2. Microscopie électronique à balayage (MEB) :

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique couramment utilisée dans de nombreuses disciplines (notamment en physique, médecine, biologie, etc.) et capable de produire des images à l'échelle micronique de la morphologie des matériaux.

Le principe de la microscopie électronique à balayage est basé sur l'interaction d'un faisceau incident d'électrons avec la surface du matériau à analyser. Le faisceau incident est produit par un canon électronique (cathode) placé dans une colonne maintenue sous vide. Le faisceau incident d'électrons ainsi formés est dirigé puis focalisé sur la surface de l'échantillon grâce à des lentilles et des bobines défectrices. Le point d'interaction avec la surface se déplace de manière à balayer point par point la surface de l'échantillon. Cette interaction électron-matière provoque l'éjection des électrons secondaires, des électrons rétrodiffusés, des électrons Auger et l'émission des rayons X (**Figure II.13**). Chaque émission d'électrons ou de rayonnements possède sa propre énergie et donne des renseignements spécifiques sur le matériau[47].

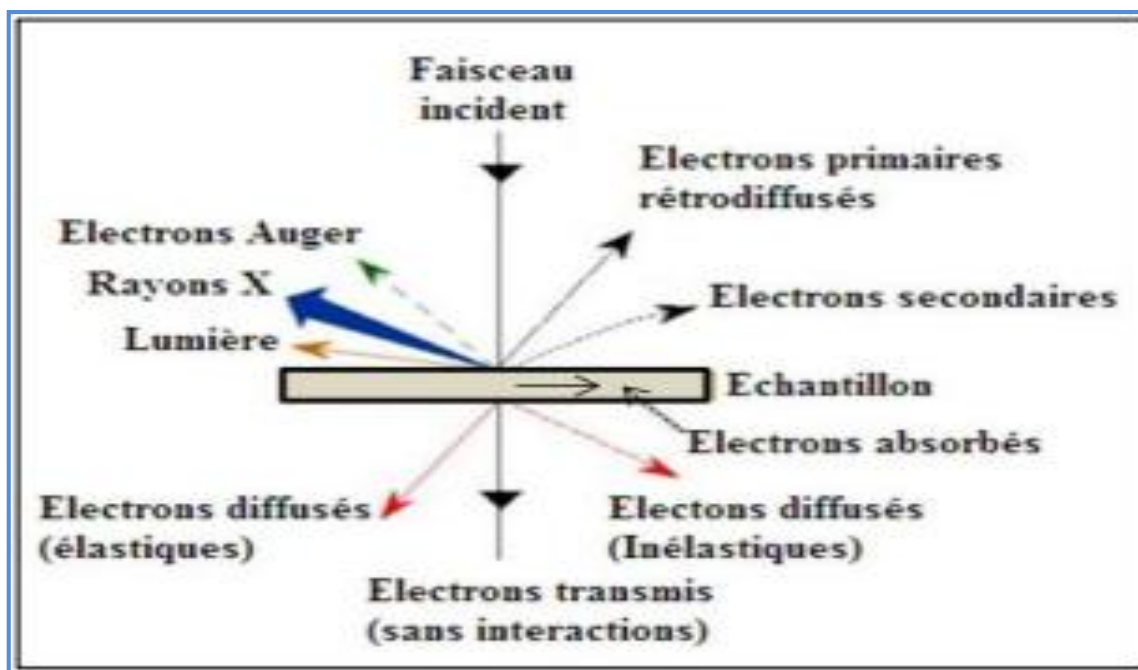


Figure II.13 : Interaction entre les électrons incidents et l'échantillon.

Pour l'acquisition de ces informations, chaque émission nécessite l'utilisation d'un détecteur spécifique. Généralement dans ce type de microscopie, il y a au moins deux détecteurs: un détecteur qui collecte les électrons secondaires et un détecteur des électrons rétrodiffusés

(Figure II.14). Ces détecteurs comptent le nombre des électrons recueillis et affichent sur l'écran une image de la zone balayée, en représentant chaque point par un pixel affiché en niveau de gris différent selon la quantité d'électrons détectée[47].

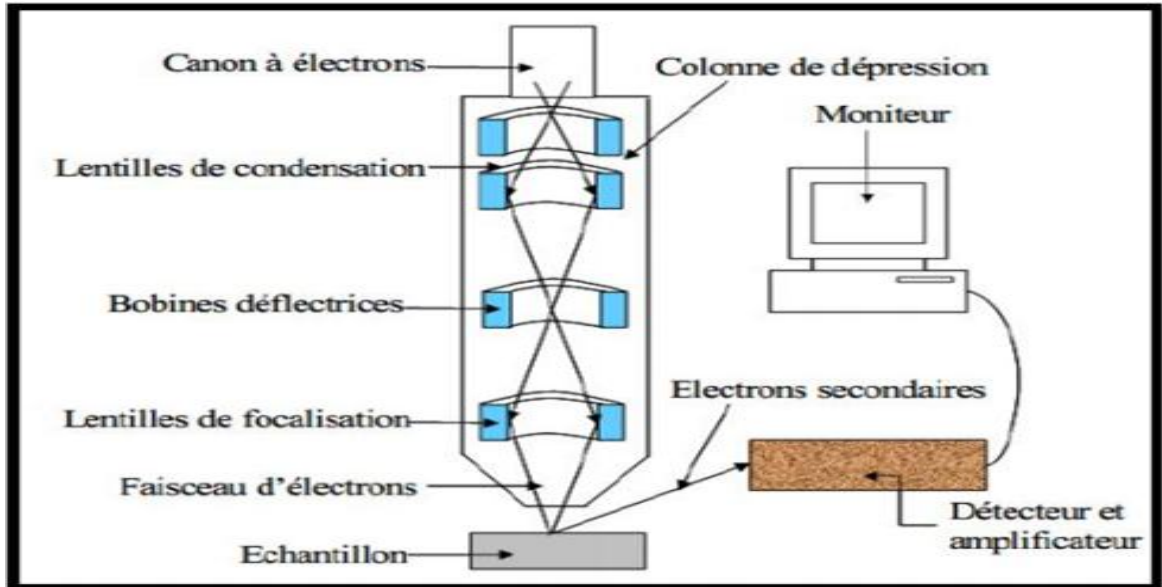


Figure II.14 : Représentation schématique d'un microscope électronique à balayage[48].

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



Figure II.15 : Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et (EDS).

II.2.1.3. Les Rayons X (ou photons X) analyse EDS :

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 comme il est schématisé dans la figure (**Figure II.16**).

Ces photons X possèdent une énergie caractéristique propre à chaque élément qui les a émis. Ces photons sont recueillis et classés suivant leurs énergies ((Electron Dispersion Spectroscopy (**EDS**)) ou leurs longueurs d'onde (Wave Dispersion Spectroscopy (**WDS**)) pour donner des informations sur la composition de l'échantillon à étudier. Ils sont très pénétrants et sont émis d'une poire d'interaction de l'ordre du micron cube. Le nombre d'électrons arrivant au détecteur dépend de la morphologie de la surface où se fait la détection. Le mode classique d'observation de la morphologie de la surface est basé la détection des électrons secondaires voir la figure (**Figure II.16**).

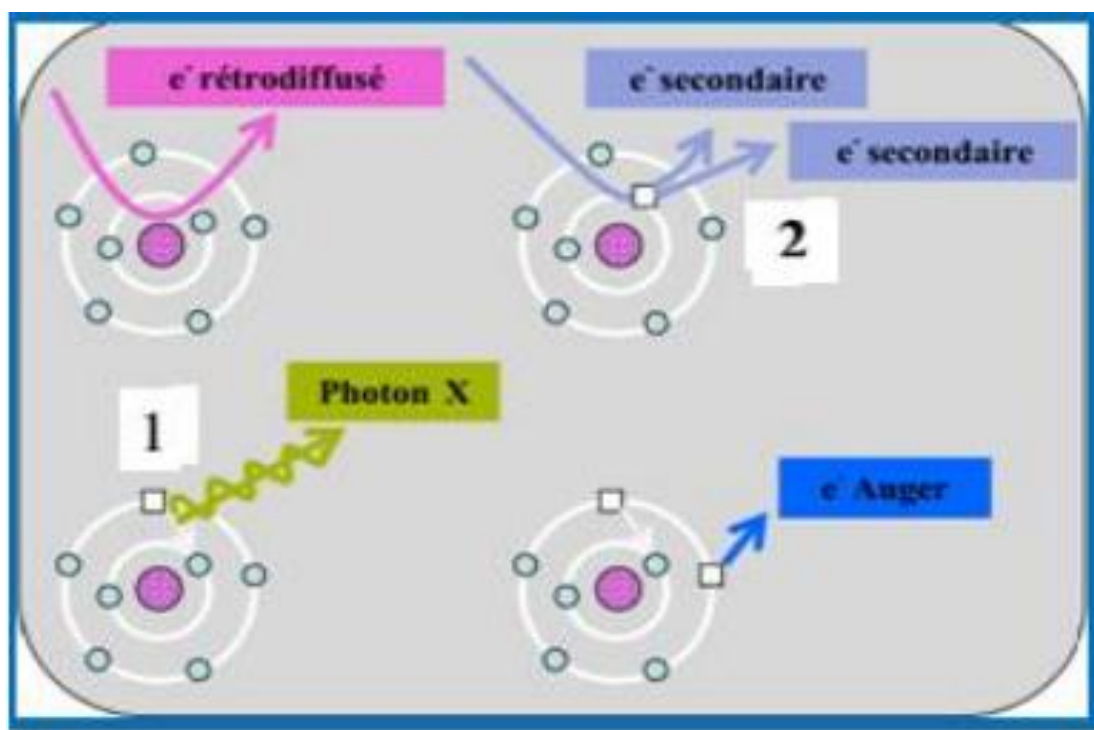


Figure II.16: Schéma des phénomènes qui se produisent durant la caractérisation MEB.

Le microscope électronique à balayage (**MEB**) est un appareil d'analyse pouvant fournir rapidement des informations sur la morphologie. Utilisé en mode **EDS**, il permet de déterminer la composition chimique d'un objet solide; Toute en notant que la profondeur de mesure ne dépasse pas les quelques centaines de nm [49].

II.2.2. Techniques Caractérisation des propriétés optiques :

Les méthodes optiques permettent de caractériser un grand nombre de paramètre. Elles présentent l'avantage par rapport aux méthodes électriques d'être non destructives et n'exige pas la réalisation, toujours délicate, de contacts ohmiques. On peut distinguer deux types de méthodes optiques[50] :

- Les méthodes qui analysent les propriétés optiques du matériau telles que ; les mesures de transmittance, de réflectance. Ces mesures spectroscopiques permettent de déterminer l'épaisseur du matériau, le gap optique et l'indice de réfraction.
- Les méthodes qui étudient la réponse optique du matériau à une excitation telle que photo et cathodo-luminescence.

II.2.2.1. Spectrophotométrie UV-Visible :

Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueur d'onde dans lequel les mesures sont réalisées. On peut distinguer les domaines suivants : ultraviolet-visible, infrarouge et micro-onde. Dans notre cas, nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur à doubles faisceaux, dont le principe de fonctionnement est représenté sur la **figure II.17**, par lequel nous avons pu tracer des courbes représentant la variation de la transmittance, en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de l'UV-visible (200 - 1100 nm). 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, le largeur de la bande interdite et l'indice de réfraction[50].

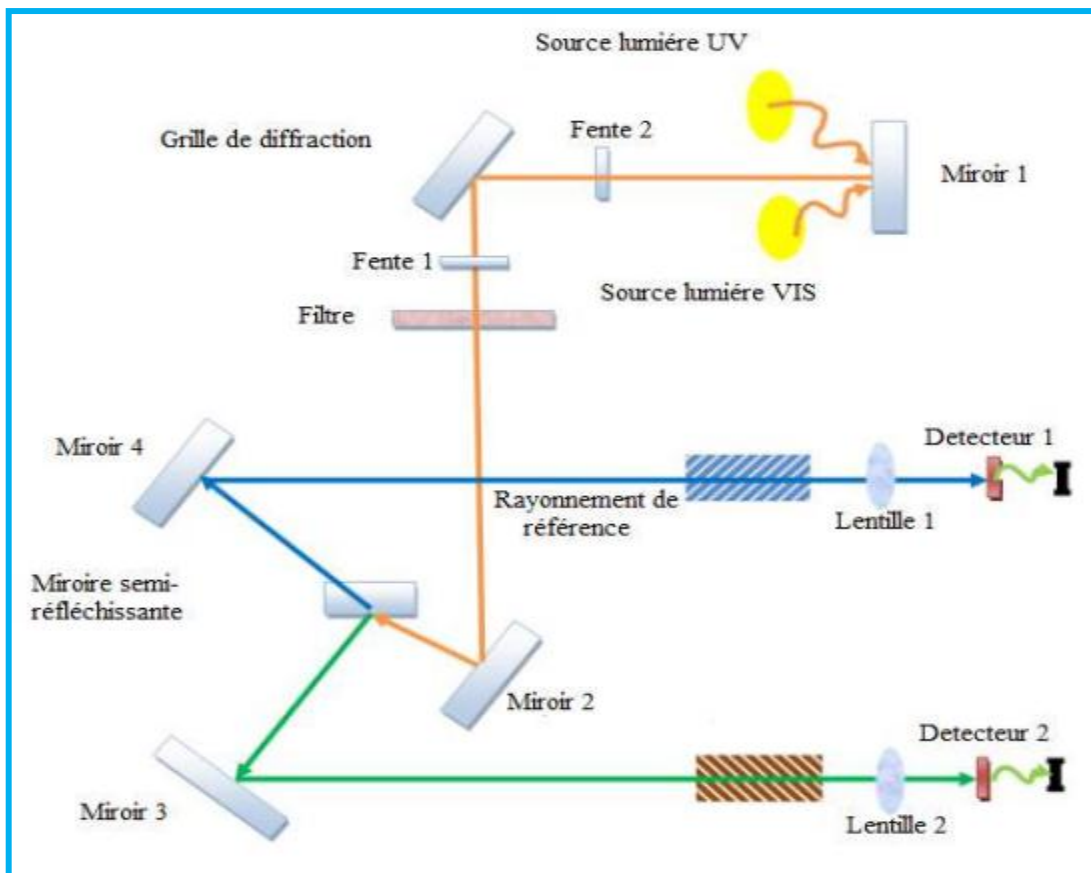


Figure II.17: Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau.

Le type de spectre obtenu est en fait l'évolution de la transmission et de l'absorbance, en fonction de la longueur d'onde. La transmission (%) est définie comme étant le rapport de l'intensité lumineuse transmise à l'intensité lumineuse incidente [51].



Figure II.18: Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible.

II.2.2.1.1. Mesure de l'épaisseur :

Dans notre cas, nous avons utilisé un spectrophotomètre pour déterminer l'épaisseur de nos échantillons, nous avons utilisé la méthode des franges d'interfaces[52] :

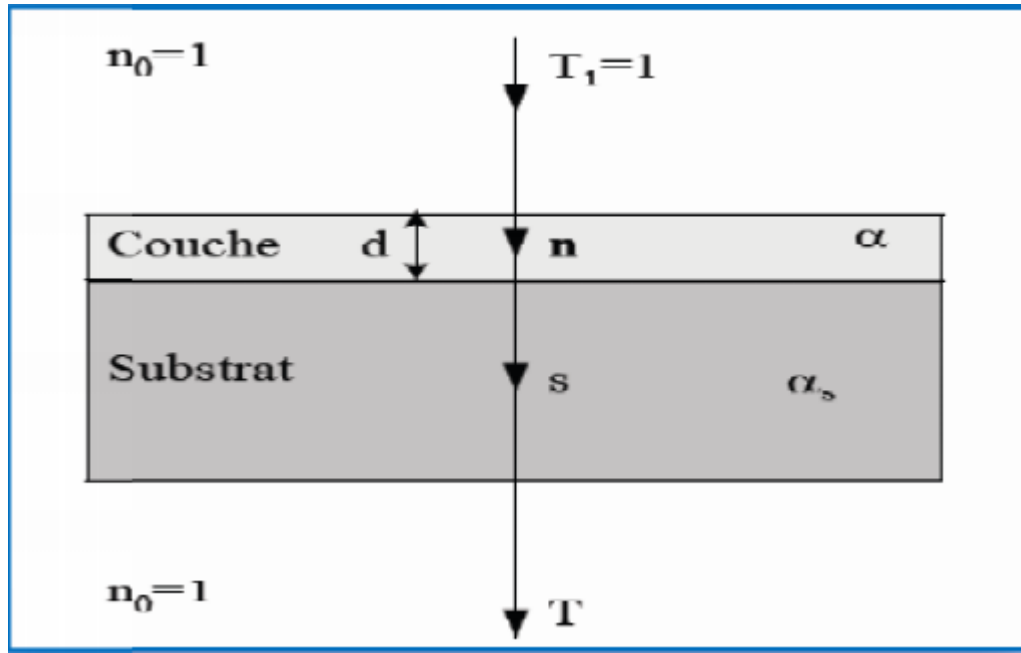


Figure II.19 : Système d'une couche mince absorbante sur le substrat transparent épais[5].

Où :

T: Le coefficient de transmission.

α : Le coefficient d'absorption du film.

λ : La longueur de la lumière incidente.

n et **s** : Les indices de réfraction du film et de substrat respectivement.

d: L'épaisseur du film.

En utilisant les paramètres physiques définis dans la (**figure II.19**) et à l'aide le spectre de transmission on peut déterminer l'épaisseur de la couche comme suit:

Dans le cas où la couche est d'une épaisseur mesurable et présente une surface lisse, des réflexions multiples de la lumière se font entre la surface inférieure en contact avec le substrat et

la surface libre de la couche. Il en résulte dans le spectre de transmission des franges d'interférences 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 et T_{M1} et T_{M2} , les transmissions respectives, T_m la transmission du minima qui se trouve entre les deux (**Figure II.19**), l'épaisseur de la couche est déterminée à partir de la relation [53] :

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)} \dots\dots\dots (II.3)$$

Les indices de réfraction n_1 et n_2 de la couche pour les longueurs d'onde λ_1 et λ_2 sont tirés de la relation [10]:

$$n_{1,2} = [N + (N^2 - S^2)^{1/2}]^{1/2} \dots\dots\dots (II.4)$$

S : indice de réfraction du substrat

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

$$N_{1,2} = 2S \left[\frac{T_M - T_m}{T_M \cdot T_M} \right] + \frac{S^2 + 1}{2} \dots\dots\dots (II.5)$$

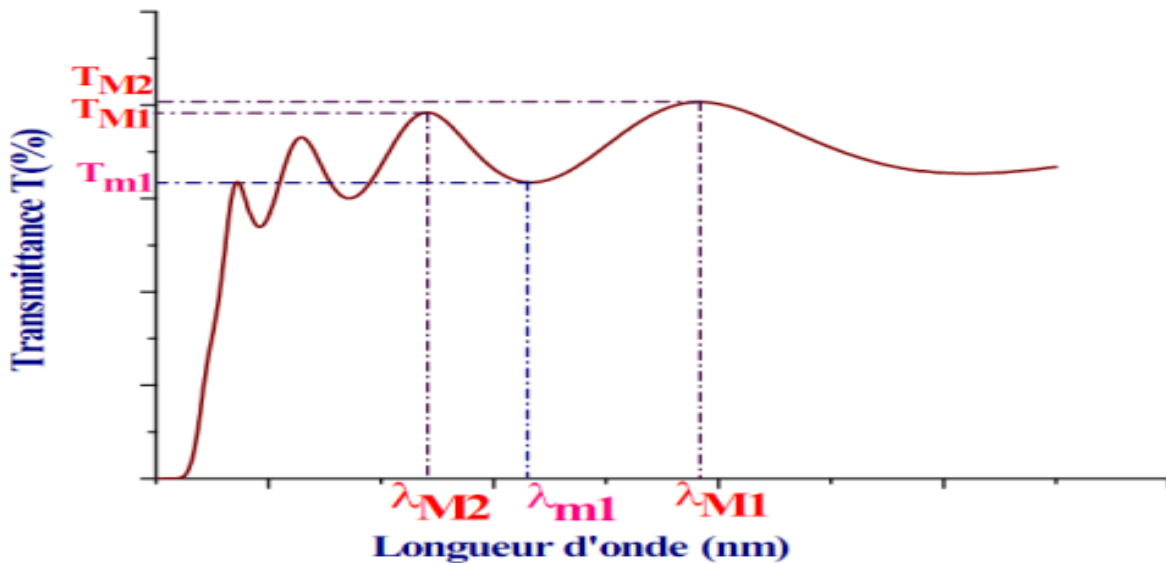


Figure II.20 : Méthode des franges d'interférences pour la détermination de l'épaisseur [54].

II.2.2.1.2. Le Coefficient d'absorption :

Dans le domaine spectral où la lumière est absorbée, et en connaissant l'épaisseur du film, on peut déterminer le coefficient d'absorption pour chaque valeur de transmittance T en (%) qui correspond à l'énergie selon la loi de **Beer-Lambert**[55]:

$$T = \frac{I}{I_0} \times 100 \dots\dots\dots (II.6)$$

Où:

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\alpha d} = \frac{T}{100} \dots\dots\dots (II.7)$$

Où: I_0 est l'intensité lumineuse incidente, I l'intensité lumineuse transmise, α coefficient d'absorption et d l'épaisseur du film. Cette relation peut être écrite:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{I_0}{I} \right) \dots\dots\dots (II.8)$$

Si nous exprimons T (λ) dans (%), cette expression devient:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{100}{T} \right) \dots\dots\dots (II.9)$$

Cette relation approximative est établie, en négligeant les réflexions avec toutes les interfaces; air / film, air / substrat.

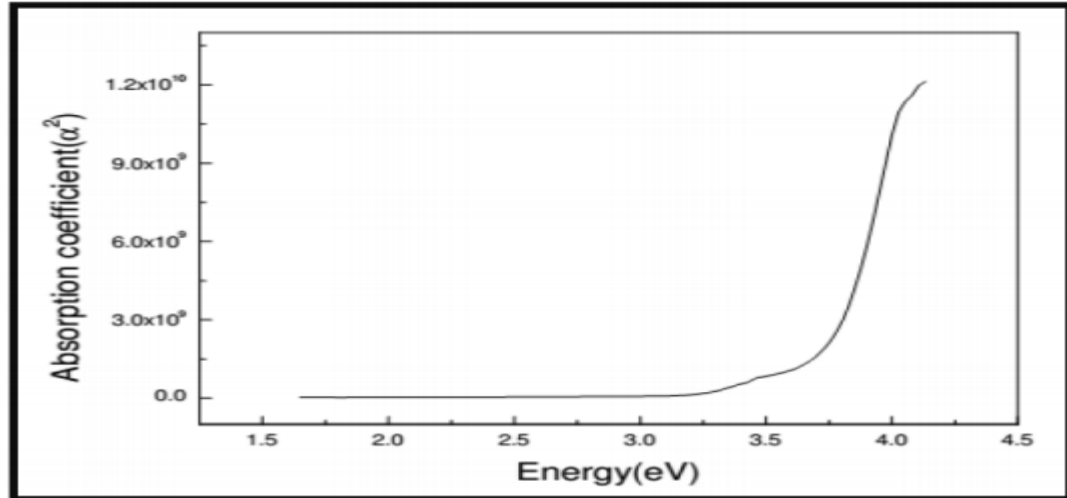


Figure II.21: Variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie des photons [56].

II.2.2.1.3. Gap optique :

De nombreux auteurs se sont intéressés à décrire les fonctions de distribution des états d'énergie $g(E)$ dans les bandes d'énergie. Dans le cas de semi conducteur, l'énergie séparant la bande de valence de la bande de conduction est parfaitement définie par E_v et E_c . L'énergie $(E_c - E_v)$ correspond à l'énergie de la bande interdite. L'allure des fonctions de distribution des états d'énergie est une parabole [57].

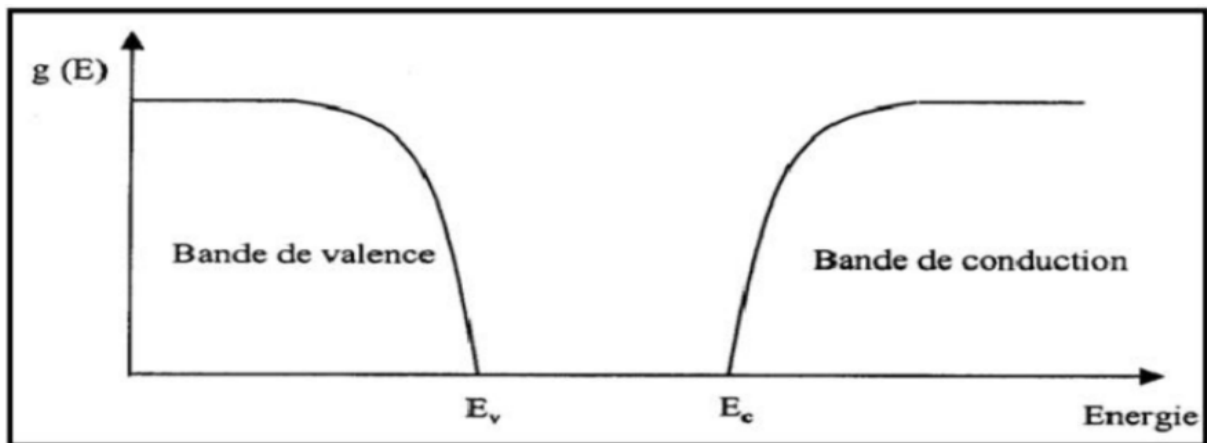


Figure II.22: Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes.

La valeur de gap E_g correspond à des transitions directes au sein des matériaux Cristallisés, cette valeur du gap peut être déduite du spectre de transmission en appliquant la relation :

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \dots \dots \dots (II.10)$$

Où : A : constant, E_g [ev] : gap optique, et $h\nu$ [ev] : l'énergie d'un photon.

$$h\nu \text{ (e v)} = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1200}{\lambda(A^0)} \dots \dots \dots (II.11)$$

L'intersection de l'extrapolation de la partie linéaire de la courbe de variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ avec l'axe des abscisses nous fournit la valeur du gap

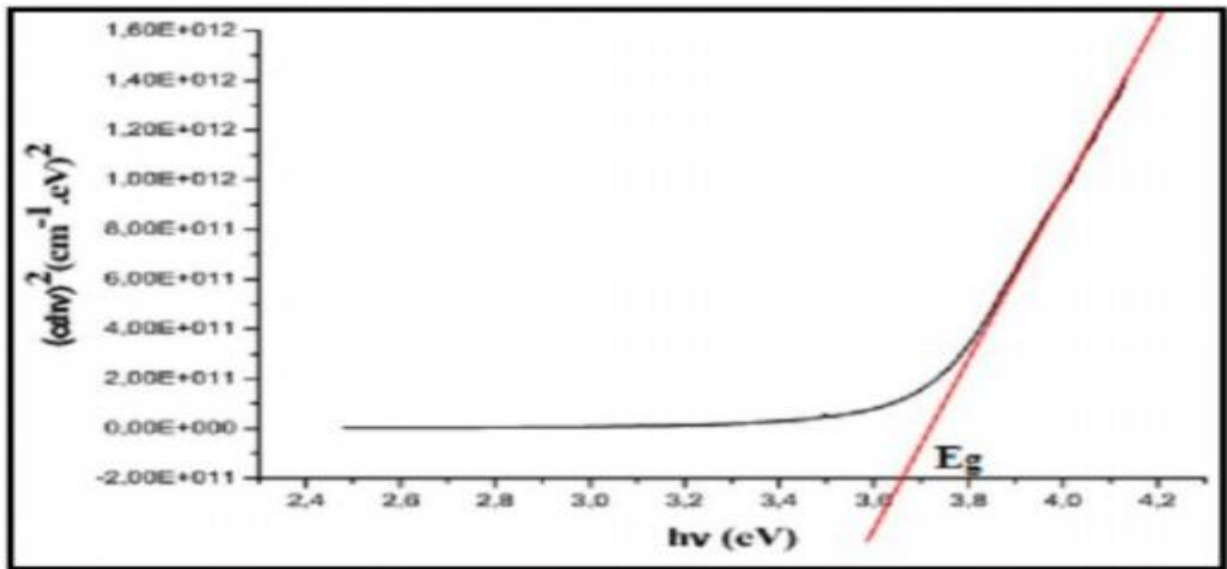


Figure II.23: Détermination du gap d'énergie.

II.2.2.1.4. Détermination de l'énergie d'Urbach :

Le paramètre 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[56] :

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_{00}}\right) \dots \dots \dots (II.12)$$

α_0 : est constant.

E_{00} : L'énergie d'Urbach (ou tout simplement EU).

En traçant $\ln(\alpha)$ en fonction de $h\nu$, on peut accéder la valeur de E_{00} .

$$\ln(\alpha) = \ln(\alpha_0) + \frac{hv}{E_{00}} \dots \dots \dots (II.13)$$

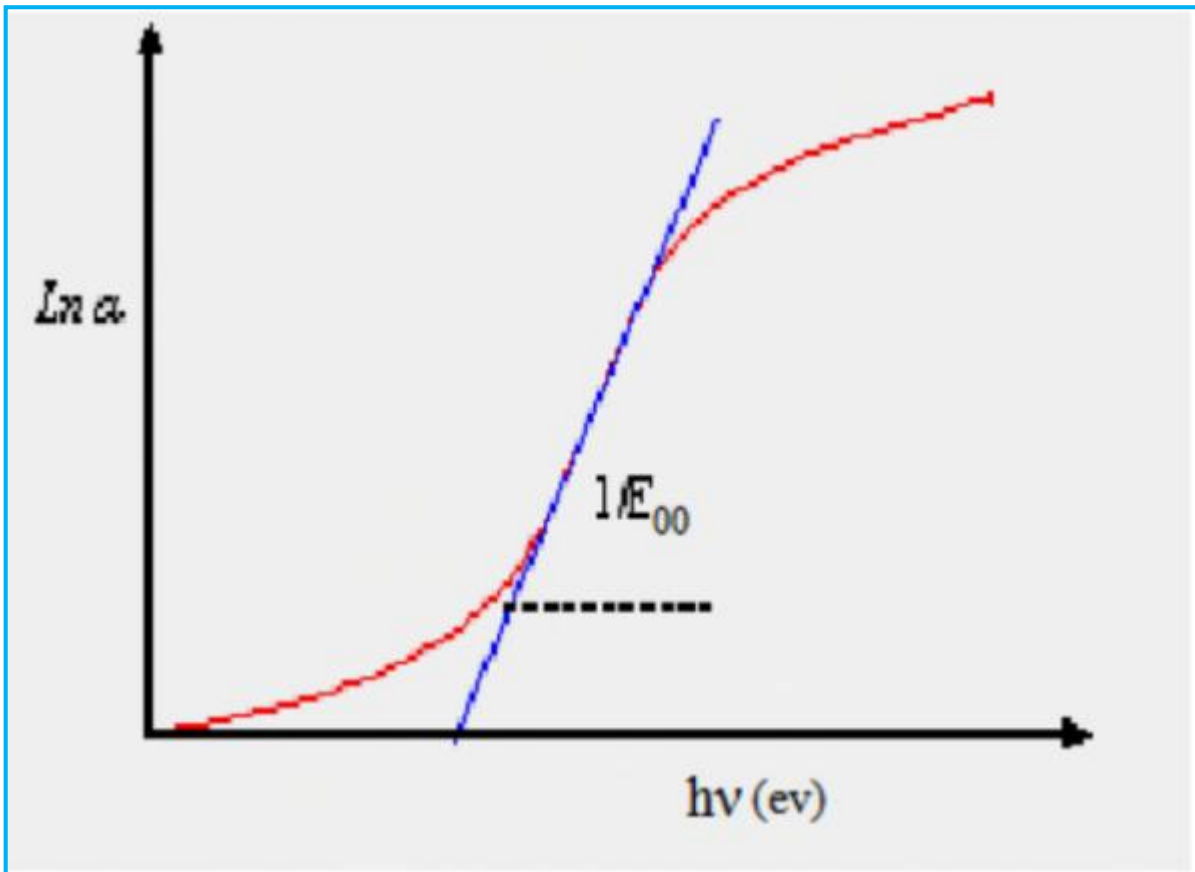


Figure II.24 : Variation de $\ln(\alpha)$ en fonction de $h\nu$ [57].

Chapitre III

Résultats et Discussion



Dans ce chapitre, tous les résultats expérimentaux issus de notre étude seront présentés et discutés. L'étude se concentre sur l'effet de la vitesse de tirage sur les propriétés structurales, morphologiques, composition chimique et les propriétés optiques des films minces de TiO₂ élaborés par voie **Sol-Gelen** utilisant technique **Dip-coating** sur des substrats de verre préalablement traités.

III.1. L'état Morphologique :

L'analyse morphologique de surface des films multicouche (5 couches) a été réalisée par la microscopie électronique à balayage. La MEB est destinée surtout pour étudier l'influence la vitesse de tirage dépôt sur la morphologie et la texture de la surface des films minces TiO₂. Les résultats obtenus sont présentés dans la (**figure III.1**).

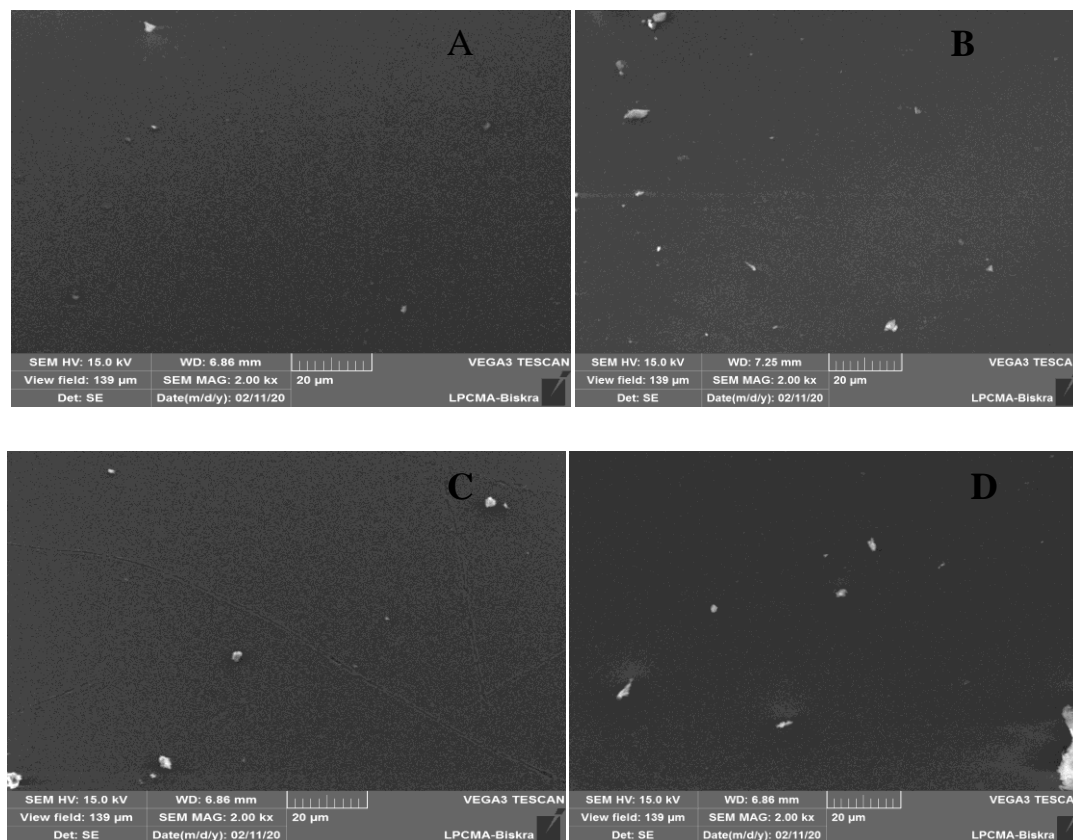


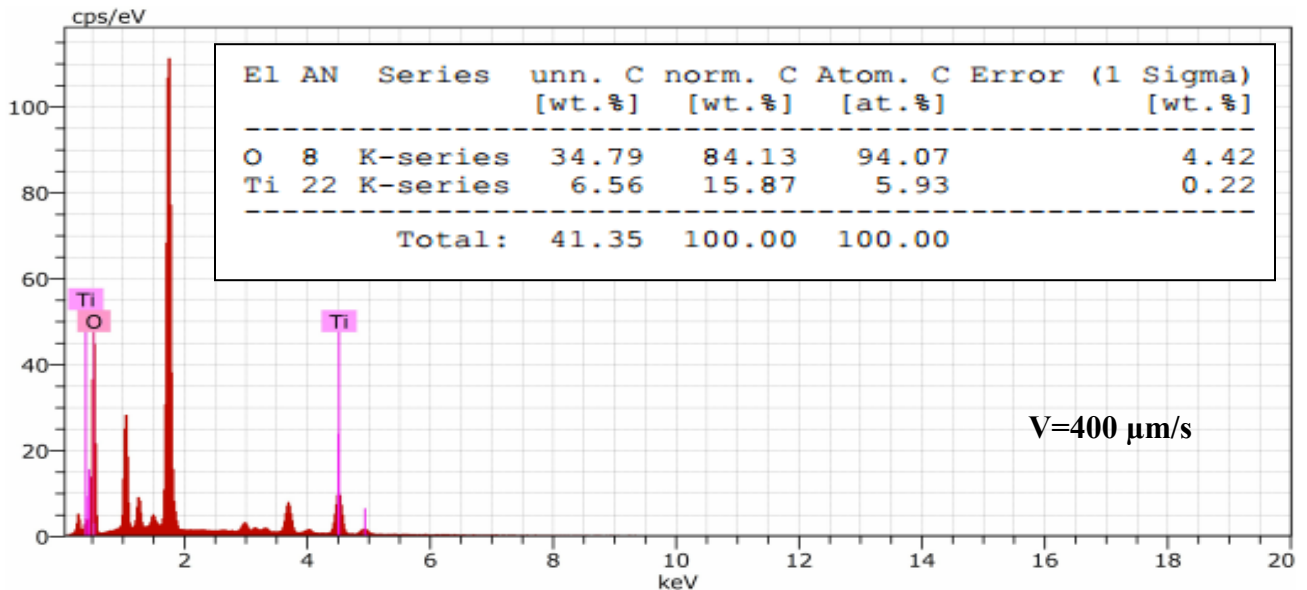
Figure III.1: Micrographies **MEB** des couches minces TiO₂ recuits pendant 1h30min à 550°C pour différentes vitesses de tirage: (A) V=400 μm/s, (B) V= 600 μm/s, (C) V= 800 μm/s et (D) V= 1000 μm/s).

Tous les films minces sont pré-enduits d'une couche d'argent pour réduire les effets de la charge. À partir de cette figure, les images MEB précis de films multicouche(5couches) déposés à vitesse de tirage variée de 400, 600, 800 et 1000 μm / straités à 550 ° C pendant 1,5 heures, montrent des surfaces homogènes et compactes. Cependant, l'étape de recuit a provoqué l'apparition de certains pores et / ou fissures à la surface des films, éventuellement du fait de l'élimination des matières organiques impliquées dans la formation des films.De plus, certains granules apparaissent de couleur grise au-dessus de la surface des couches TiO_2 , ce qui est dû à la volatilisation de ces particules suite à la découpe des échantillons de verreAvant de les mettre dans l'appareil MEB.

La forme des granulés de film traités thermiquement à 550 ° C semble être affectée par la vitesse de tirage. En fait, en augmentant la vitesse de tirage, il est clair que l'épaisseur des couches augmente, conduisant à une taille de grain agrandie comme sera montré par l'analyse DRX.

III.2. Composition chimique :

L'analyse par spectroscopie X en dispersion d'énergie (EDS) nous a permis de vérifier la composition chimique des couches minces de TiO_2 . Les spectres EDS des échantillons de TiO_2 produits après le recuit sont représentés sur la **figure II**.



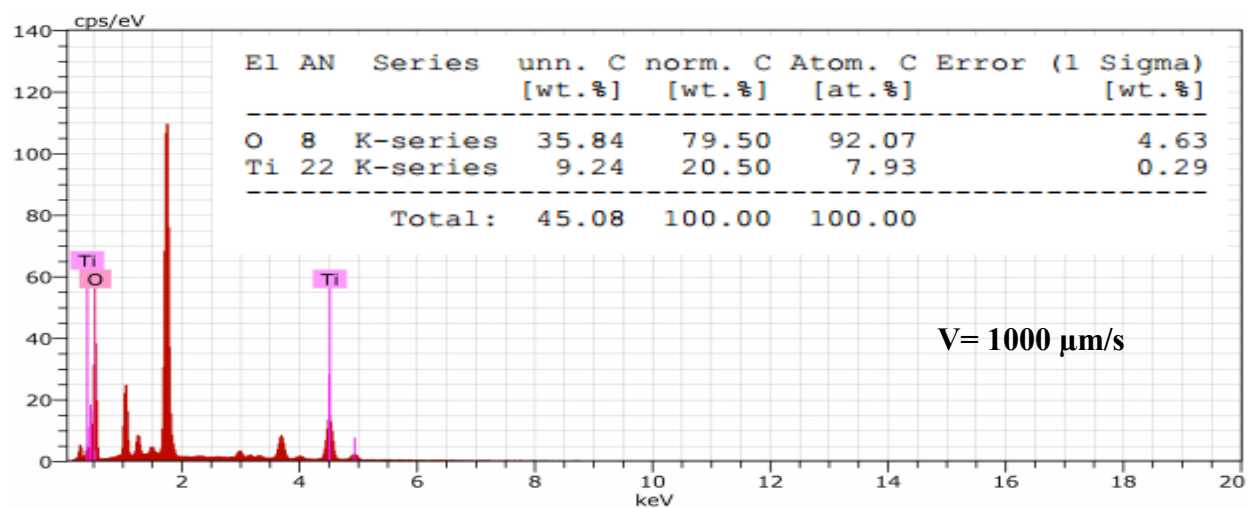
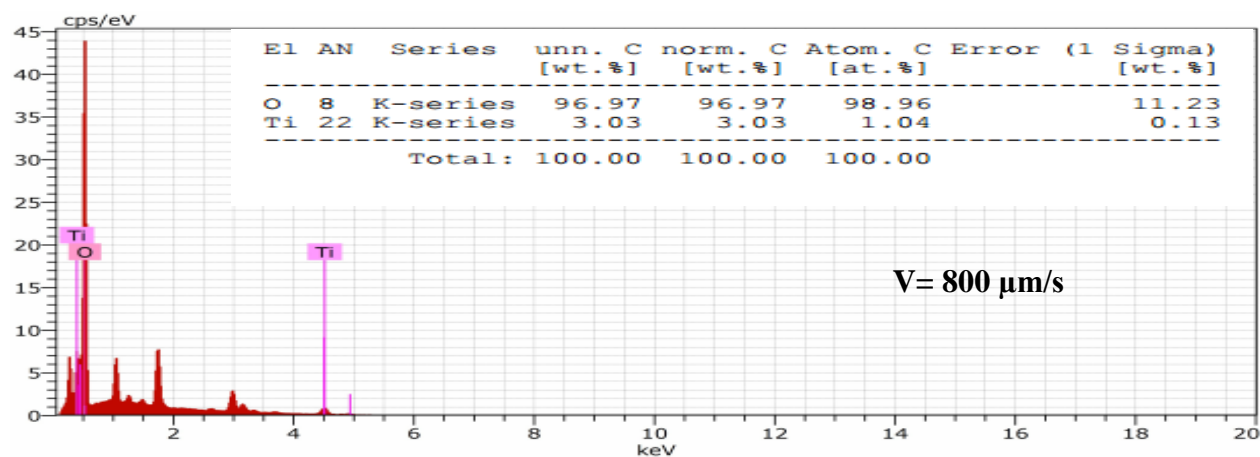
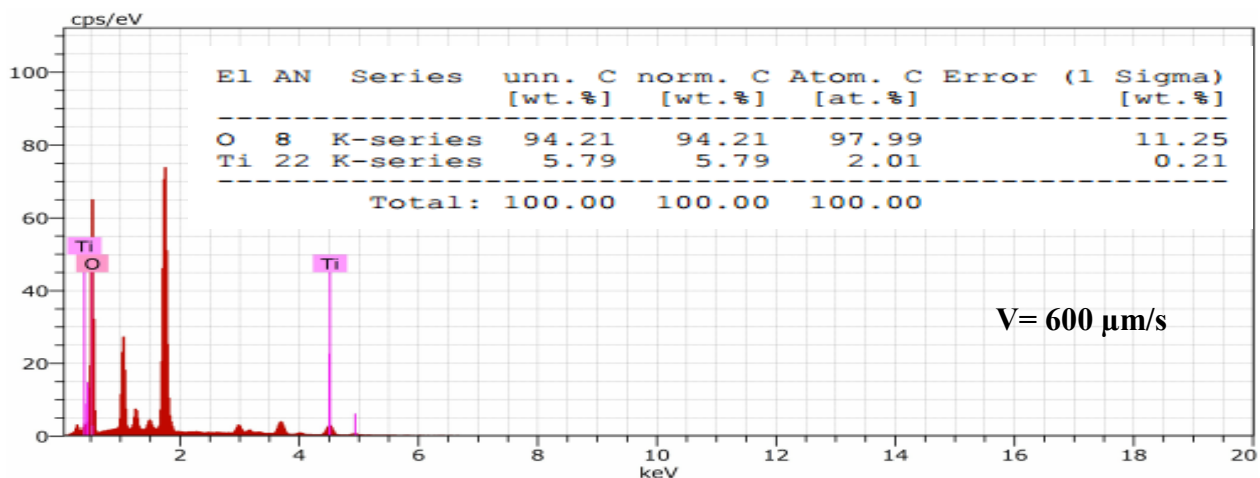


Figure III.2: Analyse d'EDS de films de TiO₂ déposés à 550°C et formés pour différentes vitesses de tirage.

Cette figures III.2 illustre les spectres EDS, que nous avons vérifiés à partir de nos couches minces TiO₂ est produit après le recuit. On observe l'augmentation du pourcentage atomique du titane avec la croissance de la vitesse de tirage, ce qui signifie qu'il existe une relation proportionnelle entre le rapport atomique du titane et la vitesse de tirage comme indiqué dans le tableau III.1. De plus de la vitesse 800 µm/s, on observe une décroissance du pourcentage atomique du titane dans le dépôt, cela signifie que pour avoir un bon rendement du film, nous devons utiliser la vitesse 800 µm/s (figure III.3).

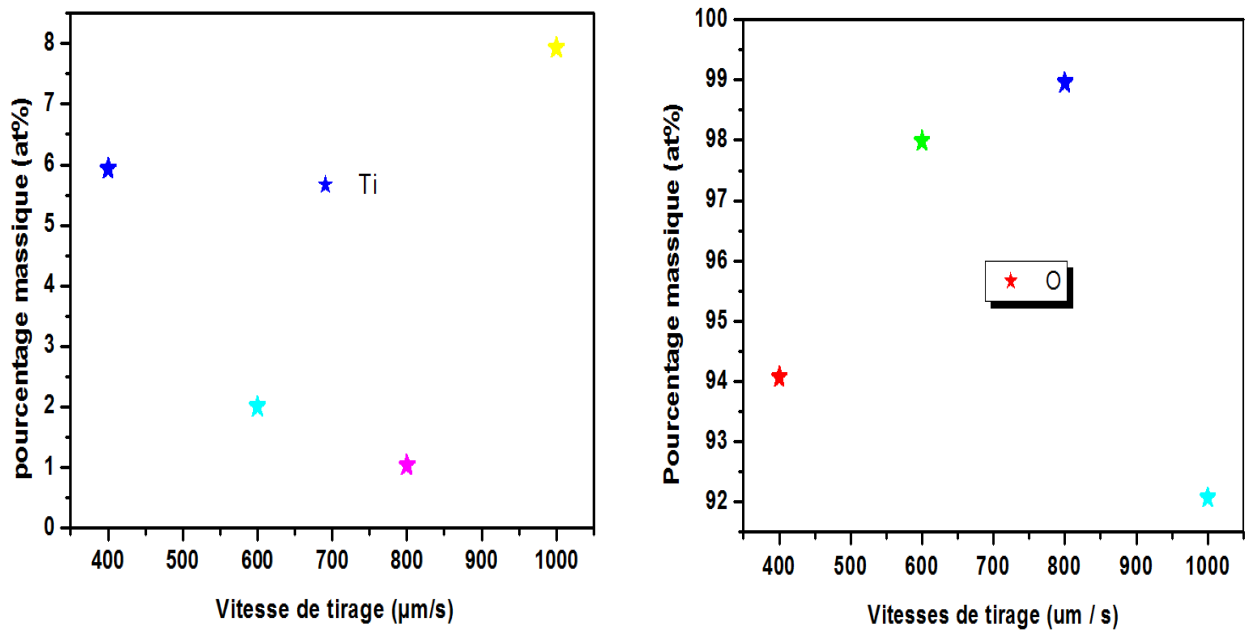


Figure III.3 :Influence de la vitesse de tirage sur la composition chimique des couches minces TiO₂ élaborées par la méthode sol-gel (dip-coating).

le pourcentage massique (at%)		
la vitesse de tirage(µm / s)	Teneur massique en O (at%)	Teneur massique en Ti (at%)
400	94,07	5,93
600	97,99	2,01
800	98,96	1,04
1000	92,07	7,93

Tableau III.1 : la composition chimique des couches minces TiO₂ élaborées par la méthode sol-gel (dip-coating) à différentes la vitesse de tirage.

III.3. Les propriétés structurales:

III.3.1. Analyse par diffraction des rayons X :

Afin de suivre les transformations structurales des échantillons, nous avons effectué des mesures de diffraction des rayons X sur l'ensemble des échantillons. Cette étude a pour but d'étudier la structure des couches minces, ainsi de calculer la taille des grains à partir des diagrammes DRX obtenus.

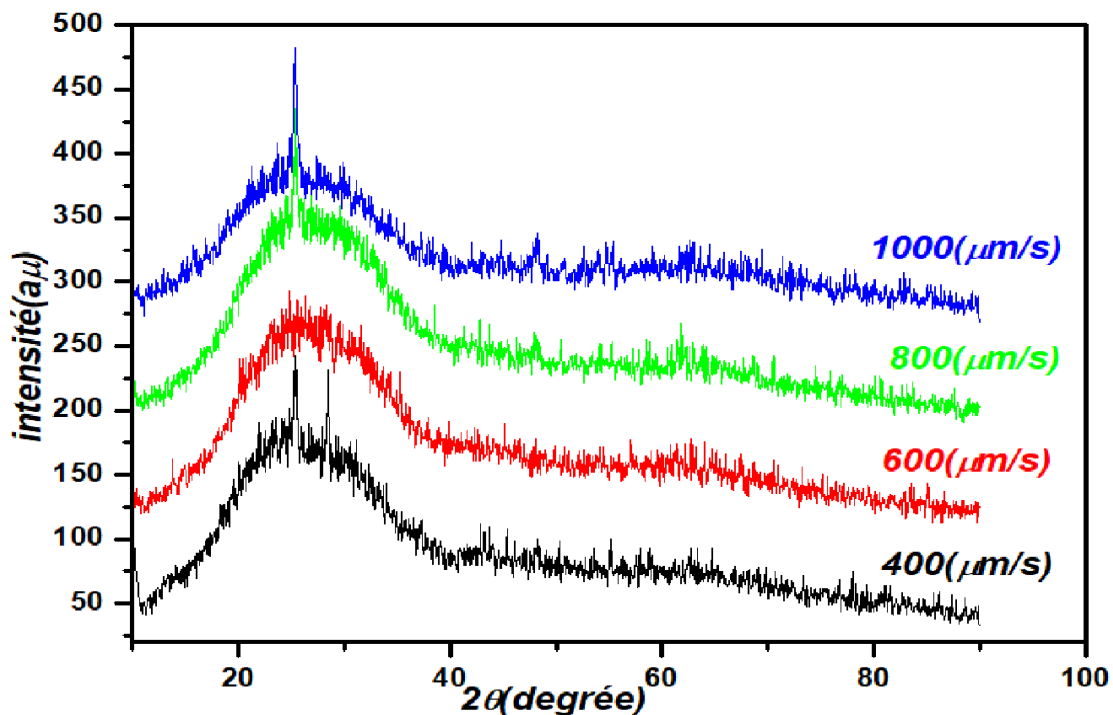


Figure III.4 : Diagrammes de diffraction X de 5-couches de TiO₂ obtenues pour différentes vitesses de tirage et recuites à la température 550 °C.

La figure III.4 montre les spectres de diffraction de rayons X multicouches (5 couches) de TiO₂, respectivement, obtenus pour différentes vitesses de tirage: (V4 = 400 μm / s, V6 = 600 μm / s, V8 = 800 μm / s), et V10 = 1000 μm / s), montés sur des lames de verre visibles. Ces couches minces ont subi un recuit à 550 °C pendant 1,5 h, et on observe des pics de diffraction

bien définis situés aux mêmes angles à $2\theta = 25,60^\circ$. Ce pic est dû à la diffraction des plans (101) de la phase anatase du TiO₂ (Référence code : 00-002-0387). Par contre, pour une vitesse de tirage de 400 $\mu\text{m} / \text{s}$, ce pic diminue beaucoup en intensité et en diffusion, on sait maintenant qu'il s'agit d'un décalage dans, "Anatase in Rutile", cela est dû à une vitesse de tirage très lente et cela nous fait en déduire qu'il n'est pas valable dans nos applications.

Nous avons calculé la taille des grains par la relation (II.2) avec différents angles de diffraction dont ils possèdent une forte intensité. Les résultats obtenus sont regroupé dans le Tableau III.2.

vitesse de tirage($\mu\text{m} / \text{s}$)	400	600	800	1000
2θ	25,354	25,727	25,354	25,354
FWHM= β°	0,0900	0,0900	0,8640	0,2880
θ	12,677	12,8635	12,677	12,677
β (rad)	$1,5707.10^{-3}$	$1,5707.10^{-3}$	0,0150	$5,0265.10^{-3}$
λ (Å)	1.54	1.54	1.54	1.54
$D(\text{Å}) = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta}$	904,4635	905,1724	94,9315	282,6321
D (nm)	90,44635	90,51724	9,49315	28,26321
$\beta \cos \theta$	$1,5324.10^{-3}$	$1,5312.10^{-3}$	0,0146	$4,9039.10^{-3}$

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

III.3.2. Taille des grains

La figure III.4, présente la variation de la taille de grain (nm) pour les différentes vitesses de tirage: (400 $\mu\text{m}/\text{s}$, 600 $\mu\text{m}/\text{s}$, 800 $\mu\text{m}/\text{s}$ et 1000 $\mu\text{m}/\text{s}$).

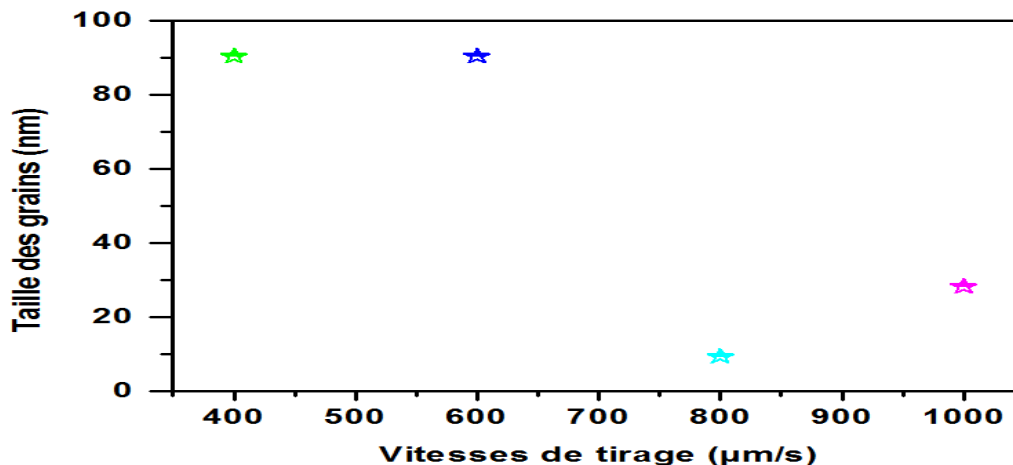


Figure III.5: Variation de la taille des grains des couches minces TiO_2 en fonction de la vitesse de tirage qui correspond au plan (101).

On remarque que la taille des grains augmente avec la vitesse de tirage. Ceci est raisonnable puisque l'augmentation de la vitesse de tirage engendre une diffusion plus large de la solution sur le substrat qui augmente la taille des grains.

Pour l'intervalle $600 \mu\text{m/s}$ - $800 \mu\text{m/s}$, on constate que la taille des grains a tendance à diminuer avec la vitesse de tirage; en effet avec l'augmentation de la vitesse de tirage. On peut interpréter cette diminution à l'augmentation des nombres des gouttelettes de solution qui provoquent la déposition aléatoire des molécules de TiO_2 .

III.4. Les propriétés optique:

III.4.1. Transmittance :

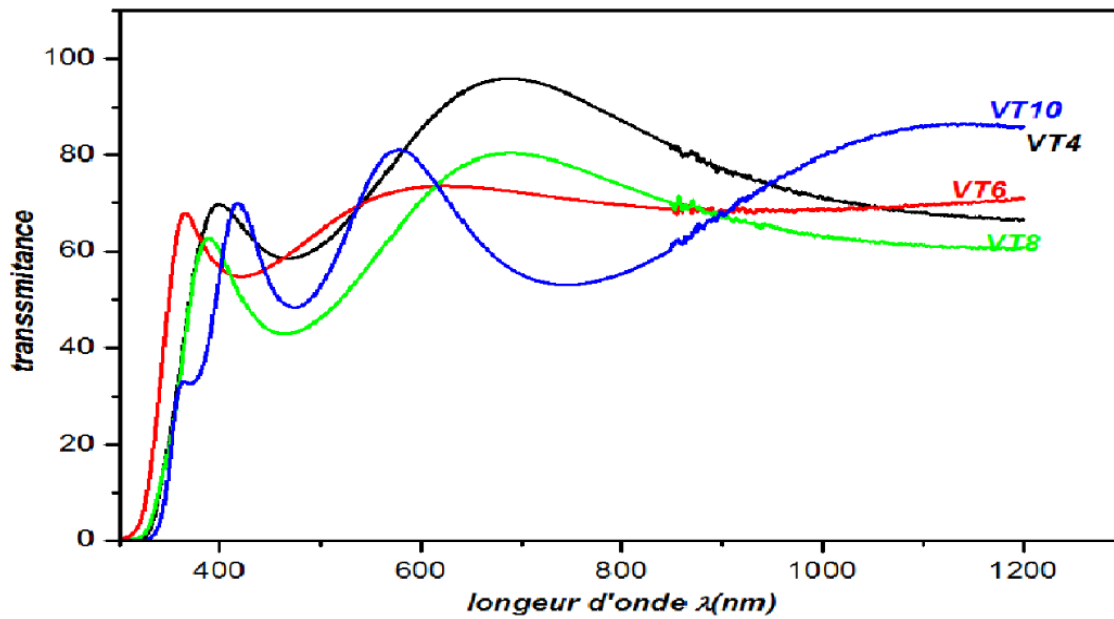


Figure III.6 : Spectres de transmittance de 5-couches minces de TiO₂ obtenues pour différentes vitesses de tirage et recuites à la même température (550 °C).

La transmittance est un paramètre important, permettant de mesurer la qualité des couches minces de TiO₂. La **figure III.6** montre des spectres typiques de la transmittance des multicouches (5 couches) de TiO₂, obtenues pour différentes vitesses de tirage : (V₄=400 μm/s, V₆= 600 μm/s, V₈= 800 μm/s et V₁₀= 1000 μm/s), et dans l'intervalle de longueurs d'onde 300–1200 nm. Ces couches minces ont subi un recuit à la température 550 °C pendant 1,5 heures. Elles sont caractérisées par des spectres optiques très proches. Ces derniers montrent que les films minces d'oxyde de titane sont transparents dans le visible. Le coefficient de transmission des couches minces de TiO₂ varie entre 62 et 96 % pour des longueurs d'onde supérieures entre 368 nm et 1110 nm. On remarque que la transparence des films augmente en fonction de l'augmentation de la vitesse de retrait à cause de faible épaisseur, par conséquent la couche mince est plus transparente. La vitesse de tirage est donc un paramètre qui influe sur l'épaisseur et la microstructure des couches minces d'oxyde de titane. Après ces observations, nous concluons que la vitesse de tirage valide pour nos applications est (V₄=400 μm/s et V₁₀= 1000 μm/s).

III.4.2. Spectres d'absorption :

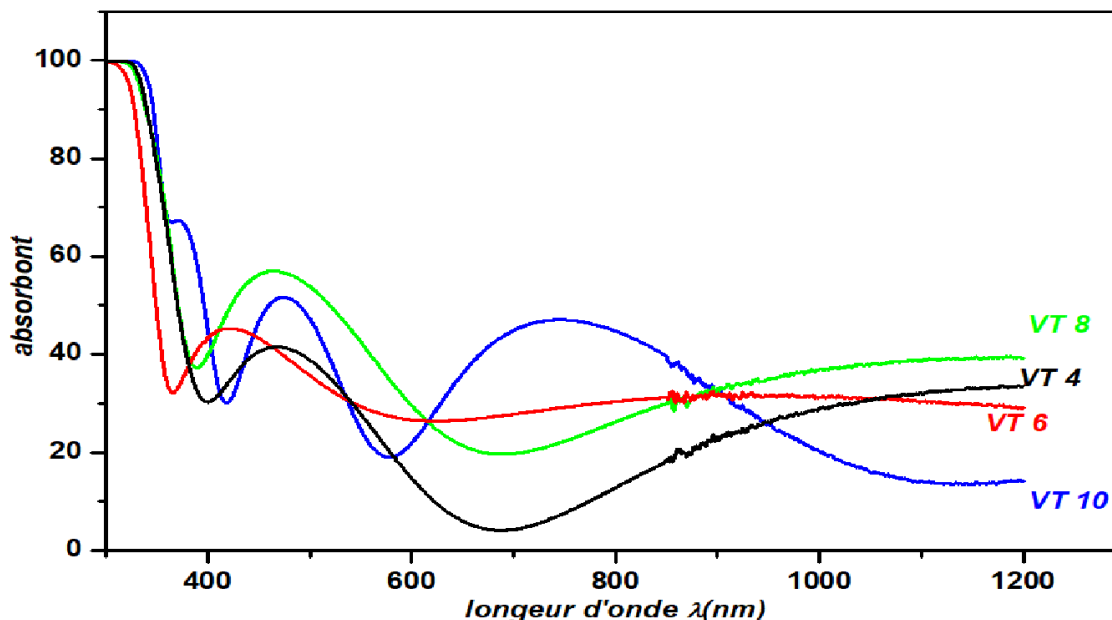


Figure III.7: Spectres d'absorption de 5-couches minces de TiO₂ obtenues pour différentes vitesses de tirage et recuites à la même température (550 °C).

Zone de forte absorption ($\lambda < 368$ nm) cette zone correspond à la transitions électronique entre la bande de valence et la bande de conduction. On note dans cette zone un décalage du seuil d'absorption vers les faibles longueurs d'onde.

III.4.3. Gap optique :

La **figure III.7** montre la courbe de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ utilisée pour la détermination des gaps optiques des films de TiO₂ en utilisant la relation de **Tauc** comme il est expliqué en détail dans le chapitre précédent (*chapitre II*).

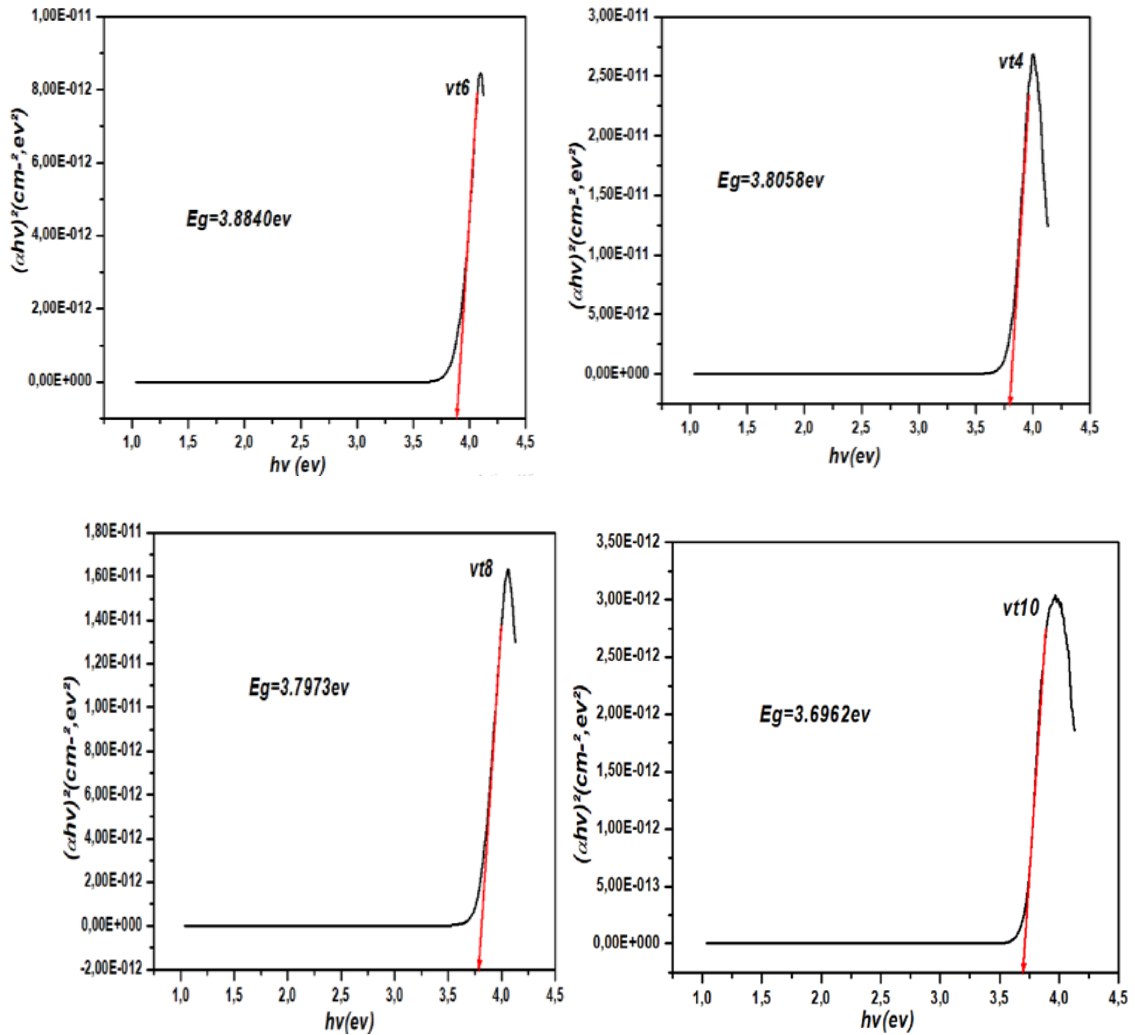


Figure III.8 : Détermination du gap optique par la méthode d’extrapolation à partir de la variation de $(\alpha hv)^2$ en fonction de hv pour des couches minces de TiO_2 .

<i>Eg(eV) énergie de gap</i>	<i>la vitesse de tirage (µm / s)</i>
3,8058	400
3,8850	600
3,7973	800
3,6962	1000

Tableau III.3 :L’évolution du gap optique en fonction de température de substrat Le tableau suivant nous donne les différentes valeurs du gap pour différentes vitesses de tirage.

La variation de gap optique est représentée sur la figure suivant :

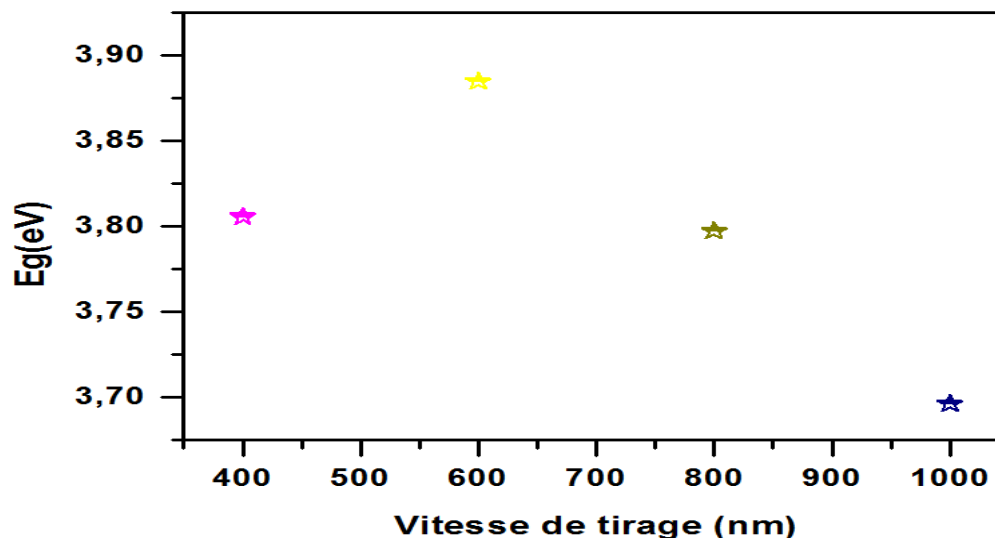
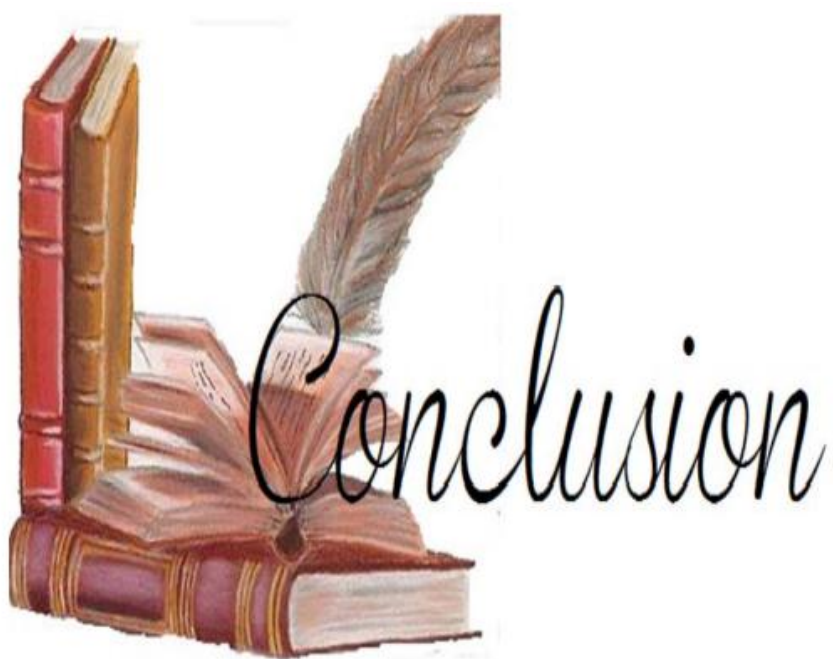


Figure III.9 : Variation du gap optique des couches minces TiO_2 en fonction de la vitesse de tirage.

Nous remarquons que l'énergie de gap des couches minces TiO_2 augmente avec l'augmentation de vitesse de tirage de 3,80 eV pour $V_4 = 400 \mu\text{m/s}$ à 3,88 eV pour $V_6 = 600 \mu\text{m/s}$. On peut expliquer que l'excitation électronique nécessite plus d'énergie.

On remarque également une diminution l'énergie de gap avec une augmentation de la vitesse de tirage ($600 \mu\text{m/s}$ - $1000 \mu\text{m/s}$), Cela peut également être dû à une réduction des défauts quel pourrait être le nombre d'oxygène et l'augmentation de la concentration d'électrons libres et préparation, l'épaisseur du film, la taille des grains et la présence d'impuretés dans les films.

Conclusion générale



Conclusion Générale

Le travail présenté dans ce mémoire a porté sur l'élaboration et la caractérisation des couches minces de TiO₂ par voie sol-gel (**Dip-coating ou trempage-tirage**). On a étudié l'effet de la vitesse de tirage sur les propriétés morphologiques, compositions chimique, structurales et optiques des couches minces de dioxyde de titane. Pour cela, on a préparé une série d'échantillons: **5-couches** déposés sur des substrats de verre (**5-TiO₂/verre**) à différents vitesses de tirage (de 400 à 1000 $\mu\text{m/s}$), Ces couches minces ont subi un recuit à 550 ° C pendant 1,5 h.

Les résultats obtenus après caractérisation par : **MEB, EDX, DRX et UV-Visible** sont :

Les images **MEB** précis de films multicouche (5couches) déposés à vitesse de tirage variée de (400, 600, 800 et 1000 $\mu\text{m/s}$) traités à 550 ° C pendant 1,5 heures, il présente des surfaces homogènes et compactées. Ce pendant, l'étape de recuit a provoqué l'apparition de certains pores et / ou fissures à la surface des films, la forme des grains de film traités thermiquement à 550 ° C semblait être affectée par la vitesse de tirage. En effet, en augmentant la vitesse de tirage, il est évident que l'épaisseur des couches augmente, ce qui entraîne une augmentation de la taille des grains comme on vupar l'analyse **DRX**.

L'analyse **EDS** des films (**5-TiO₂**) préparés à différents vitesses de tirage (de 400 à 1000 $\mu\text{m/s}$) nous fait conclure que plus que la vitesse de tirage augment à partir de 800 $\mu\text{m/s}$, plus la teneur de titane dans la couche augmente.

La caractérisation structurale des films par **DRX** montre que tous les films (**5-TiO₂**) se cristallisent dans la structure tétragonal de phase anatase avec une orientation préférentielle selon le plan (**101**).

L'étude optique par spectroscopie **UV-Visible** montre que tous les couches minces TiO₂ ont présentés une transmission élevée de l'ordre de 92 % dans la région visible et forte absorption ($\lambda < 368 \text{ nm}$). En outre, on observe que l'énergie de gap augmente et diminue par la variation de la vitesse de tirage.

Au terme de cette étude relative à la vitesse de tirage, nous pouvons conclure, qu'il est possible d'élaborer des couches minces de dioxyde de titane TiO₂ avec bonnes propriétés par la méthode **Sol-Gel (Dip-Coating)** dans les conditions suivantes :

vitesse de tirage : 800 $\mu\text{m} / \text{s}$;

Température de recuit : 550°C ;

Temps de recuit : 1,5h.

Références

bibliographiques



Références bibliographiques

- [1] **Mohamed Atoui**, «Elaboration et caractérisation de couches minces de dioxyde de titane par procédé sol-gel pour des applications en photonique», Thèse de doctorat, Université Badjimokhtar-Annaba, (2017).
- [2] **Toubal Badreddine**, «Etude de l'influence de la concentration du cobalt sur les propriétés physico-chimiques des couches minces de TiO_2 , obtenues par voie sol-gel», Mémoire de magister, Université Mentouri – Constantine, (2009).
- [3] **Mohamed Cherif Benachour**, «Elaboration et caractérisation des couches minces de TiO_2 dopées à l'erbium, à différentes températures et épaisseurs», Mémoire de magister, Université Mentouri – Constantine, (2011).
- [4] **Meftah Laloui**, «L'effet du dopage sur les propriétés électrique et optique des couches mince d'oxyde de fer», Mémoire de master, Université Med Khider – Biskra, (2017).
- [5] **Fayssal Ynineb**, « Contribution à l'élaboration de couches minces d'Oxydes Transparents Conducteurs (TCO)», mémoire de magister, Université -Mentouri- Constantine, (2010).
- [6] **Khechba Mourad**, « Elaboration et étude des couches minces d'oxyde d'étain », Thèse de doctorat, Université de constantine1, (2018).
- [7] **Bouchouareb Khireddine**, « Elaboration et caractérisation des couches minces $CuInS_2$ », mémoire de magister, Université D'ORAN, (2015).
- [8] **Boumessah Rahima**, «L'effet du taux de cobalt sur les propriétés des couches minces d'oxyde de zinc élaborées par spray», Mémoire de master, Université Mohamed Khider – Biskra, (2019).
- [9] **Bouaichi Fouad**, «Dopage et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc déposées par spray pyrolyse Ultrasonique», Mémoire de magister, Université Mohamed khider-Biskra, (2010).

- [10] **Sahli Mounir**, «Synthèse, élaboration et caractérisation des nano composites à base de magnésium pour le stockage solide d'hydrogène», Thèse de doctorat, Université des frères mentouri de constantine, (2015).
- [11] **Fatima Hadjersi**, «Investigation des propriétés structurales, optiques et électriques des films ITO élaborés par pulvérisation cathodique RF; Effet du recuit », Mémoire de magistère, université de Sétif, (2011).
- [12] **Yassine Bouachiba**, «Contribution à l'élaboration de l'oxyde de titane par le procédé sol-gel: Effet du dopage et des conditions expérimentales », Thèse de doctorat, Université de constantine1, (2014).
- [13] **Maache Mostefa**, «Elaboration de film minces d'oxydes semi-conducteurs par voie sol-gel. En vue d'application aux optoélectroniques, capteurs et biomédicaux », Thèse de doctorat, Université Med Khider – Biskra, (2014).
- [14] **Saâd Rahmane**, « Elaboration et caractérisation de couches minces par spray pyrolyse et pulvérisation magnétron », Thèse de doctorat, Université Med Khider- Biskra, (2008).
- [15] **Saker Fatima**, «Préparation et caractérisation de couches minces d'oxyde de Zinc (Zn O) et de couple d'oxydes », Mémoire de magister, Université Constantine 1, (2014).
- [16] **Ouanas Kenza**, «Optimisation des conditions d'élaboration des couches minces de Zn O avec la méthode Sol-gel (Effet du nombre de couches)», Mémoire de master, Université Mohamed Khider -Biskra, (2016).
- [17] **X. Ke, F. Shan, Y. Shin Park, Y. Wang, Wenzhe, T. Won Kang and D. Fu**, «Surface and coatings technology », Volume 201, Issue 15, 6797-6799 (2007).
- [18] **Benelmadjat Hannane**, «Elaboration et caractérisation des composites dopés par des agrégats nanométriques de semi conducteurs», Université Constantine,(2007).
- [19] **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», Mémoire de magistère, Université Constantine, (2009).

- [20] **Brahmi Roumaissa, Belaidi Nadia**, «Synthèse et caractérisation des couches minces de TiO_2 dopé Fe obtenues par voie Sol-gel», Mémoire de master, Université Larbi Tebessi – Tébessa, (2017).
- [21] **Dounia Adnane**, «Caractéristiques optiques et structurales des couches minces d'oxyde de titane obtenues par voie Sol-Gel.», Mémoire de magister, Université Constantine, (2005).
- [22] **Heider Dehdouh**, «Propriétés physico-chimiques des couches minces de l'oxyde de titane. Effet de la concentration », Mémoire de magister, Université Constantine, (2009).
- [23] **Kadi Allah Imene**, «Synthèse par voie Sol-Gel et caractérisation des solutions solides de type pyrochlore $(\text{Bi}, \text{X})_{1.5} \text{Sb}_{1.5} (\text{Cu}, \text{Y})\text{O}_{7-\delta}$ avec : X, Y Cation mono – bi- tri - tétravalent », Mémoire de magister, Université D'oran, (2015).
- [24] **Benidiri Bahia- Alilat Sliloune**, «Effet du recuit sur les propriétés structurales et morphologiques des aérogels de TiO_2 élaborés dans l'éthanol supercritique», Mémoire de master, Université A.Mira- Béjaïa , (2016).
- [25] **AbdeLfetth Riad**, «Préparation et Caractérisation d'un Xérogel Monolithique de Silice par voie Sol-Gel», Mémoire de master, Université A.Mira-Bejaia , (2016).
- [26] **Benyahia El-Hachmi**, «Caractérisation structurale et optique de couches minces formées par des agrégats des nanocristaux de ZnO», Mémoire de magister, Université Constantine.
- [27] **Chelouche Salim**, «Propriétés des fenêtres optiques ZnO:Al pour cellules solaires en couches minces à base de CIGS», Mémoire de magister, Université Ferhat Abbas - Sétif, (2012).
- [28] **Maache Mostefa**, « Elaboration de films minces d'oxydes semi-conducteurs par voie Sol-Gel», thèse de doctorat, Université Med Khider – Biskra, (2014).
- [29] **Attallah Mourad**, «Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de silicium, obtenues par voie sol-gel.», Mémoire de magister, Université Constantine , (2010).

[30] **BoussoumOuiza**, «Etude de l'effet d'une couche mince de TiO₂ sur les paramètres d'une cellule solaire au Silicium», Mémoire de magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, (2011).

[31] **MessemcheRadhia**, «Caractérisation des couches minces dioxyde de titane (TiO₂) obtenue par Sol- Gel (Spin- coating) : L'effet de la concentration de la solution», Mémoire de master, Université Med Khider-Biskra, (2016).

[32] **Biki Abir, Labadi Noussaiba**, «Préparation et caractérisation d'une électrode modifiée ITO/TiO₂/SnO₂ », Mémoire de master, Université Echahid Hamma Lakhdar- El Oued, (2018).

[33] **Zeribi fatma**, «Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de Titane (TiO₂) à différents nombres des couches par voie Sol-Gel (spin- coating) », Mémoire de master, Université Med Khider-Biskra, (2018).

[34] **LemounesKhadidja**, «Caractérisation des couches minces d'oxyde de titane(TiO₂) élaborées par voie Sol-Gel (spin coating) : L'effet des différents catalyseurs», Mémoire de master, Université Med Khider-Biskra, (2018).

[35] **Taklit Asma**, «Dopage et caractérisation des couches minces d'oxyde de Titane(TiO₂) élaborées par voie sol-gel : L'effet du taux de chlorure d'Aluminium», Mémoire de master, Université Biskra, (2018).

[36] **Guitoume Djamal Eddine**, «Elaboration et étude des couches minces photo-catalytiques a base de TiO₂-Fe₂O₃», Mémoire de magister, Université Constantine, (2008).

[37] **Laurène Youssef**, «Développement par procédé plasma de couches minces de type TiO₂ dopé à l'azote pour la production d'hydrogène par photo-électrolyse de l'eau sous lumière solaire», thèse de doctorat, Université Montpellier, (2018).

[38] **Amel Guettaf**, «L'effet du dopage par l'étain sur les propriétés des couches minces de TiO₂ élaborées par voie sol-gel (sping-coating)», Mémoire de master, Université Med Kheider-Biskra, (2017).

- [39] **Zebilazineb**, «Conception d'une cellule solaire à base d'une hétérojonction Si-TiO₂», Mémoire de master, Université Med Kheider-Biskra, (2015).
- [40] **FraoueneHenia**, «Effet de la température (traitement thermique) sur les propriétés optoélectroniques et structurales de TiO₂ nanotube.», Mémoire magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou.
- [41] **Bourahla Meriem**, «Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxydes transparents conducteurs non dopées et dopées par voie sol-gel. », Mémoire de master, Université M'hamedBougara de Boumerdès, (2017).
- [42] **AZIZI Houda**, «effet de l'irradiation laser sur les propriétés des films minces d'oxyde de titane obtenus par la méthode Sol-Gel», Mémoire de master, Université larbi ben m'hdidid'oum el bouaghi, (2013).
- [43] **Karima MADOUI**, «Étude des propriétés photo physiques de TiO₂-SiO₂ en présence d'un colorant et son application», Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas - Sétif, (2019).
- [44] **Zeribi fatma**, «Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de Titane(TiO₂) à différentes nombres des couches par voie Sol-Gel (spin coating)», Mémoire de master, Université Med Khider de Biskra, (2018).
- [45] **OSMANE chaima**, «L'effet du dopage par le lanthane (la) sur les propriétés physiques des couches minces d'oxyde de nick (NiO)», Mémoire de master, Université Med Khider de Biskra, (2018).
- [46] **Hammachi Sonia**, «Couches minces nanocristallines et texturées d'oxyde de Zinc préparées par Sol-Gel», Mémoire de master, Université M'hamedBougara de Boumerdès, (2017).
- [47] **Adil Hadri**, «Caractérisation et optimisation des couches minces d'oxyde de zinc élaborées par la technique spray », Thèse de doctorat, Université Mohammed V de Rabat, (2016).
- [48] **W. Zhang, G. Zhu, L. Zhi, H. Yang, Z. Yang, A. Yu, H. Xu**, Vacuum 86 (2012) 1045e1047.

- [49] **Barir Rafia**, «Caractérisation Spectroscopique des Couches minces d'oxyde de Nickel (NiO) Elaborées par Spray », Thèse de doctorat, Université KasdiMerbah Ouargla, (2018).
- [50] **Guedri Aimane**, «Elaboration et caractérisation des couche mince de ZnO élaborées par spray pyrolyse», Mémoire de master, Université Larbi Tebessi – Tébessa, (2016).
- [51] **Dahoun Aldjia et Gherbi Siham**, «élaboration et caractérisation des nanostructures d'oxyde de zinc par le procédé chimique (CBD)», Mémoire de master, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, (2013).
- [52] **Guettaf Temam Sara**, «Etude des propriétés des couches minces du ZnO déposées par Spray ultrasonique : L'effet de la molarité», Mémoire de master, Université Med Khider Biskra, (2015).
- [53] **Chahmat Nadia**, «Traitement de l'oxyde de zinc et étude de ses propriétés physicochimiques superficielles», Thèse de doctorat, Université badjimokhtar-Annaba, (2014).
- [54] **Benkhetta Okba**, «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 Med Khider Biskra, (2019).
- [55] **Ben Amar Nour El Houda**, «Effet de la concentration du catalyseur sur les propriétés des couche mince de ZnO élaborées avec la méthode sol-gel», Mémoire de master, Université Med Khider Biskra, (2018).
- [56] **Boumessah Rahima et Ben Aissa Wafa**, «L'effet du taux de cobalt sur les propriétés des couche mince d'oxyde de zinc élaborées par spray», Mémoire de master, Université Med Khider Biskra, (2016).
- [57] **Rajah Imane**, «L'effet de la molarité sur les propriétés des couches minces de TiO₂ élaborées par spray pneumatique», Mémoire de master, Université Med Khider Biskra, (2017).

Résumé

Les couches minces de **5-TiO₂** ont été déposées sur des substrats en verre par la méthode **Sol-Gel**(Dip-coating). Les propriétés structurales, morphologiques et optiques ont été étudiées en fonction de la vitesse de tirage (400µm / s, 600µm / s, 800µm / s et 1000µm / s) pour la même température de recuit 550°C pendant 1,5 h. Les couches ont été caractérisées à l'aide des techniques suivantes : **DRX, MEB, EDX, UV-Visible**.

Le résultat **MEB** obtenus montre que les couches minces TiO₂ présentent des surfaces homogènes et compactées. L'analyse des résultats de la composition chimique explique la relation proportionnelle entre la vitesse de tirage et la teneur en Ti.

Les spectres de **DRX** montrent que les films ont été cristallisés selon la phase anatase avec une orientation préférentielle vers le plan (**101**).

Les échantillons sont transparents dans le visible et opaques dans l'**UV**. La transmittance dans la région visible est variée entre 62% et 96 %, et forte absorption ($\lambda < 368$ nm). En outre, on observe que l'énergie de gap augmente et diminue par la variation de la vitesse de tirage.

Mots clés : couches minces, vitesse de tirage, Dip-coating, Sol-Gel, TiO₂, Propriétés Structurales, Propriétés Optiques.

Abstract

TiO₂ thin films were deposited on pretreated glass substrates by Dip-coating **Sol-Gel**. The structural, morphological and optical properties were studied as a function of the draw speed (400 µm / s, 600 µm / s, 800 µm / s and 1000 µm / s) for the same annealing temperature 550 ° C and time 1, 5 h. The layers were characterized using **DRX, SEM, EDX, UV-Visible** techniques.

The result of the **SEM** images obtained shows that TiO₂ thin films presents homogeneous and compacted surface. Analysis of the results of the chemical composition of TiO₂ thin films explains the proportional relationship between draw speed and Ti content.

For the series of samples the **DRX** patterns show that the films are crystallized to anatase phase with preferential orientation along to the plane (**101**).

The samples are transparent in the visible and opaque in the **UV**. The transmittance in the visible region varies between 62% and 96%, and strong absorption ($\lambda < 368$ nm). In addition, we observe that the gap energy increases and decreases by the variation of the draw speed.

Keywords: Thin film, Draw speed, Dip-coating, Sol-Gel, TiO₂, Structural properties, Optical properties.

ملخص

ترسبت الطبقات الرقيقة من 5-TiO₂ على ركائز زجاجية بطريقة Sol-Gel الكيميائية (طلاء بالغمس). تمت دراسة الخواص التركيبية والمورفولوجية والبصرية كدالة لسرعة الرسم (400 ميكرومتر / ثانية ، 600 ميكرومتر / ثانية ، 800 ميكرومتر / ثانية و 1000 ميكرومتر / ثانية) لنفس درجة حرارة التلدين 550 درجة مئوية لمدة ساعة ونصف. تم دراسة مميزات هذه الطبقات باستخدام التقنيات التالية: **DRX و SEM و EDX و UV-Visible**.

تبين نتيجة صور **SEM** التي تم الحصول عليها أن حالة سطح أغشية TiO₂ الرقيقة تقدم أسطحًا متجانسة ومضغوطة. يشرح تحليل نتائج التركيب الكيميائي لأغشية TiO₂ الرقيقة العلاقة التناسبية بين سرعة سحب العينة من المحلول ونسبة تواجد Ti في الطبقة الرقيقة.

من أجل كل العينات أظهرت نتائج إنعراج أن الشرائح قد تبلورت وفق الطور أناتاز باتجاه مفضل وفق المستوى (101). العينات شفافة في المجال المرئي و عاتمة في مجال الأشعة فوق البنفسجية ، النفاذية تتراوح بين 62% و 96%، في المنطقة المرئية وامتصاص قوي (<368 نانومتر). بالإضافة إلى ذلك، نلاحظ أن طاقة الفجوة تزداد وتنقص بتغير سرعة السحب.

الكلمات المفتاحية : الشرائح الرقيقة، سرعة السحب، طلاء بالغمس، سائل - هلام، أكسيد التيتانيوم، الخصائص البنيوية، الخصائص الضوئية.