



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté des sciences et de la technologie
Département 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 :

GAHMOUS Merzaka

Le : dimanche 20 septembre 2020

L'effet du temps de trempage sur les caractéristiques des couches minces TiO₂ super-hydrophilique élaborées par voie sol-gel (dip coating).

Jury :

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

Année universitaire : 2019 - 2020

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

Dédicace

À mon héros ... mon soutien ... ma force

À toi ... mon cher papa

À mon soleil ... ma vie ... ma confiance

À toi ... ma chère maman.

Aux brins de lumière ... roses de ma vie ... mes bougies

À vous ... mes frères et sœurs

A ceux qui ont éclairé mon chemin ... A tous qui ont

Laissé une empreinte dans ma vie

Remerciements

Louange à Dieu, le tout puissant qui nous a donné le soutien, la patience et le courage d'élaborer et de concevoir ce modeste travail.

Je tiens à remercier les personnes grâce auxquelles ce travail a pu être réalisé :

Je remercie en premier lieu mon Directeur de mémoire GUETTAF TEMAM Elhachmi, d'abord pour avoir accepté de diriger ce travail, ensuite pour sa disponibilité, pour son suivi, ses précieux conseils et ses critiques constructives pour l'élaboration de cette recherche.

Je voudrais également adresser mes remerciements aux membres du jury qui ont accepté de porter leur apport et orientation. Je remercie BEN TEMAM Hachemi d'avoir accepté la présidence du jury et Abdelkrim Merzougui d'avoir accepté à son tour d'examiner le travail de recherche du présent mémoire.

Je veux remercier du fond du cœur mes parents qui ont tout fait Pour ma réussite, que Dieu me les protège et toute ma famille qui me soutient depuis toujours.

Merci à tous mes amies, qui ont contribué de près ou de loin à la réussite de ce travail, qu'ils trouvent toute ma gratitude. Merci particulièrement à mes chères sœurs : **Samiha, Afaf, Selwa, Nourhanna, Amina, Khadidja** pour contribuer au bon déroulement de cet épisode de ma vie.

Merci à tous ceux qui, d'une manière ou d'une autre, m'ont fourni documents, aide et encouragements pour la réalisation de ce travail, qu'ils trouvent toute ma gratitude.

SOMMAIRE

Dédicaces	
Remerciements	
Sommaire	I
Liste des symboles	IV
Liste des tableaux	V
Liste des figures	VI
Introduction générale	01
<i>Chapitre I : Généralités Sur les couches minces TiO₂</i>	
I. 1. Définition de d'oxyde de titane	03
I. 2. Les différentes structures de TiO₂	03
I. 2. 1. Le rutile	03
I. 2. 2. La phase anatase	04
I. 2. 3. La phase Brookite	04
I. 3. Définition d'une couche mince	05
I. 4. Application des couches minces	06
I. 5. Techniques de dépôt des couches minces	06
I. 5. 1. Méthode physique	07
I. 5. 1. 1. Dépôts physiques en phase vapeur	07
I. 5. 1. 2. La pulvérisation cathodique	07
I. 5. 1. 3. Ablation lase	08
I. 5. 1. 4. L'évaporation sous vide	09
I. 5. 2. Méthode chimique	09
I. 5. 2. 1. Dépôt chimique en phase liquide (CSD)	09
I. 5. 2. 2. sol-gel	10
I. 5. 2. 2. 1. La méthode de sol-gel	10
I. 5. 2. 2. 2. Le principe de la méthode sol-gel	10

I. 5. 2. 2. 3. Les différentes étapes des procédés Sol-Gel	11
I. 5. 2. 2. 4. Préparation de la solution de déposition	11
I. 5. 2. 2. 4. 1. Mécanismes réactionnels	11
I. 5. 2. 2. 4. 2. Stabilisation du Sol	13
I. 5. 2. 2. 4. 3. la transition Sol-Gel	14
I. 5. 2. 2. 5. avantages et inconvénients du procédé sol-gel	15
I. 5. 2. 2. 6. Dip-coating	16
I. 5. 2. 2. 6. 1. Trempage-retrait « Dip-coating »	16
I. 5. 2. 2. 7. centrifugations ou spin coating	19
<i>Chapitre II : techniques expérimental</i>	
II. 1. Elaboration des couches minces	21
II. 1. 1. Préparation de la solution de trempage	21
II. 1. 1. 1. Produit chimique utilisé	21
II. 1. 1. 2. Etapes de la préparation de la solution	21
II. 1. 1. 3. Substrat utilisé	24
II. 1. 1. 3 .1. Nettoyage des substrats	24
II. 1. 2. Dispositif de dépôt (trempage tirage ou dip coating)	25
II. 1. 3. Traitement thermique des couches minces	28
II. 1. 3. 1. Le séchage de la couche déposée	28
II. 1. 3. 2. Le recuit	28
II. 2. Caractérisation des couches minces	29
II. 2. 1. Diffraction des rayons x	29
II. 2. 1. 1. Détermination de La taille des gains	30
II. 2. 2. Analyse dispersive en énergie	31
II. 3. Les techniques de caractérisation	33
II. 3. 1. La spectroscopie UV-visible	33
II. 3. 1. 1. Mesure de l'épaisseur	35

II. 3. 1. 1. 1. Les franges d'interférence	35
II. 3. 1. 1. 2. Détermination de l'indice de réfraction	36
II. 3. 1. 2. Gap optique	37
II. 3. 1. 3. L'énergie d'Urbach E_{00} (Désordre)	38
<i>Chapitre III : résultat et discussion</i>	
III. 1. Les propriétés structurales	40
III. 1. 1. Analyse par diffraction des rayons X	40
III. 1. 2. Taille de graine	41
III. 2. Caractérisation Morphologique	42
III. 3. Les propriétés optiques	43
III. 3. 1. Transmittance	43
III. 3. 2. Absorbances	44
III. 3. 3. Gap optique	45
Conclusion général	47
Annexes	48
Références bibliographiques	VIII
Résumé	XII
ملخص	XIII

Liste de symboles

Nomenclature

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

Liste de tableaux

Tableau I.1 :	Données cristallographiques des phases Anatase, Rutile et Brookite du TiO ₂ .	05
Tableau I. 2 :	Avantages et inconvénients du procédé sol-gel.	16
Tableau II.1 :	Conditions opératoires d'élaboration des couches minces TiO ₂ .	26
Tableau III. 1 :	Variation de la taille des grains des couches minces TiO ₂ en fonction des temps de trempage.	41

Liste des figures

Figure I. 1 :	Présentation des principaux procédés de dépôt de couches minces.	07
Figure I. 2 :	Schéma conventionnel d'un pulvérisateur cathodique.	08
Figure I. 3 :	Principe de l'ablation par faisceau laser pulsé.	08
Figure I. 4 :	potentiel de la chimie sol-gel.	10
Figure I. 5 :	Réaction de substitution nucléophile.	12
Figure I. 6 :	Mécanisme d'oxolation des alcoxydes métallique $M(OR)_n$.	13
Figure I. 7 :	Evolution de la viscosité de la solution et du constant élastique du gel tg correspond au temps au bout duquel la transition sol-gel est atteinte.	15
Figure I. 8 :	Dépôt de couches minces par dip-coating : le substrat est immergé dans la solution et remonté à vitesse constante.	17
Figure I. 9 :	Dépôt de couches minces par Trempage-Tirage : le substrat est immergé dans la solution et remonté à vitesse constante.	17
Figure I. 10 :	Schéma de la formation de la couche par la méthode du Trempage-Tirage.	18
Figure I. 11 :	Les différentes étapes de spin coating.	20
Figure II. 1 :	les étapes de la préparation du sol-gel.	22
Figure II. 2 :	différent étape de préparation des couches minces du TiO_2 .	23
Figure II. 3 :	le style a diamant.	24
Figure II. 4 :	la boîte des substrats.	24
Figure II. 5 :	Dispositif expérimental de dépôt dip- coating model HO-TH-02B avant et après le démarrage.	25
Figure II. 6 :	Les étapes de réglage.	26
Figure II. 7 :	Le principe du trempage –retrait (dip-coating).	27
Figure II. 8 :	les différentes étapes de la formation d'une couche mince de TiO_2 par la méthode de trempage-tirage : le substrat est situé au-dessus du pot contenant la solution (1), puis il est immergé dans le liquide (2). Après avoir attendu quelques minutes la stabilisation de la surface de la solution, il est procédé à remonter du substrat	28

(3).Le liquide s'écoule alors uniformément, laissant apparaître le film uniforme et poreux (4). Ce film est formé après l'évaporation des solvants les plus volatils (5).

Figure II. 9 :	Influence du séchage et traitement thermique sur la porosité des couches minces.	29
Figure II. 10 :	Diffraction par deux plans (hkl).	30
Figure II. 11 :	Illustration montrant la définition de β à partir de la courbe de diffraction des rayons X.	30
Figure II. 12 :	l'appareil de diffractomètre du type Rigaku Miniflex 600 X.	31
Figure II. 13 :	Représentation schématique du principe de l'EDAX (Auclair).	32
Figure II. 14 :	Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et (EDS).	33
Figure II. 15 :	Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible.	34
Figure II. 16 :	Spectres de transmission en fonction de la longueur d'onde.	34
Figure II. 17 :	Système d'une couche mince absorbante sur un substrat transparent épais.	35
Figure II. 18 :	Méthode des franges d'interférences pour la détermination de l'épaisseur.	36
Figure II. 19 :	Détermination du gap d'énergie.	38
Figure II. 20 :	Détermination d'énergie d'Urbach.	39
Figure II. 21 :	Le spectrophotomètre V-770.	39
Figure III. 1 :	Spectres de diffraction des rayons X des couches minces TiO ₂ en fonction des temps de trempage.	40
Figure III. 2 :	variation de la taille des grains des couches minces TiO ₂ en fonction des temps de trempage.	41
Figure III.3 :	Résultats MEB des couches minces TiO ₂ élaborées par la méthode sol-gel (dipcoating), et traitées à différentes temps de trempage.	42
Figure III. 4:	Variation de la transmittance des couches minces TiO ₂ en fonction des temps de trempage.	43
Figure III. 5:	Variation de l'absorbance des couches minces TiO ₂ en fonction des temps de trempage.	45
Figure III. 6:	Courbe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ pour des films TiO ₂ .	46
Figure III. 7 :	Variation du gap optique des couches minces TiO ₂ en fonction du temps de trempage.	47

Introduction générale

Introduction générale

L'étude de la matière sous forme des couches minces est le sujet d'un nombre croissant d'études depuis la seconde moitié du 20^{ème} siècle, en raison des avancées technologiques dans l'élaboration et la caractérisation de ces couches. Les matériaux TCO à l'instar de TiO_2 sont de plus en plus utilisés dans le cadre de nouvelles applications et occupent une place de plus en plus importante dans notre vie. Ils sont à la base d'une nouvelle révolution scientifique et technologique [1].

Le dioxyde de titane existe sous plusieurs variétés cristallographiques mais seules les formes anatase et rutil sont très répandues aussi bien dans la nature que dans le domaine industriel. Le dioxyde de titane est alors employé comme charge dans la fabrication de peintures, céramiques, réfractaires, caoutchoucs, papiers, textiles et matières plastiques. Par ailleurs, l'anatase, dont la surface spécifique peut être beaucoup plus élevée que celle du rutil, sert de support de catalyseurs et même de catalyseur de certaines réactions chimiques (déshydrogénation, déshydratation, oxydation) [2].

Les films minces de l'oxyde de titane possèdent de grandes potentialités technologiques grâce à leurs propriétés spécifiques (grande stabilité chimique, indice de réfraction élevé, constante diélectrique élevée, transparence dans le visible et opacité dans l'ultraviolet...etc). C'est pourquoi, cet oxyde trouve diverses applications, notamment la photo catalyse, les capteurs de gaz, les revêtements antireflets et les guides d'ondes optiques [3].

Il existe de nombreuses techniques de dépôt de couches minces qui sont réparties en méthodes physiques (évaporation sous vide, ablation laser, MBE, pulvérisation cathodique) et en méthodes chimiques (spray pyrolyse, CVD, sol-gel). Parmi ces techniques, le procédé sol gel est une méthode relativement récente comparée à d'autres méthodes ; elle permet de produire des matériaux d'oxydes (verres, céramiques, ...). Ses avantages inhérents ont fait d'elle une méthode très populaire. En effet, sa simplicité, son utilisation à basse températures, le coût modéré des précurseurs a fait d'elle une méthode adéquate pour l'élaboration de matériaux amorphes ou cristallins. De plus, l'utilisation de réactifs chimiques très purs et des sols de faibles viscosités permettent d'assurer respectivement la pureté et l'homogénéité des matériaux élaborés [4].

La méthode sol-gel est connue comme une méthode peu coûteuse, simple et très diversifiée. Elle permet d'élaborer différents matériaux d'une grande pureté et d'une bonne homogénéité sous diverses formes (films, gels, poudres, monolithes,...)

Comparée à d'autres méthodes d'élaboration, le procédé sol-gel est connu depuis longtemps [5].

L'objectif de notre travail repose sur l'étude de l'effet du temps de trempage sur les propriétés structurales, morphologiques et optiques des couches minces de l'oxyde de titane élaborées par la méthode Sol-Gel dip-coating. Il permet aussi d'analyser les propriétés structurales de ces couches minces en fonction du temps de trempage.

Cette mémoire comporte ainsi trois chapitres :

Le premier chapitre, est consacré à une recherche bibliographique sur les couches minces de l'oxyde de titane (propriétés cristallographique, électrique et optique) avec quelques applications.

Le deuxième chapitre, expose Les protocoles d'élaboration de la solution, des couches minces de TiO₂ et quelques techniques de dépôts qui permettent à ce jour d'obtenir des couches d'oxyde de titane. Ainsi que les différentes techniques de caractérisations utilisées dans ce travail tel que : la diffraction des rayons X (DRX), la spectrophotométrie UV-Visible.

Dans le troisième chapitre, nous présentons, discutons et interprétons, les résultats obtenus de nos couches minces tels que l'évolution de la structure, la transmission, le gap optique et le désordre en fonction du temps de trempage et regroupe.

Le travail se termine par une conclusion générale qui représente les principaux résultats obtenus et les perspectives projetés.

Chapitre I :

Généralités Sur les couches minces TiO₂

I.1. Définition de dioxyde de titane :

Le dioxyde de titane (TiO₂) a fait l'objet de nombreuses et profondes recherches et cela est dû à ses propriétés chimiques et physiques (conductivité électrique, la photosensibilité, l'activité photo catalytique et la stabilité chimique dans les milieux acides et aqueux). De ce fait, le TiO₂ a une large gamme d'applications dans divers domaines technologiques, tels que les cellules solaires, les capteurs chimiques, les cellules photo 'électrochimiques, les dispositifs de photo catalysé et 'électroniques [1].

I.2. Les différentes structures de TiO₂ :

I.2.1. Le rutile :

La structure TiO₂ rutile, dont la maille élémentaire est quadratique (Tableau I.1), se décrit comme un empilement hexagonal compact d'atomes d'oxygène dont un site octaédrique sur deux est occupé par un ion Ti⁴⁺. Dans sa forme stœchiométrique, le réseau de bravais est tétragone et contient six atomes par maille. Ses paramètres cristallins sont $a = 0,45937$ nm et $c = 0,29581$ nm [2].

C'est la forme la plus dense du dioxyde de titane, stable à hautes températures et hautes pressions. Lorsqu'il est stœchiométrique, le tio₂ rutile est isolant avec une bande interdite d'environ 3 eV. Cependant, des écarts à la stœchiométrie peuvent être obtenus par recuit à haute température (> 500 °C) sous ultraviolette ou sous atmosphère réductrice et par l'interaction avec un faisceau de particules chargées (électrons ou ions). Des défauts ponctuels se présentant soit sous la forme d'ions du titane interstitiels (défauts majoritaires en cas de faible sous-stœchiométries), soit sous la forme de lacunes d'oxygène sont alors créés, ce qui rend l'oxyde semi-conducteur de type n. de plus, le constant diélectrique du rutile est bien plus élevée que celle du sio₂ couramment utilisé dans les dispositifs de microélectronique, ce qui en fait un remplaçant potentiellement intéressant [2].

I.2.2. La phase anatase :

L'anatase est une structure tétraédrique (tableau i.1) allongée avec des octaèdres d'oxygène irrégulier (tableau i.1), 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 [3].

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 montré des propriétés électriques complètement différentes de celles du rutile. Ces observations sont en accord avec l'étude des propriétés électroniques et optiques des films minces d'anatase [3].

I.2.3. Brookite :

Le brookite cristallise dans le groupe d'espace pb $\bar{3}a$, avec le titane et l'oxygène sur le site 8e. La structure de type brookite résulte d'un arrangement tridimensionnel d'octaèdres déformés reliés entre eux par des arêtes et des sommets. Les octaèdres TiO₆ forment, par mise en commun d'arêtes, une chaîne d'octaèdres en zigzag selon l'axe [001]. Ces chaînes partageant des arêtes selon [010], constituent une couche de doubles chaînes dans le plan (100). Ces couches s'associent selon l'axe [100] par mise en commun de sommets [4].

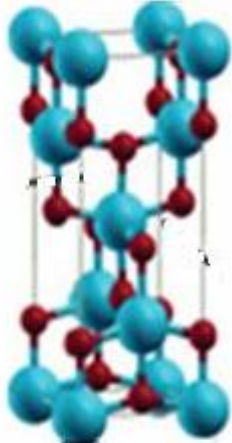
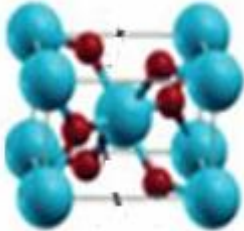
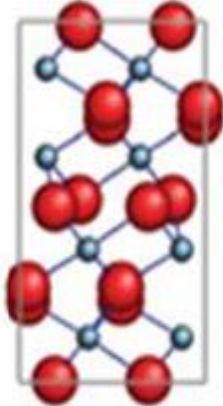
	Anatase	Rutile	Brookite
Structure	Tétragonale	Tétragonale	Orthorhombique
Groupe d'espace	I41 /a md	P 42 /m nm	Pbca
Paramètre de maille (A)	a = 3,7852 c = 9,5139	a = 4,5930 c = 2,9590	a = 5,4558 b = 9,1819 c = 5,1429
Maille élémentaire			

Tableau I.1 : des phases Anatase : Données cristallographiques, Rutile et Brookite du TiO₂ [5].

I. 4. Définition d'une couche mince :

Par principe une couche mince d'un matériau donné est la matière déposée sur un support que l'on appelle substrat, l'une des dimensions (épaisseur) de dépôt a été fortement réduite c'est cette quasi-bi dimensionnalité qui donne la première caractéristique de la couche mince, par conséquent l'effet des interfaces jouera un rôle négligeable sur les propriétés physique des matériaux, le but de la couche mince est de données propriétés particulières à la surface de la pièce [6].

La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et celle en couches minces est 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 ne sera faible plus cet effet de

bidimensionnelle sera important. Cependant, lorsque l'épaisseur dépassera un certain seuil ; son effet deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif. La seconde caractéristique essentielle d'une couche mince est quelle que soit la procédure employée pour sa fabrication, une couche mince est toujours solidaire d'un substrat sur lequel elle est construite. En conséquence, il sera impératif de tenir compte de ce fait majeur dans la conception, à savoir que le support influe très fortement sur les propriétés structurales de la couche. 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 [7].

I. 5. Application des couches minces :

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

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

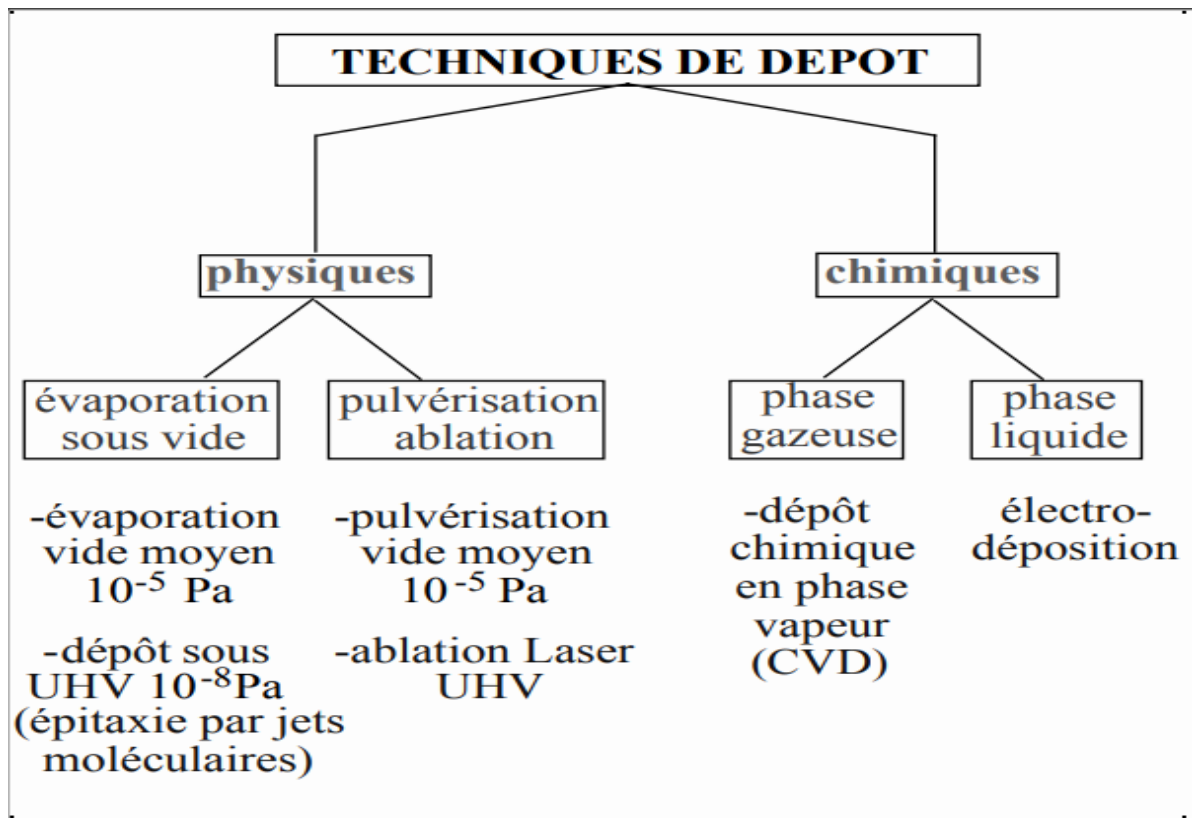
Les applications optiques qui incluent des revêtements ophtalmiques, des synthèses de fibres optiques.

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

Les applications de « structure » pour fabrication de verres, de céramiques, d'isolants, de matériaux réfractaires ou composites, de fibres, d'abrasifs et de revêtements représentent la majorité des applications dans le monde [8].

I. 6. Techniques de dépôt des couches minces :

L'élaboration d'une couche mince est une étape décisive car les propriétés physiques du matériau en dépendent. Les méthodes d'élaboration peuvent être classées en deux catégories : Méthodes physiques et méthodes chimiques. Les techniques les plus utilisées de dépôts des couches minces découlant de ces deux catégories sont regroupées dans le diagramme.

Figure I .2 suivant : [9]**Figure I. 1** : Présentation des principaux procédés de dépôt de couches minces [10].

I. 6. 1. Méthode physique :

I. 6. 1. 1. Dépôts physiques en phase vapeur :

Les procédés par PVD regroupent principalement l'évaporation, l'ablation laser et la pulvérisation sous toutes ses formes. Dans la réalisation d'une couche on peut distinguer les trois étapes suivantes : La création 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 [11].

I. 6. 1. 2. La pulvérisation cathodique :

Dans cette méthode, le substrat est mis dans une enceinte contenant un gaz (en général de l'Argon) à basse pression, dans lequel on provoque une décharge électrique. Cette décharge a pour rôle d'ioniser les atomes de gaz. Les ions ainsi obtenus sont accélérés par une différence de potentiel et viennent bombarder une cathode constituée du matériau à déposer (cible) [11].

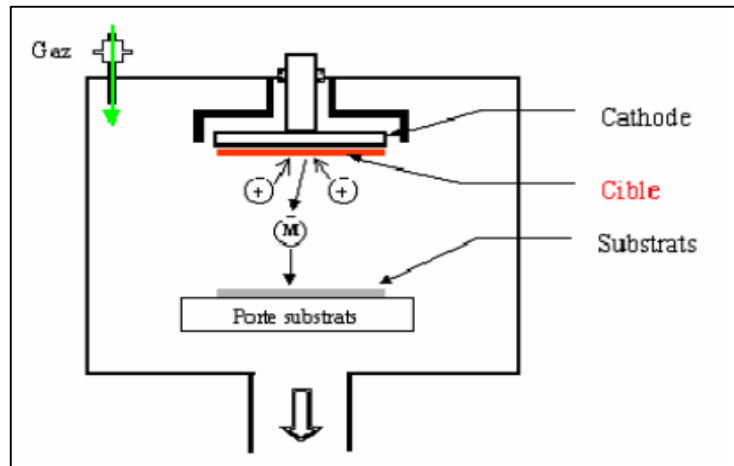


Figure I. 2 : Schéma conventionnel d'un pulvérisateur cathodique [11].

I. 6. 1. 3. Ablation laser :

Cette technique consiste à irradier, grâce à un faisceau laser continu ou pulsé, soit très localement la surface du substrat (auquel cas la réaction chimique a lieu par simple activation thermique), soit la phase vapeur de façon à provoquer l'excitation des molécules et ainsi augmenter la réactivité des espèces gazeuses.

Cette technique est aussi utilisée pour obtenir des dépôts dans des zones très localisées, notamment en micro-électronique, mais très limitée industriellement du fait de son coût [12].

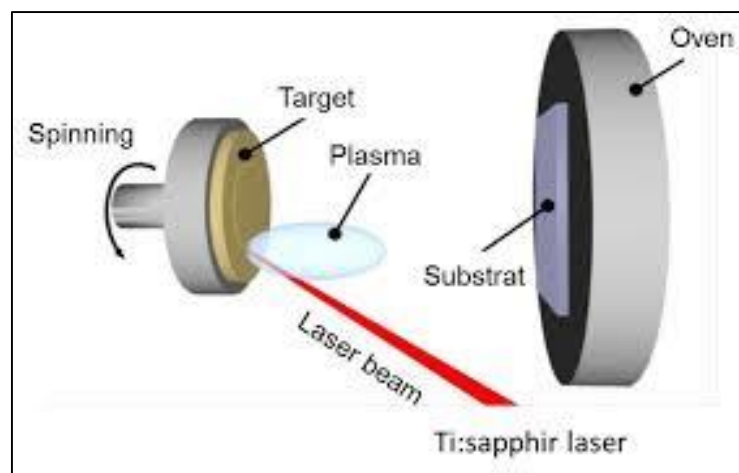


Figure. I. 3 : Principe de l'ablation par faisceau laser pulsé [13].

I. 6. 1. 4. L'évaporation sous vide :

L'évaporation d'un matériau à déposer est obtenue en le chauffant par l'un des différents moyens : effet Joule, induction (couplage d'une génératrice haute fréquence), canon à électrons, faisceau laser ou arc électrique. Dans le but d'augmentation la vitesse du film mince, l'évaporation est effectuée sous un vide poussé (pression de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-4} Pa) [11].

Lorsque la pression n'est pas suffisamment basse les dépôts sont peu adhérents et souvent amorphes. Comme le flux de vapeur est localisé et directionnel, il est souvent nécessaire de donner 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 [11].

D'une manière générale, les principaux problèmes rencontrés lors d'une évaporation sont :

- La dissociation des oxydes.
- La réaction des matériaux à évaporer avec ceux avec lesquels ils sont en contact.
- Les dégazages, la décomposition, les micro-explosions des matériaux à évaporer.
- La difficulté d'obtenir des couches d'alliages ayant la même composition que l'alliage de départ.

L'évaporation reste, toute fois, une méthode particulièrement appréciée car on élabore ainsi des matériaux très purs et d'autant plus purs que la pression est faible, ce qui est le cas pour le procédé d'épitaxie par jets moléculaires. Cependant, elle ne convient pas à la fabrication de films hors équilibre thermodynamique. La littérature montre que ce procédé est aussi bien [11].

I. 6. 2. Méthode chimique :

I. 6. 2. 1. Dépôt chimique en phase liquide (CSD) :

Les dépôts en phase liquide (LPD, pour « Liquid Phase Déposition », ou CSD, pour « Chemical Solution Déposition ») bien souvent moins coûteuses du fait de leurs dispositifs moindres. On trouvera des synthèses hydrothermales, les "spray-pyrolyses" et les

précipitations. Le procédé sol-gel que nous allons détailler ci-après fait partie de ces techniques générales de synthèse de chimie douce [8].

I. 6. 2. 2. sol-gel :

I. 6. 2. 2. 1. la méthode de sol-gel :

Les échantillons étudiés dans ce travail sont élaboré par la méthode sol-gel car elle est plus simple parmi les plus performantes en termes de qualité de couche et de son moindre coût de revient [6].

I. 6. 2. 2. 2. Le principe de la méthode sol-gel :

L'appellation sol-gel est une contraction des termes « solution-gélification ». Avant que l'état de gel ne soit atteint, le système est dans l'état liquide : il est constitué d'un mélange d'oligomères colloïdal et des petites macromolécules ainsi que, selon le degré d'avancement de la réaction de polymérisation, des différents monomères partiellement hydrolysés. Cette dispersion stable de particules colloïdales au sein d'un liquide est appelée « sol ». La taille des particules solides, plus denses que le liquide, doit être suffisamment petite pour que les forces responsables de la dispersion ne soient pas surpassées par la gravitation [14].

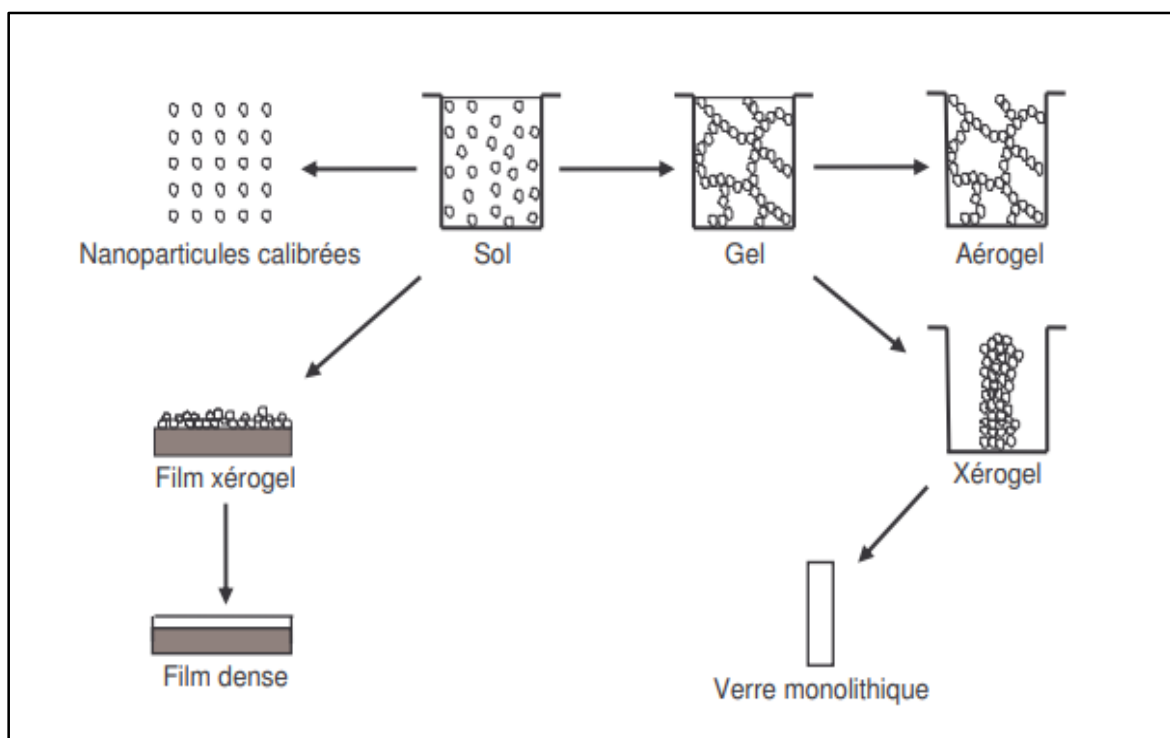


Figure I. 4 : potentiel de la chimie sol-gel [15].

Il existe deux voies de synthèse sol-gel 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.
- **Voie métallo-organique-ou polymérique** : obtenue à partir d'alcoxydes métalliques dans des solutions organiques. Cette voie est relativement coûteuse mais permet un contrôle assez facile de la granulométrie [14].

I. 6. 2. 2. 3. Les différentes étapes des procédés Sol-Gel :

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

La première est l'élaboration d'une solution d'alcoxyde métallique.

La seconde est le dépôt de la solution, sous forme de couche fine, sur un substrat.

La dernière étape est le traitement thermique de la couche gélifiée afin d'éliminer les composés organiques et densifier le film [16].

I. 6. 2. 2. 4. Préparation de la solution de déposition :

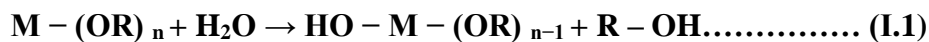
La solution de départ est constituée en général par un précurseur, un solvant (en général un alcool), parfois un catalyseur (acide ou basique) et de l'eau. Chaque composé est dosé de façon très précise, car les propriétés du gel en dépendent. La nature du matériau souhaité impose le précurseur. Le choix du solvant et du catalyseur est alors dicté par les propriétés chimiques du précurseur, ce dernier étant le composé central de la solution [16].

I. 6. 2. 2. 4. 1. Mécanismes réactionnels :

L'exposé des différentes étapes de formation de l'oxyde permettra par la suite de comprendre le rôle de chaque constituant des solutions élaborées. Le procédé sol gel repose sur deux réactions : l'hydrolyse et la condensation [17].

a) L'hydrolyse :

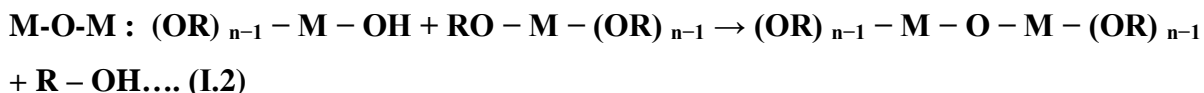
Pour que les alkoxydes puissent condenser à température ambiante, l'hydrolyse des groupements –OR doit débiter le processus réactionnel. Cette étape est nécessaire pour donner naissance aux groupements hydroxyles –OH :



L'hydrolyse est une substitution nucléophile d'un ligand –OH à un ligand –OR. Elle s'accompagne d'une consommation d'eau et d'une libération d'alcool. Au cours de cette étape, on crée la fonctionnalité du précurseur vis-à-vis de la polycondensation [17].

b) La condensation :

Les groupements –OH générés au cours de l'hydrolyse sont de bons nucléophiles et vont au cours de la condensation, entraîner la création des ponts



Tout comme l'hydrolyse, la condensation modifie la sphère de coordination du métal, mais n'augmente pas sa coordinance. Lorsque ces deux réactions sont achevées, on obtient un gel. La transformation de la solution en un amas polymérique solide est alors généralement appelée la transition sol-gel [17].

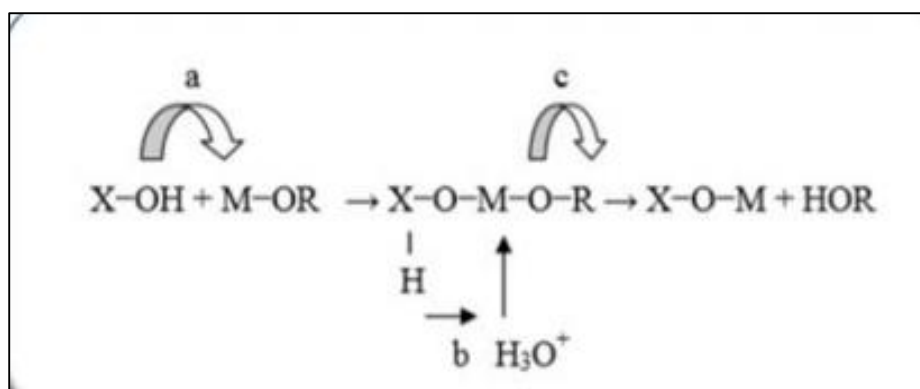


Figure I. 5 : Réaction de substitution nucléophile [16].

c) La réaction de polycondensation :

Les oligomères de types (OR)_{n-1} [O_iO_i ... i₂i₁M i] (OR)_{n-1} de la phase précédente continuent leur condensation pour évoluer vers un gel, suivant la réaction.

Les chaînes polymériques en croissance qui s'agglomèrent par polycondensation pour former des amas [16].

Cette réaction constitue la polymérisation proprement dite des précurseurs. Les différentes étapes sont résumées dans la figure (I.6). La taille des amas croît en s'accompagnant d'une augmentation de la viscosité de la solution. Lorsque toutes les liaisons auront été utilisées, le gel est formé. La transformation de la solution en un gel solide est alors appelée la transition sol-gel. A partir de cet instant l'amas infini, appelé fraction gel, continue à incorporer les groupements polymériques plus petits, et la constante élastique du gel augmente [16].

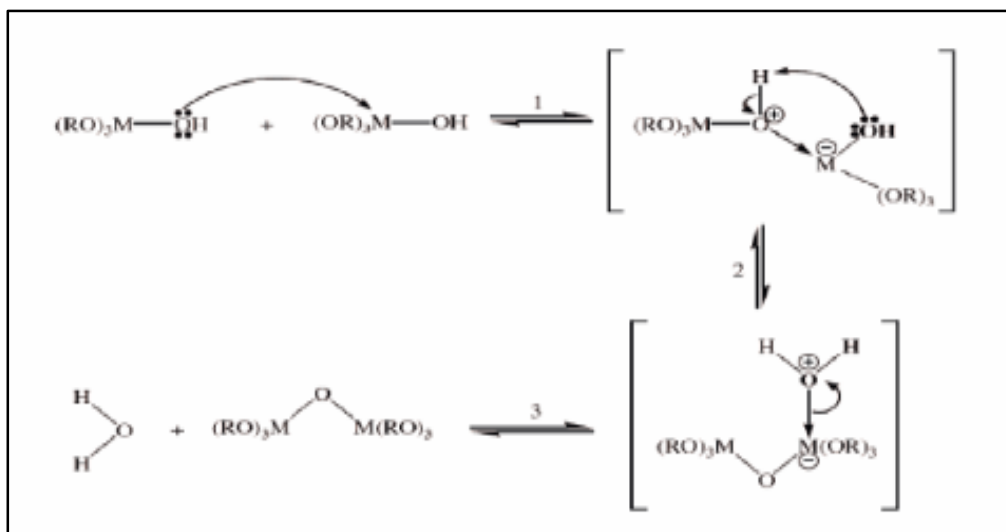


Figure I. 6 : Mécanisme d'oxolation des alcoxydes métallique $M(OR)_n$ [14].

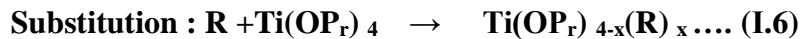
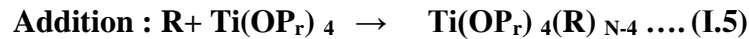
I. 6. 2. 2. 4. 2. Stabilisation du Sol :

En l'absence de précaution particulière, les alcoxydes de titane réagissent directement avec les molécules d'eau pour former un précipité blanchâtre incompatible avec la formation de couches minces optiques. La structure du composé final va donc dépendre de la manière dont on peut contrôler les taux de réactions d'hydrolyse et de condensation. Le tétra isopropyl ortho titanate (Isopropoxide de titane) ou bien le TIPT est un des précurseurs alcoxydes de titane les plus employés pour le dépôt de couches minces de TiO₂. La stabilisation de ce précurseur très réactif se fait principalement par deux méthodes : l'emploi d'additifs chimiques et l'introduction de catalyseurs [16].

a) Ajout d'additifs chimiques :

Ils permettent de modifier la coordination du titane.

Dans les alcoxydes de titane, pour lesquels la coordination du titane N est insaturée, la modification se fait par addition ou substitution nucléophile entre un agent R et l'alcoxyde selon les réactions [16].



Ces réactifs, en se substituant à des groupements alcoxy hydrolysables ou en saturant la coordination du titane, permettent de réduire la fonctionnalité de l'alcoxyde. Les cinétiques des réactions d'hydrolyse et de condensation dépendent alors de la stabilité des composés formés à partir des additifs chimiques introduits. Deux grandes familles d'additifs chimiques se distinguent : - les ligands hydrolysables : ils sont éliminés par hydrolyse quand les autres ligands (plus réactifs) ont été éliminés. Par exemple, l'acide acétique est un très bon stabilisateur pour le TIPT. Durant l'hydrolyse, les groupes protoxyde OPr sont hydrolysés préférentiellement, tandis que les ligands acétates restent liés au titane durant la quasi-totalité du processus de densification. - les ligands non hydrolysables : ils ne peuvent être éliminés que par pyrolyse lors du traitement thermique final. L'acétyl acétone (acac) est un bon agent de stabilisation du TIPT [16].

b) Introduction de catalyseurs acides :

L'introduction d'acides dans la solution est un moyen efficace de contrôle des réactions d'hydrolyse et de condensation. Les acides permettent de « pro toner » les groupes alcoxy, accélérant ainsi les cinétiques de réactions en supprimant la nécessité d'avoir un transfert de proton dans l'état de transition mécanisme (b) de (la figure 6) [16].

I. 6. 2. 2. 4. 3. la transition Sol-Gel :

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

C'est le point de transition Sol-Gel. A partir de cet instant, l'amas infini appelé «fraction gel » continue à grossir en incorporant les groupements polymériques les plus petits. Lorsque

toutes les liaisons ont été utilisées, le gel est formé. D'un point de vue macroscopique, la transition peut être suivie par le comportement mécanique de la solution. Elle se traduit alors par la divergence de la viscosité de la solution et d'une croissance de la constante élastique en phase gel G (ou module de Coulomb). L'évolution de la viscosité d'un sol et celle de son module de Coulomb sont ainsi présentés schématiquement sur (la figure 6) en fonction du temps. A la formation complète du gel, la viscosité devient infinie, alors que la constante élastique tend vers sa valeur maximale. L'amas solide formé à partir de la solution de base peut alors être vu comme une imbrication des chaînes polymériques formant une structure solide désordonnée. Cette structure contient encore des masses liquides emprisonnées. Leurs éliminations se font par évaporation [16].

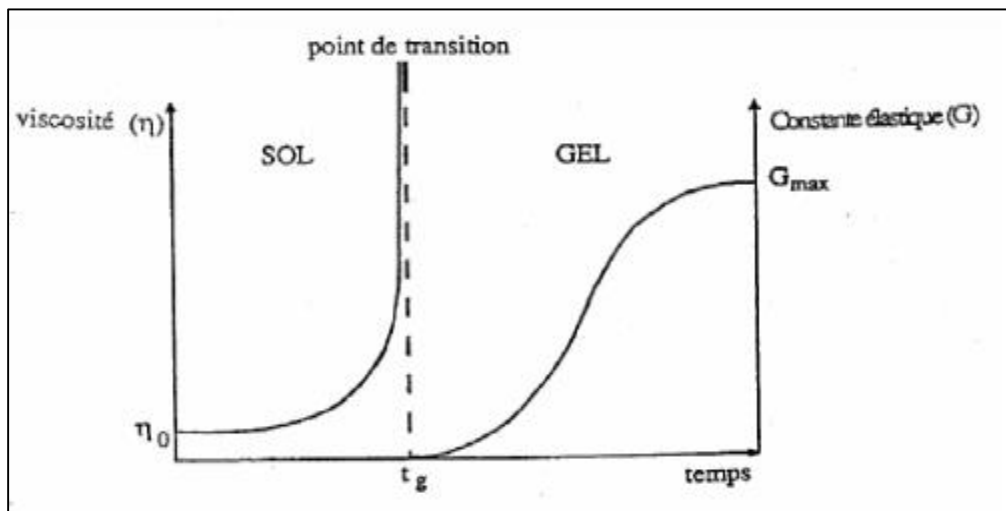


Figure I. 7 : Evolution de la viscosité de la solution et du constant élastique du gel t_g correspond au temps au bout duquel la transition sol-gel est atteinte [16].

I. 6. 2. 2. 5. avantages et inconvénients du procédé sol-gel :

Comme tout procédé de mise en œuvre, le procédé sol-gel présente des avantages et des inconvénients, nous allons essayer de les résumer dans le tableau 2 [18].

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

Tableau I. 2 : Avantages et inconvénients du procédé sol-gel [18].

I. 6. 2. 2. 6. Dip-coating :

L'utilisation de solutions aptes à subir une transition sol-gel, permet l'élaboration de couches minces dont les épaisseurs peuvent être comprises entre 1 nm et 1 µm. Cette caractéristique est notamment possible grâce à la souplesse du procédé, qui sera détaillée par la suite. Dans ce qui suit, nous présenterons tout d'abord les techniques de dépôt utilisées dans ce travail. Nous verrons que les propriétés des couches minces déposées sont conditionnées par l'humidité relative présente dans l'air. Enfin, les effets liés aux deux étapes du traitement thermique : séchage et recuit seront également traités [18].

I.6.2.2.5.1. Trempage-retrait « Dip-coating » :

Cette technique repose sur l'immersion du substrat dans une solution fortement concentrée de réactifs (par exemple SnCl₄ en solution dans l'eau ou l'éthanol) puis lentement mise en contact avec une atmosphère humide et chaude engendrant des réactions d'oxydation de l'étain. Les films sont ensuite séchés à l'air ambiant (ou à faible température <100°C).

L'opération est répétée plusieurs fois afin d'obtenir l'épaisseur voulue [19].

Les couches d'oxyde ainsi formées subissent finalement un recuit sous air à des températures proches de 600°C. L'intérêt d'une telle technique est le contrôle très précis de l'épaisseur du dépôt [19].

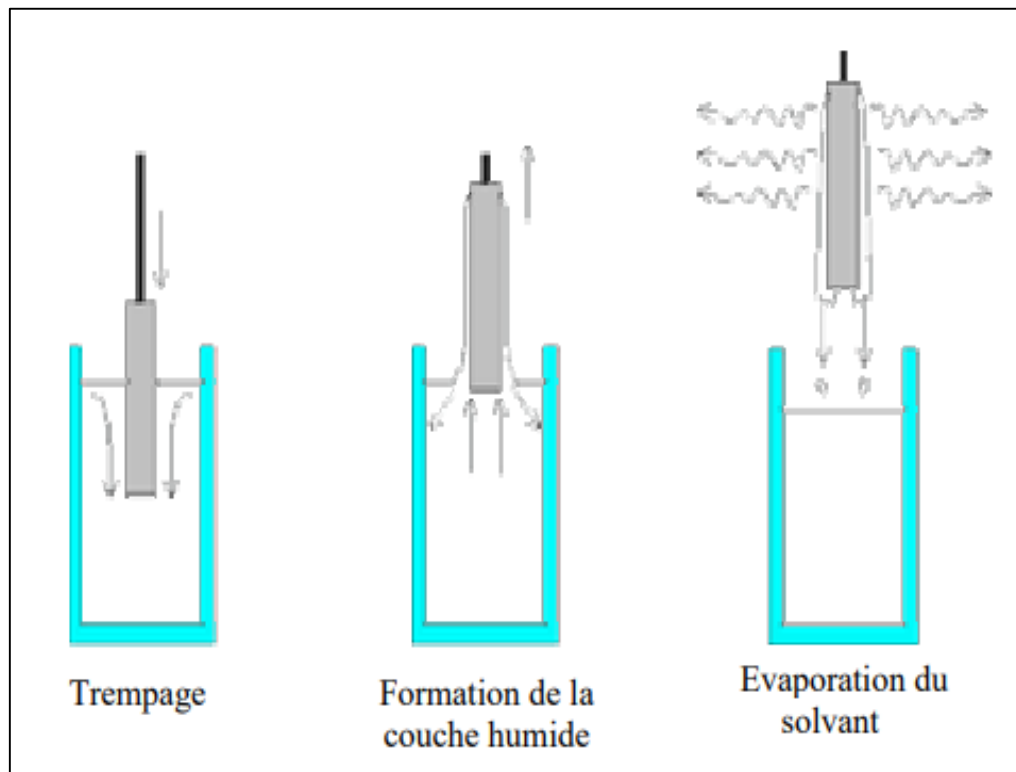


Figure I. 8 : Dépôt de couches minces par dip-coating : le substrat est immergé dans la solution et remonté à vitesse constante [19].

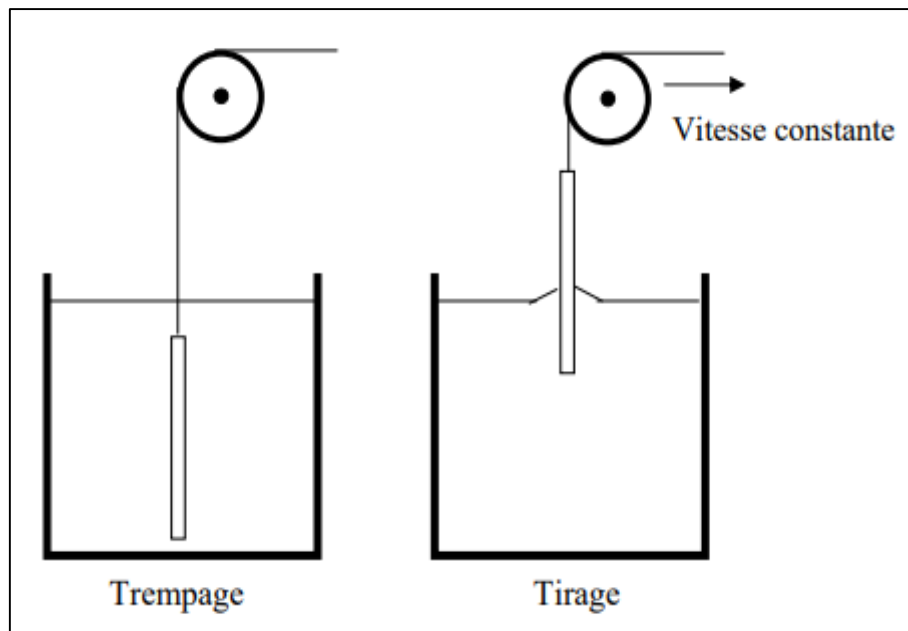


Figure I. 9 : Dépôt de couches minces par Trempage–Tirage : le substrat est immergé dans la solution et remonté à vitesse constante [19].

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 10 montre les changements structuraux du film déposé par dip-coating, changements produits par le drainage de la solution, l'évaporation des solvants, la condensation et les forces capillaires [19].

Tous ces phénomènes physico-chimiques sont simultanés.

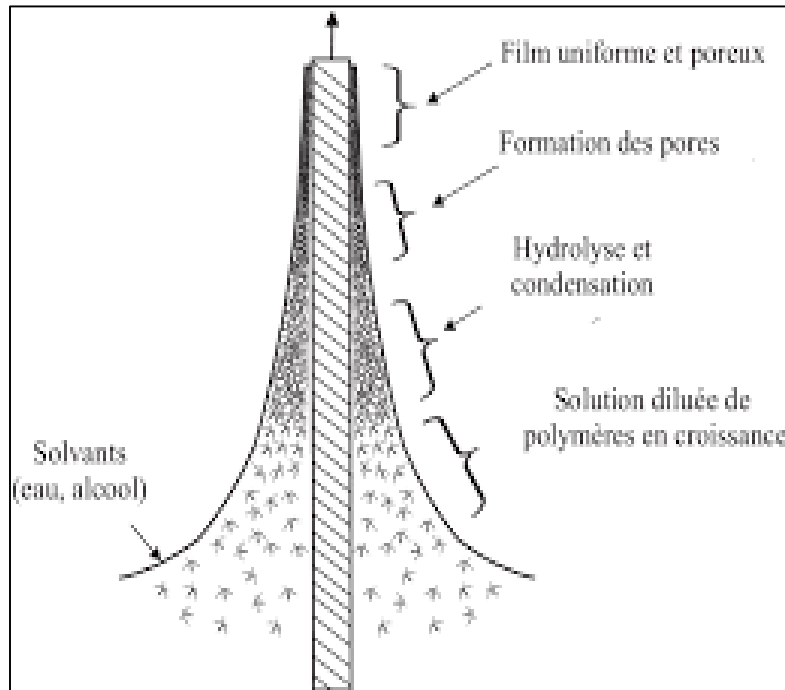


Figure I. 10 : Schéma de la formation de la couche par la méthode du Trempage- Tirage [19].

Tous les processus physico-chimiques présentés se déroulent simultanément [19].

L'épaisseur des couches résulte de six forces :

- ✚ La viscosité du sol.
- ✚ La pression.
- ✚ La force de traction.
- ✚ La force de gravitation.
- ✚ La résultante des forces de tension superficielle.
- ✚ Le gradient de tension de surface.

Il est possible, en principe, d'ajuster certains paramètres pour obtenir l'épaisseur désirée (h).

En présence d'un liquide Newtonien de viscosité (η) élevée et d'une vitesse de tirage du substrat (v_0) importantes pour minimiser la courbure du ménisque, l'épaisseur (h) du film déposé est donnée par la relation :

$$h = 0.8 \sqrt{\frac{\eta v_0}{\rho g}} \quad (\text{I.1})$$

Où ρ est la densité, g la constante de gravité [19].

Quand la vitesse de tirage du substrat et la viscosité sont faibles (ce qui est souvent le cas dans le procédé sol-gel), on tient classiquement compte de la tension de surface γ_{lv} :

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

Il suffit donc de diminuer la vitesse de tirage du substrat pour obtenir une plus faible épaisseur du film déposé. Cette variation de la vitesse peut être éventuellement couplée à une dilution de la solution pour diminuer la concentration et ainsi, abaisser la quantité de matière emportée par le liquide [19].

I. 6. 2. 2.7. centrifugations ou spin coating :

Cette méthode consiste à élaborer par centrifugation une couche mince résultantes d'un dépôt en excès d'une solution un substrat [20].

Cette technique possède l'avantage d'être facilement mise en œuvre pour un investissement modéré. Elle donne d'excellents résultats sur les substrats plans dont les dimensions sont de l'ordre du centimètre carré. Cette méthode peut être décomposée en quatre phases :

- 1) dépôt de la solution.
- 2) rotation du porte substrat, ce qui provoque l'écoulement du liquide vers les extrémités extérieures du substrat.
- 3) rotation à vitesse constante, ce qui permet d'éjection l'excès de liquide, ce qui provoque une diminution de l'épaisseur et de l'uniformiser.
- 4) Evaporation des solvants les plus volatils.

En contrôlant les paramètres de rotation, il est possible de calculer l'épaisseur du film déposé. Meyer Hofer a publié un modèle prenant en compte les paramètres entrant en jeu lors du dépôt [20].

L'épaisseur du film est alors donnée par la relation 3 :

$$e = C \left(\frac{3\eta e}{2\rho\omega^2} \right)^{1/2} \quad (\text{I.3})$$

Avec

C : une constante empirique.

P : la densité de la solution.

e: la vitesse d'évaporation.

η : la viscosité de la solution.

ω : la vitesse de rotation et la densité de la solution.

Il devient alors possible pour connaître la viscosité de la solution est de maîtriser l'épaisseur du film en fixant la vitesse de rotation [20].

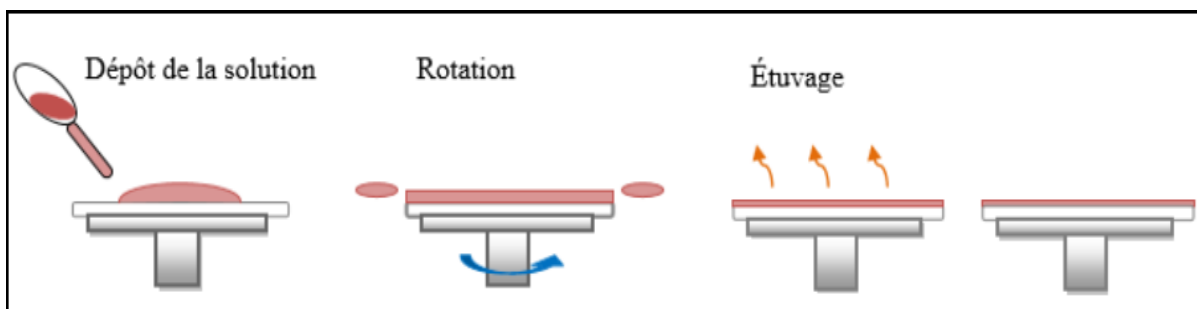


Figure I. 11 : Les différentes étapes de spin coating [21].

Chapitre II :

**Techniques
expérimental**

II.1. Elaboration des couches minces :

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

II. 1. 1. Préparation de la solution de trempage :

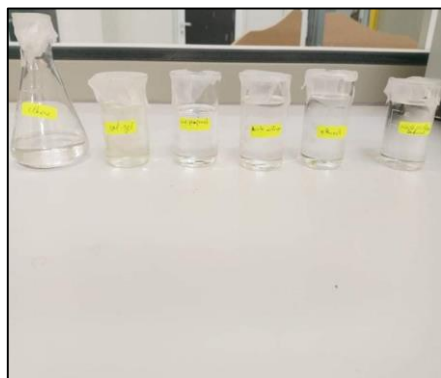
II. 1. 1. 1. Produit chimique utilisé :

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

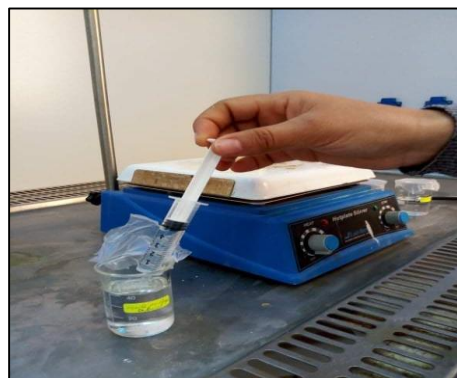
- Isopropanol 10ml
- Isopropoxide de titane TTIP 7ml
- Acide acétique glacial 5ml
- Ether 30ml

II. 1. 1. 2. Etapes de la préparation de la solution :

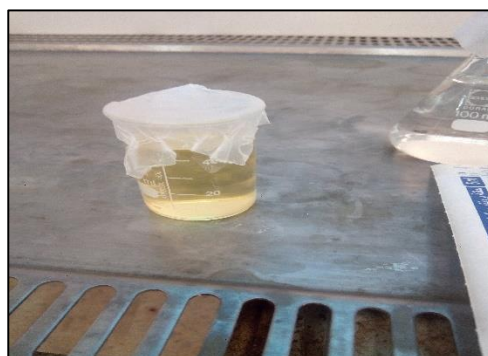
La solution conduisant au dépôt de couches minces de TiO_2 a été préparée, d'abord on met 10 ml d'isopropanol ($\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$) puis on agite et on ajoute de l'isopropoxyde de titane($\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$) 7 ml sous agitation pendant 10 minutes à diluer par de l'isopropanol puis on ajoute 5 ml d'acide acétique glacial (CH_3COOH) pour installer l'isopropoxyde de titane dans la solution sous agitation pendant 10 minutes et dans la dernière on ajoute 30 ml d'éther ($\text{R-O-R}'$) pour réduire la viscosité de la solution, enfin agiter 1 heure 30 minute.



(1)



(2)



(3)

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

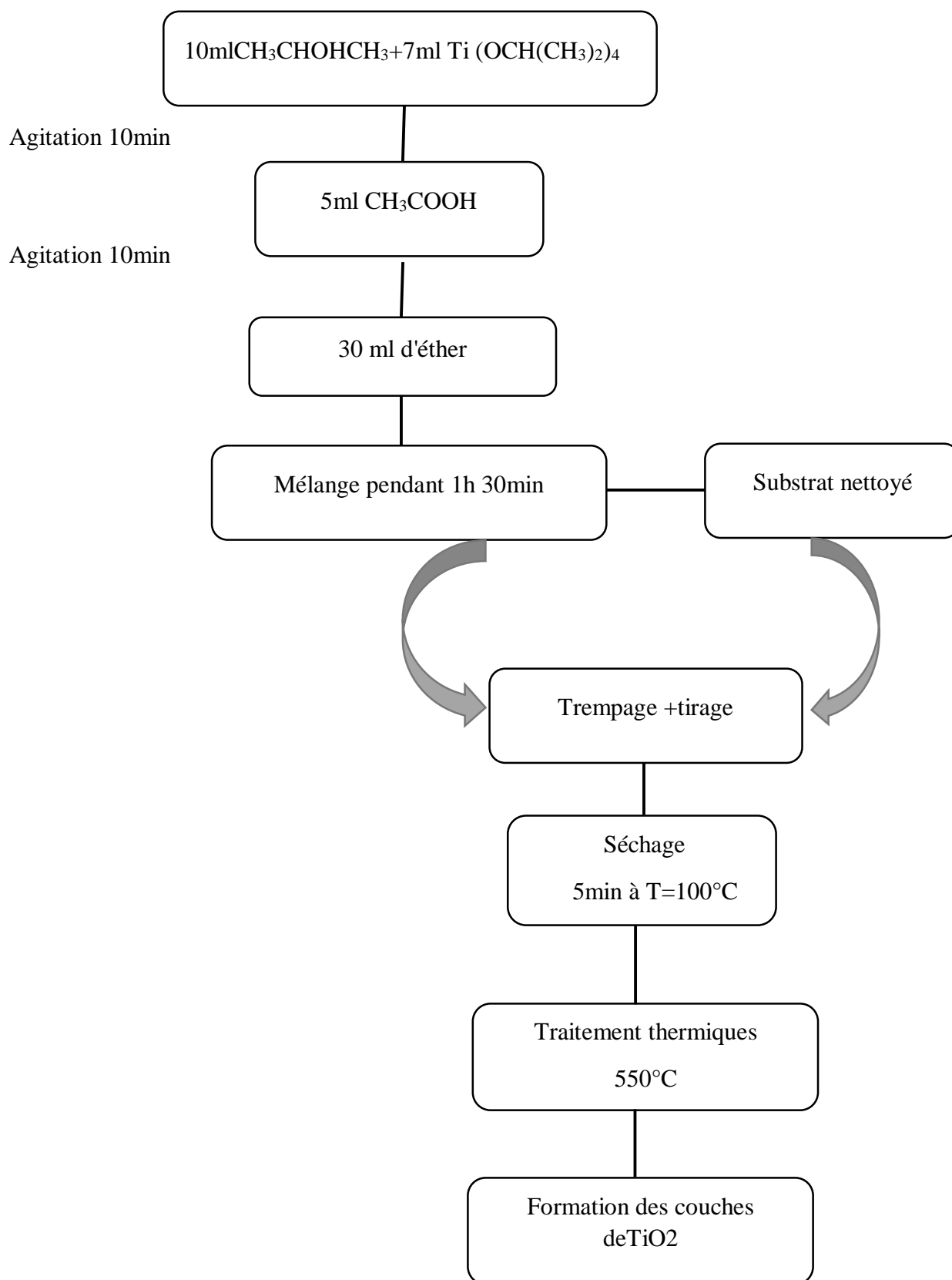


Figure II.2 : différentes étapes de préparation des couches minces de TiO₂.

II. 1. 1. 3. Substrat utilisé :

Les substrats sont des lamelles de verre de surface carrée 25.4×76.2 mm et d'épaisseur carrée 1 mm, découpés par un stylo à pointe en diamant le flacon est choisi selon le critère économique et à partir de cela il est possible d'effectuer une bonne description visuelle des couches minces qui s'adapte bien à sa transparence. Figure II 3



Figure II.3 : le style a diamant.



Figure II.4 : la boîte des substrats.

II. 1. 1. 3. 1. Nettoyage des substrats :

La qualité des dépôts de dioxyde de titane est basée sur la propreté et l'état de surface Substrat, donc le nettoyage est l'étape la plus importante. Il est nécessaire d'éliminer toute trace sur le substrat et de vérifier la surface du substrat comme si elle ne contient pas de rayures ou de défauts. Ces conditions sont nécessaires pour une bonne adhérence des dépôts sur les substrats.

Avant de plonger les substrats dans la solution, ils sont d'abord nettoyés selon le protocole suivant :

- (1) Nettoyage avec acide acétique.
- (2) Nettoyage avec éthanol.
- (3) Séchage des échantillons, avec un papier optique.

II. 1. 2. Dispositif de dépôt (trempage tirage ou dip coating) :

Le dépôt des couches minces de TiO₂ sur un substrat en verre par la voie sol-gel est réalisé grâce à un dispositif de trempage conçu et réalisé au sein de l'équipe d'Optocéramique de notre laboratoire (**Figure II.5**) [1].

L'échantillon est soigneusement disposé au-dessus de la solution contenue dans un récipient. On descend alors l'échantillon fixé à une pince, à la vitesse constante ; une fois le substrat immergé, on laisse quelques minutes se stabiliser la surface du liquide et on le remonte à vitesse constante. La stabilité de la surface est primordiale pour éviter la formation de traces sur l'échantillon, traces qui sont généralement dues à la présence de petites vaguelettes à la surface du liquide. On laisse le substrat recouvert à nouveau maintenu immobile hors de la solution pour permettre l'évaporation des solvants les plus volatils. Une photographie du dispositif de trempage est illustrée sur la figure 20. Les différentes étapes de la formation d'une couche mince par dip-coating sont illustrées sur la (**Figure II.7- II.8**) [1].



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

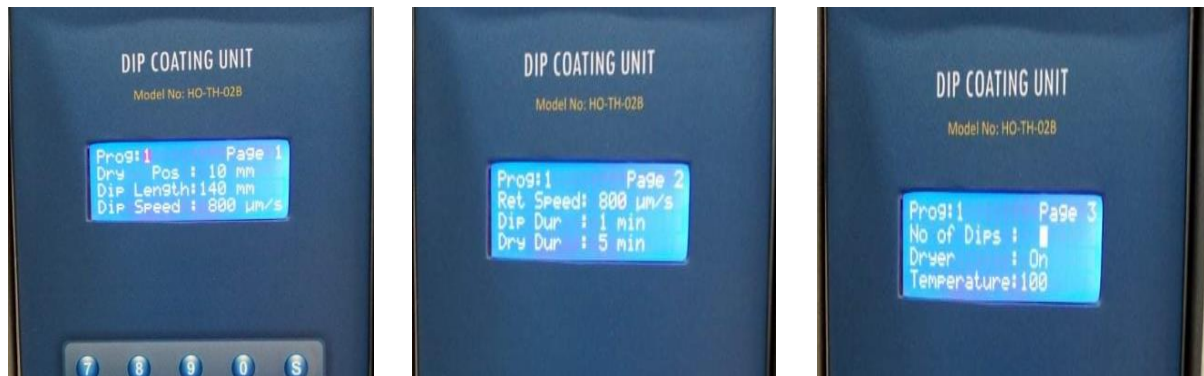


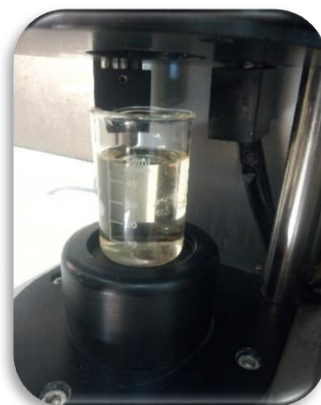
Figure II. 6 : Les étapes de réglage.

Paramètre	Valeur
N° des couches	5
Vitesse de descente	800 µm/s
Temps d'émersion	01min, 03min, 05min et 07min
Vitesse de tirage	800 µm/s
Température de séchage	100°C
Temps de séchage	5min
Température de recuit	550°C
Temps de recuit	1h 30min

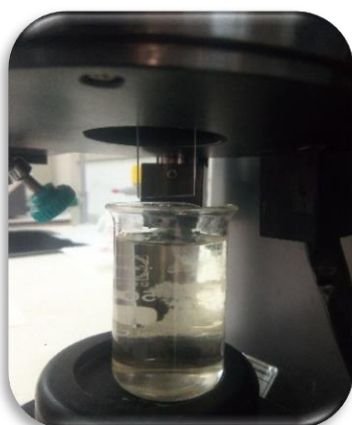
Tableau II. 1 : Conditions opératoires d'élaboration des couches minces TiO₂.



Innersion



Retrait



Dépôt



Séchage

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

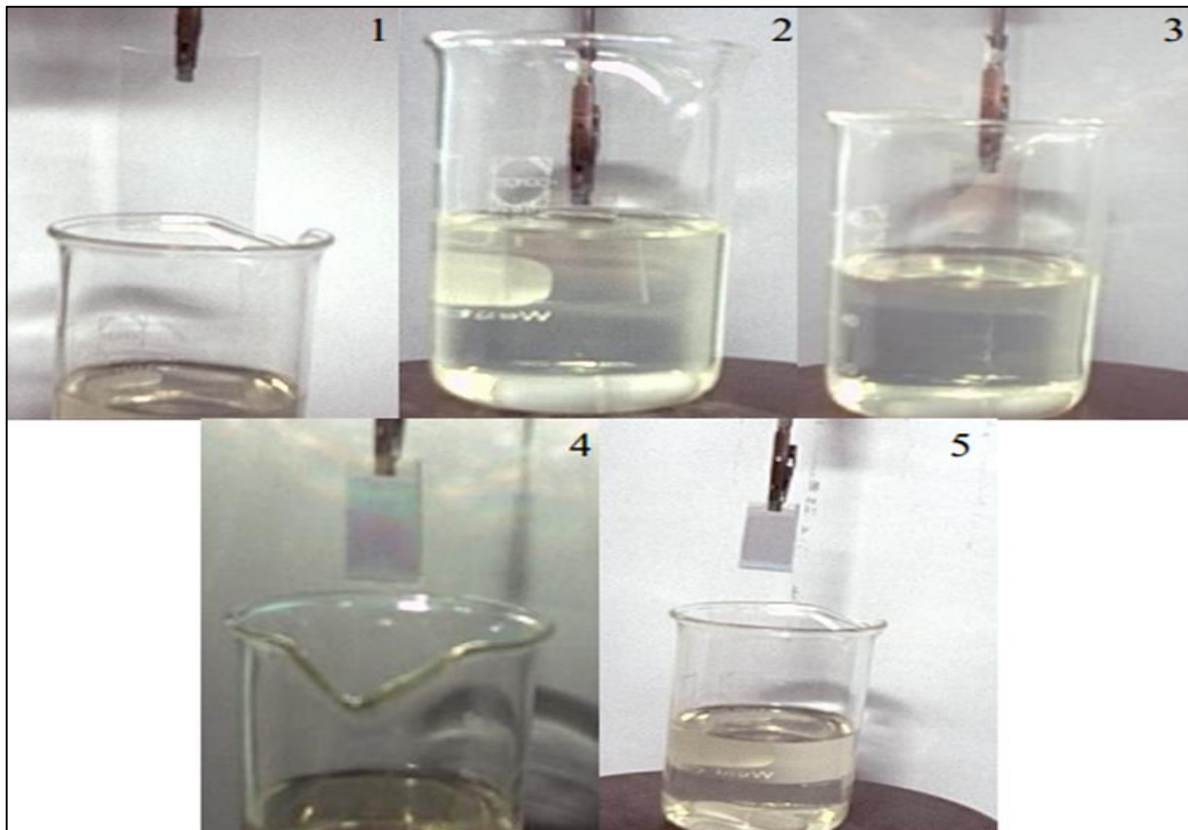


Figure II. 8 : les différentes étapes de la formation d'une couche mince de TiO₂ par la méthode de trempage-tirage : le substrat est situé au-dessus du pot contenant la solution (1), puis il est immergé dans le liquide (2). Après avoir attendu quelques minutes la stabilisation de la surface de la solution, il est procédé à remonter du substrat (3). Le liquide s'écoule alors uniformément, laissant apparaître le film uniforme et poreux (4). Ce film est formé après l'évaporation des solvants les plus volatils (5) [1].

II. 1. 3. Traitement thermique des couches minces :

II. 1. 3. 1. Le séchage de la couche déposée :

Est une étape très importante dans la réalisation de matériaux de qualité, elle correspond à l'évaporation des solvants résiduels par diffusion à travers les pores. Le séchage s'effectue à basse température [2].

II. 1. 3. 2. Le recuit :

Le 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 (groupements organiques de type Alkyles (-OR-)) et la cristallisation et densification du matériau. Il est réalisé à des températures comprises entre 300 °C et 700 °C [2].

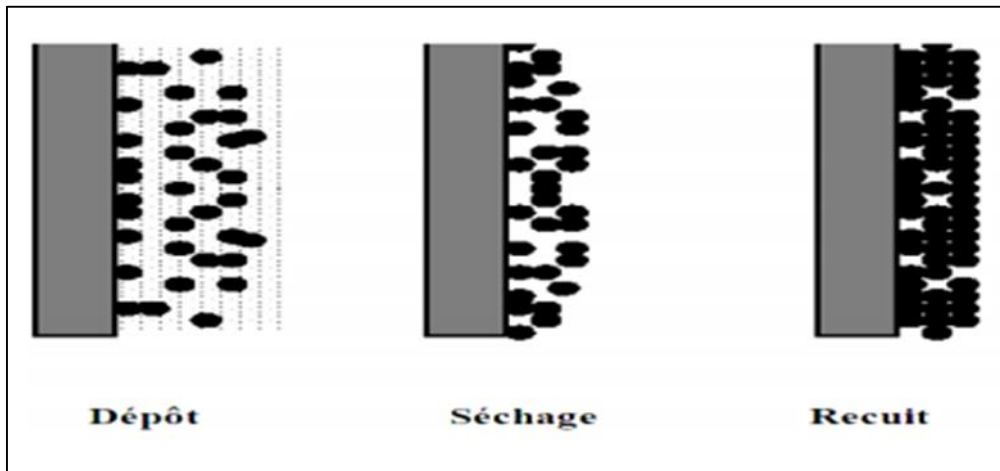


Figure II. 9 : Influence du séchage et traitement thermique sur la porosité des couches minces.

II. 2. Caractérisation des couches minces :

II. 2. 1. Diffraction des rayons x :

La diffraction des rayons X consiste à appliquer un rayonnement de longueur d'onde des rayons X ($0.1 < \lambda < 10\text{nm}$) sur l'échantillon d'analyse. Chaque partie cristalline peut être partitionnée en famille de plans parallèles et équidistants repérés par les indices de Miller (h, k, l). Les photons X ne peuvent se réfléchir sur ces plans que s'ils satisfont à la relation de Bragg :

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

n : nombre entier correspondant à l'ordre de diffraction.

λ : longueur d'onde des rayons X.

d_{hkl} : Distance interréticulaire.

θ : angle de diffraction.

Chaque angle pour lequel un pic est observé, correspond à une famille de plans réticulaire repérés par les indices de Miller (h, k, l) [3].

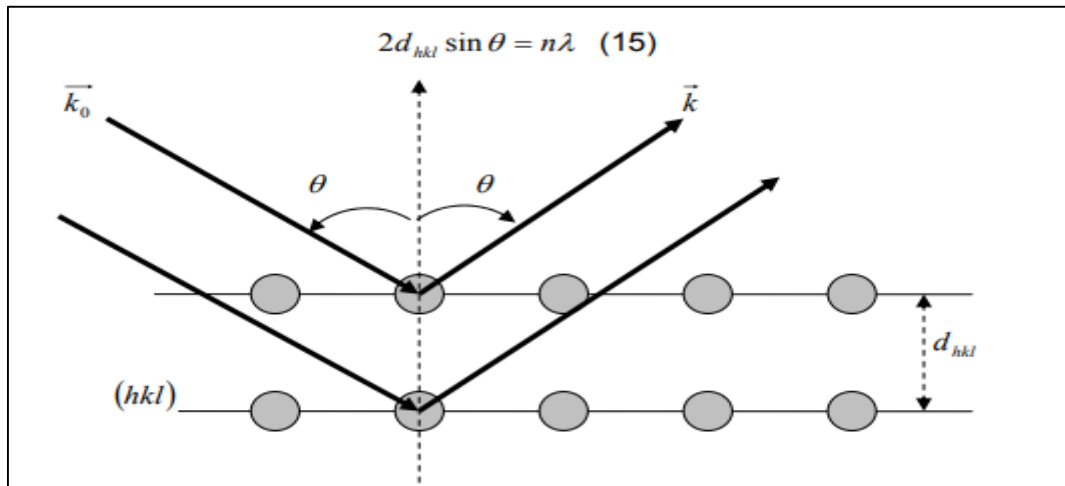


Figure II. 10 : Diffraction par deux plans (hkl) [4].

II. 2. 1. 1. Détermination de La taille des grains :

La taille des gains des différents échantillons a été déterminée tout d'abord à partir des spectres des diffractions. Afin de s'assure de ces valeurs de taille des grains de nos films, nous avons utilisé la relation de Scherrer [5].

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{II. 2})$$

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 degrés.

β : la largeur à mi-hauteur (FWHM : full width at half maximum).

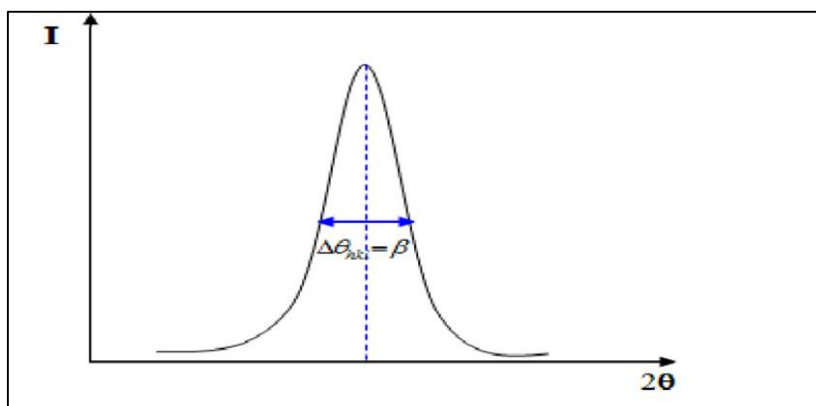


Figure II. 11 : Illustration montrant la définition de β à partir de la courbe de diffraction des rayons X [5].

L'appareillage utilisé dans cette étude :

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



Figure II. 12 : l'appareil de diffractomètre du type Rigaku Miniflex 600 X.

II. 2. 2. Analyse dispersive en énergie :

L'Analyse dispersive en énergie (**EDAX**) est une puissante méthode de contrôle de routine, d'investigation et de caractérisation des matériaux permettant d'obtenir la morphologie d'un échantillon, d'analyser les composants chimiques dans ce matériau et d'obtenir la cartographie de la répartition (qualitative et quantitative (0.1%)) des différents éléments chimiques constituant l'échantillon. Pour ce faire, elle associe la microscopie électronique à balayage (**MEB**) à la microanalyse par énergie dispersive de rayons **X** (**EDX** ou **EDS**) [6].

Principe :

Lors du balayage de la surface d'un échantillon à l'aide d'un faisceau électronique, il se produit diverses interactions entre les électrons incidents (primaires) et les enveloppes atomiques des éléments du matériau à analyser qui aboutissent à la génération de différents signaux, à savoir les électrons rétrodiffusés, les électrons secondaires, les électrons Auger, les rayons **X** et la cathodoluminescence (**figure II.12**). La détection des électrons rétrodiffusés et des électrons secondaires permet l'imagerie de l'échantillon (**MEB**) tandis que celle des rayons **X** permet la caractérisation chimique qualitative et quantitative (**EDX**) [6].

Les électrons rétrodiffusés sont le produit de l'impact quasi élastique des électrons primaires entrés en collision avec des noyaux d'atomes de l'échantillon et réémis dans une direction proche de celle d'incidence. Leur production étant fonction de la densité atomique moyenne du volume analysé, les éléments avec un numéro atomique plus léger apparaîtront plus sombres que ceux avec un numéro atomique plus élevé, ce qui permet de prime abord une différenciation des éléments sur les images obtenues [6].

Les électrons secondaires sont des électrons issus d'atomes ionisés par les électrons incidents (électrons primaires) et émis avec une faible énergie cinétique. Leur détection permet d'établir la topographie de l'échantillon analysé [6].

Le rayonnement par fluorescence X ou rayon X provient de la désexcitation d'un atome excité suite à une interaction inélastique avec un électron primaire [6].

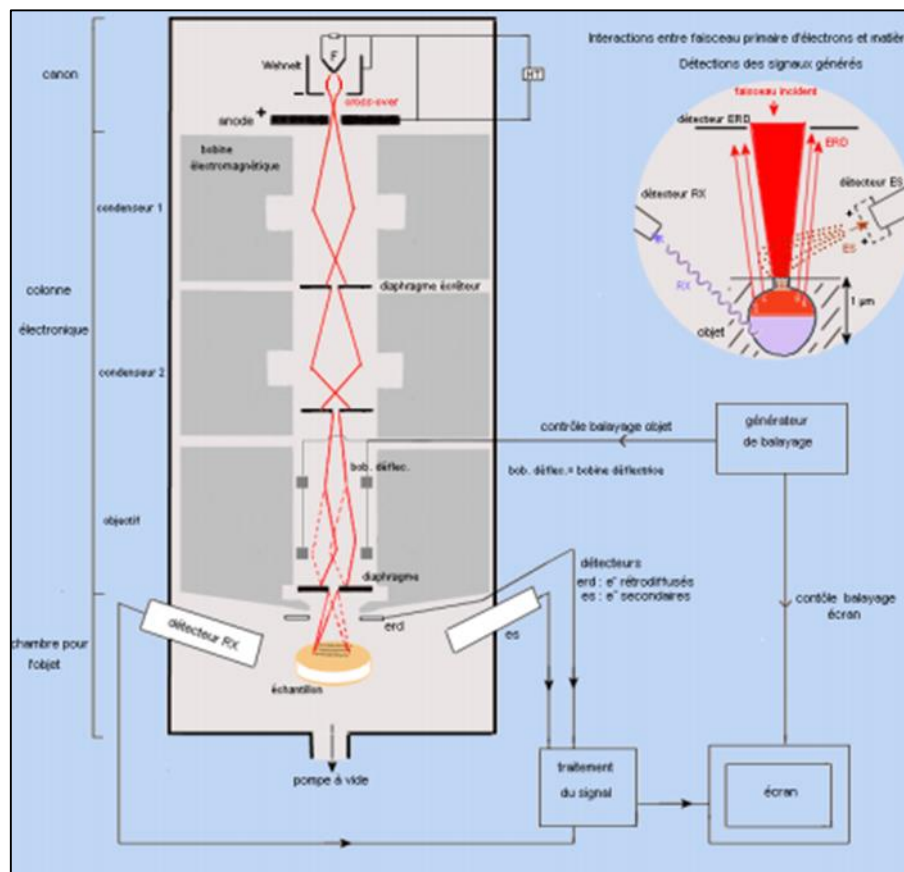


Figure II. 13 : Représentation schématique du principe de l'EDAX (Auclair) [6].

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



Figure II. 14 : Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et (EDS).

II. 3. Les techniques de caractérisation :

II. 3. 1. La spectroscopie UV-visible :

La spectroscopie **UV-Visible** est une méthode non destructive qui repose sur la transition d'un état fondamental vers un état excité d'un électron d'un atome ou d'une molécule par excitation par une onde électromagnétique. Le spectrophotomètre renferme une source constituée de deux lampes qui fournissent un continuum d'émission sur toute la gamme de longueur d'onde UV onochromateur, en se déplaçant, permet de sélectionner des longueurs d'ondes et donc de faire un balayage de la gamme spectrale. Le faisceau de photons de longueur d'onde sélectionnée traverse un miroir qui synchronise le mouvement du monochromateur puis l faisceau traverse l'échantillon et la référence. Enfin, un amplificateur permet de comparer l'intensité sortie par rapport à l'intensité d'émission [7].

Dans notre cas, nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur à doubles faisceaux de type UV-3101 PCSHIMADZU, dont le principe de fonctionnement est représenté sur **la figure II.9** [7].

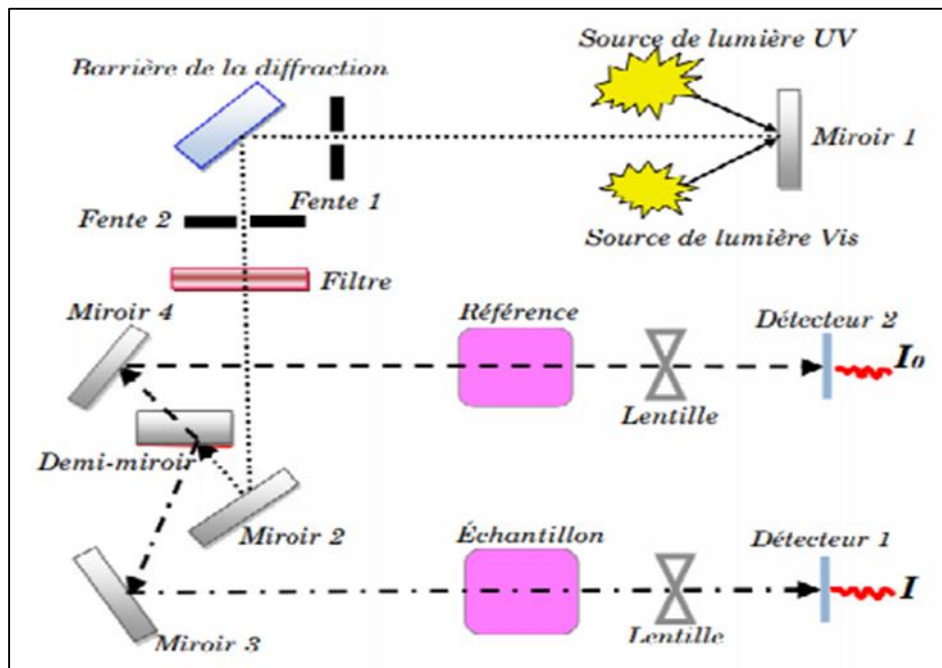


Figure II. 15 : Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible [5].

Par ce spectrophotomètre nous avons pu tracer des courbes représentant la variation de transmittance en fonction de la longueur d'onde dans le domaine UV-Visible proche.

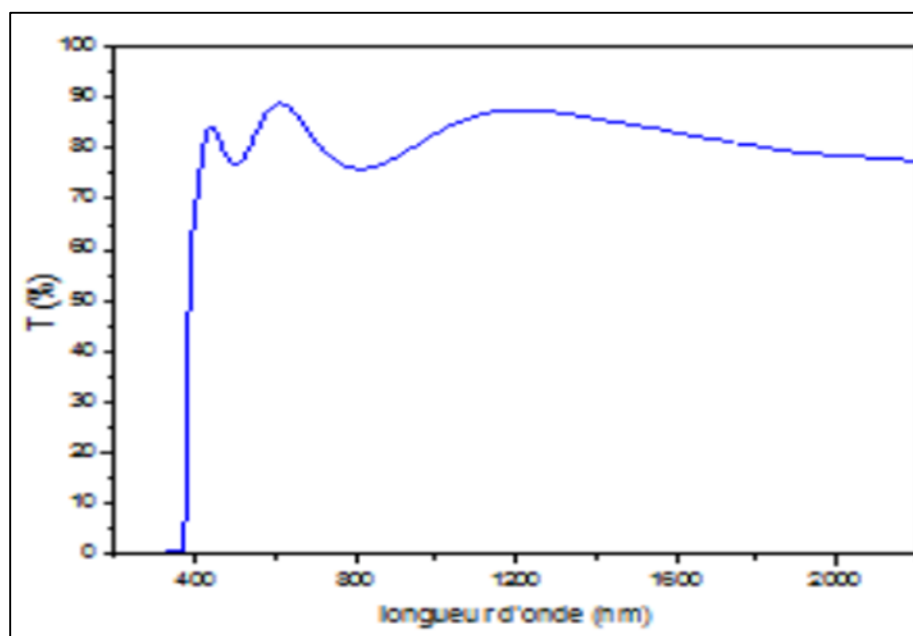


Figure II. 16 : Spectres de transmission en fonction de la longueur d'onde [5].

II. 3. 1. 1. Mesure de l'épaisseur :

Les méthodes utilisées pour déterminer l'épaisseur sont nombreuses, et parmi ces méthodes la spectroscopie de transmission dans le UV-visible. Etant donné que cette méthode permet d'obtenir d'autres informations que l'épaisseur. Nous avons utilisé la méthode suivant [8] :

II. 3. 1. 1. 1. Les franges d'interférence :

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 (**figure. II.15**) [7].

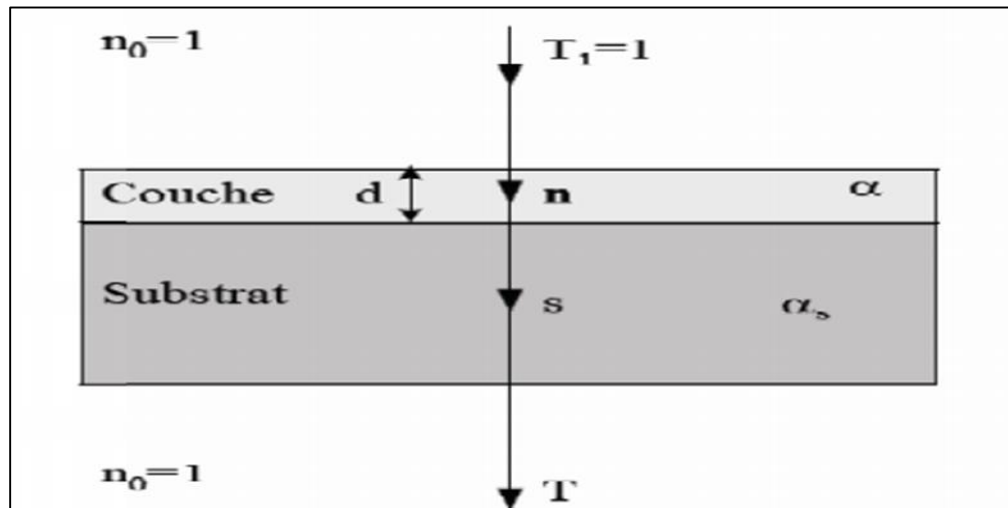


Figure II. 17 : Système d'une couche mince absorbante sur un substrat transparent épais [7].

Où :

T : est le coefficient de transmission.

α : est le coefficient d'absorption du film.

λ : est la longueur de la lumière incidente.

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

d : représente l'épaisseur du film.

En utilisant les paramètres physiques définis dans la **figure II.15** spectre de transmission on peut déterminer l'épaisseur de la couche comme suit :

Dans le cas où la couche est épaisse par rapport au substrat, des réflexions multiples de la lumière se font entre la surface inférieure en contact avec le substrat et la surface libre de la couche, il en résulte dans le spectre de transmission des franges d'interférences avec des minima et des maxima en fonction de la longueur d'onde [7].

Soit λ_1 et λ_2 les longueurs d'ondes de deux maxima **TM1** et **TM2** la transmission respectives, **Tm** la transmission du minima qui se trouve entre les deux (**Figure .II.16**).

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

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

II. 3. 1. 1. 2. Détermination de l'indice de réfraction :

Les indices de réfractio**n1** et **n2**de la couche correspondant aux longueurs d'onde λ_1 et λ_2 sont déterminer à partir de la relation :

$$n_{12} = \left[N_{12} + (N_{12}^2 - S^2)^{\frac{1}{2}} \right]^{\frac{1}{2}} \dots \dots \text{(II. 4)}$$

N12 est calculé par la relation :

$$N_{12} = \frac{2S(T_M - T_m)}{T_M T_m} + \frac{(S^2 + 1)}{2} \dots \dots \dots \text{(II.5)}$$

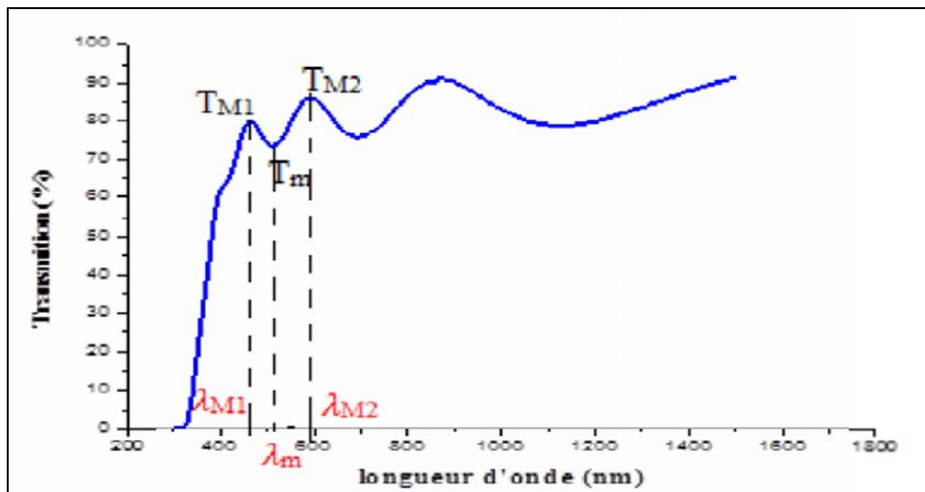


Figure II. 18 : Méthode des franges d'interférences pour la détermination de l'épaisseur [7].

Dans le domaine spectral où la lumière est absorbée, et en connaissant l'épaisseur de la couche, on peut déterminer le coefficient d'absorption pour chaque valeur de la transmittance T en (%) qui correspond à une énergie par la loi de Beer-Lambert [7].

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

Où :

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

I_0 Est l'intensité de la lumière incidente.

I l'intensité lumineuse transmise.

α le coefficient d'absorption et d l'épaisseur de la couche. Cette relation peut s'écrire.

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

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

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

Cette relation approximative est établie, en négligeant les réflexions à toutes les interfaces ; air/couche, air/substrat [7].

II. 3. 1. 2. Gap optique :

Dans le domaine de fort absorption ($\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$) pour un gap direct tel que celui de sulfure d'étain, α s'exprime en fonction du gap (E_g) selon l'équation suivante :

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad \dots\dots\dots (II.10)$$

Où :

A : constante.

E_g : Gap optique en eV.

Hv : L'énergie d'un photon. Ensuite on trace $(\alpha hv)^2$ en fonction de l'énergie du photon **E** (or :

$$E = hv \text{ (eV)} = \frac{hc}{\lambda} = \frac{12400}{\lambda(A^{\circ})} \text{) et on prolonge la partie linéaire de } \alpha^2.$$

Jusqu'à l'axe des abscisses, on obtient la valeur d' E_g comme il est illustré dans la **figure II-17** [7].

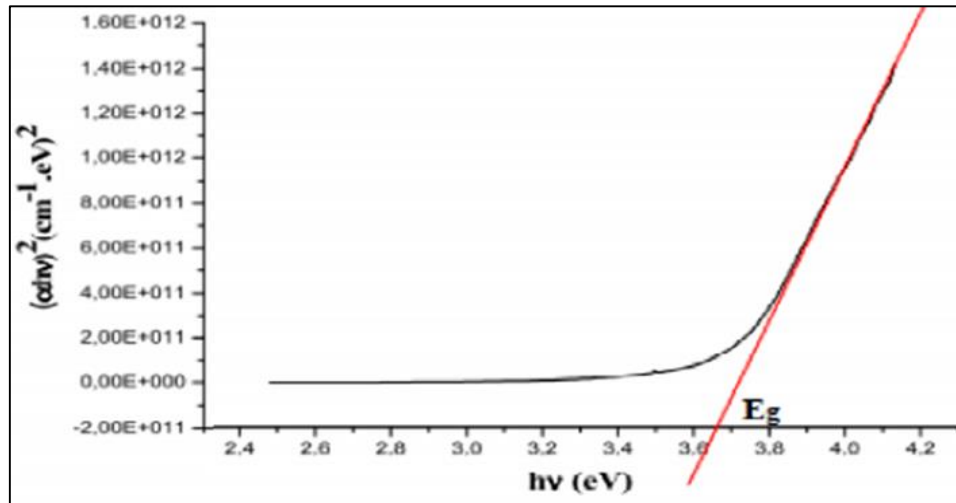


Figure II.19 : Détermination du gap d'énergie [7].

II. 3. 1. 3. L'énergie d'Urbach E_{00} (Désordre) :

Lorsque dans un matériau se produisent des variations de distances interatomiques, de longueurs ou d'angles de liaison, il apparaît ce qu'on appelle un «désordre (région d'Urbach)». Nous avons reporté en coordonnées semi-logarithmiques la variation du coefficient d'absorption, en fonction de l'énergie des photons. Dans cette région, appelée la région d'Urbach, le coefficient d'absorption peut être exprimé par la relation suivante :

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{hv}{E_{00}}\right) \dots \dots \dots \text{(II.11)}$$

α_0 : Est constant.

E_{00} : L'énergie d'urbach.

En traçant $\ln(\alpha)$ en fonction de hv , on peut accéder la valeur de E_u [7].

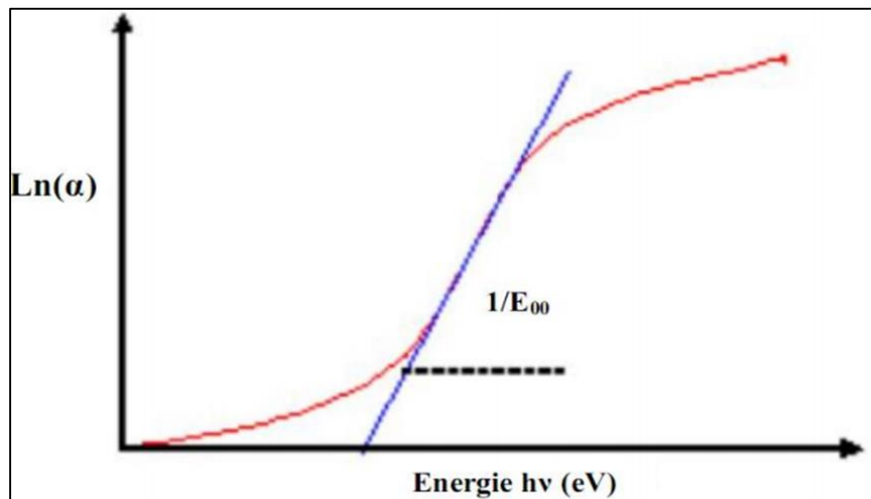


Figure II. 20 : Détermination d'énergie d'Urbach [7].

L'appareillage utilisé dans cette étude :

Le spectrophotomètre à double faisceau V-770 utilise une conception unique monochromateur unique couvrant une plage de longueurs d'onde de 190 à 2500 nm (option à 3 200 nm). Le monochromateur comporte deux réseaux (échangés automatiquement) : 1200 rainures / mm pour la région UV / VIS ; 300 rainures / mm pour la région NIR. Un détecteur PMT est fourni pour la région UV / VIS et un détecteur PbS refroidi par Peltier est utilisé pour la région NIR. Les réseaux et le détecteur sont automatiquement échangés dans la plage de 750 à 900 nm pouvant être sélectionnée par l'utilisateur [10].

du laboratoire de physique des couches minces et application (LPCMA), Université de Biskra.



Figure II. 21 : Le spectrophotomètre V-770.

Chapitre III :

Résultat et discussion

III. 1. Les propriétés structurales :

III. 1. 1. Analyse par diffraction des rayons X :

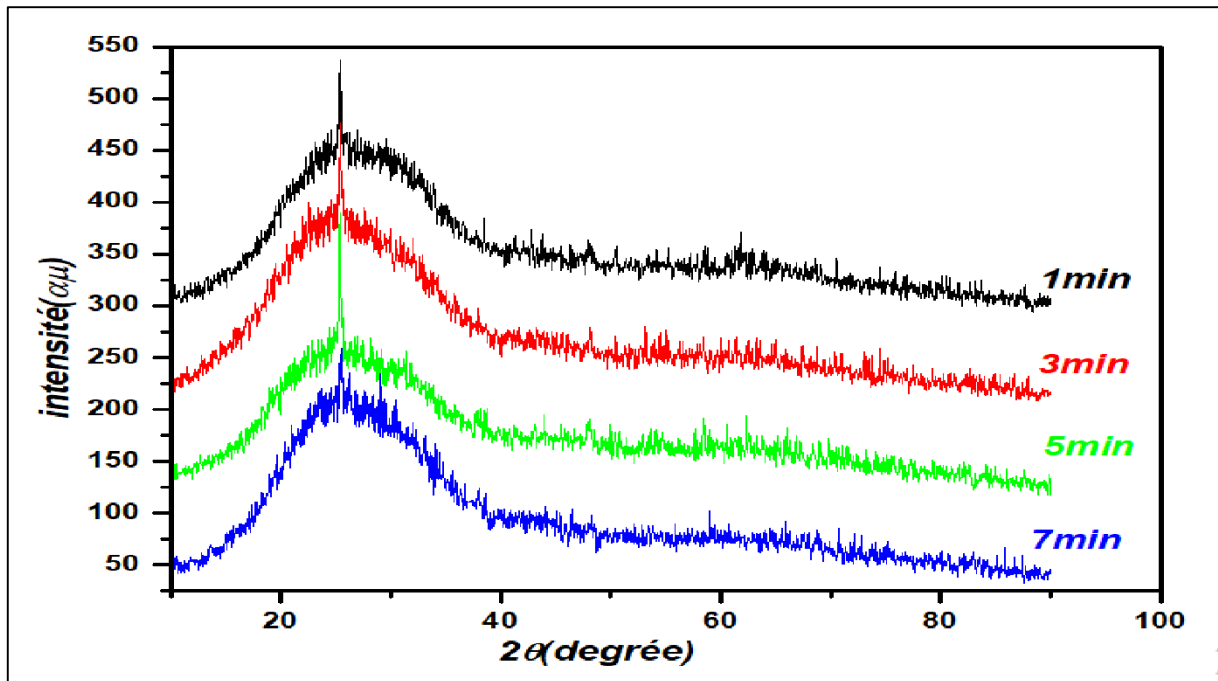


Figure III. 1 : Spectres de diffraction des rayons X des couches minces TiO₂ en fonction des temps de trempage.

La **figure III. 1** montre les spectres de diffraction de rayon X des couches minces de TiO₂ en fonction du temps de trempage. Toutes les couches sont cristallines avec un seul pic à 25,65° de structure Tetragonal (Reference code : 00-002-0387) et d'une orientation préférentielle suivant le plan (101). Nous remarquons une forte stabilité de la phase anatase pour tous les temps de trempage. La phase anatase donne une grande stabilité chimique et non-toxication par rapport aux phases rutile et brookite.

III. 1. 2. Taille de graine :

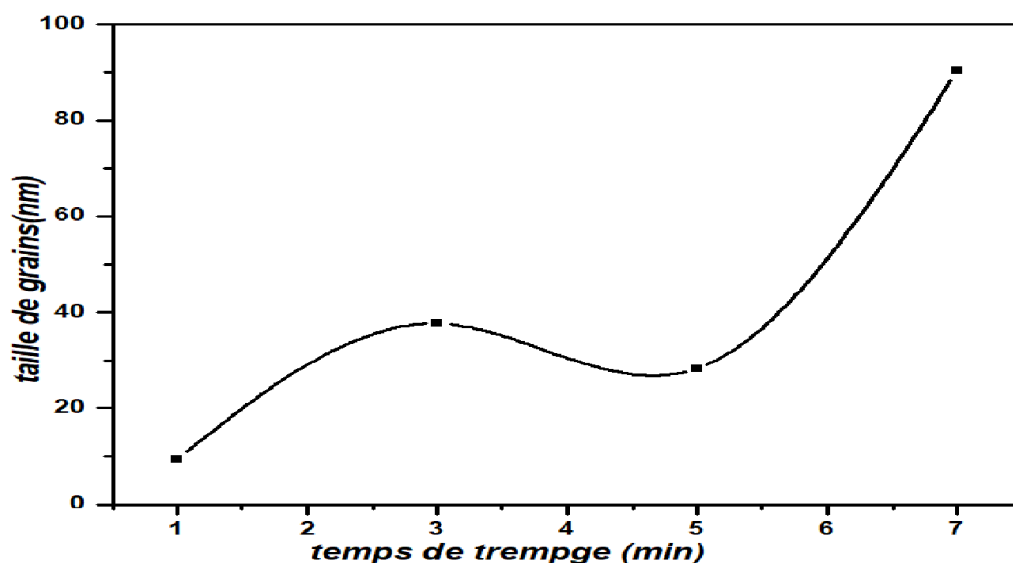


Figure III. 2 : variation de la taille des grains des couches minces TiO₂ en fonction des temps de trempage.

La figure III. 2 montre la variation de la taille des grains en fonction du temps de trempage des différents substrats. En générale, Il est possible d'observer une augmentation de la taille des grains avec l'augmentation du temps de trempage, cette augmentation est dû à la stabilité de la phase anatase et l'amélioration de cristallinité (voir tableau III. 1).

	<i>TM1</i>	<i>TM3</i>	<i>TM5</i>	<i>TM7</i>
2θ	<i>25.4923</i>	<i>25.3928</i>	<i>25.3533</i>	<i>25.4985</i>
FWHM=β°	<i>0.8640</i>	<i>0.2160</i>	<i>0.2880</i>	<i>0.0900</i>
θ	<i>12.74615</i>	<i>12.6964</i>	<i>12.67665</i>	<i>12.74925</i>
β (rad)	<i>0.015072</i>	<i>0.003768</i>	<i>0.005024</i>	<i>0.00157</i>
λ (A°)	<i>1.54</i>	<i>1.54</i>	<i>1.54</i>	<i>1.54</i>
D (A°)= (0.9λ)/ β cosθ	<i>94.28198149</i>	<i>377.0540058</i>	<i>282.7685613</i>	<i>905.118031</i>
D (nm)	<i>9.428198149</i>	<i>37.70540058</i>	<i>28.27685613</i>	<i>90.5118031</i>
β cos θ	<i>0.014700582</i>	<i>0.003675866</i>	<i>0.004901535</i>	<i>0.001531292</i>

Tableau III. 1 : Variation de la taille des grains des couches minces TiO₂ en fonction des temps de trempage.

III. 2. Caractérisation Morphologique :

Nous avons utilisé un microscope optique pour suivre l'évolution de la microstructure et l'état de surface des échantillons obtenus. Bien que toutes les couches minces soient visuellement semblables, la nature de leur morphologie est très différente. La figure III.3 montre l'évolution de la microstructure pour des échantillons traités à différents temps de trempage 1 min, 3 min, 5 min, 7 min, ces quatre échantillons possèdent à différents l'épaisseur.

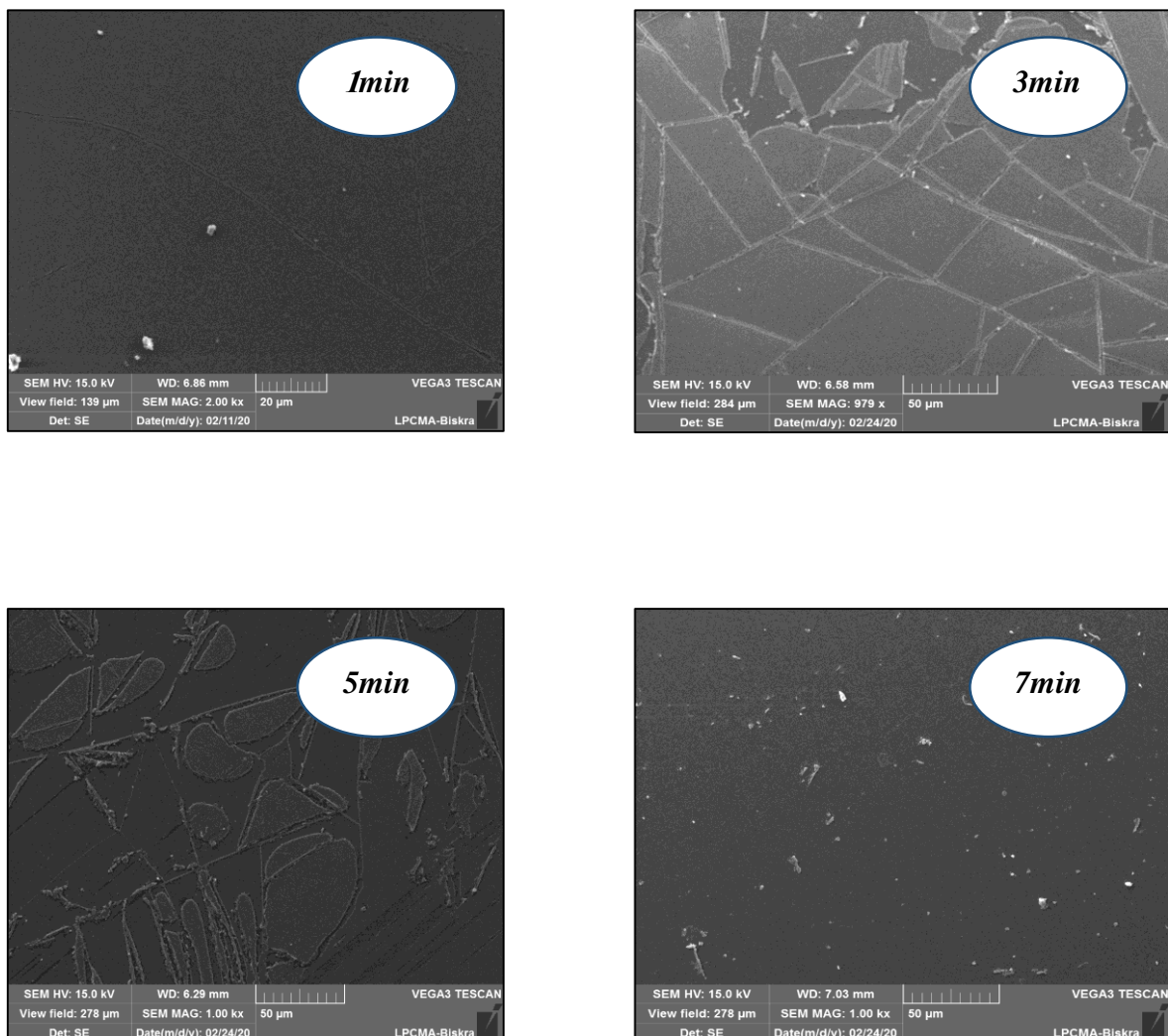


Figure III. 3 : Résultats MEB des couches minces TiO₂ élaborées par la méthode sol-gel (dipcoating), et traitées à différents temps de trempage.

La morphologie des couches minces TiO₂ élaborées par la méthode sol-gel (dip-coating) en fonction du temps de trempage est représentée sur la (Figure III.3). Il est clair que le pourcentage de recouvrement des substrats de verre par les couches minces TiO₂ est varié d'un échantillon à une autre, de plus, on remarque que le meilleur recouvrement de verre est présenté pour une couche mince déposée à 1 min, où elle présente une surface compacte et uniforme. L'observation de différentes images MEB, nous amène à dire que les couches minces déposées à 1 minute, ne sont pas uniformes, rugueux, indiquent des zones vierges profondes et présentent quelques fissures, qui sont probablement due au traitement des substrats de verre (besoin d'un nettoyage dans un bain à ultrason).

III. 3. Les propriétés optiques :

III. 3. 1. Transmittance :

Nous avons suivi l'évolution de la transmittance T des couches minces, en fonction de la longueur d'onde. La transmittance T étant définie comme le rapport entre l'intensité transmise et l'intensité incidente. Les courbes $T(\lambda)$ obtenues sont appelées spectres de transmission.

L'exploitation de ce type de spectre nous permet de déterminer l'épaisseur des films, ainsi qu'à certaines autres caractéristiques comme le gap optique et l'indice de réfraction.

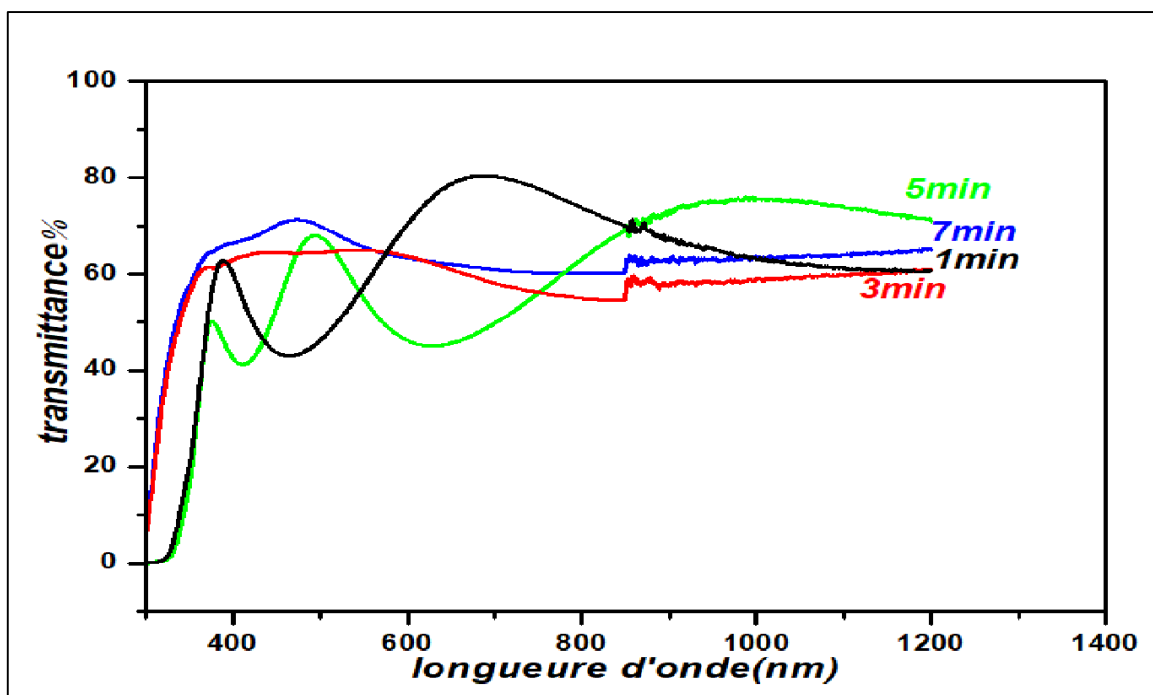


Figure III. 4 : Variation de la transmittance des couches minces TiO₂ en fonction des temps de trempage.

La **figure III. 4** représente des spectres typiques de la transmittance des couches minces de TiO₂ élaborées à différents temps d'immersion (trempage) dans l'intervalle de longueur d'onde 300-1200 nm.

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

- Une région de forte transparence située entre 350 et 1100 nm, la valeur de la transmission est de l'ordre de 40 à 80 %. Aussi dans cette région on remarque des franges d'interférences dans le cas des films élaborés avec un temps de trempage du substrat égal à 7 min et 5 min. Ces franges, caractérisées par les ondulations des courbes, qui sont dues à la réflexion multiple du rayonnement sur les deux interfaces du film.
- Une région de forte absorption correspond à l'absorption fondamentale ($\lambda < 350$ nm) dans les films de TiO₂. Cette absorption est due à la transition électronique inter bande.

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

III. 3. 2. Absorbances :

La caractérisation par absorption optique est devenue un outil important pour caractériser optiquement les échantillons transparents. A titre d'exemple elle est fortement utilisée pour mettre en évidence les effets du confinement quantique induit par la faible taille des cristallites et déterminer le gap optique du matériau.

Les mesures de densité optique effectuées à température ambiante sur nos échantillons ont été réalisées par un spectrophotomètre UV-visible dont la gamme spectrale s'étale sur un domaine de 300 nm à 1200 nm (**Figure III.5**).

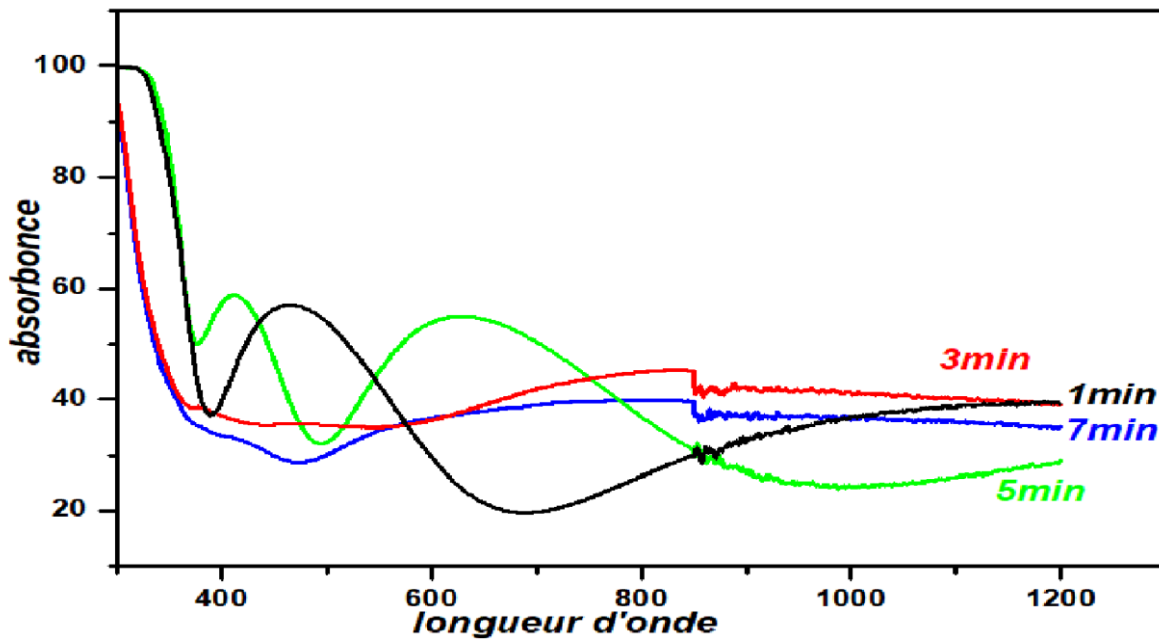


Figure III. 5 : Variation de l'absorbance des couches minces TiO₂ en fonction des temps de trempage.

La figure III. 5 représente des spectres typiques de l'absorption des couches minces de TiO₂ élaborées à différents temps d'immersion (trempage) dans l'intervalle de longueur d'onde 300-1200 nm.

La caractérisation par absorption UV-Visible d'une couche mince de TiO₂ ayant subi un recuit thermique à 550°C de 1,5 heure (Fig. III.5) a montré qu'il y a un épaulement d'absorption assez large (380-430nm) dû à la formation des cristallites TiO₂, ce qui signifie qu'un recuit thermique provoque la formation de TiO₂ en un temps relativement court (formation de cristallites de TiO₂ de taille appréciable). La largeur de l'épaulement indique une certaine dispersion de la taille des cristallites de TiO₂. L'intervalle d'épaulement d'absorption est varié d'un temps de trempage à un autre ce qui signifie que le temps de trempage est un paramètre très important pour contrôler la taille des cristallites des couches minces TiO₂.

III. 3. 3. Gap optique :

L'écart visuel identifié est évalué à l'aide de la méthode de stabilité du changement $(ahv)^2$ en fonction de ahv (gap direct), Ces valeurs de gap optique sont presque homogènes.

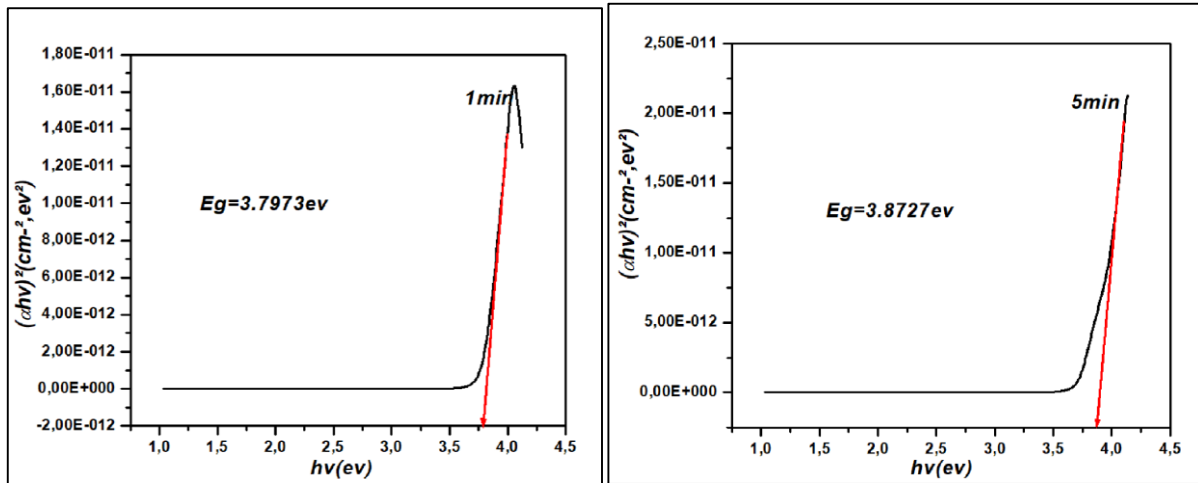


Figure. III. 6 : Courbe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ pour des films TiO_2 .

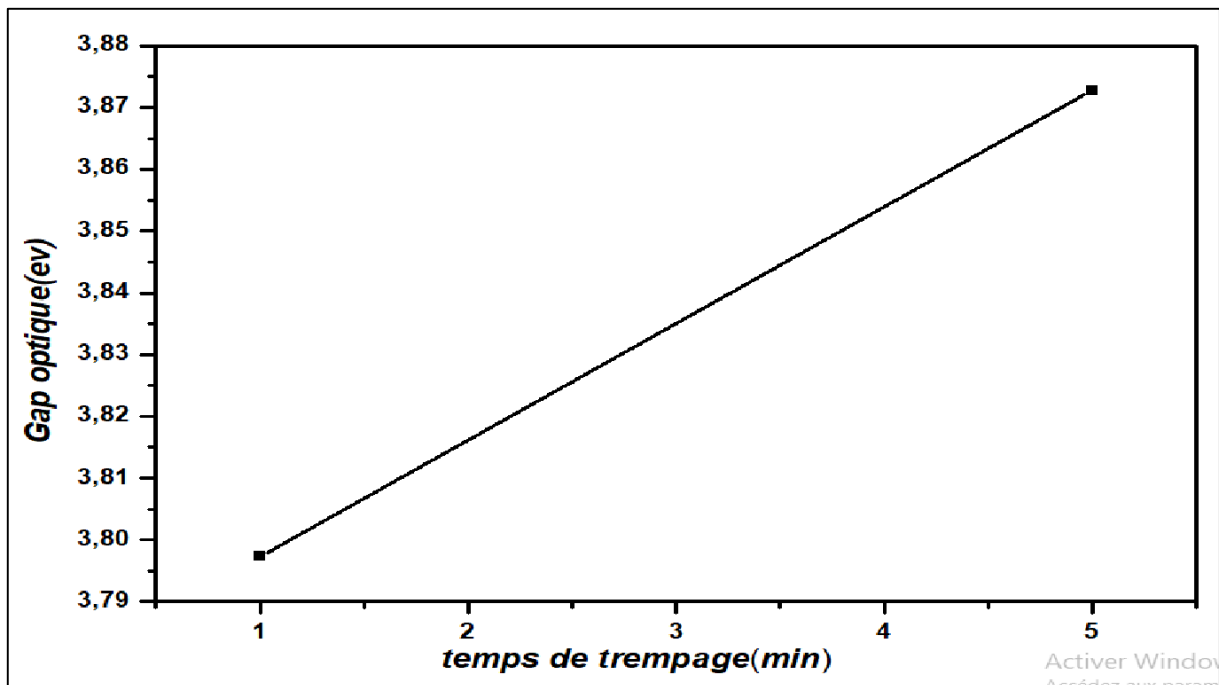


Figure III. 7 : Variation du gap optique des couches minces TiO_2 en fonction du temps de trempage.

La figure suivante montre un contraste dans l'écart optique entre les films à différents temps de trempage 1 et 5 minutes, avec la possibilité de prédire que l'écart optique augmente de 3,79 EV à 3,87 EV quand le temps de trempage augmentant de 1 V à 5 minutes. Cette variation grâce à l'augmentation de la taille des grains.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Ce travail se base sur des différentes études des propriétés des couches minces de (5-TiO₂) développées par la technique Sol-Gel (dip-coating) sur des substrats en verre, avec cette technique il est possible d'obtenir des dépôts de propriétés différentes selon les conditions d'évolution.

Nous avons étudié l'effet du temps de trempage sur les propriétés morphologiques, structurales et optiques des couches de dioxyde de titane, avec une détermination du nombre de couches (5 couches), la vitesse de tirage de 800 µm, et le temps de trempage entre 1 minute et 7 minutes, où les échantillons obtenus sont traités à une température de recuit de 550 ° pendant 1,5 h.

Les résultats des images MEB obtenues pour différentes couches minces en fonction du temps de trempage (1, 3, 5,7 minutes) et de la température de recuit de 550 ° C pendant 1,5 heure fournissent la meilleure couverture en verre pour les couches précipitées qui ont une surface compacte et uniforme, la présence de zones vierges profondes, et certaines fissures apparaissent indique l'augmentation de l'épaisseur avec l'augmentation du temps de trempage.

Les propriétés structurales des couches minces sont montrées par DRX en fonction du temps de trempage, et que les couches minces au stade anatase cristallisent dans la structure tétragonale avec une orientation préférentielle le long du plan (101).

L'étude des spectres de transmittance des couches minces de TiO₂ qui est produit à différents temps de trempage et a une translucidité élevée d'environ 80% et une forte absorption de $\lambda < 350$ nm. On note qu'une augmentation de l'écart visuel est attendue avec une augmentation du temps de trempage, et cette différence est due à l'augmentation de la taille des graines.

Nous concluons à la fin de ce travail qui se base sur le temps de trempage que nous pouvons développer de fines couches de (5-TiO₂) avec de bonnes propriétés en utilisant du Sol gel (dip-coating).

Annexe

Name and formula

Reference code:	00-002-0387
Mineral name:	Anatase
Compound name:	Titanium Oxide
PDF index name:	Titanium Oxide
Empirical formula:	O ₂ Ti
Chemical formula:	TiO ₂

Crystallographic parameters

Crystal system:	Tetragonal
Space group:	I41/amd
Space group number:	141
a (Å):	3,7750
b (Å):	3,7750
c (Å):	9,4900
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	90,0000
Measured density (g/cm ³):	3,90
Volume of cell (10 ⁶ pm ³):	135,24
Z:	4,00
RIR:	-

Status, subfiles and quality

Status:	Marked as deleted by ICDD
Subfiles:	Alloy, metal or intermetallic Inorganic Mineral Pharmaceutical
Quality:	Blank (B)

Comments

Color:	Brown, blue
Creation Date:	01/01/1970
Modification Date:	01/01/1970
Deleted Or Rejected By:	Deleted by NBS card
Color:	Brown, blue
Optical Data:	A=2.4880, B=2.5612, Sign=-. Transforms to I form of anatase at 642 C.

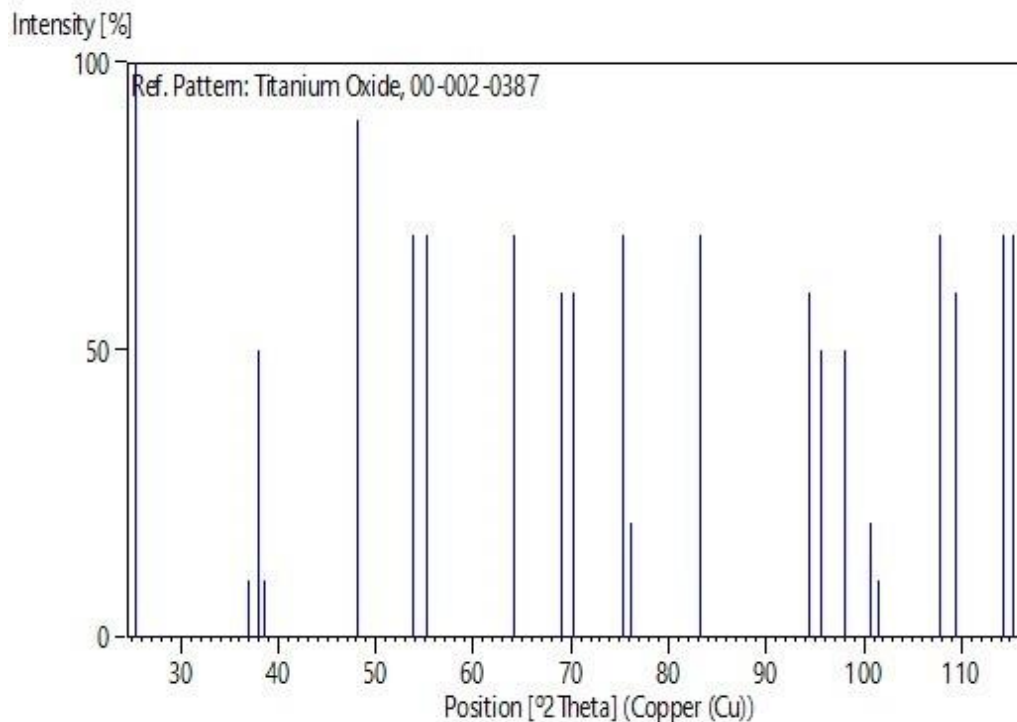
References

Primary reference:	United Steel Companies, England, UK., <i>Private Communication</i>
Unit cell:	<i>The Structure of Crystals, 1st Ed.</i>

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	0	1	3,51000	25,354	100,0
2	1	0	3	2,43000	36,963	10,0
3	0	0	4	2,37000	37,934	50,0
4	1	1	2	2,33000	38,610	10,0
5	2	0	0	1,89000	48,104	90,0
6	1	0	5	1,70000	53,888	70,0
7	2	1	1	1,66000	55,296	70,0
8				1,45000	64,179	70,0
9	1	1	6	1,36000	68,999	60,0
10	2	2	0	1,34000	70,178	60,0
11	2	1	5	1,26000	75,374	70,0
12	3	0	1	1,25000	76,084	20,0
13	3	1	2	1,16000	83,219	70,0
14	3	0	5	1,05000	94,381	60,0
15	3	2	1	1,04000	95,578	50,0
16	1	0	9	1,02000	98,085	50,0
17	2	0	8	1,00000	100,762	20,0
18	3	2	3	0,99400	101,601	10,0
19	3	1	6	0,95300	107,858	70,0
20	4	0	0	0,94400	109,372	60,0
21	3	2	5	0,91700	114,285	70,0
22	4	1	1	0,91100	115,463	70,0

Stick Pattern



Name and formula

Reference code: 00-002-0387

Mineral name: Anatase
Compound name: Titanium Oxide
PDF index name: Titanium Oxide

Empirical formula: O₂Ti
Chemical formula: TiO₂

Crystallographic parameters

Crystal system: Tetragonal
Space group: I41/amd
Space group number: 141

a (Å): 3,7750
b (Å): 3,7750
c (Å): 9,4900
Alpha (°): 90,0000
Beta (°): 90,0000
Gamma (°): 90,0000

Measured density (g/cm³): 3,90
Volume of cell (10⁶ pm³): 135,24
Z: 4,00
RIR: -

Status, subfiles and quality

Status: Marked as deleted by ICDD
Subfiles: Alloy, metal or intermetallic
Inorganic
Mineral
Pharmaceutical

Quality: Blank (B)

Comments

Color: Brown, blue
Creation Date: 01/01/1970
Modification Date: 01/01/1970
Deleted Or Rejected By: Deleted by NBS card
Color: Brown, blue
Optical Data: A=2.4880, B=2.5612, Sign=-. Transforms to I form of anatase at 642 C.

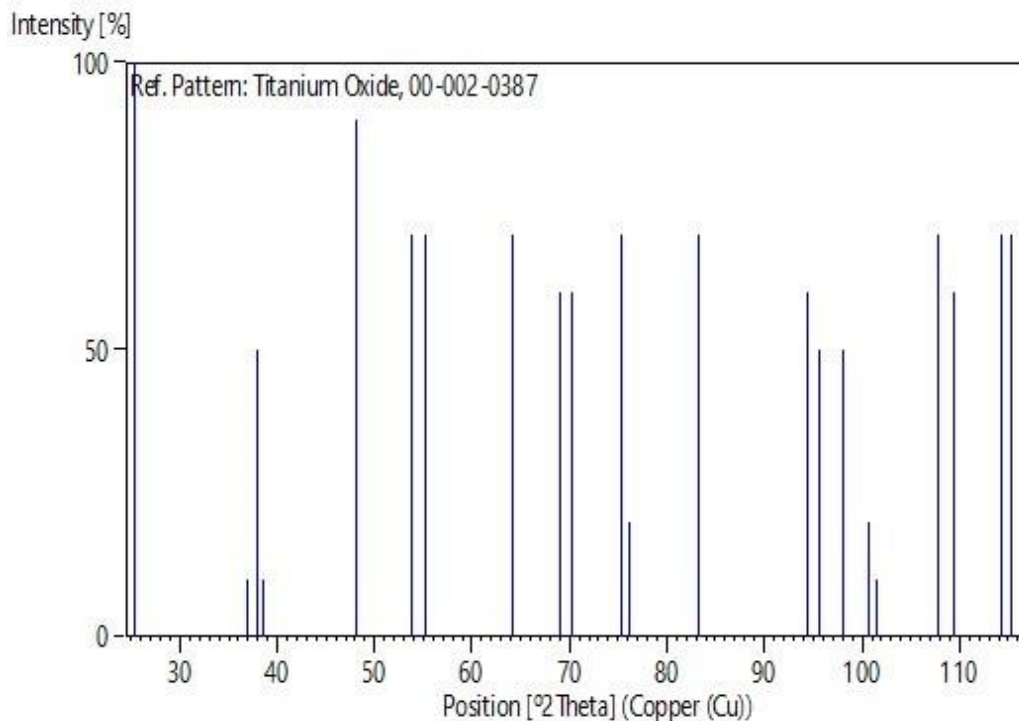
References

Primary reference: United Steel Companies, England, UK., *Private Communication*

Unit cell: *The Structure of Crystals, 1st Ed.*

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	0	1	3,51000	25,354	100,0
2	1	0	3	2,43000	36,963	10,0
3	0	0	4	2,37000	37,934	50,0
4	1	1	2	2,33000	38,610	10,0
5	2	0	0	1,89000	48,104	90,0
6	1	0	5	1,70000	53,888	70,0
7	2	1	1	1,66000	55,296	70,0
8				1,45000	64,179	70,0
9	1	1	6	1,36000	68,999	60,0
10	2	2	0	1,34000	70,178	60,0
11	2	1	5	1,26000	75,374	70,0
12	3	0	1	1,25000	76,084	20,0
13	3	1	2	1,16000	83,219	70,0
14	3	0	5	1,05000	94,381	60,0
15	3	2	1	1,04000	95,578	50,0
16	1	0	9	1,02000	98,085	50,0
17	2	0	8	1,00000	100,762	20,0
18	3	2	3	0,99400	101,601	10,0
19	3	1	6	0,95300	107,858	70,0
20	4	0	0	0,94400	109,372	60,0
21	3	2	5	0,91700	114,285	70,0
22	4	1	1	0,91100	115,463	70,0

Stick Pattern

Name and formula

Reference code: 00-002-0387
Mineral name: Anatase
Compound name: Titanium Oxide
PDF index name: Titanium Oxide
Empirical formula: O₂Ti
Chemical formula: TiO₂

Crystallographic parameters

Crystal system: Tetragonal
Space group: I41/amd
Space group number: 141
a (Å): 3,7750
b (Å): 3,7750
c (Å): 9,4900
Alpha (°): 90,0000
Beta (°): 90,0000
Gamma (°): 90,0000
Measured density (g/cm³): 3,90
Volume of cell (10⁶ pm³): 135,24
Z: 4,00
RIR: -

Status, subfiles and quality

Status: Marked as deleted by ICDD
Subfiles: Alloy, metal or intermetallic
Inorganic
Mineral
Pharmaceutical
Quality: Blank (B)

Comments

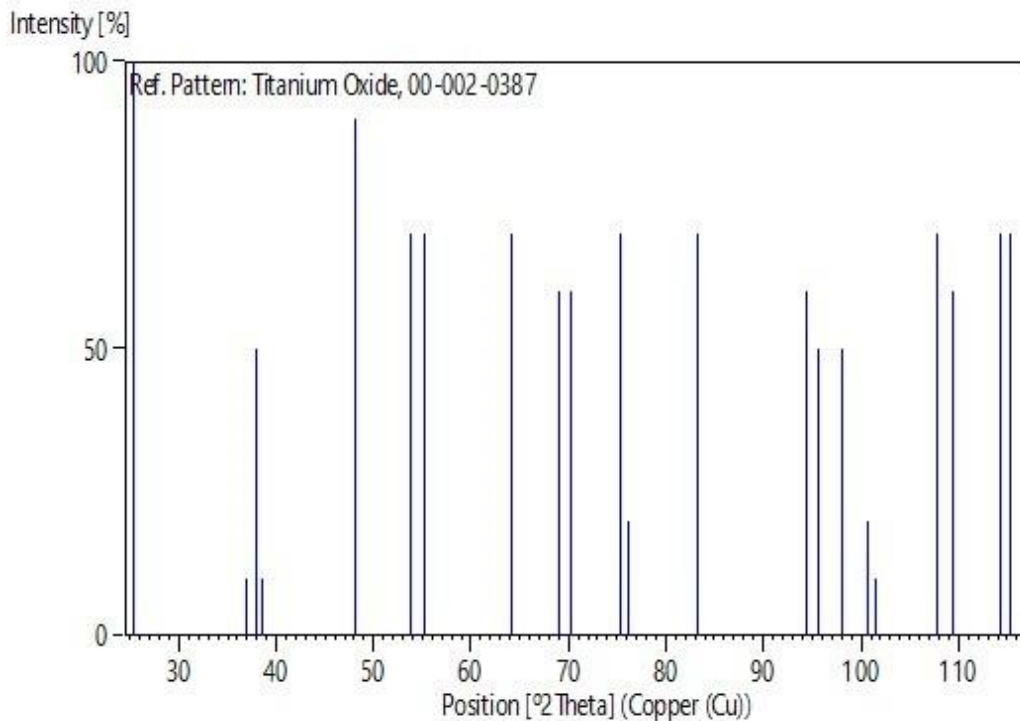
Color: Brown, blue
Creation Date: 01/01/1970
Modification Date: 01/01/1970
Deleted Or Rejected By: Deleted by NBS card
Color: Brown, blue
Optical Data: A=2.4880, B=2.5612, Sign=-. Transforms to I form of anatase at 642 C.

References

Primary reference: United Steel Companies, England, UK., *Private Communication*
Unit cell: *The Structure of Crystals, 1st Ed.*

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	0	1	3,51000	25,354	100,0
2	1	0	3	2,43000	36,963	10,0
3	0	0	4	2,37000	37,934	50,0
4	1	1	2	2,33000	38,610	10,0
5	2	0	0	1,89000	48,104	90,0
6	1	0	5	1,70000	53,888	70,0
7	2	1	1	1,66000	55,296	70,0
8				1,45000	64,179	70,0
9	1	1	6	1,36000	68,999	60,0
10	2	2	0	1,34000	70,178	60,0
11	2	1	5	1,26000	75,374	70,0
12	3	0	1	1,25000	76,084	20,0
13	3	1	2	1,16000	83,219	70,0
14	3	0	5	1,05000	94,381	60,0
15	3	2	1	1,04000	95,578	50,0
16	1	0	9	1,02000	98,085	50,0
17	2	0	8	1,00000	100,762	20,0
18	3	2	3	0,99400	101,601	10,0
19	3	1	6	0,95300	107,858	70,0
20	4	0	0	0,94400	109,372	60,0
21	3	2	5	0,91700	114,285	70,0
22	4	1	1	0,91100	115,463	70,0

Stick Pattern

Name and formula

Reference code: 00-002-0387
Mineral name: Anatase
Compound name: Titanium Oxide
PDF index name: Titanium Oxide
Empirical formula: O₂Ti
Chemical formula: TiO₂

Crystallographic parameters

Crystal system: Tetragonal
Space group: I41/amd
Space group number: 141
a (Å): 3,7750
b (Å): 3,7750
c (Å): 9,4900
Alpha (°): 90,0000
Beta (°): 90,0000
Gamma (°): 90,0000
Measured density (g/cm³): 3,90
Volume of cell (10⁶ pm³): 135,24
Z: 4,00

RIR: -

Status, subfiles and quality

Status: Marked as deleted by ICDD
Subfiles: Alloy, metal or intermetallic
Inorganic
Mineral
Pharmaceutical
Quality: Blank (B)

Comments

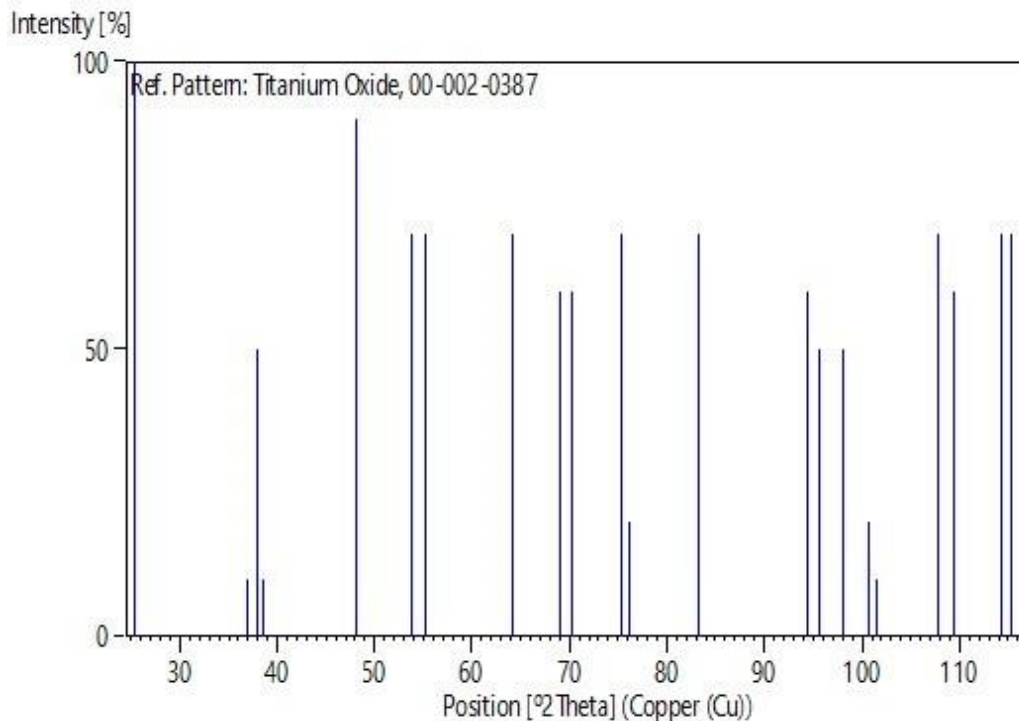
Color: Brown, blue
Creation Date: 01/01/1970
Modification Date: 01/01/1970
Deleted Or Rejected By: Deleted by NBS card
Color: Brown, blue
Optical Data: A=2.4880, B=2.5612, Sign=-. Transforms to I form of anatase at 642 C.

References

Primary reference: United Steel Companies, England, UK., *Private Communication*
Unit cell: *The Structure of Crystals, 1st Ed.*

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	0	1	3,51000	25,354	100,0
2	1	0	3	2,43000	36,963	10,0
3	0	0	4	2,37000	37,934	50,0
4	1	1	2	2,33000	38,610	10,0
5	2	0	0	1,89000	48,104	90,0
6	1	0	5	1,70000	53,888	70,0
7	2	1	1	1,66000	55,296	70,0
8				1,45000	64,179	70,0
9	1	1	6	1,36000	68,999	60,0
10	2	2	0	1,34000	70,178	60,0
11	2	1	5	1,26000	75,374	70,0
12	3	0	1	1,25000	76,084	20,0
13	3	1	2	1,16000	83,219	70,0
14	3	0	5	1,05000	94,381	60,0
15	3	2	1	1,04000	95,578	50,0
16	1	0	9	1,02000	98,085	50,0
17	2	0	8	1,00000	100,762	20,0
18	3	2	3	0,99400	101,601	10,0
19	3	1	6	0,95300	107,858	70,0
20	4	0	0	0,94400	109,372	60,0
21	3	2	5	0,91700	114,285	70,0
22	4	1	1	0,91100	115,463	70,0

Stick Pattern

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] L. Bedikyan, S. Zakhariev, M. Zakharieva, *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, (2013).
- [2] Yssine Bouachiba, «Synthèse de films TiO₂ et étude structurale et optique », mémoire de magister, université de Constantine, (2010).
- [3] Benidiri Bahia- Alilat Sliloune, «Effet du recuit sur les propriétés structurales et morphologiques des aérogels de TiO₂ élaborés dans l'éthanol supercritique », Mémoire de master, Université A.Mira- Béjaïa, (2016).
- [4] Yssine 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).
- [5] AIT BRAHAM Jugurtha et YAICI Sofiane, «Elaboration des couches minces de TiO₂, TiO₂ dopé Ag, et nanocomposites Ag/TiO₂ par voie sol-gel. Caractérisations structurales et optiques.», mémoire de master, Université A.Mira- Béjaïa, (2016).
- [6] Ait Brahma Jugurtha, Ya ici Sofiane, Elaboration des couches minces de TiO₂, TiO₂ dope Ag, et nano composites Ag/TiO₂ par voie sol-gel. Caractérisations structurales et optiques, Mémoire de master, Université Abderrahmane Mira de Bejaia, (02 Juillet 2016).
- [7] Jérôme Guillot, couches minces d'oxynitride de titane : la réactivité comme moyen original de caractérisation physico – chimique, Thèse de Docteur, Université de Bourgogne, (9 octobre 2002).
- [8] Mohamed Cherif ben Achour, élaboration et caractérisation des couches minces de tio₂ dopées à l'erbium, à différentes températures et épaisseurs, Mémoire de magister, université mentouri-constantine, (2011).
- [9] Bruno Pattier, étude de gels d'oxyde de titane entrant dans la fabrication de cellules photovoltaïques, Thèse de doctorat, université du Maine, (le 30 septembre 2010).
- [10] Fraoucene Henia, Effet de la température (traitement thermique) sur les propriétés optoélectroniques et structurales de TiO₂ nanotube, Mémoire de magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou.
- [11] Selma Kebaili, Effet de dopage à l'erbium sur les propriétés physique et phot catalytique de couches minces de T iO₂, Mémoire de master, université m'Hamed bougara-boumerdes, (02 juillet 2017).

- [12] 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 Mohamed Khider de Biskra, (jeudi 27 juin 2019).
- [13] Hanene Bennsouyad, élaboration et caractérisation de couche mince nanostructures d'oxyde de titane(TiO_2) dopées et non dopées avec le ZrO_2 et le ZnO , obtenues par voie sol-gel, Thèse de doctorat, université mentouri-constantina (26/06/2011).
- [14] Somia Gattal, Synthèse et étude des propriétés physiques des couches minces de SnO_2 , Mémoire de master, Université Larbi Tébessi –Tébessa, (31/05/2016).
- [15] Stéphane Andrieu, Introduction aux couches minces et aux réseaux. CNRS- Université H.poincar, Nancy France, (2003).
- [16] Elhelli Saliha, Contribution à l'étude structurale et physique des couches minces de TiO_2 Obtenues avec la méthode sol-gel, Mémoire de master, université kasdi merbah Ouargla, (11/06/2014).
- [17] A. Mennad les techniques de depot de couches mines et leurs applications, Revue des energies renouvelables vol 18 N4...719, tipaza algerie, 2015
- [18] https://www.google.com/search?q=Ablation+laser&hl=ar&sxsrf=ALeKk01HYknCPRZKe7zYgBLChMtXs4mGlw:1593944713006&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=2ahUKEwj_36Pj8rXqAhXkzoUKHQIAA6wQ_AUoAXoECAwQAw&biw=1366&bih=657#imgrc=9HpLmnN5-qY3PM 12:05, (20 /03/2020).
- [19] Chaali Afaf, l'effet du temps de traitement thermique sur les couches minces TiO_2 super-hydrophilique élaboré par voie sol gel (Dip coating), Mémoire de master, Université Mohamed Khider de Biskra, (mardi9juillet 2019).
- [20] Manuel Houmard, revêtements sol-gel TiO_2 - SiO_2 naturellement super-hydrophiles les visant à développer des surfaces à nettoyabilité accrue, Thèse de doctorat, (le 13 mars 2009).
- [21] Nadjat Madhi, L'effet des températures du traitement thermique sur les caractéristiques des couches minces TiO_2 super-hydrophilique élaboré par voie sol gel (Dip coating), Mémoire de master, Université Mohamed Khider de Biskra, (mardi9juillet 2019).
- [22] Ghazzal Mohamed Nawfal, Développement et validation d'un test pour déterminer les propriétés photo catalytiques de surfaces autonettoyantes : application aux

- couches minces de TiO₂, Thèse de Docteur de l'U.P.V.M, université Paul Verlaine de Metz, (25 Mars 2008).
- [23] Azizi Houda, effets 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'hidi d'Oum el bougi, (juin/2013).
- [24] Bedhiah BENRABAH, Etude des Propriétés Physico-chimiques des Couches de SnO₂ Préparées par la Technique « dip-coating », Thèse de Docteur, Université des Sciences et de la Technologie Mohamed Boudiaf d'Oran USTO, (06/05/2010).
- [25] Bedhiah BENRABAH, Etude des Propriétés Physico-chimiques des Couches de SnO₂ Préparées par la Technique « dip-coating », Thèse de Docteur, Université des Sciences et de la Technologie Mohamed Boudiaf d'Oran USTO, (06/05/2010).
- [26] Hannachi Yomna, Elaboration et caractérisation de couches minces de TiO₂ /Si : Application à la réalisation d'une cellule solaire, Université de Carthage.
- [27] Dounia Adnane, «Caractéristiques optiques et structurales des couches minces d'oxyde de titane obtenues par voie Sol-Gel.», Mémoire de Master, Université Mentouri. Constantine, (2005).
- [28] Refice Souhaila, «Synthèse et Etude de couches minces nanostructurées d'oxyde de Zinc dopé Al et In pour des applications optoélectroniques», Mémoire de Master, Université Mohamed Boudiaf –M'sila, (2018).
- [29] Ait Allak Silya, «Fonctionnalisation d'un polymère encapsulant dans le domaine photovoltaïque», Mémoire de Master, Université M'hamed Bougara de Boumerdès, (2018).
- [30] Ayadi Meriem, Elaborations et caractérisations de couches minces d'oxyde de titane (tio₂) obtenues par la methode sol-gel, mémoire de magister, Universite Mentouri Constantine.
- [31] Guemeida Nisrine, «Influence de la concentration du précurseur sur les propriétés de SnO₂ déposé par spray pneumatique à partir de SnCl₄», Mémoire de Master, Université Mohamed Khider de Biskra, (2014).
- [32] Nguwuo Petuenju Eric, « élaboration et caractérisation de couches minces de CuInS₂ déposées par la pyrolyse par pulvérisation ultrasonique à base de base de transducteur», thèse de Doctor, Université de Montréal, (2015).

- [33] Biki Abir Labadi Noussaiba, «Préparation et caractérisation d'une électrode modifiée ITO/TiO₂/SnO₂», Mémoire de Master, Université Echahid Hamma Lakhdar. El Oued, (2018).
- [34] Bouhaf Kherkhachi Randa, «Etude des propriétés des couches minces du sulfure d'étain (SnS) déposées par Spray ultrasonique : l'effet de la température du substrat.», Mémoire de Master, Université Mohamed Khider de Biskra, (2016).
- [35] <http://www.jascoint.co.jp/asia/products/spectroscopy/uv/v770.html> 1/06/2020.

Résumé

Dans ce travail, nous avons étudié la morphologie, les propriétés chimiques, structurales et optiques en fonction du temps d'immersion (1 minute, 3 minutes, 5 minutes, 7 minutes) à une température de 550 ° C pendant une heure et demie.

Les couches minces de dioxyde de titane TiO₂ ont été déposées sur les substrats en verre par une méthode sol-gel (dip-coating). Cette étude des couches minces a été réalisée par :

DRX, MEB, UV-visible.

À la suite des images que nous avons obtenues qui montrent que la surface des couches minces est comprimée et non uniforme, elle présente des zones vierges profondes et l'apparition de quelques fissures, l'analyse montre l'existence d'une relation proportionnelle entre le temps de trempage et la proportion Ti de couche minces, Expliquez une étude DRX Que les couches minces de dioxyde de titane dans la phase anatase cristallisent en une structure tétragonale avec une orientation préférentielle le long du plan (101).

Films TiO₂ opaques dans les rayons ultraviolets, mais dans le champ visible il est transparent et sa perméabilité varie entre 40 et 80%, forte absorption ($> 350 \lambda$ nanomètres), et on remarque une variation de l'écart visuel (augmentation ou diminution) avec le changement des temps de trempage.

Les mots clés :

Couches mince, TiO₂, sol-gel, dip-coating, temps de trempage, propriétés structurales.

ملخص

في هذا العمل درسنا الخصائص المورفولوجيا وتركيبيتها الكيميائية والهيكلية والبصرية كدالة لوقت النقع (1دقيقة, 3دقائق, 5 دقائق, 7 دقائق) في درجة حرارة تلبين 550 درجة حرارة مئوية لمدة ساعة ونصف.

ترسبت الطبقات الرقيقة من ثاني أكسيد التيتانيوم TiO_2 على الركائز الزجاجية بطريقة سول-جيل (طلاء الغطس)، تم انجاز هذه الدراسة للطبقات الرقيقة بواسطة: DRX، MEB، UV-Visible.

نتائج صور SEM المتحصل عليها تبين ان سطح الطبقات الرقيقة مضغوط، وان الطبقات ليست موحدة، لها مناطق عذراء عميقة ونلاحظ ايضا ظهور بعض الشقوق.

توضح دراسة DRX بان الطبقات الرقيقة من ثاني أكسيد التيتانيوم في مرحلة اناتاز تتبلور في بنية رباعية الزوايا مع اتجاه تفضيلي على طول مستوى (101).

طبقات TiO_2 غير شفافة في الاشعة فوق البنفسجية اما في المجال المرئي فهي شفافة وتتراوح نفاذيتها بين 40 و80 بالمائة، امتصاص عالي ($\lambda < 350$ نانومتر)، ونلاحظ تباين في الفجوة البصرية (زيادة او نقصان) مع تغير أوقات الغطس.

الكلمات المفتاحية:

وقت الغطس، سائل الهلام، طلاء الغطس، الشرائح الرقيقة، أكسيد التيتانيوم، خصائص الهيكلية.