N^O d'ordre : N^O de série :

UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA FACULTE DES MATHEMATIQUES ET DES SCIENCES DE LA MATIERE **Département de Physique**



MASTER ACADEMIQUE

Domaine : Sciences de la Matière Filière : Physique Spécialité : Rayonnement et Spectroscopie et Optoélectronique

> Présenté par : MECHERI Fatima <u>Thème</u>

Préparation et caractérisation des nano-cristallites de TiO₂ Effets des conditions préparatoires

> Soutenu publiquement Le : .../06/2014 Devant le jury composé de :

Mr . Aomar BOUKRAA M. Karima BELAKROUM Mr. Rachid GHERIANI Pr . MCA MCA

président Examinateur Rapporteur UKM OUARGLA UKM OUARGLA UKM OUARGLA

Année Universitaire : 2013/2014

Remerciements

Tout d'abord je tiens à remercier Dieu le tout puissant, de m'avoir permis d'arriver à ce niveau d'études, et aussi pour m'avoir donné beaucoup de patience et de courage.

J'adresse mes vifs remerciements à mon Encadreur Dr Rachid Gheriani, pour m'avoir constamment guidé tout long de mon projet et pour les précieux conseils qu'ils m'ont donnés, et pour leurs serviabilités, leurs disponibilités et leurs conseils constructifs.

Je tiens à remercier, le président de jury, Pr Aomar BOUKRAA, et l'examinateur, Dr Mme Karima Belakkroum, pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de juger ce travail.

Je tiens à remercier, Maitre Rahal Achour université el ouad

Je remercie également tout les membres du laboratoire de Rayonnement et Plasmas et Physique des Surfaces (LRPPS), où j'ai accompli ce travail, pour leurs aides et leurs conseils.

J'adresse aussi mes sincères reconnaissances à tous les enseignants de l'Université Kasdi Merbah Ouargla pour leurs aides, soutients et leurs conseils, sans oublier tout le staff administratif du département.

Introduction générale	1
Chapitre I : L'oxyde de titane (TiO ₂)	
1- Introduction	4
I.2. L'oxyde de titane (TiO ₂)	4
I.2.1. Propriétés structurales	4
I.2.1.1. La structure anatase	4
I.2.1.2. La structure brookite	5
I.2.1.3. La structure rutile	5
I.2.2. Généralités sur les caractéristiques de TiO2	6
I.2.2.1. Caractéristiques atomiques	6
I.2.2.2. caractérisation physiques	7
I.2.2.3.Caractérisation thermiques	7
I.2.2.4.Caractéristiques optiques	8
I.2.2.5.Caractéristiques électrique	8
I.2.3.Applications du dioxyde de titane	8

Sommaire

Chapitre II : Techniques utilisées

II.1 Introduction	10
II.2 Caractérisation structurale	10
II.2.1 Etude morphologique	10
II.2.1 .1-Microscopie électronique de balayage	10
II.2.1.1.1- Principe de MEB	11
II.2.1.2- Microscope optique	13

II.2.2 Diffraction de rayon X	13
II.2.2.1 Principe de DRX	17
II.2.2.2 Application	17
II.2.3 spectroscopie de Infra rouge	17
II.2.3.1- Préparation des échantillons	17
II.3 caractérisation optique	18
Technique ultra violet visible	18
II.4 caractérisation électrique	19
Technique quatre point	19
Chapitre III : Méthode de travail	
III .1-Introduction	21
III .2-Préparation de solution de Tio ₂	21
III .3- Définition d'une couche mince	21
III .4-Technique de déposition de couche mince	21
III .4.1-La méthode sol gel	23
III .4.1.1- Spin coating	23
III 4.1.2- Dip coating	
	24

III .6-Traitement thermique	25
III .6.1-Types des traitements thermiques	25
III .6 .1.1 – Recuit	25
III .6 .1.2- Trempe	26
III .6 .2- Avantage de traitement thermique	26
Chapitre IV : RESULTATS & DISCUSSIONS	
IV.1-Introduction	28
IV.2-Propriétés structurales	28
<i>IV.2.1</i> - Etude morphologique	28
IV.2.2 - Analyse des résultats DRX	31
IV. 2. 3 - Analyse de Spectre infrarouge	34
IV.3- Propriétés optiques	40
IV.3.1- Analyse Spectre de UV	40
<i>IV</i> .3.2- Détermination d'énergie du gap (Eg)	41
IV.4 - Propriétés électriques	44
IV.5 - Conclusion générale	47
Références	49

Introduction générale

Introduction générale

Parmi les domaines de recherche d'actualité la technologie des couches minces avec ces plusieurs applications industrielles comme la protection cotre la corrosion; la microélectronique; les semi-conducteurs; les cellules solaires; applications optiques et décoratifs.

Les conditions opératoires de déposition, tel que la vitesse de déposition, la pression, et la température des substrats, peuvent entrainer des effets remarquables dans la microstructure et l'état morphologique, et par conséquent dans les propriétés physiques et surtout structurales des couches minces obtenues : les grandes vitesses et les hautes pressions peuvent donner des structures ouvertes avec faibles joints des grains.

Ce travail a pour objet d'élaborer et de caractériser des couches minces d'oxyde de titane par voie sol-gel. Avec l'analyser des propriétés structurales, morphologiques et optiques de ces couches minces.

Les couches minces ont été obtenues avec la méthode dip-coating à une vitesse de tirage variable de 0,6 et 10 cm \cdot s⁻¹. Deux séries des échantillons ont été préparées avec 4 et 6 couches qui sont recuits dans un intervalle de température compris entre 300°C et 450°C. Les analyses confirment l'influence de nombre des couches déposées et la température de recuit sur les propriétés structurales, morphologiques et optiques des échantillons.

L'étude est répartie en quatre chapitres qui s'organisent comme suit

Le premier chapitre concerne l'étude structural du dioxyde de titane et à l'identification de ces propriétés physique et atomique et électrique

Le deuxième chapitre présente les techniques d'analyses utilisées dans la caractérisation des échantillons

1 - Le microscopie optique (MO) avec une comparaison avec le microscope électronique à balayage (MEB), utilisé dans l'étude morphologique.

2- Diffraction des RX pour l'étude structurale (DRX).

3- La spectroscopie d'absorbation d'IR.

4- Pour l'étude des propriétés optiques on a utilisé la spectroscopie UV VIS.

5- Pour les propriétés électriques, nous avons utilisé la technique de quatre points.

Le troisième chapitre : concernant la partie pratique : préparation des échantillons ; les traitements thermiques.

Le quatrième chapitre : s'intéresse à la discussion et l'analyse des résultats obtenus.

Chapitre I l'oxyde de titane

I .1 Introduction : Ce chapitre est réservé pour la définition et de l'oxyde de titane ainsi que leurs propriétés structurale et physique avec quelques caractéristiques atomiques, optiques et électriques. Le chapitre donne aussi une idée sur les domaines d'applications de l'oxyde de titane.

I.2. L'oxyde de titane (TiO₂) :

Parmi les produits non toxiques les plus utilisés dans le monde, l'oxyde de titane avec un volume de vente annuel supérieur à 3,5 millions de tonnes et une consommation mondiale augmentant d'environ 2% par an ; il est le pigment blanc le plus utilisé qui remplace le blanc de plomb. Il est obtenu à partir du minerai du titane. A cause de leur intérêt industriel dans la technologie moderne ; ses propriété exceptionnelles et différentes applications classiques comme la peinture, la production du plastique et du papier, 95% de la quantité de minerai extraite est utilisée pour la production du pigment et seulement 5% pour la préparation du métal. Les principaux producteurs sont le Canada, la Norvège l'Australie et l'Afrique du Sud.

I.2.1. Propriétés structurales :

I.2.1.1. La structure anatase :

Le rutile et le brookite aussi bien que l'anatase ont des structures différentes. L'anatase est stable jusqu'a environs 800 °C, puis il se transformera automatiquement en rutile [12]. Plusieurs propriétés sont identiques pour l'anatase et le rutile tel que la dureté et la densité [13].

L'anatase se cristallise sous la structure tétraédrique allongée avec des octaèdres d'oxygène irrégulier, mais les distances moyennes Ti–O (1,917 Å) sont sensiblement égales aux autres côtés et à celles du rutile. Cette structure est stable à des températures plus basses contrairement aux celles de la formation du rutile et du brookite.

La phase anatase et largement utilisée pour sa compatibilité avec les azurants optiques. Ils sont également moins abrasifs que les rutiles.

Suivant notre recherche bibliographique cette phase a été peu étudiée, qui ne reflète pas leur intérêt dans des domaines intéressants tels que la photocatalyse et la technologie des cellules solaires. Parmi les travaux récents, des monocristaux d'anatase ont été synthétisés, et leurs analyses 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 [14].



Fig. 1 : La structure cristalline de l'anatase.

I.2.1.2. La structure brookite :

La phase de la brookite est orthorhombique d'une structure plus complexe, cependant les distances Ti–O soient similaires aux celles des autres structures. La brookite montre une stabilité à des températures plus basses que celles du rutile. A température élevée, environ 800 °C, la brookite se transforme en rutile. La brookit et le rutile montrent presque les mêmes propriétés , telles que : la couleur, la dureté et la densité ; jusqu'au l'année 2002, cette phase n'est pas largement étudiée [15].



Fig. 2 : La structure cristalline de la brookite.

I.2.1.3. La structure rutile :

La structure la plus stable du dioxyde de titane est le rutile, qu'il se produit à haute température. Il est synthétisé et commercialisé depuis 1941. Il a un réseau tétraédrique de cations, des octaèdres d'oxygène entourent les cations. L'octaèdre TiO6 partage une arrête commune le long de l'axe [001] et un sommet commun avec un autre octaèdre adjacent. Bien que le rutile soit un isolant, par l'ajout de petites quantités de Ti3+, sa conductivité électrique peut être induite via des interactions cation–cation ou Ti3+ - anion - Ti4+.

La distance inter–ionique moyenne dans le rutile est de 1,959 Å pour la liaison Ti–O, et de 2,96 Å et 3,57 Å pour les liaisons Ti–Ti. Cette phase présente des activités photovoltaïque et photo–catalytique intéressantes [16].



Fig. 3 : La structure cristalline du rutile.

I.2.2. Généralités sur les caractérisations de TiO2

I.2.2.1. Caractérisation atomiques :

Tableau1: Paramètres cristallins des différentes structures de TiO2 [23].

Elément	Rayon atomique (nm)
0	0.066 (covalent)
Ti	0.146 (métallique)

Elément	Rayon ionique (nm)
O (-2)	0.14
Ti (+4)	0.064

I.2.2.2. caractérisation physiques des différentes structures de TiO₂ :

Les paramètres physiques des différentes structures de l'oxyde de titane :

Tableau 2 : Caractéristiques des différentes structures de TiO₂ [17]

propriétés	Anatase	rutile	brook ite
Taille moyenne de cristal	0.14 à 0.17 μm	0.17 à 0.24 μm	/
Colleur	bleu	Bleu à crème	Brun foncé au noir
			verdâtre
La masse volumique (g.cm-3)	3.84	4.26	4.17
La masse moléculaire relative	79.9	79.9	79.9
dureté (échelles de mohs)	5.5 à 6.0	5.5 à 6.5	5.5 à 6.0
La liaison Ti- O(Å)	1.917	1.959	1.9
La liaison Ti- Ti(Å)	/	2.96	/
La structure	quadratique	quadratique	Orthorhombique
Les paramètres de maille (Å)	a =b = 3.784	a = b = 4.549	a = 9.184
	C = 9.514	C = 2.959	b = 5.447
			C = 5.145
Densité volumique	3830	4240	4170
(Kg/m ³)			

I.2.2.3.Caractérisation thermiques [18] :

 Tableau 3 : Différents paramètres thermiques.

Les structures	Point de fusion	Point d'ébullition	Capacité
	(°C)	(à la pression pO2	calorifique
		101.325 KPa)	standard C op,
			298.15 J/ (mol °C)
Rutile	1870	2927	55,06
Anatase	_	_	55,52

I.2.2.4. Caractéristiques optiques [18] :

Tableau 4 : Indice de réfraction.

	ng	nm	np
TiO ₂ (rutile)	2.9467	-	2.6506
TiO ₂ (anatase)	2.5688	-	2.6584
TiO ₂ (brookite)	2.8090	-	2.6770

I.2.2.5. Caractéristiques électriques [18] :

Tableau 5 : Constante diélectrique :

	Fréquence (Hz)	Température (K)	Constante
			diélectrique
Rutile, perpendiculaire	10^{8}	290-295	86
à			
l'axe optique			
Rutile, parallèle à l'axe	-	290-295	170
optique			
Rutile, perpendiculaire	10 ⁴	298	160
à			
l'axe c			
Rutile, le long de l'axe	10 ⁷	303	100
c			

• Résistivité volumique à 25 °C (Ohm Cm):

 $10^{13} - 10^{18}$

I.2.3.Applications du dioxyde de titane :

- les cellules solaires
- l'optique
- photo catalytique de TiO2
- Traitement d'eaux

Chapitre II Techniques utilisées

II. 1-Introduction

Plusieurs méthodes d'analyse ont été utilisés pour l'analyse des couches minces Pour l'étude structurale on a utilisé la diffraction des rayons x DRX. L'analyse morphologique des échantillons traitées et non traitées a été effectué avec le microscope optique MO suivi d'une comparaison entre le MO et le microscope électronique à balayage MEB ; l'étude structurale a été renforcé par l'analyse avec infrarouge IR. Les caractéristiques optiques a été étudié avec l'analyse ultraviolet. Quelques notions ont été données pour la détermination des caractéristiques électriques.

II.2 - Caractérisation structurale :

II.2.1 - La structure morphologie :

II.2.1.1- Le microscope électronique à balayage :

Le microscope électronique à balayage (MEB) est un appareil d'analyse ; pouvant fournir rapidement des informations sur la morphologie et la composition chimique d'un objet solide [11] Le principe du MEB a été proposé par KNOLL dés 1935, Alors que ce dernier se développa très rapidement et devint opérationnel vers 1939, grandissement pouvant varier de quelques unités à 50000 ou 100000 [32]. Son utilisation est courante en biologie, chimie, métallurgie, médecine et géologie [11].



Figure 4 : cette image de MEB (université Constantine).

II.2.1.1.1 - Principe de MEB :

1) Des électrons produits par l'émission thermique d'un filament chauffant, en tungstène ; puis les électrons seront accélérés sous l'effet d'une haute tension allant jusqu'à 40KV 2) Les électrons traversent le canal du vide du microscope et est focalisé par un ensemble des lentilles électromagnétiques pour contrôler la direction des électrons

3) les trous sur la longueur du canal pour bute de contrôler la largeur de faisceau des électrons

4) à l'intérieur de la chambre de MEB sous vide les électrons vont subi des collisions avec la surface de l'échantillon conduisant a l'Emission des électrons secondaires

Et des électrons rétrodiffusés

Et ce afin de donner une image de la surface d'un trois dimension

Et aussi les rayons X, qui ont un rôle important dans l'analyse qualitatif et quantitatif **5**) chaque signal sera détecté par un détecteur qui sera analysé et traité, et l'apparence de l'image pour les deux signaux (électrons secondaires et de diffusion des électrons) ou d'une spectrale avec les rayons x. **[24]**



Figure 5 : mécanismes d'émission des électrons secondaires, des électrons rétrodiffusées et les rayons x.



Figure 6 : schéma du microscope électronique à balayage [11].



Figure 7: différentes émissions et particules produites par l'interaction du faisceau d'électron Avec la surface de l'échantillon [2].

II.2.1.2- Microscopie optique :

L'évolution des couleurs des échantillons avec les traitements thermiques et le

nombre des couches déposés a été suivie à l'aide d'un microscope optique de type ZEIZZ et grandissement 1500fois, relié à un micro-ordinateur sur lequel s'affichent les micrographies (faites à l'aide d'un appareil numérique).



Figure 8 : chauma microscope optique.

II.2.2-Diffraction des RX :

Les rayons X c'est parmi les découvertes du scientifique allemand William Roentgen en 1895 [25], qui a obtenu le prix Nobel en 1913 à la suite de cette découverte [26]La nature ondulatoire du RX a été confirmé en 1913 avec les expériences de diffraction de Von Laue [27]. Après des travaux confirment que les RX sont des ondes $(10^{(-9)})$ et $10^{(-11)}$ m.....transversales et électromagnétiques[3].



Figure. 9 : diffractomètre de type (SEIFERT type XRD 3003TT)



Figure 10: schéma d'un tube à rayons X [21].



Cette technique consiste à placer l'échantillon à étudier dans un faisceau de RX Quand un faisceau de rayons x de longueur d'onde λ , frappe sous un angle θ , la surface d'un cristal (qui contient un ensemble de plans (hkl) dont l'interdistance dit d_{hkl}) cette figure



Figure11 : Famille de plans cristallins en condition de Bragg.

La diffraction du faisceau de rayons x se réalise si l'interaction des R_X avec les atomes des plans (hkl) satisfait la loi de Bragge :

$$2\mathbf{d}_{\mathbf{hkl}}\sin\theta = \mathbf{n}\lambda$$

 λ : la longueur d'onde rayonnement incident.

 θ : Angle de Bragge.

n : ordre de la diffraction.

dhkl : Distance inter réticulaire.

La diffraction conduit à la réflexion du faisceau de rayonnement. (Selon des directions distinctes). La méthode très récente permet la mesure précise de l'intensité du rayonnement. Dans cette méthode, le faisceau diffracté est reçu par le détecteur placé correctement dans le

diffractométre 2θ , (figure 13).



Figure 12 : Schéma d'un diffractomètre à compteur.

Après amplification et intégration le signal du détecteur est enregistre sur un écran qui affiche un spectre dit de diffraction $I(2\theta)$ formé des pics caractéristiques avec un spectre continu [11].

Position des pics de	- Nature des phases.
Diffraction θ	- Composition d'un solide.
	- Transformation ordre désordre.
	- Diagrammes d'équilibre.
Variation $\Delta \theta$ de la position d'un	- Contraintes résiduelles.
pic	
Intensité des pics de diffraction I	- Analyse qualitative et quantitative de phases.
Variation ΔI d'intensité d'un pic.	- Textures cristallographique.
	- Mesures d'épaisseur.
Forme d'un pic de diffraction	- Taille de cristallite.
	- Micro- déformations.(taux d'écrouissage).

Sableau 6 : utilisation de la diffraction	n des rayons x en	métallurgie [11].
---	-------------------	-------------------

II.2.2.2- APPLICATIONS [28] :

- Identification de phases.
- Réflexion ou transmission.
- Analyses quantitatives.
- Détermination des paramètres de maille.
- Micro diffraction.

II.2.3- Spectromètre IR :

Les radiations infrarouges de fréquence (nombres d'ondes) comprises entre 4000 et 400 cm⁻¹ sont absorbées par une molécule en tant qu'une énergie de vibration moléculaire.

Ces absorbation sont quantifiées, la fréquence d'oscillation dépend des masses des atomes et de la force du lien



Figure 13 : Schéma d'une microscopie infra rouge

II.2.3.1-Préparation des échantillons :

En solution dans des cellules

Pour les liquides et les solides Requiert 0,1 – 10 ml d'une solution Avantage : bonne résolution des bandes Désavantage : interférence du solvant

, caractérisation et l'identification des molécules organiques.

La spectrométrie IR est une méthode de caractérisation rapide et sensible de la plupart des molécules existantes. **[29]**

II.3- Caractérisation optique :

II.3.1- La spectroscopie UV-visible :

Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueur d'onde dans lequel les mesures sont faites. On peut distinguer les domaines: 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 suivante



Figure 14 : Représentation schématique du spectrophotomètre.

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 et dont la gamme spectrale (200-2500nm). En exploitant ces courbes il est possible de calculer l'épaisseur des films, ainsi que des caractéristiques optiques : le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption. **[30]**

II.4- Caractérisation électrique :

II.4.1-technique quatre pointes : La méthode pour mesurer la résistivité électrique des couches appelée quatre pointes Figure (15). Le plus souvent, un courant alternatif I est envoyé dans la couche à partir des deux pointes extrêmes.. La différence de potentiel V est mesurée entre les deux pointes internes. Le rapport V / I donne la résistance électrique de la couche **[38]**

La résistivité ρ est la mesure de la capacité d'un film mince de conduire les porteurs déduire la résistivité de la mesure quatre pointes en connaissant l'épaisseur :

$\rho = Rs. D$

La résistivité, dont l'unité de mesure est l'Ohm.cm (Ω . Cm) est une propriété volumique du matériau. DEH La résistivité ρ , définie comme l'inverse de la conductivité, par unité $\Omega^{(-1)}$.cm⁽⁻¹⁾ $\sigma = 1/\rho$

Donc déduire la relation entre la conductivité et énergie d'activation

$$\sigma = \sigma^{\circ} e^{-Ea/_{2KT}}$$

 $^{\circ}\sigma$ Conductivité à température ambiante 300K°.

K : constante de Boltzmann,



figure15 : Méthode des quatre pointes [31].

Chapitre III Méthode de travail

III.1- introduction

Cette chapitre explique la méthode de travail pour la préparation de solution et déposition des couche mince de TiO2 avec la méthode sol gel (dip-coating) et aussi traitements thermiques effectués.

III .2-Préparation de solution de TiO₂:

La procédure de préparation comprend la dissolution de deux moles de butanol (C4H9OH) en tant que solvant et de huit moles d'acide acétique (C2H4O2), puis deux moles d'eau distillée est ajoutée, ainsi que d'une mole : d'orthotitanate de tétrabutyle-(C4H9O)4Ti; cette solution est transparente, de couleur jaunâtre. Avant le dépôt les substrats du verre sont soigneusement nettoyés puis plongées dans la solution et sont tirés vers le haut à une vitesse différente de trempage compris entre 0,6 et 10 cm · s-1. Après chaque immersion, ces couches minces sont séchées pendant 30 minutes à partir d'une source de lumière-500W (séchage à 100 ° C à une distance de 40 cm). Pour atteint l'état cristalline les couches minces de TiO₂ ont été recuits dans l'intervalle de température de 300 - 450° C pendant 2 h [6].

III .3- 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 ce dépôt a été fortement réduite. C'est cette quasi-bidimensionnalité qui donne la première caractéristique de la couche mince. Par conséquent l'effet des interfaces jouera un rôle non négligeable sur les propriétés physiques du matériau [2]. Le but de la couche mince est de donner des propriétés particulières à la surface de la pièce [4].

III .4-Technique de déposition de couche mince :

Nous commençons par rappeler très brièvement quelques techniques permettant l'élaboration des couches minces métalliques. On distingue deux grandes catégories de méthodes d'élaboration de couches minces :



III .4.1-La méthode sol gel : Parmi les méthodes de dépôt de films sol-gel, seules trois méthodes permettent de réaliser des films d'épaisseur contrôlée. Les techniques utilisées sont le "spin-coating", le "dip-coating" et le "meniscus-coating". Cette dernière est moins connue et permet le dépôt de couches sur des substrats plats de taille industrielle.

Le principe de base du procédé sol-gel (correspondant à l'abréviation de « solution gélification ») est le suivant : Une solution à base de précurseurs en phase liquide, se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques de type polymérisation à température ambiante. Le processus sol-gel comprend trois étapes :

1) Préparation de la solution de déposition.

2) Formation des couches minces par la méthode de trempage ou bien par la méthode de tournette.

3) Traitement thermique. [20]

III .4.1.1- Spin coating :

Cette méthode consiste à déposer par centrifugation une solution déposée en excès sur un substrat. Elle 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 cm² mais la porosité des couches obtenues est considérablement plus élevée.

Cette méthode de dépôt peut être décomposée en quatre phases, qui sont schématisées :

1. Le dépôt de la solution.

 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.

En contrôlant les paramètres de rotation, il est possible de calculer l'épaisseur du film déposé : Meyerhofer a publié un modèle tenant en compte les paramètres entrant en jeu lors du dépôt : l'épaisseur (*h*) est alors donnée par la relation suivante :

$$h = c((3 e)/2\rho w^2)^{1/3}$$

Avec :

- c: une constante
- e : la vitesse d'évaporation.
- η : la viscosité de la solution.
- ω : la vitesse de rotation.
- $\boldsymbol{\rho}$: la densité de la solution.

Il est alors possible pour une solution dont la viscosité est connue, de maîtriser l'épaisseur des films en fixant la vitesse de rotation [9].



Figure 16 : Principe de la technique de spin-coating.

III.4.1.2- Dip coating :

C'est la méthode plus utilisée, elle paraît comme étant la plus économique pour déposer des couches sur des grandes surfaces, des deux côtés du substrat et en une seule opération. Dans cette méthode, et avec le dispositif de trempage, un substrat en verre, soigneusement lavé et séché, est trempé dans une solution de déposition. [1]

principe de la méthode et de plonger le substrat dans une solution contenant le précurseur.

Après chaque trempage, le substrat est séché et recuit sous air ou sous atmosphère d'oxygène,

ces deux opérations (trempage et recuit) sont répétés plusieurs fois pour

obtenir des couches minces avec un épaisseur convenable [22]

l'épaisseur de la couche mince obtenue peut être calculer avec la relation suivante :

$$\mathbf{h} = \mathbf{c} (\mathbf{v} \mathbf{0} \ \eta / \rho \mathbf{g})^{\frac{1}{2}}$$

Où : **v0** est la vitesse de tirage.

 $\boldsymbol{\rho}$: la densité de solution.

g : la constante de gravité .

c : est une constante qui est égale à 0.8 pour les liquides considérés comme newtoniens.[7].



figure17 : Principe de la technique de dip-coating [5].

III .5- Les avantages de la méthode sol-gel :

Cette voie de synthèse est de plus en plus utilisée dans plusieurs domaines, et ce pour les avantages qu'elle offre par rapport aux voies traditionnelles :

1) Faible coût énergétique.

2) Simplicité des équipements et facilité de mise en œuvre du matériau.

3) Conduire à des matériaux très purs, homogènes et stœchiométriques.

III .6-Traitement thermique :

Les traitements thermiques sont des opérations de chauffage suivies de refroidissement qui ont pour but de donner à une pièce métallique les propriétés les plus convenables pour son emploi ou sa mise en forme. Ils permettent d'améliorer dans une large mesure les caractéristiques mécaniques des échantillons. Dans l'opération du traitement thermique deux paramaitres auront une grande influence sur l'état finale de l'échantillon qui sont la température et la durée des traitements thermiques.

D'une façon générale un traitement thermique ne modifie pas la composition chimique de l'alliage. Mais il peut apporter des modifications relatives aux trois points de vue suivants :

- Constitution.
- Structure.
- Etat mécanique

III .6.1-Types des traitements thermiques [11]:

On citant quelques exemples des traitements thermiques :

III .6 .1.1 - Recuit :

- > Cycle thermique : le cycle thermique comporte trois phases successives :
- 1- Un chauffage jusqu'à une température dite température de recuit,
- 2- Un maintien isotherme à cette température, de durée variable, ou des oscillations autour de cette température.
- 3- Un refroidissement généralement lent ; le refroidissement doit être moins rapide que le refroidissement critique de recuit, il s'opère généralement à l'air lorsque ce traitement n'entraîne pas la trempe de l'échantillon ; sinon on utilise un milieu assurant une vitesse de refroidissement plus faible (fours, cendres...).

III .6 .1.2- Trempe :

La trempe superficielle permet de durcir les surfaces de frottement pour améliorer leur tenue à l'usure superficielle. Elle permet également d'introduire des contraintes superficielles de compression.

> Cycle thermique : le cycle thermique comporte trois phases successives :

- 1- Chauffage à une température T (dit température de trempe) et suffisamment prolongé pour que l'homogénéité thermique soit réalisée jusqu' au cœur de pièces.
- 2- Maintien à cette température T.

Refroidissement par immersion dans un milieu convenable suffisamment rapide pour éviter la transformation correspondant à la constitution prévue par le diagramme d'équilibre.

	Température de	Temps de	Epaisseur de la
L' échantillons	recuit °C	maintien	couche
Figure (27)	SON		4 couche (150nm)
	TRAITEMENT		
	(25°C)		
Figure (28)	300°C	2hour	4 couches (150nm)
Figure (29)	450°C	2hour	4 couches (150nm)
Figure (30)	450°C	2hour	6 couches (225nm)

Tableau(7) :de traitement thermique.

Nous constatons que L'épaisseur des couches augmente en fonction du nombre de trempage. Au fur et à mesure que le nombre de trempage augmente, L'épaisseur devient importante.

III .6 .2- Avantage de traitement thermique :

1) l'obtention d'une structure cristalline régulière et homogène.

2) Soulevez le degré de dureté de la surface.

3) Augmentation de la pureté.

Conclusion Générale

4

- Conclusion générale :

Dans cette étude des couches minces d'oxyde de titane avec différentes épaisseurs ont été préparées avec la technique sol-gel, méthode dip-coating sur des lames de verre.

Les propriétés optiques et structurales des couches minces d'oxyde de titane préparées ont été étudiées et analysées avec MO, DRX, IR, UV ainsi que les mesures électriques. Nous avons mis en évidence l'influence de l'épaisseur et de la température de recuit sur ces propriétés.

A travers l'analyse avec diffraction des rayons X (DRX) les résultats montrent que les couches minces obtenues cristallisent dans une structure anatase d'oxyde de titane à la température de recuit 400°C ainsi que le début de la formation de la structure brookite.

Les spectres obtenus avec spectroscopie IR montrent l'effet de la température de recuit et l'épaisseur de la couche mince déposée sur la pureté et le début de la cristallisation d'oxyde de titane.

Les spectres de transmission des couches minces d'oxyde de titane montre que les films minces d'oxyde de titane sont transparents dans les visibles et opaques dans l'UV. Malheureusement Nous n'avons pas pu effectuer les mesures électriques à cause de non

disponibilité d'un nano ampèremètre pour mesurer les faibles valeurs d'intensité du courant électrique.

L'étude avec le microscope optique ; montre l'effet de l'épaisseur des couches minces et la température de recuit sur l'état morphologique des échantillons

Référance

М

Référance

[1] R. MECHIAKH, R. BENSAHA .Ceramics Laboratory, Department of Physics, Faculty of Science, Mentouri University of Constantine. 2006.

[2] DJE. GUITOUME. ELABORATION ET ETUDE DES COUCHES

MINCES PHOTO-CATALYTIQUES A BASE DE

TiO2-Fe2O3, thèse de magistère, UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE. 2008

[3] la diffraction des rayon X .celine martias @univ-tln .fr

[4] S.BENRAMACHE, Elaboration et caractérisation des couches minces de

ZnO dopées cobalt et indium, Thèse doctorat, Université Mohamed Khider – Biskra. 2012.

[5] Z.DAAS. Contribution à l'étude des propriétés de films TiO2. Mémoire majistere.université mentouri –constantine 2010.

[6] R. Mechiak, R. Gheriani et al. Journal of Nano Research Vol. 16 (2011) pp 105-111;

Online available since 2012/Jan/11 at www.scientific.net

[7] G.W. Sherer, J. of Am. Ceram. Soc. 73 (1990) 3.

[8] Simona Andreia, FILMS MINCES DE DIOXYDE DE TITANE DÉPOSÉS SUR TITANE PAR MOCVD :MICROSTRUCTURE ET BIOCOMPATIBILITÉ

,THÈSE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE . 2008.

[9] M. ATTALLAH, Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de silicium, obtenues par voie sol-gel. , MEMOIRE DE MAGISTER, UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE. 2010.

[10]ferhati fariza ,élaboration l'oxyde de vanadium par APCVD application photovoltaïque ,mémoire de magister, université Mouloud Mammeri ,tizi ouzou. 2011.

[11] Z. gammouda, Effet de plasmas des ions d'argon (Ar+) sur l'interaction entre des couches minces réfractaires et des substrats en acier, mémoire magister, université. K.M. Ouargla. 2010.

[12] Y.U. Ahn and al., Mater. Lett., 4578 (2003) 143.

[13] A. Fujishima, K. Honda, Nature. 238 (1972) 37.

[14] H. Berger, H. Tang, F. Levy. J. Crystal. Growth. 103 (1993) 108.

[15] L. Castaneda, J.C. Alonso, A. Ortiz, E. Andrade, J.M. Saniger, J. G. Bañuelos, Mater. Chem. Physics. 77 (2002) 938.

[16] A. Fujishima, K. Honda, Nature. 238 (1972) 37

[17] R.C. Weast, Handbook of chemistry and Physics, CRC Press 63 (1982).

[18] U. Diebold, Surface Science Reports 48 (2003) 53.

[19] P. Alexandrov, J. Koprinorova, D. Todorov, Vacuum. 47 (1996) 1333

[20]J Kardoud préparation par électrochimie et CVD ultrasonore de couche de Tio2 en vue de la depollution de l'eau étude cristallographique et électrochimique.memoire majister .université mentouri constantine 2005.

[21] La diffraction des rayons X

ISITV Matériaux 1ère année - DRX - contact : celine.martias@univ-tln.fr

[22] R. AZOUANI, Elaboration de nouveaux nanomatériaux

photocatalytiques actifs sous rayonnement visible, la thèse de doctorat, UNIVERSITE PARIS 13. 2009.

[23] S. Bekkouche, Thèse de Magister., Université de Constantine, (2003).

[24] http://www.saudicnt.org (version 14 Avril 2012)

[25] AHMED ELSSARAWI

[26]الدكتور سامي مضلوم صالح 'فيزياء الحيود ' الجامعة التكنولوجية مركز التعريب و النشر بغداد 1982 [27]أ.د نعيمة عبد القادر أحمد وأ.د. محمد أمين سليمان ' علم البلورات و الأشعة السينية ' دار الفكر العربي 2005

[28] L.chekour. ELEMENTS DE DIFFRACTION

DES RAYONS x & Travaux Pratiques Université Mentouri de Constantine,

[29]la spectroscopie infra rouge introduction et instrumentation X.PDFX.Bataille.ENCP.2002.

[30] R. ACHOUR. Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires .mémoire magister. Université El-Wad. 2013.

[31] T.goudjil.l'étude de l'oxyde de titane en couche mince en hétérojonction avec le silicium application photovoltaïque. Mémoire magister .université mouloud memmeri de tizi ouzou.2013.

[32] <u>http://W.W.W</u> arabency.com (version 17mai 2012).

[33]table des fréquance de vibration caractéristiquesen IRUniversité Mohammed V-Agdal/Faculté des Sciences/SMC5/SPECTROSCOPIE / TABLES IR

[34] : K. Chhor , J.F. Bocquet , C. Pommier , Mater. Chem. Phys. 32 (1992) 2

[35] *Radim Beranek and Horst Kisch*, Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, Egerlandstr.1

[36]CMENT and ponte recear .(2010).Analyse of system 3CAO.al2o –Caso4-2H2O-CaCO3 – H2O bay st- IR . spectroscopie M.A. trezza,A.E.Lavt.

[37] D. ADNANECaractéristiques optiques et structurales des couches

minces d'oxyde de titane obtenuespar voie Sol-Gel. Mémoire magister .université Constantine 2005.

[38] H. DEHDOUH. Propriétés physico-chimiques des couches minces de l'oxyde de titane. Effet de la concentration.

Mémoire magistère . université Constantine 2009.

Figure 1 : La structure cristalline de l'anatase5
Figure 2 : La structure cristalline de la brookite5
Figure 3 : La structure cristalline du rutile6
Chapitre II
Figure4 : cette image de MEB (université Constantine)10
Figure 5 : : mécanismes d'émission des électrons secondaires, des électrons rétrodiffusées et
les rayons x11
Figure 6 : schéma du microscope électronique à balayage12
figure 7: différentes émissions et particules produites par l'interaction du faisceau d'électron
Avec la surface de l'échantillon
Figure 8 : chauma microscope optique13
Figure. 9 :
diffractomètre14
Figure 10: schéma d'un tube à rayons X15
Figure11 : Famille de plans cristallins en condition de Bragg15
Figure 12 : Schéma d'un diffractomètre à compteur16
Figure 13 : Schéma d'un microscopie infra rouge17
Figure 14 : Représentation schématique du spectrophotomètre
figure15 :Méthode des quatre pointes19
chapitre III
Figure 16 :Principe de la technique de spin-coating
figure17 : Principe de la technique de dip-coating24
chapitre IV
Figure18(A5) : image microscopie optique des échantillons revêtus (4couches) sans
traitement thermique
Figure19 (A42) : image avec microscopie optique des échantillons revêtus (4 couches)
traités thermiquement à 300° pendant 2h28
Figure20 : analyse morphologique avec microscope optique des échantillons revêtus et
traités thermiquement à 450° pendant 2h21

La liste des figures

Figure20 : analyse morphologique avec microscope optique des échantillons revêtus et
traités thermiquement à 450° pendant 2h21
Figure21 : Etude morphologique avec microscope optique des échantillons revêtues (6
couches) ; recuit à 450°C ; pendant 2h29
Figure22 : Etude morphologique avec MEB des échantillons revêtus avec TIO2 recuit à
450° C pendant 3h 30
Figure23 : Spectre de diffraction des échantillons revêtus avec TiO2 ; préparées par
différentes vitesses de tirage ; recuit à 400°C pendant 2h31
Figure24 :diagramme de diffraction des rayon X .4couche. défirent la traitement
.2h32
Figure25 :diagramme de diffraction des rayon X .4 couche et 10 couche .400°C.
2h
Figure26 :spectre de diffraction des rayons X des couches mince de TiO2 non dopé , dopées
2%et 5%Ni obtenus à la température 450°C pour 8 trempage34
figure 27 : spectre IR.4couche sans traitement
Figure28 : spectre IR.4 couche.300°C.2h36
Figure (29) : spectre IR.4 couche.450°C.2h37
Figure(30) : spectre IR.6 couche.450°C.2h
Figure(31): Variation de la transmission de films minces TiO2 avec l'épaisseurs et la
température de recuit41
Figure (32) :Variation de la grandeur $(\alpha hv)^2$ en fonction de l'énergie pour les couches minces
4couche .sans
traitement42
Figure(33) :Variation de la grandeur $(\alpha hv)^2$ en fonction de l'énergie pour les couches minces
4couche .300°C.2h42
Figure(34) :Variation de la grandeur $(\alpha hv)^2$ en fonction de l'énergie pour les couches minces
4couche
.450°C.2h43
Figure(35) :Variation de la grandeur $(\alpha hv)^2$ en fonction de l'énergie pour les couches minces
6couche .450°C.2h

La liste des tableaux:

Tableau1: Paramètres cristallins des différentes structures de TiO26	
Tableau 2 : Caractéristiques des différentes structures de TiO27	
Tableau 3 : différent paramètre thermique7	
Tableau 4 : Indice de réfraction	
Tableau 5 : Constante diélectrique	
Tableau 6 : utilisation de la diffraction des rayons x en métallurgie	
Tableau 8 : comparaison MO et MEB	
Tableau 9 : différents domaine vibration liaison40	
Tableau 10 : Variation de la bande interdite en fonction du nombre de couche et traitement	
thermique44	ļ

Résumé

On a préparé des couches minces de dioxyde de titane au-dessus du verre se trouve dans un méthode sol-gel, Lorsque nous avons étudié les propriétés structuralese et optique a travers défirent la température et l'épaisseur, Dans cette étude, nous avons utilisé un microscope optique (MO), Comparaison avec le microscope électronique à balayage et la diffraction des rayons X (DRX), Et la spectroscopie infrarouge et la spectroscopie des rayons ultraviolets.

Résultats des rayons X ont montré que le dioxyde de titane La structure de hasard

(amorphe) a température faible mais après le traitement thermique Les échantillons précipités avec quatre couches a départ 400°C Observez le début du phase anatase Quatre couches et l'apparition d'un brokkite très peu développé L'image résultante montre un microscope optique pour l'effet du début de la cristallisation du dioxyde de titane Après le traitement thermique à l'état morphologique de la surface des échantillons.

Lors de l'analyse infrarouge a montré les courbes de cristallisation du dioxyde de titane Lorsque classe 350 et la cristallisation de l'oxyde solide apparition de fortes vibrations pour les dioxyde de titane Liens Dans le cas des échantillons précipités six couches et traité à 450 degrés C pendant deux heures,

Elle a également montré que les propriétés optiques de couches d'oxyde de titane sont champ visuel transparent Et champ sombre ultraviolet quel que soit le nombre de classes et quelle que soit la température Nous avons également constaté que la bande d'énergie interdite grandir température.

Mots-clés : oxyde de titane . sol-gel . anatase . brokkite . propriétés structurales .propriétés optiques.

ملخص تم تحضير الطبقات الرقيقة لثاني أكسيد التيتان فوق مساند من الزجاج وذلك بطريقة الصول جال(Sol-gel)حيث قمنا بدراسة الخواص البنيوية و الضوئية و الكهربائية من خلال تغير درجة الحرارة و السمك. استعملنا في هذه الدراسة المجهر الضوئية الكرم مع المقارنة بالمجهر الإلكتروني الماسح و انعراج الأشعة السينية(DRX) و مطيافية الأشعة تحت الحمراء و مطيافية الأشعة فوق بنفسجية

أظهرت نتائج الأُشَعة السينية أن ثاني أكسيد التيتان ذا بنية عشوائية (لابلورية) في درجات الحرارة المنخفضة أما بعد المعالجة الحرارية للعينات المرسبة بأربعة طبقات و إبتداءا من الدرجة 400م نلاحظ بداية ظهور طور الأناتاس بأربع طبقات و ظهور جد طفيف لطور البروكيت

. بينت الصورة الناتجة عن المجهر الضوئي تأثير بداية التبلور لأكسيد التيتان بعد المعالجة الحرارية على الحالة المورفولوجية لسطح العينات.

ـ عند تحليل منحنيات الأشعة تحت الحمراء بينت تبلور لأكسيد التيتان عند الدرجة 350 و تبلور قوي للأكسيد بظهور قوي لإهتزازات لروابط أكسيد التيتان في حالة العينات المرسبة بستة طبقات و المعالجة عند الدرجة 450م لمدة ساعتين

ـ كما أظهرت الخصائص الضوئية أن طبقات اكسيد التيتان تكون شفافة بالمجال المرئي و قاتمة بالمجال فوق بنفسجي مهما كان عدد الطبقات و مهما كانت درجة الحرارة , كما وجدنا أن طاقة النطاق الممنوع تتزايد بزيادة درجة الحرارة .

- أما الخصائص الكهربائية تزايد للمقاومة بزيادة درجة الحرارة عكس المقاومية التي تتناقص بزيادة درجة الحرارة

الكُلمات المفتاحية : أكسيد التيتان- صول جال- أناتاس- بروكيت - الخصائص البنيوية-الخصائص الضوئية.