

UNIVERSITE KASDI MERBAH -OUARGLA-
Faculté des Mathématiques et des Sciences de la Matière
Département de Physique



Mémoire de MASTER académique
Domaine : Science de la matière
Filière : Physique
Spécialité : Physique des Matériaux

Thème

**Etude de l'effet du recuit sur les propriétés optiques
des couches minces de TiO_2 élaborées
par procédé sol-gel**

Présenté par :
Safia MEKHLOUFI
Nour Elhouda GUERROUT

Soutenue publiquement le 17 Juin 2021

Devant le jury :

Omar	BENTOUILA	M.C.A UMK Ouargla	Président
Sebti	KHODJA	M.C.B UMK Ouargla	Examineur
Mohamed	ATOUI	M.C.B UMK Ouargla	Encadreur
Rabah	BOUANANE	M.A.A UMK Ouargla	Co-Encadreur

Année Universitaire : 2020/2021
***Dédicace* (Safia MEKHLOUFI)**

*Je voudrais dédier ce modeste travail,
À mes très chers parents qui m'ont beaucoup soutenu et
encouragé durant toute ma vie.*

À mes frères et sœurs.

À mes chers amis.

*Et à tous ceux qui me sont chers et qui m'ont aidé à la
réalisation de ce travail.*

Dédicace (Nour Elhouda GUERROUS)

*Je dédie ce travail,
À mes très chers parents qui m'ont beaucoup appuyé et
encouragé durant toute ma vie.*

À mes frères et sœurs.

À mes chers amis.

*Et à tous ceux qui m'ont aidé de loin ou de près à
l'accomplissement de ce travail.*

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, nous remercions Dieu le tout puissant qui nous a donné la force et le courage de mener à bien ce modeste travail.

Nous tenons à exprimer notre plus grande reconnaissance à notre encadreur Monsieur Mohamed ATOUI, maître de conférences à l'Université de Ouargla, pour l'opportunité qu'il nous a offerte en nous proposant ce sujet de recherche et de l'avoir dirigé très judicieusement. Nous tenons à lui témoigner notre immense gratitude pour nous avoir fait profiter de son expérience au travers de tous ses précieux conseils tout au long de ce travail.

Bien évidemment, nous témoignons une profonde reconnaissance à Monsieur Rabah BOUANANE, chef de département de physique à l'Université de Ouargla, pour son co-encadrement et son amabilité.

Nous adressons nos remerciements à Monsieur Omar BENTOUILA pour avoir présidé notre Jury de mémoire et à Monsieur Sebti KHODJA pour nous avoir fait l'honneur d'accepter d'être l'examineur de ce jury.

Nous adressons nos sincères remerciements à Monsieur Tahar TOUAM, Professeur de physique à l'Université d'Annaba, pour les travaux de caractérisation morphologique de nos échantillons avec le microscope à force atomique (AFM).

Nos remerciements vont également à Monsieur Azeddine CHELOUCHE, Professeur de physique à l'Université de Bejaia, pour l'aide aux travaux d'élaboration et de caractérisations structurales et optiques de nos échantillons.

Nous remercions chaleureusement nos enseignants pour tout l'enseignement et le savoir qu'ils nous ont prodigué et pour tous les bons moments passés avec eux pendant ces cinq années d'études.

Une reconnaissance particulière à tous nos collègues pour leur encouragement ininterrompu, en particulier Mademoiselle Cherifa GUERROUT, Mademoiselle Hadjer BOUHLIG et Mademoiselle Nesrine MEKKAOUI. Un grand remerciement à El-Allia HAMDI et Abderraouf GURROUT, pour leur aide précieuse.

Enfin, une pensée particulière à nos familles, à nos amis, et à tous ceux qui nous ont soutenu pendant nos études et surtout lors de la réalisation de ce travail de mémoire

في بحثنا هذا تم تحضير شرائح رقيقة من ثاني أكسيد التيتانيوم (TiO_2) الغيرالمبلورة و المبلورة في طور الأناتاز (Anatase) بخصائص واعدة للتطبيقات الضوئية بطريقة (Sol-gel) بتقنية سحب-غمس على صفائح من الزجاج. الطبقات الرقيقة التي تم الحصول عليها عولجت لمدة ساعة تحت درجات حرارة مختلفة. مفعول المعالجة الحرارية على الخصائص البنيوية، المورفولوجية، البصرية للشرائح الرقيقة المحضرة برعاية الطبقات قد تم دراسته باستخدام حيود الأشعة السينية (XRD)، مجهر القوى الذرية (AFM)، مطياف الأشعة فوق البنفسجية و المرئية. وقد بينت النتائج أن جميع الشرائح التي عولجت تحت درجة $300^{\circ}C$ ليست بلورية البنية بخلاف الشرائح التي عولجت تحت درجة حرارة مرتفعة حيث أظهرت بنية بلورية مناسبة للطور الأناتاز. أظهرت التحاليل التي أجريت عن طريق المجهر (AFM) أن مورفولوجية و خشونة السطوح للشرائح قد تأثرت بدرجة حرارة العلاج. حسب القياسات التي تمت عن طريق مطياف الأشعة فوق البنفسجية و المرئية فإن شرائح TiO_2 هي شفافة مع متوسط النفاذية بحوالي 77% في الطيف المرئي. بينما نلاحظ انخفاض طفيف بالنسبة لمتوسط النفاذية و ذلك عند ارتفاع درجة حرارة العلاج. كذلك لاحظنا أن فجوة الطاقة البصرية E_g لشرائح (TiO_2) قد أظهرت تزايدا غير عادي مع ارتفاع درجة الحرارة من 500 إلى $600^{\circ}C$.

الكلمات المفتاحية: Sol-gel، شرائح رقيقة TiO_2 ، مطياف الأشعة فوق البنفسجية، تطبيقات ضوئية.

Abstract

In this work, amorphous and crystallized anatase titanium dioxide (TiO_2) thin films with promising properties for photonic applications were synthesized by sol-gel process with dip-coating technique on a glass substrate. The obtained films were annealed for one hour at different heat treatment temperatures. Effect of annealing temperature on the structural, morphological and optical properties of multilayer films were investigated by X-ray diffraction (XRD), Atomic force microscopy (AFM) and UV-Visible spectrophotometry. The results indicate that all TiO_2 thin films annealed at $300^{\circ}C$ were amorphous, whereas the films heat-treated at higher temperature exhibit XRD patterns corresponding to the anatase phase. From the analyses made on the AFM images, it was revealed that morphology and surface roughness of the films were affected by heat treatment temperature. According to UV-Visible measurements, multilayer TiO_2 thin films were transparent with about more than 77% average optical transmissions in the visible region. Whereas, a slight fall in average transmission was observed with annealing temperature. The bandgap energy E_g of multilayered TiO_2 films was found to increase exceptionally as the annealing temperature increased from 500 to $600^{\circ}C$.

Keywords: Sol-gel, TiO_2 thin films, UV-Visible spectrophotometry, Photonic applications.

Résumé

Dans ce travail, des couches minces de dioxyde de titane (TiO_2) amorphes et cristallisées sous la phase anatase et ayant des propriétés prometteuses pour des applications en photonique ont été synthétisées par le procédé sol-gel avec la technique Dip-Coating sur des substrats de verre. Les couches minces obtenues ont subi un traitement thermique d'une heure à différentes températures. L'effet du recuit sur les propriétés structurales, morphologiques, optiques des films multicouches a été étudié en utilisant la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie à force atomique (AFM) et la spectrophotométrie UV-visible. Les résultats obtenus indiquent que tous les films recuits à 300°C sont amorphes tandis que ceux recuits à des températures plus élevées présentent des diffractogrammes X correspondant à la phase anatase. Les analyses effectuées par AFM ont montré que la morphologie et la rugosité de surface des films ont été affectées par la température de recuit. Les résultats issus de mesures par spectroscopie UV-Visible, ont démontré que les films de TiO_2 sont transparents et ayant une transmittance moyenne de 77% dans la région du visible. Cependant, une légère réduction de la transmittance moyenne a été observée lorsque la température du recuit augmente. L'énergie du bandgap E_g des films de TiO_2 a augmenté exceptionnellement quand la température du recuit augmente de 500 à 600°C .

Mots clés: Sol-gel, Couches minces de TiO_2 , Spectroscopie UV-visible, Applications en photonique.

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE	Page 08
------------------------------------	------------

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LE DIOXYDE DE TITANE (TiO₂)

I.1 PROPRIETES STRUCTURALES DU TiO₂	11
I.1.1 Principales formes allotropiques.....	11
I.1.2 Stabilité thermodynamique des polymorphes.....	12
I.1.3 Structure électronique	14
I.2 PROPRIETES OPTIQUES ET ELECTRIQUES DU TiO₂	15
I.2.1 Propriétés optiques	15
I.2.2 Propriétés électriques.....	16
I.3 APPLICATIONS DU TiO₂	17
I.4 METHODES DE DEPOT DE COUCHES MINCES	17
I.4.1 Dépôt chimique en phase vapeur.....	18
I.4.2 L'ablation laser pulsé.....	19
I.4.3 L'épitaxie par jet moléculaire	20
I.4.4 Pulvérisation cathodique (Sputtering).....	21
I.5 CONCLUSION	22

CHAPITRE II : LE PROCEDE SOL-GEL

II.1 PRINCIPE GENERAL	24
II.1.1 Le sol.....	24
II.1.2 Le gel	25
II.2 LES PRECURSEURS	26
II.3 MECANISMES REACTIONNELS	27
II.3.1 L'hydrolyse	27
II.3.2 La condensation	27
II.4 PARAMETRES MIS EN JEU DANS LE PROCEDE SOL-GEL	28
II.4.1 La température	28
II.4.2 La nature de l'alcoxyde et sa concentration	28
II.4.3 Le solvant.....	29
II.4.4 Le taux d'hydrolyse	29
II.4.5 La nature des ligands et additifs.....	30
II.4.6 Le pH du sol (choix du catalyseur)	30

II.5 TECHNIQUES DE DEPOT DES COUCHES MINCES PAR VOIE SOL-GEL.....	31
II.5.1 La centrifugation (spin-coating)	32
II.5.2 Le trempage-retrait (dip-coating)	33
II.6 DENSIFICATION DES COUCHES MINCES	34
II.6.1 Le séchage des couches minces	34
II.6.2 Le recuit des couches minces	35
II.7 PRINCIPAUX AVANTAGES DU PROCEDE SOL-GEL	35
II.8 CONCLUSION	36

CHAPITRE III : PROTOCOLE EXPERIMENTALE ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION

III.1 ELABORATION DES COUCHES MINCES DE TiO₂	38
III.1.1 Préparation des sols de TiO ₂	38
III.1.2 Dépôt des couches minces de TiO ₂ par dip-coating	39
III.1.3 Traitement thermique des couches minces	40
III.2 TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES COUCHES MINCES DE TiO₂	41
III.2.1 Diffraction des rayons X (DRX)	41
III.2.2 Microscopie à Force Atomique (AFM)	43
III.2.3 Spectrophotométrie UV/Visible.....	46
III.3 CONCLUSION	47

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION

IV.1 CARACTERISATION STRUCTURALE	49
IV.2 CARACTERISATION MORPHOLOGIQUE.....	50
IV.3 CARACTERISATION OPTIQUE	52
IV.3.1 Transmission optique.....	52
IV.3.2 Energie du gap optique.....	53
IV.4 CONCLUSION	55

CONCLUSION GENERALE	57
----------------------------------	-----------

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Liste des figures

Figure	Titre	Page
Figure I.1	-Les principales structures cristallines du TiO ₂ : (a) anatase, (b) rutile et (c) brookite.	11
Figure I.2	-Evolution de l'enthalpie en fonction de la taille des nanocristaux : anatase (trait gras), rutile (trait rouge) et de la brookite (pointillés).	13
Figure I.3	-Stabilité thermodynamique des phases TiO ₂ anatase et rutile obtenue par modélisation : (a) pour une surface propre et (b) pour une surface hydratée.	14
Figure I.4	-Structures de bandes calculées : (a) du rutile, (b) de l'anatase et (c) de la brookite.	14
Figure I.5	-Absorption du dioxyde de titane dans le domaine des UV.	14
Figure I.6	-Spectre de réflectance du TiO ₂ .	15
Figure I.7	-Méthodes de dépôt de couches minces les plus courantes.	18
Figure I.8	-Illustration des diverses étapes du procédé CVD.	19
Figure I.9	-Schéma du principe de fonctionnement de l'ablation laser pulsé.	20
Figure I.10	-Schéma du principe de fonctionnement l'épitaxie par jets moléculaires.	21
Figure I.11	-Schéma du principe de fonctionnement de la pulvérisation cathodique réactive.	22
Figure II.1	-Schéma représentant les étapes suivies pour obtenir différents produits par le procédé sol-gel.	26
Figure II.2	-Différents assemblages possibles des amas polymériques, suivant le type de catalyse.	31
Figure II.3	-Techniques de dépôt de couches minces par voie sol-gel: (a) centrifugation, (b) trempage-retrait.	32
Figure II.4	-Processus de formation d'un film par trempage-retrait.	33
Figure II.5	-schéma du principe de l'apparition des contraintes lors du séchage.	34
Figure III.1	-Schéma de préparation des couches minces de TiO ₂ .	39
Figure III.2	-Photographie du dispositif de trempage retrait.	40
Figure III.3	-Programme de traitement thermique des échantillons.	41
Figure III.4	-Schéma du principe de la diffraction des rayons X.	42
Figure III.5	Diffractomètre Panalytical X'Pert Pro de type Bragg-Brentano.	43

Figure III.6	-Schéma de structure d'un microscope à force atomique.	44
Figure III.7	-Microscope à force atomique Nanosurf easyScan 2 FlexAFM.	46
Figure III.8	-Transmission de la lumière par un film déposé sur un substrat transparent.	46
Figure III.9	-Configuration du spectrophotomètre	47
Figure IV.1	-Diffractogrammes RX des films multicouches de TiO ₂ recuits pendant 1h à différentes températures.	50
Figure IV.2	-Images AFM des films multicouches de TiO ₂ déposés recuits pendant 1h à des températures : (a) 500°C et (b) 600°C.	51
Figure IV.3	-Variation de la transmission optique en fonction de la longueur d'onde des films multicouches de TiO ₂ , recuits pendant 1h à différentes températures.	52
Figure IV.4	-Gap optique déterminé par la technique de la dérivée de la transmittance par rapport à l'énergie des films multicouches de TiO ₂ recuits pendant 1h à 500 et 600°C.	55

Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
Tableau I.1	-Les caractéristiques cristallographiques des différentes phases du dioxyde de titane	12
Tableau I.2	-Propriétés physiques des principales variétés allotropiques de TiO ₂ .	15
Tableau II.1	-Produits obtenus suivant les vitesses relatives d'hydrolyse et de condensation	30

Liste des symboles

AFM	Atomic Force Microscopy (microscopie à force atomique)
Å	Angstrom
BC	Bande de Conduction
BV	Bande de Valence
CVD	Chemical Vapor Deposition (dépôt chimique en phase vapeur)
E_g	L'énergie du gap optique
H	Taux d'hydrolyse
LPCVD	Low pressure Chemical Vapor Deposition (Dépôt chimique en phase vapeur à base pression)
MBE	Molecular Beam Epitaxy (épitaxie par jet moléculaire)
MOCVD	Metal Organic Chemical Vapor Deposition(dépôt chimique en phase vapeur par organo-métalliques)
PLD	Pulsed Laser Deposition (dépôt par laser pulsé)
PECVD	Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (Dépôt chimique en phase vapeur assisté plasma)
PVD	Physical Vapor Deposition (dépôt physique en phase vapeur)
RMS	Roughness Mean Square (rugosité quadratique moyenne)
Sa	Solution en référence à l'alcoxyde
Se	Solution en référence à l'eau
STM	Microscope à effet de tunnel
TTIP	Titanium Tetra Iso-Propoxyde (tétra iso-propoxyde de titane)
UV	Ultra-Violet
V	Vitesse de retrait
XRD	X-Ray Diffraction (diffraction des rayons X)
d_{hkl}	Distance inter-réticulaire de la famille de plans (hkl)
E	Epaisseur du revêtement
N	Indice de réfraction
γ	Tension superficielle
P	Masse volumique
G	La gravité
λ	Longueur d'onde
η	Viscosité
Ω	Vitesse angulaire de rotation
A	Coefficient d'absorption

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Le dioxyde de titane (TiO_2) a suscité une attention particulière durant ces dernières années, en raison de ses propriétés chimiques, électriques et optiques remarquables. Le TiO_2 est transparent, non toxique, peu onéreux, biocompatible et chimiquement stable. Grâce à sa large bande interdite et son indice de réfraction élevé, il est généralement utilisé dans des applications optiques [1].

La préparation de matériaux sous forme de couches minces conduit souvent à une modification intrinsèque des propriétés du matériau, au point de créer des matériaux avec des propriétés physiques et optiques originales et des champs d'application élargis. Ainsi le TiO_2 est devenu un matériau de choix dans différents domaines d'application, notamment, la photocatalyse [2], les cellules photovoltaïques [3], les revêtements antireflets [4], les guides d'ondes optiques [5], les cristaux photoniques [6] et les détecteurs de gaz [7].

Plusieurs méthodes de dépôt classique telles que le dépôt chimique en phase vapeur (Chemical Vapor Deposition : CVD), l'ablation laser pulsé (Pulsed Laser Deposition : PLD), l'épithaxie par jet moléculaire (Molecular Beam Epitaxy : MBE), la pulvérisation cathodique (Sputtering) et le dépôt par sol-gel sont utilisées pour faire croître des films de TiO_2 aux propriétés novatrices [8]. En particulier, la méthode sol-gel a émergé comme l'une des procédés les plus prometteurs car économique et efficace dans la production de films minces transparents, homogènes et adaptés à une variété de substrats [9]. De plus le dépôt par sol-gel est plus simple à mettre en œuvre que d'autres procédés et il permet le dépôt de n'importe quel matériau solide à température ambiante.

L'objectif de ce travail est de préparer par la méthode sol-gel des couches minces de TiO_2 sur des substrats de verre possédant de très bonnes propriétés physiques et optiques en vue d'être utilisées dans la réalisation de composants optiques.

Ce manuscrit est ainsi présenté sous forme de quatre chapitres :

Le chapitre I est dédié à une étude bibliographique présentant des généralités sur le TiO_2 , en particulier ses différentes structures cristallines, ses principales propriétés et ses diverses applications technologiques. Ensuite, une description des méthodes les plus populaires utilisées pour l'élaboration de ce matériau en couches minces sera présentée.

Le chapitre (II) présentera, de manière suffisamment détaillée, une étude bibliographique sur la méthode sol-gel, méthode choisie pour ce travail. Nous présentons particulièrement les mécanismes généraux de la chimie sol-gel. Ainsi, il convient de montrer les mécanismes

réactionnels, les principaux paramètres de dépôt et les différentes conditions de mise en formes de matériaux.

Le chapitre (III) est consacré à la description du dispositif expérimental et des différentes étapes et conditions de synthèse qui ont permis l'obtention par la technique de trempage retraits "Dip-Coating" de diverses couches minces de dioxyde de titane à étudier. Les techniques utilisées pour la caractérisation structurale, morphologique et optique des échantillons synthétisés seront également décrites. Il s'agit de la Diffraction des rayons X, la microscopie à force atomique et la spectrophotométrie UV-visible.

Dans le chapitre IV tous les résultats expérimentaux obtenus à l'aide des techniques de caractérisation citées précédemment, sont rassemblés et discutés soigneusement. Nous discutons particulièrement, l'effet du recuit sur les propriétés physiques et optiques des couches minces de TiO_2 .

Enfin, nous terminons avec une conclusion générale qui résume l'essentiel de ce travail, en soulignant les résultats les plus importants. Les principales perspectives envisageables sont évoquées également, quant à la poursuite et le développement de ce thème de recherche.

CHAPITRE I :
GENERALITES SUR LE DIOXYDE
DE TITANE TiO₂

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LE DIOXYDE DE TITANE TiO_2

Ce chapitre est consacré à une description générale du dioxyde de titane. Donc, nous présentons ses principales propriétés telles que ses différentes structures cristallines, sa structure de bande électronique et ses caractéristiques électriques et optiques. Nous nous intéressons également aux différents domaines d'utilisation, en particulier, ceux faisant intervenir ses propriétés physiques, chimiques et optiques dans diverses applications technologiques. La dernière partie de ce chapitre décrit les différents procédés utilisés pour l'élaboration de ce matériau sous forme de couches minces.

I.1 PROPRIETES STRUCTURALES DU TiO_2

I.1.1 Principales formes allotropiques

Le dioxyde de titane est un matériau semi-conducteur qui se cristallise sous plusieurs formes allotropiques, dont les trois principales sont : le rutile, l'anatase et la brookite [10]. Seuls l'anatase et le rutile présentent un intérêt technologique, pour lesquelles de nombreux travaux, aussi bien expérimentaux que théoriques ont été menés. L'insuffisance de travaux sur la brookite est due à son élaboration difficile aux conditions de laboratoire. La structure de ces polymorphes est constituée d'octaèdres (TiO_6) et elle diffère par la distorsion et la façon dont sont arrangés entre eux ces octaèdres (figure I.1).

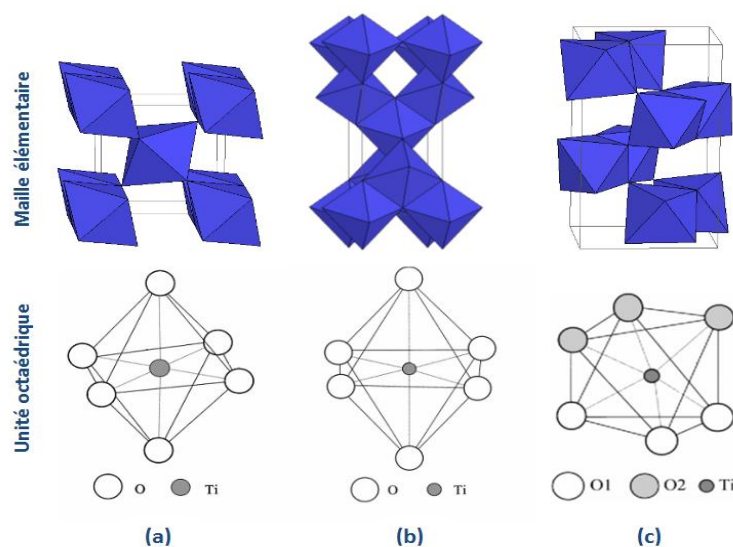


Figure I.1 : Les principales structures cristallines du TiO_2 :
(a) anatase, (b) rutile et (c) brookite.

Les octaèdres sont reliés par leurs sommets dans la phase anatase, par les arêtes dans le rutile et par les sommets et les arêtes dans la brookite. Chaque octaèdre est une structure centrée sur l'atome de titane et dont les atomes d'oxygène occupent les sommets.

La phase rutile est constituée à partir d'une maille tétragonale comprenant deux motifs TiO₂. L'atome de titane est entouré de 6 atomes d'oxygène voisins, via deux liaisons longues en position axiale, et quatre liaisons courtes en position équatoriale (figure I.1.a). Les longueurs de ces liaisons Ti-O sont de 1,980 Å et 1,949 Å, respectivement. Chaque atome d'oxygène est relié à trois atomes de titane par l'intermédiaire d'une liaison longue et de deux liaisons courtes [10].

La phase anatase est présentée avec une maille tétragonale comprenant quatre motifs de TiO₂ qui se partagent leurs sommets (figure I.1b). La coordination des atomes de Ti et O est identique à celle du rutile, mais l'octaèdre est plus distordu avec des longueurs de liaison Ti-O de 1,980 Å en position axiale et 1,934 Å en position équatoriale [10].

La phase brookite, dont le réseau est orthorhombique (figure I.1c), a une structure plus complexe, bien que les distances Ti-O soient analogues à celles des autres structures. Le tableau I.1 regroupe les principales caractéristiques cristallographique des différentes phases du dioxyde de titane.

Tableau I. 1 : Les caractéristiques cristallographiques des différentes phases du dioxyde de titane [11].

Phase Cristalline	Système	Groupe d'espace	Paramètres de maille (nm)
Rutile	Tétragonale	D ¹⁴ _{4h} -P4 ₂ /mnm	a=b= 0,4584 c= 0,2953
Anatase	Tétragonale	D ¹⁹ _{4h} -I4 ₁ /amd	a=b= 0,3733 c= 0,9370
Brookite	Orthorhombique	D ¹⁵ _{2h} -Pcab	a= 0,5436 b= 0,9166 c= 0,5132

I.1.2 Stabilité thermodynamique des polymorphes

Le dioxyde de titane est très stable et inerte chimiquement du fait de très fortes liaisons entre les cations Ti⁴⁺, tétravalents, et les anions O²⁻, divalents. Ainsi, il est insoluble dans tous les liquides à l'exception de l'acide sulfurique concentré et de l'acide fluorhydrique. Des calculs thermodynamiques ont montré que le rutile est la phase la plus stable à différentes températures et pour des pressions pouvant atteindre 60 kBar [11]. La faible énergie de Gibbs (4-20 KJ/mole) entre les trois structures cristallines suggère que les phases anatase et brookite peuvent être aussi stable que le rutile à température et pression ambiante. Finalement, l'anatase est considérée comme

cinétiquement stable c'est-à-dire que sa transformation en rutile à basse température est tellement lente qu'elle peut être négligée. Pour un matériau massif la transition de la phase anatase vers rutile est irréversible, elle se produit à une température supérieure à 610°C [12], tandis que pour du TiO_2 nanométrique, la transition a lieu à une température inférieure 390°C [13].

Zhang et Banfield [14] ont étudié la stabilité de diverses phases de TiO_2 par diffraction des rayons X lors de réactions isochrones et isothermes. Ils persuadent (figure I.2) que pour des dimensions de particules moins de 11 nm, c'est l'anatase qui est stable ; entre 11 et 35 nm, c'est la brookite qui est favorisée ; et pour des dimensions plus de 35 nm, les nanocristaux de TiO_2 sont sous forme de rutile. Dans le cas de la transition anatase-rutile, la taille critique de transition, déterminée dans cette étude expérimentalement, est de 16 nm. La taille critique de transition de phase calculée à partir de données thermodynamiques est de 14 nm [15]. Les deux approches conduisent à des tailles critiques de transition très proches.

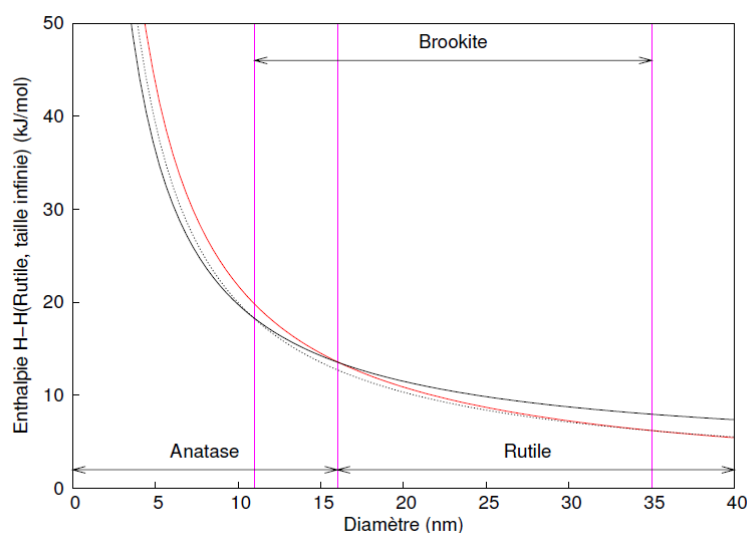


Figure I.2 : Evolution de l'enthalpie en fonction de la taille des nanocristaux [14]: anatase (trait gras), rutile (trait rouge) et de la brookite (pointillés).

D'autre part, un autre facteur est considéré comme deuxième élément principal conditionnant la stabilisation des phases de TiO_2 , c'est l'état de surface des cristallites. Dans ce cas, Barnard et al ont montré par modélisation que la taille critique de la transition de phase anatase-rutile est fonction de l'état de surface des nanocristaux [16]. En effet, Lorsque l'anatase est déjà présente et si les cristallites sont recouvertes d'une couche d'eau adsorbée ou de groupements hydroxyles, la transition anatase-rutile se situe aux alentours de 15nm (Figure I.3.b). En l'absence de cette couche d'hydratation, la valeur limite de la taille est ramenée à 9,5 nm (Figure I.3.a).

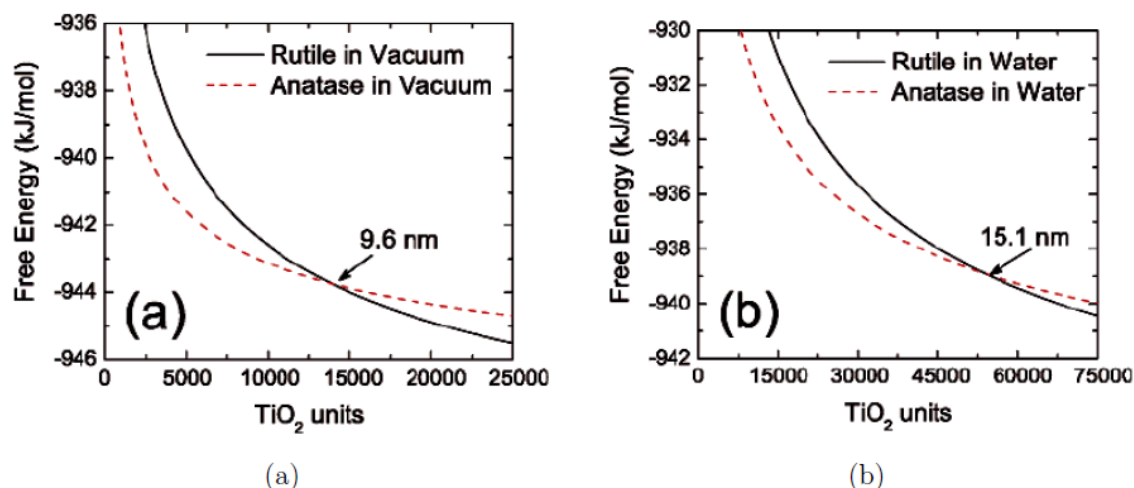


Figure I.3 : Stabilité thermodynamique des phases TiO_2 anatase et rutile obtenue par modélisation : (a) pour une surface propre et (b) pour une surface hydratée [16].

I.1.3 Structure électronique

Pour le dioxyde de titane, la structure électronique de bandes diffère d'une phase à une autre. On peut considérer les états électroniques des motifs TiO_6 comme des états atomiques du titane modifiés par un champ cristallin d'oxygène selon la différence de distorsion de l'octaèdre de base dans chaque maille des trois polymorphes du TiO_2 . La figure I.4 présente les structures de bandes (Bande de Valence "BV" et Bandes de Conduction "BC") des trois polymorphes stables à basse pression du TiO_2 [17].

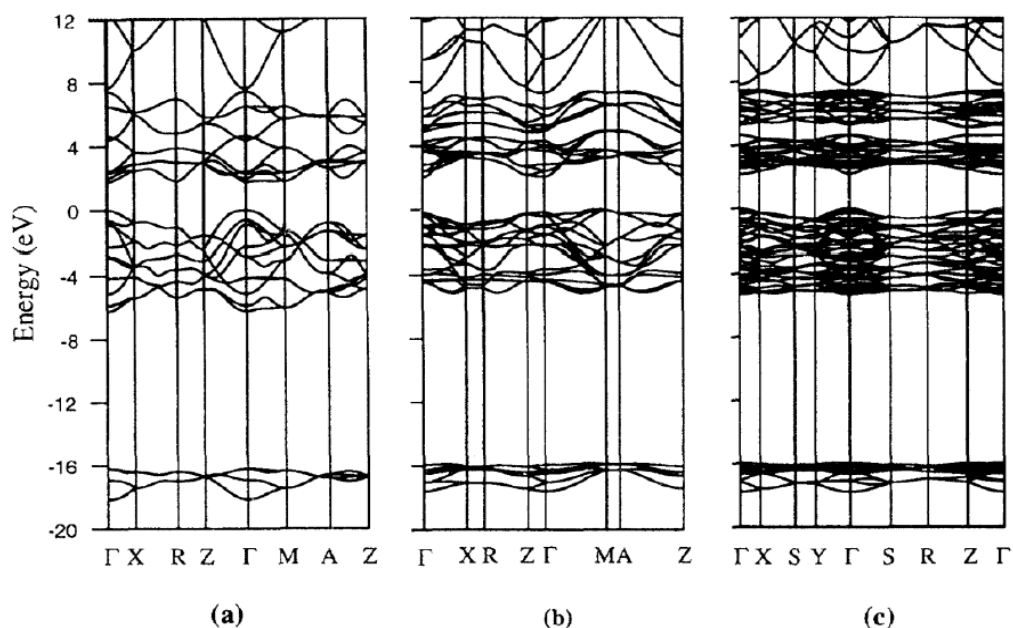


Figure I.4 : Structures de bandes calculées : (a) du rutile, (b) de l'anatase et (c) de la brookite [17].

I.2 PROPRIETES OPTIQUES ET ELECTRIQUES

I.2.1 Propriétés optiques

Le TiO_2 est un matériau semi-conducteur avec une large bande interdite (band-gap). Les gaps optiques du rutile, de l'anatase et de la brookite ont pour valeur 3,0 eV (411 nm), 3,2 eV (384 nm) et 3,10 eV (400 nm), respectivement [18, 19]. Ces valeurs de gap donnent lieu à des transitions correspondant à des photons se situant dans le domaine de l'ultraviolet (figure I.5). Plusieurs études dans la littérature ont estimé les propriétés optiques du TiO_2 en adoptant des transitions directe ou indirecte de l'énergie du gap optique [20-22]. Yanfeng Gao et al ont obtenu des valeurs de l'énergie du gap optique de 3,20 pour une transition indirecte et de 3,63 eV pour une transition directe [23].

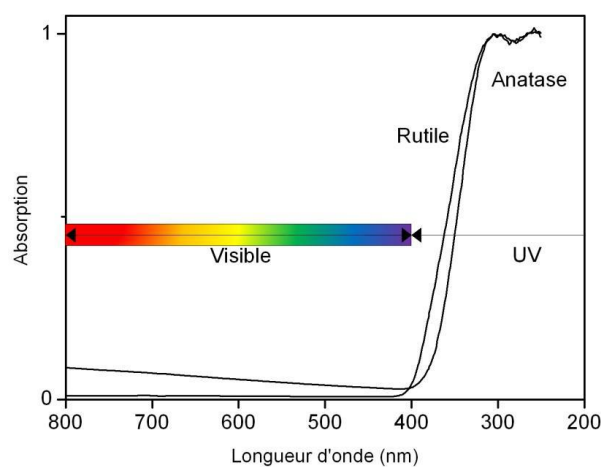


Figure I.5 : Absorption du dioxyde de titane dans le domaine des UV [24].

D'autre part, le TiO_2 est un matériau avec un indice de réfraction élevé (Tableau I.2), et parmi les trois principales phases cristallines, c'est le rutile qui possède le plus grand indice. Ceci combiné à un coefficient de diffusion de la lumière visible élevé (96 % de la lumière réfléchie) (Figure I.6), font de la poudre rutile un pigment blanc de choix pour l'industrie (peintures, colorant alimentaire ou pharmaceutique) [25-27]. Le tableau I.2 rassemble quelques propriétés physiques du TiO_2 .

Tableau I.2 : Propriétés physiques des principales variétés allotropiques de TiO_2 .

Matériaux	Rutile	Anatase	Brookite
Indice de réfraction [28]	2,605-2,903	2,488-2,561	2,583-2,700
Energie du gap en eV [29]	3,05	3,20	3,14
Densité [30]	4,13	3,79	3,99

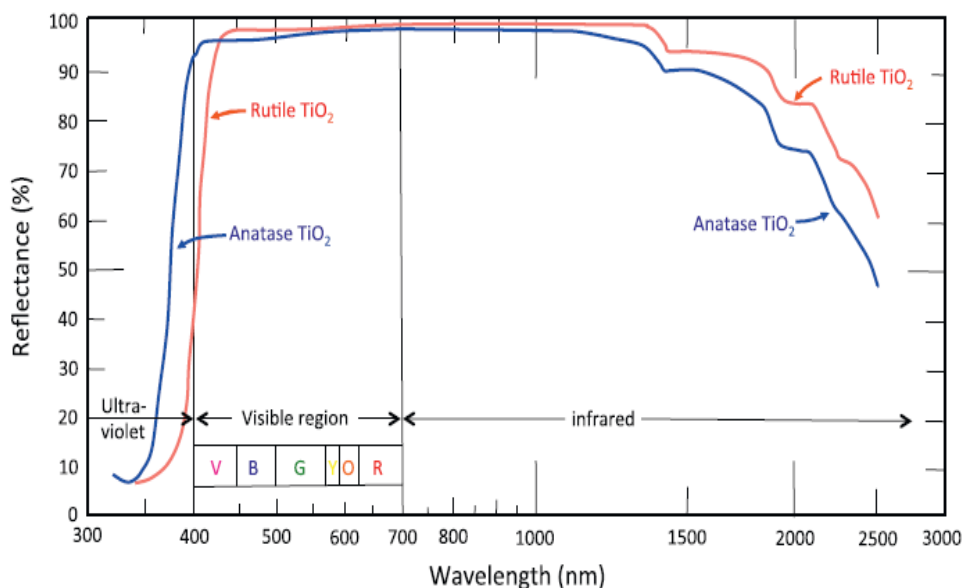


Figure I.6 : Spectre de réflectance du TiO_2 [31]

I.2.2 Propriétés électriques

Les principaux facteurs influençant grandement les performances électriques sont d'une part la concentration et le type d'impuretés incorporés dans le TiO_2 et d'autre part l'état de surface des couches minces. En choisissant des impuretés appropriées, le dioxyde de titane peut être rendu isolant (TiO_2/Ce) ou semi-conducteur avec une conduction électrique de type n (TiO_2/Nb) ou de type p (TiO_2/Fe) [32].

Les lacunes d'oxygène se comportent comme donneurs d'électrons, ainsi le TiO_x ($x < 2$) est un semi-conducteur type n, contrairement au semi-conducteur type p qui contient des électrons accepteurs et dont les porteurs de charge sont les trous au lieu des électrons [33]. La conductivité électrique est modifiée pour des films minces sous stœchiométriques déficitaires en oxygène TiO_x ($1.75 < x < 2$). Elle se voit augmenter nettement avec la stœchiométrie, passant de 10^{-7} et 10^{-3} S.cm⁻¹ à une conductivité de 1 et 10^2 S.cm⁻¹, respectivement pour les phases anatase et rutile [34, 35].

En effet, dans la plupart des cas le TiO_2 est un semi-conducteur de type n en raison de son déficit en oxygène qui résulte de l'existence de lacunes anioniques ou de la présence d'atomes de titane en sites interstitiels, sa conductivité dépend de sa non stœchiométrie : plus il est déficitaire en oxygène, plus il est conducteur. Sa conductivité est très faible, mais celle-ci augmente avec le dopage par des cations : Mg^{2+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} , notamment avec ce dernier pour lequel la conductivité de TiO_2 augmente considérablement.

I.3 APPLICATIONS

Le dioxyde de titane est habituellement utilisé comme pigment blanc dans le papier, les plastiques, les peintures, les enduits de façade et les céramiques. Il est également utilisé dans certains produits alimentaires, dans les médicaments et dans les cosmétiques. Le développement des méthodes de synthèse de couches minces a eu un impact majeur ces dernières décennies sur l'émergence d'une large gamme d'applications du TiO_2 en raison de ses nouvelles propriétés permises par l'état nanométrique du matériau. Ainsi, il est devenu un matériau de choix dans des applications, telles que le photovoltaïque pour la réalisation de cellules solaires [36], la photocatalyse pour le traitement de l'eau et de l'air [37] et la super hydrophilie photo-induite pour les surfaces autonettoyantes [38].

Grâce à des propriétés électriques qui changent avec l'adsorption de composés à sa surface, le TiO_2 peut être employé comme détecteur de plusieurs gaz (CO , H_2) ou d'humidité [39]. Des Multicouches composées de TiO_2 et de SiO_2 sont conçues pour faire des revêtements antireflets dans la totalité du domaine visible [40]. Le dioxyde de titane apparaît également comme couche électrochrome produisant le changement de couleur (ex : vitrage intelligent, écrans digitaux). Par ailleurs, les films minces de dioxyde de titane montrent des propriétés convenables pour le guidage optique [41], notamment pour des applications en photonique telles que la fabrication de cristaux photoniques [42].

I.4 METHODES DE DEPOTS DES COUCHES MINCES

Les couches minces du dioxyde de titane TiO_2 sont réalisées en utilisant une grande variété de techniques de synthèse, en raison de diverses applications de ce matériau. Selon la nature du processus, les techniques utilisées peuvent être scindées en deux catégories : dépôt par voie chimique et dépôt par voie physique. Le dépôt par voie chimique est basé sur une réaction chimique ou électrochimique localisée à la surface du substrat en faisant appel à l'énergie de dissociation des molécules. Pour cette voie, on utilise couramment les techniques qui dépendent des réactions en phase vapeur et des réactions en milieu liquide. Quant au dépôt par voie physique, il englobe tout un ensemble de méthodes de dépôt sous vide de films minces. Le matériau solide à déposer est transformé en phase vapeur puis se condense sur le substrat. La vapeur du solide que l'on souhaite former est extraite d'un matériau source par chauffage ou par bombardement (faisceau d'électrons, pyrolyse laser) [43].

La classification des méthodes de dépôt des couches minces les plus répandues peut être représentée selon la façon indiquée dans la figure I.7.

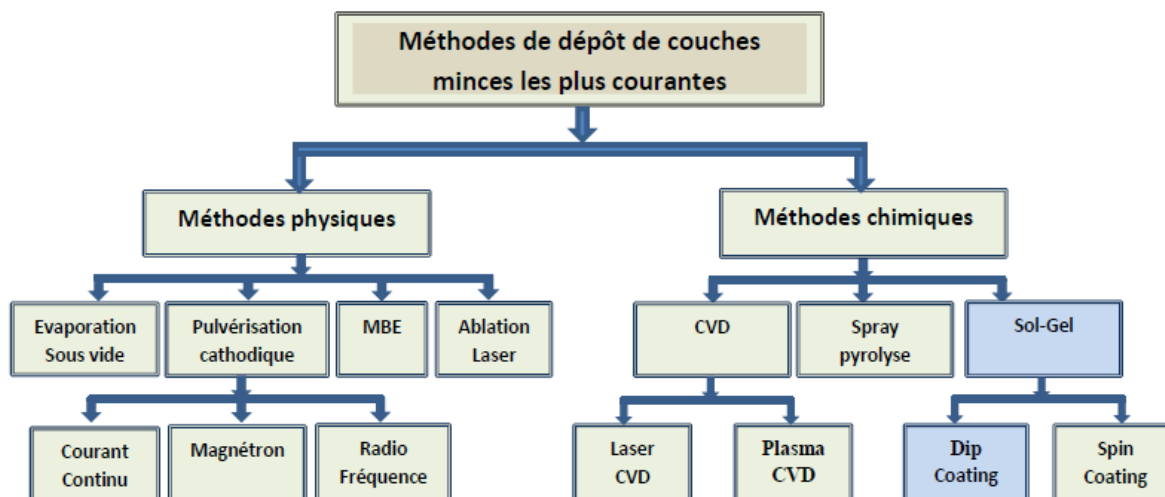


Figure I.7 : Méthodes de dépôt de couches minces les plus courantes.

Dans ce qui suit nous décrivons brièvement quelques méthodes de dépôt de couches minces les plus courantes parmi celles indiquées dans la figure ci-dessus :

I.4.1 Dépôt chimique en phase vapeur

Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD : Chemical Vapor Deposition) est une méthode fréquemment utilisée pour revêtir de grandes surfaces dans un temps court. Elle est souvent utilisée en industrie dans un procédé continu pour produire des céramiques et des films semi-conducteurs [44]. Dans cette méthode, le précurseur est évaporé puis transféré par un gaz vecteur jusqu'à la surface du substrat chauffé pour former un dépôt solide. Les composés volatils du matériau à déposer sont éventuellement dilués dans un gaz porteur et introduits dans une enceinte où sont placés les substrats (figure I.8). La couche est obtenue par réaction chimique entre la phase vapeur et le substrat chauffé. Dans certains cas, une élévation de température est nécessaire pour maintenir la réaction chimique. Le CVD est un processus qui comprend un ensemble de réactions chimiques, un changement thermodynamique et une évolution cinétique. La réaction chimique est au centre de ce processus, elle détermine la nature, le type et les espèces présentes [45].

Le précurseur le plus utilisé dans les dépôts TiO_2 est un complexe organo-métallique, le tétra-iso-propoxyde de titane (TTIP), on parle, alors, de MOCVD [46]. La réaction chimique peut être activée à l'aide d'un plasma, cette méthode s'appelle "CVD plasma" ou PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition). Le plasma est employé pour augmenter le taux de réactions des précurseurs [47]. Cette variante permet le dépôt à des températures plus faibles du substrat (environ $300\text{ }^{\circ}\text{C}$), ce qui évite par exemple la réorganisation des dopants pouvant être générée par les hautes températures.

Les principaux avantages de ces techniques sont de permettre la cristallisation de films sans avoir recours à un recuit, de pouvoir contrôler la composition durant le dépôt, de réaliser un dépôt d'épaisseur et de composition uniformes possédant en plus une excellente adhérence. Cependant ces techniques ont l'inconvénient de donner des films contaminés par les résidus des précurseurs et celui d'avoir une température de réaction souvent élevée.

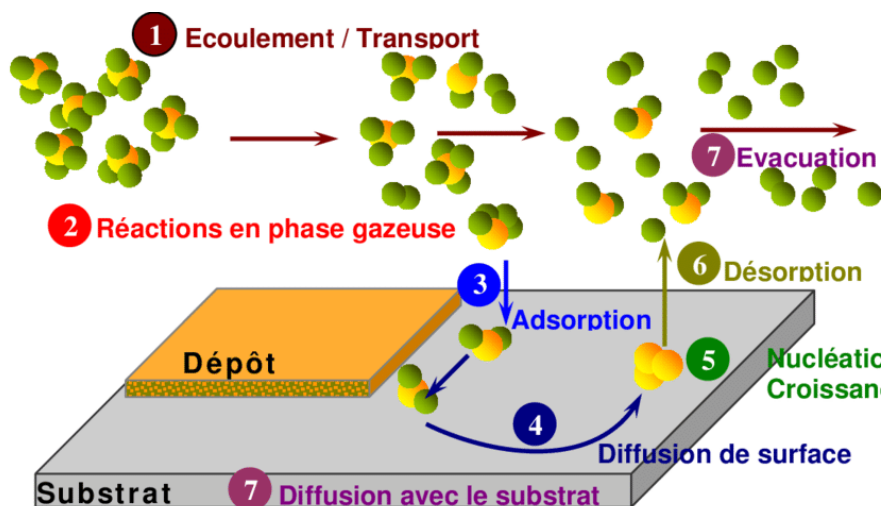


Figure I.8 : Illustration des diverses étapes du procédé CVD

I.4.2 L'ablation laser pulsé

L'ablation laser pulsé (PLD pour Pulsed Laser Deposition) est une méthode de dépôt en couches minces fondé sur l'interaction entre le matériau cible que l'on souhaite déposer et un faisceau laser impulsionnel (impulsion de l'ordre de la nanoseconde) de forte énergie. Lors du processus d'irradiation laser, des particules sont éjectées de la cible. Dans un premier temps, elles sont confinées près de la surface de la cible, ces particules constituent ce que l'on appelle la couche de Knudsen. Cette dernière est principalement composée d'ions, d'électrons, mais également d'atomes neutres, de particules diatomiques ou encore de gouttelettes de matériaux en fusion. Cette couche de Knudsen relativement dense constitue le siège d'un grand nombre de collisions entre particules, ce qui engendre une élévation de la température au niveau du matériau cible. Ce fort taux de collisions, couplé à l'absorption du faisceau laser conduisent alors à l'ionisation de la couche de Knudsen, puis à la formation d'un plasma, appelé "plume" (figure I.9). L'expansion de celui-ci, permet enfin la libération et le dépôt des particules à la surface du substrat, positionné en vis-à-vis de la cible. De plus, les dépôts de couches minces par ablation laser pulsé peuvent s'effectuer sous des conditions de vide poussé, mais également en présence de gaz ambiants, comme l'oxygène

(dépôts d'oxydes), l'azote, ou encore l'argon (milieu inerte). Les couches minces de TiO_2 préparées par PLD a été étudié par divers groupes de recherche [48, 49].

Parmi les techniques disponibles, PLD est un procédé à haute énergie qui fournit un film mince bien adhérent avec une bonne rigidité mécanique [50]. Un des principaux avantages de l'ablation laser est de pouvoir transférer la stœchiométrie entre la cible et la couche [50]. Ceci est particulièrement important pour des matériaux contenant des éléments volatils tels que le soufre. Cette méthode présente également l'avantage de ne nécessiter aucune source thermique polluante à l'intérieur de l'enceinte, ce qui est un avantage très significatif pour les dépôts effectués dans un environnement ultravide. L'ablation laser a toutefois des limitations dues d'une part à la production de micro particules provoquées par les impacts trop brutaux sur la cible et d'autre part au manque de fiabilité des lasers, et de son coût élevé. Ceci profite à d'autres techniques plus faciles telle que la méthode sol-gel que nous allons présenter dans le prochain chapitre.

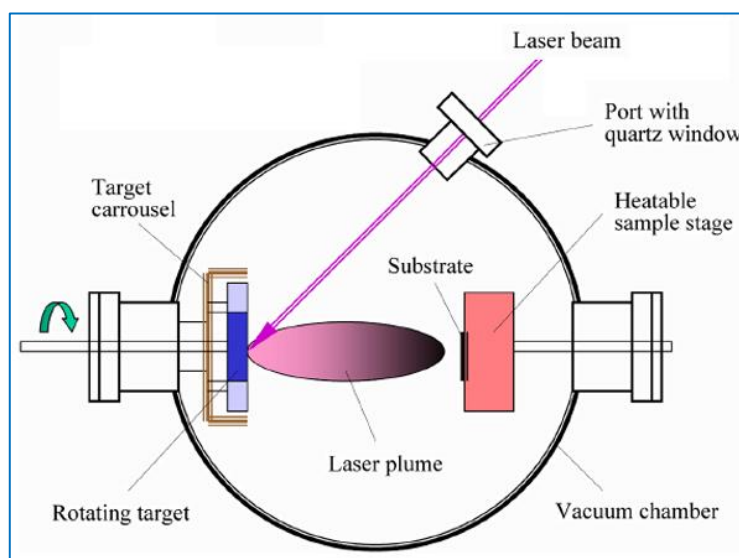


Figure I.9 : Schéma du principe de fonctionnement de l'ablation laser pulsé

I.4.3 L'épitaxie par jet moléculaire

L'épitaxie par jets moléculaires ou MBE (Molecular Beam Epitaxy) est une technique permettant de faire croître des échantillons nanostructurés « couche par couche » à une vitesse très faible d'environ une monocouche atomique par seconde [51, 52]. Il s'agit d'une technologie ultravide ($P < 10^{-6}$ mbar) basée sur l'évaporation séquentielle des constituants élémentaires placés dans des cellules à effusion de Knudsen (figure I.10). Par le contrôle des cellules d'évaporation, on crée un jet de molécules en direction du substrat qui est porté à une température relativement basse (500 à 900°C voire moins). On peut ainsi réaliser avec une très grande précision des structures très complexes telles que le super réseau, les diodes lasers, les transistors à forte mobilité d'électron.

Cependant cette technique est très lente et très couteuse et ne concerne que des dispositifs à très forte valeur ajoutée.

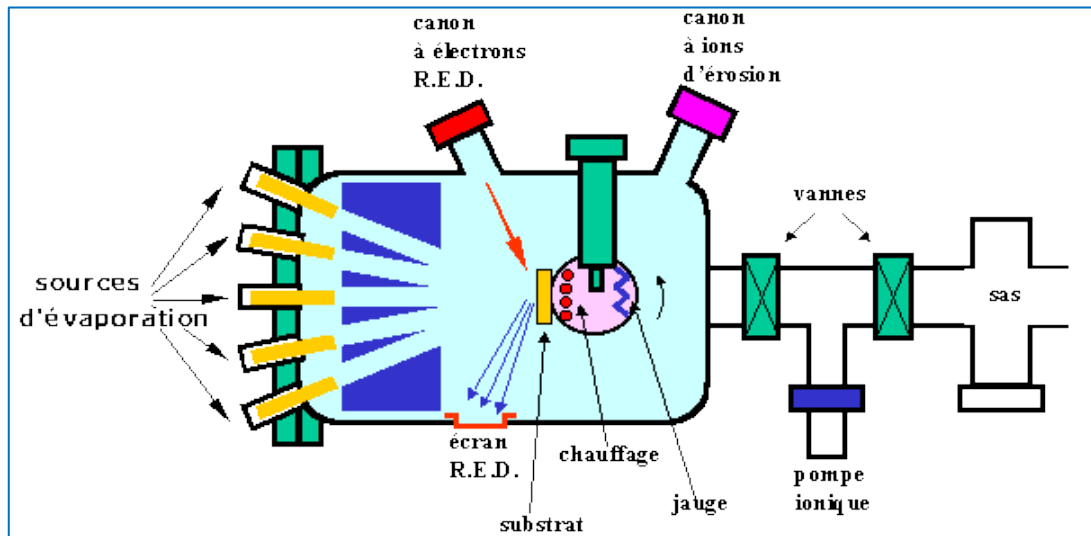


Figure I.10 : Schéma du principe de fonctionnement l'épitaxie par jets moléculaires

I.4.4 Pulvérisation cathodique (Sputtering)

La pulvérisation cathodique est utilisée pour déposer des couches minces de TiO_2 [53, 54]. Le principe technique de cette méthode réside dans la création d'une décharge lumineuse entre deux électrodes (figure I.11). Cette décharge, réalisée au sein d'une atmosphère raréfiée, donc sous vide, permet la création d'un plasma composé de particules chargées (électrons, ions, photons) et d'atomes neutres. Le champ électrique engendré par la différence de potentiel, induit un mouvement des particules chargées positivement qui sont attirées par la cathode (cible) et entrent en collision avec elle. Ce bombardement provoque la pulvérisation d'atomes ou d'agrégats d'atomes de la cible qui vont se condenser sur le substrat. Afin d'avoir une efficacité au niveau du taux de pulvérisation, le gaz plasmagène communément utilisé pour cette technologie est l'argon. Sa masse atomique, sa neutralité (couche de valence complète), ainsi que son coût en font le candidat idéal.

Autour de ce dispositif de base peuvent se greffer d'autres fonctions qui permettent d'augmenter l'efficacité de la méthode de dépôt. On distingue en particulier le procédé triode qui inclue une source auxiliaire d'électrons et permet de travailler avec des pressions de gaz plus faibles (0,1 mTorr) ; le procédé magnétron, pour lequel des aimants permanents distribués autour de la chambre permettent de créer un confinement magnétique du plasma et par là même d'augmenter le rendement d'ionisation des électrons qui effectuent alors des trajectoires hélicoïdales ; et le procédé radiofréquence, pour lequel on applique une tension radiofréquence, qui permet de pulvériser des

isolants contrairement aux procédés précédents. Le grand intérêt de la pulvérisation cathodique est sa capacité à synthétiser rapidement un grand nombre d'échantillons de caractéristiques variables.

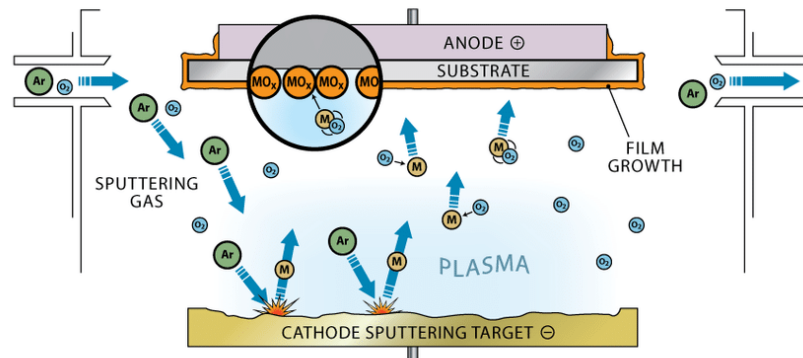


Figure I.11 : Schéma du principe de fonctionnement de la pulvérisation cathodique réactive

I.5 CONCLUSION

Ce premier chapitre a été consacré à une étude bibliographique présentant des généralités sur le TiO_2 , ses propriétés physiques, chimiques et optiques afin de mieux comprendre l'intérêt de l'utilisation de ce matériau dans certains domaines d'application. Dans la dernière partie, nous avons décrits quelques méthodes de dépôt de couches minces de TiO_2 les plus populaires. Quant à la méthode de dépôt sol-gel qui fait l'objet de notre travail, elle sera décrite avec détail dans le chapitre suivant.

CHAPITRE II :
LE PROCEDE SOL-GEL

CHAPITRE II : LE PROCÉDE SOL-GEL

Le procédé sol-gel, correspond à l'abréviation "solution-gélification", est connu depuis plus de 150 ans grâce aux travaux d'Ebelen qui a été le premier à découvrir la synthèse de la silice à partir d'un alkoxyde de silicium [55]. Cette méthode qui s'est développée d'une façon importante au cours des quatre dernières décennies, permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes formes (monolithes, films minces, fibres, poudres). Cette technique de synthèse par voie liquide est dite de chimie douce car elle présente l'avantage d'obtenir des matériaux tels que des verres ou encore des céramiques à des températures nettement plus basses que celles des méthodes conventionnelles. Ces conditions offrent également la possibilité d'associer des composés organiques et minéraux pour former de nouvelles familles de composés hybrides organo-minéraux, possédant des propriétés inédites. Toute cette diversité de matériaux et de mises en forme, a rendu ce procédé très attractif dans plusieurs domaines technologiques comme l'optique [56, 57], l'électronique [58] et les biomatériaux [59].

Dans cette partie, nous présentons surtout les mécanismes généraux de la chimie sol-gel et les conditions et étapes qui conduisent à l'obtention de différentes mises en forme de matériaux. Concernant les travaux d'élaboration des couches minces par Dip-coating spécifiques à notre étude seront développés plus en détail dans le Chapitre III.

II.1 PRINCIPE GENERAL

Le procédé sol-gel repose sur l'utilisation d'une solution contenant des précurseurs réactifs tels que des alcoxydes ou des sels métalliques, cette solution se transforme en un réseau pseudo-solide par le biais d'un processus réactionnel d'hydro-condensation à température ambiante. Les précurseurs hydrolysés subissent ainsi des réactions de polycondensation analogues aux réactions donnant lieu à la formation de polymères organiques. Cela conduit à parler de procédé sol-gel de polymérisation ou de polymérisation inorganique. Cette synthèse est le plus souvent suivie d'un traitement thermique à une température modérée.

A ce stade, Il convient de définir les principaux termes employés dans la chimie du sol-gel :

II.1.1 Le sol

Un sol est une dispersion stable de particules colloïdales au sein d'un liquide. Ces colloïdes solides sont de taille suffisamment petite et comportent un nombre statistiquement critique d'atomes [60]. Le mouvement brownien qui agite constamment ces particules les maintient en suspension dans le

liquide et sont principalement soumises aux forces d'interaction de Van der Waals et électrostatiques.

Quand un sol possède des particules ayant tendance à se lier, il suffit qu'elles entrent en collision en position favorables pour que l'on obtienne des agrégats ramifiés. Si le processus se poursuit jusqu'à ce que tout le liquide soit immobilisé, le sol devient progressivement un gel.

II.1.2 Le gel

Le gel est défini comme un système biphasé dans lequel les molécules du solvant (eau, alcool) sont emprisonnées dans un réseau solide tridimensionnel interconnecté. Si le réseau solide est constitué de particules colloïdales, le gel est dit "*colloïdal*". En revanche si le réseau est constitué de macromolécules, le gel est dit "*polymérique*".

Il existe deux types de gels classés selon la nature des groupements moléculaires : les gels chimiques et les gels physiques.

Dans les gels chimiques ou "*gels polymérique*", les monomères sont associés entre eux par des points de réticulation de forte énergie, car ils font intervenir de vraies liaisons chimiques (liaisons covalentes). Le réseau alors formé dans la solution possède une très grande stabilité et ne peut être dissous que par dégradation. C'est pourquoi cette destruction du gel est dite irréversible. Au contraire, les gels physiques sont constitués de liaisons de faible énergie. Les interactions électrostatiques entre les particules chargés ou des forces de type Van der waals assurent la cohésion. En général, ces gels se dissolvent lorsqu'on modifie leurs conditions physico-chimiques, telles que la température, la concentration en monomères, ou le pH. En conséquence, ces gels sont dits réversibles.

Lorsqu'un gel polymérique vieillit, un rétrécissement du réseau s'opère par réticulation, donnant lieu à l'expulsion du solvant : on parle alors de "*synérèse*". D'autre part, le séchage du gel polymérique peut être réalisé soit en conditions atmosphériques, soit en conditions supercritiques. Le premier conduit à un "*xérogel*" après évaporation du solvant, par contre le second mène, après extraction du solvant à un "*aérogel*". Généralement un aérogel est largement moins dense et plus macroporeux qu'un xérogel. Après le séchage, on obtient le matériau final grâce à un traitement thermique donnant lieu à la densification du gel [61].

La transition du sol vers le gel peut donc s'effectuer soit en déstabilisant une solution colloïdale, soit en initiant une réaction de polymérisation au sein de cette solution [61]. Le passage par ces états intermédiaires (sol et gel) permet de mettre en forme le matériau final selon

l'application à laquelle on le destine. Les différentes étapes conduisant à l'obtention du matériau final sont schématisées sur la figure II.1.

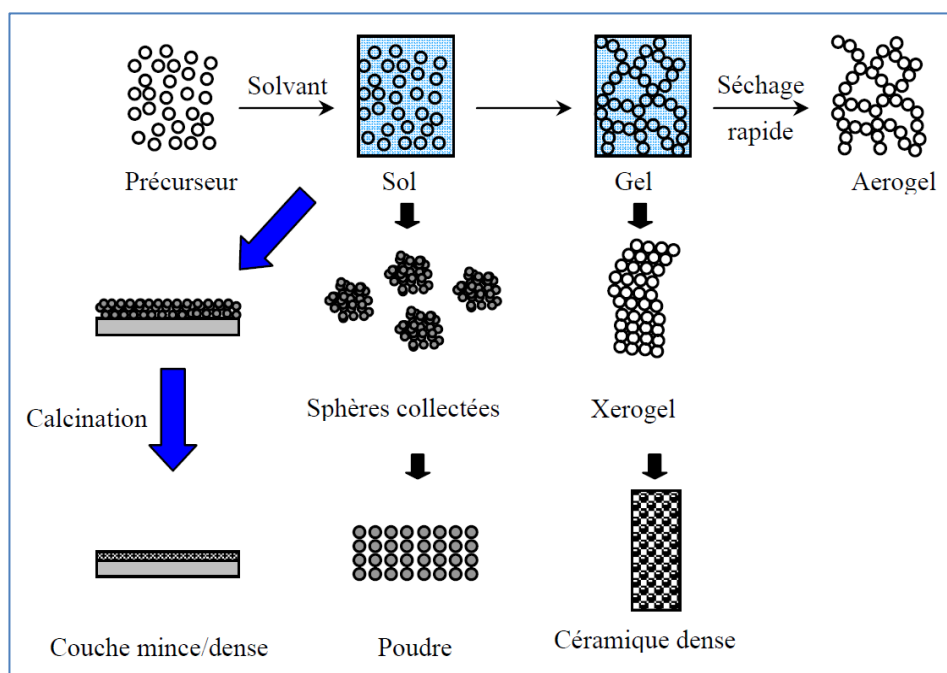


Figure II.1 : Schéma représentant les étapes suivies pour obtenir différents produits par le procédé sol-gel [62].

Historiquement, deux voies principales sont décrites dans la littérature [63] selon que le précurseur est un sel inorganique dissous dans une solution aqueuse (voie inorganique ou colloïdale) ou un alcoxyde dissous dans un solvant organique (voie métallo-organique ou polymérique). Nous développerons uniquement la seconde voie qui est celle qui a été utilisée lors de ce travail.

II.2 LES PRECURSEURS

Les précurseurs les plus souvent utilisés dans le procédé sol-gel sont les alcoxydes métalliques de formule générale $M(OR)_n$ où M désigne un métal de valence n et R une chaîne alkyle de type $(-C_nH_{2n+1})$. Ils peuvent être d'une très grande pureté et présenter une solubilité élevée dans une grande variété de solvants organiques. L'approche basée sur les alcoxydes fait l'objet de la plupart des travaux de recherches dans le monde. Ce grand intérêt est dû au fait que l'élaboration d'un solide à partir de précurseurs moléculaires permet de contrôler chimiquement chacune des étapes de la synthèse et donc de les orienter en fonction de l'objectif visé [64]. De plus l'avantage des alcoxydes, est qu'un grand nombre d'entre eux est disponible commercialement, évitant les longues procédures de synthèse. Les alcoxydes présentent également quelques inconvénients comme leur

prix qui reste relativement cher ainsi que leur réactivité vis à vis de l'humidité, ce qui demande de travailler dans la plupart des cas sous atmosphère contrôlée.

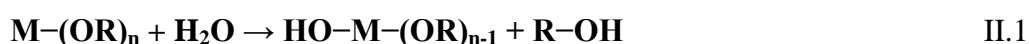
La synthèse, le comportement réactionnel et les propriétés physiques des alkoxydes ont été largement étudiés [65, 66], c'est pourquoi il ne sera rappelé que les principales caractéristiques nécessaires à la compréhension des réactions des alkoxydes en solution.

II.3 MECANISMES REACTIONNELS

Les réactions impliquées dans le processus de polymérisation sol-gel sont essentiellement de deux types : hydrolyse et condensation. Elles sont déclenchées lorsque les précurseurs sont mis en présence d'eau et elles se déroulent simultanément.

II.3.1 L'hydrolyse

L'hydrolyse correspond à l'étape d'initiation du processus réactionnel d'hydro-condensation du précurseur métallo-organique et peut s'écrire comme suit :

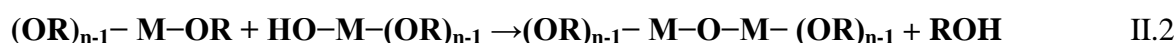


Elle fait apparaître des fonctions réactives M-OH et s'accompagne d'une consommation d'eau et de libération d'une molécule d'alcool. La réaction se répète sur chaque groupement OR lié à l'atome métallique.

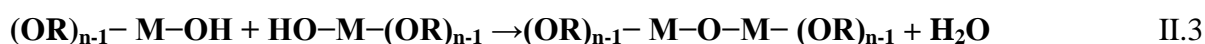
II.3.2 La condensation

Dès que l'espèce réactive $(\mathbf{RO})_{n-1}\text{-M-OH}$ est formée, elle peut réagir avec une molécule semblable ou avec une molécule d'alkoxyde non hydrolysée. C'est donc le commencement de l'étape de propagation pendant laquelle vont se produire les réactions de condensation suivantes [63, 67] :

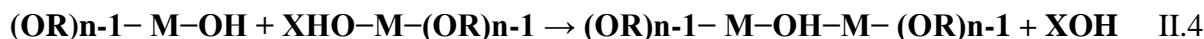
L'alcoxolation : Cette réaction se produit entre deux alkoxydes métalliques dont l'un seulement a été partiellement hydrolysé. Elle consiste à former un pont oxygène entre deux atomes métalliques tout en libérant une molécule d'alcool :



L'oxolation : Cette réaction se produit entre deux alkoxydes partiellement hydrolysés. Elle consiste aussi à former un pont oxygène entre deux atomes métalliques mais s'accompagne, quant à elle, d'une déshydratation :



Ces réactions d'oxolation et d'alcoxolation peuvent être en concurrence avec d'autres types de réactions qui conduisent non pas à la formation de ponts oxygènes entre les atomes métalliques mais à l'établissement de ponts hydroxo (OH). Ces processus sont appelés réactions d'olation et peuvent être décrits par la réaction suivante :



Avec: $X=(R \text{ ou } H)$

Cette réaction n'est possible que dans le cas où (n) ne correspond pas exactement à la valence du métal M [68]. 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 généralement appelée la "transition sol-gel".

II.4 PARAMETRES MIS EN JEU DANS LE PROCEDE SOL-GEL

Dans le cas des précurseurs alcoxydes, la transition sol-gel n'est pas réversible. La structure finale du gel se met en place au moment des réactions, et par conséquent, détermine déjà ses propriétés à venir. Seules quelques caractéristiques pourront être modifiées au cours des étapes suivantes (dépôt, séchage, recuit). Les cinétiques relatives à l'hydrolyse et à la condensation, responsables de la croissance des amas polymériques qui engendrent le réseau, vont imposer les caractéristiques du gel obtenu. Ces vitesses de réaction, et par suite la viscosité, dépendent de plusieurs paramètres dont il faudra donc tenir compte lors du choix d'un processus d'élaboration.

II.4.1 La température

C'est le premier paramètre à considérer, qui intervient dans toute réaction chimique. Dans notre cas, elle a une influence sur les vitesses d'hydrolyse et de condensation dès la préparation du sol, puis pendant le vieillissement ou le stockage. Evidemment, plus elle est élevée, plus les réactions sont rapides.

II.4.2 Nature de l'alcoxyde et sa concentration

Le choix de l'alcoxyde se fait en fonction de la réactivité de ce dernier, et du type d'échantillon que l'on veut élaborer [69]. Quant à la concentration dans le sol, elle est surtout importante lors de la condensation. En effet, plus elle est faible, plus les molécules aptes à se lier sont éloignées les unes des autres, ce qui retarde les réactions. La réactivité de l'alcoxyde de titane vis-à-vis de l'eau diminue dans le sens éthoxyde > isopropoxyde > butoxyde de titane. Pour la synthèse des couches minces de TiO₂, il est donc plus pratique d'utiliser des alcoxydes avec une chaîne hydrocarbonée

plus longue et branchée. Ceci va nous permettre de retarder la gélification et du coup assurer un bon dépôt de couches minces.

II.4.3 Le solvant

En général, les alcoxydes ne sont pas (ou peu) miscibles dans l'eau. Il est donc nécessaire de mélanger ces précurseurs, l'eau et éventuellement le catalyseur dans un solvant commun. Il est alors préférable d'utiliser comme solvant l'alcool correspondant au ligand $-OR$ de l'alcoxyde, ceci afin d'éviter d'éventuelles réactions entre les différents composants susceptibles de modifier les cinétiques de réaction [70].

Le sol de départ est donc généralement une solution alcoolique. Il est parfois indiqué d'utiliser un co-solvant permettant de mieux contrôler les réactions d'hydrolyse et de condensation. Le choix du solvant est également dicté par des impératifs du procédé : facilité de séchage, intégrité du matériau final et éventuellement, la non toxicité.

II.4.4 Taux d'hydrolyse

La plupart des alcoxydes sont très réactifs vis-à-vis de l'hydrolyse. Pour cela, le contrôle de ce paramètre est très important dans les procédés sol-gel. On définit le taux d'hydrolyse (h) tel que $h = [H_2O]/[Ti(OR)_n]$. Ce rapport va réguler la cinétique de réaction d'hydrolyse ; il faut le choisir en fonction de l'alcoxyde et de son affinité pour l'eau, qui peut être déterminée par le modèle des charges partielles. Ce modèle, développé par Livage et al [68], permet, comme son nom l'indique, de définir la charge électrique partielle de chaque atome d'une molécule. Il est alors possible de prédire les réactions et ainsi estimer cette réactivité.

Souvent, seule une petite quantité d'eau est introduite dans le sol ; elle est ensuite régénérée lors de l'hydrolyse. Mais dans certains cas critiques, l'eau nécessaire à la réaction peut provenir uniquement de l'humidité ambiante lors du dépôt d'un film par exemple. Avec l'augmentation de la température, l'hydrolyse et la condensation sont accélérées. Il existe trois (03) domaines pour le taux d'hydrolyse :

- $h < 1$: dans ce domaine, la gélification ne peut jamais apparaître tant que l'hydrolyse est parfaitement contrôlée, ce qui signifie qu'il n'y a pas d'excès d'eau localement.
- $1 < h < 4$: dans de telles conditions, une chaîne de polymères peut être obtenue.
- $h > 4$: des polymères, des gels et des précipités peuvent être obtenus quand un excès d'eau est ajouté à l'alcoxyde.

En fonction des vitesses relatives d'hydrolyse et de condensation, les produits obtenus peuvent prendre différentes formes (tableau II. 1).

Tableau II.1 : Produits obtenus suivant les vitesses relatives d'hydrolyse et de condensation [68].

Vitesse d'hydrolyse	Vitesse de condensation	Produits obtenus
Lente	Lente	Colloïdes/sol
Rapide	Lente	Gels polymériques
Rapide	Rapide	Gels colloïdaux ou précipités gélatineux
Lente	Rapide	Précipitation contrôlée

II.4.5 Nature des ligans et additifs

Il paraît que la nature des ligans influe sur les réactions sol-gel. La taille des ligans et la polarité de la liaison métal-ligand influe sur les processus chimiques. La charge partielle du métal diminue avec la longueur de la chaîne des alkyles, il s'en suit une baisse de réactivité de l'alcoxyde vis-à-vis de l'hydrolyse. L'augmentation de la taille des ligans ralentit non seulement la condensation en rendant l'accès au métal plus difficile à Ti-OH, mais aussi l'hydrolyse. La facilité d'hydrolyse décroît en générale quand la longueur de la chaîne alkyle (R) augmente [71]. La nature du ligand est aussi importante, on peut ralentir les réactions et éviter ainsi la précipitation rapide de l'oxyde en complexant le cation métallique par l'acétylacétone, par exemple, et ce avant l'initiation des réactions d'hydrolyse-condensation [64].

Pour effectuer un meilleur contrôle de l'évolution de la microstructure, il est préférable de séparer les étapes d'hydrolyse et de condensation en modifiant l'alcoxyde par complexation avec des agents de coordination tels que les carboxylates et les β -dicétones. Ces agents s'hydrolysent plus lentement que les ligands d'alcoxyde.

II.4.6 Le pH du sol (choix du catalyseur)

Au vu des mécanismes mis en jeu lors de la gélification, il semble évident que le pH va jouer un rôle important dans l'évolution des réactions. En effet, les ions H_3O^+ et OH^- n'ont pas la même influence sur les deux types de réaction. Le cation H_3O^+ , attiré par l'oxygène, facilite la substitution des groupes -OR par -OH (hydrolyse), tandis que l'anion OH^- , attiré par le métal M électropositif, privilégie la formation de liaison M-O-M (condensation) [72].

Un pH très acide favorise l'hydrolyse par rapport à la condensation avec formation de petites particules inférieures à 1 nm. Ces particules vont s'agréger pour former des amas polymériques ramifiés. Ces amas vont continuer à s'agréger entre eux tout en augmentant la viscosité du milieu et conduire à un gel. En milieu neutre ou à pH basique, les réactions de condensation sont plus rapides que l'hydrolyse, favorisant l'accroissement des particules de plus en plus grosse au détriment des petites formant un sol stable. Le passage au gel se fait par modification du pH ou par changement des conditions ioniques du milieu. Avec un pH très basique, la dissolution des particules prend place par rupture des liens M-O-M [68, 73].

Une catalyse acide favorise l'hydrolyse et conduit à la formation de fibres longitudinales. Une augmentation de la condensation générée par une catalyse basique, mène à des amas caractérisés par une forme sphérique. La figure I.10 montre bien les différents assemblages possibles des amas polymériques suivant le type de catalyse.

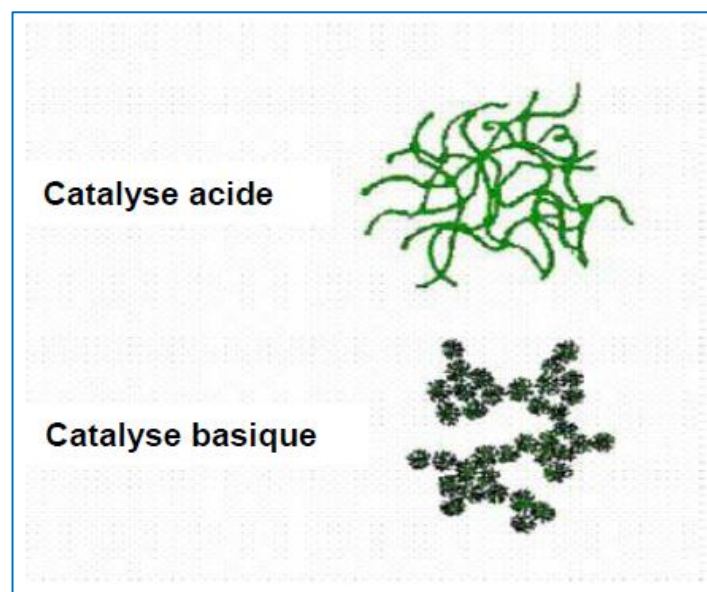


Figure II.2 : Différents assemblages possibles des amas polymériques, suivant le type de catalyse.

La catalyse agit donc directement sur la forme du matériau élaboré. Ce facteur interviendra également de façon importante sur la porosité du matériau final, ce qui conditionnera partiellement les propriétés physiques.

II.5 TECHNIQUES DE DEPOT DE COUCHES MINCES PAR VOIE SOL-GEL

Plusieurs façons de dépôt peuvent être utilisées pour obtenir des couches minces à partir de la phase liquide. Les techniques de mise en oeuvre les plus fréquemment utilisées avec contrôle

adéquat de l'épaisseur déposée sont : la centrifugation et le trempage-retrait, communément appelées, respectivement, "spin-coating" et "dip-coating". Ces techniques de dépôt, schématisées sur la figure I.11, sont toutes deux utilisées à température ambiante et pression ordinaire. Les épaisseurs des films sont contrôlées par variation de la vitesse de dépôt.

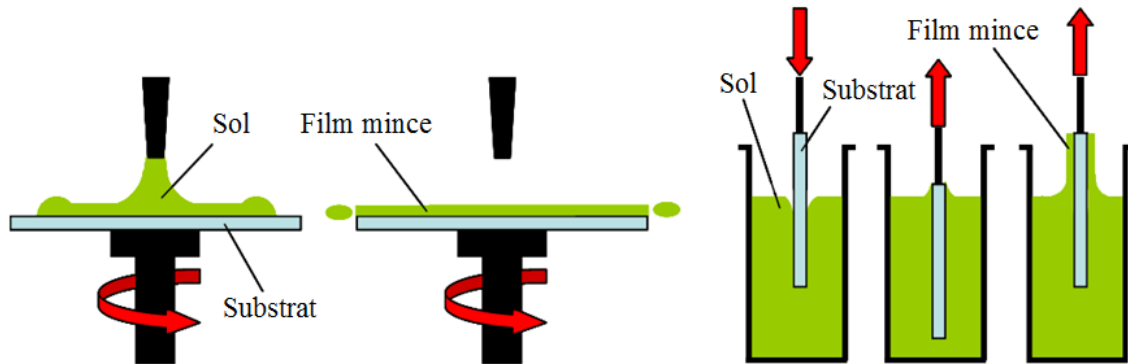


Figure II.3 : Techniques de dépôt de couches minces par voie sol-gel :
(a) centrifugation, (b) trempage-retrait.

II.5.1 La centrifugation (spin-coating)

Cette technique consiste à déposer une petite quantité de la solution au centre d'un substrat. Elle sera alors répartie sur la totalité du support par mise en rotation de ce dernier jusqu'à l'obtention d'un film uniforme (Figure II.3.a). Cette méthode de dépôt peut être effectuée en quatre phases :

1. Le dépôt de la solution ;
2. La phase d'accélération provoque l'écoulement du liquide vers l'extérieur du support ;
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 du solvant qui accentue la diminution de l'épaisseur du film déposé. L'épaisseur du film est inversement proportionnelle à la vitesse de rotation mais dépend aussi de la viscosité de la solution et de la durée de rotation. Meyerhofer [74] décrit la dépendance entre l'épaisseur finale du revêtement (e) avec la vitesse angulaire de rotation (ω), la viscosité (η) et la vitesse d'évaporation du solvant (m) :

$$e = \left(1 - \frac{\rho_A}{\rho_{A0}}\right) \cdot \left(\frac{3\eta \cdot m}{2\rho_{A0} \cdot \omega^2}\right)^{1/3} \quad \text{II.5}$$

Avec ρ_A , la masse du solvant évaporé par unité de volume et ρ_{A0} , la masse initiale de solvant.

Le spin-coating est réservé pour des échantillons plans, ayant une symétrie de rotation et de taille relativement petite.

II.5.2 Le trempage-retrait (dip-coating)

Cette technique consiste à immerger le substrat à revêtir dans le sol puis à le retirer avec une vitesse contrôlée (Figure I.11.b). Ainsi, pour un sol de viscosité (η) donnée, la quantité de sol entraînée est d'autant plus élevée que la vitesse de retrait (V) est grande. Il est possible, d'après la loi de Landau et Levich [75] de prévoir l'épaisseur des dépôts (e) en fonction, surtout, de la viscosité du milieu (η) et de la vitesse de retrait du substrat (V) :

$$e = 0,94 \cdot \frac{(\eta \cdot v)^{2/3}}{\gamma_{LV}^{1/6} \cdot (\rho \cdot g)^{1/2}} \quad \text{II.6}$$

Avec γ_{LV} , la tension de surface liquide / vapeur ; ρ , la masse volumique et g , la gravité.

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 poreux. La figure I.12 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. Tous ces phénomènes physico-chimiques sont simultanés.

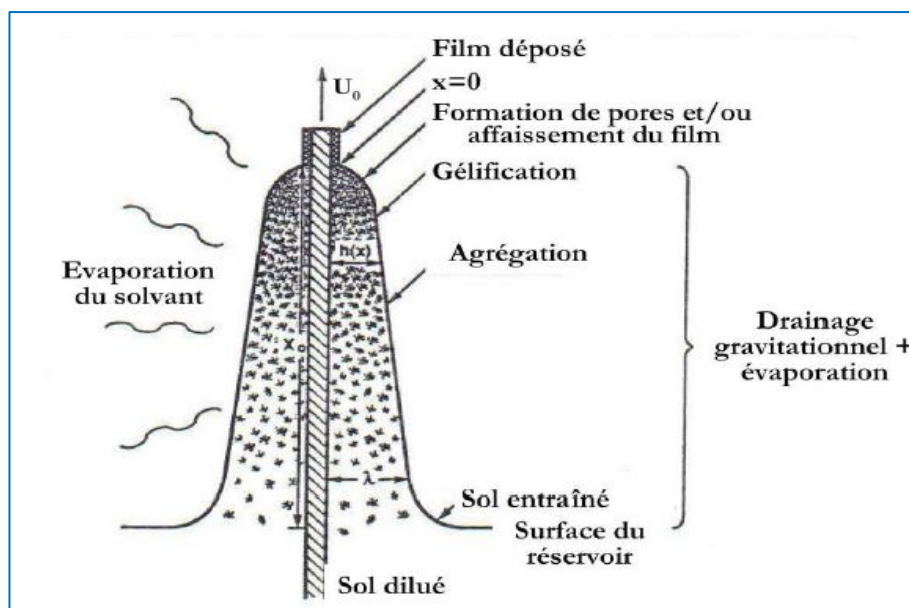


Figure II.4 : Processus de formation d'un film par trempage-retrait [62].

Le choix du substrat est dicté par les propriétés physico-chimiques des systèmes substrat/film. Il faut, bien évidemment, que la mouillabilité du sol liquide sur le substrat soit parfaite et que la composition chimique du substrat n'entraîne pas la contamination du film mince déposé par

diffusion d'espèces chimiques au cours des traitements thermiques ultérieures. De plus, les caractéristiques propres au substrat, sur les plans microscopique et macroscopique, ont aussi leur importance suivant l'objectif recherché. Par exemple les applications en guidage optique imposent que l'indice du substrat soit plus faible que celui de la couche mince élaborée.

II.6 DENSIFICATION DES COUCHES MINCES

Pour l'élaboration des couches minces, les étapes de formation des gels et son dépôt sur le substrat sont suivies par deux autres étapes : le séchage et le recuit.

II.6.1 Le séchage des couches minces

Le séchage du film constitue une étape délicate. Il s'effectue généralement autour de 100°C dans un four ou en atmosphère contrôlée (vide ou flux d'air), il a pour but d'extraire le solvant de la solution. Il est important que le solvant s'évapore très lentement afin d'éviter la fragmentation du film xérogel. La réalisation d'un matériau solide est donc difficile en raison de l'apparition d'une interface liquide-vapeur à l'intérieur des pores et qui génère des tensions capillaires s'exerçant sur le réseau solide (figure I.13).

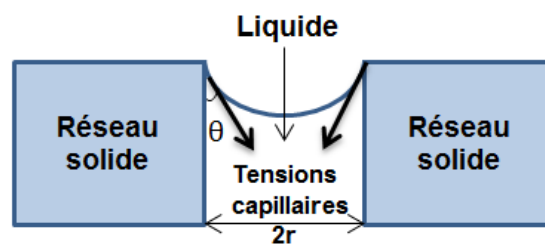


Figure II.5 : schéma du principe de l'apparition des contraintes lors du séchage.

Ces tensions sont données par l'équation de Laplace-Young :

$$P_{\text{cap}} = 2\gamma \cos\theta / r \quad \text{II.7}$$

θ est l'angle de mouillage, γ la tension superficielle (liquide-vapeur) du sol et r le rayon des pores. Sachant que la taille des pores est faible (généralement de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres pour les couches minces), les forces capillaires entraînent des pressions très élevées, estimées de l'ordre de 50 MPa, même pour des sols ayant une faible tension de surface [76]. Ces très fortes pressions induisent des contraintes mécaniques importantes dans le matériau, pouvant mener à une dégradation irréversible de la qualité du film déposé. De plus, la taille des pores va diminuer lors du séchage, certains peuvent même se refermer complètement.

I.6.2 Le recuit des couches minces

Après le séchage, le gel subit un traitement thermique de recuit dans le but de le transformer en un film céramique densifié. Si le séchage est réalisé à une température constante pour un solvant donné, les recuits peuvent être réalisés à une large gamme de température et sur des durées variables. Donc, le traitement thermique de recuit est différent de celui de séchage qui est aussi une étape primordiale dans la formation du matériau en couche mince, du fait de son rôle effectif dans trois fonctions principales : l'élimination du reste des matières organiques présentes dans la solution de départ, la cristallisation et la densification du matériau [77].

C'est après le recuit que l'on peut obtenir le matériau désiré. En effet, après le séchage, les groupements organiques de type Alkyles (-OR-) sont toujours présents dans le film déposé. Seul le recuit permet de les éliminer. Les recuits sont généralement réalisés à des températures comprises entre 300°C et 700°C. Pour des températures supérieures, ces recuits sont appelés calcinations à hautes températures. Afin d'accélérer l'élimination des espèces carbonées, pour une température donnée, de l'oxygène gazeux est souvent injecté dans le four lors du recuit.

La seconde caractéristique du recuit est la contraction du matériau. Comme le séchage, ce phénomène est responsable de l'apparition de contraintes mécaniques dans le film mince déposé. La fermeture des pores va s'accélérer lors du recuit; cette contraction s'accompagne d'une réduction du volume. Celle-ci s'opère dans le plan de la couche mince mais également dans l'épaisseur. L'autre source de contrainte provenant des recuits est la possible différence des coefficients de dilatation thermique entre le matériau déposé sous forme de couche mince et le substrat. Le substrat, beaucoup plus épais que la couche, va alors imposer sa déformation à la couche mince, celle-ci étant fixée au substrat. Des fissurations ou des craquelures destructives peuvent apparaître afin de relaxer le film. De tels défauts doivent être évités car ils peuvent rendre les échantillons inutilisables pour leurs études ou leurs applications.

II.7 PRINCIPAUX AVANTAGES DU PROCEDE SOL-GEL

Au travers des paragraphes précédents, nous avons pu voir que le procédé sol-gel présente de nombreux avantages, parmi lesquels nous pouvons citer :

- Faible coût énergétique : une température de synthèse beaucoup plus basse que celle requise par les techniques de dépôt classiques ;
- L'obtention d'un matériau final d'une grande pureté et au sein duquel les éléments constitutifs de la matrice sont répartis de façon homogène : ceci s'explique par l'utilisation de précurseurs moléculaires en solution ;

- L'obtention de matériaux sur mesure : le contrôle des réactions de condensation en utilisant des complexants, des surfactants ou des dispersants, permet d'orienter la polymérisation et d'optimiser les caractéristiques du matériau en fonction de l'application envisagée ;
- Une possibilité de dopage relativement simple en phase sol. La répartition des dopants introduits dans la matrice est homogène et sans phénomène de ségrégation ;
- Possibilité de la synthèse de matériaux hybrides organo-inorganiques ;
- Une grande versatilité de mise en forme : fibres, poudre, monolithes et couches minces, ce dernier type de mise en forme étant particulièrement intéressant pour des applications dans le domaine de la photonique, domaine auquel sont destinés nos matériaux ;
- La stoechiométrie peut être facilement contrôlée ;
- La possibilité de synthétiser des oxydes mixtes grâce au mélange en solution de plusieurs types de précurseurs alcoxydes [78].

II.8 CONCLUSION

Ce deuxième chapitre a été consacré à une étude bibliographique présentant une description soignée sur le procédé sol-gel. Après avoir exposé les principes généraux de la chimie sol-gel, nous avons réalisé une description détaillée sur les mécanismes réactionnels, les principaux paramètres de dépôt et les différentes techniques de mise en forme de matériaux en couches minces. Nous avons clôturé ce chapitre par une présentation des principaux avantages de la méthode sol-gel. Ce sont ces avantages qui nous ont incités à choisir cette méthode pour la synthèse de nos nanomatériaux dédiés pour ce travail de mémoire ainsi que pour les travaux envisageables en perspectives.

CHAPITRE III :

**PROTOCOLE EXPERIMENTALE ET
TECHNIQUES DE
CARACTERISATION**

CHAPITRE III : PROTOCOLE EXPERIMENTAL ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION

Ce chapitre est structuré en deux parties. La première partie est consacrée à la préparation de nos diverses couches minces de dioxyde de titane TiO_2 par la technique de trempage retrait "Dip-Coating". Pour cela toute la procédure expérimentale de synthèse avec ses différentes étapes et conditions de préparation est décrite soigneusement. La deuxième partie traite les diverses techniques utilisées pour la caractérisation de nos échantillons. En effet, Nous avons distingué trois types de caractérisations : structurales, morphologiques et optiques.

III.1 ELABORATION DES COUCHES MINCES DE TiO_2

La procédure expérimentale suivie pour la préparation de nos couches minces de TiO_2 est inspiré du schéma représenté sur la figure III.1. Elle comporte trois étapes principales : la préparation des sols, le dépôt des couches minces et le traitement thermique des échantillons.

III.1.1 Préparation des sols de TiO_2

Le précurseur utilisé dans la préparation des sols de TiO_2 , est le tétraisopropoxyde de titane $Ti(i-OC_3H_7)_4$, en anglais « Titanium Tetra Iso-Propoxyde » (TTIP : 97% Alfa Aesar). Les autres réactifs utilisés sont l'éthanol (EtOH, 100%, BioChem), l'acide chlorydrique (HCl, 36%, Stinnes Chemicals-Deutschland) et l'eau distillée.

Pour la préparation du sol, deux solutions, *Se* (en référence à l'eau) et *Sa* (en référence à l'alcoxyde), ont été préparées séparément et dans l'ordre, *Se* suivie de la préparation de *Sa*. La solution *Se*, qui contient le mélange eau, acide et une partie de la quantité appropriée d'alcool, a été préparée dans un bécher sous agitation. La solution *Sa*, contenant le tétraisopropoxyde de titane et le reste de l'alcool, a été préparée dans un autre bécher et mise sous agitation. Le sol est préparé en ajoutant *Se* à *Sa*, sous agitation vigoureuse et à un débit constant réglé par une pompe à 1ml/min. On obtient ainsi une solution transparente et non visqueuse. La solution sera utilisée, soit immédiatement après préparation, soit après vieillissement à température contrôlée, pendant un temps variant de plusieurs heures à plusieurs jours. Dans notre cas, les sols obtenus ont été utilisés immédiatement pour le dépôt, étant donné qu'ils ont été préparés dans des conditions idéales des sols stables et reproductibles.

Idéalement, pour obtenir de très bonnes qualités de couches minces, la préparation des sols, à partir de ce précurseur, devrait être effectuée sous balayage d'azote, et ce afin d'éviter le contact de

l'alcoxyde avec l'air. Néanmoins, dans le cadre de notre travail, la préparation des sols a été effectuée dans une atmosphère ambiante tolérable, c'est-à-dire avec un taux d'humidité très réduit.

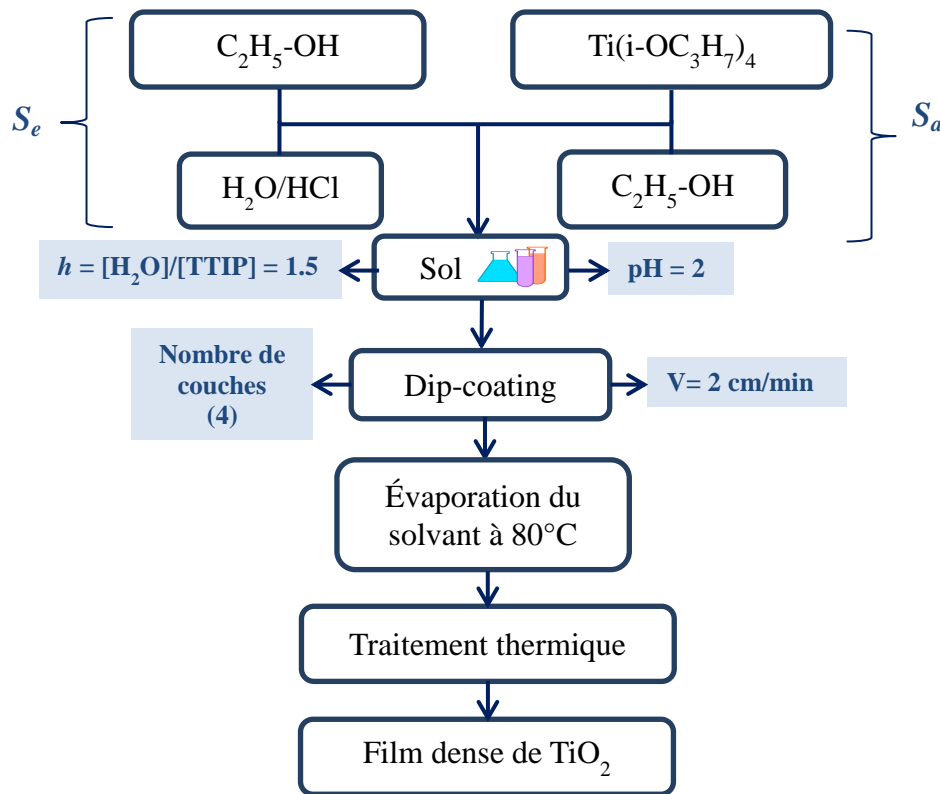


Figure III.1 : Schéma de préparation des couches minces de TiO₂.

Composition chimique des sols de TiO₂ : Comme on l'a mentionné auparavant, le sol précurseur de TiO₂, est composé à base du tétraisopropoxyde de titane, d'éthanol, d'eau distillée et d'acide chlorhydrique. Le sol a été préparé avec les paramètres suivants : la concentration de l'alcoxyde [Ti] de 0,9 M, le taux d'hydrolyse ($h = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{Ti}]$) de 1,5 (valeur incluant l'eau contenue dans l'acide). On a utilisé un sol à $\text{pH} = 2$ pour le dépôt des films multicouches "4 couches". La composition chimique des sols de TiO₂ préparée, est celle qui convient à l'aboutissement des conditions optimales de synthèse dans notre étude (sol stable pendant une année).

III.1.2 Dépôt des couches minces de TiO₂ par dip-coating

Les substrats utilisés pour le dépôt de nos couches minces de TiO₂ sont des plaquettes de verre de dimensions 75×25×1 mm. Ces substrats sont d'abord nettoyés dans un bain ultrasons composé d'eau et de savon (« Micro 90 » Bioblock Scientific) pendant 10 mn et à une température de 60°C. Ils sont ensuite rincés à l'eau distillée, à l'éthanol et à l'acétone successivement.

Le dip-coater qui a été utilisé pour le dépôt des films est de marque "KSV Dip Coater" de l'industrie "KSV Instruments" (figure II.2). Ce dispositif est assisté par un ordinateur qui commande un moteur pilotant le déplacement des échantillons verticalement, à l'aide d'un logiciel "Windows Dip Coater software". Ainsi, sont contrôlés, les vitesses de descente et de montée des substrats et, éventuellement, les temps d'immersion et de séchage intermédiaires des échantillons. Par ailleurs, les dépôts ont été réalisés dans une enceinte close afin de limiter les problèmes d'évaporation incontrôlée qui pourrait avoir un effet sur la reproductibilité du séchage des dépôts.

Le bécher utilisé est de capacité 25 ml, destiné spécialement pour le trempage des substrats relativement de moindres dimensions. De plus ce volume très réduit du bécher permet d'économiser l'alcoxyde, on utilisant seulement une faible quantité de sol.

Après trempage intégral du substrat (la plaque reste plongée dans le sol pendant 60 secondes), on retire le substrat avec une vitesse constante, loin du sol. Ainsi, des couches ont été préparés dans les mêmes conditions atmosphériques, avec une vitesse de dépôt de 2 cm/mn. Dans le cas où les deux faces du substrat ne doivent pas être revêtues tout à la fois, la monocouche déposée sur l'une des deux faces est enlevée tout de suite après le dépôt en frottant cette face avec un coton-tige imbibée d'acide chlorhydrique.

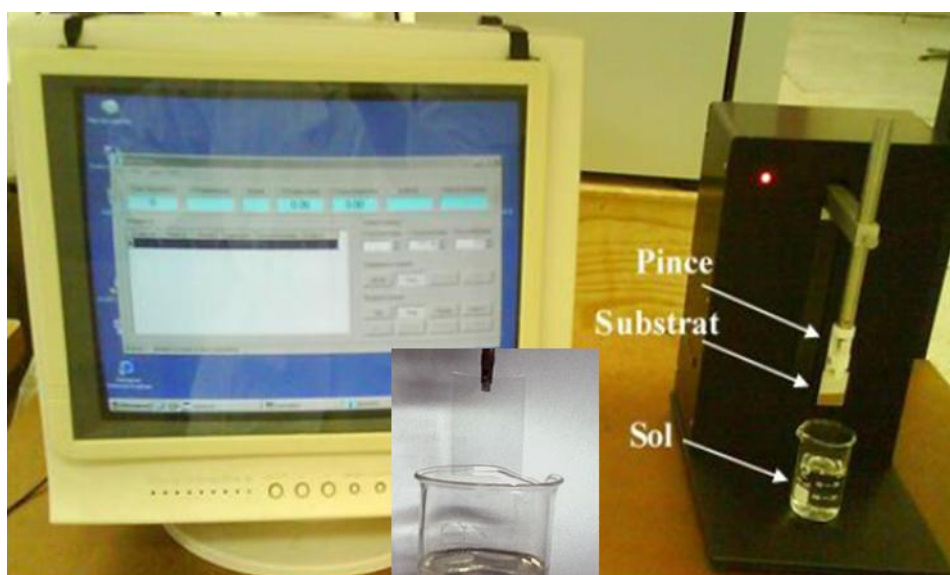


Figure III.2 : Photographie du dispositif de trempage retrait.

III.1.3 Traitement thermique des couches minces

Après chaque trempage, les films subissent immédiatement un séchage à 80°C pendant 10mn, permettant l'évaporation du solvant. Cette procédure est répétée quatre fois pour nos multicouches.

Par la suite, les échantillons ont été traités thermiquement, en utilisant un programme du four comme celui de la figure III.3.

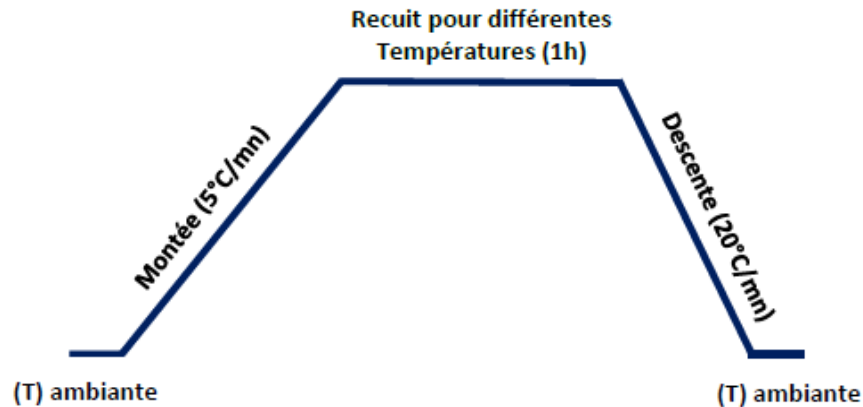


Figure III.3 : Programme de traitement thermique des échantillons.

Le programme de recuit utilisé consiste en une chauffe du four à une vitesse de 5 °C/min jusqu'à la température désirée, puis un palier de 1h pour la température désirée (300, 500 et 600 °C) et enfin un refroidissement jusqu'à la température ambiante à une vitesse de 20°C/min.

Le traitement thermique est seulement utilisé pour transformer les couches minces de l'état amorphe à l'état poly-cristallin. Il permet également d'éliminer les résidus de solvant, de précurseur n'ayant pas réagi et de matières non polymérisées. La température du four et la durée du recuit sont des paramètres importants qui influent sur les propriétés des couches minces obtenues.

III.2 TECHNIQUES DE CARACTERISATION

Les couches minces de TiO₂ élaborés par le procédé sol-gel selon le mode opératoire décrit précédemment ont été caractérisées par plusieurs techniques. Ces dernières ainsi que le principe de fonctionnement des appareils utilisés seront présentés brièvement en mettant en évidence leur utilité par rapport à cette étude. Ainsi, seront concernées les analyses structurales, morphologiques et optiques de nos films en utilisant les moyens de caractérisation tels que : la diffraction des rayons X, la microscopie à force atomique et la spectroscopie UV-visible.

III.2.1 Diffraction des Rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode d'analyse non destructive qui permet d'obtenir des informations sur la structure cristalline des matériaux. Elle permet notamment de connaître la qualité cristalline des matériaux et de remonter à d'autres informations telles que la nature des phases constitutives des matériaux, leurs paramètres de maille, leurs orientations préférentielles, leurs tailles de grains et leurs contraintes [79]. Le principe repose sur la mesure de

l'intensité d'un rayonnement X monochromatique diffracté par les différentes familles de plans réticulaires du matériau cristallisé (figure III.4).

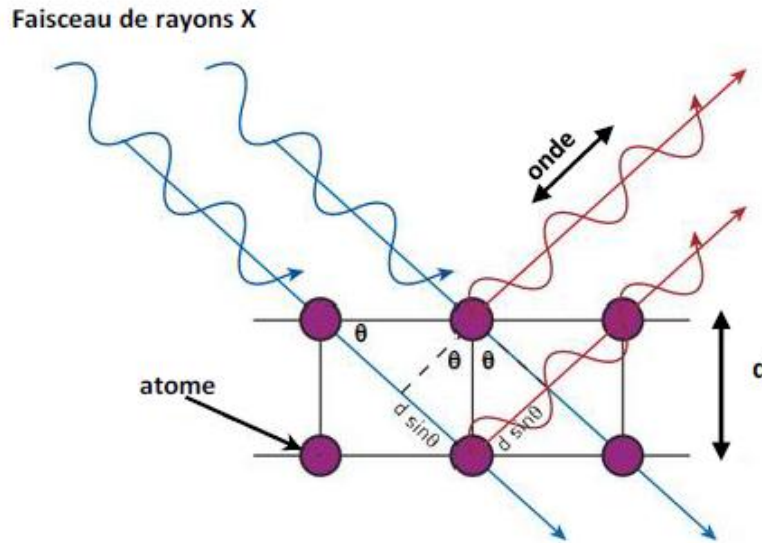


Figure III.4 : Schéma du principe de la diffraction des rayons X.

Cette intensité étant maximale lorsque la loi de Bragg est satisfaite :

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad (\text{III.1})$$

Où d_{hkl} est la distance inter-réticulaire associée à la famille de plans (hkl) , θ est l'angle de diffraction, λ est la longueur d'onde des rayons X employés, et n est l'ordre de diffraction.

Donc en fonction de la géométrie du système cristallographique et des atomes qui la composent, des phases cristallines présenteront des diffractogrammes avec des angles de diffraction et intensités spécifiques à chaque phase cristalline.

Le faisceau de rayons X monochromatique est produit par une anticathode bombardée par des électrons accélérés sous une tension variant de 30 à 45 kV. Le diffractomètre est équipé de fentes à l'avant du porte échantillon tournant d'un mouvement uniforme autour d'un axe situé dans son plan (cercle goniométrique), permettant ainsi d'augmenter le nombre d'orientations possibles des plans réticulaires, de telle sorte à obtenir simultanément tous les faisceaux susceptibles de diffracter.

Le diffractomètre peut fonctionner suivant deux modes :

- Diffraction de rayons X classique $\theta/2\theta$ pour la caractérisation des poudres;
- Diffraction de rayons X en incidence rasante $\alpha/2\theta$, où α est l'angle (de l'ordre de $0,5^\circ$) que forme le faisceau incident rasant avec la face avant de l'échantillon (technique adaptée à l'étude des couches minces).

Le diffractomètre est couplé à un micro-ordinateur ce qui permet le traitement des diffractogrammes. Un logiciel est utilisé basé sur les fiches J.C.P.D.S faisant correspondre les distances inter réticulaires d aux angles 2θ enregistrés.

Le diffractomètre utilisé dans notre étude est un Panalytical X'Pert Pro en géométrie Bragg Brentano par réflexion (figure III.5), où l'échantillon est fixe, mais le détecteur et la source sont en mouvement. Le diffractomètre est équipé d'un détecteur spatial X'celerator qui permet de couvrir une gamme d'environ 2 degrés avec une résolution de $0,017^\circ$ en 2θ . La radiation X utilisée est la raie $K\alpha$ d'une anticathode en cuivre ($\lambda \text{ Cu } K\alpha = 1,54056 \text{ \AA}$). Les conditions d'excitations sont : $U = 40 \text{ kV}$ et $I = 30 \text{ mA}$.



Figure III.5 : Diffractomètre Panalytical X'Pert Pro de type Bragg-Brentano.

III.2.2 Microscopie à force atomique

Le microscope à force atomique (AFM : Atomic Force Microscopy) fait partie de la famille des microscopes à champ proche (ou microscopes à sonde locale). Il dérive du microscope à effet de tunnel (STM) mis au point en 1982 par Binnig et Rohrer d'IBM (prix Nobel de physique en 1986). Le microscope AFM est inventé qu'en 1986 par Gerd Binnig, Calvin Quate et Christoph Gerber [80], pour remédier aux insuffisances du microscope STM qui est adapté uniquement à l'étude des matériaux conducteurs. Ainsi, il permet l'analyse topographique tridimensionnelle des surfaces non conductrices de courant avec une très haute résolution pouvant aller jusqu'à la résolution atomique. Cette technique est aussi capable de donner des informations sur les propriétés de surface : propriétés viscoélastiques, études tribologiques, mesure de forces d'adhésion, possibilité d'imager les composantes magnétiques ou électriques. Les études peuvent être réalisées sur tous types d'échantillons : métaux, polymères, molécules adsorbées, échantillons sous forme de pièces, de films, de fibres, de poudres, que ce soit à l'air, en atmosphère contrôlée ou en milieu liquide.

Le principe de l'AFM est de balayer la surface d'un échantillon à l'aide d'un levier muni d'une pointe idéalement atomique pour en avoir une image en trois dimensions avec une résolution spatiale allant de quelques dizaines de microns au dixième de nanomètre. La détection du relief se fait à l'aide d'un rayon laser réfléchi sur le levier qui supporte la pointe en mesurant les forces d'interaction entre la pointe et la surface de l'échantillon (Figure III.6).

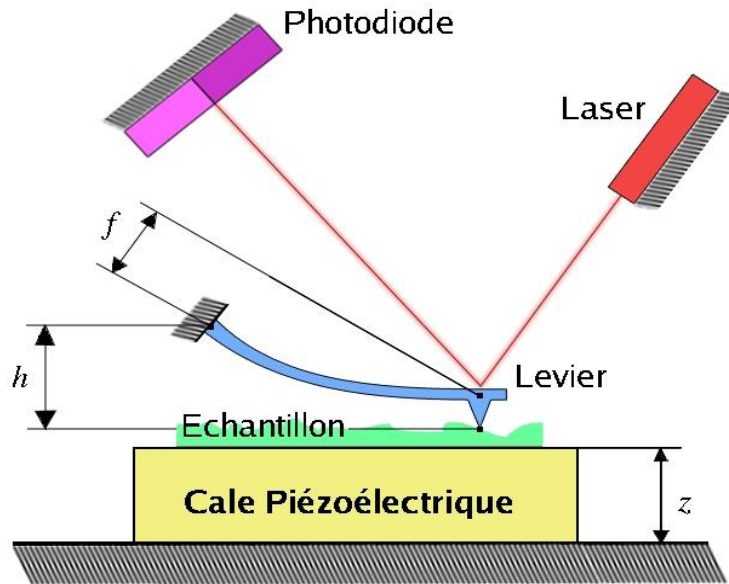


Figure III.6 : Schéma de structure d'un microscope à force atomique

Le déplacement ou le balayage est assuré par un système piézoélectrique. Ce dernier, permet le déplacement du support d'échantillon dans les directions x et y pour sonder la surface. Ensuite, étant relié à la photodiode, il permet d'ajuster la hauteur z de l'échantillon pour garder une valeur de force constante entre la pointe et l'échantillon. Ces déplacements sont ainsi enregistrés et transmis au système informatique pour permettre une analyse et une représentation en trois dimensions de la surface analysée. Le microscope à force atomique, permet une visualisation de l'échantillon avec une résolution de 10 nm en x et y . Selon z la résolution est d'environ 1 Å.

Les microscopes à force atomique peuvent être utilisés selon différents modes.

- Mode contact:

Dans le mode contact, le levier muni de la pointe détectrice appuie sur l'échantillon en analyse. Une force répulsive entre la surface et la pointe se crée car il y a répulsion des électrons de l'échantillon et de la pointe. Dans ce cas, l'interaction faible entre l'échantillon et la pointe est maintenue constante en changeant la hauteur de l'échantillon dans l'appareil. La variation de la hauteur donne la hauteur de la surface à l'endroit étudié.

- Mode contact intermittent ou tapping

Dans ce mode, le levier est mis en oscillation à une fréquence donnée d'une centaine de kilohertz (kHz) et à une amplitude fixe. Dans ce cas, l'échantillon exerce une force d'attraction (type van der Waals) de courte portée sur le levier et la pointe. L'amplitude de l'oscillation change. Elle est maintenue constante par déplacement de la hauteur z de l'échantillon [81].

- Mode non-contact

Ce mode est analogue au mode contact, mais en fixant la distance pointe-échantillon de 50 à 150 Å. Dans ce cas, on utilise aussi les forces attractives exercées par l'échantillon sur l'ensemble levier-pointe.

Avantages et inconvénients de l'AFM

La technique d'imagerie par force atomique, permet de descendre au plus bas de l'échelle d'observation actuellement réalisable. Cette technique comporte des avantages et des inconvénients.

- L'AFM permet la visualisation en 3D de l'échantillon.
- Elle permet l'observation d'échantillons conducteurs ou non du courant électrique ainsi que celle de surfaces molles (en mode tapping).
- Les conditions d'utilisation ne nécessitent pas un important temps de préparation.
- L'AFM peut fonctionner dans l'air contrairement à la STM qui doit fonctionner dans le vide.
- Cette technique permet aussi d'observer des échantillons et de suivre leur évolution au cours du temps. C'est une méthode très utilisée en biologie.
- Un inconvénient est que l'échantillon peut parfois être dégradé par la pointe d'analyse, surtout en mode contact ou la pointe se désagrège assez rapidement.
- Les hauteurs déduites de l'analyse par le système de balayage peuvent parfois être faussées (surtout en mode tapping) en fonction du type de pointe utilisée.
- Pour le mode non-contact, de nombreuses exigences sont requises pour éliminer toute interférence dans l'analyse.
- Enfin, l'AFM, permet de descendre à très basse échelle, mais nécessite un temps d'analyse plus long, non négligeable par rapport aux autres techniques de microscopie.

Dans le cadre du présent travail, nous avons utilisé un microscope à force atomique de l'université Annaba de marque Nanosurf easyScan 2 en mode contact à température ambiante (figure II.8). Nous avons aussi utilisé le logiciel de traitement d'image Gwyddion [82] pour le calcul de la rugosité quadratique moyenne (R_{rms}) des couches minces déposées.

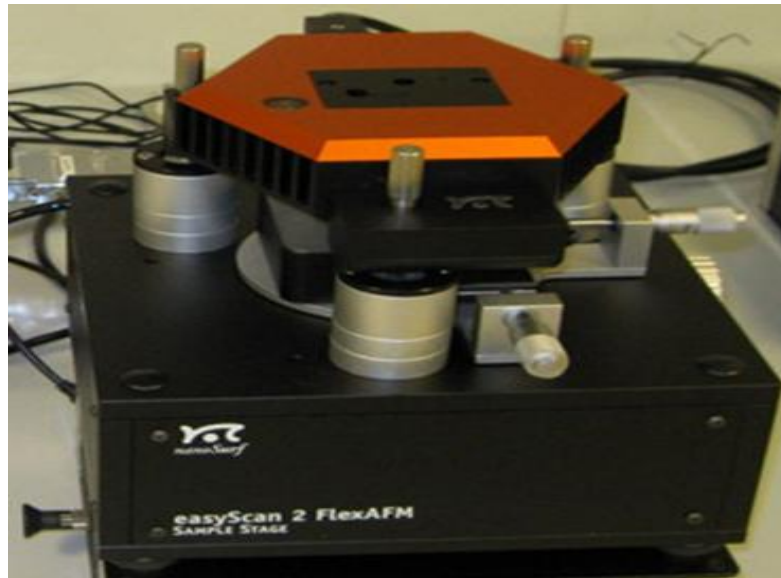


Figure III.7 : Microscope à force atomique Nanosurf easyScan 2 FlexAFM.

III.2.3 Photospectrométrie 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 [83]. Le spectrophotomètre renferme une source constituée de deux lampes qui fournissent un continuum d'émission sur toute la gamme de longueur d'onde UV Visible. Un monochromateur, 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 le faisceau traverse l'échantillon et la référence. Enfin, un amplificateur permet de comparer l'intensité en sortie par rapport à l'intensité d'émission [84]. La figure III.8 illustre le principe de la transmission de la lumière par une couche mince déposée sur un substrat transparent. La lumière incidente traverse la couche mince déposée, le substrat pour franchir finalement l'interface substrat-air et arriver au capteur du spectrophotomètre.

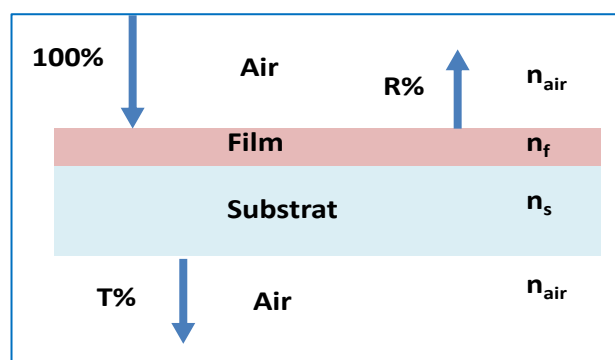


Figure III.8 : Transmission de la lumière par un film déposé sur un substrat transparent.

La spectrophotométrie uv-visible est une technique d'analyse optique permettant d'étudier la réflexion, la transmission et l'absorption des matériaux. Elle permet d'atteindre également d'autres caractéristiques telles que l'épaisseur, la dispersion des indices optiques ainsi que le gap optique des films déposés. La figure II.9 illustre la configuration d'un spectrophotomètre.

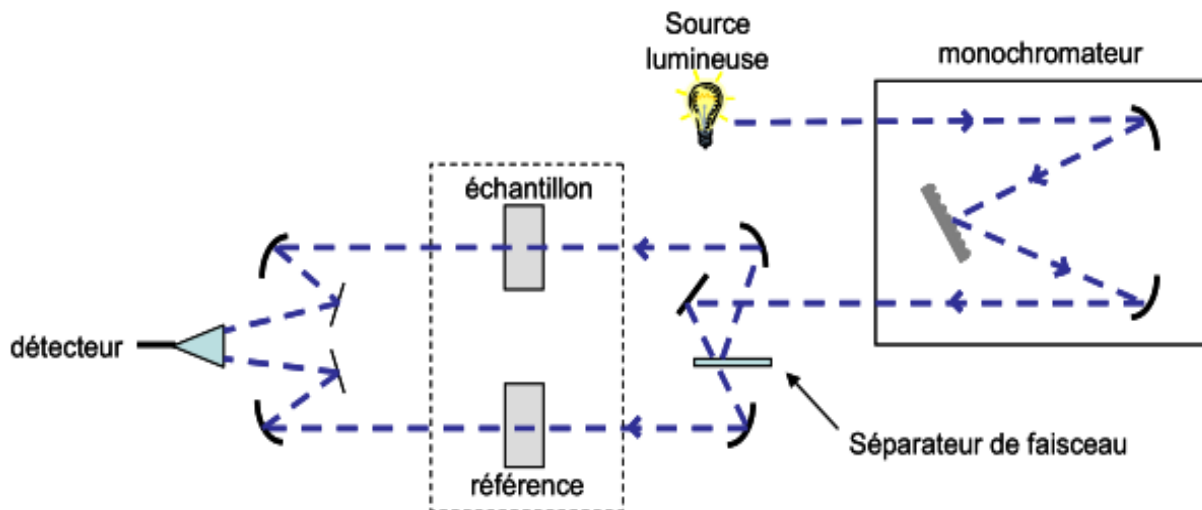


Figure II.10 : Configuration du spectrophotomètre

Pour étudier les propriétés optiques de nos échantillons, nous avons réalisé les mesures à l'aide d'un spectrophotomètre Safas UVmc² UV-Visible de l'université Bejaia, utilisable dans la gamme 300-1000 nm.

III.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté dans une première partie une description bien détaillée des travaux d'élaboration de nos couches minces de TiO₂ par la technique Dip-Coating. Le protocole de préparation ainsi que les différents paramètres de fabrication ont été soigneusement présentés. Dans une deuxième partie, nous avons exposé les différentes techniques de caractérisation auxquelles nous avons eu recours pour l'analyse des propriétés structurales, morphologiques et optiques des couches minces de TiO₂. Les résultats obtenus seront présentés et discutés dans le chapitre suivant.

CHAPITRE IV :
RESULTATS ET DISCUSSION

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION

Dans ce chapitre, tous les résultats obtenus seront présentés et discutés. L'étude porte sur l'effet du recuit sur les propriétés structurales, morphologiques et optiques des couches minces de TiO₂ élaborées avec la technique Dip-Cating. En effet nos couches minces ont été déposées dans les mêmes conditions avec une vitesse de retrait 2 cm/min sur un substrat de verre et ont subi des traitements thermiques à différentes températures : 300, 500 et 600°C pendant 1h en utilisant un sol à pH fixe (pH = 2).

L'objectif de l'étude est de déterminer la température optimale de recuit qui permet l'obtention de couches minces de TiO₂ de bonnes qualités physiques et présentant de bonnes propriétés optiques.

La première partie de ce chapitre est consacrée à l'étude de l'effet du recuit sur les propriétés structurales. Ainsi, nous déterminons le profil de cristallisation de nos films en fonction de la température de recuit.

La deuxième partie concerne l'étude de l'effet du recuit sur les propriétés morphologique des couches minces de de TiO₂. Donc, on va étudier l'influence de la température de recuit sur la morphologie et l'état de surface des films notamment la rugosité moyenne (R_{rms}).

La troisième partie est réservée à l'effet du recuit sur les propriétés optiques des couches minces de TiO₂. La caractérisation optique des films de TiO₂ a été réalisée en étudiant en détail leurs propriétés intrinsèques, telles que : la transparence et l'énergie du gap optique E_g .

IV.1 CARACTERISATION STRUCTURALE

La structure des phases des films multicouches de TiO₂ obtenues a été étudiée par diffraction des rayons X en fonction de la température de recuit. La figure IV.1 montre les diffractogrammes (RX) des films traités thermiquement pendant une heure (1h) à différentes températures (300, 500 et 600°C). Sur le diffractogramme X relatif au traitement thermique de 300°C, on ne remarque aucun pic, ceci caractérise certainement l'état amorphe de ces films. Cette température est très inférieure aux températures de cristallisation des films de TiO₂ requises par la voie sol-gel. Ces résultats sont en conformité avec les travaux antérieurs [85] qui suggèrent que les films de TiO₂ sont maintenus amorphes à des températures de recuit inférieures à 350 °C. Cependant, après traitement thermique des films multicouches à 500 °C, nous constatons l'apparition de deux pics. Selon le fichier JCPDS

n° 04-0477, ces pics sont attribués à la phase anatase de TiO₂. Le premier pic de forte intensité, relatif au plan de diffraction (101) et le deuxième pic de faible intensité correspondant au plan de diffraction (200). D'après le diffractogramme X relatif au traitement thermique de 600°C, nous remarquons, en plus des pics correspondants au plan de diffraction (101) et (200), un autre pic de très faible intensité, relatif au plan de diffraction (004) et correspondant également à la phase anatase. De plus on découvre la naissance d'un pic autour de 28° (2θ) correspondant au plan de diffraction (110) et caractérisant la phase rutile.

On remarque, clairement, d'après la figure IV.1 que la cristallinité de la phase anatase augmente avec la température de traitement thermique, ce qui se traduit par des pics plus étroits et mieux définis du spectre du film recuit à 600 °C, notamment le pic principal correspondant au plan de diffraction (101).

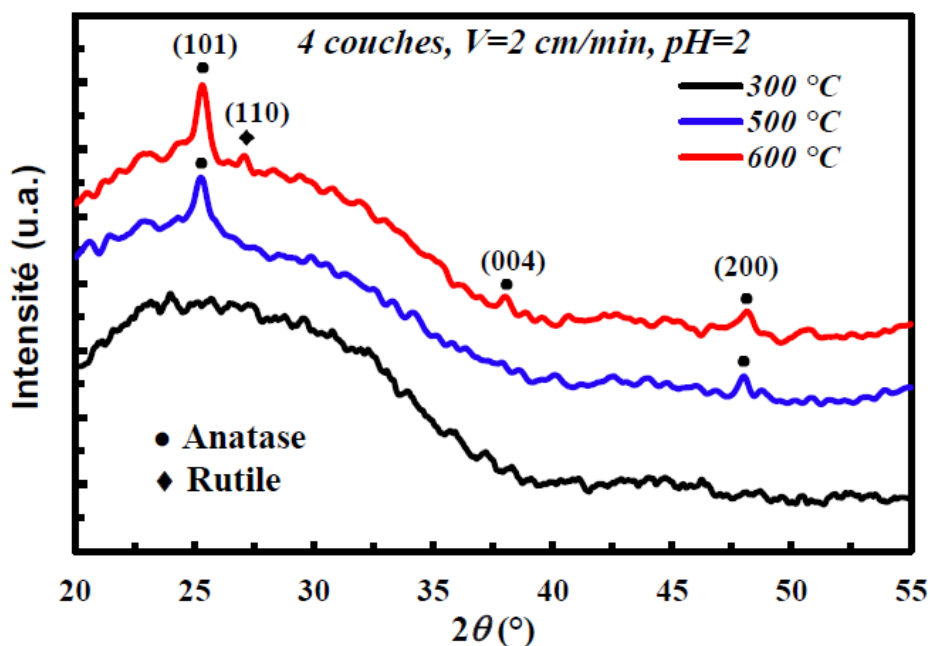


Figure IV.1 : Diffractogrammes RX des films multicouches de TiO₂ recuits pendant 1h à différentes températures.

IV.2 CARACTERISATION MORPHOLOGIQUE

L'étude morphologique, menée sur la surface de nos échantillons, a été effectuée par Microscopie à Force Atomique (AFM). La figure IV.2 montre les images AFM sur des surfaces de $2,0 \times 2,0 \mu\text{m}^2$ pour les films TiO₂ multicouches recuits pendant 1heure à 500°C et 600°C. Les deux échantillons se caractérisent par un dépôt homogène et de morphologie qui semble être influencée par la température de recuit. A partir de ces images, les valeurs de la rugosité moyenne quadratique (R_{rms}) "Root Mean Square Roughness" ont été évaluées à 2,32 et 2,73 nm respectivement pour les films

recuits à 500°C et 600°C. Ces valeurs sont synonymes de la bonne qualité des couches élaborées et nous permettent de d'espérer à des propriétés optiques satisfaisantes. Nos résultats sont en accord avec des travaux précédents cités dans la littérature [86]

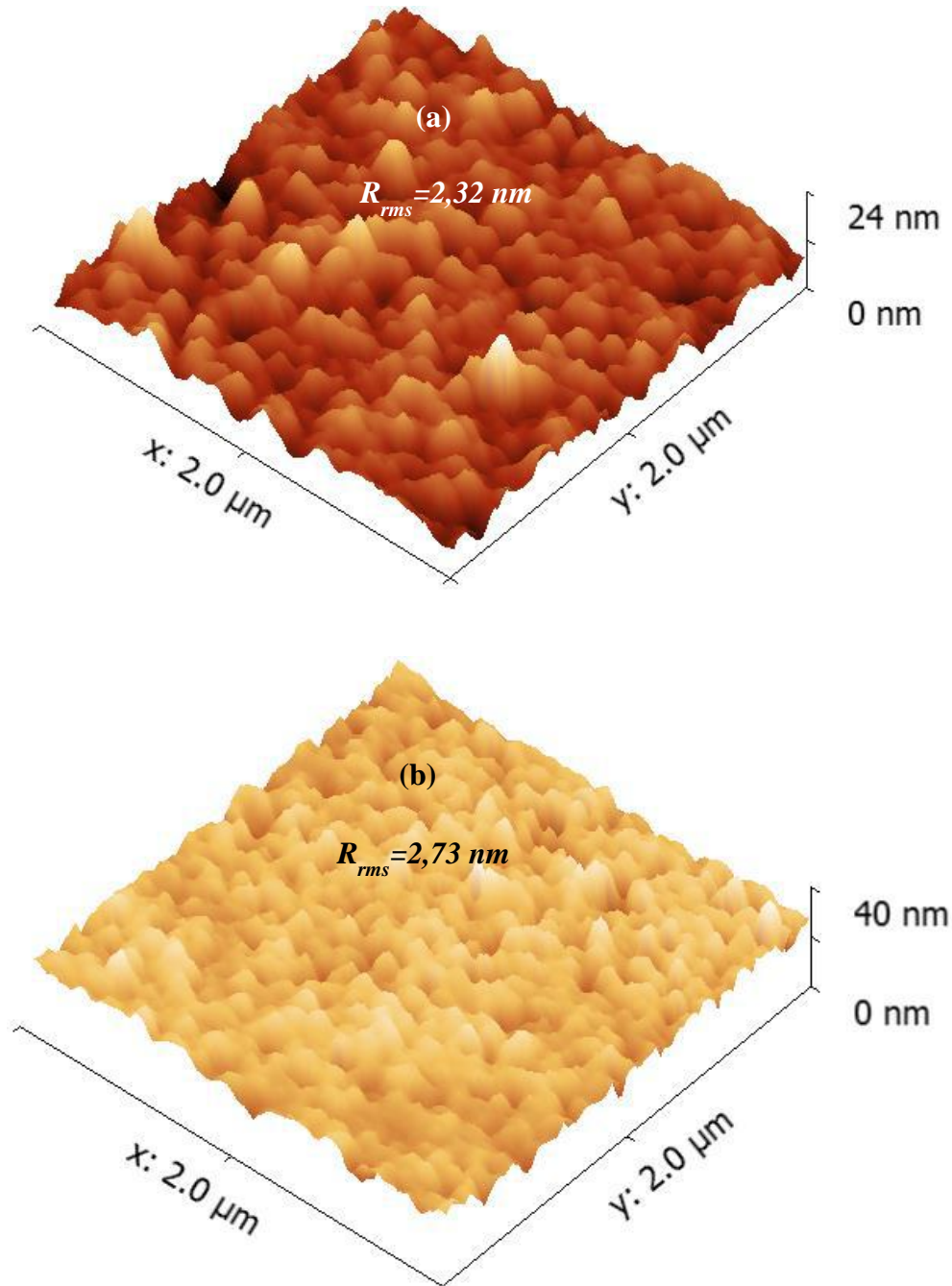


Figure IV.2 : Images AFM des films multicouches de TiO₂ déposés recuits pendant 1h à des températures : (a) 500°C et (b) 600°C.

IV.3 CARACTERISATION OPTIQUE

Les propriétés intrinsèques, telles que la transparence et l'énergie du gap optique ont été étudiées sur la base des spectres de transmission de la spectroscopie UV-Visible.

IV.3.1 Transmission optique

Les spectres de transmission optique obtenus à des longueurs d'onde variant de 200 à 900 nm des films multicouches de TiO₂ recuits pendant 1h à différentes températures sont présentés sur la figure IV.3.

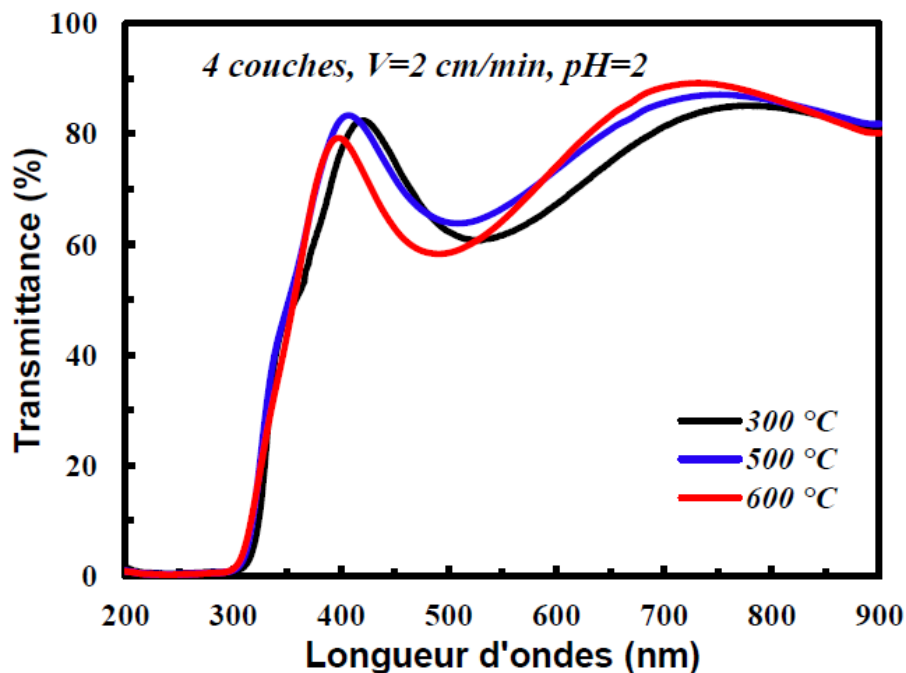


Figure IV.3 : Variation de la transmission optique en fonction de la longueur d'onde des films multicouches de TiO₂, recuits pendant 1h à différentes températures.

Les résultats indiquent que tous les films préparés possèdent une transmittance moyenne de la lumière supérieure à 77 % dans le domaine du visible. La transparence des films semble être légèrement influencée par la température de recuit, cela apparaît clairement dans la diminution de la transmittance optique en fonction de la température de recuit (entre les films recuit à 500°C et 600°C). Cette baisse de la transmittance est due probablement à l'augmentation de la rugosité de la surface des films et de l'absorption intrinsèque du TiO₂ avec la température de recuit.

Comme caractéristique générale bien connue, les spectres des films montrent des ondulations lorsque l'épaisseur augmente, ce qui représente une caractéristique de l'interférence de la lumière [87]. Nous constatons également un déplacement de la position du point maximum vers les petites

longueurs d'onde lorsque la température augmente, ceci renseigne sur la diminution de l'épaisseur des films (ex : 194 nm à 300°C et 166 nm à 500°C).

La chute abrupte de la transmittance pour les longueurs d'ondes entre 300 et 400 nm qui correspond à l'absorption du TiO₂, est due principalement à la transition entre la bande de valence et la bande de conduction. De plus en raison de l'absorption fondamentale au voisinage de la bande interdite, la transmission décroît fortement lorsque la longueur d'onde atteint le domaine UV. Nous remarquons aussi que la limite d'absorption se déplace vers les grandes longueurs d'onde quand l'épaisseur du film augmente. Ce résultat corrèle bien avec la variation dans le gap optique.

IV.3.2 Energie du gap optique

L'énergie du gap optique (E_g) des couches minces peut être calculé à partir de leurs spectres de transmission suivant deux méthodes : la première méthode utilise le modèle proposé par Tauc [88] alors que la deuxième est basée sur la dérivée de la transmittance par rapport à l'énergie (dT/dE) [89].

Dans ce travail, nous avons utilisé la deuxième méthode jugée plus précise. De plus elle a été validée expérimentalement et utilisée par plusieurs chercheurs pour la détermination de l'énergie de la bande optique interdite de semi-conducteurs à gap direct [90, 91]. Dans ce qui suit, une brève description de cette méthode sera présentée [92]. La transmission à travers un film mince peut être déterminée approximativement par l'équation suivante :

$$T(E) \approx (1 - R(E))^2 \exp(-\alpha(E)d) \quad \text{IV.1}$$

Où E est l'énergie de la lumière incidente, R est la réflectance, d est l'épaisseur du film et α est le coefficient d'absorption du matériau.

Cette méthode de détermination de l'énergie du gap est basée sur le fait que pour les semi-conducteurs à gap direct, le coefficient d'absorption α dépend de l'énergie du photon E selon l'équation suivante :

$$\alpha(E) = \frac{A}{En(E)} \sqrt{E - E_g} \quad \text{IV.2}$$

où $n(E)$ est l'indice de réfraction dépendant de l'énergie et A est une constante indépendante de l'énergie de la lumière incidente.

Pour obtenir la dérivée de la transmission, nous avons besoin d'étudier le comportement de la réflectance au voisinage de E_g . Il a été montré que lorsque $E \rightarrow E_g$, les quantités $1 - R(E)$ et $dR(E)/dE$ resteront limitées pour toutes valeurs d'énergie proches de E_g , due à l'existence d'une queue de bande qui empêche un comportement de singularité [93]. Ainsi, pour la détermination des résultats de l'analyse, et en utilisant l'expression du coefficient d'absorption donné par l'équation (IV.2), la transmission à travers les semi-conducteur à gap direct peut-être présentée comme suit :

$$T(E) = \exp(-A^* (1/En(E))\sqrt{E - E_g}) \quad \text{IV.3}$$

Avec $A^* = A.d$

Ainsi, la dérivée première de $T(E)$ en fonction de l'énergie peut être exprimée par la relation suivante :

$$\frac{dT}{dE} = -A^* \left[-\frac{\sqrt{E - E_g}}{E^2 n(E)} - \frac{dn(E)}{dE} \frac{\sqrt{E - E_g}}{E(n(E))^2} + \frac{1}{2En(E)\sqrt{E - E_g}} \right] \exp(-A^* (1/En(E))\sqrt{E - E_g}) \quad \text{IV.4}$$

En supposant que $dn(E)/dE$ est continue au voisinage de E_g , on aura donc :

$$\lim_{E \rightarrow E_g} \frac{dT}{dE} = -A^* (-0 - 0 + \frac{1}{0}) \rightarrow -\infty \quad \text{IV.5}$$

Par conséquent, l'expression dT/dE présente une forte singularité à proximité de l'énergie de la bande du gap. En pratique, le phénomène d'absorption réduit la divergence et permet d'obtenir une valeur bien définie du minimum du pic, tels que illustré dans la figure IV.4. Ainsi, la position du pic représente une mesure de E_g .

Les résultats obtenus sont présentés sur la figure IV.4, indiquant que les valeurs du gap optique des films multicouches traités thermiquement pendant 1h à 500 et 600°C sont respectivement de 3,713 et 3,735 eV.

On constate que l'énergie du gap des films augmente en fonction de la température de recuit. Ce résultat est distinctif car il est rapporté dans la littérature que l'énergie du gap des films minces de TiO₂ diminue avec l'augmentation de la température de recuit [94]. Ce phénomène peut être

expliqué d'une part par une nouvelle restructuration des cristallites (éclatement des grains) et d'autre part par un début de changement de phase au voisinage de 600°C.

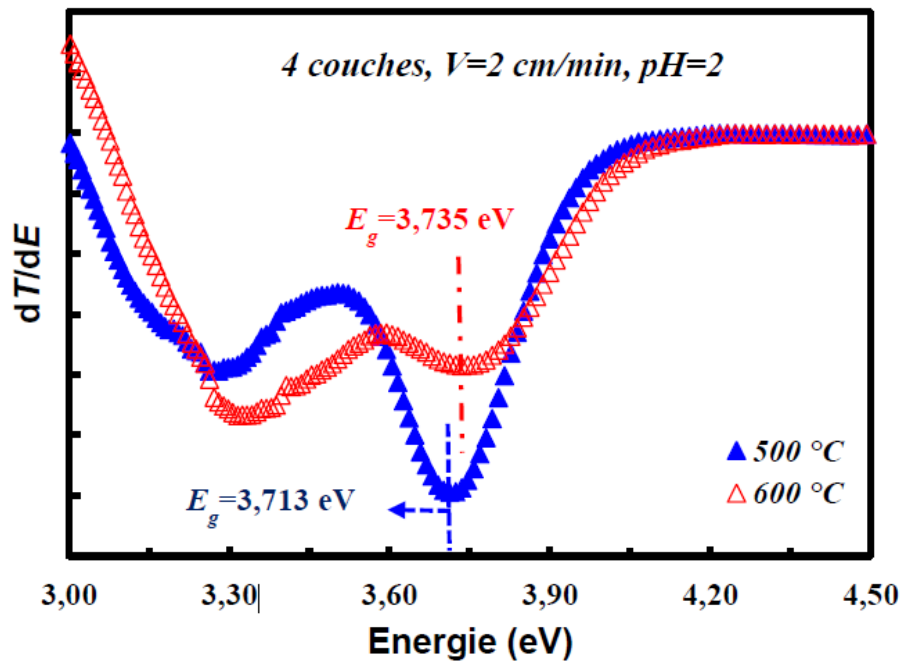


Figure IV.4 : Gap optique déterminé par la technique de la dérivée de la transmittance par rapport à l'énergie des films multicouches de TiO₂ recuits pendant 1h à 500 et 600°C.

IV.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié les propriétés structurales, morphologiques, optiques des couches minces de TiO₂ traités thermiquement pendant 1h à différentes températures de recuit. Cette étude est assurée en utilisant les techniques de caractérisation tels que : la diffraction des rayons X, la microscopie à force atomique et la spectroscopie UV-visible. Les résultats obtenus ont montré que les propriétés des films s'avèrent influencées par la température du recuit. L'optimisation de ce paramètre a montré que les films cristallisés recuits à 500°C sont homogènes, de bonnes qualités optiques (meilleure transparence et valeur de gap relativement élevée).

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

L'étude bibliographique a montré que le dioxyde de titane (TiO_2) est un matériau émergent qui possède des propriétés distinctives par rapport à ceux des semi-conducteurs classiques, permettant de l'utiliser dans diverses applications notamment dans le développement des performances des composants photoniques. Aussi, l'utilisation de ce matériau sous forme de couches minces permet de dépasser des contraintes et des limitations exigées par le cristal massif.

Il existe une large gamme de possibilités pour réaliser des couches minces de TiO_2 , sachant que les matériaux mis en œuvre pour élaborer des composants pour la photonique nécessitent une parfaite maîtrise de leur composition et de leur microstructure. La phase d'industrialisation de ces matériaux devrait être favorisée par la mise au point d'une méthode de synthèse simplifiée, peu coûteuse et soucieuse de répondre aux critères de développement durable, tout en conservant la qualité technologique de ces composants.

Dans ce travail de mémoire, nous avons synthétisé avec succès des couches minces de TiO_2 nano-structurées déposés sur substrats de verre par le procédé sol-gel et précisément avec la technique Dip-Coating. Le but principal de ce travail portait sur l'optimisation d'un paramètre de synthèse de grande importance à savoir : la température de recuit, en vue d'obtenir des couches minces de TiO_2 avec des caractéristiques prometteuses pour des applications en photonique.

En effet, l'effet de la température du recuit sur les propriétés structurales, morphologiques et optiques des films de TiO_2 a été soigneusement étudié en utilisant des moyens de caractérisation tels que : la diffraction des rayons X, la microscopie à force atomique et la spectroscopie UV-visible.

Les résultats obtenus par la diffraction des rayons X montrent que les films traités thermiquement pendant 1h à 300°C sont amorphes. Cependant, après recuit à 500°C , ces films sont cristallisés dans la phase anatase et que leur cristallinité s'améliore avec l'augmentation de la température de recuit.

L'analyse morphologique par la microscopie AFM a montré que tous les films sont homogènes. Bien que la surface des films soit globalement lisse, la morphologie et la rugosité de la surface s'avèrent influencées par la température du recuit. Ceci a été bien constaté avec l'augmentation de la rugosité des films en fonction de la température du recuit.

Les résultats d'analyse optique des films par la spectroscopie UV-visible indiquent que ces derniers ont une transmittance moyenne de la lumière supérieur à 77% dans le domaine du visible. Les valeurs de l'énergie du gap optique (E_g) des films recuit à 500 et 600°C sont respectivement de 3,713 et 3,735 eV. L'augmentation exceptionnelle de l'énergie du gap (E_g) des films en fonction de la température de recuit, indique que ce phénomène peut être lié à une nouvelle restructuration des cristallites lors d'un début de changement de phase au voisinage de 600°C.

Les résultats acquis au cours de ce travail ouvrent la voie à plusieurs perspectives. Tout d'abord, il est essentiel de comprendre parfaitement l'effet du pH sur les performances optiques des films de TiO₂. Pour cela il est souhaitable de faire une étude systématique sur l'effet du pH sur les propriétés des films TiO₂. De plus, la maîtrise du comportement des films de TiO₂ en fonction des paramètres de dépôt nous permet d'envisager la fabrication de composant pour d'éventuelles utilisations dans le domaine de la photonique.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] I. Hadjoub, T. Touam, A. Chelouche, M. Atoui, J. Solard, M. Chakaroun, A. Fischer, A. Boudrioua, L.H. Peng, Post-deposition annealing effect on RF-sputtered TiO₂ thin-film properties for photonic applications, *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, Vol. 122 (2016), 1-8.
- [2] X. Zhang, J. Chen, S. Jiang, X. Zhang, F. Bi, Y. Yang, Y. Wang, Z. Wang, Enhanced photocatalytic degradation of gaseous toluene and liquid tetracycline by anatase/rutile titanium dioxide with hetero-phase junction derived from materials, *Journal of Colloid and Interface Science* Vol. 588 (2021), 122-137.
- [3] A. Aboulouard, B. Gultekin, M. Can, M. Erol, A. Jouaiti, B. Elhadadi, C. Zafer, S. Demic, Dye sensitized solar cells based on titanium dioxide nanoparticles synthesized by flame spray pyrolysis and hydrothermal sol-gel methods: a comparative study on photovoltaic performances, *Journal of Materials Research and Technology*, Vol. 9 (2020), 1569-1577.
- [4] G. San Vicente, A. Morales, M.T. Gutiérrez, Sol-gel TiO₂ antireflective films for textured monocrystalline silicon solar cells, *Thin. Solid. Films.*, Vol. 403-404 (2002), 335-338.
- [5] T. Touam, L. Znaïdi, D. Vrel, I. Hadjoub, I. N. Kuznetsova, O. Brinza, A. Fischer, A. Boudrioua, Low optical loss nano-structured TiO₂ planar waveguides by sol gel route for photonic crystal applications, *Optical and Quantum Electronics*, Vol. 46 (2014), 23-37.
- [6] S. Shimada, K. Miyazawa, M. Kuwabara, An easy method for fabricating TiO₂ sol-gel photonic crystals using molds and highly concentrated alkoxide solutions, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 41 (2002), 291-293.
- [7] C. Garzella, E. Comini, E. Tempesti, C. Frigeri, G. Sberveglieri, TiO₂ thin Films by a novel sol-gel processing for gas sensor applications, *Sens. Actuators B-Chem.*, Vol. 68 (2000), 189-196.
- [8] M. Atoui, T. Touam, I. Hadjoub, A. Chelouche, B. Boudine, A. Fischer, A. Boudrioua, A. Doghmane, Structural, morphological, optical and waveguiding properties of sol-gel structured TiO₂ thin films, *Int. J. Nanotechnol.*, Vol. 12 (2015), 572-583.
- [9] L. Znaïdi, T. Touam, D. Vrel, I. N. Kuznetsova, A. Fischer, A. Boudrioua, Waveguiding properties of nanostructured TiO₂ thin films synthesized by sol-gel process, *AIP Conf. Proc.* 1400 (2011), 268-273.
- [10] A. Linsebigler, G. Lu, J. Yates, Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms and selected results, *Chem. Rev.*, Vol. 95 (1995), 735-758.
- [11] O. Carp, C. L. Huisman, A. Reller, Photoinduced reactivity of titanium dioxide, *Progress in Solid State Chemistry*, Vol. 32 (2004), 33-177.
- [12] A. W. Czanderna, C. N. R. Rao, J. M. Honig, The anatase-rutile transition. Part 1. Kinetics of the transformation of pure anatase, *Trans. Faraday Soc.*, vol. 54, pp. 1069–1073, 1958.
- [13] K-N P Kumar, growth of rutile crystallites during the initial stage of anatase to rutile transformation in pure titania and titania-alumina nanocomposites, *Scr. Metall. Mater.*, vol. 32, no. 6, pp. 873–877, 1995.

- [14] H. Zhang, J. Banfield, Understanding polymorphic phase transformation behavior during growth of nanocrystalline aggregates: insights from TiO₂, *Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 104 (2000), 3481.
- [15] H. Zhang, J. Banfield, Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania, *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 8 (1998), 2073.
- [16] A. Barnard, P. Zapol, L. A. Curtiss, Modeling the morphology and phase stability of TiO₂ nanocrystals in water, *Journal of Chemical Theory and Computation*, Vol. 1 (2005), 107.
- [17] S. D. Mo and W. Y. Ching, Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide. Rutile, anatase, and brookite, *Physical Review B*, vol. 51, pp. 13023 - 13032, 1995.
- [18] H. Tang, K. Prasad, R. Sanjinès, P. E. Schmid, F. Lévy, Electrical and optical properties of TiO₂ anatase thin films, *Journal of Applied Physics*, Vol. 75 (1994), 2042.
- [19] G. L. Chiarello, A. D. Paola, L. Palmisano, E. Selli, Effect of titanium dioxide crystalline structure on the photocatalytic production of hydrogen, *Photochem. Photobiol. Sci.*, Vol. 10 (2011), 355-360.
- [20] D. G. Syarif, A. Miyashita, T. Yamaki, T. Sumita, Y. Choi, H. Itoh, Preparation of anatase and rutile thin films by controlling oxygen partial pressure, *Appl. Surf. Sci.* Vol. 193 (2002), 287-292.
- [21] Z. Wang, U. Helmersson, P. Käll, Optical Properties of Anatase TiO₂ Thin Films Prepared by Aqueous Sol-Gel Process at Low Temperature, *Thin Solid Films*, Vol. 405 (2002), 50-54.
- [22] L. Castañeda, J. C. Alonso, A. Ortiz, E. Andrade, J. M. Saniger, J. G. Bañuelos, Spray pyrolysis deposition and characterization of titanium oxide thin films, *Mater. Chem. Phys.*, Vol. 77 (2003), 938-944.
- [23] Y. Gao, Y. Masuda, Z. Peng, T. Yonezawa, K. Koumoto, Room temperature deposition of a TiO₂ thin film from aqueous peroxotitanate solution, *J. Mater. Chem.*, Vol. 13 (2003), 608-613.
- [24] P. Simon, synthèse de nanoparticules d'oxydes de titane par pyrolyse laser : étude des propriétés optiques et de la structure électronique, Thèse de doctorat (2011), Université Paris Sud XI Ecole Doctorale de Chimie de Paris Sud, 12-13.
- [25] L. G. Phillips and D. M. Barbano, The Influence of Fat Substitutes Based on Protein and Titanium Dioxide on the Sensory Properties of Lowfat Milks, *Journal of Dairy Science*, vol. 80 (1997), 2726-2731.
- [26] S. Pugh, Some characteristics of pigments that affect the kinetics of fading of prints made from water-based liquid ink formulations, *Dyes and Pigments*, vol. 55 (2002), 109-121.
- [27] S. Yuan, W. Chen, and S. Hu, Fabrication of TiO nanoparticles/surfactant polymer complex film on glassy carbon electrode and its application to sensing trace dopamine, *Materials Science and Engineering: C*, vol. 25 (2005), 479-485.
- [28] S. D. Mo and W. Y. Ching, Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide. Rutile, anatase, and brookite, *Physical Review B*, vol. 51 (1995), 13023-13032.

- [29] M. Gratzel and F. P. Rotzinger, The influence of the crystal lattice structure on the conduction band energy of oxides of titanium(IV), *Chemical Physics Letters*, vol. 118 (1985), 474-477.
- [30] J. F. Banfield and D. R. Veblen, Conversion of perovskite to anatase and TiO₂ (B): A TEM study and the use of fundamental building blocks for understanding relationships among the TiO₂ minerals, *American Mineralogist*, vol. 77 (1992), 545-557.
- [31] Y. Lan, Y. Lu, and Z. Ren, Mini review on photocatalysis of titanium dioxide nanoparticles and their solar applications, *Nano Energy*, vol. 2 (2013), 1031-1045.
- [32] A. Bally, Electronic properties of nano-crystalline titanium dioxide thin films, Th. doct. Ecol. Poly. Federale de Lausanne 2094 (1999).
- [33] S. M. Sze, *Physics of semiconductor devices*, Wiley Interscience, New York (1981).
- [34] H. Tang, K. Prasad, R. Sanjinès, P. E. Schmid, F. Lévy, Electrical and optical properties of TiO₂ anatase thin films, *Journal of Applied Physics*, Vol. 75 (1994), 2042.
- [35] N. Sbai, J. Perriere, B. Gallas, E. Millon, W. Seiler, and M.C. Bernard, Structural, optical, and electrical properties of epitaxial titanium oxide thin films on LaAlO₃ substrate, *J. Appl. Phys.* Vol. 104 (2008), 033529.
- [36] J. Liu, H. Yang, W. Tan, X. Zhou, Y. Lin, Photovoltaic performance improvement of dye-sensitized solar cells based on tantalum-doped TiO₂ thin films, *Electrochimica Acta* Vol. 56 (2010), 396-400.
- [37] S. Haffad, K. K. Kiprono, Interfacial structure and electronic properties of TiO₂/ZnO/TiO₂ for photocatalytic and photovoltaic applications: A theoretical study, *Surface Science* Vol. 686 (2019), 10-16.
- [38] Q.Ye, P.Y.Liu, Z.F.Tang, L.Zhai, Hydrophilic properties of nano-TiO₂ thin films deposited by RF magnetron sputtering, *Vacuum*, Volume 81 (2007), 627-631.
- [39] O. Varghese, Hydrogen sensing using titania nanotubes, *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 93 (2003), 338-344.
- [40] X. Orignac et al, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 8 (1997), 243.
- [41] T. Touam, L. Znaidi, D. Vrel, O. Brinza, I. N. Kuznetsova, A. Fischer, A. Boudrioua, Low loss sol-gel TiO₂ thin films for waveguiding applications, *Coat.*, Vol. 3 (2013), 126-139.
- [42] W.T. Kim, W.Y. Choi, Fabrication of TiO₂ photonic crystal by anodic oxidation and their optical sensing properties, *Sensors and Actuators A: Physical*, Vol. 260 (2017), 178-184.
- [43] D. Carlac'h, Y. Hemery, Etude prospective sur les nanomatériaux, Etude réalisée par Developpement & Conseil (2004).
- [44] D. Byun, Y. Jin, B. Kim, J. K. Lee, D. Park, Photocatalytic TiO₂ deposition by chemical vapor deposition, *Journal of Hazardous Materials B*, Vol. 73 (2000), 199-206.
- [45] J.L. Vosen et W. Kern, *Thin film processes*, Ed. Academic press 1978.

- [46] M.P. Casaletto, G.M. Ingo, S. Kaciulis, G. Mattogno, L. Pandol, G. Scavia, Surface studies of in vitro biocompatibility of titanium oxide coatings, *Applied Surface Science* 2001, 172 p. 167-177.
- [47] C. Martinet, V. Paillard, A. Gagnaire, J. Joseph, Deposition of SiO₂ and TiO₂ thin films by plasma enhanced chemical vapor deposition for antireflection coating, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 216 (1997), 77-82.
- [48] T. Nakamura, T. Ichitsubo, E. Matsubara, A. Muramatsu, N. Sato, H. Takahashi, *Acta Materialia* 53 (2005) 323-329.
- [49] D. Luca, D. Macovel, C. M. Teodorescu, *Surface Science* 600 (2006) 4342-4346.
- [50] E. Gyorgy, G. Socol, E. Axente, I. N. Mihailescu, C. Ducu, S. Ciuca, *Applied Surface Science* 247 (2005) 429-433.
- [51] M. Murakami, Y. Matsumoto, K. Nakajima, T. Makino, Y. Segawa et al, Anatase TiO₂ thin films grown on lattice-matched LaAlO₃ substrate by laser molecular-beam epitaxy, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 78 (2001), 2664-2666.
- [52] P. Fisher, O. Maksimov, H. Du, V. D. Heydemann, M. Skowronski, P. A. Salvador, Growth structure and morphology of TiO₂ films deposited by molecular beam epitaxy in pure ozone ambients, *Microelectronics Journal*, Vol. 37 (2006), 1493-1497.
- [53] K. Hafidi, M. Azizan, Y. Ijdiyaou, E. L. Ameziane, Déposition par pulvérisation cathodique radio fréquence et caractérisation électronique, structurale et optique de couches minces du dioxyde de titane, *Active and Passive Electronic Components*, Vol. 27 (2004), 169-181.
- [54] O. K. Awitor, H. Laveran, M. Johnson, Crystalline anatase TiO₂ thin films deposited by RF magnetron sputtering : structure, morphology, photocatalysis and bactericidal studies, *Annales de Chimie-Science des Matériaux*, Vol. 32 (2007), 37-43.
- [55] J. J. Ebelmen, Sur les éthers siliciques, *C. R. Acad Sci.*, Vol. 19 (1844), 398-400.
- [56] T. Tawara, I. Suemune, H. Kumano, Strong coupling of CdS quantum dots to confined photonic modes in ZnSe-based microcavities, *Physica E.*, Vol. 13 (2002), 403-407.
- [57] M. V. Artemyev, U. Woggon, R. Wannemacher, H. Jaschinski, W. Langbein, Light Trapped in a Photonic Dot: Microspheres Act as a Cavity for Quantum Dot Emission, *Nano letters*. Vol. 1 (2001), 309-314.
- [58] L. Banyai, S. W. Koch, *Semiconductors Quantum Dots*, World Scientific Publishing (1993), Singapore.
- [59] V. Ptatschek, T. Schmidt, M. Lerch, G. Müller, L. Spanhel, A. Emmerling, J. Fricke, A. H. Foitzik, E. Langer, B. Bunsenges, Quantized fractal aggregation phenomena in II-VI-semiconductor colloids *Phys. Chem.*, Vol. 102 (1998), 85-95.
- [60] A. C. Pierre, *Introduction aux procédés sol-gel, FORCERAM*. Ed. Septima (1992), Paris.
- [61] L. L. Hench, J. K. West, The sol-gel Process, *Chem. Rev.*, Vol. 90 (1990), 33-72.
- [62] C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-gel Science: the Physics and Chemistry of Sol-gel processing*, Academic Press (1990), San Diego.

- [63] M. Henry, J. P. Jolivet, J. Livage, Role of complexation in the sol-gel chemistry of metal oxides, *Ultrastructure Processing of Advanced Materials*, John Wiley & Sons, New York (1992), 23-45.
- [64] J. Livage, les procédés sol-gel : De l'art du feu à la chimie douce, *L'actualité chimique*. Société Chimique de France, Paris, n°. 10 (1997), 4-10.
- [65] D. C. Bradley, R. C. Mehrotra, D. P. Gaur, *Metal alkoxides*, Academic press (1978), London.
- [66] R. C. Mehrotra, Synthesis and reactions of metal alkoxides, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 100 (1988), 1-15.
- [67] C. Sanchez, J. Livage, Sol-gel chemistry from metal alkoxide precursors, *New J. Chem.* Vol. 14 (1990), 513-521.
- [68] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, Sol-gel chemistry of transition metal oxides, *Progress in Solid State Chemistry*, Vol. 18 (1988), 259-341.
- [69] C. Sanchez, J. Livage, M. Henry, F. Babonneau, Chemical modification of alcoxide precursors, *J. of Non-Cristalline Solids*, Vol. 100 (1988), 65-76.
- [70] D. Gallagher, T. A. Ring, Sol-gel processing of ceramic films, *Chimia*, Vol. 43 (1989), 298-304.
- [71] P. Colomban, Chemical and sol-gel processes: the elaboration of ultrafine powders, *L'industrie céramique* n°. 792 (1985), 186-197.
- [72] B. E. Yoldas, Modification of polymer-gel structures, *J. Non-Cryst. Solids*, Vol. 63 (1984), 145-154.
- [73] E. J. A. Pope, J. D. Mackenzie, Sol-gel processing of silica: II. The role of the catalyst, *J. of Non-Cristalline Solids*, Vol. 87 (1986), 185.
- [74] D. Meyerhofer, Characteristics of resist films produced by spinning, *J. Appl. Phys.*, Vol. 49 (1978), 3993.
- [75] L. D. Landau, V. G. Levich, Dragging of a liquid by a moving plate, *Acta physicochimica, URSS*, Vol. 17 (1942), 42-54.
- [76] L. Bamoulid, Mise au point d'un nouveau photocatalyseur supporté sur un acier inoxydable pour la dépollution de l'eau, thèse de doctorat (2007), Université Paul Sabatier -Toulouse.
- [77] L. C. Klein, Noyes Publication, New Jersey (1998).
- [78] B. E. Yoldas, Preparation of glasses and ceramics from metal-organic compounds, *J. Mater. Sci.*, Vol. 12 (1977), 1203-1208.
- [79] W. L. Bragg, The diffraction of short electromagnetic waves by a crystal, *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, Vol. 17 (1913), 43-57.
- [80] G. Binnig, C.F. Quate, C. Gerber, AFM, *Phys. Rev. Lett.* Vol. 56 (1986), 930-933.

- [81] L. Aigouy, Y. De Wilde, and C. Frégnigny. *Les nouvelles microscopies : A la découverte du nanomonde*. Editions Belin, 2006.
- [82] D. Nečas, P. Klapetek, Gwyddion: an open-source software for SPM data analysis, *Cent. Eur. J. Phys.* 10 (2012) 181–188.
- [83] R. Swanepoel, determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon, *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, Vol. 16 (1983), 1214-1222.
- [84] *Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry*, Edit. Frank A. Settle, Edit. Prentice Hall, U.S.A, (1997) 4
- [85] L. Hu, T. Yoko, H. Kozuka, S. Sakko, Effects of solvent on properties of sol-gel derived TiO₂ coating films, *Thin Solid Films*, Vol. 219 (1992), 18-23.
- [86] R. Mechiakh, N. Ben Sedrine, J. Ben Naceur, R. Chtourou, Elaboration and characterization of nanocrystalline TiO₂ thin films prepared by sol-gel dip-coating, *Surf. Coat. Technol.*, Vol. 206 (2011), 243-249.
- [87] M. Addamo, V. Augugliaro, A. Di Paola, E. García-López, V. Loddo, G. Marci, L. Palmisano, Photocatalytic thin films of TiO₂ formed by a sol-gel process using titanium tetraisopropoxide as the precursor, *Thin Solid Films*, Vol. 516 (2008), 3802-3807.
- [88] J. Tauc, Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si, *Mater. Res. Bull.*, Vol. 3 (1968), 37-46.
- [89] M. Wang, E. J. Kim, S. Kim, J. S. Chung, I. Yoo, E. W. Hahn, S. H. Shin, C. Park, Optical and structural properties of sol-gel prepared Mg ZnO alloy thin films, *Thin Solid Films*, Vol. 516 (2008), 1124-1129.
- [90] C. A. Parker, J. C. Roberts, S. M. Bedair, M. J. Reed, S. X. Liu, N. A. El-Masry, L. H. Robins, 'Optical band gap dependence on composition and thickness of In_xGa_{1-x}N (0<<x<<0.25) grown on GaN,' *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 75 (1999), 2566–2568.
- [91] T. Touam, M. Atoui, I. Hadjoub, A. Chelouche, B. Boudine, A. Fischer, A. Boudrioua, A. Doghmane, Effects of dip-coating speed and annealing temperature on structural, morphological and optical properties of sol-gel nano-structured TiO₂ thin films, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, Vol. 67 (2014) 30302.
- [92] H. Che, J. Huso, J. L. Morrison, D. Thapa, M. Huso, W. J. Yeh, M. C. Tarun, M. D. McCluskey, L. Bergman, Optical Properties of ZnO-Alloyed Nanocrystalline Films, *J. Nanomater.* Vol. 2012 (2012), Article ID 963485.
- [93] R. E. Marotti, D. N. Guerra, C. Bello, G. Machado, E. A. Dalchiele, Band gap energy tuning of electrochemically grown ZnO thin films by thickness and electrodeposition potential, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, Vol. 82 (2004), 85-103.
- [94] R. Mechiakh, F. Meriche, R. Kremer, R. Bensaha, B. Boudine, A. Boudrioua, TiO₂ thin films prepared by sol-gel method for waveguiding applications: Correlation between the structural and optical properties, *Optical Materials*, Vol.30 (2007), 645-651.