

UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA

Faculté des Mathématiques et des Sciences de la Matière

Département de Physique



Mémoire

MASTER ACADEMIQUE

Filière : Physique

Spécialité : La physique de détecteur de rayonnement optique et
électronique

Présenté par : **ELHELLI Saliha**

Thème

**Contribution à l'étude structurale et
physique des couches minces de
TiO₂ Obtenues avec la méthode sol-gel**

Soutenu publiquement

Le : 11/06/2014

Devant le jury :

Mr .AIADI Kamel Eddine

Pr

Président

UKM Ouargla

Mme .BELAKROUM Karima

MCA

Examineur

UKM Ouargla

Mr .GHERIANI Rachid

MCA

Encadreur

UKM Ouargla

Année Universitaire: 2013 /2014

Remerciements

Avant tout, nous remercions LE BON DIEU le tout puissant de nous avoir donné le courage, la volonté et la patience pour terminer ce travail.

Nos remerciements et notre profonde gratitude s'adressent à :

Mr Gheriani Rachid .Pour, avoir encadré ce travail, pour son aide, ses conseils et sa patience.

Pr. ALADI Kamel Din pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury

Nous voudrions également exprimer nos vifs remerciements à

Mme BELAKROUM Karima d'avoir accepté d'examiner et de juger ce travail..

Trouve ici les termes de nos profonds remerciements et gratitude.

Nous remercions notre famille pour leurs aides durant nos études et leurs soutiens.

Nos remerciements vont également à tous qui ont participé de

prés ou de loin pour que nous arrivions à ce merveilleux instant.

Salifa

Sommaire

Introduction général	1
Chapitre I	
I.1. Généralités sur les couches minces:	3
I.2. Quelques méthodes de dépôt de couches minces	3
I.2.1. Dépôts physiques en phase vapeur	4
I.2.1.1. La pulvérisation cathodique	4
I.2.1.2. Ablation laser	5
I.2.1.3. L'évaporation sous vide	6
I.2.2. Dépôts chimiques en phase vapeur	7
I.2.2.1. Sol-gel	8
I.2.2.1.1 Centrifugation « Spin-coating »	8
I.2.2.1.2. Trempage-retrait « Dip-coating »	10
❖ Principe	10
I.3. L'épaisseur des couches	12
I.4. Traitement thermique du film	13
I.4.1 Influence de séchage sur la structure obtenue	14
I.4.2. Traitement thermique	14
I.5. Les avantages de la technique	15
Chapitre II	
II. Le dioxyde de titane	16
II.1. Les 11 variétés de TiO ₂	16
II. 1.1. La phase rutile	16
II.1.2. La phase anatase	17
II.1.3. La phase brookite	18
II.2. Diagramme d'équilibre titane-oxygène	20

II.3. Comparaison des propriétés physiques et thermodynamiques des différentes phases du dioxyde de titane	20
II.4. Choix des substrats	21
II.5. Les lame de verre	21
II.6. Nettoyage des substrats	22
II.7. Quelques applications du dioxyde de titane	22
Chapitre III	
III.1. Méthodes d'analyse des couches minces élaborées	23
III.1.1 Etudes Structurales	24
III.1.1.1. Caractérisation par la diffraction des rayons X	24
❖ Principe de la diffraction des RX	24
III.1.1.2 Spectroscopie infrarouge par la transformée de Fourier	25
III.1.2 Etudes optiques	27
III.1.2.1. Microscopie optique	27
Chapitre IV	
IV. Les Résultats et discussion	28
IV.1. Les analyses microscopiques des échantillons	28
IV.2. Analyse infrarouge (IR)	30
IV.2.1. Spectre IR pour les échantillons revêtus avec 4 couches avant traitement thermique	31
IV.2.2. Spectre IR pour les échantillons revêtus avec 4 couches et traité thermiquement à 300 ° C pendant 2h	32
IV.2.3. Spectre IR pour les échantillons revêtus avec 4 couches et traité thermiquement à 450 ° C pendant 2h	33
IV.2.4: Spectre IR pour les échantillons revêtus avec 6 couches et traité thermiquement à 450 ° C pendant 2h	34
IV.3. Caractérisation par la diffraction des rayons X	35
IV.4. Effet de dopage des couches minces avec le Cobalt(Co)	36
Conclusion général	37

Liste des figures

Figure I.1: Présentation des principaux procédés de dépôt de couches minces	4
Figure I.2: Schéma conventionnel d'un pulvérisateur cathodique	5
Figure I.3: Schéma conventionnel d'une évaporation thermique	7
Figure I.4 : Les 4 étapes de dépôt par la technique spin-coating. Z est la vitesse de la rotation du substrat	9
Figure I.5: Les différentes étapes de la technique dip-coating (trempage-retrait)	10
Figure I.6: Schéma de la formation de la couche lors du retrait du substrat. Tous les processus physico-chimiques présentés se déroulent simultanément	11
Figure I.7: Aspect physique du dépôt de la couche par « dip-coating »	12
Chapitre II	
Figure II.1 : (a) Structure de la phase rutile de TiO ₂ . (Ti en bleu, O en rouge) (b) structure de l'octaèdre constitutif du rutile	17
Figure II.2 : (a) Structure de la phase anatase de TiO ₂ . (Ti en bleu, O en rouge) (b) structure de l'octaèdre constitutif de l'anatase [45]	18
Figure II.3 : (a) Structure de la phase brookite de TiO ₂ . (Ti en rouge, O en bleu)(b) structure de l'octaèdre constitutif de la brookite	19
Figure .II. 5 : Diagramme d'équilibre titane-oxygène	20
Figure III.1 : Schéma du principe de fonctionnement d'un diffractomètre	25
Figure III.2: Spectroscopie infrarouge par la transformée de Fourier (FTIR)	26
Figure III. 3 Les différents modes de vibrations, dans l'infra rouge, de TiO ₂	26
Figure III.4. Microscopie optique utilisé de la marque (ZEISS)	27
Figure- IV -1 : Etat morphologique des substrats de verre	28
Figure- IV-2: L'état morphologique d'un échantillon revêtu avec quatre couches avant traitement thermique	28
Figure- IV-3: Analyse morphologique des échantillons revêtus avec quatre couches et traité thermiquement à 300 ° C pendant 2h	29
Figure- IV-4: Analyse morphologique des échantillons revêtus avec quatre couches et traité thermiquement à 450°C pendant 2h	29
Figure- IV-5: Analyse morphologique des échantillons revêtus avec six couches et traité thermiquement à 450 ° C pendant 2h	30
Figure- IV-6 : Spectre IR pour les échantillons revêtus avec 4 couches avant traitement thermique	31

Figure- IV-7 : Spectre IR pour les échantillons revêtus avec 4 couches et traité thermiquement à 300 ° C pendant 2h	32
Figure- IV-8 : Spectre IR pour les échantillons revêtus avec 4 couches et traité thermiquement à 450 ° C pendant 2h	33
Figure- IV-9 : Spectre IR pour les échantillons revêtus avec 6 couches et traité thermiquement à 450 ° C pendant 2h	34
Figur- IV-10 : un diffractomètre de la marque SEIFERT type XRD 3003T-T	35
Figure- IV-11 : Spectre DRX des échantillons revêtues avec TiO ₂ et recuits à 400°C	35
Figure- IV-12 : Diagramme de diffraction des rayons X des couches minces de TiO ₂ obtenus pour les trois états : f) non dopé, e) dopé 2% Co, d) dopé 5% Co	36

Liste des tableaux

Tableau I: Paramètres qui affectent l'épaisseur des couches par "dip-coating".	13
Tableau II: Différences entre les structures cristallographiques	19

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION

Au cours de ces dernières années, le dioxyde de titane a été le sujet de nombreuses recherches, parce que c'est un matériau bon marché, non toxique et qui a une grande stabilité chimique et mécanique. En plus, il possède aussi un indice de réfraction élevé et une grande transmittance dans le domaine de la lumière visible ce qui en fait un composé fort attractif dans plus d'un domaine d'applications optiques. Mais sur le plan électronique, par contre, c'est d'abord un composé instable. Selon le point de vue, il pourrait être un modeste semi-conducteur ou un médiocre isolant.

L'intérêt accru de ce matériau est du en partie à ses propriétés photocatalytiques uniques. En effet, depuis la découverte, en 1971 par Fujishima et Honda, de la photo-décomposition de l'eau sur des électrodes de TiO_2 , la recherche notamment dans ce domaine a connu un essor considérable. Or la photocatalyse repose sur l'excitation du photocatalyseur par un rayonnement lumineux d'énergie au moins égale à celle de la bande interdite (BI), seulement le dioxyde de titane n'est actif que pour des longueurs d'onde inférieures à 390 nm, ce qui incite donc à privilégier les sources lumineuses émettant dans l'ultraviolet. Sur la totalité de la lumière émise par le soleil, le TiO_2 n'en absorbe qu'une infime fraction d'environ 5 %, d'où l'idée de réduire sa bande interdite en le dopant par différents éléments métalliques ou non-métalliques.

C'est dans cet esprit que nous nous sommes intéressés à élaborer des couches minces d'oxyde de titane par le procédé Sol-Gel et d'étudier l'influence de l'addition de petite quantité de cobalt sur les propriétés structurales et optiques des couches minces à base de TiO_2 .

En fait, comparé à d'autres méthodes d'élaboration, le procédé Sol-Gel est une méthode relativement récente permettant de produire des matériaux oxydes (verres, céramiques, ...). Les avantages inhérents à la chimie Sol-Gel en ont fait une méthode très populaire. L'utilisation de réactifs chimiques très purs garantit à son tour la pureté des matériaux synthétisés. La stoechiométrie des différents éléments chimiques peut être facilement contrôlée en mélangeant les différents précurseurs dans la solution initiale. La faible viscosité permet d'obtenir une bonne homogénéité à l'échelle moléculaire. Ces différentes propriétés font du procédé Sol-Gel une méthode de choix pour l'élaboration de matériaux amorphes ou cristallisés. L'incorporation des différents constituants se fait dans la solution, et il est donc très facile d'obtenir de nombreux types d'oxydes avec différents dopages. Les réactions Sol-Gel prennent place à température ambiante. [1]

Le présent manuscrit est constitué de quatre chapitres. Dans la première partie, nous procéderons à une revue détaillée des méthodes de préparation des couches minces d'oxyde de titane, de la procédure expérimentale pour préparer notre sol-gel, ainsi que les différentes techniques utilisées pour la caractérisation de ces couches minces.

Dans le second chapitre, nous développerons une étude bibliographique détaillée sur l'oxyde de titane, ses caractéristiques et ses applications dans la vie quotidienne, ainsi qu'un aperçu sur la méthode Sol- Gel, ainsi que les étapes de formation de la couche mince par dip-coating.

Au troisième chapitre, nous avons parlé à quelques-unes des techniques d'analyse.

Enfin, le quatrième chapitre est consacré aux résultats expérimentaux obtenus et à leurs interprétations.

Chapitre I

I.1. Généralités sur les couches minces:

La notion ‘couche mince’ est porté à tous matériaux dont l’une de ces dimensions, en général l’épaisseur, est très petite devant les deux autres dimensions. Cette faible distance entre les deux surfaces limites du matériau entraîne un changement des propriétés physique selon cette dimension [2].

Dans les dernières décennies les applications et la technologie des couches minces connaissent un développement très important. Cette remarquable intérêt des couches minces est due à la particularité des propriétés physicochimiques acquise par le matériau selon cette direction. C’est pourquoi les couches minces jouent un rôle de plus en plus important en nanotechnologie. Elles représentent un enjeu économique et cela est du au fait de la relative simplicité des techniques de leur mise en œuvre, donc du faible coût de leur élaboration. Plusieurs matériaux ont été utilisés pour déposer des couches minces de différentes épaisseur allant de μ jusqu’à nm tel que les éléments de transition et ces carbures et nitrures , les oxydes, les alliages métalliques, les composés intermétallique et les composés organiques.

I.2. Quelques méthodes de dépôt de couches minces :

Plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour déposer des couches minces pures ou sous forme d’alliage.

Par voie liquide, les techniques les plus fréquentes sont : le dépôt chimique en solution [3], l’électro-dépôt par synthèse électrochimique [4], la voie sol-gel [5]. Par voie vapeur, on distingue les méthodes physiques « PVD » et les méthodes chimiques «CVD ».

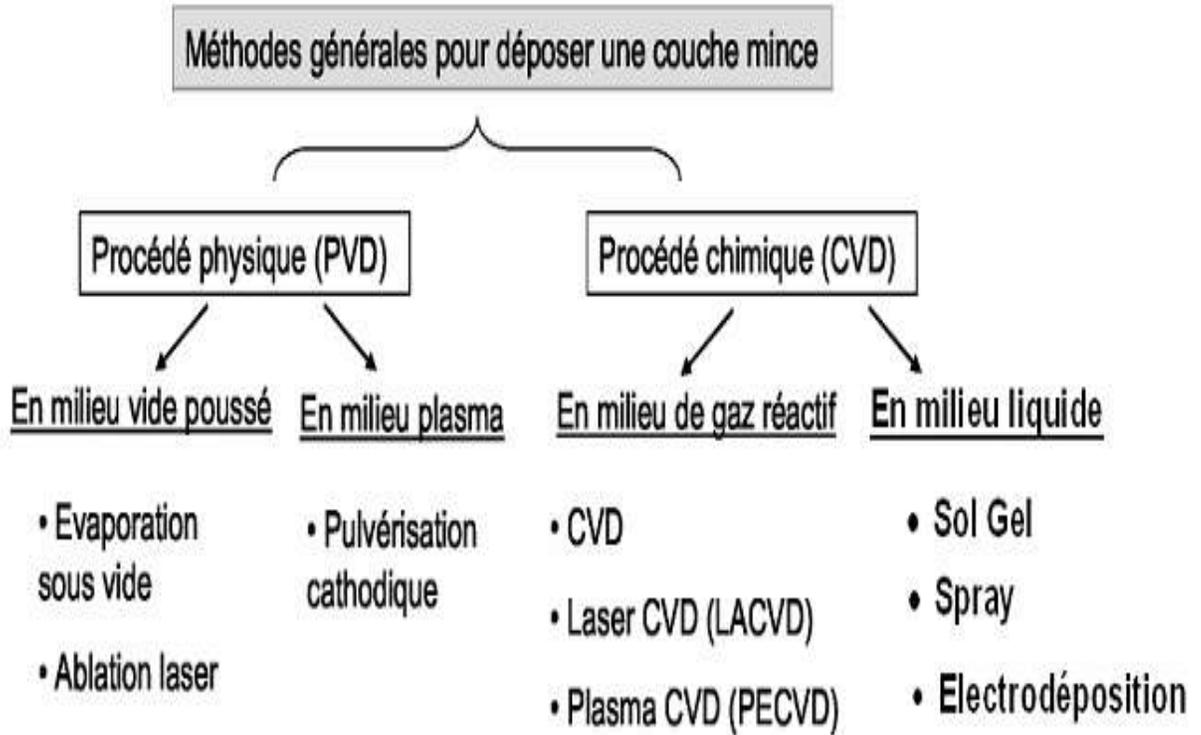


Figure I.1: Présentation des principaux procédés de dépôt de couches minces [6].

I.2.1. Dépôts physiques en phase vapeur :

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

- La création des espèces à déposer, sous forme d'atomes, de molécules ou de clusters (groupes d'atomes ou de molécules),
- Le transport de ces espèces en phase vapeur de la source vers le substrat,
- Le dépôt sur le substrat et la croissance de la couche.

I.2.1.1. La pulvérisation cathodique :

Dans cette méthode, le substrat est mis dans une enceinte contenant un gaz (en général de l'Argon) à basse pression, dans lequel on provoque une décharge électrique. Cette décharge a pour rôle d'ioniser les atomes de gaz. Les ions ainsi obtenus sont accélérés par une différence de potentiel et viennent bombarder une cathode constituée du matériau à déposer (cible) [17,18].

Sous l'impact des ions accélérés, des atomes sont arrachés à la cathode et sont déposés sur le substrat. Dans certains cas, on introduit dans l'enceinte en plus de l'argon un gaz qui va réagir chimiquement avec les atomes pulvérisés pour former le matériau que l'on désire obtenir. Alors, on a une pulvérisation cathodique réactive. Cette méthode permet d'avoir des dépôts de faible résistivité et des couches de bonne stœchiométrie ayant une transmission moyenne dans le visible [19].

L'avantage de la méthode de pulvérisation cathodique est de pouvoir réaliser des dépôts sous atmosphères contrôlées. Cependant, le coût trop élevé de l'installation, associé à un faible taux de production fait de la pulvérisation cathodique une technique réservée à des applications spécifiques réduites.

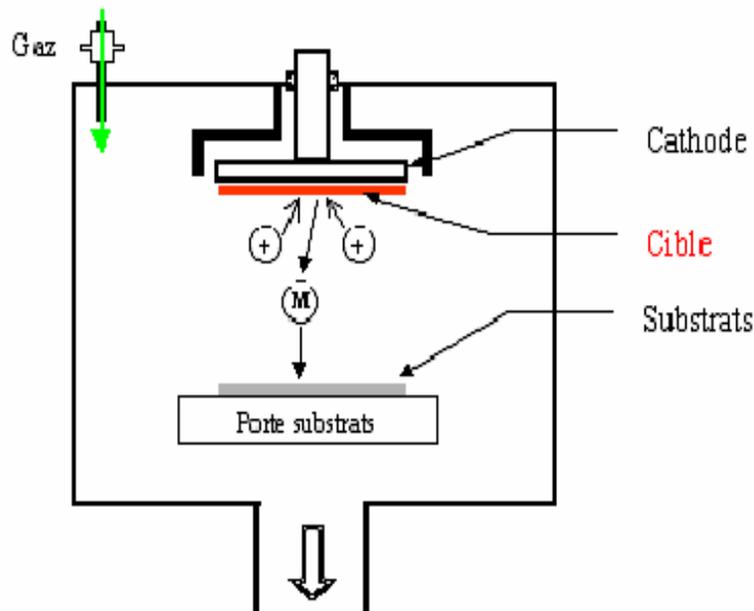


Figure. I.2: Schéma conventionnel d'un pulvérisateur cathodique [20].

I.2.1.2. Ablation laser :

L'ablation laser (PLD Pulsed Laser Deposition) consiste à focaliser un faisceau laser sur un matériau dans le but de le vaporiser puis de condenser les particules ionisées sur un substrat chauffé ou non. Il est à noter que les particules ionisées ont une haute énergie cinétique (quelques dizaines d'électronvolts).

L'amélioration de la qualité des dépôts par cette technique est due à la diminution des défauts et à l'augmentation de la taille des grains [21].

L'ablation laser a toutefois des limitations dues au manque de fiabilité des lasers, et de son coût élevé. Ceci profite à d'autres techniques plus aisées d'utilisation telle que la pulvérisation cathodique.

I.2.1.3. L'évaporation sous vide :

L'évaporation d'un matériau à déposer est obtenue en le chauffant par l'un des différents moyens: effet Joule, induction (couplage d'une génératrice haute fréquence), canon à électrons, faisceau laser ou arc électrique. Dans le but d'augmentation la vitesse de la formation du film mince, l'évaporation est effectuée sous un vide poussé (pression de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-4} Pa) [21].

Lorsque la pression n'est pas suffisamment basse les dépôts sont peu adhérents et souvent amorphes. Comme le flux de vapeur est localisé et directionnel, il est souvent nécessaire de donner au substrat un mouvement de rotation ou de translation par rapport à la source d'évaporation, de manière à réaliser un dépôt homogène et d'épaisseur uniforme. Les meilleurs résultats sont obtenus sur des surfaces pratiquement perpendiculaires au flux de vapeur [22].

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

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

L'évaporation reste, toute fois, une méthode particulièrement appréciée car on élabore ainsi des matériaux très purs et d'autant plus purs que la pression est faible, ce qui est le cas pour le procédé d'épitaxie par jets moléculaires [23 ,24].Cependant, elle ne convient pas à la fabrication de films hors équilibre thermodynamique.

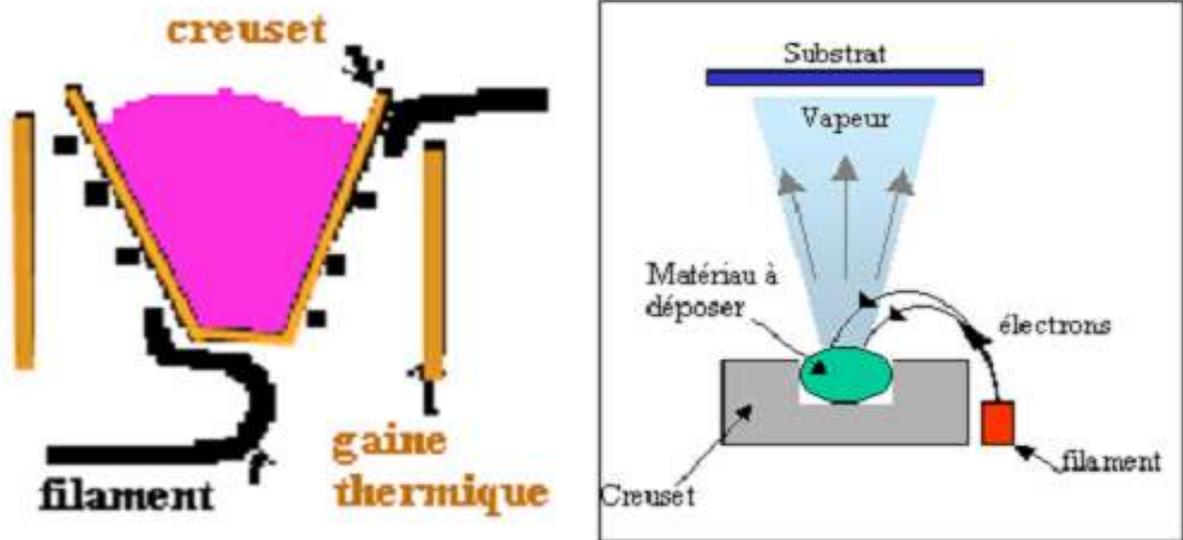


Figure .I.3: Schéma conventionnel d'une évaporation thermique.

I.2.2. Dépôts chimiques en phase vapeur :

Les méthodes par CVD permettent de réaliser des dépôts à partir de précurseurs gazeux qui réagissent chimiquement pour former un film solide déposé sur un substrat. Les méthodes de synthèse les plus utilisées sont :

- Le dépôt par décomposition de composés organométalliques (MOCVD) soit à pression atmosphérique [7] ou à basse pression [8] ;
- Le dépôt par pyrolyse d'aérosol, appelée aussi « spray pyrolysis » à partir de solutions aqueuses ou alcooliques, cette technique est très employée surtout pour les oxydes car les dépôts sont élaborés sous atmosphère normale [9,10] ;
- Le dépôt par couche atomique (ALD) [11] ou epitaxiée (ALE) [12] et la photo-ALE [13] ;
- Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) [14], la photo-CVD [15], et récemment le dépôt électrophorèse pour les films « nanofils » de ZnO [16].

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 d'avoir une température de réaction souvent élevée

I.2.2.1. Sol-gel :

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

I.2.2.1.1 Centrifugation « Spin-coating » :

La technique « spin-coating » [25] consiste à réaliser, par centrifugation, une couche mince à partir d'une solution déposée en excès sur un substrat. La préparation d'une couche passe donc par quatre phases essentielles :

- ✓ Le dépôt de la solution sur le substrat.
- ✓ L'accélération : c'est le début de la rotation, cette étape provoque l'écoulement du liquide vers l'extérieur du substrat.
- ✓ La rotation uniforme : cette phase permet l'éjection de l'excès du sol sous forme de gouttelettes et la diminution de l'épaisseur de la couche de façon uniforme.
- ✓ L'évaporation : durant cette étape, le substrat tourne toujours à une vitesse constante et l'évaporation des solvants les plus volatils est dominante ce qui diminue l'épaisseur du couche déposé.

Ces 4 étapes de dépôt d'une couche mince sont schématisées sur la figure I.4 :

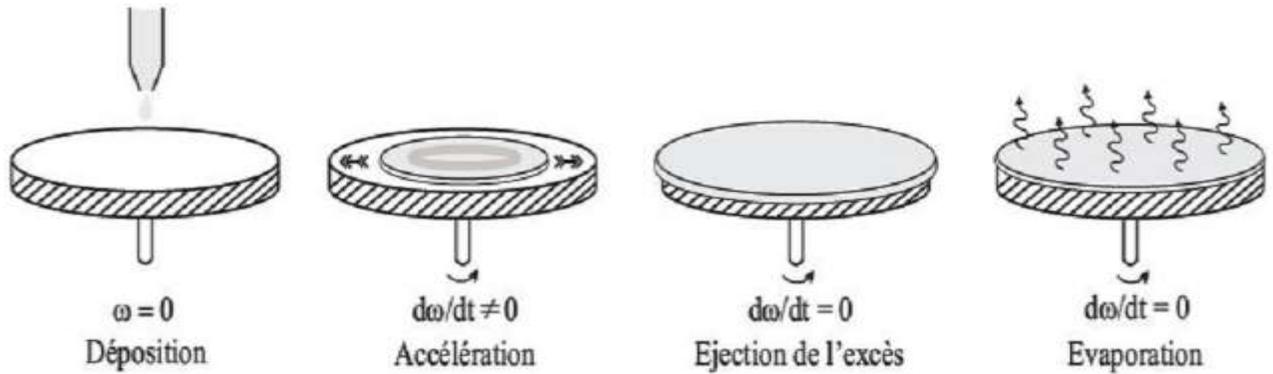


Figure I.4 : Les 4 étapes de dépôt par la technique spin-coating. Z est la vitesse de la rotation du substrat [25].

Cette technique a l'avantage d'être facilement mise en œuvre. Elle permet également la réalisation des couches d'excellente qualité sur des substrats plans de dimensions de l'ordre de quelques cm². L'épaisseur déposée dépend de différents paramètres comme le montre la relation empirique [26] :

$$d = A \cdot \left(\frac{3\eta e}{2\rho\omega^2} \right)^{1/3}$$

Avec :

- A : une constante sans unité,
- η : la viscosité de la solution en $\text{Kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$,
- ω : la vitesse de rotation du substrat en rad.s^{-1} ,
- ρ : la densité du sol en Kg.m^{-3} ,
- ❖ e : le taux d'évaporation. Dans la plupart des applications, e est proportionnel à la racine carrée de la vitesse de rotation,

Cette relation montre qu'il est possible, pour une viscosité donnée, d'ajuster l'épaisseur de la couche en fixant la vitesse de rotation.

I.2.2.1.2. Trempage-retrait « Dip-coating » :

❖ Principe :

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

Son principe est illustré sur la figure I.5, est consiste à immerger le substrat dans le sol et à le retirer dans des conditions très contrôlées et stables, pour obtenir une couche d'épaisseur régulière. En effet, lors du retrait le liquide va s'écouler sur le substrat. A la fin de l'écoulement, le substrat sera recouvert d'une couche uniforme [27].

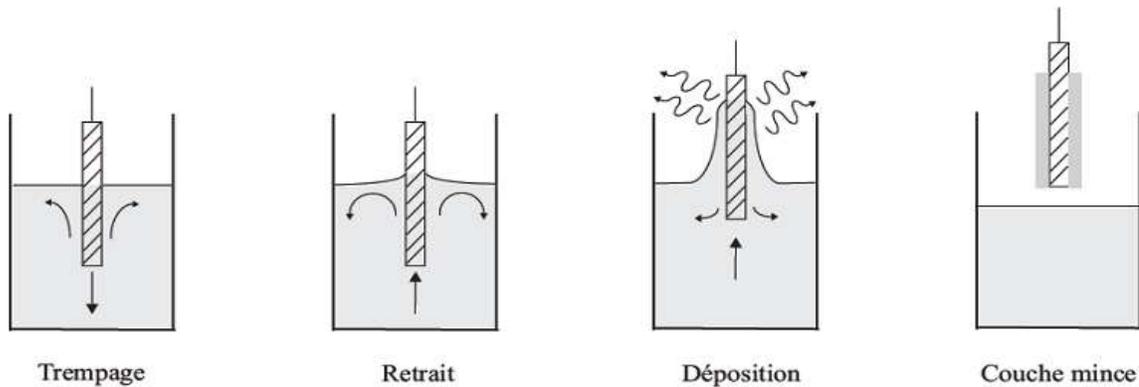


Figure .I.5: Les différentes étapes de la technique dip-coating (trempage-retrait) [27].

La figure I.6 montre tous les phénomènes physico-chimiques qui se produisent simultanément lors de la remontée. Il s'agit de changements structuraux de la couche déposée par le drainage de la solution, l'évaporation des solvants, la condensation et les forces capillaires.

L'évaporation des solvants provoque un rapprochement des monomères facilitant ainsi la polycondensation et le passage à l'état gel. La phase de gélification est beaucoup plus rapide que dans le cas de la formation de gels massifs : on exprime les temps en secondes plutôt qu'en jours ou même en mois.

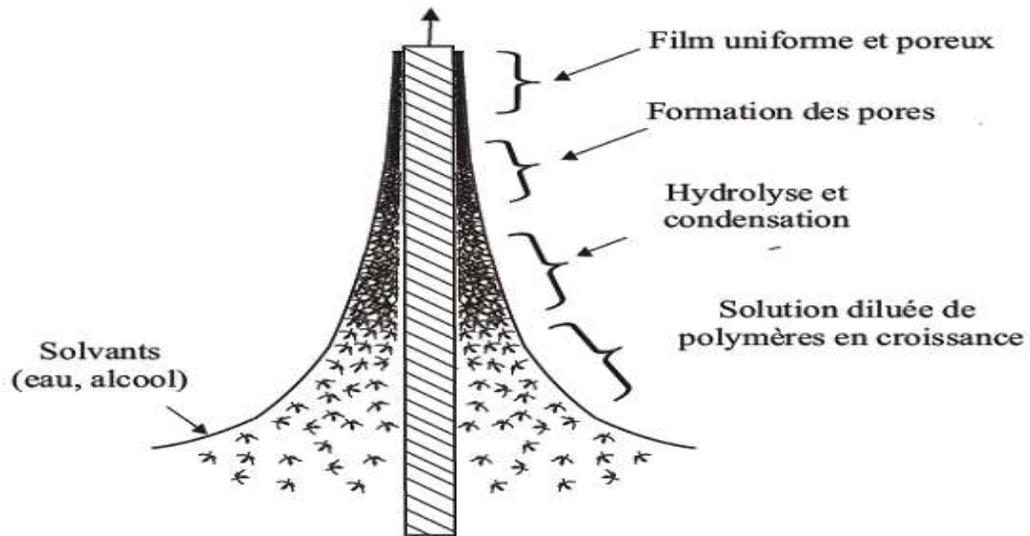


Figure I.6: Schéma de la formation de la couche lors du retrait du substrat. Tous les processus physico-chimiques présentés se déroulent simultanément [27].

La physique utilisée lors d'un dépôt par dip-coating a été étudiée par Brinker et Scherer [28]. La figure I.6 en rappelle les principaux aspects. Lors de son retrait, le substrat entraîne une partie du sol sous forme d'un fluide qui se scinde en deux à l'approche du ménisque. La partie située au voisinage immédiat du substrat l'accompagne dans son ascension, tandis que l'autre retourne dans le récipient. L'intersection du ménisque avec la surface séparant les deux parties définit une ligne de stagnation traduisant l'équilibre entre l'entraînement visqueux et la pesanteur. La position de cette ligne détermine l'épaisseur de la couche déposée. Six forces principales régissent l'équilibre du point de stagnation (S) :

- ✓ La force d'entraînement (ou force visqueuse) d'une couche superficielle de liquide par le substrat qui est proportionnelle à la viscosité η du sol et à la vitesse de retrait U ;
- ✓ La force de pesanteur (gravitation) proportionnelle à la densité ρ du sol;
- ✓ La résultante des forces de tension superficielle γ dans la partie concave du ménisque ;
- ✓ Le gradient de tension superficielle ;
- ✓ La force d'inertie de la ligne de séparation (entre les parties ascendante et descendant du sol) arrivant dans la région de dépôt ;
- ✓ La pression de raccordement (où inversement de rupture), importante pour des épaisseurs inférieures à $1 \mu\text{m}$.

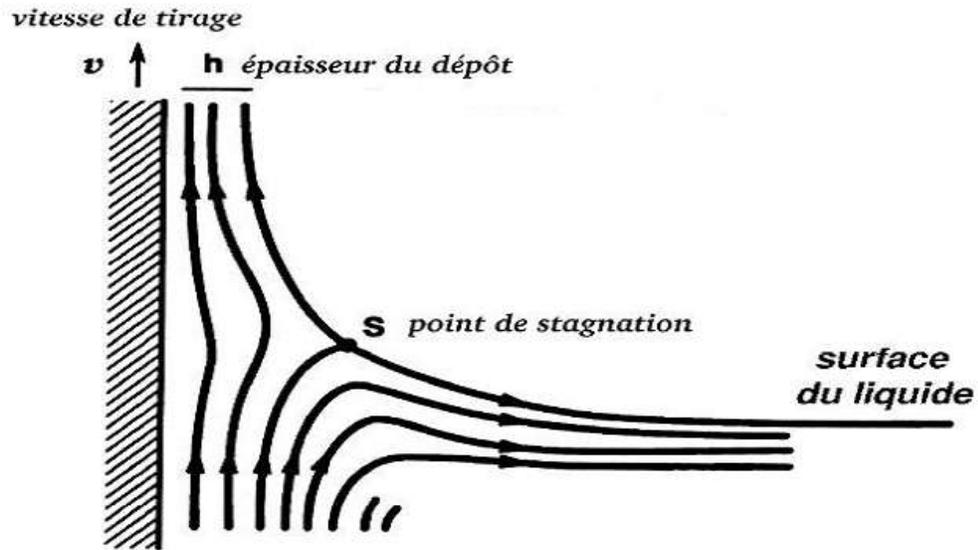


Figure I.7: Aspect physique du dépôt de la couche par “dip-coating” [28].

I.3. L'épaisseur des couches :

Différents travaux ont été effectués pour étudier les paramètres influençant l'épaisseur des couches dont deux d'entre eux ont retenus notre attention. Tout d'abord, d'après une première étude, l'épaisseur est conditionnée par les paramètres suivants :

La viscosité du sol, la pression, la force de tirage, la force de gravitation, la résultante des forces de tension superficielle, et le gradient de tension de surface. Ainsi, il est possible de s'affranchir sous des conditions données de l'influence de certains paramètres.

Lorsque la viscosité du liquide et la vitesse de retrait du substrat sont assez élevées pour abaisser le rayon de courbure du ménisque, l'épaisseur du couche déposé, notée d , est donnée par la relation suivante [29] :

$$d = c. \left(\frac{\eta U}{\rho g} \right)^{1/2}$$

Avec :

c une constante, elle égale à 0,8 pour un liquide considéré comme newtonien.

- η la viscosité du sol en $\text{Kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$

- U la vitesse de tirage en $m.s^{-1}$
- ρ la densité de la solution en $Kg.m^{-3}$
- g la constante de gravité en $N.Kg^{-1}$

Dans le cas contraire où la viscosité et la vitesse de tirage du substrat ne permettent pas de s'affranchir du rayon de courbure de ménisque (ce qui est souvent le cas dans le procédé sol-gel), la relation précédente est modifiée afin de tenir compte de la tension de surface γ_{lv} . L'épaisseur est alors donnée par la relation de Landau et Levich [27] :

$$h = c \cdot \frac{(\eta U)^{2/3}}{\gamma_{lv}^{1/6} \sqrt{\rho g}}$$

Ces deux relations montrent que nous pouvons ajuster l'épaisseur de la couche déposée en modifiant la vitesse de tirage du substrat. Cet ajustement de la vitesse peut être couplé à une dilution de la solution, pour diminuer la viscosité et ainsi abaisser la quantité de matière emportée par le liquide. Le tableau I résume les principaux paramètres qui affectent l'épaisseur du dépôt par ce procédé.

Tableau I: Paramètres qui affectent l'épaisseur des couches par "dip-coating".

Paramètre à contrôler	L'épaisseur s'accroît, si :
Viscosité de la solution	
Vitesse du dépôt	
Concentration de la solution	
Température et temps de recuit	

I.4. Traitement thermique du film

Un traitement thermique est nécessaire pour obtenir le produit souhaité, car les propriétés physiques en dépendent, il s'effectue en deux étapes le séchage et le recuit.

I.4.1 Influence de séchage sur la structure obtenue

Le séchage est un traitement thermique à basse température (100°C) pour faire évaporer les solvants piégés dans la structure du gel humide et poursuivre les condensations entre groupes Ti-OH présents dans le gel. Le séchage conventionnel est réalisé sous pression atmosphérique soit à température ambiante soit en étuve (mais toujours à une température inférieure à la température d'ébullition du solvant). La forte contraction du gel, au cours du séchage, est bien souvent responsable de l'apparition de fissures.

Dans le cas d'un séchage rapide, le squelette rigide du gel ne résistera pas aux contraintes exercées par les forces capillaires, ce qui conduit à l'effondrement de sa structure. Le gel se fragmente alors en objets de petite taille et l'on obtient une poudre.

Pour conserver le gel sous forme d'aérogels monolithiques la technique la plus employée est celle du séchage supercritique [30-31]. Cette technique permet d'éliminer complètement les tensions superficielles en plaçant le système dans des conditions thermodynamiques telles que les trois phases (liquide, solide et vapeur) soient à l'équilibre, il n'y a plus d'interface entre les phases liquide et vapeur, on parle alors de conditions supercritiques.

Cependant il est possible de s'affranchir de cette technique pour obtenir des xérogels monolithiques. Cela nécessite d'une part un très bon contrôle du séchage du gel [32] avec en particulier un séchage très lent ce qui permet de limiter les contraintes que subit l'échantillon. D'autre part le traitement thermique doit être adapté [33], afin de permettre l'élimination douce des radicaux organiques.

I.4.2. Traitement thermique

Le traitement thermique est nécessaire pour durcir la couche et pour éliminer les résidus des précurseurs utilisés dans la solution de départ, il est important de signaler que la température du substrat est étroitement liée à la délitation thermique proche de celui de la couche mince car, comme le substrat est plus épais il va imposer sa déformation, ce qui peut engendrer des failles ou des craquelures destructives suite à la relaxation du film ; de tels défauts peuvent rendre l'échantillon inutilisable.

I.5. Les avantages de la technique :

Les principaux avantages du procédé sol-gel seront répertoriés selon deux critères, l'ingénierie des matériaux et la facilité de mise en forme qui sont influencés par les paramètres internes et externes énumérés ci-dessus :

- ❖ Le procédé sol-gel rend possible la réaction de précurseurs métalliques entre eux pour générer des matériaux nouveaux multi composants inaccessibles par d'autres voies. L'utilisation de précurseurs liquides volatils permet d'atteindre des matériaux de grande pureté. Ainsi, ces composites permettent d'accéder à des propriétés optiques (indice de réfraction) et mécaniques modulables.
- ❖ Plus spécifiquement, comme nous le verrons dans ce travail de thèse, les conditions de chimie douce permettent l'introduction de groupements organiques fonctionnels pour fabriquer des matériaux dits hybrides. Selon sa nature, le groupement organique joue le rôle de modificateur ou de formateur. Si la partie organique est un modificateur, il confère à la silice des propriétés particulières (optiques, électriques, chimiques, etc.), tandis que s'il joue le rôle de formateur, le groupement est alors polymérisable et une double réticulation a lieu entre partie organique et minérale. Un avantage majeur de cette association organique-inorganique est la possibilité d'associer la souplesse des polymères à la résistance du verre.
- ❖ Les nombreux paramètres de synthèses sur lesquels il est possible d'agir pour contrôler la structure permettent par exemple d'obtenir des matériaux très poreux (jusqu'à 90% de porosité).
- ❖ L'élaboration de matériau à basse température et à pression atmosphérique permet de réduire potentiellement les coûts de fabrication.
- ❖ Le procédé sol-gel permet d'élaborer les matériaux sous diverses formes (massif, fibre, poudre ou couches.). La mise en forme se faisant à partir d'une solution, des couches minces pourront être déposés sur une grande variété de substrats. De plus des technologies de production de masse telles que le moulage peuvent être envisagées. [34]

Chapitre II

II. Le dioxyde de titane :

II.1. Les 11 variétés de TiO_2 :

Actuellement, onze variétés de dioxyde de titane sont répertoriées. Dont sept sont stables à température et à pression ambiante : la hollandite ($\text{TiO}_2(\text{H})$), le $\text{TiO}_2(\text{B})$, la ramsdellite ($\text{TiO}_2(\text{R})$), l'anatase, la brookite, le rutile et la columbite isotype à $\alpha\text{-PbO}_2$ (ou $\text{TiO}_2\text{-II}$, columbite) [35-36]; et quatre qui ne sont stables qu'à haute pression : la baddeleyite ($\text{TiO}_2\text{-III}$), le TiO_2 type OI, le TiO_2 type OII (cotunnite) et le $c\text{-TiO}_2$ (type CaF_2) [37-38]. Le tableau II regroupe par ordre croissant de densité, les paramètres cristallins des variétés TiO_2 et le nombre de motifs Z par maille.

À l'exception de la baddeleyite, le titane exerce dans tous ces composés une coordinence oxygénée octaédrique et la structure des TiO_2 ne diffère que par le mode d'association des octaèdres TiO_6 qui peuvent être reliés entre eux par des arêtes et/ou par des sommets.

Dans notre étude, nous nous sommes intéressés qu'aux phases rutile, anatase et brookite. Le TiO_2 possède de nombreuses applications technologiques. L'anatase possède un indice de réfraction élevé et n'absorbe pas dans le visible ; ses propriétés optiques en font un très bon pigment blanc pour les plastiques, la peinture ou le papier [39]. La phase anatase a aussi été étudiée pour ses propriétés catalytiques et son utilisation en optoélectronique. De nombreuses études ont été également menées sur ces phases pour leurs applications en photocatalyse [40].

II. 1.1. La phase rutile :

La structure TiO_2 rutile, dont la maille élémentaire est quadratique (figure II.1a), se décrit comme un empilement hexagonal compact d'atomes d'oxygène dont un site octaédrique sur deux est occupé par un ion Ti^{4+} . Dans sa forme stœchiométrique, le réseau de Bravais est tétragone et contient six atomes par maille. Ses paramètres cristallins sont $a = 0,45937$ nm et $c = 0,29581$ nm. C'est la forme la plus dense du dioxyde de titane, stable à hautes températures et hautes pressions. Lorsqu'il est stœchiométrique, le TiO_2 rutile est isolant avec une bande interdite d'environ 3eV. Cependant, des écarts à la stœchiométrie peuvent être obtenus par recuit à haute température (> 500 °C) sous ultraviolette ou sous atmosphère réductrice et par l'interaction avec un faisceau de particules chargées (électrons ou ions). Des défauts ponctuels se présentant soit sous la forme d'ions du titane interstitiels (défauts majoritaires en cas de faibles sous-stœchiométries), soit sous la forme de lacunes d'oxygène [41] sont alors créés, ce qui rend l'oxyde semi-conducteur de type n [42]. De plus, le constant diélectrique du rutile est bien plus élevé que celle

du SiO_2 couramment utilisé dans les dispositifs de microélectronique, ce qui en fait un remplaçant potentiellement intéressant [43,44].

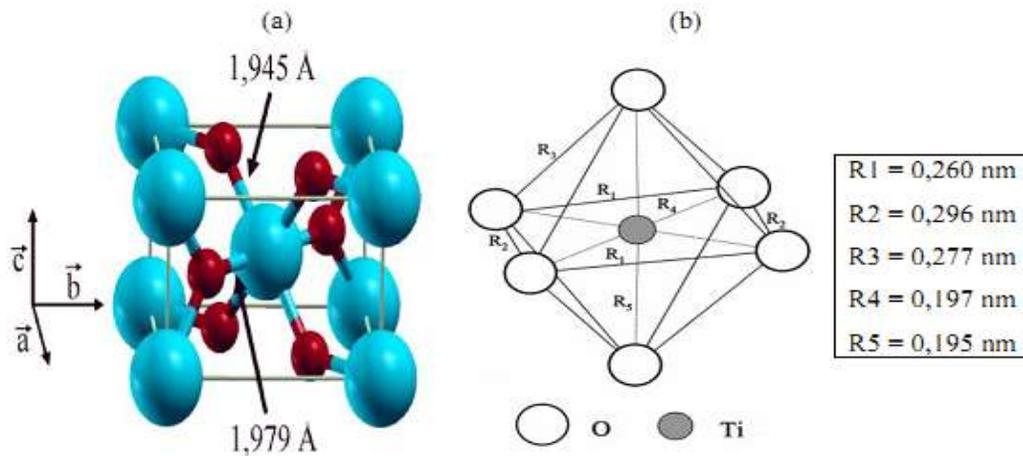


Figure II.1 : (a) Structure de la phase rutile de TiO_2 . (Ti en bleu, O en rouge) (b) structure de l'octaèdre constitutif du rutile [45].

Dans cette structure, chaque atome de titane est au centre d'un octaèdre (figure II.1b) légèrement distordu d'atomes d'oxygène avec quatre liaisons équatoriales Ti-O courtes (1,945 Å) et deux liaisons apicales plus longues (1,979 Å). L'enchaînement de ces octaèdres se fait soit par des arrêtes soit par des sommets. Les atomes d'oxygène sont, quant à eux, tous liés à trois atomes de titane (deux liaisons courtes et une liaison longue).

II.1.2. La phase anatase :

L'anatase est une structure tétraédrique (figure II.2a) allongée avec des octaèdres d'oxygène irrégulier (figure II.2b), Les distances dans le cristal sont très légèrement raccourcies par rapport à la phase rutile : quatre liaisons quasi-équatoriales courtes (1,933 Å) et deux liaisons apicales longues (1,978 Å) pour chaque atome de titane. Les atomes d'oxygène sont trivalents avec deux liaisons courtes et une liaison longue. L'anatase est également un isolant avec une bande interdite d'environ 3,2 eV [46,47]. Cette structure est formée à des températures plus basses que celles de la formation du rutile et encore de la brookite.

La phase anatase est surtout utilisée pour sa tonalité bleutée, et sa compatibilité avec les azurants optiques. Ils sont également moins abrasifs que les rutiles. En fait, cette phase a été peu étudiée, bien qu'elle intéresse beaucoup de chercheurs, à cause de son utilisation en photocatalyse et dans la technologie des cellules solaires. Récemment, des monocristaux d'anatase ont été synthétisés, et leurs études ont montrées des propriétés électriques complètement différentes

de celles du rutile. Ces observations sont en accord avec l'étude des propriétés électroniques et optiques des films minces d'anatase [48–49].

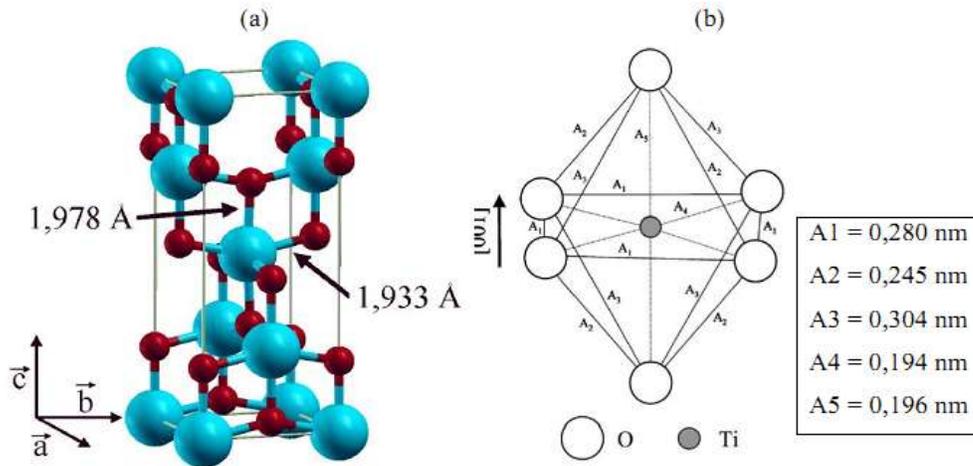


Figure II.2 : (a) Structure de la phase anatase de TiO_2 . (Ti en bleu, O en rouge) (b) structure de l'octaèdre constitutif de l'anatase [45].

II.1.3. La phase brookite :

La troisième forme cristalline métastable du TiO_2 est la brookite de structure orthorhombique (figure II.3); ses paramètres de maille sont : $a = 0,546 \text{ nm}$; $b = 0,918 \text{ nm}$; $c = 0,514 \text{ nm}$. La synthèse de la brookite pure est très difficile à réaliser. La plupart des études portant sur la synthèse du TiO_2 brookite montrent la présence simultanée des phases de brookite et du rutile et/ou de l'anatase. A hautes températures, à partir de $750 \text{ }^\circ\text{C}$, la brookite se transforme en rutile. Elle a une masse volumique ($\rho_m = 4.12 \text{ g/cm}^3$), intermédiaire entre celle de l'anatase ($\rho_m = 3.89 \text{ g/cm}^3$) et du rutile ($\rho_m = 4.25 \text{ g/cm}^3$).

La brookite a un groupe de symétrie D_{2h} [50, 51], il comprend huit molécules par maille. Les octaèdres TiO_6 sont disposés en chaînes parallèles à la direction [52], et celles-ci en couches parallèles [53].

La phase brookite de TiO_2 est moins symétrique que les phases rutile et anatase ce qui engendre des surfaces plus compliquées ayant une plus grande activité intrinsèque des sites acido-basiques de surface. Récemment certaines études ont examiné le comportement photocatalytique du TiO_2 -pure brookite en couches minces préparées par le procédé sol-gel et ont conclu sur une excellente performance photocatalytique pour la dégradation du propanol-2 gazeux.

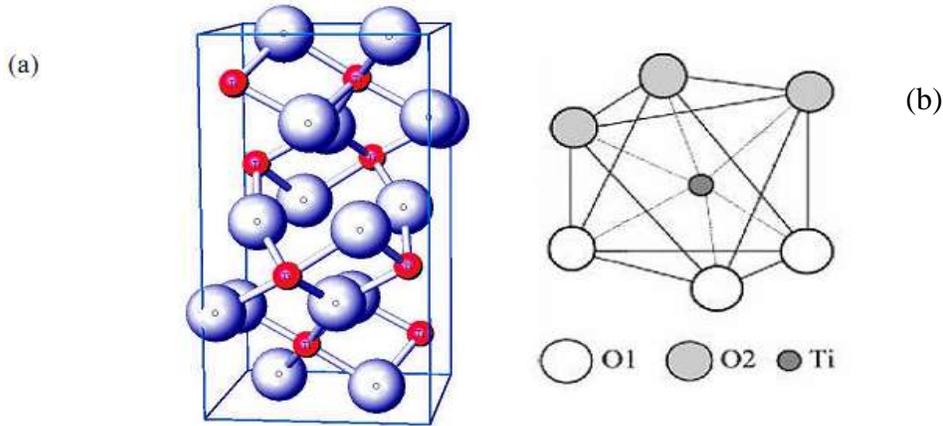


Figure II.3 : (a) Structure de la phase brookite de TiO₂. (Ti en rouge, O en bleu)(b) structure de l'octaèdre constitutif de la brookite.

Tableau II: Différences entre les structures cristallographiques [54].

Propriétés	Système cristallographique		
Structure	Rutile Quadratique	Anatase Quadratique	Brookite Orthorhombique
Paramètres de maille (Å)	a = b = 4.549 c = 2.959	a = b = 3.784 c = 9.514	a = 9.184, b = 5.447 c = 5.145
Masse Volumique (g .cm ⁻³)	4 .26	3 .84	4.17
liaison Ti-O (Å)	1.959	1.917	1.9
Indice de réfraction	2.75	2.57	2.58

II.2. Diagramme d'équilibre titane-oxygène :

Comme la montre le diagramme de phase, le rutile est la structure la plus stable elle existe dans un domaine de température inférieur à 1870°C, qui est la température de fusion de TiO₂. Ce pendant la structure anatase disparaît totalement à une température supérieur à 700°C suite à une transformation irréversible anatase-rutile. Cette transformation peut avoir lieu à des températures inférieures ou supérieures à 700°C à savoir du type et du pourcentage d'impuretés qui contient la

qui peuvent être reliés entre eux par des arrêtes et/ou des sommets. Le dioxyde de titane est très stable grâce à de très fortes liaisons entre les cations Ti^{+4} , tétravalents, et les anions O^{-6} , bivalents ; il est ainsi très inerte chimiquement. Il est insoluble dans tous les liquides à l'exception de l'acide sulfurique concentré et l'acide fluorhydrique.

II.4. Choix des substrats :

Le choix des substrats est dicté par les propriétés physico-chimiques des couples substrat / sol et substrat / matériau à déposer. Pour le premier couple, il faut bien entendu que l'adhésion du sol liquide sur le substrat soit bonne. Pour le second couple, la première caractéristique à vérifier correspond au fait que la composition chimique du substrat ne doit pas entraîner la contamination du film mince déposé par diffusion d'espèces chimiques au Cours des recuits. Suivant l'étude que l'on veut poursuivre après le dépôt, l'indice optique du substrat peut avoir son importance ; par exemple, les mesures d'optique guidée imposent que l'indice du substrat doit être plus faible que celui de la couche mince élaborée. Le coefficient de dilatation thermique du substrat peut jouer un rôle important, lors des recuits nécessaires à la densification du matériau.

II.5. Les lame de verre:

Ces substrats sont ceux que nous avons couramment utilisés pour les essais préliminaires vu leur faible coût ; l'indice de réfraction est de 1,513 pour une longueur d'onde de 632.8 nm. Cependant leur utilisation est limitée par la température de ramollissement de ce type de verre qui est de 500°C. [58]

II.6. Nettoyage des substrats :

Le nettoyage de la surface des substrats se fait comme suit :

- Les substrats sont coupés à l'aide d'un stylo à pointe en diamant ;
- Immersion dans un bain savonneux sous ultrasons pendant 10 minutes ;
- Rinçage à l'eau distillée et puis à l'acétone pendant 15 min ;
- Rinçage à l'eau distillée ;
- Lavage dans le méthanol à température ambiante dans un bain à l'Ultrason pour éliminer les traces de graisses et d'impuretés collées à la surface du substrat ensuite ils sont nettoyés dans un bain d'eau distillée à l'Ultrason.

- Nettoyage et séchage à l'aide d'un séchoir et au papier optique.

Les substrats réactifs à l'air, cas de silicium, sont préalablement décapés par voie chimique dans un bain d'acide fluorhydrique, afin d'éliminer la couche d'oxyde ainsi produite. Cette opération est réalisée juste avant le dépôt, afin d'éviter la formation d'oxyde durant le stockage du substrat. [58]

II.7. Quelques applications du dioxyde de titane

On compte de nombreuses utilisations de l'oxyde de titane et notamment dans les secteurs industriels suivants : cosmétiques, abrasifs, pâtes, peintures, papeterie, traitements de surfaces, électricité.

Les applications scientifiques, industrielles et high-tech du dioxyde de titane sont nombreuses, ainsi les films minces de TiO_2 sont largement utilisés dans diverses applications.

A titre d'exemple, nous pouvons citer : les revêtements optiques, les cellules photovoltaïques, les capteurs de gaz, les systèmes électrochromes, l'auto-nettoyage des surfaces et la catalyse. Le dioxyde de titane est aussi utilisé comme pigment blanc ou en tant que revêtement de protection anticorrosion de la céramique et des dispositifs électrochromes [59, 60-61].

Le dioxyde de titane est capable de décomposer des molécules organiques, ce qui lui permet d'être utilisé pour la purification de l'eau, de l'air ou le nettoyage de surfaces [62, 63].

Dans le domaine de la photochimie, le dioxyde de titane permet l'initiation de réactions telles que la photolyse de l'eau [64], la photoréduction de l'azote [65] et la purification d'effluents liquides et gazeux [66-67]. Les revêtements de dioxyde de titane présentent des propriétés favorables pour le guidage optique, notamment pour amplifier des signaux dans des films dopés avec des ions de terres rares [68, 69] ou pour modifier l'indice de réfraction de la surface des verres [70, 71].

Etant aisément supporté par le corps humain, il recouvre certaines prothèses osseuses, permettant aux tissus fibreux de s'attacher facilement à sa structure granuleuse. Ses propriétés électriques ne sont pas moins variées. Lorsque sa composition est stœchiométrique, le TiO_2 se comporte comme un isolant, alors que quelques défauts suffisent pour le rendre semi-conducteur.

Chapitre III

III.1. Méthodes d'analyse des couches minces élaborées :

Nous présenterons les différentes techniques d'investigation que nous avons utilisées pour la caractérisation des couches minces et la poudre de l'oxyde de titan. Nous étudions en particulier les caractéristiques structurales et optiques de ces échantillons.

III.1.1 Etudes Structurales :

III.1.1.1. Caractérisation par la diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et déterminer la structure des produits cristallisés. En effet, cette méthode ne s'applique qu'à des milieux (roche, cristaux, minéraux, pigment ; argiles.....) présentant les caractéristiques de l'état cristallin. Les propriétés structurales et microstructurales des nano composites, que ce soit sous forme de poudre, d'échantillons massifs ou de films minces peuvent être étudiés par la diffraction des rayons X. En plus de la détermination des phases en présence, l'analyse du profil des raies de diffraction permet en effet de déterminer la taille et la forme des cristallites ainsi que les distorsions de réseau (ou microdéformations).

❖ Principe de la diffraction des RX

La Figure III.1 montre le schéma du principe de fonctionnement d'un diffractomètre. Les rayons X incidents arrivent sur la surface plane de l'échantillon, à travers un collimateur, avec un angle d'incidence égal à θ_{hkl} . Les intensités des rayons diffractés sont collectées par un compteur sous un angle de 2θ . Le spectre de diffraction représente les variations de l'intensité en fonction de l'angle de diffraction.

L'identification des phases existantes est effectuée en comparant le spectre de diffraction obtenu à une banque de donnée pdf2 (fichiers JCPDS).

Un diagramme de diffraction est caractéristique d'un composé. La position angulaire $2\theta_{hkl}$ des raies de diffraction obéit à la relation de Bragg :

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

Où :

λ : est la longueur d'onde du rayonnement incident;

d_{hkl} : La distance entre les plans réticulaires;

n : L'ordre de la réflexion.

θ_{hkl} : L'angle entre la surface plane de l'échantillon et les rayons X incidents;

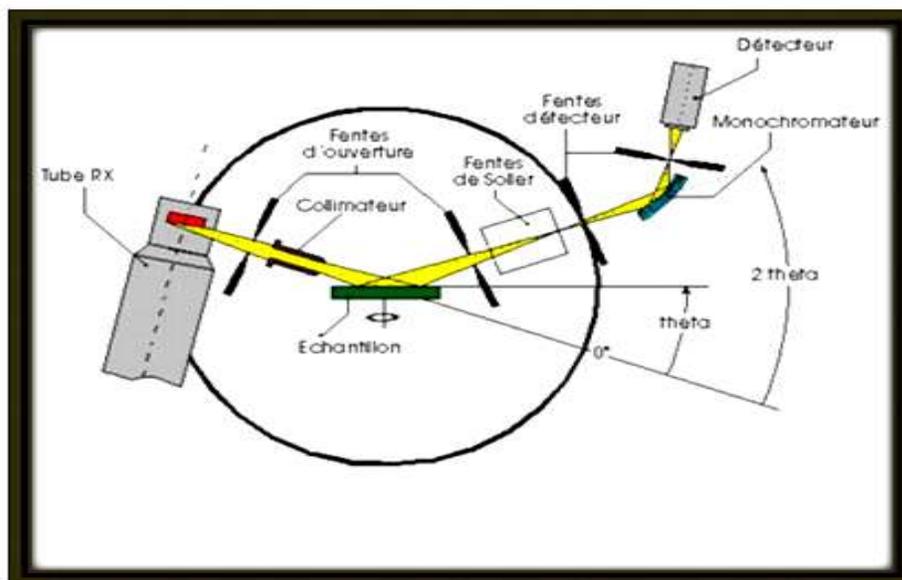


Fig III.1 : Schéma du principe de fonctionnement d'un diffractomètre.

La connaissance des angles de diffraction permet de déduire les distances inter-réticulaires d_{hkl} et donc on peut déterminer qualitativement les phases en présence par comparaison des distances inter-réticulaires calculées avec celles stockées dans des bases de données (fichiers JCPDS par exemple) si le composé est déjà connu et répertorié.[72]

III.1.1.2 Spectroscopie infrarouge par la transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge est l'un des outils spectroscopiques les plus utilisés pour la caractérisation des liaisons moléculaires. En effet, la position des bandes d'absorption est directement liée à la force de liaison entre les noyaux atomiques. Et comme la plupart des fréquences de vibration moléculaires correspondent au domaine infrarouge du rayonnement électromagnétique, il y aura absorption de l'onde incidente à chaque fois que la fréquence de l'onde incidente sera égale à l'une des fréquences de la molécule. L'analyse des bandes d'absorption permettra alors de remonter à la structure des molécules.

En plus de sa rapidité d'exécution, cette méthode de caractérisation est relativement sensible et non destructrice. Elle est surtout utilisée pour la détermination des groupements fonctionnels dans une solution ou un matériau solide donné. En outre, elle permet d'obtenir des informations précises sur l'organisation structurale du matériau.

Dans notre cas, nous avons utilisé un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier de type SHIMADZU, dont la gamme spectrale est dans l'intervalle $[4000 \text{ cm}^{-1} - 400 \text{ cm}^{-1}]$. Le banc optique du spectromètre est monté à l'intérieure d'un capot en plexiglas, afin de l'isoler complètement de l'atmosphère environnante.



Figure III.2: Spectroscopie infrarouge par la transformée de Fourier (FTIR)

Dans les couches minces de TiO_2 , nous pouvons trouver trois modes de vibration dans la liaison Ti-O-Ti: rotation ou rocking, déformation ou bending et étirement ou stretching (Figure III. 3)

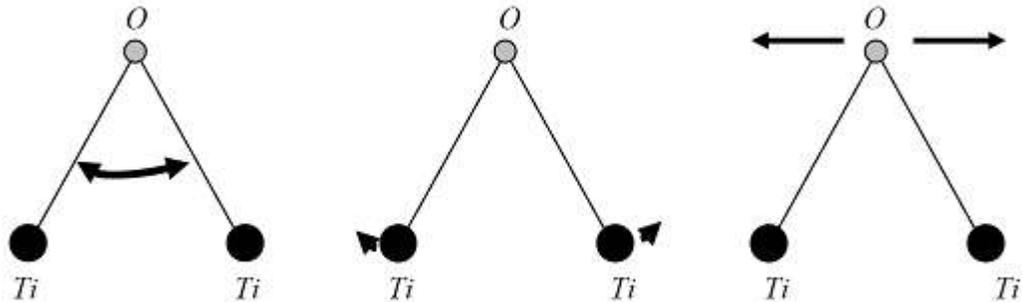


Figure III. 3 Les différents modes de vibrations, dans l'infra rouge, de TiO_2 [73]

III.1.2 Etudes optiques :

Les méthodes spectroscopiques présentent l'avantage, sur d'autres méthodes, d'être simples et surtout non destructives. De plus, elles permettent de caractériser un grand nombre de paramètres. En effet, de simples mesures de transmittance dans la fenêtre visible permettent de déterminer : l'indice de réfraction et l'épaisseur de la couche mince. De plus, les spectres obtenus

en infra rouge par transformée de Fourier, nous donnent de précieuses indications sur la nature des liaisons chimiques au sein du matériau.

III.1.2.1. Microscopie optique

L'homogénéité de nos dépôts sol-gel a tout d'abord été examinée par microscopie optique. Ces observations ont été réalisées à l'aide d'un microscope optique du type (ZEISS) équipé d'une caméra numérique permettant l'acquisition des images obtenues. Ce microscope optique permet d'obtenir une image à grossissement adapté à l'examen d'échantillons à relativement grande échelle ($\times 100$). Dans le cas d'un dépôt en couche mince, des effets d'interférences optiques induits par les réflexions multiples aux interfaces film/air et film/substrat produisent des couleurs liées à l'épaisseur et à l'indice de réfraction du film. Un examen au microscope permet donc de visualiser d'éventuelles hétérogénéités de la couche (généralement liées à des variations d'épaisseur) par le biais de contrastes locaux en couleurs d'interférences.



III.4. Microscopie optique utilisé de la marque (ZEISS)

Chapitre IV

IV. Les Résultats et discussion

IV.1. Les analyses microscopiques des échantillons :

Nous avons utilisé un microscope optique pour étudier l'effet du nombre de fois d'immersion et de la température de recuit des couches minces sur l'état morphologique de la surface



Figure- IV -1 : Etat morphologique des substrats de verre.

La surface montre une couleur clair et homogène comme un échantillon de référence.



Figure- IV-2: L'état morphologique d'un échantillon revêtu avec quatre couches avant traitement thermique.

L'analyse des échantillons revêtus avec quatre couches sans recuit montre le changement de la couleur avec des composants répartis d'une façon hétérogène confirmant la présence de la solution de déposition



Figure- IV-3: Analyse morphologique des échantillons revêtus avec quatre couches et traité thermiquement à 300 ° C pendant 2h

L'échantillon de quatre couches et traité thermiquement à 300°C pendant 2 hours montrent une couleur relativement homogène cela est dû à l'évaporation du solvant.

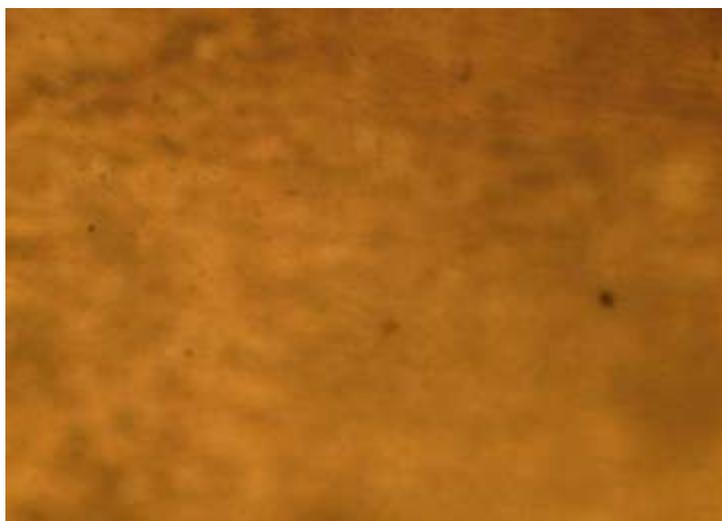


Figure- IV-4: Analyse morphologique des échantillons revêtus avec quatre couches et traité thermiquement à 450°C pendant 2h

L'échantillon revêtu avec quatre couches et traité thermiquement à 450 ° C pendant 2h montre une couleur relativement plus homogène cela indique le début de la cristallisation de la phase Anatase.



Figure- IV-5: Analyse morphologique des échantillons revêtus avec six couches et traité thermiquement à 450 ° C pendant 2h

Cette échantillon de six couches et traité thermiquement à 450 ° C pendant 2h montre une couche homogène avec une couleur sombre une indication de l'apparition intense de la phase Anatase et cela est dû au nombre de couches déposées (l'épaisseur).

Nous pouvons conclure que l'augmentation de l'épaisseur et la température de recuit des couches minces influent sur l'état structurale et morphologique des couches minces.

IV.2. Analyse infrarouge (IR) :

Pour analyser l'effet des traitements thermiques ainsi que l'épaisseur de la couche déposée sur les caractéristiques structurales on a utilisé un spectromètre IR de la marque (SHIMADZU) dans l'intervalle de 4000 à 400cm⁻¹, des analyses ont été effectuées aussi sur les échantillons non traités, comme des références, pour la comparaison.

IV.2.1. Spectre IR pour les échantillons revêtus avec 4 couches avant traitement thermique:



Figure- IV-6: Spectre IR pour les échantillons revêtus avec 4 couches avant traitement thermique

Dans le spectre infrarouge d'un échantillon de 4 couches et sans traitement thermique, figure- IV-6 , on observe une très forte vibration des molécules d'eau dans le domaine $[3700-3500]\text{cm}^{-1}$ et les vibrations de liaison C-H dans la région $[3050-2990]\text{cm}^{-1}$ et $\text{C} \equiv \text{C}$ dans la région de $[2260 \text{ à } 2190]\text{cm}^{-1}$, le spectre montre également une très légère vibration des liens Ti-O dans la zone $[600-400]\text{cm}^{-1}$.

IV.2.2. Spectre IR pour les échantillons revêtus avec 4 couches et traité thermiquement à 300°C pendant 2h:



Figure- IV-7 : Spectre IR pour les échantillons revêtus avec 4 couches et traité thermiquement à 300 ° C pendant 2h

Figure- IV-7 montre le spectre infrarouge d'un échantillon revêtu avec quatre couches et traité thermiquement à 300 ° C pendant 2h on note la présence des fortes vibrations des molécules d'eau ainsi que la présence des vibrations O-H dans le domaine $[3700-3500] \text{ cm}^{-1}$ les résultats montrent aussi la présence des liaisons C-H dans la région $[3050-2290] \text{ cm}^{-1}$ et C \equiv C dans la région de $[2260 \text{ à } 2190] \text{ cm}^{-1}$ nous notons également une très légère vibration des Ti-O liens dans le domaine de $[600-400] \text{ cm}^{-1}$

IV.2.3. Spectre IR pour les échantillons revêtus avec 4 couches et traité thermiquement à 450 ° C pendant 2h:



Figure- IV-8: Spectre IR pour les échantillons revêtus avec 4 couches et traité thermiquement à 450 ° C pendant 2h

Le spectre infrarouge d'un échantillon de quatre couches et avec traitement thermique de 450°C pour 2h ; on note la diminution des vibrations des molécules d'eau dans le domaine [3700-3500]cm⁻¹ Ceci est dû à l'augmentation de la température de recuit et l'évaporation de l'eau ; le spectre montre aussi les vibrations O-H et des liaisons C-H dans la région [3050-2990]cm⁻¹ ; Nous notons également une légère vibration dans la région de [2260 à 2190]cm⁻¹ pour les liaisons C≡C ainsi que pour les liaisons Ti-O dans la zone [600- 400]cm⁻¹.

IV.2.4: Spectre IR pour les échantillons revêtus avec 6 couches et traité thermiquement à 450 ° C pendant 2h:

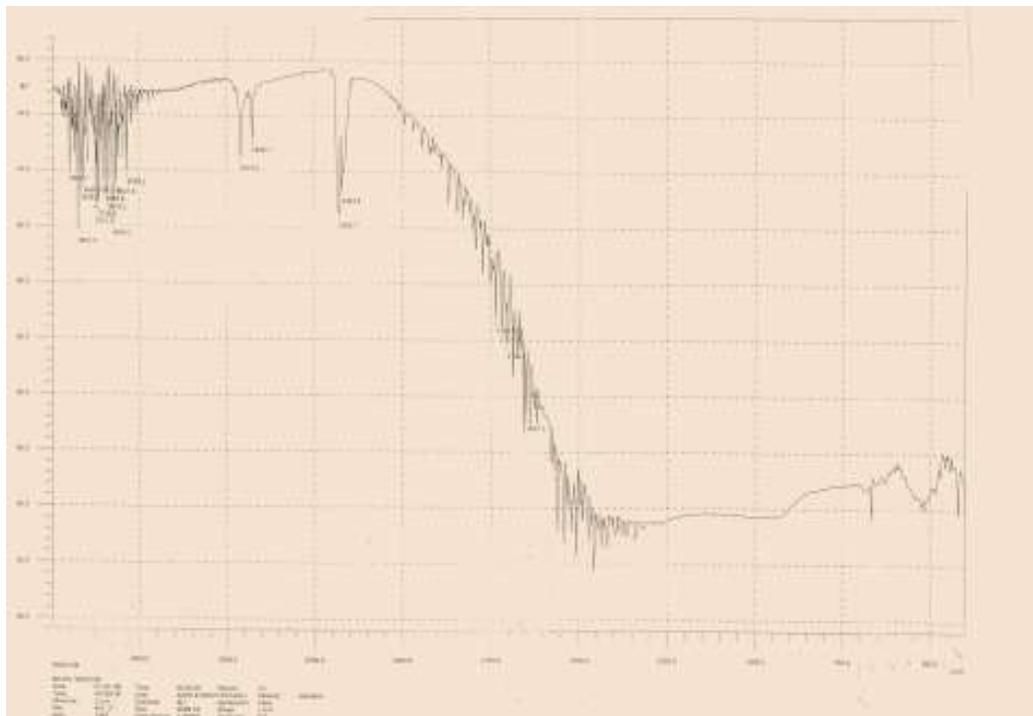


Figure- IV-9 : Spectre IR pour les échantillons revêtus avec 6 couches et traité thermiquement à 450 ° C pendant 2h

Figure- IV-9 montre le spectre infrarouge d'un échantillon revêtu avec six couches et traité thermiquement à 450 ° C pendant 2h on note la présence des fortes vibrations des molécules d'eau ainsi que la présence des vibrations O-H dans le domaine $[3700-3500] \text{ cm}^{-1}$ les résultats montrent aussi la présence des liaisons C-H dans la région $[3050-2290] \text{ cm}^{-1}$ et $\text{C} \equiv \text{C}$ dans la région de $[2260 \text{ à } 2190] \text{ cm}^{-1}$ nous notons également une vibration des Ti-O liens dans le domaine de $[600-400] \text{ cm}^{-1}$.

IV.3. Caractérisation par la diffraction des rayons X

On a utilisé un diffractomètre de la marque SEIFERT type XRD 3003T-T avec un longueur d'onde $\lambda_{\text{K}\alpha\text{Cu}}=1,54 \text{ \AA}$



Figur- IV-10 : un diffractomètre de la marque SEIFERT type XRD 3003T-T

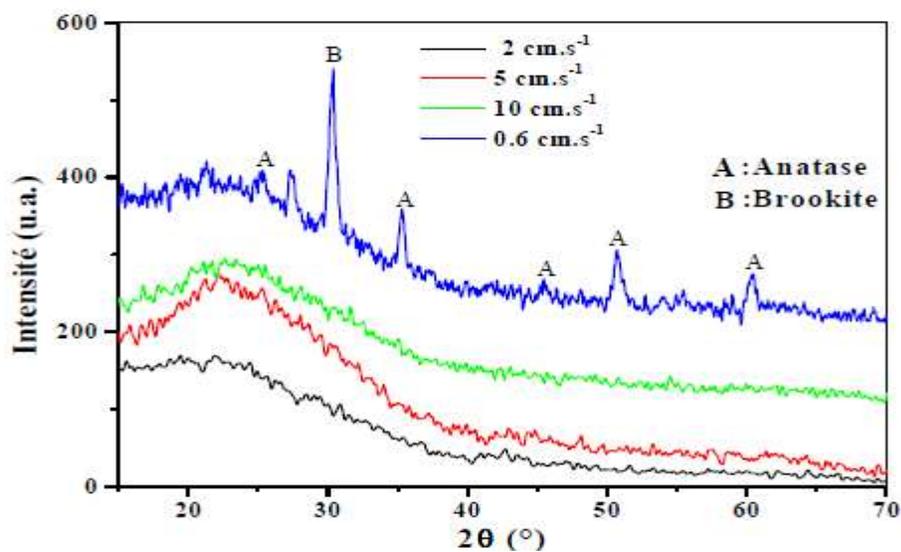
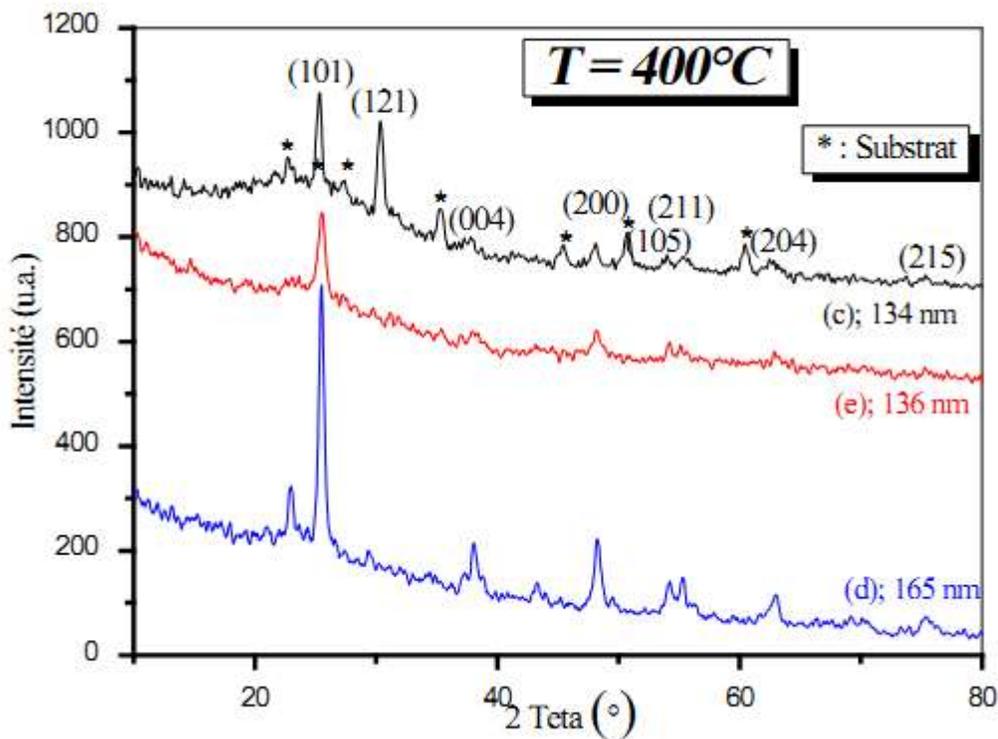


Figure- IV-11 : Spectre DRX des échantillons revêtus avec TiO₂ et recuits à 400°C

Le spectre de diffraction des rayons x des échantillons revêtues avec 4 couches et traitées à 400°C pendant 2h, montre la cristallisation d'oxyde de titane avec l'apparition des deux phases Anatase et brookite dans le cas de la vitesse de tirage de $0,6 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ ce qui confirme la relation entre la vitesse de tirage et la vitesse de cristallisation.

IV.4. Effet de dopage des couches minces avec le Cobalt (Co)

Des études précédentes ont montré l'effet de l'épaisseur et le dopage des couches minces de TiO_2 avec le cobalt [74]. Pour les échantillons d'épaisseur de 135 et 165 nm dopés avec 2% et 5% de cobalt et traités à 400°C pendant 1h, on peut observer l'absence de la phase du Brookite contrairement à l'état non dopée.



CONCLUSION GENERALE

Conclusion

On a déposé des couches minces de dioxyde de titane sur des substrats en verre avec la méthode sol-gel dip coating. On a préparé deux séries des échantillons avec différentes épaisseurs de 4 et 6 immersions dans la solution de déposition en suite les échantillons sont recuits dans l'intervalle de température de 300 à 450°C pendant 2 heures.

Avec diffraction des rayons x nous avons trouvé que la cristallisation d'oxyde de titane avec l'apparition des deux phases Anatase et brookite se réaliser dans le cas de la vitesse de tirage de $0,6 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ ce qui confirme la relation entre la vitesse de tirage et la vitesse de cristallisation.

Tandis que pour les échantillons d'épaisseur de 135 et 165 nm dopés avec 2% et 5% de cobalt et traités à 400°C pendant 1h, on peut observer l'absence de la phase du Brookite contrairement à l'état non dopée.

Avec l'analyse infrarouge (IR) nous avons noté l'apparition des bandes de vibration de Ti-O dans le domaine de [600-400] dans le cas des échantillons revêtues avec 6 couches et recuit à 450 ° C pendant 2h. Contrairement à l'état du les échantillons revêtues avec 4 couches et recuit à des températures plus basses nous notons également l'apparition de très faible bandes de vibration des Ti-O dans le même domaine.

Les analyses microscopiques des échantillons revêtus avec six couches et traité thermiquement à 450 ° C pendant 2h montrent l'effet d'épaisseur et la température de recuit sur l'état morphologique et structurale des couches minces déposées avec la méthode sol-gel.

Références bibliographiques

- [1] Boutelala Abderahmane ‘ ELABORATION ET CARACTERISATION DE COUCHES MINCES DE TiO₂ DOPE 2 , 3(2012)
- [2] L. Holland, vacuum deposited thin films, Champmann et hall, London (1966).
- [3] H. J. Michel., H. Leiste., K.D. Schiei-baiim., J. Halbritler. Appl. Surf.Sci. (1998),126-157.
- [4] R. Ayouchi, D. Leinen, F. Martin, M. Gabas, E. Dalchiele, J.R. Ramos-Barrado, Thin
- [5] M. Maache Dépôt et Caractérisation de Couches Minces de ZnO par Spray Pyrolyse(2005).
- [6] Géraldine HUERTAS « Etude de Nouveaux Matériaux D’électrode Positive et D’électrolyte Solide Vitreux Sous Forme de Couches minces pou des Couches Minces Microbatteries au Lithium » Thèse de doctorat
- [7] Sihem Abed Elaboration et Caractérisation de Couches Minces d’Oxyde de Zinc Obtenues par Spray Pyrolyse (2005).
- [8] C. H. Lee, L. Y. Lin, Thin Solid films, App. Surf .Sci. 92 (1996) 163-166.
- [9] G. Ferblantier, A Foucaran, CEM2-CNRS. Université, Montpellier II, France, (2002).
- [10] J. L. Deschanvres, B. Bochu et J. C. Joubert, J.Phys.I. III France 4, (1994)1243-1251.
- [11] B. J. Lokhand, M. D. Uplane, App. Surf. Sci. 167 (2000) 243-246.
- [12] Van Heerden, P. Bhattacharya, R.S. Katiyar, Materials Science and Engineering B103(2003) 9-15.

- [13] A. Bougrine, A. El Hichou, M. Addou, J. Ebothé, A. Kachouna, M. Troyon, *Material Chemistry and Physics* 80 (2003) 438-445.
- [14] B.N. Pawar, S.R. Jadkar, M.G. Takwal. *Solar Energy Materials & solar cell*.
- [15] J. Song, I-Jun Park and Kyung-Hoon Yoon, *Journal of the Korean Physical Society*,(1996) pp. 219-224.
- [16] J. L. Van Heerden, R.Swanepoel, *Thin Solid Films* 299 (1997) 72-77.
- [17] B. J. Lokhande, P.S. Patil, M.D, Uplane, *Materials Letters* 57 (2002)573-579.
- [18] Pere Roca i Cabarrocas, *Thèse de Doctorat, Paris VII* (1988).
- [19] Yan-mei Jiang, *Thèse de Doctorat, Université de Paris-Sud* (1992).
- [20] L. Tomasini (Sollac, Groupe Usinor), *La Revue de Métallurgie-CIT* (2001).
- [21] A. Benzagouta, *Thèse de doctorat, Université de Constantine* (2004).
- [22] S. J. Chen, J.G.Ma, D.X. Zhao, Z.Z. Zhi, Y.M. lu, J.Y. Zhang, D.Z. Shen, X.W. Fa *Journal of Crystal Growth* 240 (2002) 467-472.
- [23] J. Jacque Bessot, S. Audisio, *Techniques de l'ingénieur; traitement de surface* M5,4(1989), 1655-1660.
- [24] D. Dijkkamp, Y. H. Min-Lee et W.L.Mc, *Appl. Phys.Lett.*51, (1987) 619.
- [25] C. J. Brinker, A. J. Hurd, G. C. Frye, P. R. Shunkand, et C. S. Ashley. *J. Ceram. Soc. Japan*, 99 (1991) 862.
- [26] D. Meyerhofer. *J. Appl. Phys.*, 49 (1978) 3993-3997,.
- [27] C. J. Brinker, A. J. Hurd, P. R. Schunk, G. C. Frye, et C. S. Ashley. *J. Non Cryst. Sol.*, 147 (1992) 424-436.
- [28] C. J. Brinker and G. W. Scherer. *Sol Gel Science*, Academic Press, San Diego, (1990).

- [29] R. P. Spiers, C. V. Subbaraman, et W. L. Wilkinson. Chem. Eng. Sci., 29 (1974) 389-396.
- [30]. Hurd, A.J., Frye G.C. and Ashley C.S., Journal of Non-Crystalline Solids, 424 (1992) 147-148.45.
- [31]. H.Floch, P. Belleville, ‘procédé de fabrication de couches minces présentant des propriétés optiques’, Brevet français n° 92 08 524, déposé par CEA.
- [32]. Y.R. Lee, A.K. Ramdas, R.L. Aggarwal, Phys. Rev., B 38 (1988) 10600.
- [33]. Xiaohua Liu, Shaojun Chen, Ming Li, Xiaodong Wang Thin Solid Films 515 (2007) 6744–6748.
- [34] MOHAMED CHERIF BENACHOUR , Elaboration et caractérisation des couches minces de TiO₂ dopées à l’erbium, à différentes températures et épaisseurs 50(2011)
- [35] M. Latroche, L. Brohan, R.Marchand, M. Tournoux; J. Solid State Chem. ; 81 (1989) 78.
- [36] P. Y. Simons, F. Dache; Acta Crystal. ; 23 (1967) 334.
- [37] Dubrovinskaia N. A., Dubrovinsky L. S., Ahuja R., Prokopenko V. B., Dmitriev V., Weber H.-P., Osorio-Guillen J. M., Johansson B. ; Phys. Rev. Lett. ; 87 (2001) 275-501.
- [38] M. Mattesini, J. S. Almeida, L. Dubrovinsky, N. Dubrovinskaia, B. Johansson, R. Ahuja; Physical Review B; 70 (2004) p.212101.
- [39] [Http://www.sfc.fr/Donnees/mine/tio2/textio2.htm](http://www.sfc.fr/Donnees/mine/tio2/textio2.htm).
- [40] M. Grätzel, Comments Inorg. Chem. 12, (1991) 93.
- [41] J. F. Marucco and B. Poumellec, J. Phys. Chem. Solids, 46 (1985) 709.
- [42] W. Göpel, J. A. Anderson, D. Franckel, M. J. Aehrig, K. Phillips, J. A. Schäffer and G. Rocker, Surface science, 139 (1984) 333.
- [43] R. C. Weast and M. J. Astle, CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, Boca-Raton, Florida, 63ème édition, (1982-1983)
- [44] L. B. Lin, S. D. Mo and D. L. Lin, J. Phys. Chem. Solids, 54 (1993) 907.

- [45] X. Bokhimi, A. Morales, M. Aguilar, J. A. Toledo-Antonio, and F. Pedraza, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2001, 26, 1279.
- [46] V. Eliet, Thèse de l'Université de Paris 11, 1996.
- [47] L. Kavan, M. Gratzel, S. E. Gilbert, C. Klemen, H. J. Scheel, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 6716-6723.
- [48] H. Berger, H. Tang, F. Levy. *J. Crystal. Growth.* 103 (1993) 108.
- [49] H. Tang, K. Prasad, R. Sanjines, P.E. Schmid, F. Levy. *J. App. Phys.* 75 (1994) 2042.
- [50]. Z. Pintier, these de doctorat, Lyon(2002).93
- [51]. M.P. Dradham, J.B. Joshi, absorption of NO_x Gases in Aqueous NaOH solutions: selectivity and optimization, *AIChE Journal*, vol.45, (1999), no1, p. 38-50. [52] Pere Rocai Cabarrocas, Thèse de Doctorat, Paris VII (1988).
- [53] M. Latroche, L. Brohan, R. Marchand, M. Tournoux; *J. Solid State Chem.* ; 81 (1989) 78.
- [54]. Jan Frederik Suyver. *Synthesis, Spectroscopy and Simulation of doped Nanocrystals.* (2003).
- [55] G. V. Samsonov, *The Oxide Handbook*, IFI/Plenum Press, New York, 1982.
- [56] Zhang, H. and Banfield, J.F., *J. Phys. Chem. B*, 2000. 104: p. 3481.
- [57] Chrétien, A. and Freundlich, W., *Masson et Cie*, 1963. 9: p. 1-8.
- [58] MOHAMED CHERIF BENACHOUR *Elaboration et caractérisation des couches minces de TiO₂ dopées à l'erbium, à différentes températures et épaisseurs* 55 56(2011)
- [59] J. Gambogi, *US Geological Survey* (2003).
- [60] J-M. Herrmann, *Catalysis Today*, 53 (1999) 115.
- [61] A. Hagfeldt, M. Grätzel, *Chem. Rev.* , 95 (1995) 49.
- [62] B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature*, 353 (1991) 737.
- [63] M. Latroche, L. Brohan, R. Marchand, M. Tournoux, *J. Solid State Chem.* , 81 (1989) 78.
- [64] R. Marchand, L. Brohan, M. Tournoux; *Mat. Res. Bull.* ; 15 (1980) 1129.

- [65] T. P. Feist, O. K. Davies; J. Solid State Chem. ; 101 (1992) 275.
- [66] J. Akimoto, Y. Gotoh, N. Nonose, T. Kumagai, K. Aoki, H. Akei; J. Solid State Chem. ; 113 (1994) 27.
- [67] JCPDS ref. 21-1272; Nat. Bur. Stand. (US) Monogr; 25 (1969).
- [68] E. P. Maegher, G. A. Lager; Canadian Mineralogist ; 17 (1979) 77.
- [69] R. J. Swope, J. R. Smyth, A. C. Larson; American Mineralogist; 80 (1995) p.448.
- [70] Bendeliani ; Geochem. Int.; 3 (1966) 387.
- [71] P. Y. Simons, F. Dacheille; Acta Crystal. ; 23 (1967) 334.
- [72] Élaboration et caractérisation de films minces de polystyrène dopés par des nanocristaux du semi-conducteur CdTe NASRI Fatima 68 (2012)69
- [73] Boutelala Abderahmane ELABORATION ET CARACTERISATION DE COUCHES MINCES DE TiO₂ DOPE 58 ,59(2012)
- [74] Etude de l'influence de la concentration du cobalt sur les propriétés physico-chimiques des couches minces de TiO₂, obtenues par voie sol-gel.

Résumé

On a déposé des couches minces de dioxyde de titane TiO_2 sur des substrats en verre avec la méthode sol-gel, dip coating. Deux séries ont été préparées avec différentes épaisseurs de quatre et six fois de trempe dans la solution de déposition. Pour activer les changements structuraux les échantillons ont été traités thermiquement dans l'intervalle de température de 300 à 450°C pendant 2h. Les analyses avec diffraction de rayons x montrent la cristallisation des couches avec l'apparition de la phase anatase et le Brookite avec une faible quantité dans le cas des échantillons revêtus avec 4 couches et traités à 400°C pendant 2h. Pour étudier l'effet du dopage nous avons fait une comparaison entre nos résultats et les résultats des études précédentes avec le dopage de cobalt (Co), nous avons noté que pour les échantillons d'épaisseur de 135 et 165 nm dopés avec 2% et 5% de cobalt et traités à 400°C pendant 1h, l'absence de la phase du Brookite contrairement à l'état non dopée. Avec l'analyse infrarouge (IR) nous avons noté l'apparition des bandes de vibration de Ti-O dans le domaine de [600-400] dans le cas des échantillons revêtus avec 6 couches et recuit à 450 ° C pendant 2h. Dans l'état des échantillons revêtus avec 4couches et recuit à des températures plus basses nous notons également l'apparition de très faibles bandes de vibration des Ti-O dans le même domaine. Les analyses microscopiques des échantillons revêtus avec six couches et traité thermiquement à 450 ° C pendant 2h montrent l'effet d'épaisseur et la température de recuit sur l'état morphologique et structurale des couches minces déposées avec la méthode sol-gel.

Mots clés : sol-gel, dip-coating, dioxyde de titane, couches minces, dopage, traitement thermiquement

ملخص :

قمنا بترسيب طبقات رقيقة من ثاني أكسيد التيتان TiO_2 على مساند زجاجية بتقنية سول- جال طريقة الغمر (dip-coating) حذرنا لسلسلتين من العينات بسمك مختلف بأربع وستة مرات غمر في محلول ترسيب ، لتنشيط التغيرات البنيوية للعينات قمنا بمعالجتها حراريا في مجال درجة حرارة 300 – 450 درجة مئوية لمدة ساعتين . التحليل بانعراج الأشعة السينية بينت تبلور الطبقات الرقيقة بظهور طور الأنثاس والبروكيت ولكن بكمية قليلة في حالة العينات المرسبة بأربعة طبقات والمعالجة عند 400 درجة مئوية لمدة ساعتين . من أجل دراسة تأثير التطعيم قارنا النتائج المحصل عليها بنتائج دراسات سابقة حيث تم تطعيم العينات بالكوبالت (Co)، لوحظ انه من اجل العينات ذات السمك 135 و136 نانومتر والمطعمة ب 2% و 5% من الكوبالت و الملدنة عند 400 درجة مئوية لمدة ساعة غياب طور البروكيت على خلاف العينات الغير مطعمة .

بواسطة التحليل للأشعة تحت الحمراء IR لاحظنا ظهور عصابات الاهتزاز Ti-O في المجال من 600 إلى 400 سم⁻¹ في حالة العينات المرسبة بستة طبقات و الملدنة عند 450 درجة مئوية لمدة ساعتين . في حالة العينات المرسبة بأربع طبقات و الملدنة عند درجات حرارة أقل لاحظنا ظهور عصابات اهتزاز ضعيفة جدا ل Ti-O في نفس المجال . التحاليل المجهرية للعينات المرسبة بستة طبقات والمعالجة عند 450 درجة مئوية لمدة ساعتين بينت تأثير السمك ودرجة حرارة التلدين على الحالة المورفولوجية والبنيوية للعينات المرسبة بطريقة سول- جال .

الكلمات المفتاحية : سول – جال, أكسيد التيتان, الطبقات الرقيقة, التطعيم, المعالجة الحرارية.