

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE  
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

UNIVERSITE DE CONSTANTINE  
FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° d'ordre : .....

Série : .....

**MEMOIRE PRESENTE POUR OBTENIR  
LE DIPLOME DE MAGISTER EN PHYSIQUE  
Spécialité : Sciences des Matériaux**

**Option : Métallurgie**

Présentée par :

**Dounia ADNANE**

*Caractéristiques optiques et structurales des couches  
minces d'oxyde de titane obtenues  
par voie Sol-Gel.*

Devant le Jury :

Président : S. HAMAMDA  
Rapporteur: R. BENSAHA  
Examineurs: K. LATROUS  
B. BOUDINE

Prof. Univ. Mentouri. cons.  
Prof. Univ. Mentouri. cons.  
M.C. Univ. Mentouri. cons.  
M.C. Univ. Mentouri. cons.

Soutenue le ...../ 2005

## DÉDICACE

*Je dédie ce modeste travail à :*

*Mes parents pour leur soutien moral.*

*Mon fiancé « Rafik » pour l'encouragement qu'il m'a prodigué au cours de mon travail.*

*Mes frères : Riadh et sa femme Hayat avec les petits Açil et Miled, Sabah, Rassim, Med Ettahar, Dia Eddine et Manel, et toutes ma grande famille.*

*Mes amis et collègue, surtout Raouf, Mériema, Samir et Djahida.*

## REMERCIEMENT

*L'étude présentée dans ce mémoire a été réalisée au Laboratoire de céramique de la Faculté des Sciences de l'Université Mentouri de Constantine.*

*Monsieur Prof. R. Bensaha, mon Directeur de mémoire, avait bien voulu (malgré ses énormes charges pédagogiques et administratives) m'y accueillir, m'encourager dans cette voie parfois difficile qu'est la recherche, me proposer ce thème et me diriger pour sa bonne réalisation. Je veux aussi lui exprimer ma sincère gratitude pour sa disponibilité à mon égard, pour ses conseils, pour ses orientations et pour son aide dans la rédaction du mémoire et l'interprétation des résultats.*

*J'adresse mes plus sincères remerciements à mon collègue R. Mechiakh, doctorant au notre laboratoire, qui m'a aidé au cour de la réalisation de ce travail.*

*Je remercie vivement M<sup>elle</sup> N. Rouag, professeur et directrice du laboratoire de microstructure et défauts dans les matériaux, qui m'a aidé par les moyens matériels de son laboratoire.*

*Je remercie Monsieur S. Hamamda, professeur et directeur du laboratoire des Propriétés Thermodynamiques et Traitements de Surface des Matériaux, à l'université Mentouri de Constantine, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence de mon jury.*

*L'analyse par la spectroscopie Raman n'aurait pu se faire sans l'aide de Monsieur A. Boudrioua, maître de conférence à l'université de Metz, et Monsieur B. Boudin, maître de conférence au département de physique à l'université Mentouri de constantine. Et malgré ses nombreuses obligations, accepté de faire partie de mon jury. Pour cela je lui suis très reconnaissante.*

*Je remercie vivement Monsieur K. Latrous, Maître de Conférences au département de physique à l'Université de Constantine, qui a accepté de faire partie de mon jury, malgré ses nombreuses obligations.*

*Enfin, je tiens à remercier tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail et à l'élaboration de ce mémoire, en particulier l'équipe du « Laboratoire de Céramique », et mes amis dans les autres laboratoires : Laboratoire de Transformations de Phases, Laboratoire des Couches Minces et Interfaces, le Laboratoire de Microstructure et Défauts et le Laboratoire de Cristallographie.*

## *Sommaire*

<b>Introduction générale.....</b>	<b>7</b>
<b><u>CHAPITRE I</u> : Généralité sur la méthode SOL-GEL .....</b>	<b>10</b>
I. La méthode SOL-GEL.....	11
I.1. Introduction .....	11
I.2. Les différentes étapes du procédé SOL-GEL.....	12
I.3. Préparation de la solution de déposition .....	12
I.3.1. Mécanisme réactionnels.....	12
a) L'hydrolyse.....	13
b) La condensation .....	13
I.3.2. Les précurseurs .....	15
a) Précurseur inorganiques .....	15
b) Précurseur organique .....	16
I.3.3. La transition SOL-GEL .....	17
I.4. L'influence de différentes paramètres .....	18
I.4.1. Paramètres influant sur la microstructure de la couche .....	19
I.4.2. Paramètres influant sur la cinétique des réactions .....	20
a) La température .....	20
b) Le choix de l'alkoxyde et de sa concentration .....	20
c)Le solvant .....	22
d)Le pH du sol ( choix du catalyseur ) .....	22
I.4.3. Influence de séchage .....	22
a) Les xérogels .....	23
b) Les aérogels .....	23
I.5. Formation de la couche mince par la méthode sol-gel .....	23
I.5.1. Les différentes méthode de dépôt de couches minces .....	23

a)Méthode de la tournette ou spin coating .....	23
b) Méthode de trempage dip-coating .....	25
c) Autres méthodes .....	30
I.5.2. Choix des substrats .....	30
a) Les lames de verre .....	30
b) Les lames d'ITO .....	31
I.6. Traitement thermique .....	31
I.6.1. le séchage des couches minces .....	31
I.6.2. le recuit des couches minces .....	32
<b><u>CHAPITRE II</u> : L'oxyde de Titane .....</b>	<b>35</b>
II. Dioxyde de Titane .....	36
II.1. La structure rutile.....	37
II.2. La structure anatase .....	38
II.3. La structure brookite .....	38
II.4. Les applications des couches minces d'oxyde de titane .....	41
II.4.1. Cellules solaires .....	41
II.4.2. Systèmes photocatalytiques .....	42
II.4.3. Systèmes électrochromes .....	43
<b><u>CHAPITRE III</u> : Procédures expérimentale .....</b>	<b>45</b>
III. Procédures expérimentales .....	46
III.1. Préparation de la solution de trempage .....	46
III.1.1. Réaction de polycondensation .....	48
a)Hydrolyse partielle .....	48
b)Réaction de condensation .....	49
III.2. Elaboration et analyse des couches minces. ....	50
a)Le dispositif d'élaboration par la méthode de Trempage-tirage .....	50
b)Méthodes d'analyse des couches minces élaborées.....	52

1. DSC .....	52
2. Diffractomètre des RX .....	52
3. Spectroscopie Raman.....	54
4. Spectroscopie FTIR.....	57
5. Spectroscopie UV-Visible.....	60
6. Microscopie optique.....	60
7. Dektak.....	60
8. Potentiostat.....	60
<b><u>CHAPITRE IV</u> : Résultats et discussions.....</b>	<b>61</b>
IV. Résultats et discussions .....	62
IV.1. Les caractéristiques de la solution .....	62
a) Propriétés structurales.....	62
1. Fluorescence .....	62
2. Analyse par rayons X .....	62
3. Traitements thermiques .....	65
b) Propriétés optiques .....	67
IV. 2. Les caractéristiques des couches minces d'oxyde de titane .....	69
a) Propriétés structurales.....	69
1. Diffraction des rayons X .....	69
2. Analyse des spectres Raman .....	74
b) Propriétés optiques.....	78
1. Analyse des spectres UV .....	78
2. Analyse des spectres FTIR .....	85
c) propriétés électriques.....	91
<b>Conclusion .....</b>	<b>94</b>
<b>Références.....</b>	<b>96</b>

# **Introduction générale**



## **Introduction générale :**

Ce travail a pour objet d'élaborer et caractériser les couches minces d'oxyde de titane obtenues par voie sol-gel. Il permet aussi d'analyser les propriétés structurales et optiques de ces couches minces.

Dans cette étude, les couches minces ont été obtenues à une seule vitesse de retrait de 0.625 mm/s et dans un intervalle de température de recuits compris entre 300°C et 500°C.

Les applications des couches minces ont connu un développement accéléré ces dernières décennies et notamment en : micro électronique, protection contre la corrosion, pour la fabrication des outils de coupe, cellules solaires ou tout simplement pour les besoins de décoratifs. Elles sont utilisées dans plusieurs nouvelles technologies : micro-capteurs, capteur de flux de chaleur, capteurs de radiation, capteurs de pression, capteurs de puissance électrique et les thermocouples.

Il existe de nombreuses voies d'élaboration des couches minces que l'on peut classer en voies physiques et voies chimiques. Les méthodes les plus connues en ce qui concerne la voie physique sont la pulvérisation cathodique [1], évaporation thermique [2], etc.... Ces méthodes nécessitent des équipements forts coûteux. La technique privilégiée en ce qui concerne la voie chimique est la méthode dite du sol-gel [3]. C'est la méthode que nous avons utilisée.

Le terme général sol-gel est utilisé pour qualifier l'élaboration de céramiques ou de matériaux minéraux à partir des solutions. La solution de départ ou sol évolue suivant divers mécanismes vers un gel qui lui-même, après traitement thermique, donnera le matériau final.

La méthode sol-gel a été retenue car la solution de précurseurs est mélangée d'un point de vue moléculaire. Cette technique permet une grande homogénéité, réduit la température finale de recuit et facilite l'élaboration de couches

minces [4], elle permet d'effectuer des dépôts à un coût moindre que celle des autres méthodes. De plus, elle est susceptible d'être exploitée par l'industrie.

L'oxyde de titane est utilisé dans les industries. Les couches minces d'oxyde de titane sont utilisées beaucoup à cause de leur stabilité chimique, leur indice de réfraction élevé, et leur constant diélectrique élevé. Ces propriétés permettent leur utilisation comme composants dans des dispositifs optoélectroniques, sondes, cellules solaires [6], systèmes photocatalytiques [7] et Systèmes électrochromes[8].

Le premier chapitre est une analyse détaillée de la méthode sol-gel ainsi que les étapes de formation de la couche mince d'oxyde. Ce chapitre s'avère nécessaire pour préciser les possibilités et les limites de cette technique expérimentale.

Le second chapitre présente une étude détaillée sur l'oxyde de titane, ses caractéristiques et ses applications dans l'industrie.

Le Chapitre III est une analyse des différentes méthodes expérimentales d'élaboration et de caractérisation de couches minces.

Le dernier chapitre présente les résultats obtenus sur les couches minces obtenues.

# **CHAPITRE I**

**Généralité sur la méthode :**

**SOL-GEL**

## **I. La méthode SOL-GEL :**

### **I.1. Introduction :**

La méthode SOL-GEL est une méthode très utilisée dans l'industrie, elle attire de plus en plus, l'attention des chercheurs travaillant sur la préparation des verres, des céramiques et des conducteurs transparents électroniques [9] ainsi que sur les conducteurs ionique[10]. Les couches d'oxydes simples préparées par cette méthode sont sur le marché depuis 1953 et celles de mélanges d'oxyde depuis 1969 [11]. La plupart des couches obtenues par la méthode sol-gel se basent surtout sur les oxydes de titane ( $\text{TiO}_2$ ) et de silicium ( $\text{SiO}_2$ ) qui servent à fabriquer des couches d'antiréflexion pour les rétroviseurs de voitures, revêtements anti-réfléchissants sur les vitres, antistatiques sur films photographiques, couches successives d'indices de réflexion variables pour l'optique...etc.)[12].

En comparaison avec le processus de préparation des couches minces par évaporation thermique ou de celui par pulvérisation ionique, cette méthode présente plusieurs avantages : elle se fait à des températures relativement basses, ce qui minimise les pertes en réactifs et l'énergie mise en jeu, et aussi, elle demande moins d'équipement, et est donc beaucoup moins coûteuse. La déposition d'un mélange d'oxydes est relativement facile avec cette méthode, on peut déposée aussi les couches sur des grandes aussi bien que sur des petites surfaces, et on peut fabriquer sur mesure leur microstructures.

La méthode sol-gel permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (monolithes, films minces, fibres, poudres). Cette grande diversité, tant de matériaux que de mise en forme, a rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques comme l'optique [13,14], l'électronique [15], et les biomatériaux [16]. Elle présente, en outre, l'avantage d'utiliser une chimie douce et de pouvoir conduire à des matériaux très purs et stœchiométriques [17]. Le principe de base du procédé sol-gel (correspondant à l'abréviation de « solution – gélification ») est le suivant : une solution à base de

précurseurs en phase liquide, se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques de type polymérisation à température ambiante.

## **I.2. Les différentes étapes du procédé SOL–GEL:**

Le processus sol–gel comprend 3 étapes :

- Préparation de la solution de déposition.
- Formation de la couches mince par la méthode de trempage ou bien celle de tournette.
- Traitements thermiques.

Ces étapes sont illustrées dans la figure 1. Dans la première étape, les paramètres chimiques prédominent. Dans la deuxième étape, c'est les paramètres physiques et chimiques qui jouent un rôle important dans la formation des xérogels, tandis que les paramètres physiques et mécaniques influencent grandement la couche finale dans la dernière étape.

## **I.3. Préparation de la solution de déposition :**

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

### **I.3.1. mécanisme réactionnels :**

Le processus sol–gel utilise des composés minéraux ou métallo-organiques comme précurseur est basée sur deux réactions : l'hydrolyse des alkoxydes métalliques dans les solutions alcooliques en présence de l'acide comme catalyseur [18], et la réaction de condensation.

**a) L'hydrolyse :**

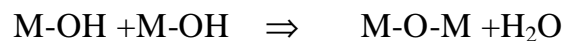
Pour que les alkoxydes puissent condenser à température ambiante, l'hydrolyse des groupements  $-OR$  doit débiter le processus réactionnel. Cette étape est nécessaire pour donner naissance aux groupements hydroxyles  $-OH$ . C'est une réaction chimique où un groupe  $OH$  est attaché à un atome de métal pour produire une liaison  $M-OH$ .



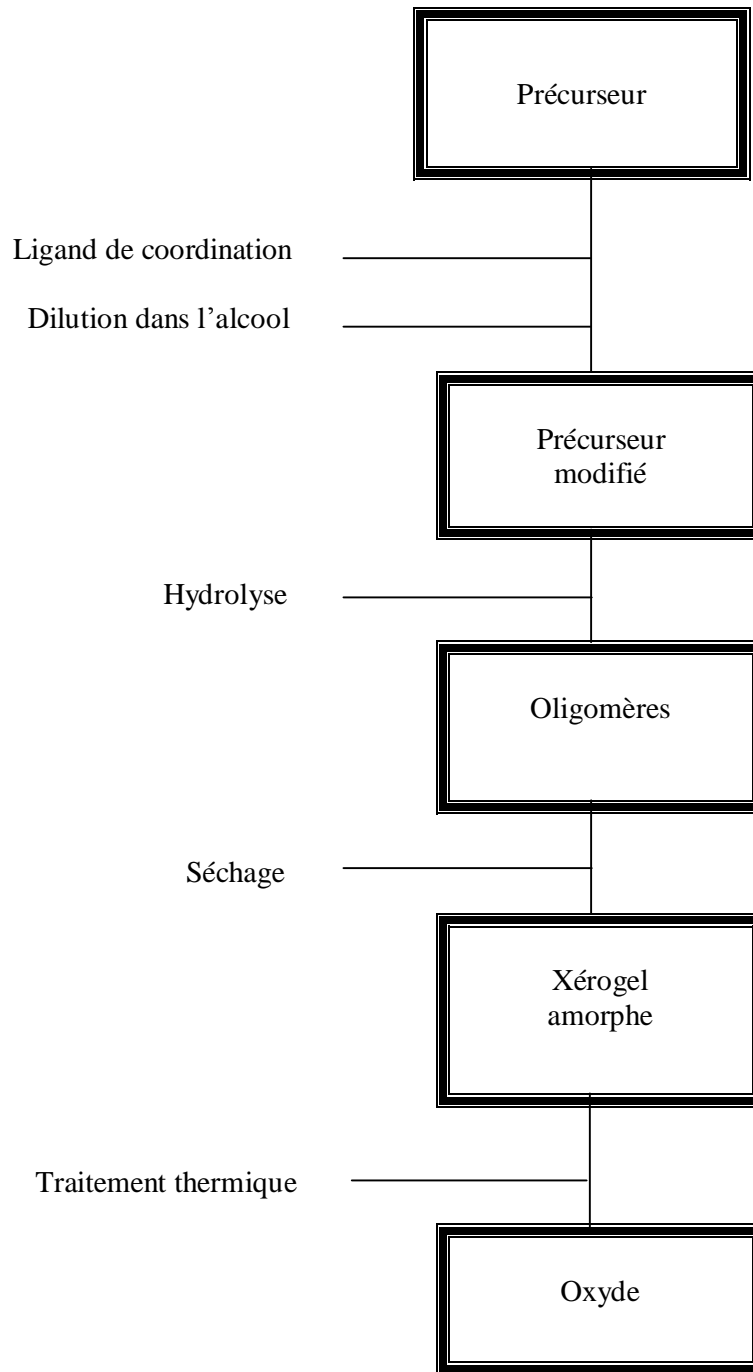
L'hydrolyse est une substitution nucléophile d'un ligand  $-OH$  à un ligand  $-OR$ . Elle s'accompagne d'une consommation d'eau et d'une libération d'alcool. Au cours de cette étape, on crée la fonctionnalité du précurseur vis à vis de la polycondensation.

**b) La condensation :**

Les groupements  $-OH$  générés au cours de l'hydrolyse sont de bons nucléophile et vont au cours de la condensation, entraîner la création des ponts  $M-O-M$ . Les groupes  $M-OH$  réagissent maintenant entre eux comme suit :



Des produits condensés causés par les réactions de polycondensation continuent à évoluer vers un sol ou un gel. A la fin du processus, chaque atome d'oxygène devient un pont reliant deux atomes de métal et un réseau d'oxyde se forme. Tout comme l'hydrolyse, la condensation modifie la sphère de coordination du métal, mais n'augmente pas sa coordinence. Lorsque ces deux réactions sont achevées, on obtient un gel. La transformation de la solution en un amas polymérique solide est alors généralement appelée la transition sol-gel.



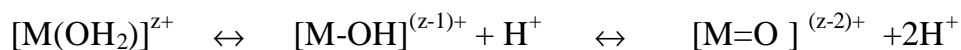
**Figure 1** : *Différentes étapes du Processus Sol-Gel.*

### **I.3.2. Les précurseurs:**

Les synthèses par voie sol-gel englobent on fait deux types de synthèse : l'une met en jeu la réaction de sels métalliques en solution aqueuse : c'est la voie inorganique alors que l'autre se réalise en milieu organiques de type  $M(OR)_n$  c'est la voie métallo-organique.

#### **a) Précurseurs inorganiques :**

Dans une solution aqueuse d'un sel inorganique, les cations  $M^{z+}$  sont capturés par les molécules d'eau polaires, une liaison  $(M-OH)^{z+}$  se forme lorsqu'un électron d'une orbitale est transféré d'une liaison  $S$  remplie élevée vers l'orbitale non remplie plus basse, ce que affaiblit la liaison et conduit à la réaction suivante :



Selon le PH de la solution aqueuse et la charge  $z^+$  du métal, il y a 3 types de ligands :

- Un ligand Aquo :  $M-(OH_2)$  dans un milieu intermédiaire.
- Un ligand hydroxo :  $M-OH-M$  dans un milieu acide.
- Un ligand Oxo:  $M=O$  dans un milieu basique.

Les réactions de condensation impliquant les ligands hydroxos conduisent à la formation des liaisons  $M-OH-M$  ou  $M-O-M$ . Normalement, les ligands hydroxos sont observés en milieu acide pour des cations dont la charge est faible tandis que les ligands oxo se forment en milieu basique pour des cations dont la charge est élevée. Dans un milieu intermédiaire, les ligands Aquo se forment. Mais là, durant les processus de polycondensation, la charge totale des polyions diminue progressivement en passant par le point de charge zéro correspondant au pH lorsque les oxydes se précipitent. Les solutions colloïdales ou les gels stables peuvent être obtenus en gardant le pH constant autour de ce point.



**b) Précurseurs organiques :**

Dans le cas d'un précurseur organique, la réaction chimique comprend deux étapes pour former des composés organométalliques : l'hydrolyse partielle et la condensation, par exemple : l'alkoxyde  $M(OR)_z$ , où R est un groupement alkyl ( $C_nH_{2n+1}$ ) et z le nombre de coordination du métal M. Un des avantages de ce processus est de permettre un mélange intime des différents précurseurs au niveau moléculaire pour avoir des verres et des céramiques à plusieurs composants.

- La réaction d'hydrolyse partielle introduit les groupes fonctionnels actifs OH dans les molécules du précurseur :



- La réaction de condensation : Ces groupes réagissant à leur tour avec d'autres molécules hydrolysées pour former une solution polymère contenant les liaisons M-O-M, qui évolue vers un gel. Par exemple :



Dans la majorité des alkoxydes métalliques, les réactions d'hydrolyse mènent rapidement à la condensation des particules d'oxydes et d'hydroxyde insolubles, ce qui fait que la solution ne peut pas être utilisée pour déposer des couches minces. Pour éviter cette condensation des solutions non hydrolysées, l'hydrolyse se produit soit grâce à l'atmosphère humidifiée ou soit en y ajoutant l'eau sous la forme d'une solution alcoolique.

Le précurseur utilisé dans cette méthode est un alkoxyde métallique : l'alkoxyde de Titane {Tetra-butyl-Orthotitanate  $[\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4]$ } par réaction d'hydrolyse et de condensation, le précurseur dissout dans un alcool, est d'abord hydrolysé et ensuite condensé pour produire des polymères inorganiques contenant des liaisons M-O-M.

### **I.3.3. La transition SOL-GEL :**

Le schéma généralement adopté pour la gélification est celui de chaînes polymériques en croissance qui se rassemblent par condensation et forment des amas.

Au cours de l'avancement des réactions d'hydrolyse et de condensation, des amas polymériques dont la taille croît avec le temps, sont créés. Lorsque l'un de ces amas atteint une dimension infinie (c'est à dire de façon pratique la taille du récipient), la viscosité devient également infinie : c'est le point de transition sol-gel. A partir de cet instant, l'amas infini appelé «fraction gel » continue à grossir en incorporant les groupements polymériques plus petits. Lorsque toutes les liaisons ont été utilisées, le gel est formé. D'un point de vue macroscopique, la transition peut être suivie par le comportement mécanique de la solution. Elle se traduit alors par la divergence de la viscosité de la solution et d'une croissance de la constante élastique en phase gel  $G$  (ou module de coulomb) [19]. L'évolution de la viscosité d'un sol et celle de son module de Coulomb, sont ainsi présentées schématiquement sur la figure 2, en fonction du temps : à la formation complète du gel, la viscosité devient infinie, alors que la constante élastique tend vers sa valeur maximale. L'amas solide formé à partir de la solution de base peut alors être vu comme une imbrication des chaînes polymériques formant une structure solide désordonnée. Cette structure contient encore des masses liquides emprisonnées [20]. Leurs éliminations se font par l'évaporation.

#### **I.4. L'influence de différents paramètres sur la couche mince de TiO<sub>2</sub> :**

Au cours de la déposition, il y a une compétition entre six forces qui régissent l'épaisseur de la couche.

- Résistance de la viscosité.
- Force de gravité.
- Force résultante des tensions superficielles.
- Force d'inertie des couches frontières du liquide arrivant à la région de déposition.
- Gradient des tensions superficielles.
- Pression de disjonction ou de conjonction (importante pour des couches dont l'épaisseur est inférieure à un micron).

Dans la théorie précédente, l'influence de l'évaporation est négligée. En réalité, la couche s'amincit dû à l'évaporation en sortant du bain de déposition. Cet amincissement augmente la concentration du sol.

D'autre part, il y a aussi l'influence des espèces inorganiques entraînées dans la couche. Ces espèces se concentrent par évaporation en sortant du bain. Elle se concentre encore durant la dernière étape du processus de déposition grâce à la pression capillaire  $C_p$  causée par le recul du ménisque vapeur-liquide à l'intérieur du pore.

$$C_p = \frac{2 \gamma \cos \theta}{r}$$

Où  $\theta$  est l'angle de contact du ménisque de recul,  $r$  est la taille du pore et  $\gamma$  est la tension superficielle de l'interface vapeur-liquide.

Durant la déposition, la forme du profil du fluide entraîné varie très peu grâce à la présence de la phase condensée, pourtant en dessus du point de stagnation, tous les éléments de la couche se meuvent vers le haut de sorte que toutes les espèces inorganiques entraînées qui dépassent le point de stagnation s'incorporent dans la couche finale déposée.

#### **I.4.1. Paramètres influant sur la microstructure de la couche :**

On remarque que la structure de la couche finale dépendra de la compétition entre les processus tendant à rendre compacte la structure, processus tels que l'évaporation et la pression capillaire, et ceux tendant à la rendre rigide, tels que les réactions de condensation et le processus d'agrégation. Il est difficile de rendre compacte une structure déjà devenue rigide.

L'hydrolyse requiert suffisamment d'eau pour qu'elle se produise avec les groupes alkyl de l'alkoxyde. La quantité d'eau nécessaire à l'hydrolyse a une influence non seulement sur la solution mais aussi sur la nature de l'oxyde obtenu. Parfois, aucune réaction de condensation n'a lieu en présence d'un excès d'eau. En général, la conséquence de cet excès est un enrichissement de l'eau aux environs de la ligne de séchage dû à l'évaporation préférentielle et au flux causé par le gradient des tensions superficielles. Cet enrichissement cause une augmentation correspondante dans la pression capillaire durant la dernière période de séchage lorsque le ménisque liquide-vapeur recule à l'intérieur de la couche.

Une élévation de la vitesse de retrait mène à l'augmentation de l'épaisseur de la couche déposée. Du fait que l'évaporation a lieu à la surface extérieure de la couche, plus une couche est épaisse, plus le temps de séchage, le temps de vieillissement ainsi que le temps pour ordonner les sols répulsifs est long.

Une autre conséquence est de faire apparaître une force de cisaillement aux environs de la ligne de séchage qui aligne les particules mutuellement répulsives dans les plans à empilement maximum orientés parallèlement à la surface du substrat.

Un temps de séchage plus long favorise le processus de réarrangement des particules répulsives tandis que, pour des sols réactifs, il cause le raidissement de la structure, menant à une structure plus poreuse. Dans les deux cas, la vitesse de retrait peut être mise à profit pour ajuster la porosité de la couche déposée.

On a également observé, pour toutes les particules répulsives, une augmentation monotone de l'indice de réfraction lorsque la vitesse de retrait augmente, tandis que, pour les sols réactifs on obtient un contraire.

#### **I.4.2. Paramètres influant sur la cinétique des réactions :**

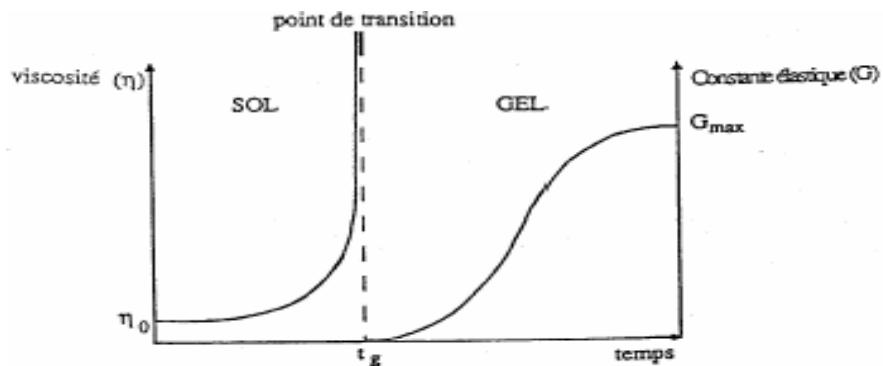
Comme toutes réactions chimiques, la transition sol-gel est sensible à son environnement, tel la température ou l'humidité, qui peut ainsi suivant sa nature, modifier la cinétique des réactions mises en jeux. Dans le cas des précurseurs alkoxydes, la transition sol-gel n'est pas réversible. La structure finale du gel se mis en place au moment des réactions, et par conséquent, détermine déjà ces propriétés à venir. Seules quelques caractéristiques pourront être modifiées au cours des étapes suivantes (dépôt, séchage, recuit). Les cinétiques relatives de l'hydrolyse et de la condensation, responsables de la croissance des amas polymériques qui produisent le réseau, vont imposer les caractéristiques du gel obtenu. Ces vitesse 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 :

##### **a) La température :**

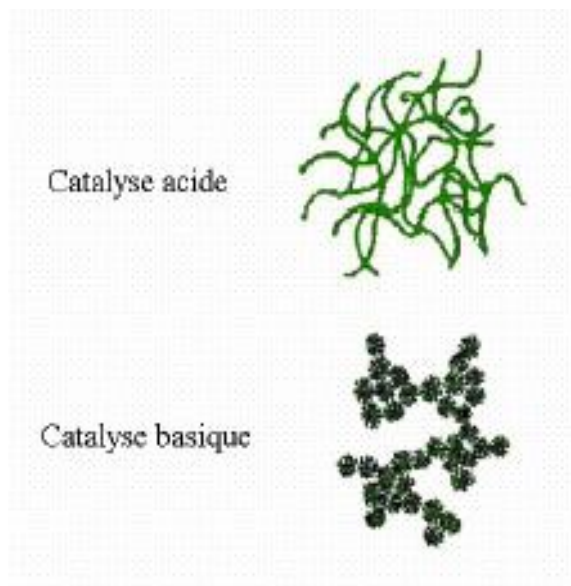
C'est le premier paramètre à considérer, qui intervient dans toute réaction chimique. Dans notre cas, elle a une influence sur les vitesses d'hydrolyse et de condensation dès la préparation du sol, puis pendant le vieillissement ou le stockage. Evidement, plus elle est élevée, plus les réactions sont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

##### **b) Le choix de l'alkoxyde et de sa concentration [21] :**

Ce choix se fait en fonction de la réactivité de l'alkoxyde, et du type d'échantillon que l'on veut élaborer. Au sujet de 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, se qui retarde les réactions.



**Figure 2 :** Evolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel ;  $t_g$  correspond au temps au bout duquel la transition sol-gel est atteinte



**Figure 3 :** Cette figure montre les différents assemblages possibles des amas polymériques suivant le type de catalyse. Une catalyse acide, favorisant l'hydrolyse, conduit à la formation d'amas longitudinaux ; au contraire, une augmentation de la condensation générée par une catalyse basique, mène à des amas caractérisés par une forme sphérique.

**c) Le solvant [22] :**

Les alkoxydes ne sont pas miscibles dans l'eau, il est donc nécessaire de mélanger les précurseurs, l'eau et éventuellement le catalyseur, dans un solvant commun. Il est alors préférable d'utiliser l'alcool correspondant au ligand -OR de l'alkoxyde, ceci afin d'éviter d'éventuelles réactions entre les différents composants susceptibles de modifier les cinétiques de réactions. Le sol de départ est donc généralement une solution alcoolique.

**d) Le pH du sol ( choix du catalyseur ) [23] [24] :**

Etant donné les mécanismes mis en jeu lors de la gélification, il semble évident que le pH va jouer un rôle important dans l'évolution des 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<sup>-</sup> (hydrolyse), tandis que l'anion  $OH^-$ , attiré par le métal M électro-négatif, privilégie la formation de liaison M-O-M (condensation). En résumé, on peut dire qu'un milieu acide favorise l'hydrolyse et conduit à la formation d'amas longitudinaux, alors qu'un milieu basique accélère la condensation et mène à des amas caractérisés par une forme sphérique (Fig.3). 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.

**I.4.3. Influence de séchage :**

Lorsque l'élaboration de la solution est complète, il est possible de préparer le matériau souhaité sous différentes formes, qu'elles soient massives, en couches minces ou en poudre. Les deux types de gels suivants, les xérogels et les aérogels ne sont que deux exemples de gels que l'on peut élaborer en monolithes massifs. Il est à noter que l'élaboration de matériau sous cette dernière forme est très délicate : le séchage s'accompagne d'une contraction, or cette contraction doit se produire de

façon très homogène dans le matériau et très lentement. Dans le cas contraire, des craquelures apparaissent et le matériau peut se rompre en de nombreux fragments.

**a) Les xérogels :**

Ce type de matériau est obtenu lorsque le sol subit un séchage à pression atmosphérique et à température ambiante ou légèrement supérieure. Le produit ainsi préparé, présente une texture poreuse. Cette méthode a la caractéristique principale de générer un possible effondrement de la texture lors de l'évaporation des solvants.

**b) Les aérogels :**

Pour remédier au problème de contraction du matériau lors du séchage à température ambiante et à pression atmosphérique, il est possible de contourner le point critique du solvant. L'aérogel fabriqué par cette méthode est caractérisé par une très grande porosité pouvant atteindre 90% d'où une densité très faible. De plus la structure du réseau du gel est conservée. Cette méthode oblige à travailler avec des températures et des pressions élevées.

**I.5. Formation de la couche mince par la méthode sol-gel:**

Plusieurs méthodes ont été développées pour le dépôt des couches minces sur un substrat donné. Ayant chacune leurs caractéristiques propres, le choix de la méthode de dépôt dépend des caractéristiques du substrat telle que sa géométrie ou sa taille. Les différentes méthodes présentées dans ce chapitre sont les plus souvent utilisées.

**I.5.1. Les différentes méthodes de dépôt de couches minces :**

**a) Méthode de la tournette ou spin coating [25] :**

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



plans dont les dimensions sont de l'ordre du  $\text{cm}^2$  mais la porosité des couches obtenues est considérablement plus élevée. Cette méthode de dépôt peut être décomposée en quatre phases, phases schématisées sur la figure 4 :

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

En contrôlant les paramètres de rotation, il est possible de calculer l'épaisseur du film déposé : Meyerhofer a publié un modèle prenant en compte les paramètres entrant en jeu lors du dépôt [26]: l'épaisseur est alors donnée par la relation suivante :

$$h = c \left( \frac{3 h e}{2 r w^2} \right)^{\frac{1}{3}}$$

Avec :

$c$  : une constante.

$e$  : la vitesse d'évaporation.

$\eta$  : la viscosité de la solution.

$\omega$  : la vitesse de rotation.

$\rho$  : la densité de la solution.

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

**b) Méthode de trempage ou dip-coating :**

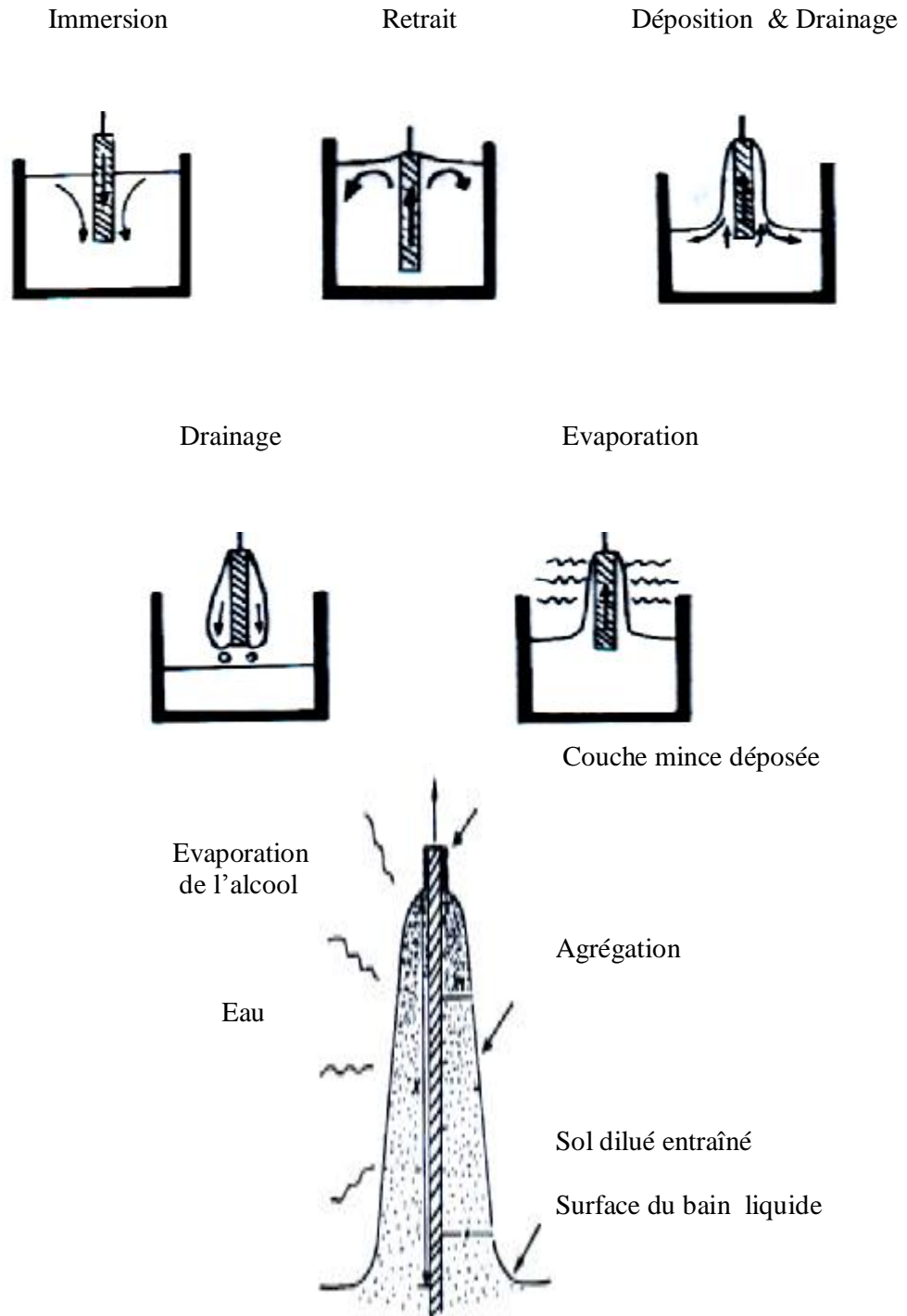
C'est la méthode plus utilisée, elle paraît comme étant la plus économique pour déposer des couches sur des grandes surfaces, des deux côtés du substrat et en une seule opération. Dans cette méthode, et avec le dispositif de trempage, un substrat en verre, soigneusement lavé et séché, est trempé dans une solution de déposition. Et ensuite retiré à une vitesse constante dans un milieu humidifié contrôlé à la température ambiante. Une partie de liquide restent à la surface sur le substrat et se solidifié rapidement en une couche mince suite à l'évaporation du solvant et à la réaction de polycondensation (Fig.5), ensuite, le substrat déposé est introduit dans un four où la température augmente jusqu'à une température correspondante à l'oxyde. Les réactions chimiques continuent d'avoir lieu dans cette étape.

L'épaisseur de la couche déposée est une fonction de la vitesse de retrait. Elle dépend aussi de la concentration de la solution de déposition, de la viscosité et de l'angle de retrait qui est normalement de 90°. D'autres paramètres ont également une influence sur l'épaisseur tels que la tension superficielle de la solution, sa pression de vapeur et l'humidité relative au dessus du bain. A l'exception du paramètre de vitesse de retrait, tous les autres paramètres peuvent être résumés en un constant k qui est caractéristique de chaque solution et qui dépend de la température ambiante. Donc, pour une solution de déposition donnée, si la température et l'humidité relative de l'ambiance sont gardées constantes l'épaisseur d'une couche déposée est approximativement définie par :

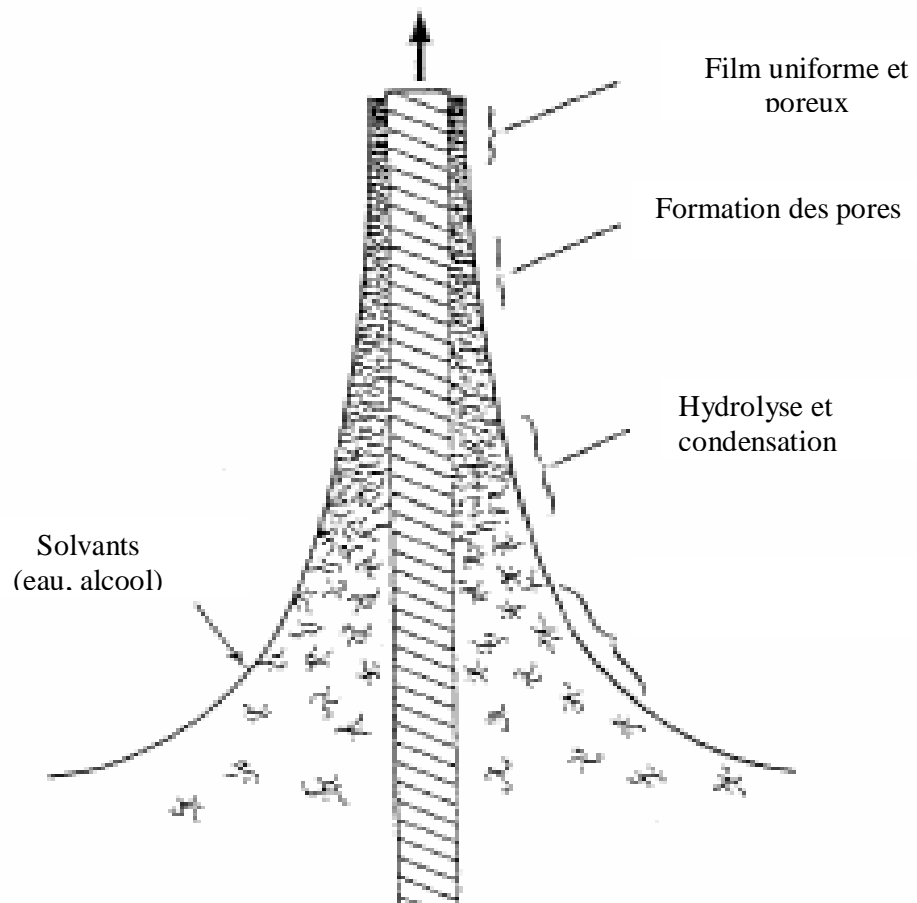
$$d = kv^{2/3}$$

Où v est la vitesse de retrait.

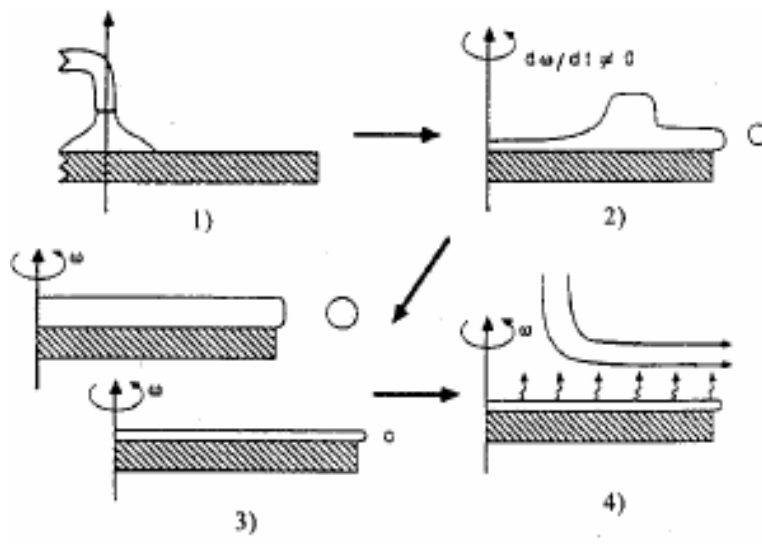
La figure (5.2) montre les changements structuraux du film déposé par la méthode de trempage, changements produit par le drainage de la solution, l'évaporation des solvants, la condensation et les forces capillaires [27]. Tous ces phénomènes physico-chimiques sont simultanés



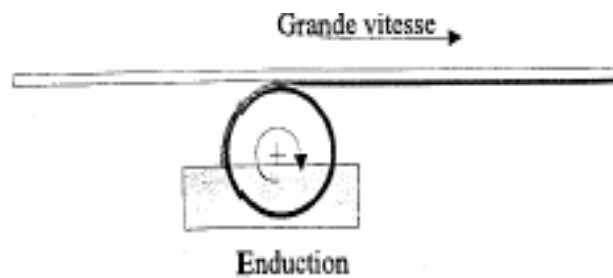
**Figure 5-1:** Dépôt de couches minces : les étapes de la méthode de trempage.



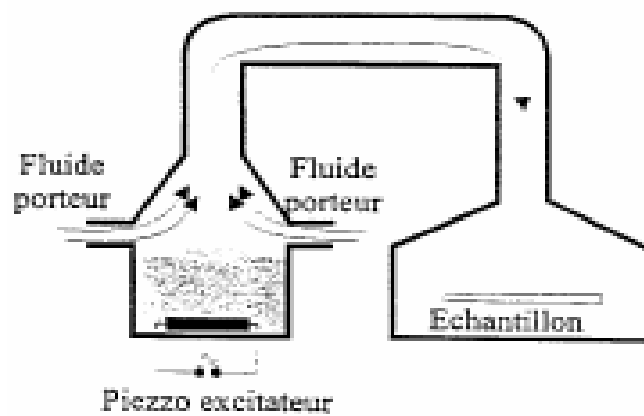
**Figure 5-2:** *les changements structuraux du film déposé par la méthode de trempage.*



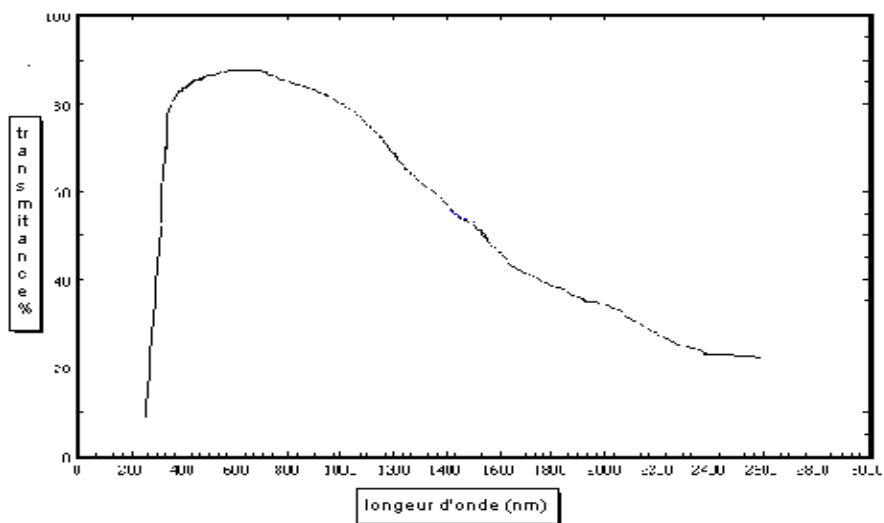
**Figure 4** : Dépôt de couches minces par centrifugation : les quatre étapes du dépôt ( $\omega$  représente la vitesse de rotation du substrat) [28].



**Figure 6** : Dépôt de couches minces : enduction laminaire.



**Figure 7 :** *Dépôt de couches minces : Aérosol-gel.*



**Figure 8 :** *Spectre de transmittance Générale d'une couche mince d'ITO déposé sur le quartz fondu [29].*

c) **Autres méthodes :**

- **L'enduction laminaire :**

On fait défiler le substrat sur un rouleau dont la moitié baigne dans la solution [30] (Fig.6). Ce procédé permet de traiter des grandes surfaces, ce qui conduit à son utilisation dans le domaine industriel.

- **L'aérosol-gel :**

Ce procédé consiste à générer un brouillard de solution et de l'amener jusqu'au substrat où il se dépose [31] (Fig.7). Cette technique offre des possibilités particulières très intéressantes, principalement lorsque le substrat possède des surfaces complexes. Cependant son utilisation est difficile pour des grandes surfaces.

**I.5.2. 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.

a) **Les lames 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.

#### **b) Les lames d'ITO :**

Pour les essais électriques, On a utilisés des substrats qui produit en substituent au verres des couches transparentes conductrices de haut indice de réfraction, c'est l'ITO (Indium tin oxide  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ ). Ces dernier sont des semi-conducteurs qui ont des larges bande gap cela peut avoir une conductivité électrique et une transmittance optique élevée. La figure 8 présente le spectre de transmission générale d'ITO.

### **I.6. Traitement thermique :**

Cette étape du dépôt et de la formation des gels est suivie par deux autres opérations : le séchage et le recuit (Fig.9). Le séchage s'effectue à 100°C , il a pour but d'éliminer la quasi-totalité du solvant. Après le séchage, le gel subit un traitement thermique de recuit destiné à le transformer en un film céramique dense. Ces deux opérations nécessaires à l'obtention de couches minces de bonne qualité, changent les propriétés structurales des matériaux utilisés ; c'est pourquoi une étude approfondie de ces deux traitements thermiques a été réalisée afin d'obtenir les meilleurs structures possibles. Si le séchage se réalise à une température fixe pour un solvant donné, les recuits peuvent être réalisés sur une large gamme de température et sur des durées variables. Après une présentation des effets liés au séchage, l'influence du recuit sur les couches minces de  $\text{TiO}_2$ , sera étudiée.

#### **I.6.1. Le séchage des couches minces :**

Le séchage de la couche déposée est une étape très importante dans la réalisation des propriétés des matériaux; elle correspond à l'évaporation des solvants résiduels par diffusion à travers les pores. Cette évaporation s'accompagne d'un glissement de la structure provenant des forces capillaires  $C_p$  induites à l'interface liquide-



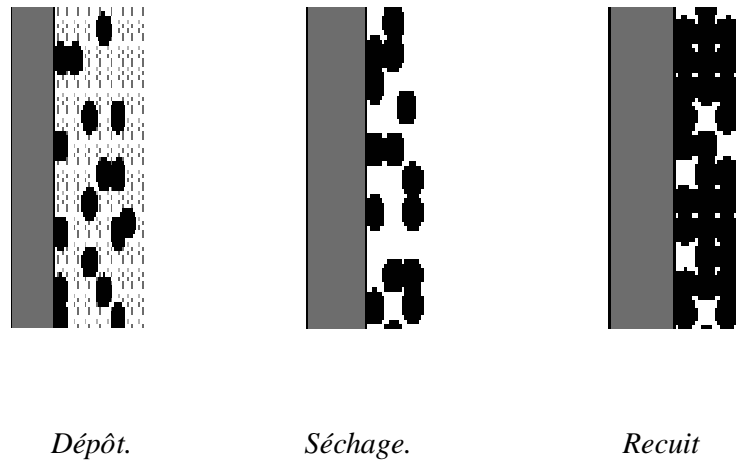
vapeur à l'intérieur des pores [32], comme l'illustre la figure 10, où les forces capillaires sont données par la relation suivante :

$$C_p = \frac{2\gamma \cos \theta}{r}$$

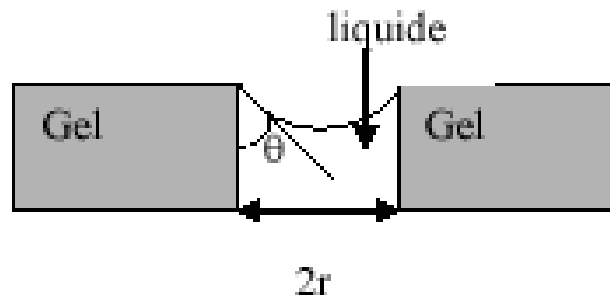
Où  $\theta$  est l'angle de mouillage,  $\gamma$  la tension superficielle du sol et  $r$  le rayon des pores. Sachant que la taille des pores est faible (généralement de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres pour les couches minces), ces forces capillaires entraînent des pressions très élevées, estimées de l'ordre de 50 MPa [33], même pour des sols ayant une faible tension de surface. 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. Si ces pores se referment avant la fin du processus d'évaporation, des craquelures apparaîtront. Pour l'élaboration de nos couches, nous avons procédé à des séchages de 30 minutes à 100 °C.

### **I.6.2. Le recuit des couches minces :**

Le traitement thermique ou recuit, est séparé de la phase de séchage ; cette phase est primordiale dans la formation du matériau. Le recuit a deux fonctions principales : l'élimination des espèces organiques présentes dans la solution de départ et la densification du matériau [34]. C'est uniquement après ce 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 peut les éliminer. Les recuits sont généralement réalisés à des températures comprises entre 300 °C et 700 °C ; dans la suite du texte et pour cette gamme de températures, on parlera de recuits conventionnels. Pour des températures supérieures, ces recuits seront appelés recuits à hautes températures.



**Figure 9:** Influence du traitement thermique sur la porosité des couches minces.



**Figure 10 :** Schéma de principe de l'apparition des contraintes lors du séchage.

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. L'autre source de contrainte provenant des recuits est la possible différence de coefficients de dilatation thermique entre le matériau déposé sous forme de couche mince et le substrat. Le substrat, beaucoup plus épais que la couche, va alors imposer sa déformation à la couche mince, celle-ci étant fixée au substrat, des failles ou des craquelures destructives peuvent apparaître afin de relaxer le film. De tels défauts peuvent rendre les échantillons inutilisables pour leurs études ou leurs applications.

# **CHAPITRE II**

## **L'oxyde de Titane**

## **II. Dioxyde de Titane :**

Le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ), a un indice de réfraction particulièrement élevé. Il est un matériau bon marché et largement utilisé dans différentes industries telles que : Cosmétiques, abrasifs, pâtes, peintures, laques, encres d'imprimerie, matières plastiques, caoutchoucs, fibres synthétiques, papeterie, émaux, céramique, matériaux de construction, ciment, savon, produits pharmaceutiques, denrées alimentaires. Le tableau 1 nous donne une comparaison de l'indice de réfraction de  $\text{TiO}_2$  avec d'autres matériaux.

**Tableau 1** : *Comparaison de l'indice de réfraction de  $\text{TiO}_2$  avec d'autres matériaux [35].*

<b>Poudre blanche</b>	<b>indice de réfraction</b>
TiO <sub>2</sub> rutile	2.75
TiO <sub>2</sub> anatase	2.57
Diamant	2.45
Oxyde de zirconium	2.40
Oxyde d'antimoine	2.30
Oxyde de zinc	2.02
Lithopone	1.84
Sulfate de baryum	1.64
Carbonate de calcium	1.57

Comme d'autres métaux de transition, les ions de titane peuvent se présenter sous différents états d'oxydation. En effet, le transfert d'un électron de l'état de valence basse à celui de valence plus élevée donne au matériau des propriétés semi-conductrices, il représente donc le semi-conducteur de prédilection pour la production des films nanostructurés. De plus il est un matériau non toxique et biodégradable. Son insensibilité à la lumière visible, en raison de sa large bande interdite (3,2 eV), ne lui permet d'absorber que dans le proche ultraviolet, il

présente pour le spectre de la lumière visible un coefficient de diffusion élevé sans zone d'absorption : 96% de la lumière incidente est réfléchi. Donc, c'est un produit réfractaire. Il peut être sensibilisé par un grand nombre de colorants dont certains permettent un taux de conversion photon incident à électron approchant l'unité [36].

Ces phénomènes physiques présentent des solutions envisageables à régler certains problèmes (pollution atmosphérique, traitement des eaux usées, diminution des réserves hydriques, augmentation du coût énergétiques...).

Il existe sous différentes formes cristallines : rutile (tétragonal), anatase (tétragonal), brookite (orthorhombique).

### **II.1. La structure rutile :**

Le rutile est la forme la plus stable de dioxyde de titane, et est produit à haute température. Il est Synthétisé et commercialisé en 1941 [37]. Il a un réseau tétraédrique de cations, des octaèdres d'oxygène entourent les cations. L'octaèdre  $TiO_6$  partage une arête commune le long de l'axe [001] et un sommet commun avec un autre octaèdre adjacent, avec un arrangement de contact cation – anion – cation. Bien que le rutile soit un isolant, par l'ajout de petites quantités de  $Ti^{3+}$ , la conductivité électrique peut être induite via des interactions cation - cation ou  $Ti^{3+}$  - anion -  $Ti^{4+}$ . La distance inter-ionique moyenne dans le rutile est de 1,959 Å pour la liaison Ti-O, ainsi que 2,96 Å et 3,57Å pour les liaisons Ti-Ti. Le rutile a une bande gap de 3,02 eV (411 nm).

Cette structure possède les caractéristiques suivantes [38]:

- **La couleur** : est noire ou brun rougeâtre dans de grands cristaux épais ou jaune d'or ou jaune rouillé comme inclusions dans les cristaux minces.
- **Transparence** : transparents dans les cristaux plutôt minces autrement sombres.
- **L'indice de réfraction** : l'indice de réfraction est élevé (2.75) lui donne une étincelle plus grande que le diamant (2.42).

## **II.2. La structure anatase :**

Le rutile et le brookite aussi bien que l'anatase tout ont la même chimie,  $\text{TiO}_2$ , mais ils ont différentes structures. À températures élevées, environ  $800^\circ\text{C}$ , l'anatase retournera automatiquement à la structure de rutile [39,40]. L'anatase partage plusieurs choses ou presque les mêmes propriétés que le rutile tel que la dureté et la densité [41]. L'anatase, est une structure tétraédrique allongée avec des octaèdres d'oxygène irrégulier, mais les distances Ti-O ( $1,917 \text{ \AA}$  de moyenne) sont sensiblement égales aux autres côtés et à celles du rutile. Cette structure est formée à des températures plus basses que celles de la formation du rutile et encore du brookite.

La phase anatase est surtout utilisés pour sa tonalité bleutée, et sa compatibilité avec les azurants optiques. Ils sont également moins abrasifs que rutiles [42]. L'anatase a une bande gap de  $3,23 \text{ eV}$  ( $384 \text{ nm}$ ).

Cette structure possède les caractéristiques suivantes [38] :

- **La couleur** : est brune au noir, également jaune et bleu.
- **Transparence** : les cristaux sont sombres.
- **L'indice de réfraction** : l'indice de réfraction est élevé ( $2.57$ ) lui donne une étincelle plus grande que diamant ( $2.42$ ).

## **II.3. La structure brookite :**

La brookite est orthorhombique avec une structure plus complexe, bien que les distances Ti-O soient similaires aux autres structures. Elle se forme à des températures plus basses que celles du rutile.

À températures élevées, environ  $800^\circ\text{C}$ , la brookite se transforme en rutile. La brookite partage presque les mêmes propriétés que le rutile, telle que : la couleur, la dureté et la densité [38].

Cette structure possède les caractéristiques suivantes [38]:

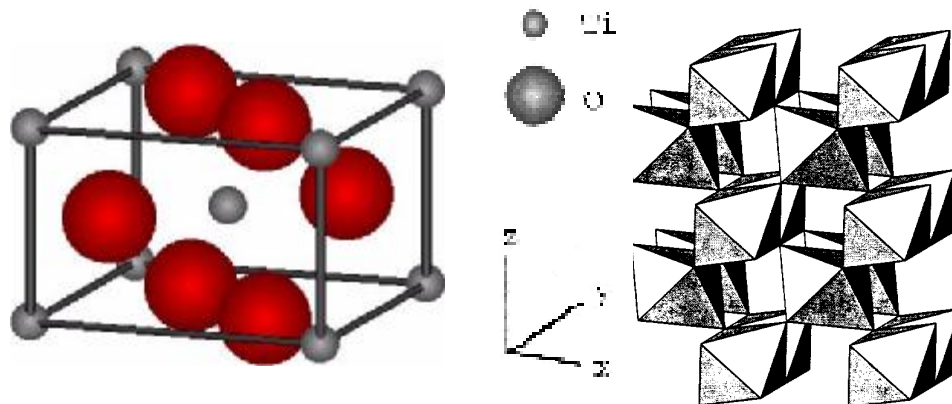
- **La couleur** : est brun foncé au noir verdâtre.
- **Transparence** : les cristaux sont sombres.

Le tableau 2 nous donne les caractéristiques des différentes structures de TiO<sub>2</sub>.

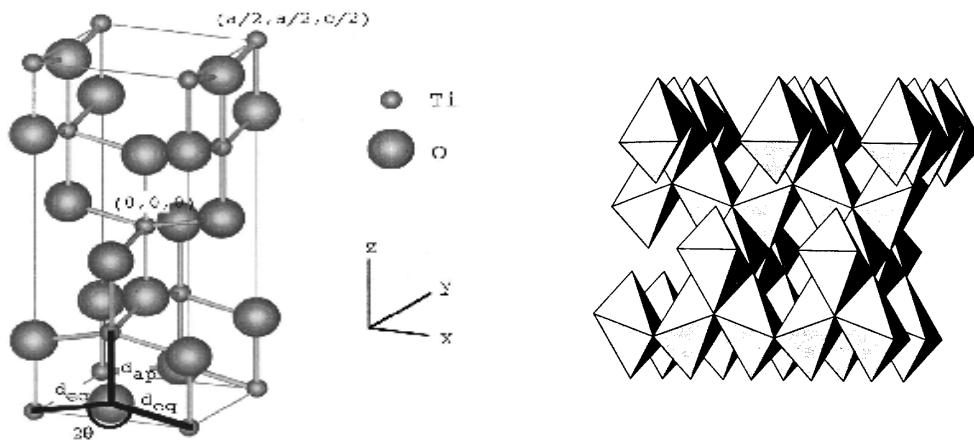
**Tableau 2** : Différences entre la structure anatase, rutile et brookite  
[43,44,45,46].

<b>PROPRIETES</b>	<b>ANATASE</b>	<b>RUTILE</b>	<b>BROOKITE</b>	
Taille moyenne du cristal	0.14 µm à 0.17 µm	0.17 µm à 0.24 µm	--	
Sous ton	Bleu	Bleu à crème	Brun foncé au noir verdâtre.	
Indice de réfraction	2.57	2.75	2.586	
La masse volumique (en g.cm <sup>-3</sup> )	3.84	4.26	4.17	
La masse moléculaire relative	79.9	79.9	79.9	
Dureté (échelle de Mohs)	5.5 à 6.0	6.0 à 6.5	5.5 à 6.0	
La liaison Ti-O (en Å)	1.917	1.959	1.9	
La liaison Ti-Ti (en Å)	--	2.96	--	
Gap (ev)	3.23	3.02	--	
La structure	Quadratique	Quadratique	Orthorhombique	
Les paramètres de maille (en Å)	a = b = 3.784 c = 9.514	a = b = 4.549 c = 2.959	a = 9.184 b = 5.447 c = 5.145	
Température de fusion (°C)	--	1830-1850	1825	
Température d'ébullition (°C)	--	2500-3000	--	
Solubilité	Eau chaude	Insoluble	Insoluble	Insoluble
	Eau froide	Insoluble	Insoluble	Insoluble
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	soluble	soluble	soluble
	Acide	Insoluble	Insoluble	Insoluble

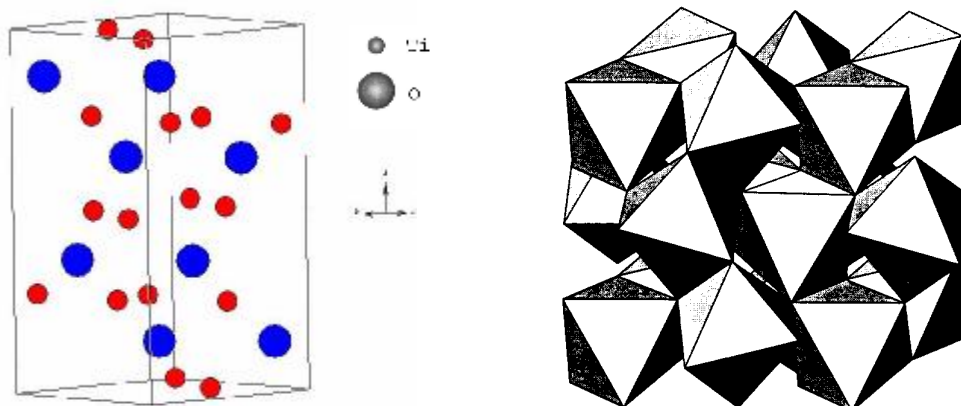




**Figure 10** : *La structure rutile [47].*



**Figure 11** : *La structure anatase [47].*



**Figure 12** : *La structure brookite [47].*

## **II.4. Ses applications :**

L'étude des couches minces d'oxyde de titane présente donc un intérêt certain, on peut les utiliser comme :

- Cellules solaires (conversion de l'énergie solaire en énergie électrique).
- Systèmes photocatalytiques (traitements des eaux usées).
- Systèmes électrochromes (modification des propriétés optiques,...).

### **II.4.1. Cellules solaires :**

Les cellules solaires conventionnelles convertissent la lumière en électricité en exploitant l'effet photovoltaïque qui apparaît à la jonction de semi-conducteurs. Ce sont donc des dispositifs proches des transistors ou des circuits intégrés. Le semi-conducteur remplit simultanément les fonctions d'absorption de la lumière et de séparation des charges électriques résultantes (électrons et "trous"). Le matériau doit être de haute pureté, exempt de défauts, faute de quoi électrons et trous se recombinent avant d'avoir pu être séparés. La fabrication de ce type de cellules est donc onéreuse, empêchant leur emploi pour la production d'électricité à grande échelle.

L'absorption de la lumière est assurée par une mono-couche de colorant adsorbé chimiquement à la surface du semi-conducteur [36]. Après avoir été excité par l'absorption d'un photon de lumière, un colorant aux propriétés bien choisies - généralement un complexe de métal de transition - peut transférer un électron au semi-conducteur (*injection*). Le champ électrique régnant au sein du matériau permet l'extraction de cet électron. La charge positive est transférée du colorant au médiateur redox présent dans la solution dont est emplie la cellule (*interception*) et, par son intermédiaire, acheminée à la contre-électrode. Par ce dernier transfert d'électron, qui voit le médiateur retourner à l'état réduit, le circuit est bouclé. La tension théorique maximale que peut délivrer le dispositif correspond à la

différence entre le potentiel d'oxydo-réduction du médiateur et le niveau de Fermi du semi-conducteur.

#### **II.4.2. Systèmes photocatalytiques :**

Les recherches sur la photocatalyse ont beaucoup progressé pendant les années 70. Les premiers travaux concernaient le comportement photoélectrochimique des semi-conducteurs d'oxydes métalliques à large bande interdite initiés par Fujishima et Honda [41]. Ces deux auteurs se sont intéressés à la dissociation de l'eau photo induite par des électrodes de TiO<sub>2</sub> rutile.

Malgré le fort engouement dans ces recherches, la conversion efficace en hydrogène par le soleil n'a pas dépassé quelques pour-cent. Ceci est dû à la faible quantité de lumière recueillie par le TiO<sub>2</sub> car l'absorption fondamentale se situe dans la région des U.V.

Dans le milieu des années 80, l'intérêt s'est porté sur d'autres applications des oxydes métalliques semi-conducteurs. La recherche s'est tournée vers la destruction de polluants par action photocatalytique du TiO<sub>2</sub> dans l'eau [48].

Deux formes cristallines du TiO<sub>2</sub> ont une activité photocatalytique, l'anatase et le rutile [49]. L'anatase a une bande gap de 3,23 eV (384 nm) et le rutile de 3,02 eV (411 nm) [50]. L'anatase a été montré comme étant la forme la plus active. Cependant, un bon rutile est souvent plus efficace qu'un mauvais anatase. Le spectre d'action pour l'anatase montre une diminution très rapide de l'activité après 385 nm.

Le processus photocatalytique repose sur l'excitation du TiO<sub>2</sub> par un rayonnement lumineux de longueur d'onde inférieure à 400 nm. Un électron passe de la bande de valence à la bande de conduction, créant un site d'oxydation (un trou h<sup>+</sup>) et un site de réduction (un électron e<sup>-</sup>) [51], les trous h<sup>+</sup> réagissent avec ces donneurs d'électrons tels que l'eau, les anions OH<sup>-</sup> adsorbés et les produits organiques R adsorbés à la surface du semi-conducteur en formant des radicaux hydroxyles OH<sup>o</sup><sub>ads</sub> [52] et R<sup>o</sup>. Les électrons réagissent avec des accepteurs d'électrons tels que

le dioxygène pour former des radicaux superoxydes [53]. Cette réaction limite la recombinaison des charges.

En l'absence d'accepteur et de donneur d'électrons appropriés, on assiste à l'annihilation trou/électron (réaction de recombinaison très rapide de l'ordre de la picoseconde [54]), cette dernière réaction explique l'importance de l'eau et de l'oxygène dans le processus photocatalytique [55]. La recombinaison trou/électron est un facteur qui limite l'efficacité de cette méthode car la probabilité de recombinaison est d'environ 99,9% [56]. De plus, seule une fraction du spectre solaire (5% environ) est effectivement utilisable pour la dégradation.

Il existe plusieurs solutions pour augmenter l'efficacité photocatalytique : le dopage du semi-conducteur par d'autres métaux [57] (pour élargir la gamme d'absorption vers le visible) ou encore l'addition au milieu réactionnel d'accepteurs d'électrons (ozone, peroxyde d'hydrogène,  $\text{Fe}^{3+}$ , ...) [58, 12] limitant la recombinaison des charges.

Le peroxyde d'hydrogène a le double avantage d'absorber dans l'U.V. et de conduire à la formation de nouveaux radicaux hydroxyles. Malheureusement, le coefficient d'absorption molaire est faible entre 300 et 400 nm (composante U.V. du spectre lumineux de la lampe). Il est alors nécessaire d'utiliser une très forte concentration en peroxyde d'hydrogène pour provoquer l'oxydation efficace des produits.

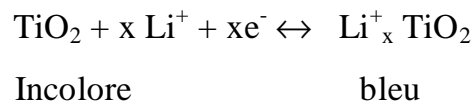
### **II.4.3 Systèmes électrochromes :**

Les dispositifs électrochromiques permettent de varier de manière contrôlée et réversible le flux d'énergie solaire. Des dispositifs fonctionnant en réflexion équipent déjà les voitures haut de gamme (miroir interne et externe). Celle-ci seront bientôt également équipées de « Sun roof » et des fenêtres intelligentes permettant de contrôler la quantité de lumière et d'énergie solaire, seront également bientôt sur le marché [59].

La transmission lumineuse à travers une fenêtre intelligente à base d'électrochromes peut être contrôlée par une modulation d'absorption ou de réflexion, suivant que la couche électrochrome soit amorphe ou cristalline.

La structure de tels dispositifs est complexe, car formée par l'assemblage de trois revêtements superposés pris en sandwich entre deux plaques de verre conducteur.

Les matériaux électrochromes ont la propriété de changer de couleur, de manière réversible, lors du changement de l'état d'oxydation des cations métalliques qui les composent. la variation de la transmission optique est due généralement à la coloration de la couche électrochromiques lors de l'insertion des ions  $H^+$  OU  $Li^+$ [60], ce qui correspond à la formation d'un oxyde de valence mixte, selon la relation suivante :



Les matériaux électrochromes présentent une conduction mixte (ionique et électronique). Leurs propriétés dépendent de (nature de la phase, taux de cristallinité, teneur en eau...). Ces différents paramètres sont contrôler par les conditions d'élaboration des matériaux. La méthode sol-gel permet effectivement à maîtriser ces différents paramètres, donc conférer à l'électrochromes les propriétés désirés.

# **CHAPITRE III**

## **Procédures expérimentales**

### **III. Procédures expérimentales :**

Dans le présent travail, nous visons essentiellement l'élaboration et la caractérisation des couches minces d'oxyde de titane, obtenues par la méthode sol-gel à partir du tétrabutyl- orthotitanate  $Ti(OC_2H_5)_4$ .

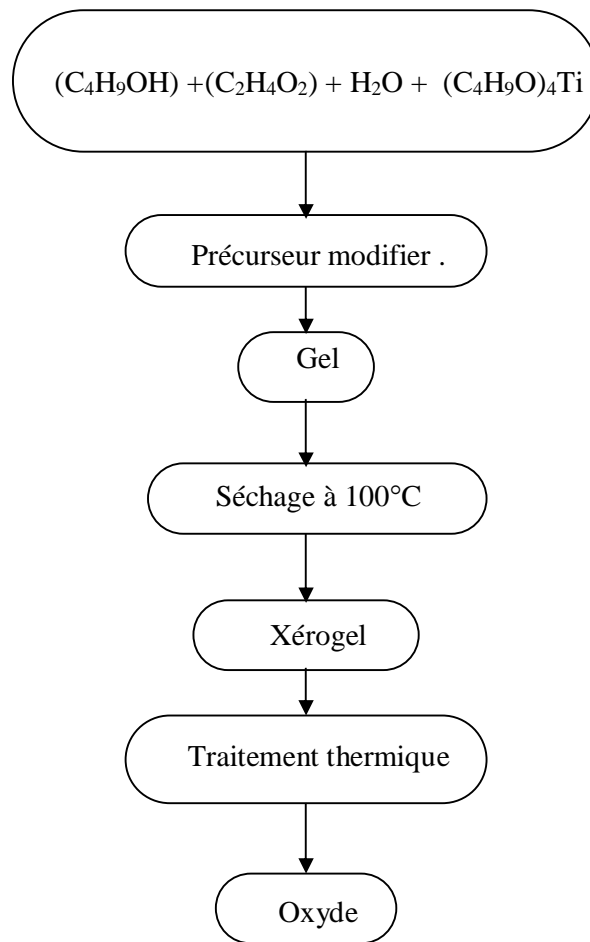
Nous étudions en particuliers les caractéristiques optiques et structurales de ces couches. Nous recherchons les conditions optimales de préparation des couches minces de  $TiO_2$ , en vue de leur application aux systèmes cités ci-dessus. Afin d'obtenir des couches minces de  $TiO_2$  reproductibles et ayant une bonne adhérence, nous évaluerons l'influence des paramètres tels : la température du recuit , le temps de maintien , le nombre des couches (l'épaisseur de la couche ).

#### **III.1 Préparation de la solution de trempage :**

Dans cette étude, l'alkoxyde utilisé est un alkoxyde de titane, c'est le Tétrabutyl-Orthotitanate  $Ti(C_4H_9O)_4$ . La procédure de préparation inclut la dissolution du butanol ( $C_4H_9OH$ ) comme dissolvant et d'acide acétique ( $C_2H_4O_2$ ) comme catalyseur, suivie de l'ajout d'eau distillée permettant de contrôler les réactions de polymérisation [61] , puis d'alkoxyde (fig.19) [62,63]. Cette solution est transparente de couleur jaunâtre et légèrement visqueuse. L'hydrolyse est réalisée grâce à l'humidité de l'air de la salle de préparation et à la température ambiante sous une agitation magnétique continue.

La solution est préparée sous une hotte aspirante. En effet certains sols peuvent être nocifs, que se soit par la nature toxique des précurseurs chimiques ou celle des autres produits rentrant dans la composition de la solution. Cette hotte permet d'empêcher toutes inhalations accidentelles des vapeurs résiduelles.

Lorsqu'une lame de verre soigneusement lavés et séchés est trempée dans cette solution claire et retirés de celle-ci à une vitesse de 0,625 mm/s, elle se recouvre d'une couche mince de couleur blanchâtre (Les différentes étapes du procédé de dépôt sont illustrées sur la figure 5 du premier chapitre). Après chaque trempage,



**Figure 19:** Préparation de la solution d'oxyde de titane.



ces substrats sont exposés à la lumière d'une lampe de puissance de 500W (presque 100°C ) pendant 30 minutes à une distance de 40 cm. Ces lames sont alors recuit à différentes températures allant de 300°C à 500°C. Les différents épaisseurs des couches minces obtenues après recuit à la température 400°C , maintenu pendant 2h sont illustrés dans le tableau suivant :

**Tableau 3** : *les épaisseurs des couches d'oxyde de titane obtenues par la voie sol - gel.*

	<b>Température de recuit</b>	<b>Temps de maintien</b>	<b>Epaisseur de la couche</b>
<b>1 trempage</b>	400°C	2 h	287°A
<b>2 trempages</b>	400°C	2 h	413°A
<b>3 trempages</b>	400°C	2 h	1007°A
<b>4 trempages</b>	400°C	2 h	1536°A
<b>8 trempages</b>	400°C	2 h	1860°A

D'après le tableau 3 ci-dessus, nous constatons que l'épaisseur des couches augmente en fonction du nombre de trempage. Au fur et à mesure que le nombre de trempage augmente, l'épaisseur devient importante.

### **III.1.1. Réaction de polycondensation :**

La réaction chimique de polycondensation se fait en deux étapes :

- La réaction d'hydrolyse partielle.
- La réaction de condensation.

#### **a) Hydrolyse partielle :**

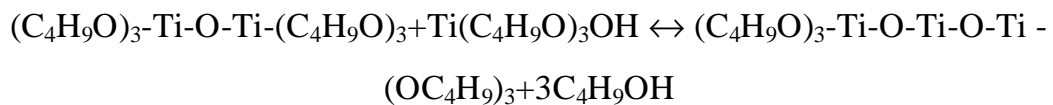
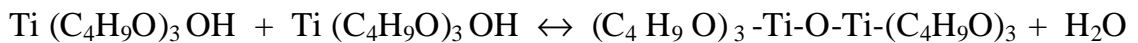
Par hydrolyse de l'alkoxyde de Titane Ti-OR, il y a formation de fonction Titanol (Ti-OH) et d'un alcool R-OH. Cette réaction se fait en présence de l'alcool correspondant à l'alkoxyde de Titane, c'est le butanol (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH). Ce dernier permet d'homogénéiser la solution, car l'alkoxyde n'est pas miscible dans l'eau.

La solution de dépôt (alkoxyde + alcool correspondant) est appelée SOL. Cette réaction a pour but l'introduction de groupements fonctionnels actifs (-OH) dans la molécule du précurseur, plusieurs groupements  $\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{OH}$  se forment en même temps:



**b) Réaction de condensation :**

Par la condensation de la molécule de Titanol  $\text{Ti-OH}$ , il se forme des liaisons Titoxane  $\text{Ti-O-Ti}$ . Ces liaisons Titane-Oxygène conduisent à la formation du GEL.



Lors de ces réactions de condensations, il peut y avoir formation de différents types de molécules:

- Dimères,  $\text{Ti-O-Ti}$ .
- Trimères,  $\text{Ti-O-Ti-O-Ti}$ .
- Oligomères linéaires, ...  $(\text{Ti-O-Ti-O-Ti-O-Ti-O-Ti})_n$ .....
- Oligomères branchés.

Par condensations successives ou polycondensation de ces différentes espèces de molécules, il se forme un réseau tridimensionnel (saturé de solvant et d'eau) appelé *GEL*. La densification du matériau obtenu se fait par évaporation du solvant piégé dans le gel. On obtient ainsi un xérogel de formule générale  $\text{TiO}_2$ . La cinétique de passage du SOL au xérogel est très variable. En effet, ce passage peut durer quelques minutes ou plusieurs semaines, le rôle de l'activation thermique est prépondérant. Notons cependant que le solvant doit s'évaporer très lentement afin d'éviter la fragmentation du xérogel le rendant fragile, cassant donc inutilisable.

De plus, la fragilité de la couche mince est accrue lors de la densification, par traitement thermique, du matériau à cause du phénomène de retrait. Malgré toutes ces contraintes de synthèse, la méthode SOL–GEL permet d’obtenir des xérogels constitués d’un réseau inorganique, rigide et indéformable.

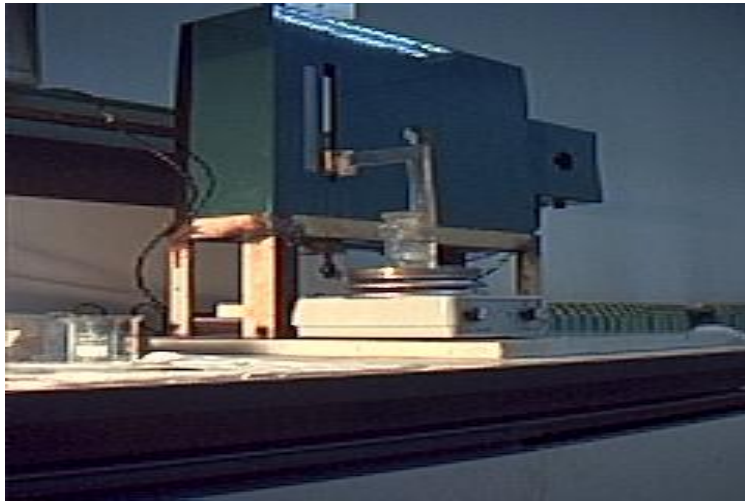
### **III.2. Elaboration et analyse des couches minces :**

Dans cette partie, nous allons nous concentrer sur les équipements du laboratoire qui, d’une part, permettent l’élaboration, et d’autre par l’analyse des couches minces élaborées. Dans un premier temps, on présentera de façon détaillée les moyens techniques permettant l’élaboration des couches minces par la méthode de trempage, puis les différentes méthodes de caractérisation des propriétés des couches minces élaborées seront présentées.

#### **a) Le dispositif d’élaboration par la méthode de trempage-tirage :**

Le dépôt des couches minces de  $\text{TiO}_2$  sur un substrat en verre de silice ou d’ITO par la voie sol–gel est réalisé grâce à un dispositif de trempage conçu et réalisé au sein de l’équipe d’Optocéramique de notre laboratoire (Fig.20).

L’échantillon est soigneusement disposé au-dessus de la solution contenue dans un récipient. On descend alors l’échantillon fixé à une pince, à la vitesse constante; une fois le substrat immergé, on laisse quelques minutes se stabiliser la surface du liquide et on le remonte à vitesse constante. La stabilité de la surface est primordiale pour éviter la formation de traces sur l’échantillon, traces qui sont généralement dues à la présence de petites vaguelettes à la surface du liquide. On laisse le substrat recouvert à nouveau maintenu immobile hors de la solution pour permettre l’évaporation des solvants les plus volatils. Une photographie du dispositif de trempage est illustrée sur la figure 20. Les différentes étapes de la formation d’une couche mince par dip-coating sont illustrées sur la figure 21.



**Figure 20** : *Dispositif de dépôt (conception et mise au point au laboratoire).*

## **b) Méthodes d'analyse des couches minces élaborées :**

Lorsque les couches sont traitées, leur caractéristiques optiques et structurales, sont caractérisées par différentes techniques, telles que : DSC, Diffractomètre des RX, Spectroscopie Raman, Spectroscopie FTIR, Spectroscopie UV-Visible, Fluorescence X, Microscopie optique, Dektak et Potentiostat.

### **1. DSC :**

Nous avons utilisé un analyseur SETARAM DSC92 pour suivre l'évolution structurale de notre xérogel, le cycle thermique appliqué à notre échantillon consiste en un chauffage de l'ambiante jusqu'à la température 500°C, avec un maintien de 5 minutes à cette température et une vitesse de chauffage de 5°C/min.

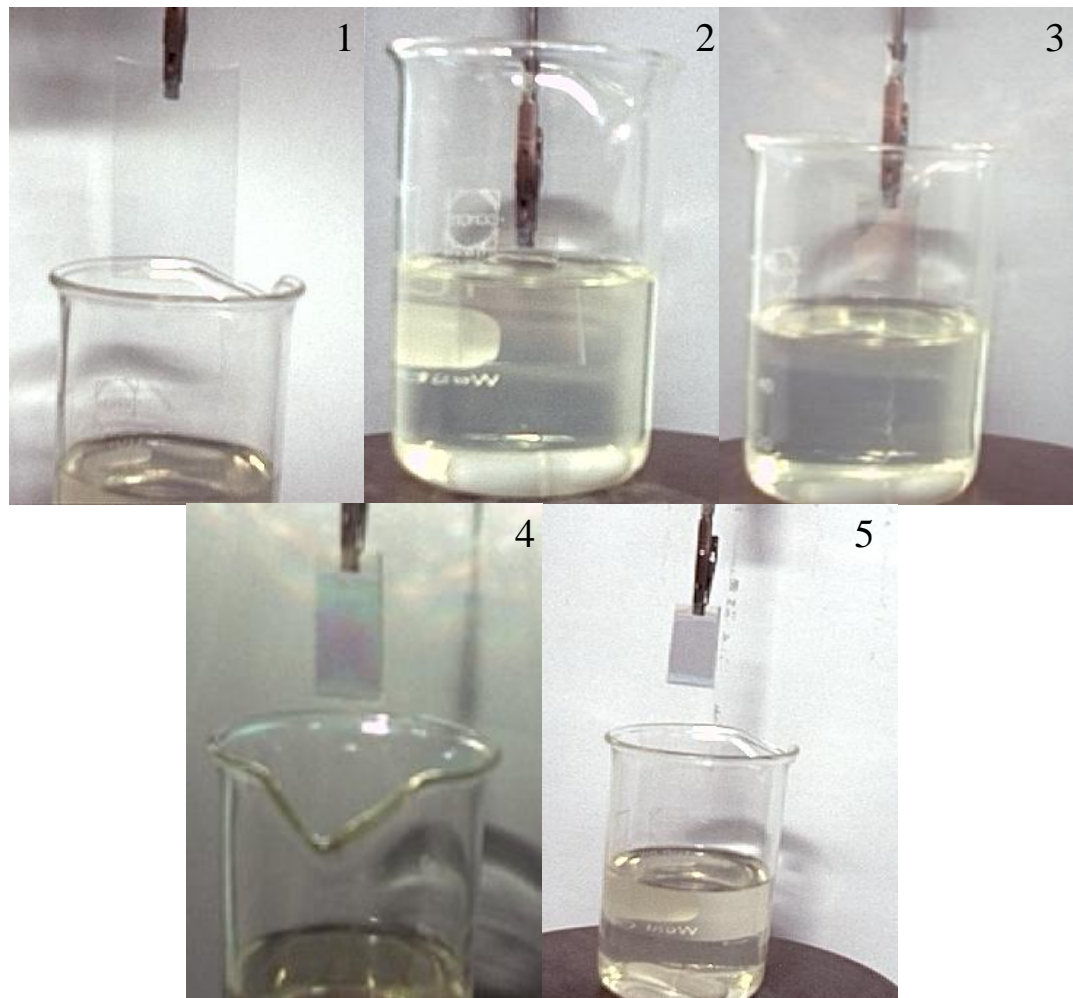
### **2. Diffractomètre des RX :**

Les rayons X sont des ondes électromagnétiques de très faible longueur d'onde. Leur domaine spectral est très large : il s'étend de la lumière ultraviolette jusqu'aux rayons  $\gamma$ . Un faisceau de rayons X est donc constitué d'un ensemble de photons possédant une énergie donnée par la relation : [64]

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

La longueur d'onde  $\lambda$  étant très faible, l'énergie des photons X sera très élevée. Cette constatation permet de différencier l'optique des rayons X de l'optique classique de la lumière visible. En effet, d'une part la longueur d'onde des rayons X est voisine de la distance interatomique au sein des matériaux, et d'autre part l'énergie des photons X est comparable à celle des couches électroniques profondes des atomes tandis que dans le cas de la lumière visible l'énergie des photons est voisine de celle des couches électroniques superficielles des atomes.

Lorsque l'on irradie de la matière par un faisceau de photons X, cette matière émet un rayonnement X de longueur d'onde égale ou très proche de celle du faisceau



**Figure 21** : les différentes étapes de la formation d'une couche mince de  $\text{TiO}_2$  par la méthode de trempage-tirage : le substrat est situé au dessus du pot contenant la solution (1) , puis il est immergé dans le liquide (2). Après avoir attendu quelques minutes la stabilisation de la surface de la solution, il est procédé à remontée du substrat (3). Le liquide s'écoule alors uniformément, laissant apparaître le film uniforme et poreux (4). Ce film est formé après l'évaporation des solvants les plus volatils (5).

incident, c'est la diffusion élastique. Les ondes ainsi diffusées interférentes pour donner lieu à des ondes diffractées d'intensité plus importante. La diffusion cohérente ou diffraction résultante permet l'obtention d'un diffractogramme et la détermination des distances réticulaires des plans diffractant. L'analyse des figures de diffraction et de la distribution spatiale de l'intensité diffractée, permet de caractériser la structure du matériau utilisé. La longueur d'onde du rayonnement incident ( $\lambda$ ), le paramètre réticulaire repéré par les indices de Miller ( $d_{hkl}$ ) et l'angle de diffraction ( $\theta$ ) sont reliés par la loi de Bragg : [65]

$$n \lambda = d_{hkl} \sin(\theta)$$

L'entier naturel ( $n$ ) représente l'ordre de diffraction. L'identification des composés cristallins se pose sur la comparaison des valeurs expérimentales des distances réticulaires avec les données de la littérature.

Afin de suivre l'évolution structurale de nos couches minces, nous avons utilisé un diffractomètre de type SIEMENS (D5005) équipé d'une anticathode de cuivre utilisant la radiation  $K\alpha$  de longueur d'onde  $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$ . Les conditions de travail sont  $U=40 \text{ KV}$  et  $I = 30 \text{ mA}$  avec une vitesse égale à  $0,1^\circ/\text{s}$ .

### **3. Spectroscopie Raman :**

La spectroscopie Raman est basée sur l'effet Raman, phénomène de diffusion inélastique de la lumière : lorsqu'une molécule est irradiée par une onde électromagnétique de fréquence  $\nu_0$  une partie de la lumière est absorbée et une partie est diffusée soit avec la même fréquence, c'est la diffusion élastique ou Rayleigh, soit avec une fréquence différente c'est la diffusion Raman. Si  $\nu_{\text{diff.}} < \nu_0$  on a la diffusion Raman Stokes, si  $\nu_{\text{diff.}} > \nu_0$  on a la diffusion Raman anti-Stokes d'intensité beaucoup plus faible.

La figure 23 illustre de manière schématique les transitions d'énergie à la base des spectroscopies infrarouge et Raman. Un relevé de l'intensité de la lumière

dispersée par rapport à la différence d'énergie (ou décalage) fournit un spectre Raman. Chaque pic correspond à un décalage Raman de l'énergie de lumière incidente,  $h\nu_0$ .

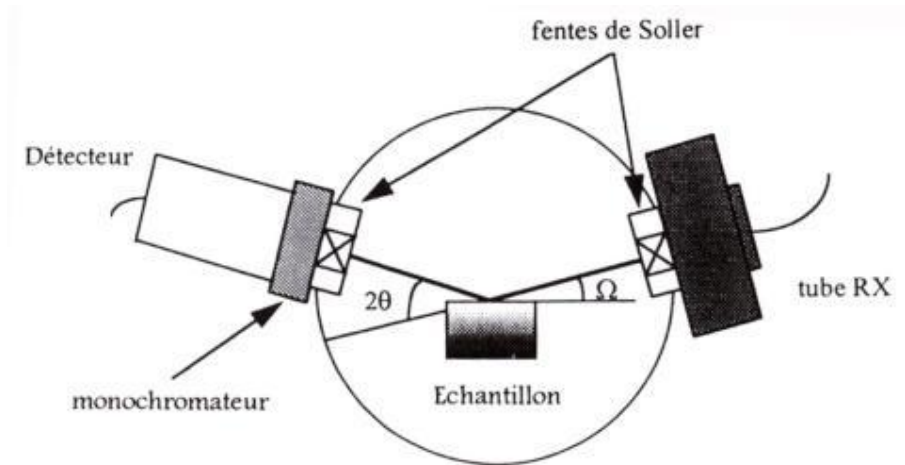
Comme la spectroscopie IR, la spectroscopie Raman met en jeu les états d'énergies vibrationnels et rotationnels d'une molécule et donne des renseignements sur la structure des composés : nature et environnement des atomes, distances interatomiques, symétrie, constantes de force, structures cristallines.... Un spectre Raman est donc une empreinte vibrationnelle et rotationnelle du composé analysé au niveau moléculaire et/ou cristallin. Il se présente comme un ensemble de raies d'intensité variable dont les positions correspondent aux fréquences de vibrations existantes dans la molécule (ou le solide) et dont l'observation est permise par les règles de sélection de la symétrie moléculaire (différentes de celles de la spectroscopie IR).

La spectroscopie Raman est utilisée pour la caractérisation des matériaux cristallisés ou amorphes (verres, catalyseurs, semi-conducteurs, matériaux carbonés, composés inorganiques et organométalliques, minéraux, polymères...), pour l'étude des transitions de phase sous contraintes (haute pression, haute température). L'eau étant un faible diffuseur Raman, elle est particulièrement bien adaptée aux études en milieu aqueux et donc souvent utilisée en bio inorganique, en pharmacologie, en électrochimie et pour l'étude des milieux sol-gel. Grâce à ses récents développements techniques elle est de plus en plus utilisée pour les études in situ des milieux réactionnels en cours d'évolution.

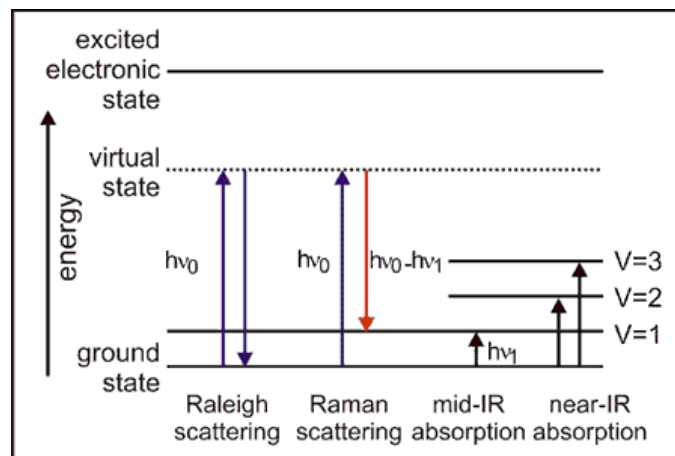
Cette technique a beaucoup d'avantages :

- Utilisable quel que soit l'état physique du matériau : solide amorphe ou cristallisé, liquide ou gazeux.
- Facile à mettre en œuvre : pas de mise en forme particulière de l'échantillon dans la plupart des cas et possibilité de cellules ou fenêtres en verre car domaine UV-VIS-NIR.





**Figure 22** : Géométrie de détection du diffractomètre [66].



**Figure 23** : Diagramme des niveaux d'énergie pour différentes transitions en spectroscopie vibrationnelle.

- Non destructive : garantie de l'intégrité de l'échantillon (sous réserve de puissance laser).
- Nécessite peu de matière et présente une grande résolution spatiale.
- Sensible aux petites structures : étude par microscopie Raman.
- Particulièrement bien adaptée aux études en milieu aqueux.
- Observable entre 50 à 4000  $\text{cm}^{-1}$  sans changement de l'instrumentation (analyse aisée des fréquences  $< 400 \text{ cm}^{-1}$ ).
- Facilement combinable avec d'autres méthodes de caractérisation analytiques.
- Se prête bien aux mesures in situ en milieux hostiles et/ou sous contraintes (température élevée, hautes pressions, atmosphère contrôlée, radioactivité, etc.).
- Utilisable pour l'étude des milieux orientés : mesures de polarisation.
- Exaltation possible du signal par Résonance Raman ou SERS (Surface-Enhanced Raman Spectroscopy).

Les inconvénients de cette technique :

- Faiblesse du signal Raman : l'augmentation du signal Raman est possible par augmentation de la puissance laser mais entraîne souvent une dégradation de l'échantillon par échauffement ou photo décomposition. Faibles teneurs ou faibles concentrations impossibles.
- Fluorescence : elle peut être beaucoup plus intense que l'effet Raman au point de l'occulter totalement.

Dans notre étude nous avons utilisé la retro-diffusion ( $\mu$ -Raman). Le dispositif correspondant est présenté sur la figure 24.

#### **4. Spectroscopie FTIR :**

La spectroscopie (IRE) infrarouge est l'une des techniques spectroscopiques les plus communes employées par les chimistes organiques et inorganiques. Simplement, c'est la mesure d'absorption de différentes fréquences IR par un



**Figure 24** : *Dispositif expérimental de la retro-diffusion ( $\mu$ -Raman)*

échantillon placé dans le chemin d'un faisceau IR. Le but principal de l'analyse spectroscopique IR est de déterminer les groupes fonctionnels chimiques dans l'échantillon. Les différents groupes fonctionnels absorbent des fréquences caractéristiques de rayonnement IR. Utilisant de divers accessoires de prélèvement, les spectromètres IR peuvent accepter des spectres de types témoin tels que des gaz, des liquides, et des solides. Ainsi, la spectroscopie IR est un outil important et populaire pour l'élucidation structurale et l'identification des composées.

On utilise un spectromètre IR à transformée de Fourier de type GENESIS II DTGS moyen infrarouge piloté par ordinateur pour obtenir des spectres de vibration infra-rouge qui caractérisent notre échantillons, et afin de traiter ces spectres, il existe un logiciel appelé EZ-OMNIC. Le banc optique de haute sensibilité de ce spectromètre est monté à l'intérieure d'un capot en plexiglas l'isolant totalement de l'atmosphère du laboratoire. Il comprend en outre une cartouche de dessicant zéolite afin de protéger la séparatrice et un indicateur d'humidité. L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre IRTF qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption.

***Caractéristiques du spectromètre GENESIS:***

- Gamme spectrale de 4000 à 400  $\text{cm}^{-1}$ .
- Résolution : 1  $\text{cm}^{-1}$  à 128  $\text{cm}^{-1}$ .
- Détecteur DLATGS.
- Séparatrice CSi /GE couvrant la gamme 225 à 5500  $\text{cm}^{-1}$ .
- DSP avec convertisseur analogique numérique: 16 bits.
- Le rapport signal/bruit meilleur que 15000/1 RMS du détecteur.
- Précision en abscisse meilleure que 0.01  $\text{cm}^{-1}$ .
- Vitesse d'acquisition 2.5 a 40 KHz soit 0.1cm/sec à 1.5cm/seconde.
- Optique scellée et purgée, protection contre les poussières et vapeurs d'eau.

- Auto alignement de l'optique.

### **5. Spectroscopie UV-Visible :**

Tout au long de cette étude, les spectres UV-visible de nos échantillons sont obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre à double faisceau de type SHUMADZU (UV3101PC) de notre université. Ce dernier est piloté par ordinateur et sa gamme de travail varie entre 190 – 3200 nm. Les cellules utilisées sont en quartz. Le traitement des spectres s'effectue à l'aide du logiciel UVPC.

### **6. Microscopie optique :**

L'évolution des couleur des échantillons avec les traitements thermiques et le nombre des couches déposés a été suivie à l'aide d'un microscope optique de type AXIOVERT25, relié à un micro-ordinateur sur lequel s'affichent les micrographies (faites à l'aide d'un appareil numérique).

### **7. Dektak :**

Le "DEKTAK" est utilisée pour mesurer le profil extérieur vertical d'un échantillon. Une micro aiguille est abaissée sur l'échantillon posé sur une estrade de haute précision. Le diamètre de cette estrade est 125mm. L'estrade translate l'échantillon (selon une vitesse et une longueur précisées par l'utilisateur), faisant déplacer l'aiguille en haut et en bas verticalement au cours de son déplacement le long de la surface. Le mouvement vertical de l'aiguille est mesuré électriquement et converti en format numérique. Le profil topographique est visualisé sur écran et sauvegardé sur disque dur de l'ordinateur pour traitement ultérieur.

### **8. Potentiostat :**

Afin de mesures des données cinétiques et thermodynamique, on a utilise la spectroscopie de potentiel électrochimique. Le système de mesures est constitué d'un amplificateur et d'un potentiostat. Un micro-ordinateur utilise le logiciel « 352/252 Analysis, V. 2.33 » pour acquérir des données et les analyser.

# **CHAPITRE IV**

## **Résultats et discussions**

## **IV. Résultats et discussions :**

### **IV.1. Les caractéristiques de la solution :**

Notre solution soumise à l'évaporation sous une lampe de 500W, après 30 jours on remarque un début de précipitation de cette solution ; et après 2 mois on obtient une poudre de couleur jaunâtre. La cristallisation des phases de  $\text{TiO}_2$  dépend du produit de départ, méthode de dépôt et température de calcinations. En particulier, Les couches  $\text{TiO}_2$  minces peuvent se transformer de l'amorphe en phase cristalline : anatase, rutile et brookite après traitement thermique.

#### **a) Propriétés structurales :**

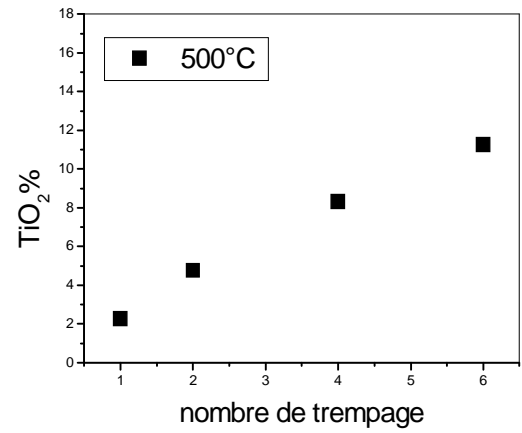
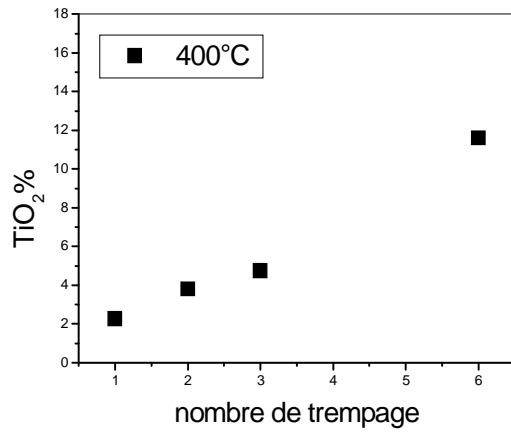
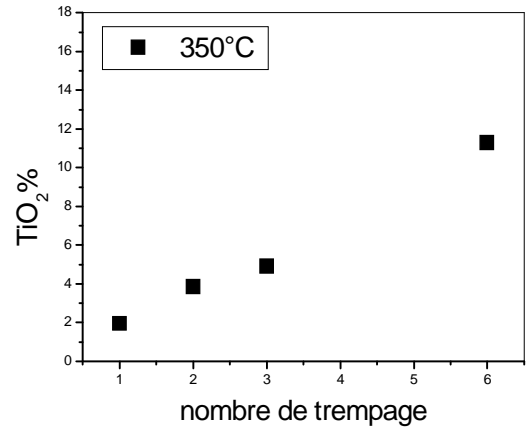
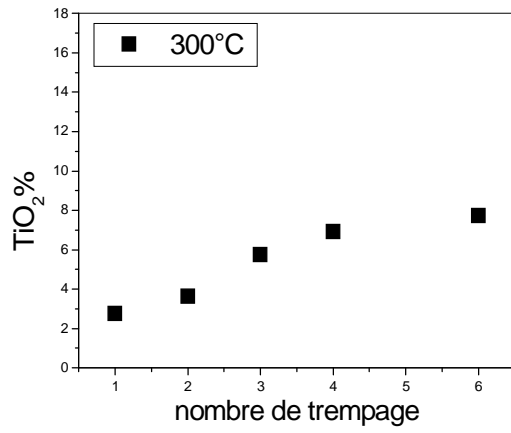
##### **1. Fluorescence :**

L'analyse par fluorescence, nous donne la proportion d'oxyde de titane en fonction du nombre de trempage, à différentes températures de recuits (figure 25), et la proportion d'oxyde de titane en fonction des températures de recuits à différents nombres de trempages (figure 26). Cette analyse nous confirme la présence de l'oxyde de titane sur les couches minces.

D'après la figure 25, nous constatons que le taux du  $\text{TiO}_2$  augmente en fonction de l'augmentation du nombre de trempage (c. à. d. en fonction de l'épaisseur) ; pour une température de recuit constante. Sur la figure 26, on remarque que, pour les échantillons de 1, 2 et 3 couches déposées, la proportion de l'oxyde de titane est presque constante en fonction de la température de recuit, et à partir de 4 couches, on remarque qu'elle augmente en fonction de l'élévation de la température de recuit.

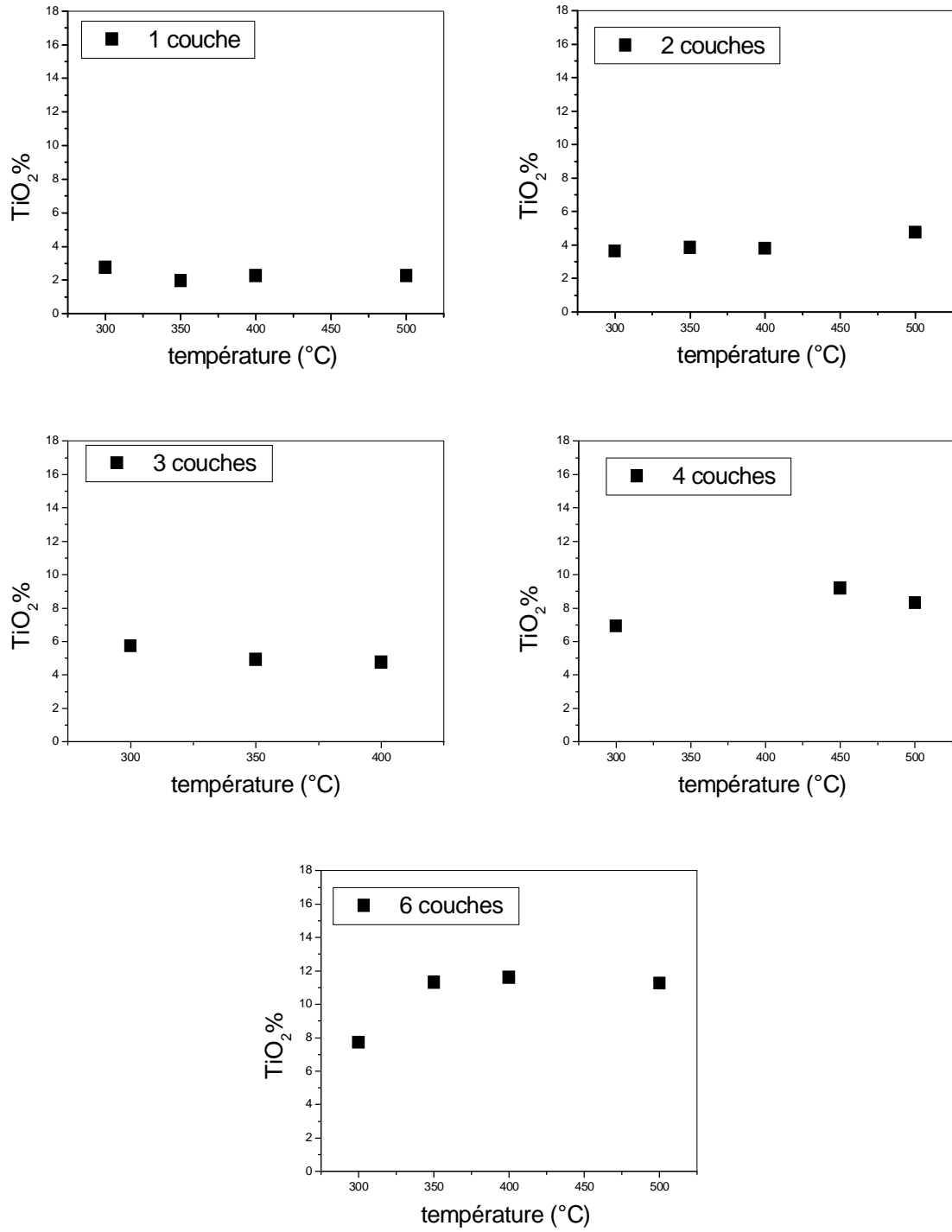
##### **2. Analyse par rayon X :**

La figure 27 montre l'évolution du spectre de diffraction des rayons X de la poudre d'oxyde de titane obtenu après l'évaporation des composés organiques sous une lampe de 500W.



**Figure 25 :** La proportion d'oxyde de titane en fonction du nombre de trempage à différentes températures de recuits.





**Figure 26 :** La proportion d'oxyde de titane en fonction des températures de recuits à différents nombres de trempages.

D'après cette figure, nous constatons que la poudre obtenue est amorphe. En comparant avec d'autres études : la cristallisation du gel dépend des conditions de travail. Par exemple, dans le travail de M.Ivanda et al [67], l'excellente commande du taux d'hydrolyse de Ti (IV)-isopropoxide par une réaction d'estérification entre l'acide carboxylique (acétique, formique, oxalique) et l'alcool (éthanol, amyliques) ont été réalisés. Ils ont trouvé que la cristallisation de la poudre de  $TiO_2$  obtenue par la méthode sol-gel dépend de l'acide utilisé ; pour l'acide acétique la poudre est amorphe quel que soit l'alcool utilisé (éthanol ou amyliques), mais pour l'acide formique ils ont trouvé qu'il y a avec la phase amorphe une quantité des nanoparticules d'anatase (la taille des grains est de 6 nm). S.Musé et al [68] ont obtenu une poudre de  $TiO_2$  cristallisée en deux phases, l'anatase et la brookite.

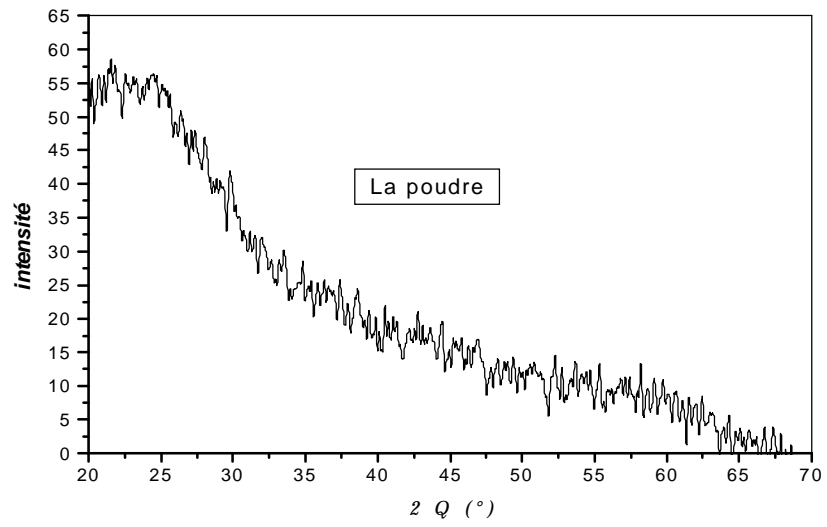
### **3. Traitements thermiques :**

D'après l'analyse des spectres obtenus par diffraction des rayons X, Le xérogel de  $TiO_2$  obtenu contient du solvant est amorphe. Il est donc nécessaire de faire un recuit à haute température pour cristalliser le xérogel.

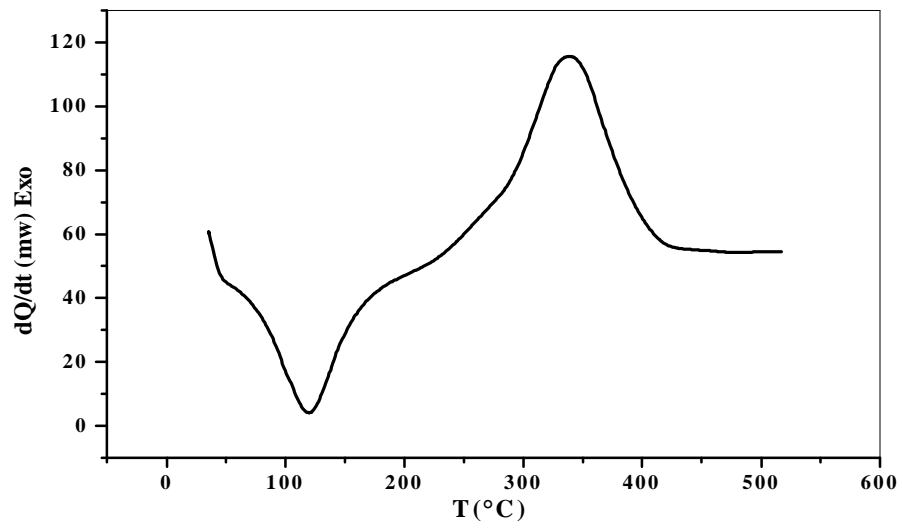
La courbe d'analyse thermique (Fig.28) montre deux singularités :

- Un pic endothermique s'étalant de  $50^{\circ}C$  à  $225^{\circ}C$ , qui correspond à l'évaporation de l'eau et à la décomposition thermique du butanol ainsi que la carbonisation ou la combustion de l'acide acétique et de certains éléments qui constituent notre alkoxyde.
- Un pic exothermique s'étalant de  $290^{\circ}C$  à  $400^{\circ}C$  qui correspond à la cristallisation de  $TiO_2$ .

L'analyse thermique montre qu'un recuit à une température supérieur à  $400^{\circ}C$  serait largement suffisant pour oxyder complètement le xérogel et faire disparaître tous les composés organiques donc à la cristallisation complète d'oxyde de titane

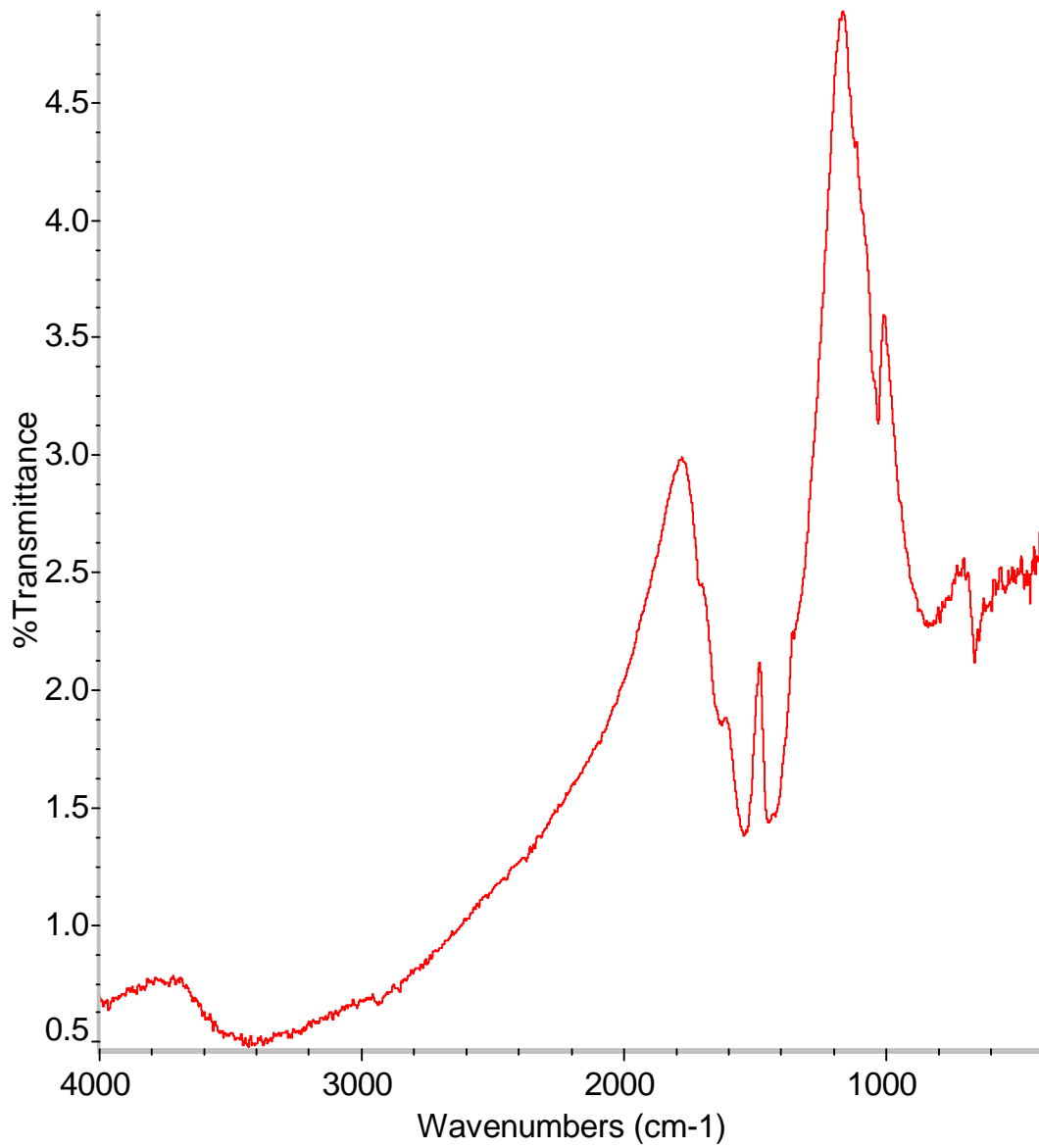


**Figure 27** : Diagramme de diffraction des Rayons X de la poudre.

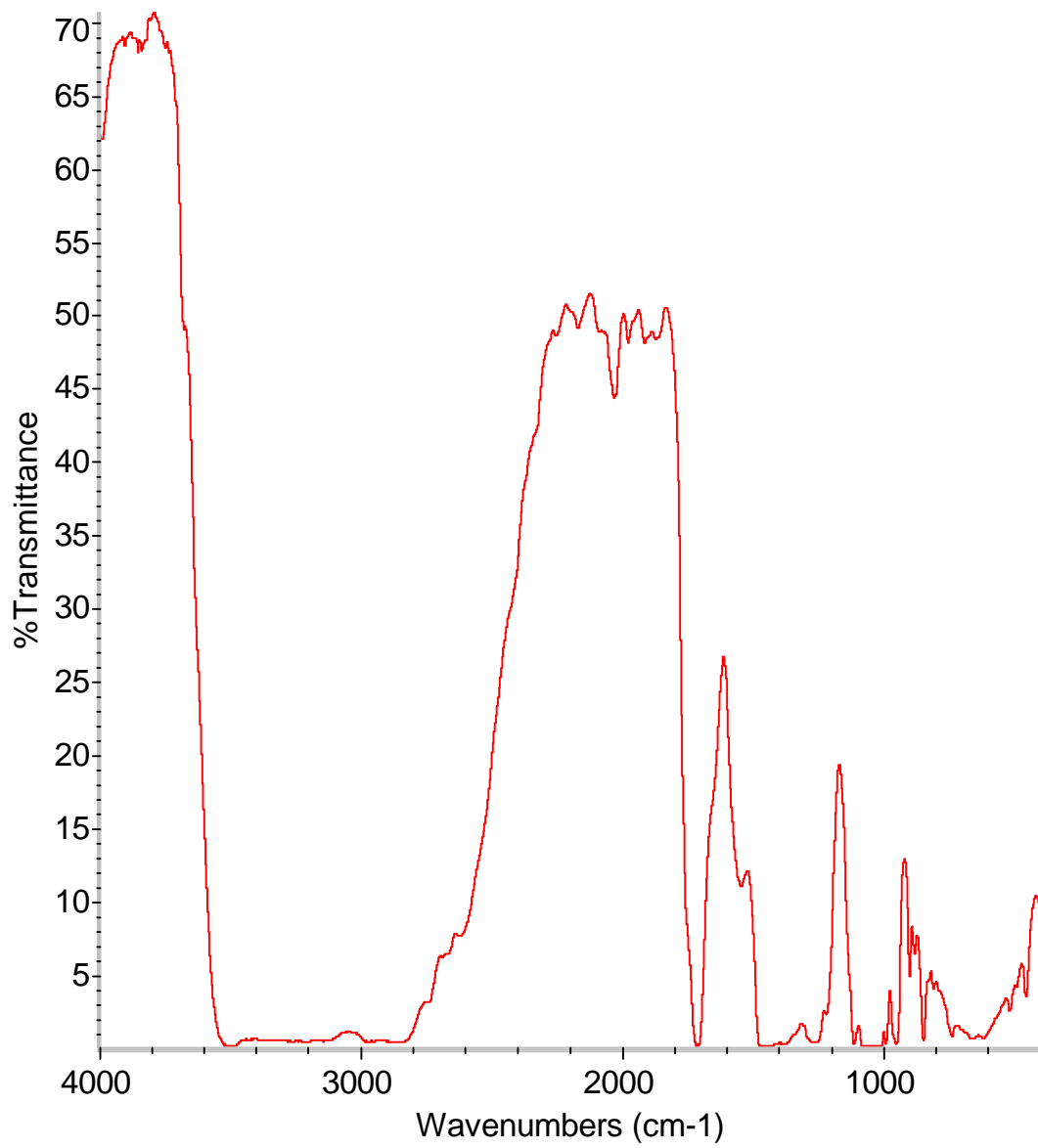


**Figure 28** : Courbe d'analyse thermique du xérogel.

b) Propriétés optiques :



**Figure 29** : Spectres de transmission IR de la poudre de TiO<sub>2</sub> (xérogel).



**Figure 30 :** *Spectres de transmission IR de la solution- $\text{TiO}_2$ .*

Les figures 29 et 30 représentent respectivement les spectres infrarouges de la poudre et de la solution.

Ces spectres de transmission présentent une première bande située au voisinage de  $3500\text{ cm}^{-1}$ , qui peut-être attribuée aux vibrations des groupes OH et C-H [69, 70]. Entre  $1500$  et  $3000\text{ cm}^{-1}$ , le spectre indique la présence d'une bande qu'on attribue aux vibrations de déformation du groupement OH de l'eau [71], avec des pics qui correspondent aux vibrations du groupe  $\text{COO}^-$  [70]. Dans la zone des basses fréquences, les bandes comprises entre  $400$ - $1200\text{ cm}^{-1}$  caractérisant les vibrations des groupes d'alkoxyde Ti-O-R [72]. Avec la comparaison des deux spectres, on trouve que l'intensité des pics dans le premier spectre (le spectre de la poudre) sont plus basse que dans le deuxième (le spectre de la solution), ceci est due à l'évaporation de l'eau et des éléments organiques.

#### **IV. 2. Les caractéristiques des couches minces d'oxyde de titane :**

##### **a) Propriétés structurales :**

##### **1. Diffraction des rayons X :**

Les figures 31, 32, et 33 illustrent les diagrammes de diffraction des Rayons X des échantillons de 4 couches déposées, recuits à des températures  $350$ ,  $400$  et  $450^\circ\text{C}$  (fig. 31) ; et la superposition des spectres de diffraction des RX des échantillons de 4 et 10 trempages recuits à la température  $400^\circ\text{C}$  (fig.32), et enfin les échantillons de 4 et 9 trempages recuits à  $450^\circ\text{C}$  (fig. 33).

A partir du spectre de xérogel (fig.27), on constate que la structure obtenue avant le recuit est amorphe. Après le traitement thermique, et à partir de la température  $350^\circ\text{C}$  (fig.31), on remarque l'apparition d'une raie caractéristique dans le cas des couches minces de 4 trempages, celle-ci apparaît à  $2\theta = 25,270^\circ$ . C'est le pic qui correspond au plan (101), il est attribué à la présence de la phase anatase de l'oxyde de titane, et ceci quel que soit la température de recuits. La structure cristalline de cette phase est tétragonale de paramètres de maille :  $a = 3.7852\text{ \AA}$  et  $c = 9.5139\text{ \AA}$ .

Au fur et à mesure que nous élevons la température de recuit de 350 à 450°C, nous observons que les intensités des sommets d'anatase augmentent. Cette croissance d'intensité des pics, nous conduisons à déduire que la proportion de la phase anatase augmente en fonction de la température de recuit. A partir de la température de recuit 400°C, nous remarquons en plus l'apparition de la raie  $2\theta=31.486^\circ$  qui correspond au plans (121) de la phase brookite, de structure orthorhombique de paramètres de maille  $a=9.184 \text{ \AA}$ ,  $b=5.447 \text{ \AA}$ , et  $c=5.145 \text{ \AA}$ . Ces résultats sont en bon accord a celles obtenues par les travaux de M.Ivanda et al [67], et S Musé et al[68], où ils ont trouvé un mélange d'anatase avec la brookite.

Les spectres de diffraction nous ont permis aussi de déterminer la structure ainsi que la taille des grains de l'oxyde de titane. Cette dernière est calculé à partir de l'équation de Scherrer [39 , 73 et 74] :

$$L = \frac{K \lambda}{B \cos(\theta)}$$

Où L : est la taille moyenne des grains.

K : est une constante (=0,94).

$\lambda$  : est la longueur d'onde (de  $\text{CuK}\alpha = 1.5406 \text{ \AA}$ ).

$\beta$  : est la largeur à mi-hauteur des crêtes.

et  $\theta$  : L'angle de Bragg.

Le tableau 4 montre la taille des grains des couches minces de  $\text{TiO}_2$  en fonction de la température de recuit.

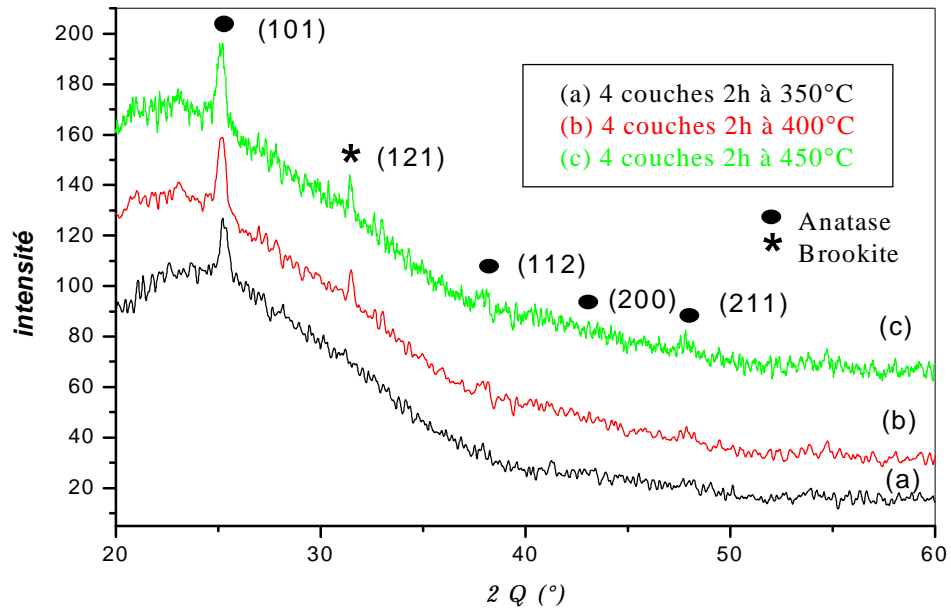
**Tableau 4** : La taille des grains des d'oxyde de titane.

Le nombre de trempage	La phase	La température de recuit(°C)	2 $\theta$ (degré)	(hkl)	La taille des grains d(nm)
4	Anatase	350	25,27	(101)	11,94
		400	25,27	(101)	12,34
		450	25,27	(101)	13,28
	Brookite	400	30,178	(121)	24,19
		450	30,178	(121)	24,99
7	Anatase	400	25,27	(101)	19,47
			48,31	(200)	30,68
	Brookite	400	30,178	(121)	6,3
8	Anatase	400	25,27	(101)	18,56
			48,31	(200)	6,85
	Brookite	450	30,178	(121)	8,69
9	Anatase	400	25,27	(101)	14,79
			48,31	(200)	9,17
	Brookite	400	30,178	(121)	7,29
10	rutile	400	27,97	(110)	4,93

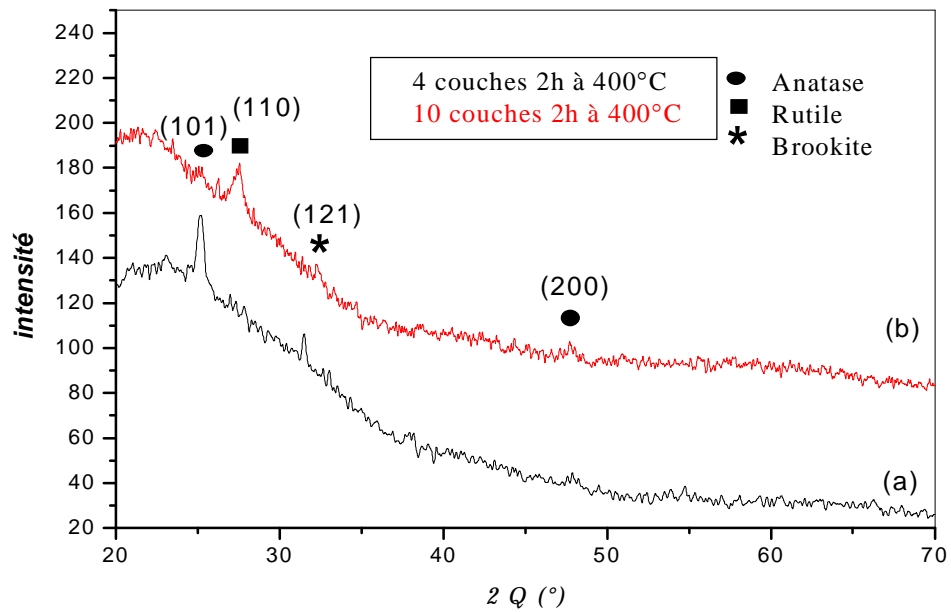
La taille des grains de la phase anatase augmente en fonction de la température de recuit.

D'autre part, les échantillons de 10 couches déposées, recuites à la température 400°C (fig.32), sont un mélange de la phase anatase et de rutile ( $2\theta = 27,97^\circ$ ), qui correspond au plan (110) du rutile, alors les raies ( $2\theta = 25,270^\circ$  et  $2\theta = 48,31^\circ$ ) correspondent aux plans d'anatase (101) et (200). Mais, nous remarquons que l'intensités du pic (101) d'anatase diminue en fonction du nombre de trempage

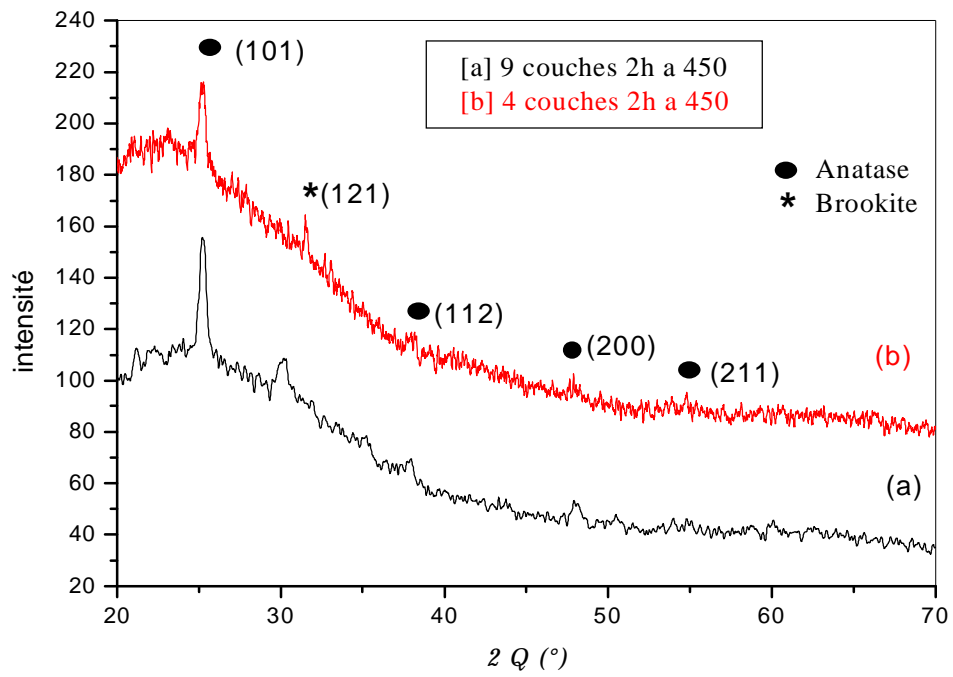




**Figure 31** : diagramme de diffraction des Rayons X : (a) 4 couches 30mn/350°C, (b) 4 couches 30mn/400°C, (c) 4 couches 30mn/450°C.



**Figure 32** : Diagramme de diffraction des Rayons X : (a), 4 couches 30mn/400°C, (b) 10 couches 2h/400°C.



**Figure 33** : diagramme de diffraction des Rayons X : (a), 9 couches 2h/450°C, (b) 4 couches 2h/450°C.

de 4 à 10 couches. Par contre, pour l'échantillon de 9 couches déposées, recuits à la température 450°C, nous n'observons pas des raies caractéristiques de la phase rutile, et l'intensité du pic (101) qui correspond à la phase anatase est supérieure à celui du pic de l'échantillon de 4 couches.

Donc, nous pouvons conclure qu'au lieu d'augmenter la température de recuits pour obtenir la phase rutile, celle-ci apparaît normalement à partir de la température 800°C [39]. Nous pouvons l'obtenir à des basses températures, en augmentant le nombre de trempage.

## **2. Analyse des spectres Raman :**

Dans ce travail, La spectroscopie Raman a été également utilisée pour caractériser les changements microstructuraux des couches minces de TiO<sub>2</sub>. Les spectres Raman de TiO<sub>2</sub> ont été intensivement étudiés par beaucoup de chercheurs. Avant la présentation de nos résultats de Raman, quelques publications qui ont paru dans ce domaine seront légèrement détaillées. Par exemple, Tompsett et al. [75] ont prouvé que les spectres Raman des cristaux normaux de brookite de Suisse et Brésil et de la poudre synthétique de brookite sont caractérisés par une bande intense à 153 cm<sup>-1</sup>, sans compter que plusieurs bandes Raman de faible intensité, ils ont également rapporté des fortes bandes à 128 et 636 cm<sup>-1</sup> et une bande d'intensité moyenne à 247 cm<sup>-1</sup>. L'anatase montre une bande très forte à 143 cm<sup>-1</sup> et Le rutile manque d'une bande forte dans cette région. Felske et Plieth [76] ont étudié les spectres raman des films d'oxyde formés électrochimiquement sur des électrodes de Ti. Ils ont également enregistré les spectres de référence de l'anatase et du rutile. Le spectre Raman de la poudre d'anatase a montré les bandes caractéristiques à 645, 512, 395 et 143 cm<sup>-1</sup>, tandis que pour les bandes caractéristiques de la poudre de rutile à 612, 447, et 232 cm<sup>-1</sup> ont été enregistrés.

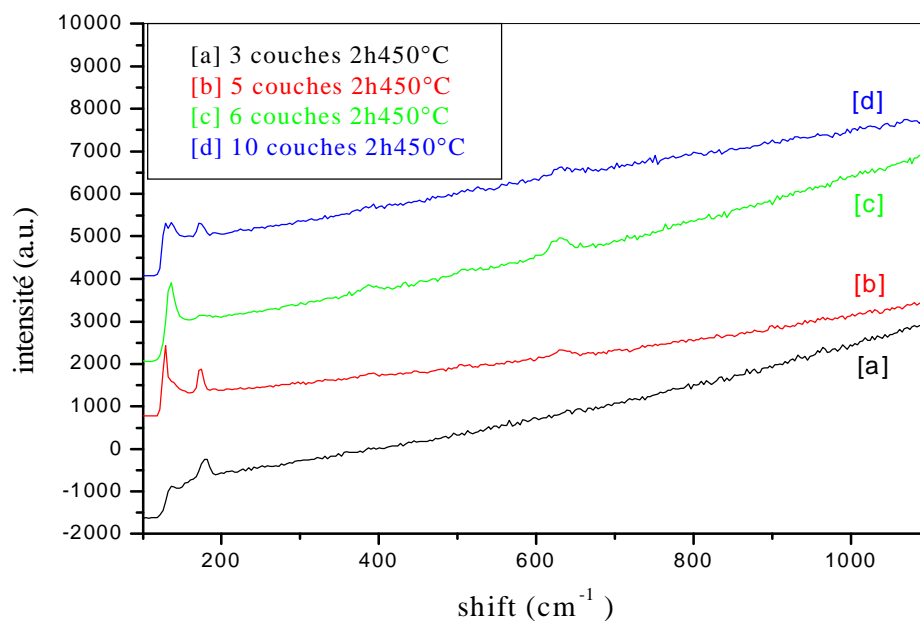
Turkovié et autres [77, 78] ont étudié des films de TiO<sub>2</sub> traités thermiquement. Les bandes Raman correspondant à l'anatase et au rutile ont été assignées. Les couches minces de TiO<sub>2</sub>, obtenu par la méthode spray [79] a montré un décalage de la crête

d'anatase de  $143 \text{ cm}^{-1}$  à des nombres d'onde plus élevés. Parker et Siegel [80] ont expliqué le décalage de la bande raman des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  de  $143 \text{ cm}^{-1}$  à des nombres d'ondes plus élevés par les défauts intergranulaire dus à l'insuffisance de l'oxygène, c.-à-d. les nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  sont sur une moyenne non-stœchiométrie. S.Musié et al. [68] ont étudié les nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  sous forme d'une poudre, obtenue avec le changement des conditions de travaux (les concentrations de la solution, temps et température de réaction traitement thermique...). Ils ont observé que les bandes raman obtenue à des basses températures sont un mélange d'anatase et de brookite, et à des températures élevées, ils ont trouvé des crêtes correspondantes au rutile.

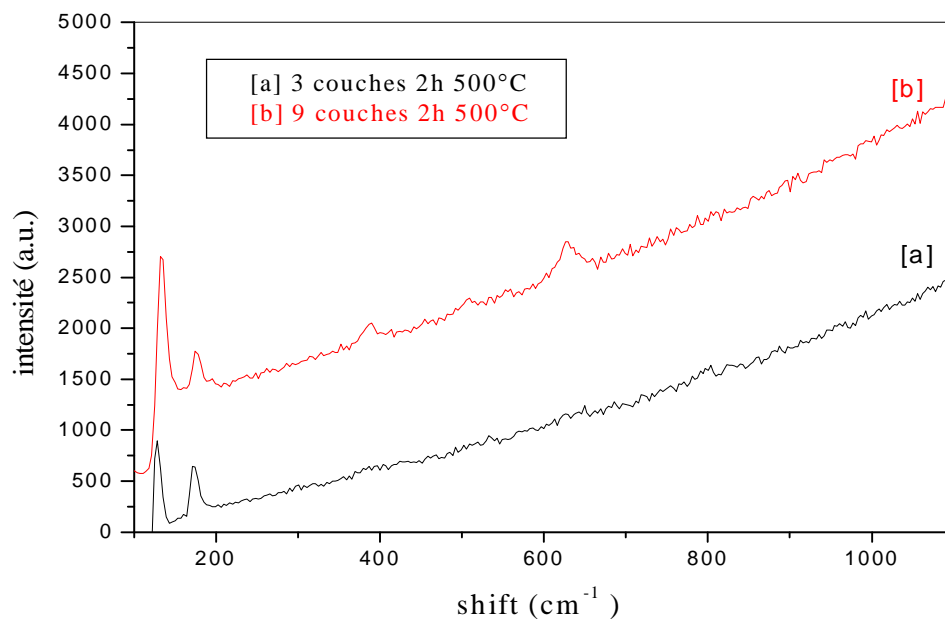
Dans le travail actuel, les spectres expérimentaux de diffusion Raman sur les échantillons de différents trempages, à des différentes températures de recuits sont illustrés sur les figures 34, 35 et 36.

La superposition des spectres expérimentaux de diffusion Raman des échantillons de 3, 5, 6 et 10 couches déposées, recuits à la température  $450^\circ\text{C}$ , est illustrée sur la figure 34. D'autre part, les échantillons de 3 et 9 couches déposées, recuits à  $500^\circ\text{C}$ , sont donnés sur la figure 35.

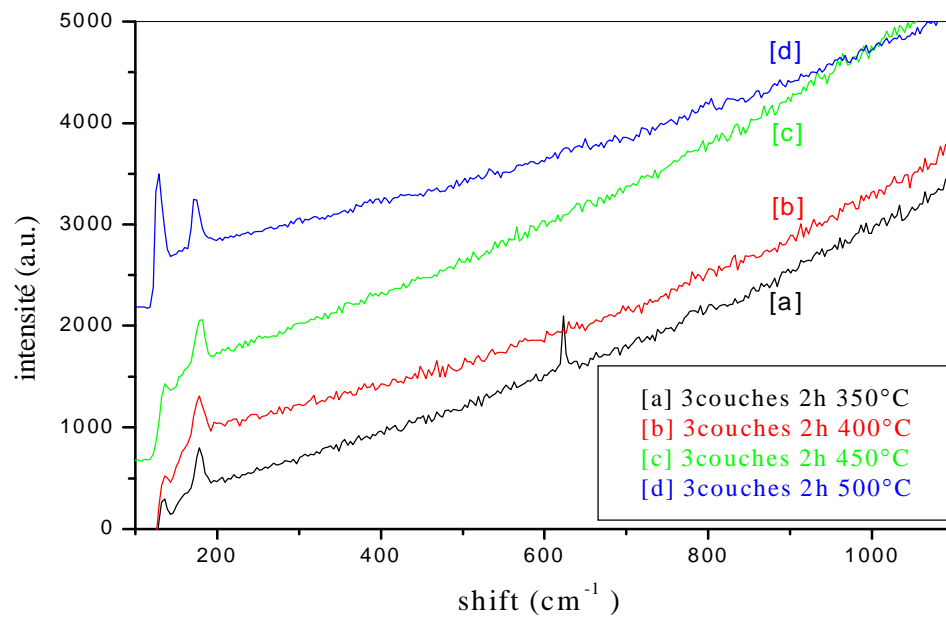
Les spectres Raman des échantillons (a), (b) et (c) dans la figure 34, et (a) et (b) dans la figure 35, montrent la même allure spectrale. Ces échantillons ont été caractérisés avec des bandes très fortes à  $135 \text{ cm}^{-1}$  (Anatase) et une autre à  $128 \text{ cm}^{-1}$  (Brookite). Tenant compte des données de littérature [75 et 76], nous pouvons conclure que les spectres Raman de ces échantillons représentent un mélange d'anatase et de brookite. Le pic correspondant au substrat est situé à  $178 \text{ cm}^{-1}$  [81]. Mais, nous constatons sur la figure 34, pour le cas de l'échantillon (d) l'apparition



**Figure 34 :** Les spectres Raman des couches minces d'oxyde de titane : (a) 3 couches 2h450°C, (b) 5 couches 2h450°C, (c) 6 couches 2h450°C, (d) 10 couches 2h450°C.



**Figure 35 :** Les spectres Raman des couches minces d'oxyde de titane : (a) 3 couches 2h500°C, (b) 9 couches 2h500°C.



**Figure 36** : les spectres Raman des couches minces d'oxyde de titane : (a) 3 couches 2h350°C, (b) 3 couches 2h400°C , (c) 3 couches 2h450°C , [d] 3 couches 2h500°C.

d'un autre pic à  $223 \text{ cm}^{-1}$ . Ce dernier correspond à la phase rutile. Donc nous pouvons obtenir la phase rutile à partir de 10 trempage à la température  $400^\circ\text{C}$ .

Au fur et à mesure que la température de recuit s'élève, (fig.36) nous constatons l'augmentation des intensités correspondantes aux pics d'anatase et de brookite. On peut expliquer cette augmentation par la cristallisation de ces deux phases. Ces résultats sont en bon accord à ceux obtenues avec l'analyse par XRD.

## **b) Propriétés optiques :**

### **1. Analyse des spectres UV:**

Les mesures optiques consistent à tracer les spectres de transmissions des couches minces d'oxyde de titane obtenus à différentes températures de recuit allant de  $300^\circ\text{C}$  à  $500^\circ\text{C}$  et suivant un dépôt d'une à 10 couches successives.

La figure 38 présente une comparaison des spectres de transmission des couches minces d'oxyde de titane, pour des couches minces variant de 1 à 4 trempages et des températures de recuit allant de  $300^\circ\text{C}$  à  $500^\circ\text{C}$ . Ces couches minces sont caractérisées par des spectres optiques très proches. Ils montrent que les films minces d'oxyde de titane sont transparents dans les visibles et opaques dans l'UV. On obtient un coefficient de transmission moyen de 60 à 90% pour des longueurs d'onde supérieures à 350 nm. La transmittance des couches minces d'oxyde de titane augmente en fonction de la température de recuit, cela peut-être attribué à l'état d'avancement de la formation de la phase anatase et à l'augmentation de la taille des nanocristaux. Par contre, la figure 37, montre une comparaison des spectres de transmission des couches minces d'oxyde de titane, pour des températures de recuit allant de  $300^\circ\text{C}$  à  $500^\circ\text{C}$  et différentes couches (de 1 à 3 trempages), et la Figure 39 présente une comparaison des spectres de transmission des couches minces d'oxyde de titane, pour une seule température de recuit  $450^\circ\text{C}$  et différentes couches (de 4 à 10 trempages), ces courbes montrent l'influence de l'épaisseur sur les propriétés optiques des couches minces d'oxyde de titane. Lorsque les épaisseurs sont prépondérantes, nous observons des bandes

de fluctuation. Ces derniers sont dus à l'interférence de couleurs [39], qui apparaît dans l'intervalle de longueur d'onde 350–800 nm. Nous constatons que l'amplitude des spectres d'interférences augmente avec la température de recuit et le nombre des couches déposées. Ces amplitudes sont plus importants dans le cas des couches minces à 4 et 10 couches et pour des températures de recuits 400 et 450°C (fig40).

Nous pouvons conclure que l'augmentation de l'épaisseur et la température de recuit des couches minces influent sur la structure et le changement des couleurs de l'oxyde de titane, ce qui conduit aux changements de l'indice de réfraction et de la porosité de ces couches. Le changement de couleur est illustré dans le tableau 5.

D'après le tableau 5, nous constatons que quelque soit la température de recuit, la couleur de l'oxyde de titane change en fonction de nombre de trempage (c. à. d en fonction de l'épaisseur).

Sauf pour un et deux trempage, la couleur de l'oxyde de titane varie très peu avec les températures de recuit (350–450°C). Alors pour les autres trempage (3, 4 ... 10) la couleur de l'oxyde varie avec la température de recuit.

### **Calcul de l'indice de réfraction (n) et la porosité (d) :**

L'indice de réfraction (n) et la porosité (P) des couches minces de TiO<sub>2</sub> ont été calculés à partir de l'analyse du spectre de transmission mesuré d'une couche mince faiblement absorbante déposé sur un substrat non-absorbant. Les résultats sont énumérés dans le tableau 6. Ils sont été calculés à partir des équations suivantes [39] :

$$n(I) = \frac{\sqrt{S + \sqrt{S^2 - n_0^2(I)n_s^2(I)}}}{S = \frac{1}{2} (n_0^2(\lambda) + n_s^2(\lambda)) + 2 n_0 n_s \frac{T_{\max}(I) - T_{\min}(I)}{T_{\max}(I) \times T_{\min}(I)}}$$



Où  $n_0 = 1$  : est l'indice de réfraction de l'air,  $n_s = 1.51$  : est l'indice de réfraction du substrats,  $T_{\max}$  : est la transmission maximale, et  $T_{\min}$  : est le minimum adjacent. La porosité des couches minces est calculée par l'équation suivante :

$$P = \left(1 - \frac{n^2 - 1}{n_d^2 - 1}\right) \times 100 (\%) .$$

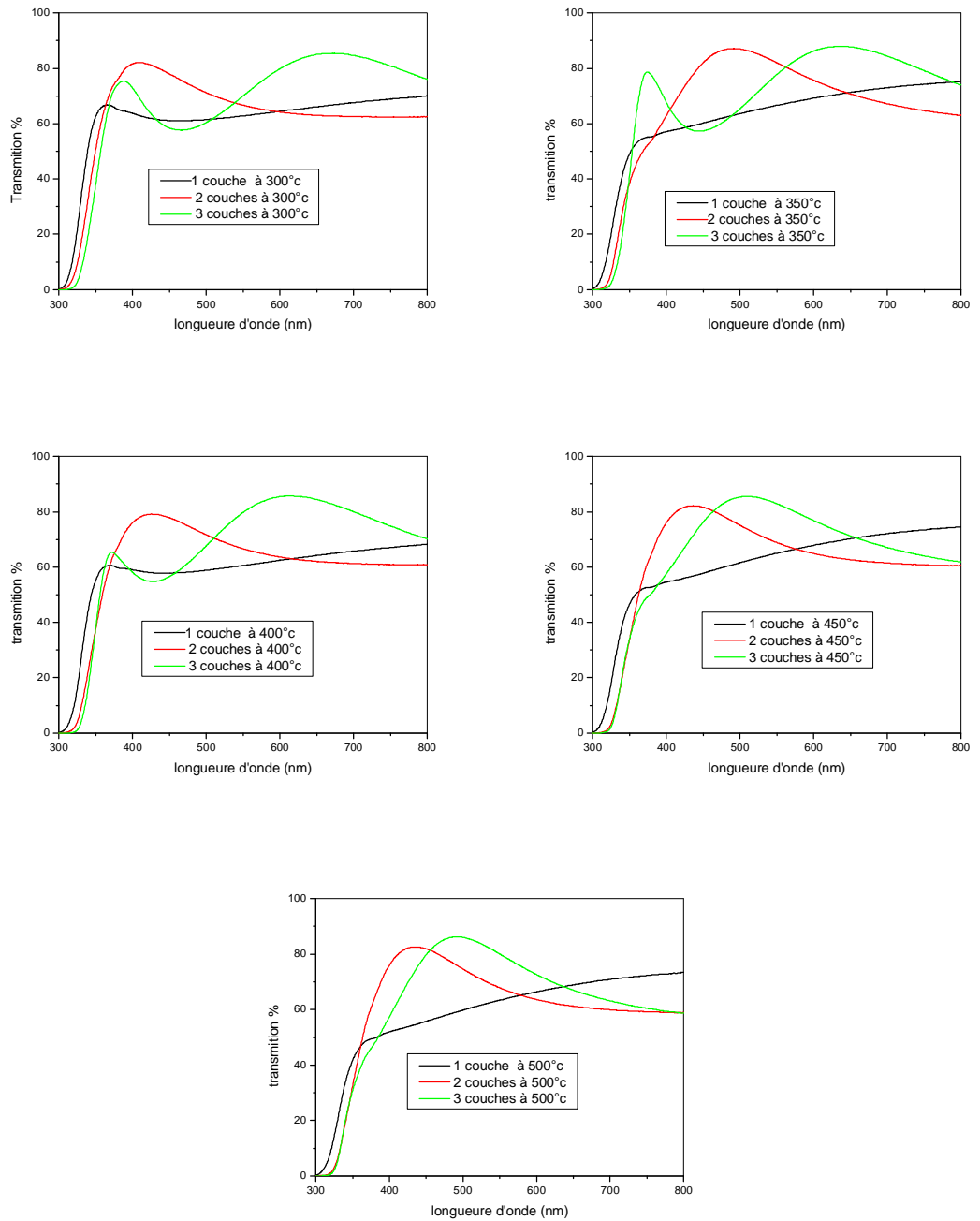
Où  $n_d = 2,52$ : est l'indice de réfraction de l'anatase sans pores.

Et  $n$  : est l'indice de réfraction des couches minces poreuses (l'indice calculé).

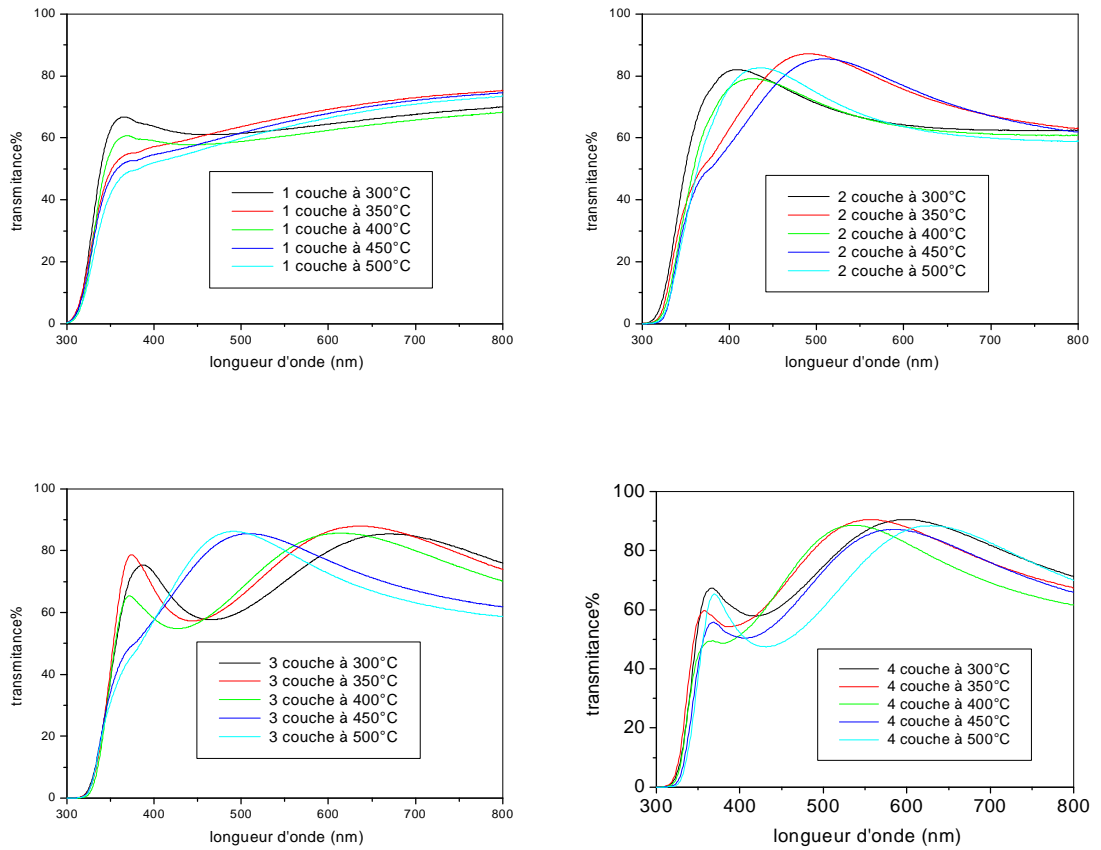
**Tableau 6:** *l'indice de réfraction (n) et la porosité (P) des couches minces d'oxyde de titane recuits pendant 2 h.*

Nombre de couches	Température de recuits (°C)	n	P %
4	350	1.92	49.8
4	400	1.63	68.7
4	450	1.97	46.4
7	450	2.53	3.4
8	450	2.49	3.2
9	450	2.59	15.3

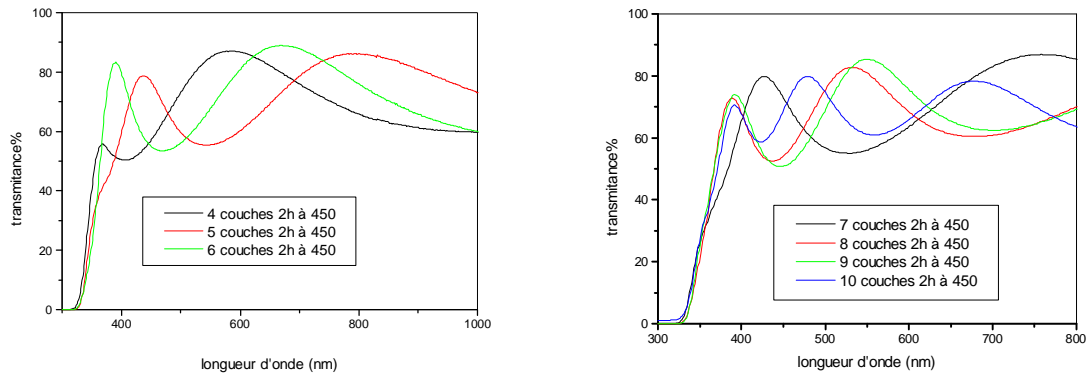
Le calcul de l'indice de réfraction des couches minces de  $TiO_2$  montrent d'une part que l'indice de réfraction augmentation avec la température de recuit et avec l'augmentation de nombre de couches (nombre de trempages), et d'autre part, la porosité diminue lorsque l'indice augmente.



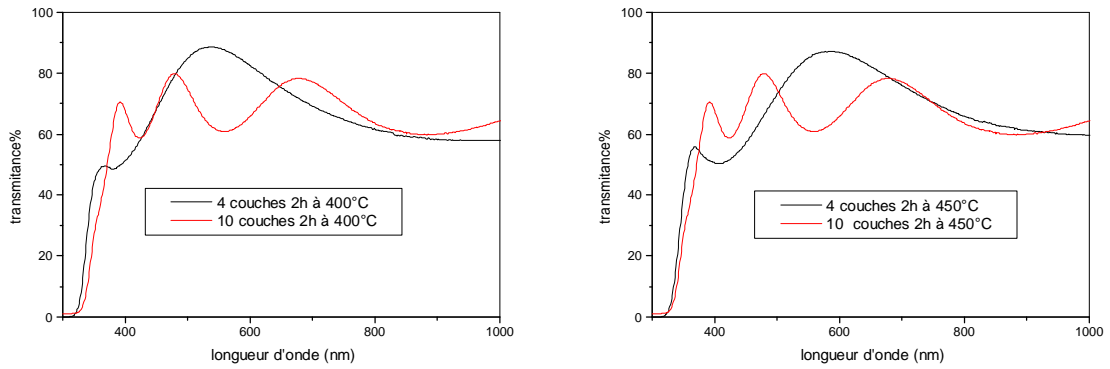
**Figure 37** : Comparaison des spectres de transmission des couches minces d'oxyde de titane : Pour même températures de recuit et différentes couches.



**Figure 38** : Comparaison des spectres de transmission des couches minces d'oxyde de titane : Une même couche et différentes températures de recuit.

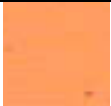

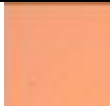
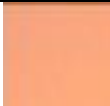







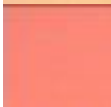
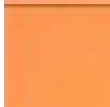


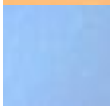

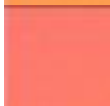


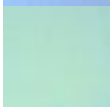
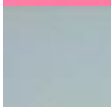
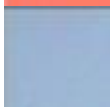





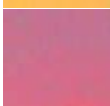


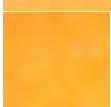
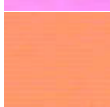
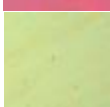


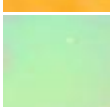





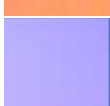
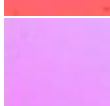



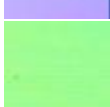
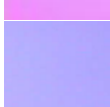
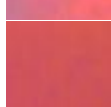


**Figure 39 :** Comparaison des spectres de transmission des couches minces d'oxyde de titane :  
 Pour la température de recuit 450°C et différentes couches (de 4 à 10 trempages).

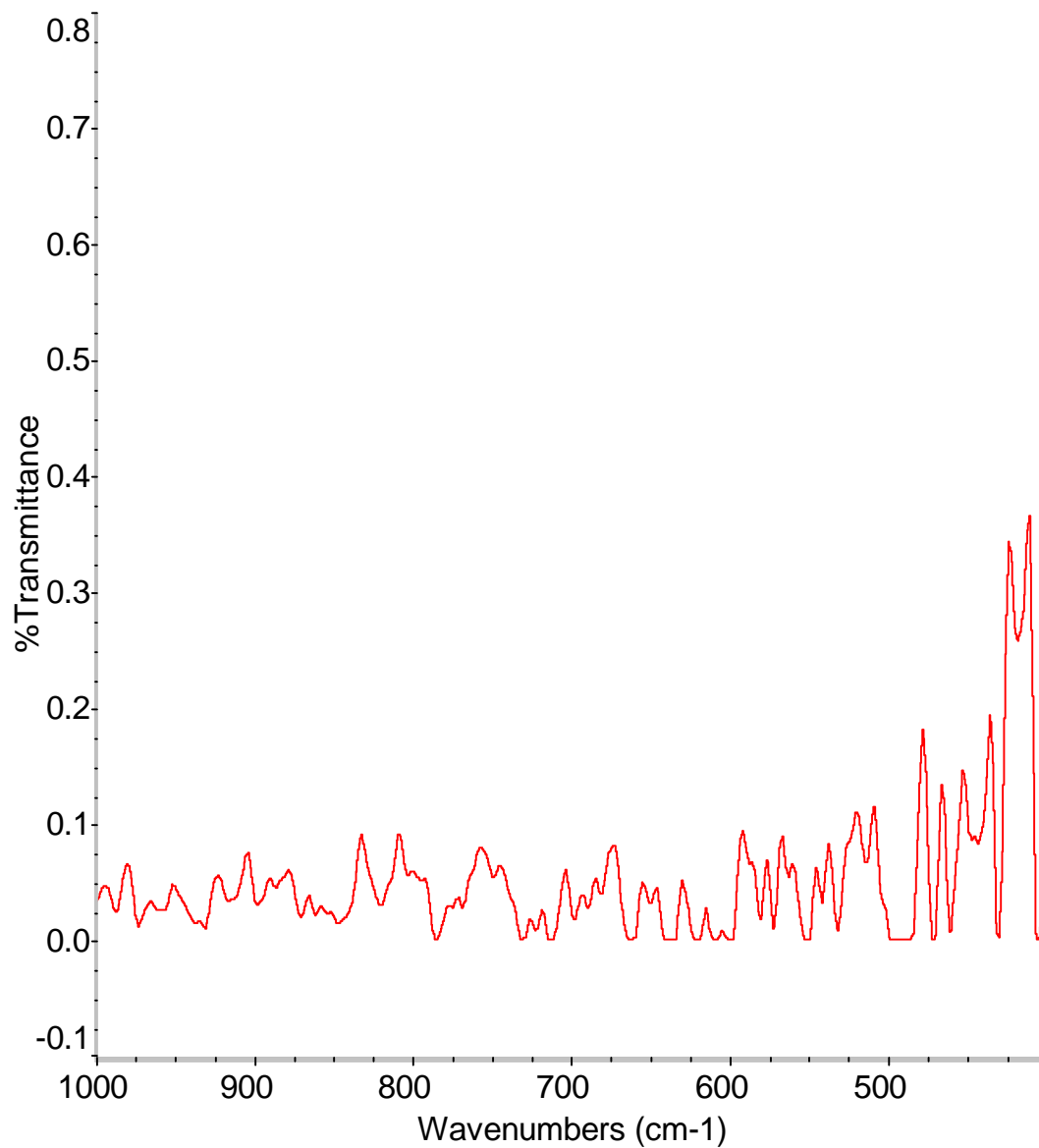


**Figure 40 :** Comparaison des spectres de transmission des couches minces d'oxyde de titane :  
 Pour les températures de recuit 400 et 450°C et les couches de 4 et 10 trempages.

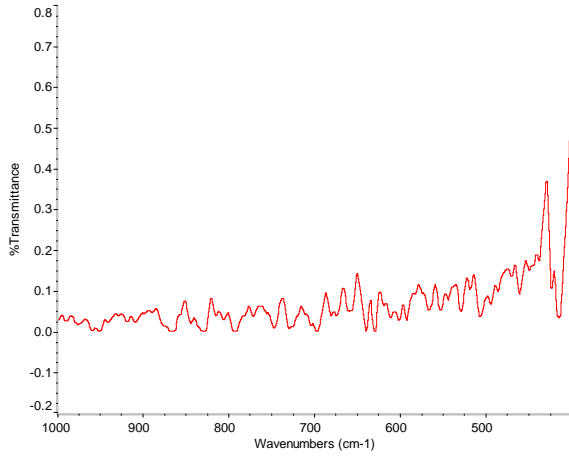
**Tableau 5 :** *Variation de la couleur de couche d'oxyde en fonction du nombre de trempage et la température de recuits.*

Nombres de trempages	Température				
	300	350	400	450	500
1					
2					
3					
4					
5					
6					
7					
8					
9					
10					

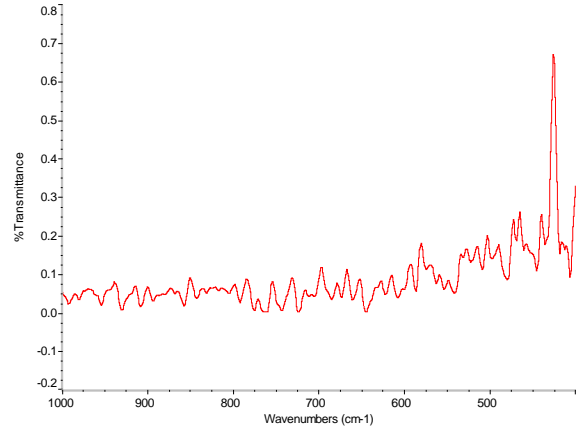
## 2. Analyse des spectres FTIR:



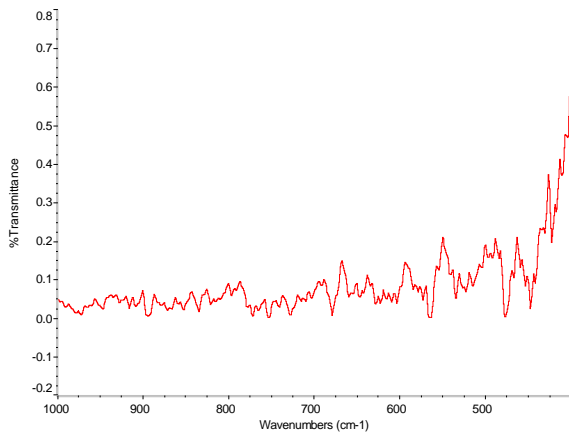
**Figure 41** : *spectres de transmission IR du substrat (ITO)*



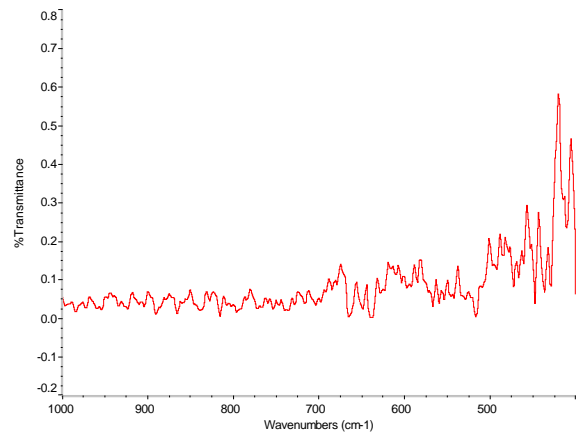
1 couche 2h à 300°C



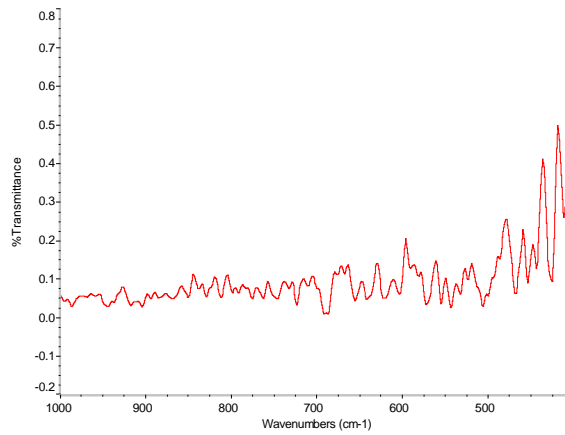
1 couche 2h à 350°C



1 couche 2h à 400°C

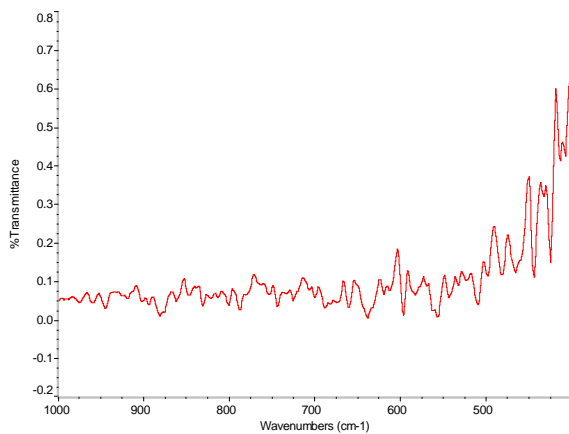


1 couche 2h à 450°C

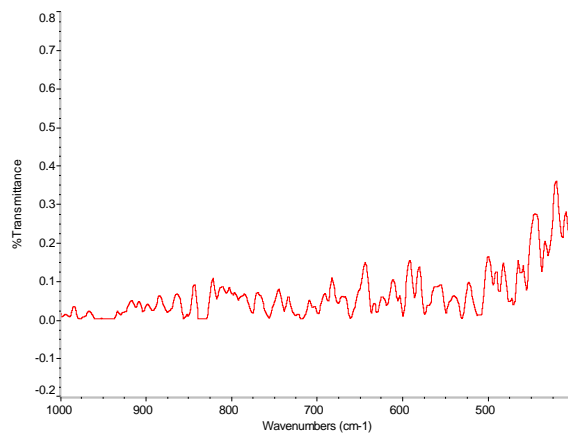


1 couche 2h à 500°C

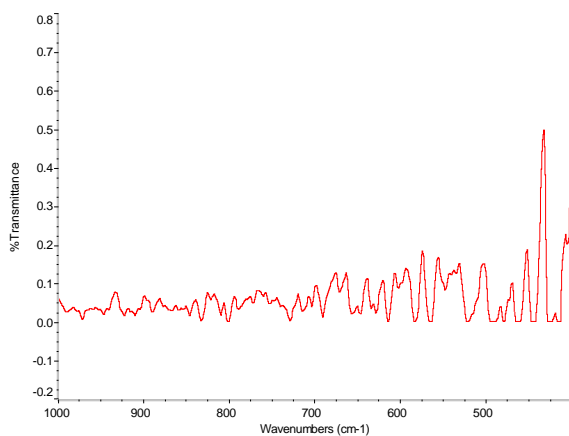
**Figure 42** : Spectres IR de la couche mince d'oxyde de titane, 1 trempage et traitée à différentes températures.



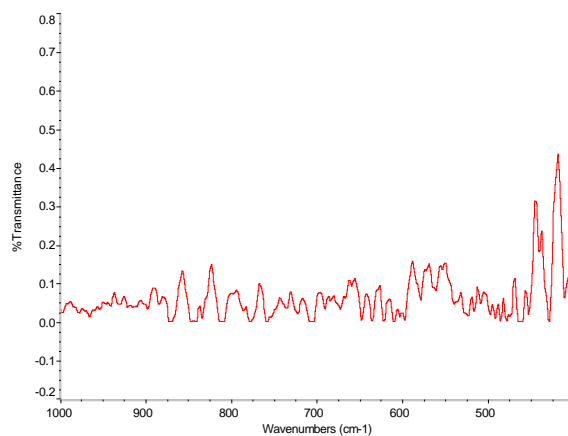
2 couches 2h à 300°C



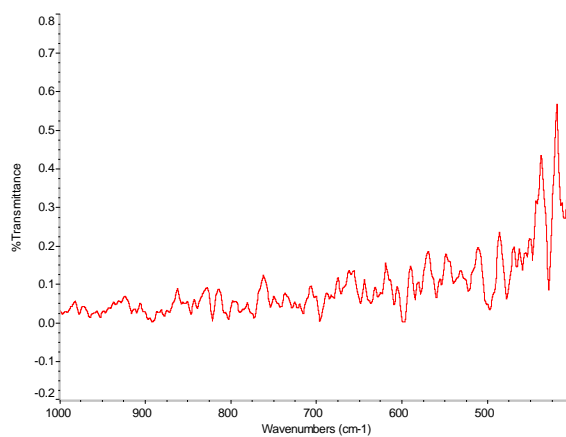
2 couches 2h à 350°C



2 couches 2h à 400°C



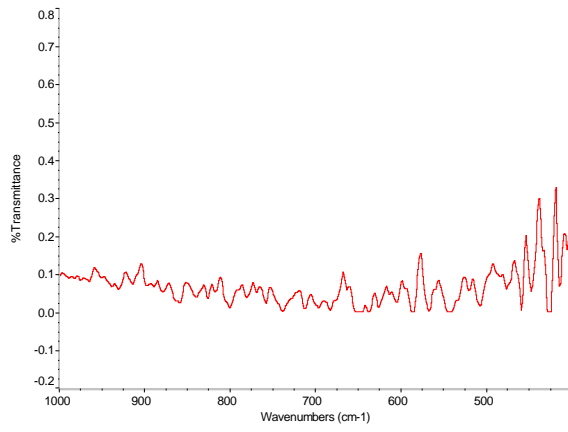
2 couches 2h à 450°C



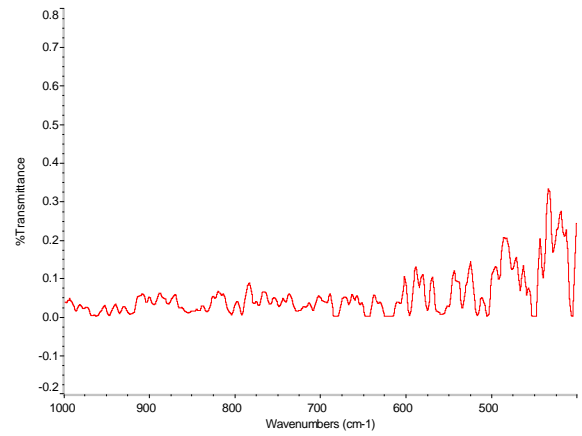
2 couches 2h à 500°C

**Figure 43** : Spectres IR de la couche mince d'oxyde de titane, 2 trempages et traitée à différentes températures.

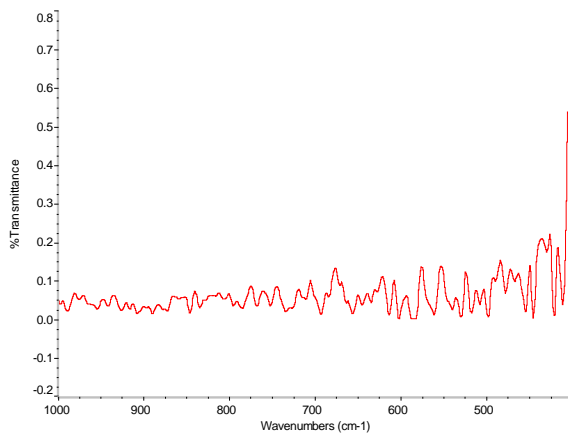




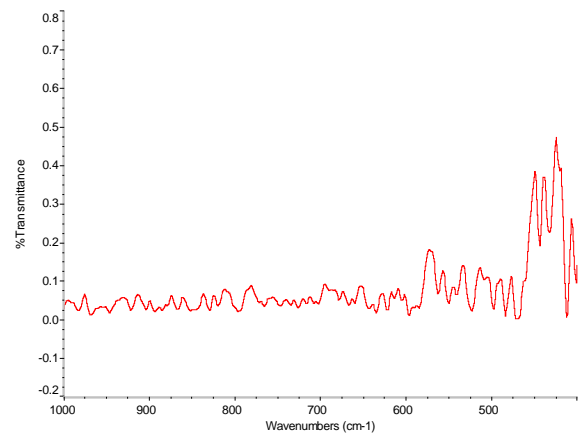
3 couches 2h à 300°C



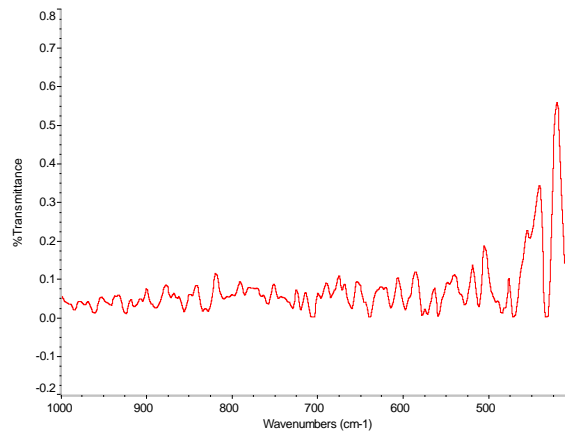
3 couches 2h à 350°C



3 couches 2h à 400°C

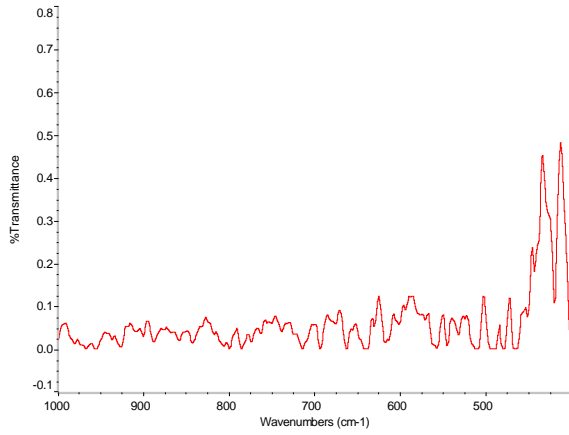


3 couches 2h à 450°C

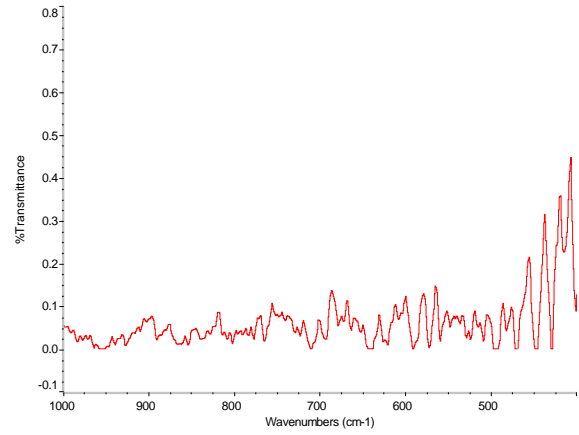


3 couches 2h à 500°C

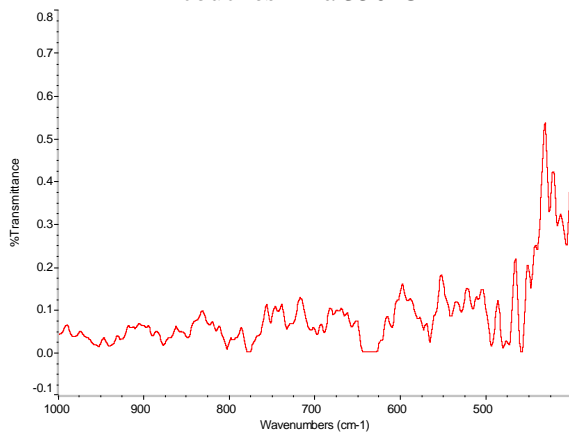
**Figure 44** : Spectres IR de la couche mince d'oxyde de titane, 3 trempages et traitée à différentes températures.



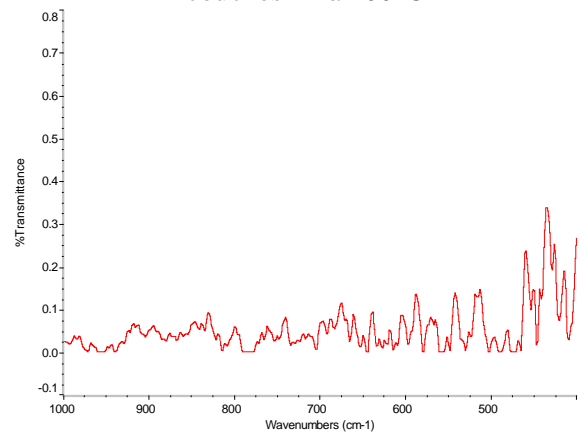
4 couches 2h à 350°C



4 couches 2h à 400°C

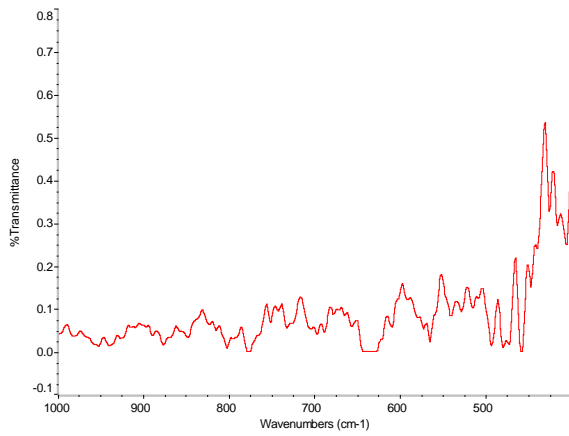


4 couches 2h à 450°C

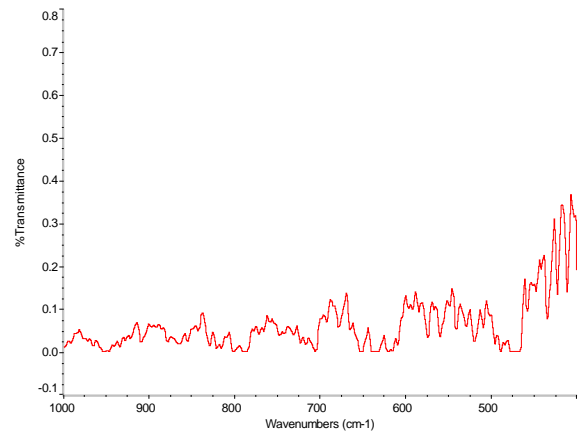


4 couches 2h à 500°C

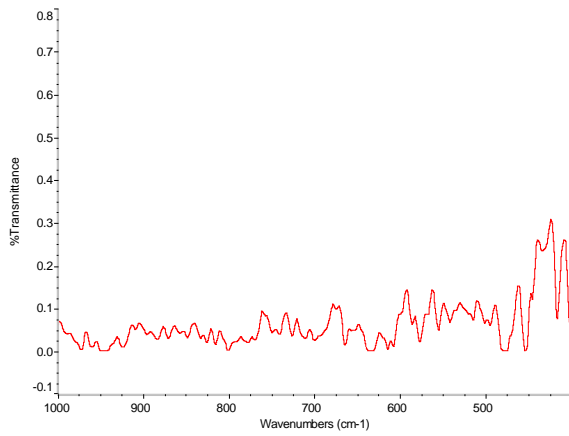
**Figure 45** : Spectres IR de la couche mince d'oxyde de titane, 4 trempages et traitée à différentes températures.



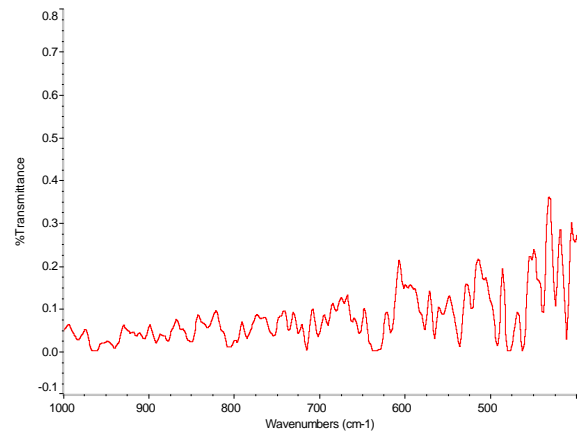
4 couches 2h à 450°C



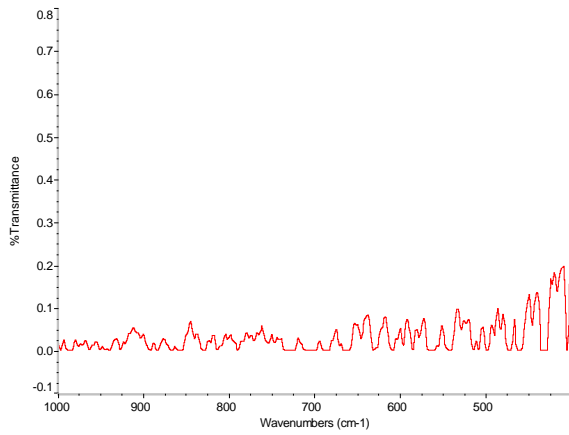
5 couches 2h à 450°C



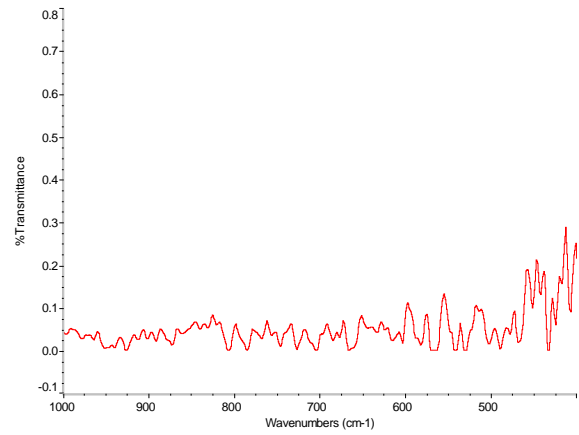
6 couches 2h à 450°C



7 couches 2h à 450°C



9 couches 2h à 450°C



10 couches 2h à 450°C

**Figure 46** : Spectres IR des couches minces d'oxyde de titane de différents trempages et traitées à la température 450°C.

La figure 41 montre le spectre de transmission IR du substrat. Alors que les figures 42, 43, 44 et 45 présentent les spectres d'infrarouge des couches minces d'oxyde de titane pour un même nombre de trempage, à différentes températures de recuit. Dans le cas des spectres d'IR de la solution et de la poudre, on remarque les bandes de vibration des liaisons O-H, C=H, et  $\text{COO}^-$  dans la zone des hautes fréquences, on constate aussi qu'il y a une décomposition thermique de ces éléments. Alors que la zone des basses fréquences caractérise les vibrations des groupes d'alkoxyde Ti-O-R, celle-ci est comprise entre 400 et 1200  $\text{cm}^{-1}$ .

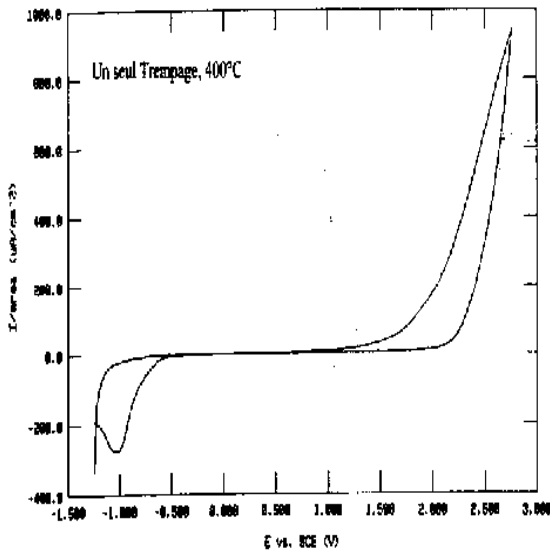
La bande spectrale située entre 400 et 800  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations d'élongation  $\nu$  (Ti-O), qui caractérise la formation du pont  $-\text{Ti-O-Ti}-$  [72]. Larbot et al. [82] et Chhor et al. [83] ont observé les mêmes bandes assigner à  $\nu_{\text{Ti-O}} = 653-550 \text{ cm}^{-1}$  et  $\nu_{\text{Ti-O-Ti}} = 495-436 \text{ cm}^{-1}$ , ces bandes sont observé aussi dans notre travail. En fonction de l'élévation de la température de recuit, nous constatons que l'intensité des pics augmente, ceci implique que le nombre des liaisons Ti-O-Ti augmente aussi. Donc nous pouvons conclure que la cristallisation de l'oxyde de titane se fait progressivement de 300°C jusqu'à 500 C°.

La figure 46, illustre les spectres d'infrarouge des couches minces d'oxyde de titane à une même température de recuit et différents nombres de trempages. Ces spectres montrent qu'avec l'augmentation du nombre de trempage la transmission des rayons IR diminue, ce qui signifie que les couches devient opaque.

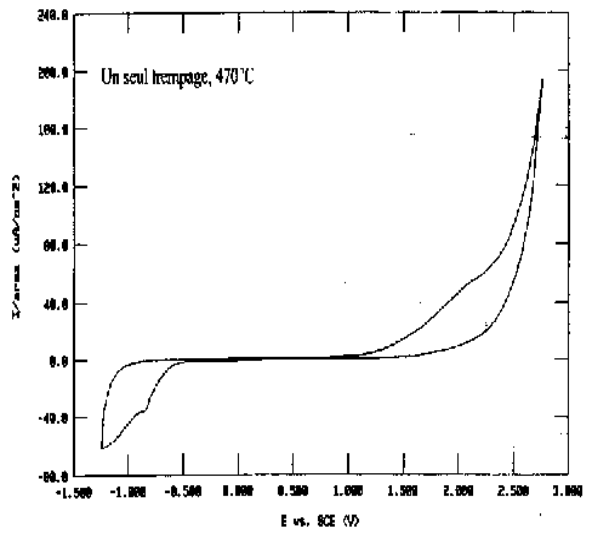
Les résultats des spectres d'infrarouge des couches minces de  $\text{TiO}_2$  recuits à différentes températures confirment les résultats des courbes des RX et Raman.

### c) **Propriétés électriques :**

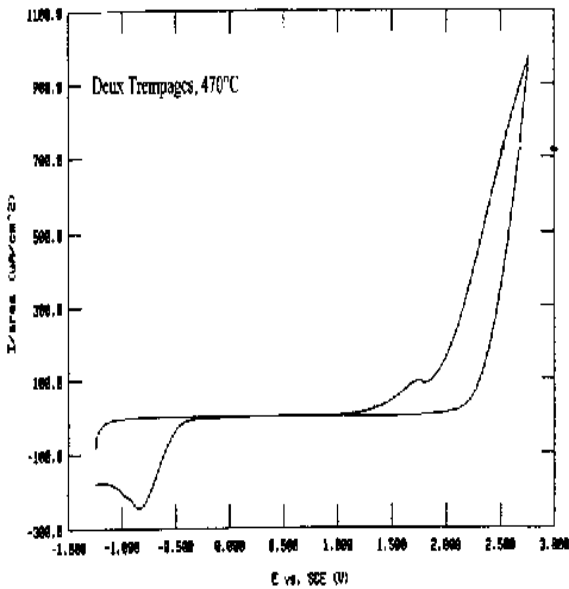
L'échantillon est soumis à un voltage d'excitation alternatif (V). Nous étudions la réponse électrique par la mesure de l'intensité (I). Les figures (47.a) et (47.b) présentent la caractéristique  $I=f(V)$  d'une couche mince d'oxyde de titane obtenue à une température de recuit de 400°C (fig.47.a) et 470°C (fig.47.b) , tandis que la



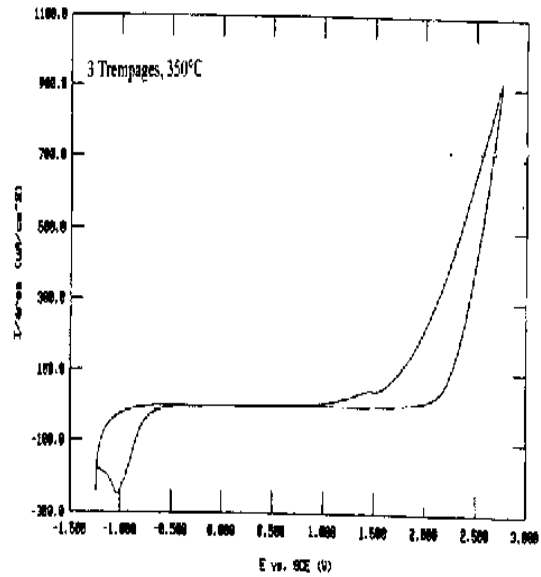
a : 1 seul trempage 400°C



b : 1 seul trempage 470°C



c : 2 trempages 470°C



d : 3 trempages 350°C

**Figure 47 :** Caractéristique  $I=f(V)$  de la couche d'oxyde de titane.

figure (47.c) correspond à deux couches successives traitées thermiquement à 470°C, et enfin la figure (47-d) montre la variation de  $I=f(V)$  pour 3 couches

successives Traitées à 350°C. En comparant ces courbes (fig.47), nous remarquons que les pics sont bien définis dans les diagrammes de voltamétrie cyclique, la position de ces pics dépend de la température de recuit et du nombre de couches déposées. L'échantillon traité à 470°C (fig.47.b) montre que le courant de fuite ( $\sim 200 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) est moins important que celui des autres échantillons (fig.47.a, 47.c et 47.d) qui est de l'ordre de  $950 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , pour une même tension. A ces températures de recuits 350, 400 et 470°C, la couche est cristallisée. Cette perte de courant peut-être attribuée à la densité élevée des pores. Ces derniers sont dus probablement à l'augmentation du nombre de trempage qui nous donne une structure plus poreuse.

# **Conclusion**

## Conclusion

Dans cette étude , les propriétés optiques et structurales des couches minces d'oxyde de titane préparées par la méthode sol-gel ont été étudiées. Nous avons mis en évidence l'influence de l'épaisseur et de la température de recuit sur ces propriétés.

L'analyse par fluorescence nous confirme la présence de l'oxyde de titane sur les couches minces. Par contre , l'analyse thermique prouve qu'un recuit à une température supérieur à 400°C serait largement suffisant pour oxyder complètement le xérogel. Les analyses par diffraction des rayons X montrent que les couches minces obtenues cristallisent dans une structure anatase d'oxyde de titane de type tétragonale à partir de la température de recuit 350°C. Aux températures supérieures (400 et 450°C), nous observons en plus de la structure anatase, la formation de la phase brookite qui apparaît suivant le plan (111). Par contre pour le dépôt à 10 couches , nous obtenons la phase rutil. On peut conclure que l'épaisseur du dépôt influe sur la formation de phases. Les résultats obtenues par la spectroscopie Raman sont en bonne accord à ceux obtenues avec l'analyse par XRD.

Les spectres de transmission des couches minces d'oxyde de titane montre que les films minces d'oxyde de titane sont transparents dans les visibles et opaques dans l'UV. Le calcul de l'indice de réfraction des couches minces de  $\text{TiO}_2$  montrent que l'indice de réfraction augmente avec la température de recuit et avec l'augmentation du nombre de couches (nombre de trempages). D'autre part , la porosité diminue lorsque l'indice augmentent. Les résultats des spectres d'infrarouge des couches minces de  $\text{TiO}_2$  de différente nombres de trempages recuits à différentes températures confirment les résultats des courbes des RX et Raman.



# **Bibliographie**

## **Bibliographie :**

- [1] : Y.L. Wang, K.Y. Zhang, Surf. Coat. Technol. 140 (2001) 155.
- [2] : H.Y. Ha, S.W. Nam, T.H. Lim, I.H. Oh, S.A. Hong, J. Membr. Sci. 111 (1996) 81.
- [3] : L. Hu, T. Yoko, H. Kozuka, S. Sakka, *Thin Solid Films* 219(1992) 18.
- [4] : Michel Munsch , *Elaboration Et Etude De Nanocomposites Adaptables* STRASBOURG, JUIN (2001).
- [5] : Doug. A. L. Coombs , *Rapport Engagement De Progres* ( 2002).
- [6] : Michael Graetzel, Pierre BONHÔTE , *Developpement D'un Nouveau Type De Cellules Solaires Basees Sur Des Films Semi-Conducteurs Nanocristallins* , Institut de chimie physique , Ecole polytechnique fédérale de Lausanne (1995).
- [7] : L. Znaidi, R. Seraphimova, J.F. Bocquet, C. Colbeau-Justin et C. Pommier , *Synthese D'aerogels Nanometriques De Tio2 Et Leur Application Photocatalytique* Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux et des Hautes Pressions, CNRS-UPR 1311 Université Paris XIII, Avenue J.B. Clément, 93430 Villetaneuse, France.(1998),
- [8] : J. Rancourt, *Optical Thin Films* , User's Handbook , MacGraw-Hill,New York, (1987) ,
- [9] : H. Dislish et P. Colomban , J. P. Brilot et G. Velasco , *Ceramic Powders* , ed. P. Vincenzi , Elsevier , Amsterdam (1983)575.
- [10] : H. Derthuis , P. Colomban , J.P. Brilot et G. Velasco , *Ceramic Powders* , ed. P. Vincenzi , Elsevier , Amesterdam (1983)575.

- [11] : J. Livage , dans *Mat. Res. Roc.* Ed Elsevier Science Publishing Co. Inc , 32(1984)125.
- [12] : M.A. AEGERTER , , *Sol-Gel Chromogenic Materials and Devices in Structure and Bonding* , 85(1966)149 –194 .
- [13] : J.P.Boilot . F.Chaput. L.Malier .A.Brun .Y.Lévy et J.P.Galaup .*Images de la Physique* , (1998 )44.
- [14] : B Darracq .F.Chaput , K. Lahlil , J.P.Boilot , Y. Levy , V. Alain , L. Ventelon , M. Blanchard .Desce , *Optical Materials.* 9(1998)265.
- [15] : D. B. Wolfe , J. C. Love , K. E. Paul , M. L. Chabinyc , G. M. Whitesides , *Appl. Phys. Let.* 80. 12(2002)2222.
- [16] : J. Zhang , B. Li , Z. Wang , G. Cheng , S. Dong , *Analytica chimica Acta* , 388(1999)71.
- [17] : C. J. Brinker and G. W. Scherer , *Sol-gel sciences , the physics and chemistry of sol-gel Processing* , Academic press , San Diego (1990) .
- [18] : P.Chrysicopoulou , D. Davazoglou , Chr. Trapalis , G. kordas, *Thin solid films.* 323(1998)188-193.
- [19] : M. Bathat, *thèse de doctorat*, Lyon (1992) .
- [20] : T. Gacoin, L. Malier, J.P. Boilot, *J. Mater. Chem.* 7(1997)859.
- [21] : C. Sanchez, J. Livage, M. Henry and F. Babonneau : *J. of Non-Cristalline Solids* 100(1988)65.
- [22] : D. Gallagher and T.A. Ring: *Sol-gel proccessing of ceramic films*, *Chimia* 43(1989)298.

- [23] : E.J.A. Pope and J.D. Machenzie : *J. of Non-Cristalline Solids* 87(1986)185.
- [24] : J. Livage, M. Henry, C. Sanchez : *Prog. Solids St. Chem.* 18(1988)259.
- [25] : A.P. Alivisatos, *J. of Chem. Phys.* 100(1996)13226.
- [26] : D. Meyerhofer, *J. of Appl. Phys.* 49(1978)3993.
- [27] : C.J. Brinker, A.J. Hurd and K.J. Ward Machenzie and Ulrich , *Fundamentals of Sol-gel thin films formation* , Wiley, New York (1988).
- [28] : D.E. Bornside, C.W. Macosko, L.E. Scriven, *J. Imaging Technol.* 13(1987)122.
- [29] : Limited Transparent Conductive Coatings , [www.Delta-Technologies.com](http://www.Delta-Technologies.com).
- [30] : P. Gastaldo, *thèse de doctorat*, Grenoble (1999) .
- [31] : M.Langlet, D.Walz, P. Marage, J.C. Joubert, *Thin Solid Films* 238(1994)218.
- [32] : R.P. Spiers, C.V. Subbaraman, W. L. Wilkinson, *Ch. Eng. Sciences* 29(1974)389.
- [33] : A. Othmani, *thèse de doctorat*, Lyon (1994).
- [34] : L.C. Klein , *Sol-Gel technology for thin films, fibers, preforms, electronics and specialty shapes*, , Noyes Publication, New Jersey (1998).
- [35] : Article réalisé par Michel Diverchy (2002).
- [36] : K. Kalyanasundaram, *Cellules solaires basées sur des films nanocristallins colorés* (1994).

[37] : G. Turrell & J. Corset , *Raman Microscopy*, Academic Press , Londres , (1996).

[38] : Copyright © 1995,1996 by Amethyst Galleries , Inc. .

[39] : Y.U.Ahn and al. *Mater. Lett.* 4578 (2003) 143 .

[40] : E.J.Kim and al. *Mater. Lett.* 49 (2001) 244

[41] : Fujishima A., Honda K., *Nature*, 238(1972)37.

[42] : Article réalisé par Michel Diverchy (2002).

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

[44] : J.C.Bailar , *Comprehensive Inorganique Chemistry*, Pergamon (1973).

[45] : C.W.Correns , *Introduction to Mineralogy* , Springer Verlag 2(1969).

[46] : G.Aubert , C.Guillemin , R.Pieerot , *Précis de minéralogie* , Masson (1978) .

[47] : L. Roux H., GLASSER L., *Transferable potentials for Ti-O system*, Journal of Materials Chemistry, 7(5)(1997)843-851.

[48] : Mills A., LE Hunte S., *An overview of semiconductor photocatalysis*, Journal of Photochemistry and Photobiology : A Chemistry, 108(1997)1-35.

[49] : D. M Blake., P. C. Maness, Z. Huang, W. A. Jacoby, *application of the photocatalytic chemistry of TiO<sub>2</sub> to disinfection and the killing of cancer cells*, *Separation and Purification Methods*, 28(1)(1999)1-50,.

[50] : Rajeshwar K., *Photoelectrochemistry and the environment*; Journal of Applied Electrochemistry, 25(12)(1995)1067-1082.

- [51] : Ameta S. C., Ameta R., Vardia J., Ali Z., *Photocatalysis : a frontier of photochemistry*, Journal of India Chemistry Society, 76(1999)281-287.
- [52] : Yamazaki S., Matsunaga S., Hori K., *Photocatalytic degradation of trichloroethylene in water using TiO<sub>2</sub> pellets*, Water Research, 35(4)(2001)1022-1028.
- [53] : Tanaka K., Capule M., Hisanaga T., *Effect of crystallinity of TiO<sub>2</sub> on its photocatalytic action*, Chemical Physics Letters, 187(1,2), 73-76, (1991) .
- [54] : Yuksel I., *Photocatalytic degradation of malonic acid in aqueous suspensions of TiO<sub>2</sub> : an initial kinetic investigation of CO<sub>2</sub> photogeneration*, Journal of Photochemistry and Photobiology : A Chemistry, 96(1996)175-180.
- [55] : Rothenberger G., Moser J., Gratzel M., Serpone N., Sharma D. K., *Charge carrier trapping and recombination dynamics in small semiconductor particles*, Journal of American Chemical Society, 107(1985)8054-8059.
- [56] : J. Cunningham, P. Sedlak, *Interrelationships between pollutant concentration, extent of adsorption, TiO<sub>2</sub> sensitized removal, photon flux and levels of electron or hole trapping additives*, Journal of Photochemistry and Photobiology : A Chemistry, 77(1994)255-263.
- [57] : V. Brezova, A. Blazkova, *Phenol decomposition using M<sup>n+</sup>/TiO<sub>2</sub> photocatalysts supported by the sol-gel technic on glass fibers*, Journal of Photochemistry and Photobiology : A Chemistry, 109 (1997) 177-183.
- [58] : Hachem C., Bocquillon F., Zahraa O., Bouchy M., *Decolorization of textile industry wastewater by the photocatalytic degradation process*, Dyes and Pigments, 49(2001)117-125.

[59] : M. A. Aegerter , M. Menning , P. Muller , H. Schmid. *Revêtements fonctionnels déposés sur les verres par des techniques Sol-gel. Functional coating obtained on glass by sol-gel process.* Revue verre. Vol , n°. octobre 6(2000)6.

[60] : J. Livage, *L'Actualité Chimique*, 10 (1997) 4 .

[61] : C.Legrand-Buscema et al. , *Thin Solid Films*. 418 (2002) 79-84.

[62] : R.Mechiekh , D.Adnane , R.Bensaha , *9<sup>ème</sup> journées de la matière condensée* , Nancy ,Août (2004)

[63] : R.Mechiekh , D.Adnane , R.Bensaha , *Septième Séminaire International sur la Physique Energétique* , Béchar, octobre (2004).

[64] : Olivier Noguera, *Propriétés structurales, vibrationnelles et diélectriques de matériaux à base d'oxyde de tellure.* (2003).

[65] : A. W. Van Herwaarden, P. M. Sarro, *Sensors Actuat.* 10 (1986) 321.

[66] : Bergstrom, *Surface and colloid chemistry in advanced ceramics processing - Surfactant science series* , 51 (1994).

[67] : M. Ivanda et al , *Journal of Molecular structure* 480-481 (1999) 645-649.

[68] : S. Musé et al , *Materials Science and engineering B47* (1997) 33-40.

[69] : O.Harizanov , A.Harisanova , *Solar Energy Materials & Solar cells.* 63 (2000) 185 – 195.

[70] : M.J.Holgado and al. *Applied Catalysis* 214 (2001) 219 .

[71] : K.A.Mauritz and al. *J. Appl. Polym.Sci.* 40 (1990) 1401 .

[72] : N.T.Mcdevitt and al. *Spectrochimica . Act.* 20 (1964)799 .

- [73] : T.Trung. C.-S. Ha , *Materials Science and Engineering* (2003).
- [74] : Z.O.Peng and al. *Thin solid films*. 265 (1995) 10 .
- [75] : G. A. Tempsett, G. A. Bowmaker, R. P. Cooney, J. B. Metson, K. A. Rodgers, J. M. Seakins, *J.Raman Spectr.* 26(1995)57.
- [76] : A.Felske, W.J.Plieth, *Electrochim.Acta* 34(1989)75.
- [77] :A. Turković, M. Ivanda, A. Drašner, V. Vraneša, M. Peršen, *Thin Solid Films* 198(1991)199.
- [78] :A.Turković, M.Ivanda, J.Tudorić-Ghemo, N.Godinović et I.Sorić, *Oxygen Non-stoichiometry in thermally annealed and Hydrogen Implanted TiO<sub>2</sub> Thin Films observed by Raman Spectroscopy, in Non-stoichiometry in Semiconductors* (Eds : K.J. Bachmann, H-L. Hwang, C.Schwab) Elsevier Sci. Publ. B. V., (1992)307.
- [79] : A. Turković, M. Ivanda, V. Vraneša, A. Drašner, *Vacuum* 43(1992)471.
- [80] : J. C. Purker, R. W. Siegel, *J. Mater. Res* 5(1990)1248.
- [81] : Y.Djaoued , SimonaBadilescu , P.V.Ashit & J. Robichaud *Int.J.Vibr.Spec.* , [[WWW.ijvs.com](http://WWW.ijvs.com)]5, 6, 4 (2001).
- [82] :A.Larbot , I. Laaziz , J. Marignan , J.F. Quinson , *Non-crystall. Solids* 147-148 (1992) 157.
- [83] : K. Chhor , J.F. Bocquet , C. Pommier , *Mater. Chem. Phys.* 32 (1992) 2



## **Abstract**

TiO<sub>2</sub> thin films were prepared on glass and ITO substrate by sol-gel process. Their structural and optical properties were examined of different steeping at various calcination temperatures. The films were characterized with X-ray Diffractométre, DSC, fluorescence X spectroscopy, UV-VISIBLE spectroscopy, optical microscopy and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The XRD patterns show that the xerogel of TiO<sub>2</sub> are amorphous, and they transform into the anatase phase from 350°C, and we notice the appearance of the phase brookite after 400°C. In the case of the sample obtained with 400°C and 10 steepings, we observe the appearance of the phase rutile, normally this one must appear with 800°C. The crystallite size of TiO<sub>2</sub> thin films is increased with increasing calcination temperature. The color of the thin layers obtained varies according to the temperature of annealing and of the number of steeping. The thickness varies between 20–285nm. The thermal analysis of the powder shows that the crystallization of TiO<sub>2</sub> is from 400°C. The thin layers of TiO<sub>2</sub> are transparent in the visible and opaque in UV, and this some are the temperature of annealing and the number of steeping. The increase in the number of steeping returns the layers opaque, what minimizes their transmission.

## ملخص :

حضرت الطبقات الرقيقة لثاني أكسيد التيتان فوق عينات من الزجاج و أخرى من ( ITO ) ، و ذلك بطريقة (سائل - جامد) . الخصائص البنيوية و الضوئية لهذه الطبقات درست بدلالة عدد الطبقات و درجة الحرارة ، و ذلك باستعمال : محرف الأشعة السينية ( RX ) ، DSC ، مطياف الفلورة X ، مطياف ( مرئي - فوق بنفسجي ) ، المجهر الضوئي و مطياف الأشعة تحت الحمراء .

أطياف الأشعة السينية تبين أن ثاني أكسيد التيتان المكتسب قبل المعالجة الحرارية ذو بنية لابلورية. أما بعد المعالجة الحرارية و ابتداء من الدرجة 350°م، فالبنية تتحول إلى بلورية من نوع Anatase. و نلاحظ كذلك ظهور البنية من نوع Brookite بعد 400°م. في حالة العينة ذات 10 طبقات رقيقة و عند الدرجة 400°م، لاحظنا ظهور البنية من نوع Rutile، هذه البنية تظهر عادة عند درجة الحرارة 800°م. حجم حبيبات  $TiO_2$  يزداد مع درجة حرارة المعالجة. لون الطبقات يتغير بتغير عددها و كذلك بتغير درجة حرارة المعالجة . أما سمكها فهو يتغير بين 20 و 275 nm. التحليل الحراري للمسحوق يثبت أن تبلور ثاني أكسيد التيتان يبدأ من درجة الحرارة 400°م.

الطبقات الرقيقة لثاني أكسيد التيتان تكون شفافة في المجال المرئي، و قائمة في المجال فوق البنفسجي، و ذلك مهما يكن عدد الطبقات و كذلك مهما تكن درجة الحرارة. ارتفاع عدد الطبقات يجعلها قائمة وذلك ما يخفض نسبة الانبعاث .

**Résumé :**

Les couches minces de  $\text{TiO}_2$  ont été préparées sur des substrats en verre et en ITO par la méthode sol-gel. Les propriétés structurales et optiques ont été examinées en fonction du nombre de trempages et à différentes températures de recuits. Les couches ont été caractérisées par Diffractomètre des rayons X, DSC, spectroscopie de fluorescence X, spectroscopie UV-visible, microscopie optique et la spectroscopie infrarouge de transformée de Fourier (FTIR). Les spectres de XRD montrent que le xérogel d'oxyde de titane est amorphe, et il transforme en phase d'anatase à partir de  $350^\circ\text{C}$ . Nous remarquons en plus de la phase anatase l'apparition de la phase brookite après  $400^\circ\text{C}$ . Dans le cas de l'échantillon obtenu à  $400^\circ\text{C}$  et à 10 trempages, nous observons l'apparition de la phase rutile, normalement celle-ci doit apparaître à  $800^\circ\text{C}$ . La taille de cristallite des couches minces de  $\text{TiO}_2$  évolue avec l'augmentation de la température de recuit. La couleur des couches minces obtenues change selon la température du recuit et du nombre de trempage. L'épaisseur varie entre 20-285nm. L'analyse thermique de la poudre montre que la cristallisation de  $\text{TiO}_2$  commence à partir de  $400^\circ\text{C}$ . Les couches minces de  $\text{TiO}_2$  sont transparentes dans le visible et opaque dans l'UV, quelque soit la température du recuit et le nombre de trempage. L'augmentation du nombre de trempage rend ces couches opaques, ce qui minimise leur transmission.