

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**

*MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE*

**UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE  
FACULTE DES SCIENCES EXACTES**

**DEPARTEMENT DE PHYSIQUE**

N° d'ordre : .....

Série : .....

THESE

PRESENTEE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE DOCTORAT ES-SCIENCES

**EN PHYSIQUE DU SOLIDE**

**OPTION**

**METALLURGIE**

THEME

**ETUDE DES PROPRIETES STRUCTURALES ET OPTIQUES DES COUCHES MINCES DE  
TiO<sub>2</sub>, OBTENUES PAR VOIE SOL-GEL SUR DIFFERENTS SUBSTRATS**

**PAR : MECHIAKH RAOUF**

Soutenue, le 20 Novembre 2007

Devant le jury :

Président :	M. SEBAIS	Prof. Université Mentouri-Constantine.
Rapporteur :	R. BENSAHA	Prof. Université Mentouri-Constantine.
Examineurs :	A. BOUDRIOUA	Prof. Université de Metz, France.
	M. BOUMAOUR	D.R. Unité de Développement de la Technologie du Silicium(UDTS) Alger
	K. LATROUS	M.C. Centre Universitaire Oum El Bouaghi.

# REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Céramiques de l'Université Mentouri Constantine, au sein de l'équipe OPTO-CERAMIQUES.

Monsieur le Prof R. BENSAHA, mon Directeur de Thèse, 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, ses orientations, ainsi que pour son aide dans la rédaction de la thèse et l'interprétation des résultats.

Je remercie vivement Monsieur M. SEBAIS, Professeur au Département de Physique à l'université Mentouri - Constantine, pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury de soutenance de ce mémoire.

J'adresse mes plus sincères remerciements à Monsieur A. BOUDRIOUA, Maître de Conférences à l'Université de Metz, qui a accepté de se déplacer pour participer à mon jury, malgré ses nombreuses obligations.

Très sensible à l'intérêt que Monsieur M. BOUMAOUR, Directeur de l'unité de développement de la technologie du silicium (UDTS) d'Alger, a porté à ce travail, je le remercie d'avoir bien voulu le juger.

J'adresse mes plus sincères remerciements à Monsieur K. LATROUS, Maître de Conférences à l'Université de Oum El Bouaghi, 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 « Optocéramiques », et mes amis dans les autres laboratoires : Laboratoire de Céramiques, Laboratoire des Couches Minces et Interfaces, le Laboratoire de Microstructure et Défauts et le Laboratoire de Cristallographie.

# TABLE DES MATIERES

<b>INTRODUCTION GENERALE</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE I : OXYDE DE TITANE</b>	<b>5</b>
<b>I.1. GENERALITES SUR LE DIOXYDE DE TITANE</b>	<b>6</b>
<b>I.1.1. LA STRUCTURE ANATASE</b>	<b>6</b>
<b>I.1.2. LA STRUCTURE BROOKITE</b>	<b>8</b>
<b>I.1.3. LA STRUCTURE RUTILE</b>	<b>8</b>
<b>I.2. GENERALITES SUR LES CARACTERISTIQUES DE TiO<sub>2</sub></b>	<b>9</b>
<b>I.2.1. PARAMTERS PHYSIQUES DES DIFFERENTES STRUCTURALES DE TiO<sub>2</sub></b>	<b>9</b>
<b>I.3. SYNTHESE DU DIOXYDE DE TITANE</b>	<b>10</b>
<b>I.4. PROPRIETES DU DIOXYDE DE TITANE</b>	<b>12</b>
<b>I.4.1. PROPRIETES PIGMENTAIRES</b>	<b>12</b>
<b>I.4.2. PROPRIETES SEMI-CONDUCTRICES</b>	<b>13</b>
<b>CHAPITRE II : PROCEDE SOL-GEL</b>	<b>18</b>
<b>INTRODUCTION</b>	<b>19</b>
<b>II.1. LA CHIMIE DU PROCEDE SOL-GEL</b>	<b>20</b>
<b>II.2. ETAPE PHYSICO-CHIMIQUE</b>	<b>21</b>
<b>II.2.1. SOLUTION A BASE D'UN PRECURSEUR INORGANIQUE</b>	<b>21</b>
<b>II.2.2. SOLUTION A BASE D'UN PRECURSEUR ORGANIQUE</b>	<b>22</b>
II.2.2.1. LA REACTION D'HYDROLYSE	22
II.2.2.2. LA REACTION DE CONDENSATION	22
<b>II.2.3. LA TRANSITION SOL-GEL</b>	<b>23</b>
<b>II.2.4. PARAMETRES INFLUANT SUR LES CINITIQUES DE REACTION</b>	<b>24</b>
<b>II.3. DESCRIPTION DES ETAPES. REALISATION DES FILMS</b>	<b>25</b>
<b>II.3.1. SPIN-COATING OU CENTRIFUGATION</b>	<b>25</b>
<b>II.3.2. MENISCUS-COATING OU L'ENDUCTION LAMINAIRE</b>	<b>27</b>
<b>II.3.3. DIP-COATING OU METHODE DE TREMPAGE-RETRAIT</b>	<b>28</b>
II.3.3.1. PREPARATION DE LA SOLUTION DE DEPOT	28
II.3.3.2. CHOIX ET PREPARATION DES SUBSTRATS	29
II.3.3.3. LE DEPOT DU FILM PAR DIP-COATING	29
II.3.3.4. SECHAGE ET TRAITEMENTS THERMIQUES	32

a) LE SECHAGE DES COUCHES MINCES	33
b) LE TRAITEMENT THERMIQUE DES COUCHES MINCES	34
<b>II.4. L'INFLUENCE DE DIFFERENTES PARAMETRES SUR LES COUCHES MINCES</b>	<b>34</b>
<b>II.4.1. PARAMETRES INFLUANT SUR LA MICROSTRUCTURE DE LA COUCHE</b>	<b>35</b>
<b>II.5. AUTRES METHODES DE DEPOT DES COUCHES MINCES</b>	<b>36</b>
<b>II.5.1. L'AEROSOL-GEL</b>	<b>36</b>
<b>II.5.2. SPRAY PYROLYSE</b>	<b>36</b>
<b>II.5.3. DEPOSITION CHIMIQUE EN PHASE VAPEUR (CVD)</b>	<b>37</b>
<b>II.5.4. PULVERISATION CATHODIQUE OU SPUTTERING</b>	<b>37</b>
<b>II.5.4.1. PULVERISATION CATHODIQUE DIRECTE</b>	<b>37</b>
<b>II.5.4.2. PULVERISATION CATHODIQUE REACTIVE</b>	<b>37</b>
<b>II.6. CONCLUSION</b>	<b>38</b>
<b>CHAPITRE III : PROCEDURES EXPERIMENTALES</b>	<b>39</b>
<b>III.1. ELABORATION DES COUCHES MINES</b>	<b>40</b>
<b>III.1.1. PREPARATION DE LA SOLUTION DE TREMPAGE</b>	<b>40</b>
<b>III.1.2. CHOIX DES SUBSTRATS</b>	<b>42</b>
a) LES LAMES DE VERRE	42
c) LES LAMES ITO	42
d) SAPHIR	42
<b>III.1.3. NETTOYAGE DES SUBSTRATS</b>	<b>42</b>
<b>III.1.4. LE DISPOSITIF D'ELABORATION PAR LA METHODE DE TREMPAGE</b>	
-TIRAGE	43
<b>III.1.5. OPTIMISATION DES PARAMETRES DE DEPOT</b>	<b>46</b>
<b>III.1.6. DEPOT DES COUCHES MINCES</b>	<b>47</b>
a) PROCEDURE DE RECUIT	47
<b>III.1.7. REACTION DE POLYCONDENSATION</b>	<b>48</b>
b) HYDROLYSE PARTIELLE	48
c) REACTION DE CONDENSATION	49
<b>III.2. METHODES D'ANALYSE DES COUCHES MINCES ELABOREES</b>	<b>49</b>
<b>III.2.1. ÉTUDES STRUCTURALES</b>	<b>50</b>
<b>III.2.1.1. ANALYSE CALORIMETRIQUE DIFFERENTIELLE (DSC)</b>	<b>50</b>
<b>III.2.1.2. DIFFRACTOMETRE DES RAYONS X</b>	<b>50</b>
<b>III.2.1.3. SPECTROSCOPIE RAMAN</b>	<b>50</b>

III.2.1.4. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE PAR TRANSFORMATION DE FOURIER	52
III.2.1.5. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB)	52
III.2.1.6. MICROSCOPIE OPTIQUE	53
III.2.1.7. ANALYSE DE LA COMPOSITION DES COUCHES	53
III.2.1.8. PROFILO–METRE	53
III.2.2. ÉTUDES OPTIQUES	54
GUIDES D’ONDE PLANAIRES	54
PROPAGATION DE LA LUMIERE DANS UN GUIDE D’ONDE PLANAIRE	54
COUPLAGE PAR PRISME	57
III.2.2.1. SPECTROSCOPIE DES LIGNES NOIRES (M–LINES)	58
a) MESURE DU COEFFICIENT D’ATTENUATION	59
III.2.2.2. SPECTROSCOPIE UV–VISIBLE	60
III.2.3. ÉTUDES DES PROPRIETES ELECTRIQUES	60
III.2.3.1. POTENTIOSTAT	60
a). L’ELECTRODE DE TRAVAIL "EN ABREGE W POUR WORKING"	61
b). ELECTRODE DE REFERENCE	61
c). LA CONTRE ELECTRODE	62
III.2.3.1.1. CARACTERISTIQUE COURANT–POTENTIEL	62
III.2.3.1.2. PARAMETRES DES CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES	63
III.2.3.1.2.1. CARACTERISTIQUE COURANT TENSION ET SCHEMA EQUIVALENT	63
a) COURANT DE COURT-CIRCUIT $I_{CC}$	64
b) TENSION A CIRCUIT OUVERT $V_{OC}$	64
c) FACTEUR DE FORME $FF$	64
d) LE RENDEMENT $\eta$	65
CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS	66
INTRODUCTION	67
IV.1. CARACTERISATION DE LA SOLUTION ET DE LA POUDRE	67
IV.2. INFLUENCE DE LA VITESSE DE TIRAGE	71
IV.3. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE RECUIT ET DU NOMBRE DE TREMPAGES SUR LES PROPRIETES PHYSIQUES DES COUCHES MINCES	74
IV.3.1. LES PROPRIETES STRUCTURALES	74

<b>IV.3.1.1. COMPOSITION DES COUCHES</b>	<b>74</b>
<b>IV.3.1.2. MESURE D'ÉPAISSEUR</b>	<b>74</b>
<b>IV.3.1.3. ANALYSE DES DIAGRAMMES DE DIFFRACTION DES RAYONS X</b>	<b>76</b>
<b>a) DÉTERMINATION DE LA TAILLE DU GRAIN</b>	<b>79</b>
<b>IV.3.1.4. ANALYSE DES SPECTRES RAMAN</b>	<b>80</b>
<b>IV.3.1.5. SPECTRE INFRA-ROUGE</b>	<b>84</b>
<b>IV.3.1.6. OBSERVATION DE L'ÉTAT DE SURFACE DES FILMS</b>	<b>87</b>
<b>IV.3.2. LES PROPRIÉTÉS OPTIQUES</b>	<b>89</b>
<b>IV.3.2.1. ANALYSE DES SPECTRES UV-VISIBLE</b>	<b>89</b>
<b>a) CALCUL DE L'INDICE DE RÉFRACTION (<math>n</math>) ET DE LA POROSITÉ (<math>p</math>)</b>	<b>94</b>
<b>IV.3.2.2. SPECTROSCOPIE DES LIGNES NOIRES (M-LINES)</b>	<b>97</b>
<b>IV.3.3. PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES</b>	<b>102</b>
<b>IV.4. INFLUENCE DES SUBSTRATS</b>	<b>106</b>
<b>V. CONCLUSION</b>	<b>111</b>
<b>VI. RÉFÉRENCES</b>	<b>113</b>

# INTRODUCTION GENERALE

**INTRODUCTION :**

L'élaboration de matériaux sous la forme de couches minces présente un intérêt majeur dans des domaines d'applications très variés. Le revêtement des matériaux massifs par une couche protectrice prévient leur dégradation, qu'elle soit d'origine chimique (corrosion, etc. . .) ou physique (usure, etc. . .). C'est le cas, par exemple, des applications dans l'aéronautique, les biomatériaux et les outils de coupe. Dans d'autres circonstances, c'est l'obtention de couches minces dites actives, qui sont recherchées, avec des propriétés spécifiques pour l'optique ou la catalyse, par exemple. Enfin, l'utilisation de couches minces est particulièrement intéressante dans les domaines où la miniaturisation et la basse dimensionnalité des dispositifs sont indispensables, comme dans l'industrie microélectronique.

Les matériaux élaborés sous la forme de couches minces possèdent des propriétés physico-chimiques différentes de nombreux points de celles des matériaux massifs. La nature chimique, la morphologie et la structure cristallographique du film sont en effet fortement liées à l'interaction se produisant entre le matériau à déposer et le substrat, lors de l'élaboration du film.

Les films minces d'oxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) possèdent de grandes potentialités technologiques grâce à leurs propriétés spécifiques (grande stabilité chimique, indice de réfraction élevé, constante diélectrique élevée, transparence dans le visible,.....) qui permettent leur utilisation comme des composants optiques, optoélectroniques, détecteurs photocatalyseurs, guides d'ondes, amplificateurs optiques intégrés et en structure multicouches alternées ( $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$ ) dans la fabrication des microcavités optiques à miroirs de Bragg [1-3]. L'oxyde de titane devient aussi un bon candidat pour la fabrication des structures photoniques pour la lumière visible [4].

Le  $\text{TiO}_2$  cristallise dans l'une des trois phases appelées : anatase (dans le système tétragonal), rutile (tétragonal), et la brookite (orthorombique); le rutile étant la phase la plus stable des trois. La formation de la phase rutile dépend ainsi de la composition initiale, de la méthode de dépôt et de la température de traitement thermique. En particulier les couches minces de  $\text{TiO}_2$  peuvent se transformer de l'état amorphe à la phase cristalline anatase, et à celle rutile, par augmentation de la température de recuit. L'indice de réfraction des couches minces de  $\text{TiO}_2$  est relié à la structure cristalline, la taille des cristallites et à la densité des couches [5-6].

Les différentes techniques de dépôt de couches minces sont : les méthodes d'évaporation [7], la pulvérisation [8], les techniques de faisceau d'ions [9] et le processus sol-gel [6]. Ce

dernier est reconnu comme étant l'une des méthodes d'élaboration de couches minces de TiO<sub>2</sub> la plus simple et parmi les plus performantes en terme de qualité de couches et de son moindre coût de revient. La facilité de dopage des solutions des précurseurs la rend attractive pour réaliser des couches minces de TiO<sub>2</sub> dopées avec une large gamme de matériaux tels que les ions de terres rares et /ou des nano-cristaux semi-conducteurs (microstructures optiquement actives)

A partir d'une molécule (généralement un alcoxyde) et en fonction des conditions opératoires, il est possible de préparer divers types de matériaux tels que les particules nanométriques ou les structures monolithiques. La méthode sol-gel est très prometteuse dans l'élaboration des nanomatériaux d'oxydes métalliques (TiO<sub>2</sub>, ZnO, ZrO<sub>2</sub>...). Cependant, l'obtention de bonnes propriétés de ces nanomatériaux implique un bon contrôle de leurs tailles et structures.

En général, les conditions de préparation des couches minces de TiO<sub>2</sub> par le procédé sol-gel ont une influence majeure sur les propriétés de ces couches [10]. En conséquence, il est nécessaire d'étudier de façon systématique les propriétés physiques (structurales, optiques,...) des couches minces de TiO<sub>2</sub> préparées par le procédé sol-gel en fonction des conditions opératoires (vitesses de retrait, taux d'humidité,.....).

L'objectif de ce travail est :

- Synthétisée la solution et réaliser des dépôts de couches minces, à l'aide d'un appareillage réalisé au sein du laboratoire.
- Réalisé les caractérisations structurales, optiques et électriques de couches minces de TiO<sub>2</sub>, obtenues par voie sol-gel.
- Optimisé les conditions de synthèse et de travail.

Pour cela, nous avons étudié l'influence des différents paramètres : la vitesse de tirage, les traitements thermiques et le nombre de trempages.

Dans ce travail, nous avons élaboré des couches minces de TiO<sub>2</sub> par voie sol-gel, et nous avons opté pour le procédé dip-coating ou trempage-retrait. La solution que nous avons utilisée est le Tetra-buthylorthotitane, hydrolysée par un mélange eau/alcool/acide pour la réalisation des couches minces de TiO<sub>2</sub>. Nous avons aussi utilisé plusieurs substrats (verre, ITO, saphir) afin de suivre les évolutions structurales, électriques et optiques des couches minces de TiO<sub>2</sub>.

Lors de cette étude, les couches minces ont été obtenues à différentes vitesses de retrait comprises entre 0,6 et 10  $\text{cm.s}^{-1}$  et à différentes températures de recuit allant de 300 à 500°C pour les substrats en verre et en ITO et de 600 à 1400°C pour les substrats en saphir.

Ce mémoire comporte quatre chapitres.

Dans le premier chapitre, nous présentons un aperçu général des différentes propriétés de l'oxyde de titane et les domaines de son application dans l'industrie.

Le deuxième chapitre est consacré à l'étude bibliographique. Nous présentons une analyse de la méthode sol-gel ainsi que les étapes de formation des couches minces d'oxyde de titane. Ce chapitre s'avère nécessaire, pour préciser les possibilités et les limites de cette technique expérimentale.

Les protocoles d'élaboration de la solution, des couches minces de  $\text{TiO}_2$  et les différentes techniques d'investigations sont décrites dans le troisième chapitre.

Enfin, le dernier chapitre sera consacré à une discussion portant sur les résultats obtenus lors de cette étude.

# **CHAPITRE I**

## **OXYDE DE TITANE**

Dans ce chapitre nous présentons un aperçu sur les différentes propriétés physicochimiques de l'oxyde de titane et les domaines de son application.

### **I.1. GENERALITES SUR LE DIOXYDE DE TITANE :**

Le titane est un élément relativement abondant représentant 0,63 % de la croûte terrestre, faisant ainsi de lui le neuvième élément le plus abondant et le second parmi les éléments de transition (après le fer). A l'état naturel, le titane se trouve principalement sous deux formes : rutil ( $\text{TiO}_2$ ) et ilménite, elle-même étant une association de titanates de fer (II) ( $\text{FeTiO}_3$ ), de fer(III) ( $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$ ), de magnésium ( $\text{MgTiO}_3$ ), de Calcium ( $\text{CaTiO}_3$ ) avec des oxydes libres [11]. Le titane est le premier des éléments du groupe 3d de transition et possède quatre électrons de valence,  $3d^24s^2$  [12].

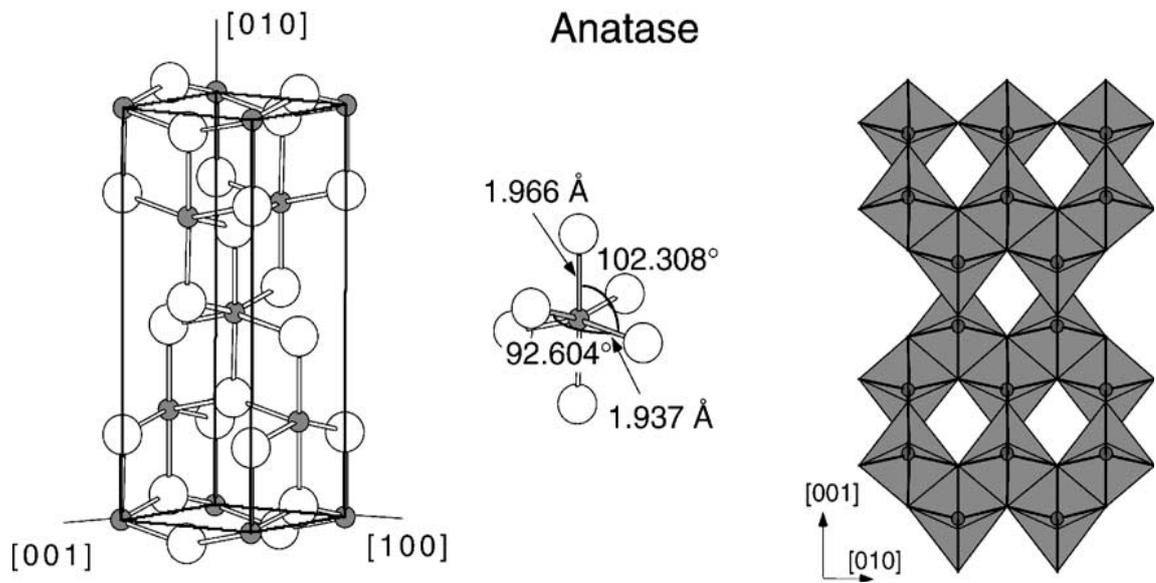
Le titane (IV) est l'état d'oxydation le plus courant et le plus stable, les autres composés, à des états d'oxydation plus faibles (-I, 0, II, III), étant rapidement oxydés en titane (IV) par l'air ou d'autres réactifs. L'énergie d'activation des quatre électrons du titane est tel que l'ion libre  $\text{Ti}^{+4}$  n'est pas stable et que les composés du titane sont en général covalents. Le dioxyde de titane,  $\text{TiO}_2$  existe sous trois formes cristallines : anatase, brookite et rutil.

#### **I.1.1. LA STRUCTURE ANATASE :**

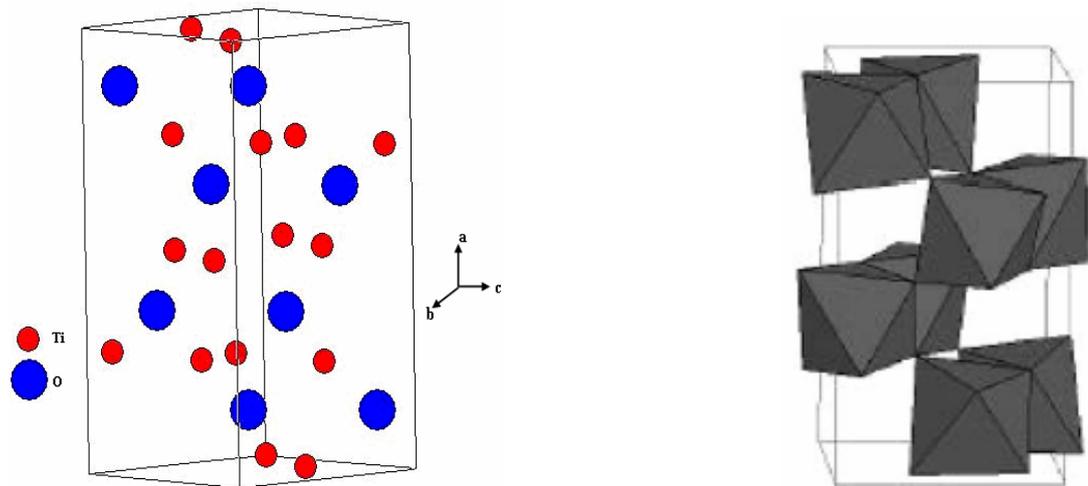
Le rutil et le brookite aussi bien que l'anatase ont la même chimie, mais ils ont différentes structures. À températures élevées, aux environs de 800 °C, l'anatase se transformera automatiquement en rutil [13]. L'anatase partage plusieurs propriétés que le rutil telle que la dureté et la densité [14].

L'anatase est une structure tétraédrique allongée avec des octaèdres d'oxygène irrégulier, mais les distances moyennes Ti-O (1,917 Å) sont sensiblement égales aux autres côtés et à celles du rutil. Cette structure est formée à des températures plus basses que celles de la formation du rutil et encore du brookite.

La phase anatase est surtout utilisée pour sa tonalité bleutée, et sa compatibilité avec les azurants optiques. Ils sont également moins abrasifs que les rutiles. En fait, cette phase a été peu étudiée, bien qu'elle intéresse beaucoup de chercheurs, à cause de son utilisation en photocatalyse et dans la technologie des cellules solaires. Récemment, des monocristaux d'anatase ont été synthétisés, et leurs études ont montrées des propriétés électriques complètement différentes de celles du rutil. Ces observations sont en accord avec l'étude des propriétés électroniques et optiques des films minces d'anatase [15–16].



**Figure 1 :** La structure cristalline de l'anatase.



**Figure 2 :** La structure cristalline de la brookite.

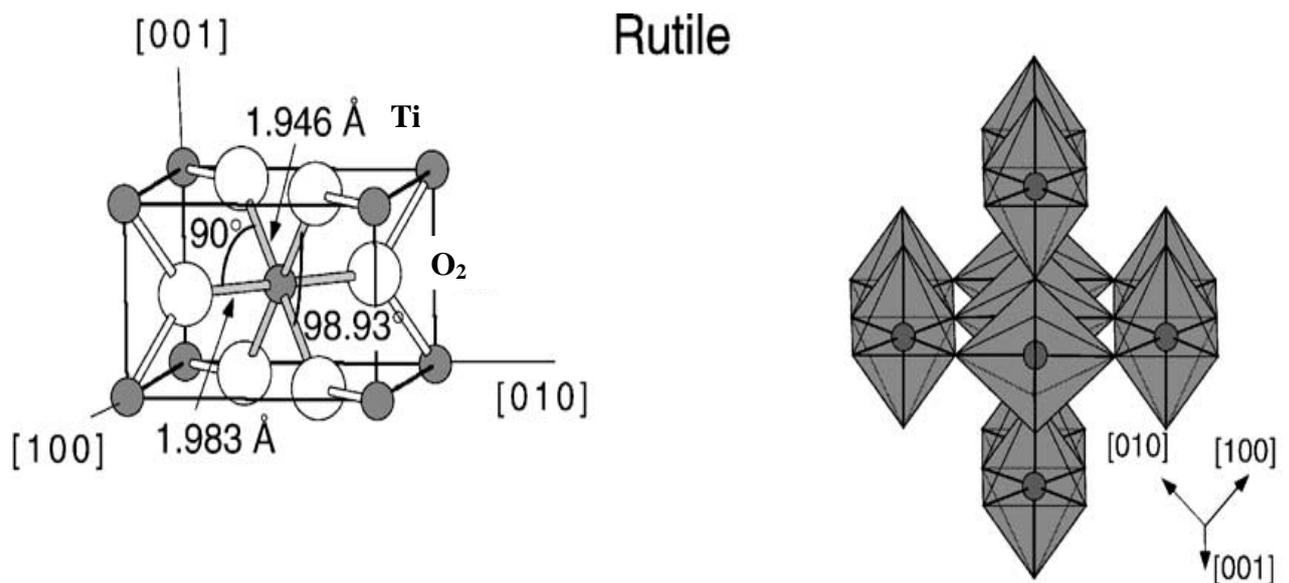
### I.1.2. LA STRUCTURE BROOKITE :

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. A température élevée, environ 800 °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 [17]. Cette phase a été peu étudiée. De plus, à l’heure actuelle cette phase ne présente pas d’intérêt aux yeux de la communauté scientifique.

### I.1.3. LA STRUCTURE RUTILE :

Le rutile est la forme la plus stable du dioxyde de titane, et il est produit à haute température. Il est synthétisé et commercialisé depuis 1941. Il a un réseau tétraédrique de cations, des octaèdres d’oxygène entourent les cations. L’octaèdre  $TiO_6$  partage une arête commune le long de l’axe [001] et un sommet commun avec un autre octaèdre adjacent. Bien que le rutile soit un isolant, par l’ajout de petites quantités de  $Ti^{3+}$ , 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, et de 2,96 Å et 3,57 Å pour les liaisons Ti–Ti. Cette phase présente des activités photovoltaïque et photo-catalytique intéressantes [18–19].



**Figure 3 :** La structure cristalline du Rutile.

**I.2. GENERALITES SUR LES CARACTERISTIQUES DE TiO<sub>2</sub> :****I.2.1. PARAMETRES PHYSIQUES DES DIFFERENTES STRUCTURALES DE TiO<sub>2</sub> :**

Les tableaux 1, 2 et 3 donnent les paramètres physiques des différentes structures de l'oxyde de titane :

**Tableau 1 :** Caractéristiques des différentes structures de TiO<sub>2</sub> [20].

Propriétés	Anatase	Rutile	Brookite
Taille moyenne du cristal	0,14 à 0,17 $\mu\text{m}$	0,17 à 0,24 $\mu\text{m}$	/
Sous ton	Bleu	Bleu à crème	Brun foncé au noir verdâtre.
La masse volumique ( $\text{g.cm}^{-3}$ )	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 (Å)	1,917	1,959	1,9
La liaison Ti–Ti (Å)	/	2,96	/
La structure	Quadratique	Quadratique	Orthorhombique
Les paramètres de maille (Å)	a = b = 3,784 c = 9,514	a = b = 4,549 c = 2,959	a = 9,184 b = 5,447 c = 5,145

**Tableau 2 :** Constante diélectrique [21].

	Fréquence (Hz)	Température (K)	Constante diélectrique
Rutile, $\perp$ à l'axe optique	$10^8$	290–295	86
Rutile, // à l'axe optique	-	290–295	170
Rutile, $\perp$ à l'axe C	$10^4$	298	160
Rutile, le long de l'axe C	$10^7$	303	100

Le dioxyde de titane possède une faible conductivité électrique [22] et la largeur de la bande interdite est de 3,23 eV pour l'anatase et 3,02 eV pour le rutile :

**Tableau 3 :** Indice de réfraction [21].

	<b>n</b>
Rutile	2,75
Anatase	2,57
brookite	2,586

### I.3. SYNTHÈSE DU DIOXYDE DE TITANE :

Les couches minces de dioxyde de titane peuvent être préparées par différentes méthodes de synthèse par voie sol-gel qui sont : dip-coating, spin-coating, meniscus-coating, l'aérosol-gel, ....

Néanmoins, le dépôt des couches minces par la méthode dip-coating est celle, qui est de plus en plus utilisée. Elle offre beaucoup d'avantages relativement aux autres méthodes.

Les propriétés de  $\text{TiO}_2$ , sous forme de couches minces, dépendent fortement de la phase et de sa microstructure. Celles-ci sont modulées par les techniques et les conditions de préparation, ainsi que par les traitements thermiques ultérieurs [23]. Lorsque des dopants métalliques sont utilisés la modulation des propriétés ne dépend pas seulement du type de dopant mais aussi de sa concentration ainsi que sa distribution dans le réseau de  $\text{TiO}_2$  [24].

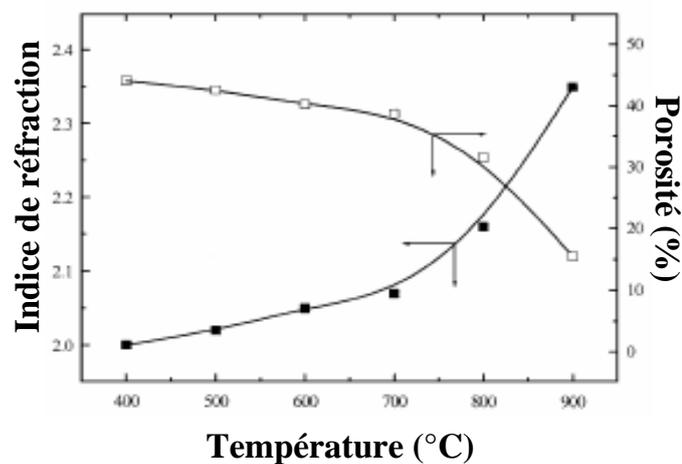
Plusieurs études ont été consacrées au dopage des couches minces de titane obtenues par le procédé sol-gel. Le dopage par des cations métalliques modifie la température de transformation de l'anatase en rutile [25]. De plus, le dopage par des cations de métaux de transition, sous forme de nano-particules, change la photo-activité de  $\text{TiO}_2$  [26]. En dopant une couche mince de  $\text{TiO}_2$  préparée par voie sol-gel, par des cations  $\text{Mn}^{2+}$ , Arroyo et al [27], ont constaté qu'à faible concentration du dopant, une partie du manganèse est ségréguée à la surface de la couche mince de  $\text{TiO}_2$ , et l'apparition de la phase rutile se fera aux basses températures.

Seung Hun Ho et al. [28] ont étudié les propriétés optiques ainsi que l'activité photo-catalytique des couches minces de  $\text{TiO}_2$  préparées par deux méthodes différentes : la méthode sol-gel (SGD) et par électron beam évaporation (EBE). Ils ont constaté que les films obtenus par électron beam évaporation possèdent de bonnes propriétés optiques, en revanche les couches

minces obtenues par voie sol–gel possèdent d'excellentes propriétés photo–catalytiques. Ils ont attribué cette activité photo–catalytique à la porosité résiduelle des couches minces de  $\text{TiO}_2$ , élaborées par la voie sol–gel, ainsi qu'à l'apparition de cations  $\text{Ti}^{3+}$  pendant le recuit thermique.

Nishide et *al.* [29] ont utilisé l'acide nitrique  $\text{HNO}_3$  comme catalyseur pour préparer des films de  $\text{TiO}_2$  par la voie sol–gel, ils ont constaté la transformation de la phase anatase en rutile avec l'élévation de la température de recuit, de même qu'une augmentation linéaire de l'indice de réfraction. Cette étude indique que les propriétés des couches minces de  $\text{TiO}_2$  dépendent des conditions de recuit.

Nishide et Mizukami [30], ont étudié l'effet des ligands sur la phase cristalline et l'indice de réfraction des films de  $\text{TiO}_2$  préparés par voie sol–gel, par utilisation d'un agent complexant. Ils ont rapporté qu'un ligand organique peut être employé pour contrôler la structure cristalline et les propriétés optiques des films. Kim et *al.* [31], ont étudié l'influence de la température sur les propriétés structurales et optiques des couches minces de  $\text{TiO}_2$ , ont utilisé le tetra–isopropoxide comme alkoxyde pour préparer des solutions de titane et des couches minces de  $\text{TiO}_2$  dans leur procédé sol–gel. Pour cela, ils ont suivi l'évolution de l'indice de réfraction ainsi que la porosité de ces couches en fonction de la température de recuit (Fig. 4).

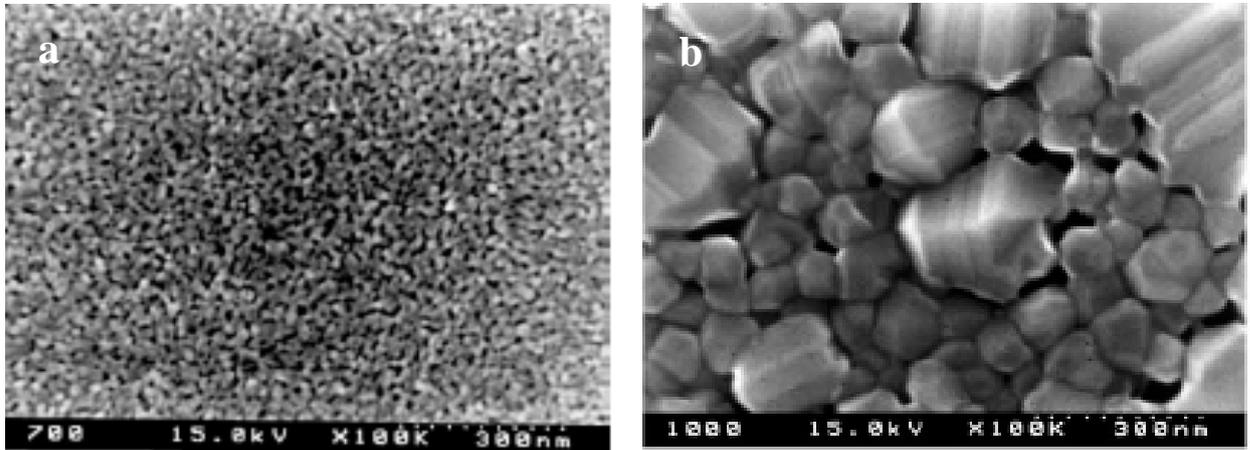


**Figure 4 :** Evolution de l'indice de réfraction et de la porosité des couches minces de  $\text{TiO}_2$  [31].

Les recuits ont été effectués à différentes températures pendant une heure, et leurs mesures ont été faites pour une longueur d'onde de 550 nanomètres.

La diminution de la porosité avec la température de recuit, à été confirmée par les travaux de Negishi et Takeuchi [32]. En utilisant le polyéthylène glycol comme catalyseur, ils ont

préparé des couches minces de TiO<sub>2</sub> par voie sol–gel. Le suivi de la cristallinité ainsi que de la morphologie des phases ont été observées par microscopie électronique à balayage (Fig. 5).



**Figure 5** : Evolution de la porosité et de la taille de grain en fonction de la température de recuit : 700 (a) et 1000 °C (b) [32].

La température du traitement thermique contrôle également la taille des pores ainsi que la taille des cristaux de TiO<sub>2</sub>. WU et *al.* [33] ont montré que la taille des pores de TiO<sub>2</sub> diminue avec l'augmentation de la température de recuit. Ils attribuent ce phénomène à la transition de phase de l'anatase vers le rutile.

Kumar et Zaspalis [34] ont étudié la transition de phase du TiO<sub>2</sub>. Ils observent la transition anatase–rutile pour un traitement thermique de 8 heures à une température comprise entre 550 et 600 °C, alors que Lin et *al.* [35] ont observé cette transition pour une gamme de températures comprises entre 450 et 700 °C pendant 30 heures

#### **I.4. PROPRIETES DU DIOXYDE DE TITANE :**

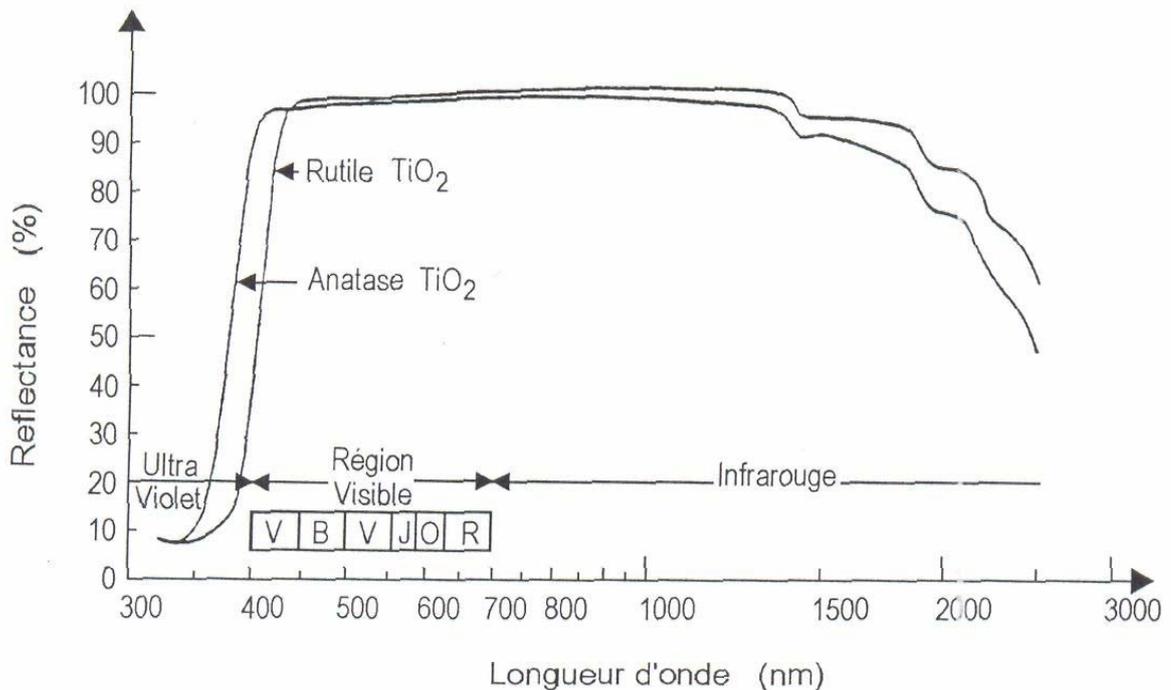
##### **I.4.1. PROPRIETES PIGMENTAIRES :**

La principale utilisation du dioxyde de titane est due à ses propriétés pigmentaires les poudres du dioxyde de titane réfléchissent plus de 96% de la lumière visible (Fig. 6), ce qui donne à l'oeil humain l'impression de la couleur blanche. Ainsi, il est principalement utilisé dans

l'industrie des peintures, des encres, des matières plastiques, des revêtements de sols, des caoutchoucs, du bâtiment et de la papeterie en tant que pigment (75 % de la production) sous le nom blanc de titane. Son inertie chimique et sa grande pureté font qu'il est également employé dans l'industrie de l'emballage alimentaire, la pharmacie et les cosmétiques.

Pour obtenir un pouvoir colorant et réfléchissant convenable, les particules de  $\text{TiO}_2$  doivent posséder une forme, une taille et une distribution granulométrique fine permettant une réflexion maximale de la lumière : le diamètre moyen des particules doit être compris entre 0,15 et 0,30  $\mu\text{m}$ .

La dureté du dioxyde de titane ne permet pas d'obtenir les distribution granulométriques adéquates par simple broyage de gros cristaux, aussi est-ce la nucléation et la croissance de ces particules elles mêmes, dans des procédés de précipitation, qu'il faut contrôler.

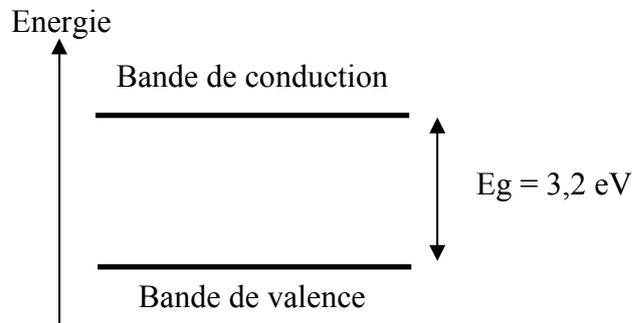


**Figure 6 :** Réflectance du dioxyde de titane.

#### I.4.2. PROPRIETES SEMI-CONDUCTRICES :

Le dioxyde de titane est également reconnu pour son caractère semi-conducteur. Un semi-conducteur est un matériau possédant des propriétés électriques intermédiaires à celles des métaux et des isolants. La bande interdite ou "bandgap" est la différence d'énergie qui sépare le

point le plus haut de la bande de valence et le point le plus bas de la bande de conduction (Fig. 7).



**Figure 7 :** La structure électronique d'un semi-conducteur : le dioxyde de titane.

Pour les semi-conducteurs, l'énergie du "bandgap", ( $E_g$ ), est faible par rapport à celle des isolants : pour la phase anatase de  $\text{TiO}_2$ ,  $E_g = 3,2 \text{ eV}$ , alors pour le diamant (isolant),  $E_g = 5,45 \text{ eV}$  [36].

Un apport de chaleur ou une irradiation lumineuse suffit à faire passer des électrons de la bande de valence, due aux orbitales de l'oxygène, vers la bande de conduction, due à celles du titane. La transition est indirecte et implique donc la participation d'un phonon (vibration du réseau) pour que la quantité de mouvement soit conservée [37].

Deux types de porteurs de charges sont ainsi créés :

- Des électrons,  $e^-$ , de charge négative, dans la bande de conduction.
- Des trous,  $h^+$ , de charge positive, dans la bande de valence.

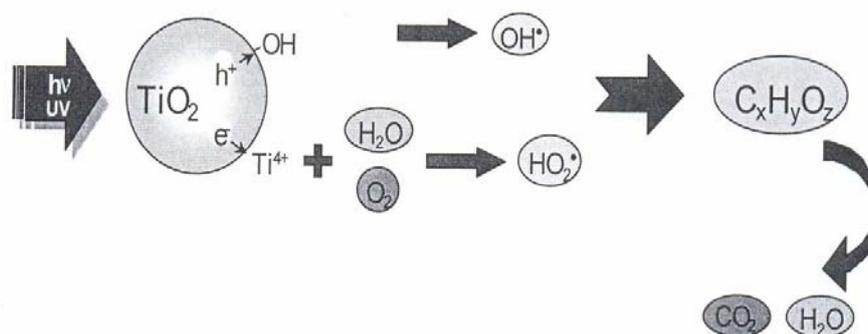
La concentration de ces porteurs de charges, dans le cristal et sa surface, dépend de la nature de ce dernier, mais aussi de la température, de l'irradiation lumineuse ou de l'introduction d'impuretés au sein du matériau.

Ce caractère particulier du dioxyde de titane le rend particulièrement intéressant pour la fabrication de cellules photoélectriques [38], mais lui confère aussi de bonnes propriétés photocatalytiques [39].

Le mécanisme photo-catalytique induit par le dioxyde de titane peut être résumé par l'enchaînement suivant [39] :

- Génération des paires électron–trou dans le catalyseur par irradiation lumineuse. Pour l' anatase, la différence d'énergie entre le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction de 3,2 eV correspond à une longueur d'onde  $\lambda$  avoisinant 380 nm.
- Migration par diffusion des porteurs de charges vers la surface du matériau.
- Piégeage des charges en surface.
- Réaction des charges piégées avec les espèces en surface du matériau.

La figure 8 présente l'exemple de la photo–oxydation d'un composé organique à l'aide du dioxyde de titane. En cas d'absorption de composés organiques, les réactions d'oxydation peuvent avoir lieu directement à la surface du photo–catalyseur.



**Figure 8 :** Mécanismes réactionnels générés par l'irradiation du dioxyde de titane.

Exemple de la photo–oxydation d'un composé organique [39].

Plus encore que pour les propriétés pigmentaires, la taille et la distribution granulométrique des particules du dioxyde de titane influencent la dynamique des porteurs de charges et la capacité d'absorption de la lumière.

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 électrochromes (modification des propriétés optiques,...).

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 [40]. 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.

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). Celles-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 [41].

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



# **CHAPITRE II**

## **PROCEDE SOL-GEL**

**INTRODUCTION :**

Depuis plus d'un siècle, les matériaux de synthèse remplacent peu à peu les matériaux naturels. L'approfondissement des connaissances tant fondamentales que technologiques permet d'améliorer les propriétés de ces nouveaux matériaux et d'innover sans cesse dans ce domaine.

Sol-gel est un mot composé de sol et de gel, termes qui identifient deux états de la matière aussi utilisés depuis les premières civilisations que le sont le lait, l'argile et l'encre [43]. Mais c'est seulement au 19<sup>ème</sup> siècle que l'on a commencé à s'intéresser à ces deux états de la matière et que la science des colloïdes a été mise au point par Graham en 1861.

En effet, le premier sol réalisé en laboratoire est celui de l'Or, qui a été obtenu par Faraday en 1853, tandis que le premier sol de silice a été synthétisé par Feidel et Crafts en 1863 [44]. Cependant, la maîtrise de la taille des particules à partir des précurseurs organiques ou inorganiques est récente [45–47]. Elle a nécessité le concours de plusieurs disciplines scientifiques telles que la thermodynamique, l'électrostatique ou la théorie DLVO (d'après les initiales des inventeurs : Deryaguin, Landau, Verwey et Overbeek) et l'optique, entre autres, pour en arriver à une profonde compréhension et à une grande fiabilité. Ainsi, Florf [48] a mis au point une théorie expliquant la structure du réseau d'un gel et sa formation ou gélification.

Hammersley [49] a élaboré la théorie de la percolation qui a servi de base pour élucider les critères de transfert sol-gel; le phénomène de gélification n'est donc plus seulement considéré comme une réaction chimique, mais aussi comme un phénomène critique en physique.

Toutefois, le procédé sol-gel n'a pas quitté les tables de laboratoire avant 1960, quand la NASA a effectué une première application industrielle à l'état sol pour contrôler l'écoulement des carburants d'engins spatiaux en apesanteurs [50]. Ce premier pas a ouvert la voie à une croissance exponentielle de l'application du procédé, notamment dans les technologies avancées telles que la photonique. Les besoins du marché en photonique, en optoélectronique ou simplement en télécommunications nécessitent le développement de nouveaux matériaux, ou du moins l'amélioration de ceux déjà existants.

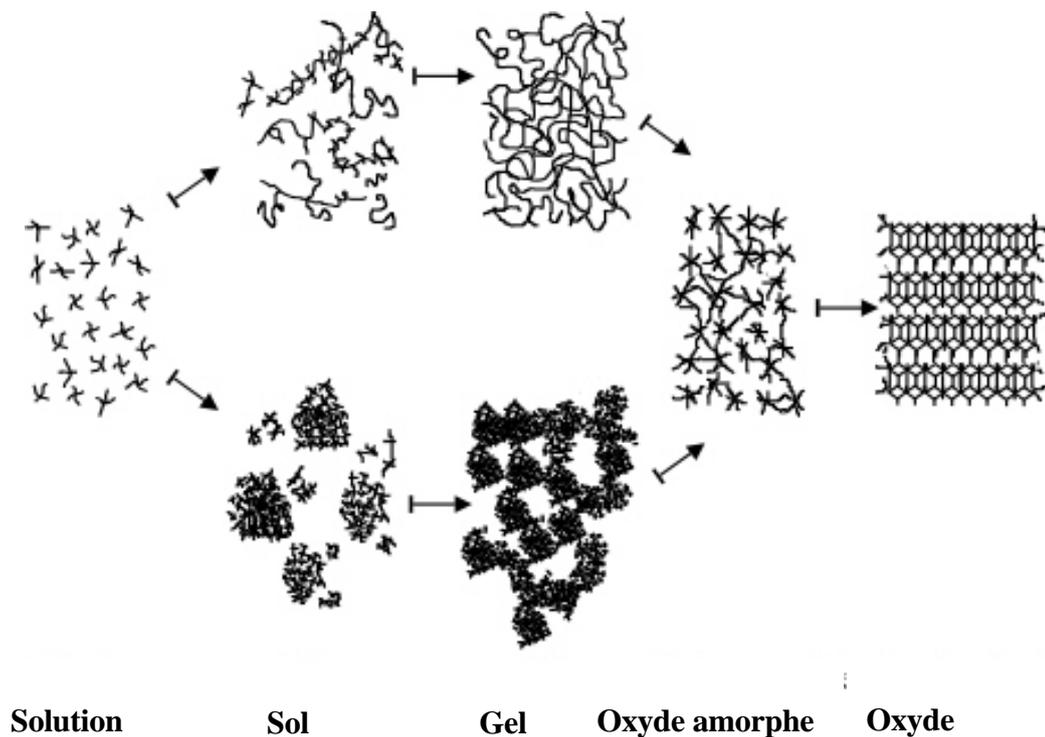
Le procédé a montré son aptitude à satisfaire cette demande. Des poudres submicroniques de haute pureté, des particules cristallines [51] et des films d'oxydes pour des applications optiques et électriques [52–56] ont ainsi été réalisés avec succès.

Ce chapitre présente en détail les protocoles de synthèse par voie sol-gel des solutions ainsi que la réalisation des poudres et des films de TiO<sub>2</sub>. Par contre la première partie est consacrée à la chimie du procédé sol-gel. Alors que la présentation des réactions physico-chimiques est décrite

dans une deuxième partie. Et en fin dans la dernière partie nous étudions l'influence des différents paramètres sur les couches minces, et leur réalisation.

### II.1. LA CHIMIE DU PROCEDE SOL-GEL :

Parmi les différentes méthodes utilisées pour la synthèse de matériaux, le procédé sol-gel est particulièrement bien adapté à la fabrication de matériaux homogènes, sous forme de poudres et de films, avec des performances optiques élevées [57]. Lors d'une synthèse par voie sol-gel, les précurseurs moléculaires contenus dans la solution de départ "le sol" polymérisent suivant divers mécanismes et forment un réseau d'oxydes "le gel". Une étape de séchage suivie de traitements thermiques permet d'éliminer les composés organiques pour former le matériau oxyde inorganique sous différentes formes : monolithes, poudres ou films selon l'application envisagée. Les différentes étapes qui interviennent dans la synthèse sol-gel sont schématisées sur la figure 9.



**Figure 9:** Schéma de principe de la synthèse sol-gel d'un oxyde cristallin, Westin [58].

Cette technique présente de nombreux avantages. Parmi les plus significatifs, citons la très grande pureté et l'homogénéité des solutions liées au fait que les différents constituants sont

mélangés à l'échelle moléculaire en solution, les contrôles de la porosité des matériaux et de la taille des nano-particules. Les traitements thermiques requis à basses températures ainsi que la synthèse de matériaux inaccessibles par d'autres techniques. Notons cependant que ce procédé génère un rétrécissement du matériau lors du traitement thermique et nécessite l'utilisation de certains précurseurs relativement coûteux.

La solution élaborée par voie sol-gel permet de réaliser des films par différentes méthodes (dip-coating, spin-coating,...). Des matériaux massifs peuvent également être préparés par voie sol-gel lors de l'évaporation rapide du solvant. Enfin, le sol peut aussi réagir avec de l'eau dans un procédé d'émulsion et/ou de séchage pour former des poudres.

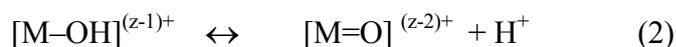
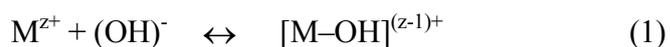
Il est possible d'obtenir des matériaux hautement poreux dans lesquels le réseau solide du gel est maintenu après le séchage. Selon les conditions de mise en oeuvre (en masse, dépôt de films...) et de traitement (chimique, physique, thermique...), des matériaux de formes (matériaux massifs, couches minces, fibres, poudres) et de structures (denses, mésoporeux, ultraporeux) très variées peuvent être préparés. La grande diversité des matériaux obtenus par voie sol-gel fait que ces matériaux sont utilisés dans de nombreuses applications.

## II.2. ETAPE PHYSICO-CHIMIQUE :

Les processus sol-gel utilisent comme précurseurs des composées aussi bien minéraux qu'organiques. La synthèse, le comportement réactionnel et les propriétés physiques des alkoxydes ont été largement étudiés [59-60]. Selon que le précurseur soit inorganique ou organométallique, on utilise l'une des méthodes de préparation des solutions décrite ci-dessous.

### II.2.1. SOLUTION A BASE D'UN PRECURSEUR INORGANIQUE :

On utilise une solution aqueuse d'un sel minéral. Dans cette solution, les cations  $M^{z+}$  sont captés par des molécules polaires  $H_2O$ . Une liaison  $(M-OH)^{(z-1)+}$  se forme lorsqu'un électron d'une orbitale saturée  $\sigma$  est transféré vers une orbitale de plus basse énergie et non saturée. Ceci se traduit en fait par les deux réactions partielles suivantes :



Nous savons que selon les réactions susmentionnées qu'en milieu acide, par augmentation du PH de la solution, il peut se former un des deux types de ligands suivants :

- Ligand hydroxo  $[M-(OH)]^{(z-1)+}$ .
- Un ligand Oxo:  $[M=O]^{(z-2)+}$ .

Les réactions de condensation impliquant les ligands hydroxo  $[M-(OH)]^{(z-1)+}$  conduisent à la formation des liaisons (M-OH-M) ou (M-O-M). Notons cependant, que des solutions colloïdales et des gels stables peuvent être obtenus en gardant le PH constant. Cette voie est surtout utilisée dans les procédés industriels de fabrication des poudres.

### II.2.2. SOLUTION A BASE D'UN PRECURSEUR ORGANIQUE :

Les précurseurs organiques les plus utilisés sont des alkoxydes métalliques de formule générique  $M(OR)_z$  où M désigne un métal de valence Z et R un radical d'une chaîne alkyle  $(C_nH_{2n+1})$ .

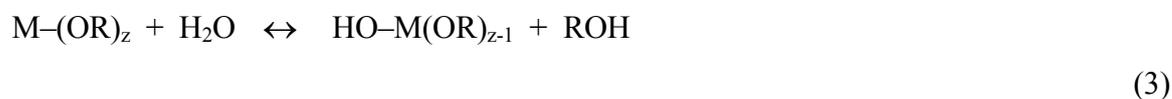
Les alkoxydes métalliques doivent être d'une grande pureté et présenter une solubilité élevée dans une grande variété de solvants. Cette condition de grande solubilité ne peut généralement être réalisée que dans des solvants organiques [61].

Le principal avantage de l'utilisation des précurseurs organiques, est de permettre un mélange moléculaire homogène et intime de différents précurseurs afin de produire des verres et des céramiques à plusieurs composants.

La réaction chimique comprend deux étapes: l'hydrolyse et la condensation.

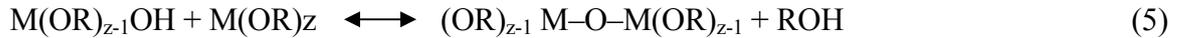
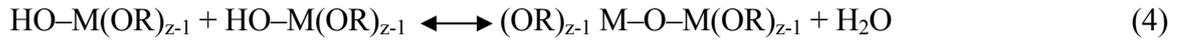
#### II.2.2.1. LA REACTION D'HYDROLYSE :

C'est une réaction chimique où un groupement hydroxyle  $(OH)^-$  se lie à une molécule  $M(OR)_z$  de l'alkoxyde métallique pour former une liaison  $HO-M(OR)_{z-1}$ .



#### II.2.2.2. LA REACTION DE CONDENSATION :

Durant cette phase, les groupements actifs  $HO-M(OR)_{z-1}$  générés au cours de la réaction d'hydrolyse réagissent soit entre eux en donnant une molécule d'eau, soit avec une molécule de l'alkoxyde  $M(OR)_z$  en donnant une molécule d'alcool, formant ainsi une liaison  $M(OR)_{z-1}-O-M(OR)_{z-1}$  selon les réactions :



Dans la majorité des alkoxydes métalliques, les réactions d'hydrolyse mènent rapidement à la condensation des particules d'oxydes et d'hydroxydes 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 {Tetrabutyl-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 Ti-O-Ti.

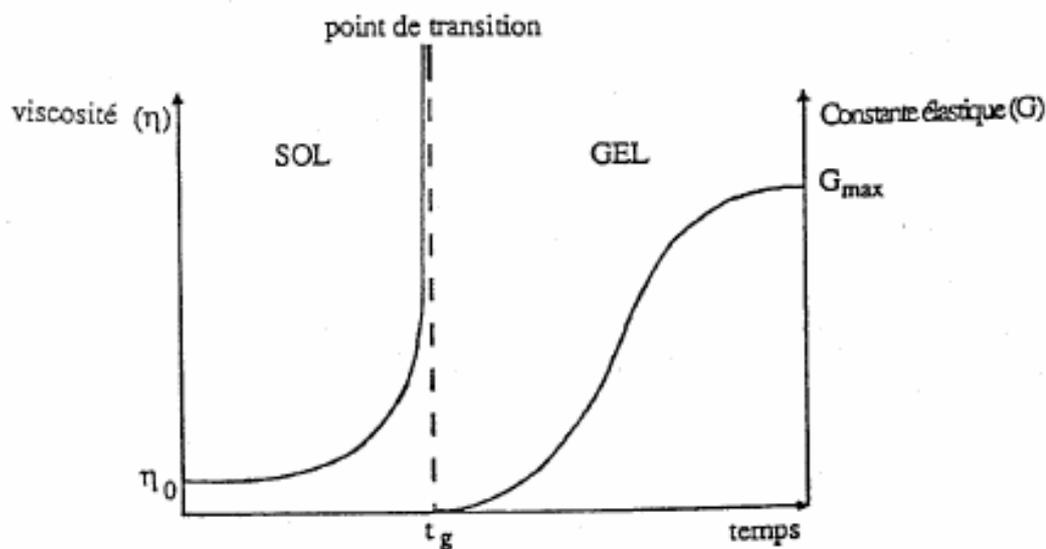
### II.2.3. LA TRANSITION SOL-GEL :

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) [62].

L'évolution de la viscosité d'un sol et celle de son module de Coulomb, sont ainsi présentées schématiquement sur la figure 10, 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 [63]. Leurs éliminations se font par l'évaporation.



**Figure 10 :** 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 [63].

#### II.2.4. PARAMETRES INFLUANT SUR LES CINETIQUES DE REACTION :

Dans le cas des précurseurs alkoxydes, la transition sol-gel n'est pas réversible. Etant donné que la structure finale du gel se met en place au moment des réactions, leurs cinétiques auront une grande importance quant à la détermination des propriétés futures de la couche mince.

Les cinétiques relatives des réactions, d'hydrolyse et de condensation, responsables de la croissance des amas polymères qui engendrent le réseau, imposent donc les caractéristiques du gel obtenu. Ces vitesses et par la suite la viscosité de la solution, dépendent de plusieurs paramètres dont il faudrait tenir compte lors du choix du procédé d'élaboration des couches minces.

La température et l'humidité de l'air sont les premiers paramètres à considérer lors de la préparation de la solution de dépôts. En effet, ils influent grandement sur les vitesses de réactions d'hydrolyse et de condensation.

Le choix du précurseur se fait en fonction de la réactivité de l'alkoxyde, ainsi que de la nature du matériau que l'on veut élaborer. Quant à la concentration de la solution, elle est surtout importante lors de l'étape de polycondensation. En effet, plus la solution est diluée et plus les molécules actives sont éloignées les unes des autres, ce qui aura pour conséquence de retarder la vitesse d'apparition du gel [64].

Comme 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. On utilisera de

préférence l'alcool correspondant au ligant  $-(OR)$  de l'alkoxyde. Cette précaution est prise afin d'éviter aussi d'éventuelles réactions entre les différents composants susceptibles de modifier les cinétiques de réactions. Le sol de départ est donc généralement une solution alcoolique.

Etant donné les mécanismes réactionnels 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 radicaux libres, hydronium  $-(H_3O)^+$  et hydroxyle  $-(OH)^-$ , n'ont pas la même influence sur les deux types de réaction. Le cation hydronium  $-(H_3O)^+$  attiré par l'oxygène facilitera la substitution des groupements  $-(OR)^-$  par  $-(OH)^-$ , donc la présence d'ions hydroniums  $-(H_3O)^+$  favorisera la réaction d'hydrolyse. Alors que l'anion hydroxyle  $-(OH)^-$  attiré par le cation métallique  $M^{z+}$  privilégiera la formation de liaisons  $M-O-M$ , donc la présence d'anions hydroxydes  $-(OH)^-$  favorisera la réaction de condensation.

### II.3. DESCRIPTION DES ETAPES. REALISATION DES FILMS :

Le procédé sol-gel est une méthode bien adaptée à la préparation de films minces (de quelques nanomètres à plusieurs centaines de nanomètres). Parmi les méthodes de dépôt de films sol-gel, seules trois méthodes permettent de réaliser des films d'épaisseur contrôlée. Les techniques utilisées sont le "spin-coating", le "dip-coating" et le "meniscus-coating". Cette dernière est moins connue et permet le dépôt de couches sur des substrats plats de taille industrielle [65].

#### II.3.1. SPIN-COATING OU CENTRIFUGATION :

Cette méthode consiste à déposer par centrifugation une solution déposée en excès sur un substrat. Elle a l'avantage d'être facilement mise en œuvre, pour des investissements modérés. Elle donne d'excellents résultats sur les substrats plans dont les dimensions sont de l'ordre du  $cm^2$  mais la porosité des couches obtenues est considérablement plus élevée.

Cette méthode de dépôt peut être décomposée en quatre phases, qui sont schématisées sur la figure 11 :

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.

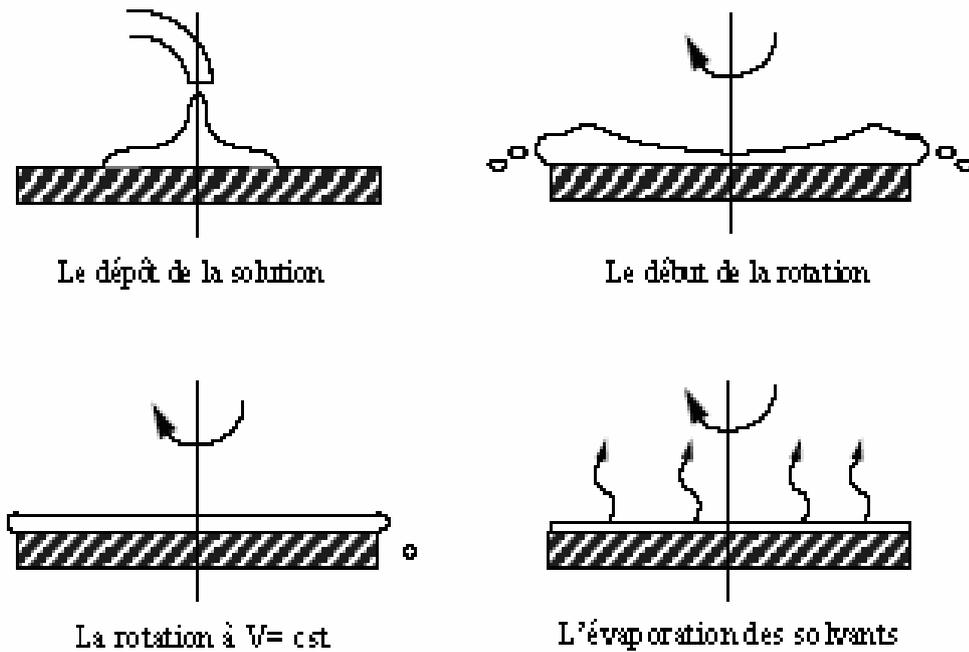
En contrôlant les paramètres de rotation, il est possible de calculer l'épaisseur du film déposé : Meyerhofer [66] a publié un modèle tenant en compte les paramètres entrant en jeu lors du dépôt : l'épaisseur ( $h$ ) est alors donnée par la relation suivante :

$$h = c \left( \frac{3 \eta e}{2 \rho \omega^2} \right)^{\frac{1}{3}}$$

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.

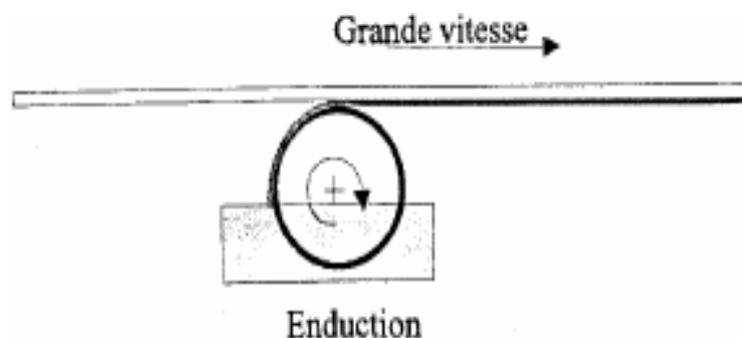
Il est alors possible pour une solution dont la viscosité est connue, de maîtriser l'épaisseur des films en fixant la vitesse de rotation.



**Figure 11:** Dépôt de couches minces par le procédé de centrifugation ou spin-coating [66].

### II.3.2. MENISCUS-COATING OU L'ENDUCTION LAMINAIRE :

On fait défiler le substrat sur un rouleau dont la moitié baigne dans la solution [67] (Fig. 12). Ce procédé permet de traiter des grandes surfaces , ce qui conduit à son utilisation dans l'industrie.



**Figure 12:** Dépôt de couches minces par Meniscus-Coating ou l'enduction laminaire [67].

### II.3.3. DIP-COATING OU METHODE DE TREMPAGE-RETRAIT :

La technique utilisée dans ce travail est appelée méthode de trempage-retrait ou “dip-coating”. Elle est bien maîtrisée au Laboratoire de Céramiques, Université Mentouri Constantine pour la fabrication de films de bonne qualité.

Cette technique présente de nombreux avantages. Parmi les plus significatifs soulignons la haute qualité optique, le contrôle de la composition et de la microstructure du matériau utilisé dans des applications diverses. Parmi celles-ci, citons les couches optiques et protectrices [68], les cellules solaires [69], les systèmes photo-catalytiques [70], les systèmes électrochromes [71], les capteurs [72] et les guides d'onde [73–74].

Le procédé sol-gel offre la possibilité d'introduire des dopants (ZnO, Cds ...) sous la forme de composés solubles de type organométallique ou de sels inorganiques, et ceci d'une manière très homogène sans phénomène d'agrégation [75]. Elle demande moins d'équipement et elle est donc moins coûteuse.

Les températures généralement utilisées dans ce procédé sont plus basses que celles utilisées dans les méthodes classiques [76].

Le procédé sol-gel permet le dépôt de films de composition et d'épaisseurs différentes, et permet aussi l'utilisation de substrats de nature diverse de taille et de géométrie complexe (Al, Verre, ITO et saphir ...). La haute pureté des matériaux élaborés par ce procédé vient du fait que la synthèse n'utilise pas d'étape de broyage et de pressage de poudre.

La réalisation des films s'effectue en quatre étapes :

- Préparation de la solution de dépôt.
- Le choix et la préparation des substrats.
- Le dépôt du film par “dip-coating”.
- Le séchage et le traitement thermique.

Chacune de ces étapes est décrite ci-dessous :

#### II.3.3.1. PREPARATION DE LA SOLUTION DE DEPOT :

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.

### II.3.3.2. CHOIX ET PREPARATION DES SUBSTRATS :

La nature et l'état de surface du substrat conditionnent la microstructure et la qualité du dépôt. Dans le cadre de ce travail, plusieurs types de substrats ont été utilisés.

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 du recuit. Suivant l'étude qu'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 joue aussi un rôle important, lors des recuits nécessaires à la densification du matériau.

### II.3.3.3. LE DEPOT DE FILMS PAR DIP-COATING :

#### *PRINCIPE :*

Cette méthode (Fig. 13) consiste à tremper le substrat dans la solution et à le retirer à une vitesse constante. Ce système permet de réaliser des films de haute qualité comme en atteste les nombreux travaux effectués au Laboratoire de Céramiques de Constantine [74, 77-81].

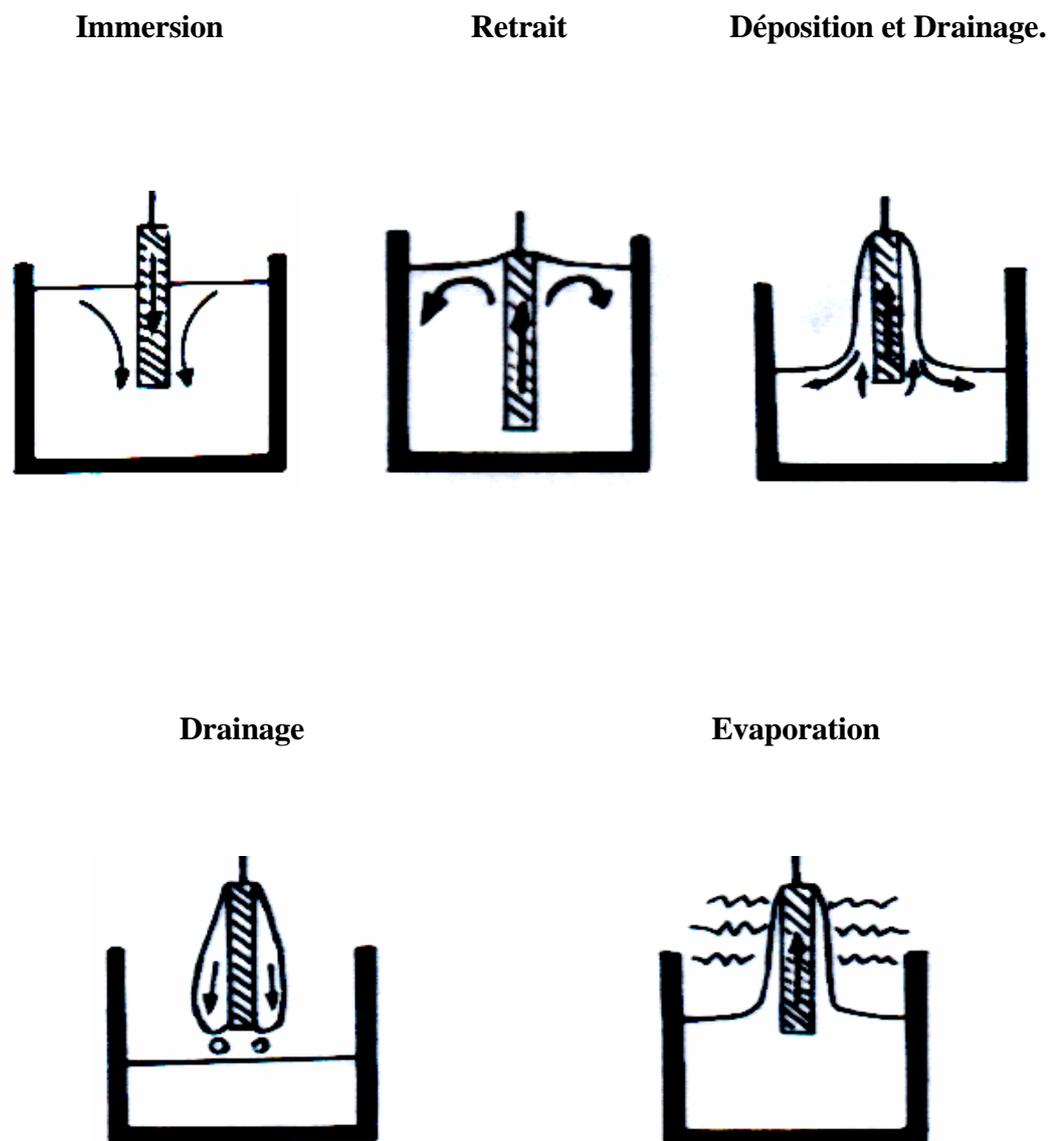
Le dispositif utilisé est composé d'un béccher contenant la solution à déposer; le câble relié à un moteur est utilisé pour introduire le substrat dans la solution et le retirer à une vitesse constante.

La bonne qualité des dépôts dépend de la régularité du moteur et de la stabilité du béccher car l'ensemble doit être dépourvu de toute vibration de façon à ce que la surface de la solution reste immobile durant le dépôt.

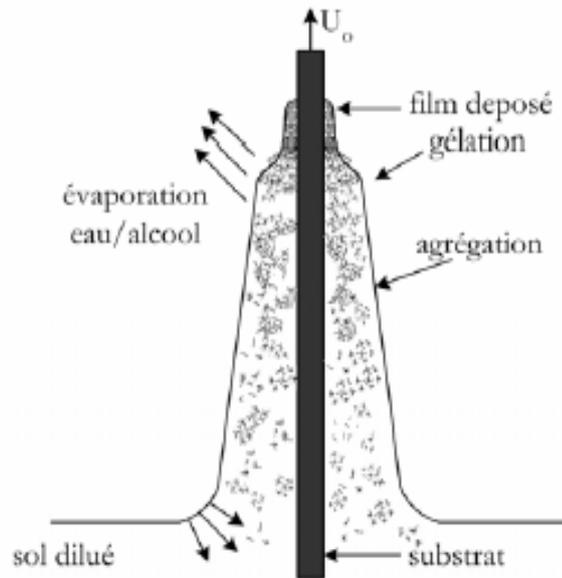
La plus légère perturbation pendant cette étape va provoquer des stries horizontales sur le film liées à des micro-vagues au niveau du liquide.

Le liquide déposé sur le substrat subit une évolution rapide représentée sur la figure 14. Les précurseurs sont tout d'abord concentrés à la surface du support par drainage et évaporation des solvants ce qui a pour conséquence de les rapprocher les uns des autres et d'augmenter les

cinétiques de polymérisation. Il y a ainsi formation d'un réseau tridimensionnel de chaînes polymériques rempli de solvant qui sera éliminé par séchage du dépôt [82].

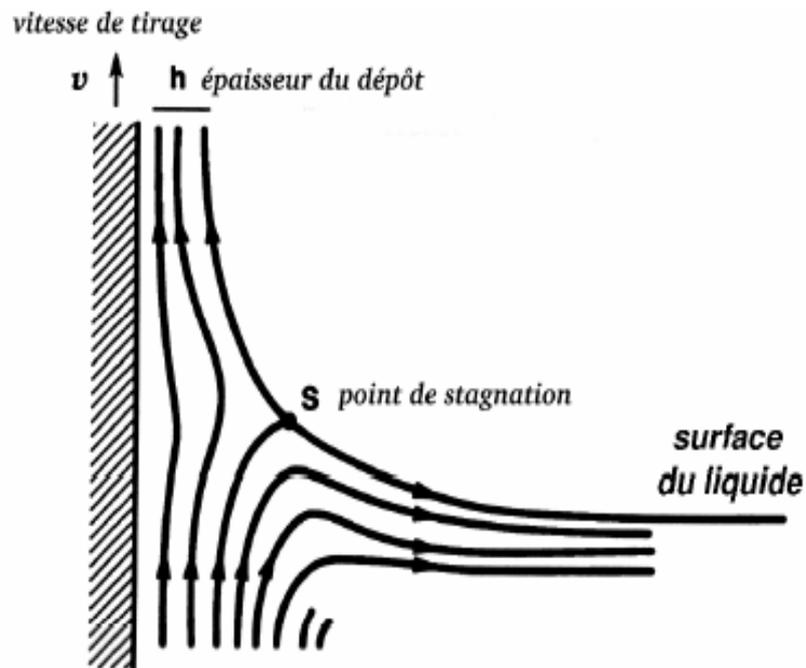


**Figure 13:** Dépôt de couches minces : les étapes de la méthode de trempage.



**Figure 14 :** Le liquide déposé sur le substrat [82].

La physique du procédé de “dip-coating” a été largement étudiée par Brinker et Scherer [6]. La figure 15 en rappelle les principaux aspects.



**Figure 15 :** Aspect physique du dépôt du film par “dip-coating” [6].

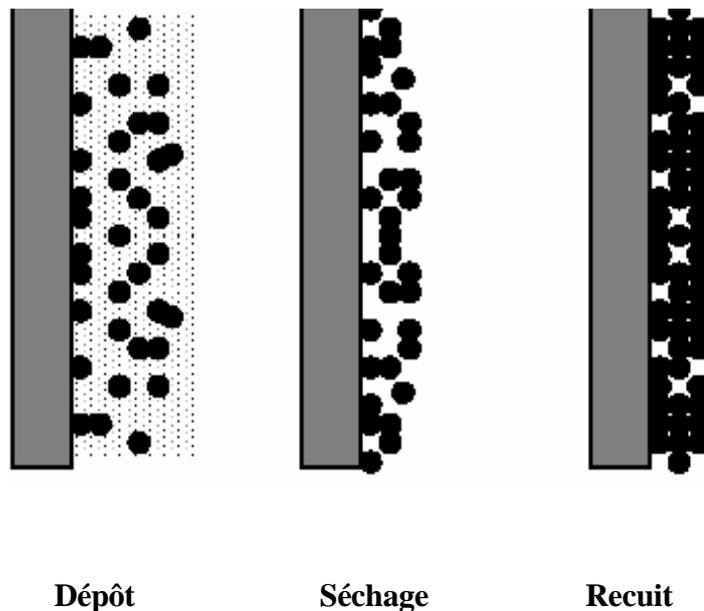
Lors de son retrait, le substrat entraîne une partie du sol sous forme d'un film fluide qui se scinde en deux à l'approche du ménisque. La partie située au voisinage immédiat du substrat l'accompagne dans son ascension, tandis que l'autre retourne dans le récipient. L'intersection du ménisque avec la surface séparant les deux parties définit une ligne de stagnation traduisant l'équilibre entre l'entraînement visqueux et la gravitation. La position de cette ligne détermine l'épaisseur du film déposé.

#### II.3.3.4. SECHAGE ET TRAITEMENTS THERMIQUES :

Cette étape du dépôt et de la formation des gels est suivie par deux autres opérations : le séchage et le traitement thermique ou recuit (Fig. 16).

Le séchage s'effectue à la température 100 °C pendant 30mn, 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 opérations a été réalisée, afin d'obtenir les meilleures structures possibles. Si le séchage se réalise à une température fixe pour un solvant donné , les recuits sont réalisés sur une large gamme de température et de durées de maintien variables.



**Figure 16 :** Influence du séchage et traitement thermique sur la porosité des couches minces.

## a) LE SECHAGE 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, comme l'illustre la figure 17 , où les forces capillaires sont données par la relation suivante [83] :

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

Où :

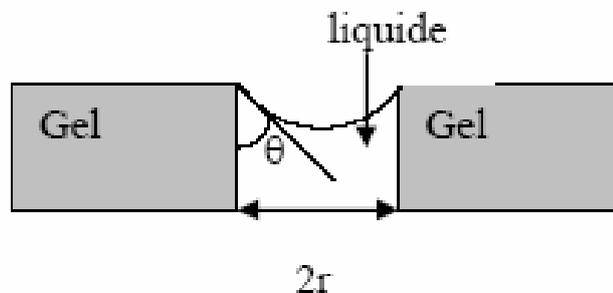
$\theta$  : est l'angle de mouillage

$\gamma$  : la tension superficielle du sol

$r$  : 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 [84] , 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 à une température de 100 °C et pendant un maintien de 30 min.



**Figure 17** : Schéma de principe de l'apparition des contraintes lors du séchage.

**B) LE TRAITEMENT THERMIQUE DES COUCHES MINCES :**

Les couches minces sont amorphes après l'opération de séchage. Or toutes les utilisations de ces matériaux se basent sur leurs propriétés à l'état cristallin. Il faudrait donc leur faire subir un traitement thermique approprié.

Le traitement thermique ou recuit, permet d'une part l'élimination des espaces organiques résiduelles après séchage, et d'autre part la densification du matériau par cristallisation [65]. C'est uniquement après 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 1400 °C.

**II.4. L'INFLUENCE DE DIFFERENTS PARAMETRES SUR LES COUCHES MINCES :**

Au cours de la déposition, il y a une compétition entre six forces qui régissent l'épaisseur de la couche [6].

- 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 due 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. Elles se concentrent encore durant la dernière étape du processus de déposition grâce à la force capillaire  $C_p$  causée par le recul du ménisque vapeur-liquide à l'intérieur du pore [6].

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.

#### **II.4.1. PARAMETRES 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.

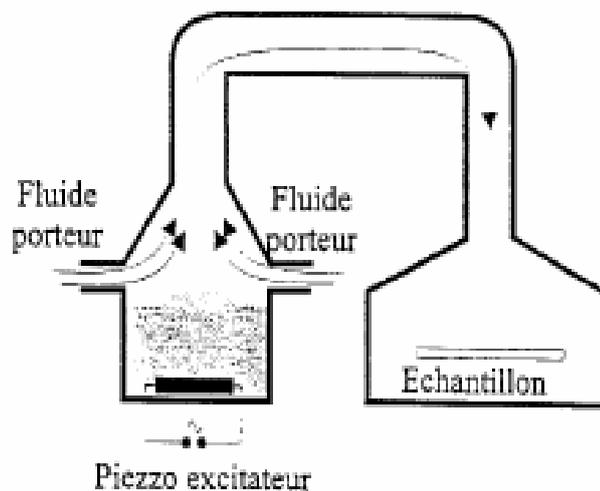
On a également observé, pour toutes les particules répulsives, une augmentation monotone de l'indice de réfraction lorsque la vitesse de retrait augmente, tandis que, pour les sols réactifs on obtient le contraire [85].

**II.5. AUTRES METHODES DE DEPOT DES COUCHES MINCES :**

Plusieurs méthodes ont été développées pour le dépôt des couches minces sur un substrat donné. Ayant chacune des caractéristiques propres, le choix de la méthode de dépôt dépend des caractéristiques du substrat telle que sa géométrie ou sa taille.

**II.5.1. L'AEROSOL-GEL :**

Ce procédé consiste à générer un brouillard de solution et de l'amener jusqu'au substrat où il se dépose (Fig. 18). Cette technique offre des possibilités particulières très intéressantes, principalement lorsque le substrat possède des surfaces complexes [85]. Cependant son utilisation est difficile pour des grandes surfaces.



**Figure 18 :** Dépôt de couches minces : Aérosol-gel.

**II.5.2. SPRAY PYROLYSE :**

Une solution de deux ou plusieurs composés réactifs vaporisée puis projetée à l'aide d'un atomiseur sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation thermique de la réaction chimique entre les composés réactifs et le substrat. L'expérience peut être réalisée soit à l'air soit sous atmosphère contrôlée.

**II.5.3. DEPOSITION CHIMIQUE EN PHASE VAPEUR (CVD) :**

Le dépôt est réalisé grâce à une réaction chimique, initiée par des précurseurs sous forme gazeux, dans une réaction sous vide. La réaction est thermiquement activée par le chauffage du substrat [86].

L'avantage de cette technique est la rapidité de mise en œuvre pour l'obtention des couches minces, et cela à des températures relativement basses. Par contre inconvénient de celle-ci est la lourdeur des équipements, ce qui rend la synthèse des couches minces assez onéreuse. De plus, on ne peut traiter que des petites surfaces de l'ordre du centimètre carré.

**II.5.4. PULVERISATION CATHODIQUE OU SPUTTERING :**

On introduit dans une chambre, où règne un vide secondaire, une cible (matériau à déposer) et un substrat. La cible est bombardée par des cations, qui sont créés par l'introduction dans la chambre à gaz (en général de l'argon) sous une pression comprise entre  $10^{-3}$  et  $10^{-1}$  Torr. Les atomes arrachés à la cible se déposent sur le substrat.

Cette technique permet d'obtenir des couches minces : stoechiométriques, ayant une faible résistivité électrique, et de transmission énergétique moyenne dans le visible. Les inconvénients de cette technique sont ceux déjà mentionnés pour la CVD. Il existe deux variantes de cette technique : la pulvérisation directe et la pulvérisation réactive.

**II.5.4.1. PULVERISATION CATHODIQUE DIRECTE :**

On crée dans la chambre un plasma de gaz interne, en général de l'argon, par application sur la cible d'une tension électrique continue de haute fréquence. Les ions positifs du plasma viennent alors bombarder la cathode constituée par le matériau à déposer. Sous l'impact des cations du plasma, des atomes sont arrachés à la cathode et viennent ainsi se déposer sur le substrat (anode).

**II.5.4.2. PULVERISATION CATHODIQUE RÉACTIVE:**

On introduit dans l'enceinte, en plus de l'argon, un gaz qui va réagir chimiquement avec les atomes pulvérisés du matériau à déposer. On dit que l'on a une pulvérisation cathodique réactive.

**II.6. CONCLUSION :**

La méthode sol-gel a été choisie pour la facilité de sa mise en œuvre, son coût de revient modéré et pour la qualité des produits obtenus. Elle permet de synthétiser un grand nombre de composés à basse température. Aussi, elle permet un dopage homogène et très varié.

La maîtrise de cette méthode nécessite une attention particulière et une bonne compréhension des réactions qui ont lieu pendant chaque étape du processus.

# **CHAPITRE III**

## **PROCEDURES EXPERIMENTALES**

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

Nous étudions en particulier les caractéristiques structurales, optiques et électriques 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 que : la vitesse de retrait, la température du recuit et l'épaisseur de la couche (nombre de trempages). Nous présentons ensuite les différentes techniques d'investigation, que nous avons utilisées pour la caractérisation de ces couches.

### **III.1. ELABORATION DES COUCHES MINCES :**

Les couches minces d'oxyde de titane, objet de notre étude, sont élaborées en milieu liquide par la voie sol-gel. Le processus que nous avons retenu est le trempage-tirage ou dip-coating.

#### **III.1.1. PREPARATION DE LA SOLUTION DE TREMPAGE :**

Dans cette étude, nous utilisons comme alkoxyde de titane, le Tétrabutyl-Orthotitanate, (de formule chimique  $Ti(C_4H_9O)_4$ ). La procédure de préparation inclut la dissolution du butanol ( $C_4H_9OH$ ) comme dissolvant et d'acide acétique ( $C_2H_4O_2$ ) comme catalyseur, suivi de l'ajout d'eau distillée permettant de contrôler les réactions de polymérisation [87], puis d'alkoxyde [79, 88]. Cette solution est transparente de couleur jaunâtre et légèrement visqueuse. Elle reste stable plus de six mois, stockée à la température ambiante en vase clos.

Lorsque l'élaboration de la solution est complète, il est possible de préparer le matériau souhaité sous différentes formes, qu'elles soient couches minces ou en poudre.

La figure 19 résume les différentes étapes de préparation que nous avons suivi pour élaborer les couches minces d'oxyde de titane.

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.

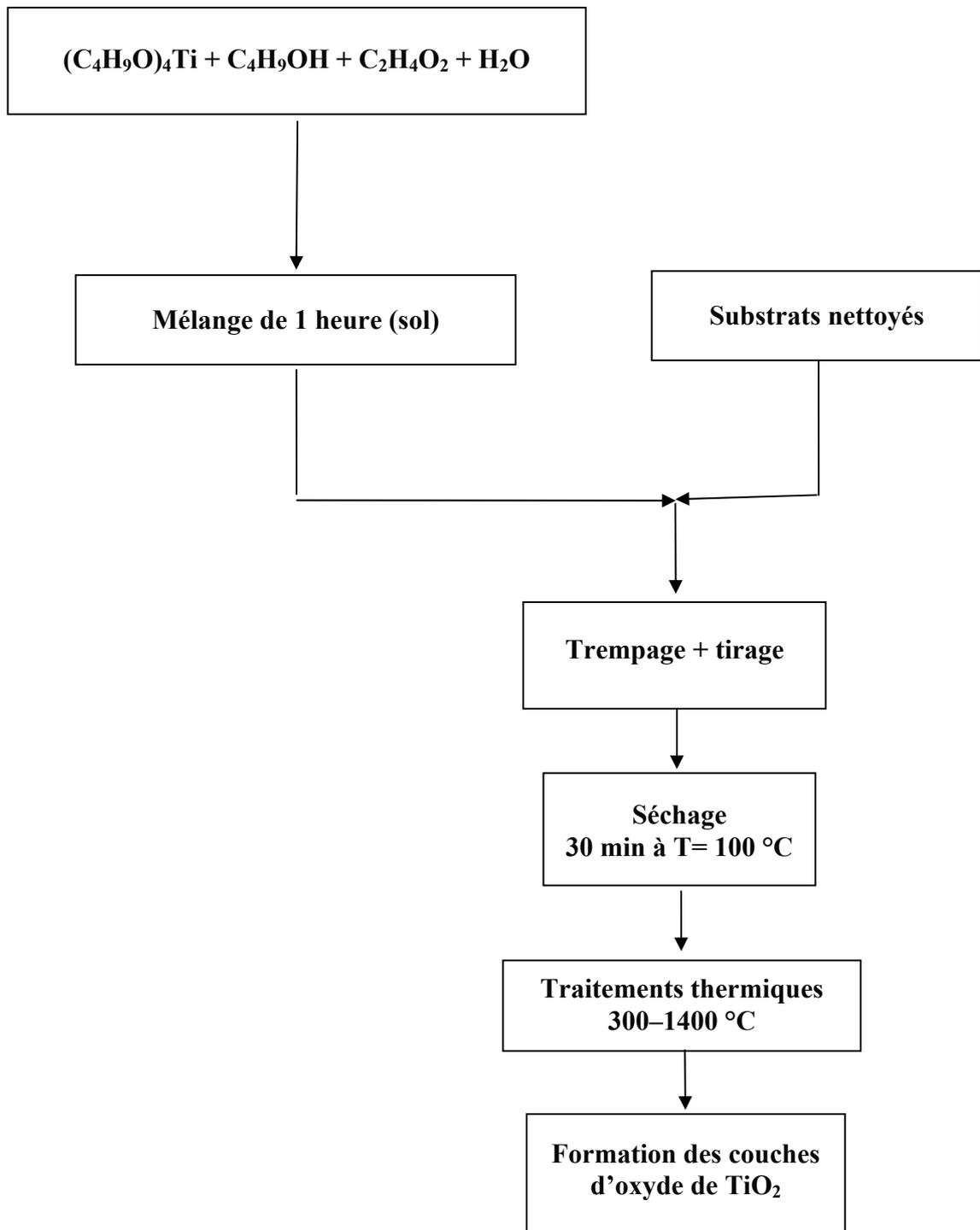


Figure 19 : Différentes étapes de préparation des couches minces d'oxyde de titane.

**III.1.2. CHOIX DES SUBSTRATS :**

Il est bien connu que la nature et l'état de surface du substrat conditionnent la microstructure et la qualité du dépôt. Le substrat ne doit pas contaminer le film et doit assurer une bonne adhérence des dépôts. Des substrats de verre, ITO et de saphir seront utilisés dans le cadre de ce travail. Les caractéristiques de ces trois substrats sont présentées ci-dessous.

**a) LES LAMES DE VERRE :**

Les substrats sont des lames de verre industriel; dont l'indice de réfraction est de 1,513 pour une longueur d'onde de 632,8 nm. Cependant leur utilisation est limitée, car leur température de ramollissement est de 500 °C. D'autre part, ces substrats s'adaptent bien pour la caractérisation optique de nos couches. Les lames de verre ont les dimensions suivantes : 26 x 15 x 1 mm.

**c) LES LAMES ITO :**

Pour les essais électriques, nous utilisons des substrats en ITO (Indium tin oxide  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ ) de couches transparentes conductrices de haut indice de réfraction. Ces substrats ont les mêmes dimensions que les substrats en verre.

**d) SAPHIR :**

Ces substrats présentent un excellent état de surface et de plus, ils permettent d'effectuer des recuits à des températures élevées. Ces derniers sont complètement opaques.

Les substrats sont des lames rectangulaires (verre et ITO) et pastilles (saphir). Ils doivent être dépourvus de graisse et de rayure, pour assurer une bonne adhérence et permettre un dépôt uniforme sur l'ensemble de la surface.

**III.1.3. NETTOYAGE DES SUBSTRATS :**

La qualité du dépôt des échantillons dépend de la propreté et l'état de surface du substrat. Le nettoyage est donc une étape importante : il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière et vérifier que la surface du substrat ne comporte à l'œil nu, ni rayures ni défauts de planéité. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur les substrats, et son uniformité (épaisseur constante).

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

- Nettoyage dans un bain d'acétone soumis à des ultra-sons pendant 15 min à la température ambiante.
- Rinçage avec de l'eau distillée.
- Nettoyage avec le méthanol.
- Rinçage avec de l'eau distillée.
- Séchage des échantillons.

#### **III.1.4. LE DISPOSITIF D'ELABORATION PAR LA METHODE DE TREMPAGE-TIRAGE :**

Dans cette partie, nous présentons la technique permettant l'élaboration des couches minces, ainsi que les différentes méthodes de caractérisation de leurs propriétés.

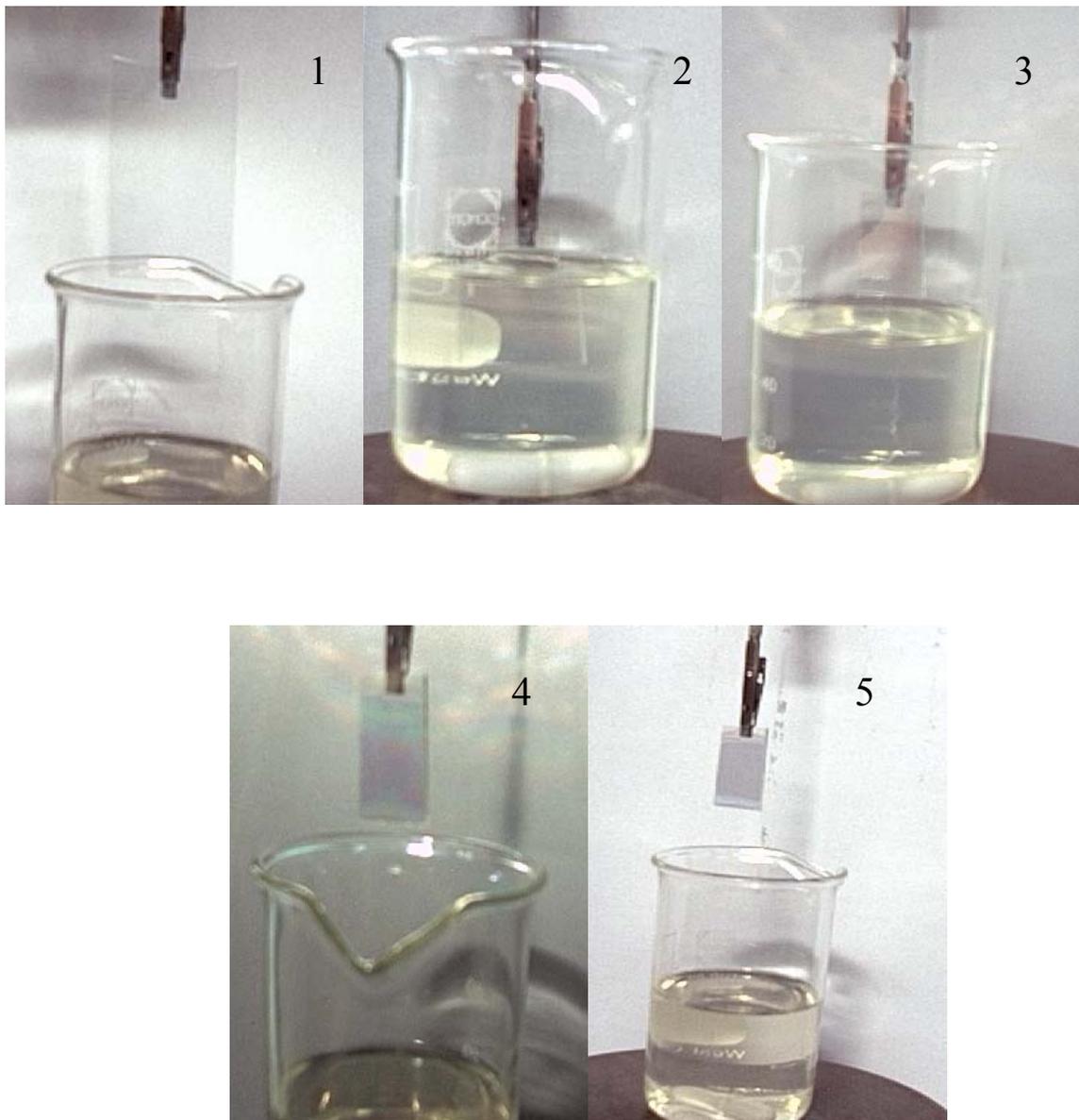
Le dépôt des couches minces de  $\text{TiO}_2$  sur un substrat en verre de silice, ou d'ITO par la voie sol-gel est réalisé grâce à un dispositif de trempage conçu et réalisé par l'équipe d'Opto-céramique du laboratoire de céramiques (Fig. 20).

L'échantillon est soigneusement disposé au-dessus de la solution. Il est fixé par une pince et descendu à une vitesse constante; une fois le substrat immergé dans la solution, on laisse quelques minutes pour stabiliser et homogénéiser la solution. Et puis nous le remontons à une vitesse constante. La stabilité de la solution est primordiale pour éviter la formation de traces sur l'échantillon, traces qui sont généralement dues à la présence de petites vaguelettes. Nous laissons notre échantillon 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.

La figure 21 illustre les différentes étapes de la formation d'une couche mince par trempage-retrait.



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



**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 récipient 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 la 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).

### III.1.5. OPTIMISATION DES PARAMETRES DE DEPOT :

Afin d'obtenir des couches minces reproductibles et ayant une bonne adhérence, nous nous sommes attelés à étudier l'influence des différents paramètres agissant directement sur le dépôt de la couche mince. La mise au point des différents paramètres de dépôt a nécessité plusieurs essais.

Comme toute réaction chimique, la transition sol-gel est sensible à son environnement. Parmi les principaux facteurs contrôlant ce processus, nous pouvons citer : la nature du catalyseur, la concentration de la solution de dépôt, le PH de la solution, le taux d'humidité de l'air et la température de la salle de préparation.

La température de la salle est le premier paramètre à considérer. En effet, elle influe fortement sur les vitesses d'hydrolyse et de condensation de la préparation du sol, plus elle est élevée et plus les cinétiques de réaction sont rapides. La concentration de la solution intervient de manière notable lors de la phase de condensation. En effet, plus elle est faible et plus les molécules aptes à se lier sont éloignées les unes des autres, ce qui retardera la réaction de condensation.

Les alkoxydes n'étant pas miscibles dans l'eau, il est impérieux de les mélanger avec un solvant organique. Alors il est préférable d'utiliser comme solvant l'alcool correspondant au ligand  $-(OR)$  de l'alkoxyde. Cette précaution nous évitera d'éventuelles réactions entre les différents composants susceptibles de modifier les cinétiques des réactions. De plus, les différentes réactions d'hydrolyse et de condensation produiront l'alcool correspondant au ligand  $-(OR)$  de l'alkoxyde. Ce qui servira à homogénéiser la solution de dépôt. La solution de départ est appelée Sol. Etant donné les mécanismes réactionnels mis en jeu lors de la gélification, il semble évident que le PH de la solution va jouer un rôle important dans l'évolution de ces réactions. En effet, les ions  $(H_3O)^+$  et  $(OH)^-$  n'ont pas la même influence sur les deux types de réactions :

- Le cation hydronium  $(H_3O)^+$  attiré par l'oxygène, facilitera la réaction d'hydrolyse en substituant des groupements  $-(OR)^-$  aux anions  $-(OH)^-$ .
- L'anion hydroxyle  $(OH)^-$  attiré par le titane électro-négatif, privilégiera la condensation (formation de liaisons  $Ti-O-Ti-O-Ti$ ).

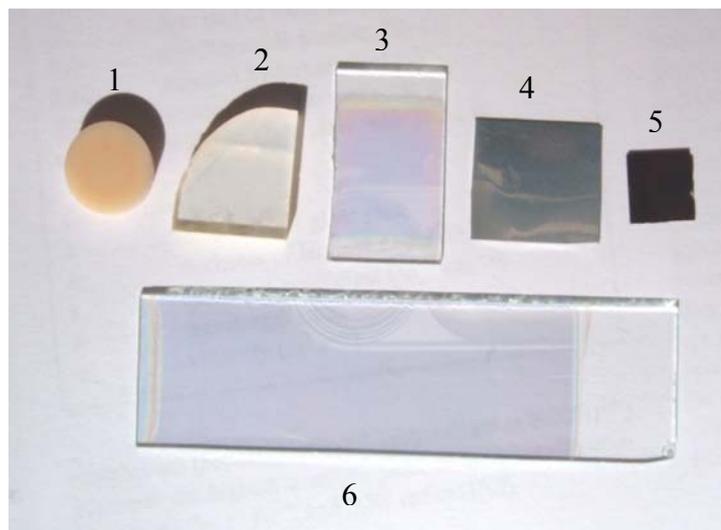
**III.1.6. DEPOT DES COUCHES MINCES :**

Lorsqu'un substrat (lame de verre, ITO ou saphir) soigneusement lavé et séché est trempé dans la solution de dépôt aux conditions de la salle de préparation (à la température ambiante et le taux d'humidité égal 38%). Après 10 minutes de maintien dans la solution, nous les retirons de celle-ci à une vitesse contrôlée. La couche mince de couleur blanchâtre se forme sur le substrat (Les différentes étapes du procédé de dépôt sont illustrées sur la figure 21). Après chaque trempage, les échantillons sont séchés à la lumière d'une lampe de puissance de 500W pendant 30 minutes à une distance de 40 cm (ou séchage à la température 100 °C).

**a) PROCEDURE DE RECUIT :**

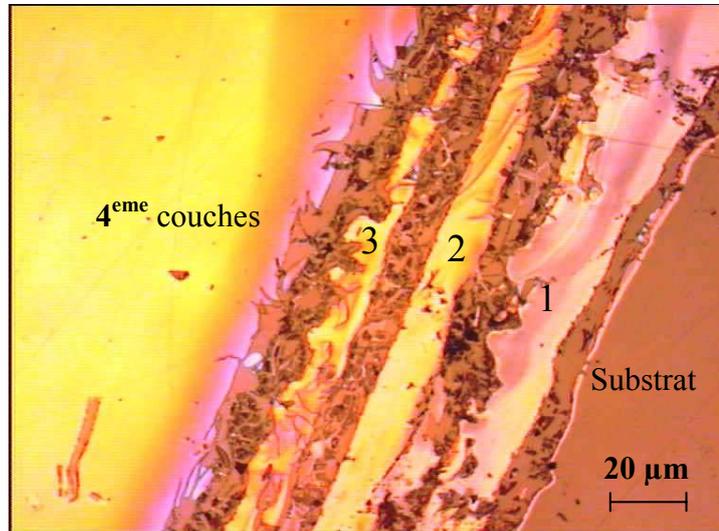
Nous étudions l'influence des traitements thermiques sur les propriétés structurales, optiques et électriques de  $\text{TiO}_2$ . Le recuit sur les substrats en verre et en ITO se font dans un intervalle de température allant de 300 à 500 °C, alors pour le substrat en saphir le recuit se fait de 600 à 1400 °C. Les échantillons sont chauffés avec une vitesse de chauffage de 5 °C.min<sup>-1</sup>.

La figure 22 représente les échantillons élaborés par voie sol-gel avec une vitesse de tirage de 0,6 cm.s<sup>-1</sup>, les couches minces de  $\text{TiO}_2$  sont déposées sur différents substrats (saphir, ITO, Al, Si et verre).



**Figure 22 :** Les images des films minces déposés sur différents substrats : Saphir (1) et (2), ITO (3), Al (4), Si (5) verre (6).

La figure 23 montre une image de différentes couches minces de  $\text{TiO}_2$  déposées sur un substrat en saphir.



**Figure 23 :** Micrographie de différentes couches minces de  $\text{TiO}_2$  déposées sur un substrat en saphir.

La synthèse de l'oxyde de titane par voie sol-gel, en milieu organique, se fait selon la réaction de polycondensation.

### III.1.7. REACTION DE POLYCONDENSATION :

La réaction chimique de polycondensation se fait en deux étapes :

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

#### a) HYDROLYSE PARTIELLE :

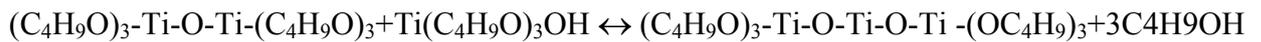
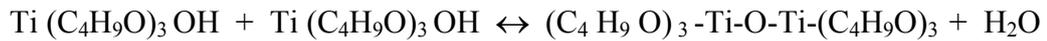
Par hydrolyse de l'alkoxyde de Titane  $\text{Ti-OR}$ , il y a formation de fonction Titanol ( $\text{Ti-OH}$ ) et d'un alcool  $\text{R-OH}$ . Cette réaction se fait en présence de l'alcool correspondant à l'alkoxyde de Titane, c'est le butanol ( $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ ). Ce dernier permet 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 ( $-\text{OH}$ ) 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) REACTION DE CONDENSATION :

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



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

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

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 où 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. METHODES D'ANALYSE DES COUCHES MINCES ELABOREES :

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

**III.2.1. ÉTUDES STRUCTURALES :****III.2.1.1. ANALYSE CALORIMETRIQUE DIFFERENTIELLE (DSC) :**

Nous avons utilisé un analyseur SETARAM DSC92 pour suivre l'évolution structurale de notre poudre, le cycle thermique appliqué consiste en un chauffage de l'ambiante jusqu'à la température 520 °C, avec un maintien de 5 minutes à cette température et une vitesse de chauffage de 5 °C.min<sup>-1</sup>.

**III.2.1.2. DIFFRACTOMETRE DES RAYONS X :**

La diffraction des rayons X (DRX) permet l'analyse qualitative et quantitative de la matière à l'état condensé. La forme des pics de diffraction peut être reliée à la microstructure cristalline. La connaissance des positions des pics de diffraction et les intensités des faisceaux diffractés permet l'identification des phases présentes, la mesure des contraintes résiduelles, le paramètre de maille, et la taille des grains.

Les analyses de diffraction des rayons X ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre de marque Siemens D5000 ADVANCE de l'université de Ouargla et celui du Centre de Développement des Technologies Avancées (CDTA) Alger. Le balayage a été fait pas à pas, entre 10 et 70. Les spectres de diffraction des rayons X ont été enregistrés avec une anticathode de cuivre ( $I = 30 \text{ mA}$  et  $V = 40 \text{ KV}$ ), en utilisant la radiation  $K\alpha$  de longueur d'onde  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ .

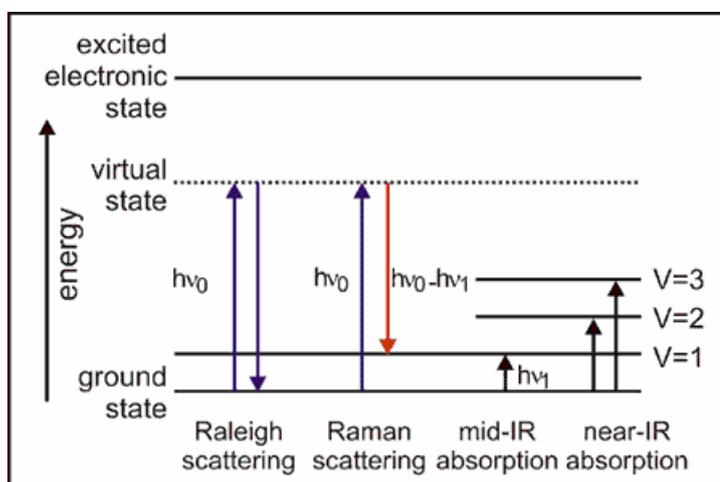
**IV.2.1.3. SPECTROSCOPIE RAMAN :**

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 l'autre partie est diffusée soit avec la même fréquence, c'est la diffusion élastique ou Rayleigh, ou 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 24 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,  $h\nu_0$ .



**Figure 24 :** Diagramme des niveaux d'énergie pour différentes transitions en spectroscopie vibrationnelle.

Comme la spectroscopie IR, la spectroscopie Raman met en jeu les états d'énergie vibrationnels et rotationnels d'une molécule et donne des renseignements sur la structure des composés : nature et environnement des atomes, distances inter-atomiques, 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.

Dans notre étude nous avons utilisé la rétro-diffusion ( $\mu$ -Raman). Le dispositif de Laboratoire Matériaux Optique Photonique et Systèmes CNRS UMR 7132, de l'Université de Metz est présenté sur la figure 25.



**Figure 25 :** Dispositif expérimental de la rétro-diffusion ( $\mu$ -Raman).

#### **III.2.1.4. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE PAR TRANSFORMATION DE FOURIER :**

On utilise un spectromètre IR à transformée de Fourier de type GENESIS II DTGS (du laboratoire microstructures et défauts dans les matériaux (LMDM), université de Constantine), piloté par ordinateur pour obtenir des spectres de vibration infra-rouge, qui caractérisent les échantillons. Les traitements des spectres se font à l'aide du logiciel EZ-OMNIC.

Le banc optique de haute sensibilité du 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.

#### **III.2.1.5. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB) :**

La microscopie électronique à balayage (MEB) a le grand avantage de pouvoir donner une image topographique réelle de la surface. L'étude d'une image permet de visualiser la forme, les dimensions des particules et permet d'accéder à une description morphologique et structurale de la surface. Les résultats obtenus par cette technique semblent bien performants, notamment dans la gamme des cristallites dont la taille varie du nano jusqu'au micromètre.

Les images de nos échantillons sont obtenues à l'aide d'un microscope électronique à balayage de type Philips XL30, du laboratoire microstructures et défauts dans les matériaux (LMDM), université de Constantine.

#### **III.2.1.6. MICROSCOPIE OPTIQUE :**

L'évolution des couleurs des échantillons avec les traitements thermiques et le nombre des couches déposées a été suivie à l'aide d'un microscope optique de type AXIOVERT25 , Bx51M relié à un micro-ordinateur sur lequel s'affichent les micrographies.

#### **III.2.1.7. ANALYSE DE LA COMPOSITION DES COUCHES :**

La fluorescence X est une technique d'analyse élémentaire non-destructive de l'échantillon. Elle est utilisée pour l'analyse de la composition chimique des matériaux minéraux (céramiques, verre ...). L'analyse quantitative sert à différencier et à caractériser les matériaux.

La technique d'analyse comprend deux parties :

- Une source d'excitation : provoque l'émission d'un spectre de rayons X caractéristique de la composition de l'objet;
- Un détecteur et un analyseur de rayonnement : identifient les raies composant le spectre [89].

#### **III.2.1.8. PROFILO-METRE :**

Nous avons utiliser un profilo-mètre (Dektak) (université de Skikda) 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 125 mm. 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.

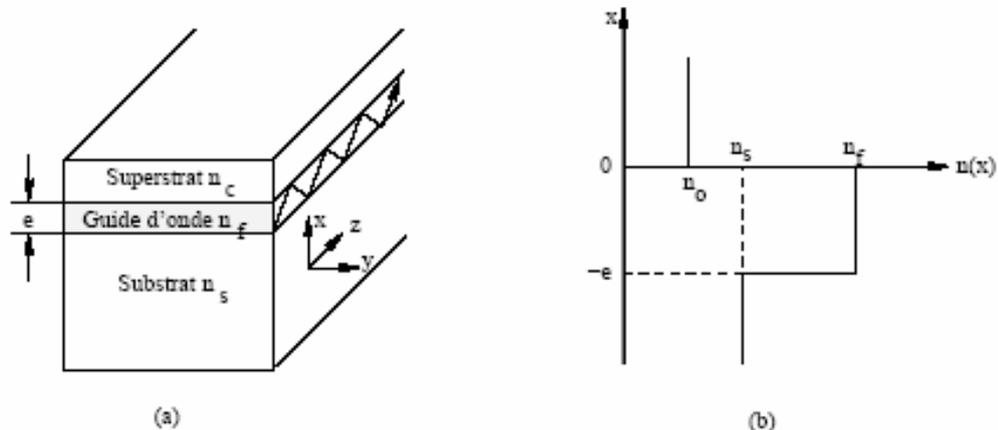
### III.2.2. ÉTUDES OPTIQUES :

Nous verrons dans le chapitre 4 que les films de  $\text{TiO}_2$  présentent des propriétés de guidage d'ondes optiques. Cette particularité sera exploitée, pour analyser les films par spectroscopie des lignes noires.

C'est pourquoi nous présenterons dans cette partie brièvement les guides d'onde planaires, puis nous décrirons la technique de couplage par prisme, la méthode de spectroscopie des lignes noires.

#### GUIDES D'ONDE PLANAIRES :

Un guide d'onde planaire, est généralement représenté par un milieu diélectrique d'épaisseur  $e$  et d'indice  $n_f$ , limité de part et d'autre par un substrat et un superstrat (en général l'air) d'indices respectifs  $n_s$  et  $n_c$ , inférieurs à  $n_f$  (Figure 26). Les guides plans étudiés dans ce travail présentent un profil à saut d'indice (indice de réfraction constant sur toute l'épaisseur) (Figure 26 b).



**Figure 26 :** Représentation d'un guide d'onde planaire.

#### PROPAGATION DE LA LUMIÈRE DANS UN GUIDE D'ONDE PLANAIRE :

Le modèle de la théorie des rayons permet une approche très simplifiée de l'étude des processus de guidage dans une structure planaire. D'après les lois de Descartes il est possible de déterminer si la réflexion d'un rayon lumineux à l'intérieur d'un guide est totale ou partielle.

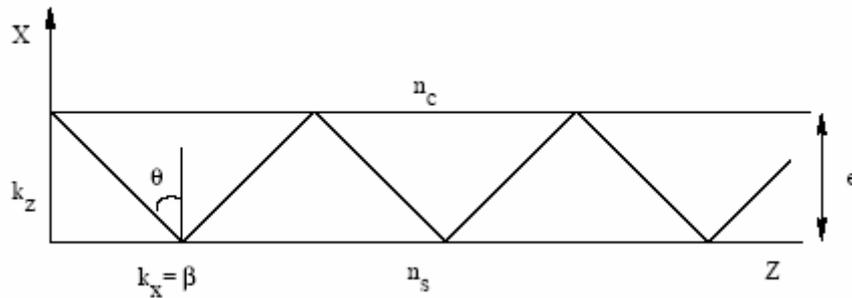
On considère un guide, constitué d'une couche diélectrique d'indice  $n_f$  et d'épaisseur  $e$ , déposée sur un substrat d'indice  $n_s$  et recouvert d'un superstrat (en général l'air) d'indice  $n_0$ , avec la condition  $n_f > n_s$ .

L'onde lumineuse est totalement réfléchie si son angle d'incidence  $\theta$  par rapport à la normale aux interfaces est supérieur aux angles critiques  $\theta_c$  et  $\theta_s$  définis par :

$$\theta_s = \arcsin \frac{n_s}{n_f}$$

$$\theta_c = \arcsin \frac{n_c}{n_f}$$

Dans cette structure, un mode guidé peut se propager selon une trajectoire en "zigzag" sous forme d'un rayon lumineux subissant des réflexions totales aux interfaces couche substrat et couche–superstrat (Figure 27).



**Figure 27** : Schéma de propagation d'un rayon lumineux dans un guide d'onde planaire.

Le vecteur  $k$ , caractéristique de la propagation, est orienté suivant la normale à la surface du plan d'onde et sa norme est définie par :

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi}{\lambda_0} n_f = \frac{\omega}{v_f}$$

Où :

$k_0$  : vecteur d'onde dans le vide.

$\lambda_0$  : longueur d'onde dans le vide.

$\lambda$  : longueur d'onde dans le guide.

$v_f$  : vitesse de propagation dans le guide.

Les modes guidés sont généralement caractérisés par leur constante de propagation  $\beta$  :

$$\beta = \frac{\omega}{v_p} = k_0 n_f \sin \theta$$

Où

$v_p$  : la vitesse de phase du mode guidé.

$\omega$  : fréquence de propagation du signal.

Dans cette formule  $\theta$  ne prend que des valeurs discrètes correspondant aux différents modes guidés. Soit  $N_m$  la constante de propagation normalisée ou indice du mode  $m$  définit par :

$$N_m = \frac{\beta}{k_0} = n_f \sin \theta$$

Pour obtenir un mode guidé, les conditions suivantes doivent être satisfaites :

$$k_0 n_s < \beta < k_0 n_f \text{ Ou}$$

$$n_s < N_m < n_f$$

Le traitement complet à partir de ces équations aboutit à une équation qui lie tous les paramètres du guide  $n_s$ ,  $n_f$ ,  $n_c$ , son épaisseur  $e$  et l'indice effectif  $N_m$ .

Il a ainsi été possible d'établir l'équation de dispersion pour les modes TE ("transverse électrique" tel que la direction de propagation soit normale au champ électrique contenu dans le plan du film) :

$$\frac{2\pi}{\lambda_0} e \sqrt{n_f^2 - N_m^2} = \arctan \left( \sqrt{\frac{N_m^2 - n_c^2}{n_f^2 - N_m^2}} \right) + \arctan \left( \sqrt{\frac{N_m^2 - n_s^2}{n_f^2 - N_m^2}} \right) + m\pi$$

L'équation de dispersion pour les modes TM ("transverse magnétique" tel que la direction de propagation soit normale au champ magnétique lui-même contenu dans le plan du film) s'écrit :

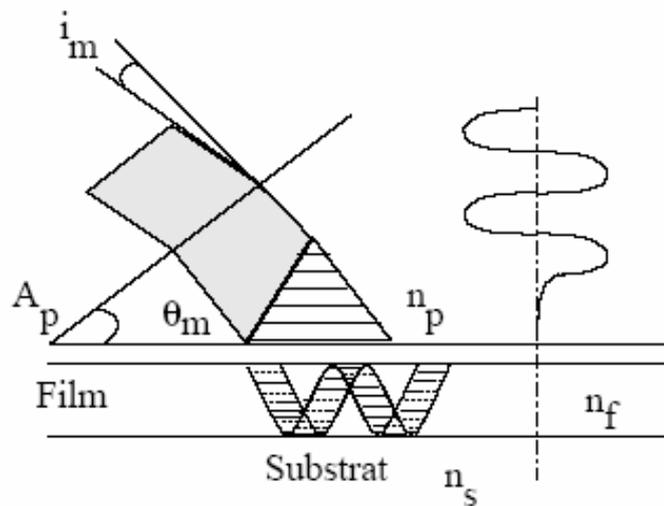
$$\frac{2\pi}{\lambda_0} e\sqrt{n_f^2 - N_m^2} = \arctan\left(\frac{n_f^2}{n_c^2} \sqrt{\frac{N_m^2 - n_c^2}{n_f^2 - N_m^2}}\right) + \frac{n_f^2}{n_s^2} \arctan\left(\sqrt{\frac{N_m^2 - n_s^2}{n_f^2 - N_m^2}}\right) + m\pi$$

Dans ces expressions  $m$  est un entier indiquant le mode guidé. Le guide est dit monomode s'il n'admet qu'un seul mode guidé et multimode s'il en admet plusieurs.

Un traitement rigoureux et détaillé de ces modes de radiation est donné dans l'ouvrage cité en référence [90].

### COUPLAGE PAR PRISME :

C'est une méthode non destructive qui consiste à placer un prisme d'indice  $n_p$  supérieur à celui  $n_f$  du film, parallèlement à la surface du guide d'onde. Le prisme est éclairé sur sa face d'entrée par un faisceau laser faisant un angle d'incidence  $i_m$ . Le faisceau réfracté arrive sur la base du prisme avec un angle  $\theta$  (Figure 28).



**Figure 28** : Méthode de couplage par prisme.

Pour certains angles d'incidence  $\theta_m$  (angles synchrones), il s'établit un champ évanescent dans le gap d'air, avec excitation des modes guidés. On parlera d'effet tunnel optique par analogie avec l'effet tunnel quantique. Les conditions nécessaires pour le transfert de la lumière dans le guide sont les suivantes :

- le faisceau laser doit avoir la même polarisation (TE ou TM) que le mode à exciter.

- la projection du vecteur d'onde de l'onde incidente à l'interface prisme/gap d'air suivant la direction de propagation doit être égale à la constante de propagation du mode guidé à exciter ( $B = k_0 n_p \sin \theta_m$ ) : c'est la condition d'accord de phase.
- Le gap d'air doit avoir une épaisseur optimale.

L'angle  $i_m$  (en degré) du faisceau incident (condition d'accord de phase), repéré par rapport à la normale à la face d'entrée du prisme, est lié à l'indice effectif  $N_m$  du mode correspondant par la relation :

$$N_m = n_p \sin \left( A_p + \arcsin \left( \frac{\sin i_m}{n_p} \right) \right)$$

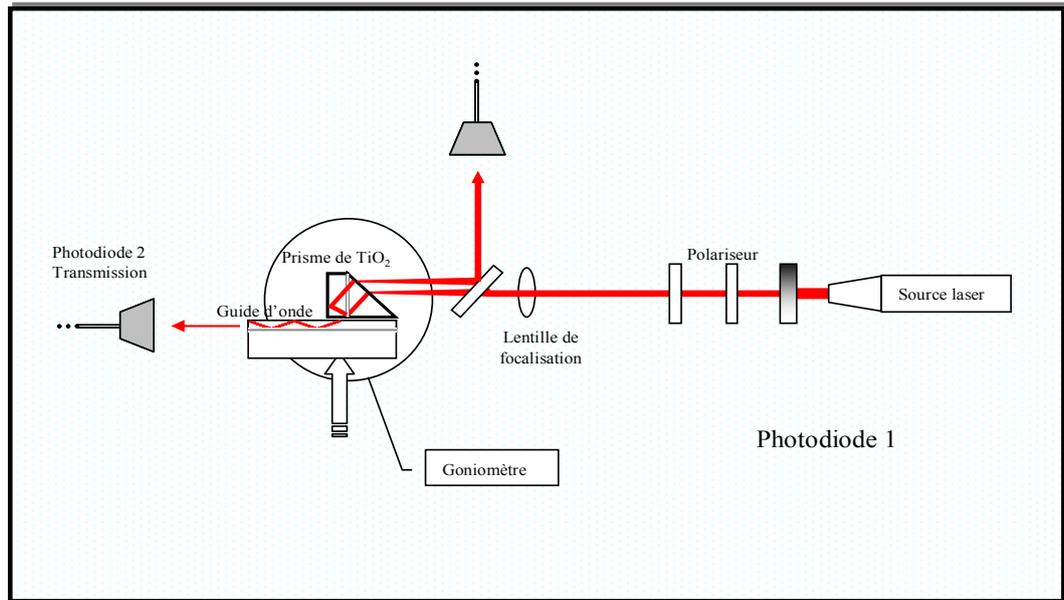
Où  $n_p$  représente l'indice du prisme et  $A_p$  l'angle du prisme exprimé en degré.

### III.2.2.1. SPECTROSCOPIE DES LIGNES NOIRES (M-LINES) :

Cette méthode permet la détermination des paramètres optogéométriques (indice de réfraction et épaisseur). Elle a été largement discutée par Ulrich et Torge [91]. Elle présente l'avantage d'être précise, non destructive et simple par rapport à d'autres techniques comme l'ellipsométrie ou la profilométrie.

Le principe consiste à coupler un faisceau laser dans le guide grâce à l'utilisation d'un prisme isocèle de haute qualité optique et d'indice de réfraction adapté au film, et de mesurer ainsi les angles d'incidence  $i_m$ , sur la face d'entrée du prisme pour lesquels il y a propagation du mode  $m$  dans le guide. On focalise le faisceau laser sur le point de couplage film-prisme. Dans le cône de lumière réfléchi on observera une ligne noire (lumière propagée dans le guide) si parmi les rayons du faisceau incident, certains tombent sur la base du prisme suivant l'accord de phase d'un mode. La ligne noire correspond à l'absence dans le faisceau réfléchi de la partie d'énergie injectée dans la couche.

La détermination de la position des raies se fait sur un écran placé en sortie du prisme. Le prisme avec le film sont montés sur une platine tournante équipée de translateurs xyz. Les angles  $i_m$  sont déterminés en positionnant la ligne noire correspondant au mode guidé  $m$  sur un réticule (Figure 29).



**Figure 29 :** Dispositif expérimental de spectroscopie des lignes noires (M-Lines).

#### a) MESURE DU COEFFICIENT D'ATTENUATION

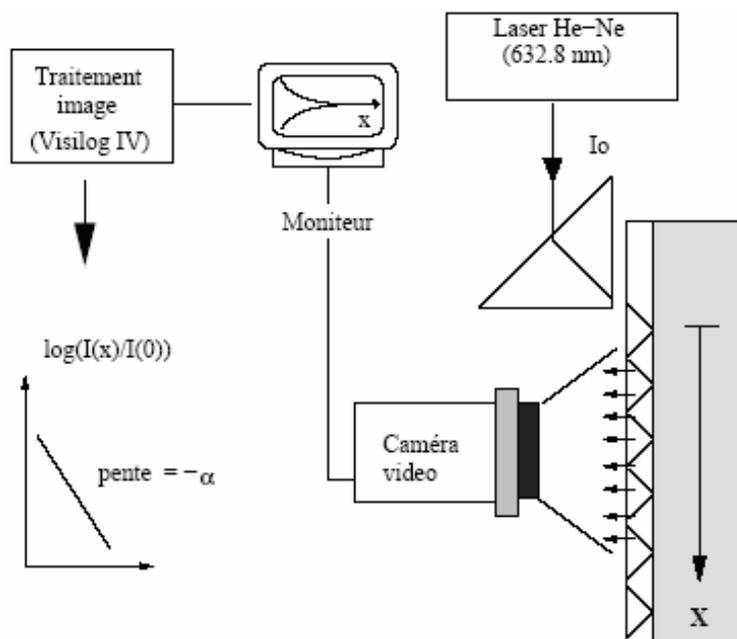
Cette mesure effectuée par analyse de la lumière diffusée le long de la propagation (diffusion Rayleigh) permet de confirmer la qualité du film. Le montage expérimental employé est décrit sur la figure 30.

Ce dispositif est constitué d'un laser Hélium-Néon ( $\lambda=632,8 \text{ nm}$ ), d'un prisme (LaSF35) à angle droit, qui permet d'injecter la lumière dans le guide d'un polariseur placé devant le prisme permettant de sélectionner les modes guidés à exciter (TE ou TM). Une analyse très fine de la trace de propagation se fait grâce à une caméra numérique suivi d'un traitement d'image performant.

L'intensité  $I_{diff(x)}$  est proportionnelle à l'intensité  $I_x$  du mode guidé à la position  $x$ .  $I_x$  et donc  $I_{diff(x)}$  décroissent exponentiellement en fonction de  $x$ . En échelle semi-logarithmique, on obtient une droite dont la pente représente le coefficient d'atténuation  $\alpha$  en dB/cm selon :

$$\alpha(\text{dB/cm}) = -\left(\frac{10}{\Delta x}\right) \log\left(\frac{I_{diff}(x + \Delta x)}{I_{diff}(x)}\right)$$

L'utilisation de cette méthode permet l'enregistrement rapide de l'intégralité de la ligne de propagation et renseigne sur la qualité du guide.



**Figure 30 :** Dispositif de mesure de pertes.

### III.2.2.2. SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE :

Les spectres UV-Visible des échantillons sont obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre à double faisceau de type SHIMADZU (UV3101PC). Ce dernier est piloté par ordinateur et sa gamme de travail varie entre 190–3200 nm, le traitement des spectres s'effectue à l'aide du logiciel UVPC.

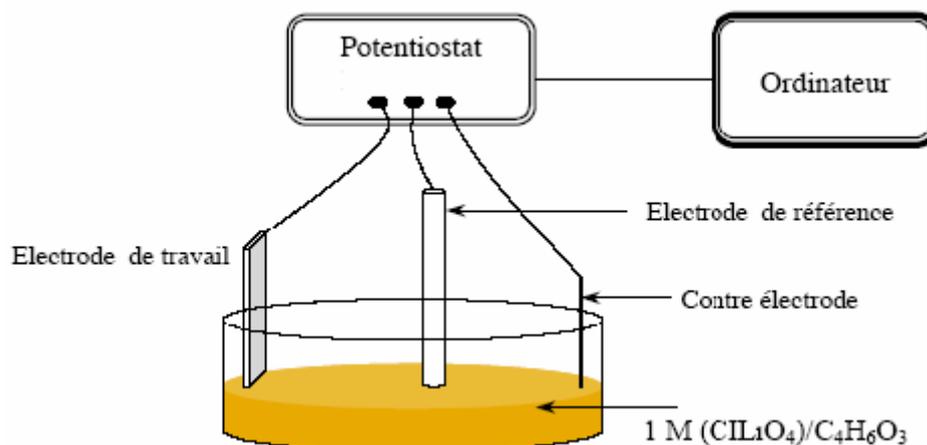
### III.2.3. ÉTUDES DES PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES :

#### III.2.3.1. POTENTIOSTAT :

Le potentiostat est un amplificateur suiveur de tension qui commande et mesure la tension entre l'électrode de travail et une électrode de référence en solution. Pour une tension donnée, il mesure aussi le courant qui traverse la solution entre l'électrode de travail et une contre électrode (Fig. 31). Nous avons affaire à un circuit à trois électrodes qui est utilisé couramment en électrochimie.

### a) L'ELECTRODE DE TRAVAIL :

C'est l'électrode dont le potentiel et le courant sont mesurés. Elle représente la surface d'étude dont on veut connaître les caractéristiques. Dans notre travail, nous faisons varier celle-ci en fonction de l'épaisseur de la couche mince de l'oxyde de titane. Une seule face de l'échantillon est en contact avec la solution.



**Figure 31** : Une cellule à trois électrodes.

### b) ELECTRODE DE REFERENCE :

L'électrode de référence est le deuxième composant-clé de toute cellule électrochimique. Cette électrode possède un potentiel spécifique et constant, ce qui permet d'imposer un potentiel défini à l'électrode de travail. Ceci est important, étant donné que le potentiostat ne permet de contrôler que la différence de potentiel imposé entre deux électrodes.

L'électrode de référence est utilisée pour mesurer la tension de l'électrode de travail. Une électrode de référence devrait posséder des propriétés électrochimiques constantes aussi longtemps qu'aucun courant ne la traverse.

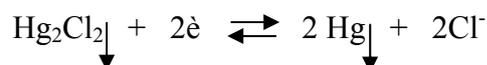
Par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH), les électrodes les plus utilisées sont :

- L'électrode au calomel saturée (ECS) :  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}_{\text{sat}}$ ,  $E_{\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}} = 245 \text{ mV}$ .
- L'électrode au chlorure d'argent saturée :  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{sat}}$ ,  $E_{\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{sat}}} = 199 \text{ mV}$ .

Leurs potentiels sont mesurés par rapport à l'ENH dont le potentiel vaut zéro par convention. Pour les solutions aqueuses, l'électrode de référence adoptée par convention

(internationale) pour exprimer les potentiels d'électrode relatifs est l'électrode normale à hydrogène (ENH). Dans la pratique, l'électrode à hydrogène étant d'une utilisation difficile, on a été conduit à lui préférer des électrodes opérationnelles basées sur d'autres systèmes électrochimiques plus commodes que celui de l'hydrogène. Parmi ces électrodes, l'électrode au calomel saturé (ECS) est la plus utilisée. C'est une électrode de mercure (Hg) enrobée de calomel ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ), difficilement soluble en contact avec une solution de KCl saturé.

Schématiquement, on la présente par :  $\text{KCl}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$ . La réaction à l'électrode se ramène à la réduction du calomel en mercure métallique et en anion chlore :



Le potentiel de cette électrode est :

$$E_{\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = 0.2678 - 0.059 \log a_{\text{Cl}^-}$$

Où  $a_{\text{Cl}^-}$  est l'activité de l'ion  $\text{Cl}^-$ ,  $a_{\text{Cl}^-}$  est proportionnelle à la concentration des anions  $\text{Cl}^-$ .

C'est donc une électrode du sel saturé KCl. Ce qui contrôle le potentiel de l'électrode est donc la concentration des anions  $\text{Cl}^-$ . Il suffira de saturer la solution en  $\text{Cl}^-$  par addition de KCl par exemple pour que le potentiel demeure stable. Celui-ci est égal dans ces conditions (+0,245 V) par rapport à l'électrode à hydrogène (ENH) à 25 °C.

$$\text{à } 25 \text{ °C } E_{\text{ECS}} = + 0,245/\text{ENH}$$

Pour éviter des dommages à l'électrode de référence, celle-ci doit être immergée dans une solution de sel (saturé), qui est connectée à l'électrolyte utilisé par un pont électrolytique contenant le même sel.

### c) LA CONTRE ELECTRODE :

La contre électrode est un conducteur qui ferme le circuit de la cellule et permet la circulation du courant électrique dans l'électrode de travail à travers la solution. Elle est en général en métal inerte comme le platine et le graphite.

La cellule est faite dans un matériau inerte en général il s'agit du verre, plexiglas ou Téflon dans lequel a été fabriquée la cellule que nous avons utilisée.

#### III.2.3.1.1. CARACTERISTIQUE COURANT-TENSION

A l'aide du montage à trois électrodes et d'un programme "Corr", les caractéristiques sont simplement obtenues en enregistrant sur une table (X, Y), le courant (voie Y) qui circule

entre l'électrode de travail et la contre électrode en fonction de la polarisation  $V$  (voie X) imposée à l'électrode de travail par rapport à la référence.

Les courbes  $I = f(V)$  sont donc déterminées en appliquant un potentiel entre une électrode de travail et une électrode de référence, un courant stationnaire s'établit après un certain temps et il est mesuré entre l'électrode de travail et une contre électrode.

Le pilote délivre une tension qui varie alors soit comme une simple rampe, soit comme des balayages aller-retour si on désire observer l'évolution de cette caractéristique. Toutes les mesures sont effectuées à l'air. Pour les mesures sous éclairement, on utilise une lampe Xénon.

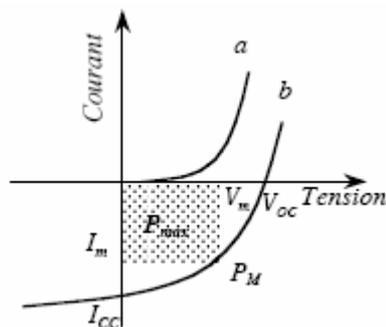
A partir des courbes courant-tension dans l'obscurité et sous éclairement nous pouvons déterminer les paramètres des cellules photovoltaïques.

**III.2.3.1.2. PARAMETRES DES CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES :**

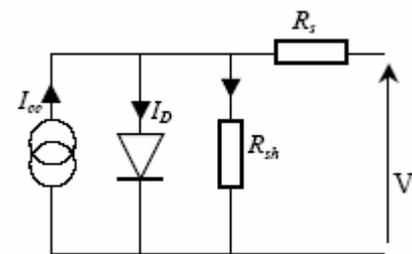
Une cellule photovoltaïque est caractérisée par un rendement de conversion  $\eta$ , une tension à circuit ouvert  $V_{OC}$ , un courant de court circuit  $I_{CC}$  et un facteur de forme  $ff$ . Les caractéristiques courant tension sont utilisées pour déterminer ces paramètres [92].

**III.2.3.1.2.1. CARACTERISTIQUE COURANT TENSION ET SCHEMA EQUIVALENT :**

La figure 32 représente une caractéristique courant-tension d'une cellule photovoltaïque. Dans le cas d'une cellule photovoltaïque réelle, d'autres paramètres tenant compte des effets résistifs, des recombinaisons, des fuites vers les bords, doivent être pris en considération. Le schéma équivalent est représenté sur la figure 33 par un générateur de courant  $I_{cc}$ , une diode et deux résistances  $R_s$  et  $R_{sh}$ .



**Figure 32 :** Caractéristique courant-tension d'une cellule photovoltaïque : obscurité (a) sous éclairement (b).



**Figure 33 :** Schéma équivalent de la cellule.

- $R_s$  est une résistance série liée à la résistivité volumique et à l'impédance des électrodes et des matériaux. La pente de la courbe courant-tension au point  $V_{oc}$  représente l'inverse de la résistance série ( $1/R_s$ ).
- $R_{sh}$  est une résistance shunt liée aux effets de bord et aux recombinaisons volumiques. La pente de la courbe courant tension au point  $I_{cc}$  représente l'inverse de la résistance shunt ( $1/R_{sh}$ ).

En général, la valeur de  $R_{sh}$  est plus grande que  $R_s$  d'au moins un ordre de grandeur. Pour minimiser les pertes, il faut diminuer  $R_s$  et augmenter  $R_{sh}$ . Le cas idéal est représenté par  $R_{sh}$  égale à l'infini et  $R_s$  égale à zéro.

Les paramètres des cellules photovoltaïques ( $I_{CC}$ ,  $V_{OC}$ ,  $ff$  et  $\eta$ ), extraits des caractéristiques courant-tension, permettent de comparer différentes cellules éclairées dans des conditions identiques.

**a) COURANT DE COURT-CIRCUIT  $I_{CC}$  :**

Le courant de court-circuit  $I_{cc}$  est le courant qui circule à travers la cellule sous illumination sans application de tension.

**b) TENSION A CIRCUIT OUVERT  $V_{OC}$  :**

La tension à circuit ouvert est obtenue quand le courant qui traverse la cellule est nul.

**c) FACTEUR DE FORME  $FF$  :**

La puissance fournie au circuit extérieur par une cellule photovoltaïque sous éclairement dépend de la résistance de charge (résistance externe placée aux bornes de la cellule). Cette puissance est maximale (notée  $P_{max}$ ) pour un point de fonctionnement  $P_M (I_M, V_M)$  de la courbe courant-tension (courants compris entre 0 et  $I_{CC}$  et tension comprise entre 0 et  $V_{OC}$ ) (Fig. 32). Ce point  $P_M$  est obtenu en modifiant la valeur de la résistance externe, quand l'aire du rectangle défini par les axes  $Ox$ ,  $Oy$  et les droites  $x = I_M$  et  $y = V_M$  passe par un maximum.

Le nom "facteur de forme" (*fill factor*) dérive de la représentation graphique. Il est défini par la relation suivante :

$$ff = \frac{P_{max}}{V_{oc} \times I_{cc}} = \frac{V_m \times I_m}{V_{oc} \times I_{cc}}$$

**d) LE RENDEMENT  $\eta$  :**

Le rendement,  $\eta$  (*efficiency*) des cellules PV désigne le rendement de conversion en puissance. Il est défini comme étant le rapport entre la puissance maximale délivrée par la cellule et la puissance lumineuse incidente,  $P_{in}$ .

$$\eta = \frac{P_{\max}}{P_{in}} = \frac{ff \times I_{cc} \times V_{oc}}{P_{in}}$$

Ce rendement peut être amélioré en augmentant le facteur de forme, le courant de court-circuit et la tension à circuit ouvert.

# **CHAPITRE IV**

## **RESULTATS ET DISCUSSIONS**

**INTRODUCTION :**

Dans le présent chapitre nous présentons et commentons les résultats obtenus par les diverses méthodes d'investigation.

Le but de cette étude est l'optimisation des conditions de dépôt des couches minces d'oxyde de titane, obtenues par la méthode "dip-coating" ou "trempage-retrait". Cette technique, est intéressante de par son coût de mise en œuvre peu élevé, permet aussi de déposer un revêtement sur un substrat de forme relativement complexe, sur une ou plusieurs faces, et admet un contrôle étroit de la microstructure des revêtements déposés et de leur épaisseur. En revanche, de nombreux paramètres doivent être ajustés pour contrôler la morphologie et l'adhérence des couches qui seront élaborées. Parmi ceux-ci, les plus importants sont les suivants :

- Vitesse de tirage.
- Traitement thermique.
- Nombre de dépôts dans le cas d'un processus multi-couches.
- Nature du substrat utilisé.

Nous avons étudié l'influence de ces paramètres dans le but d'obtenir des couches adhérentes, homogènes, denses, non fissurées et d'épaisseur contrôlée.

**IV.1. CARACTERISATION DE LA SOLUTION ET DE LA POUDRE :**

Afin d'étudier la stabilité de la solution de dépôt, nous l'avons soumise aux radiations d'une lampe de 500 W à 40 cm, ce qui correspond à une température voisine de 100 °C. Au bout de 30 jours apparaît une légère précipitation dans la solution. Au bout de 2 mois nous obtenons une poudre de couleur jaunâtre. L'analyse de celle-ci par la fluorescence X montre qu'elle contient le titane, l'oxygène ainsi que d'autres éléments organiques.

La figure 34 montre l'évolution du diagramme de diffraction des rayons X de la poudre obtenue à partir de la solution d'alkoxyde de titane après l'évaporation des composés organiques, recuites à 100 °C. Nous constatons, qu'elle est amorphe.

En comparant avec d'autres études : la cristallisation de la poudre obtenue à partir de l'alkoxyde de titane dépend des conditions de travail. Par exemple, dans le travail de Ivanda et *al.* [93], l'excellente maîtrise 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<sub>2</sub> obtenue par

voie 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 nano-particules d'anatase (la taille des grains est de 6 nm). Musé et *al* [94] ont obtenu une poudre de TiO<sub>2</sub> cristallisée en deux phases : l'anatase et brookite.

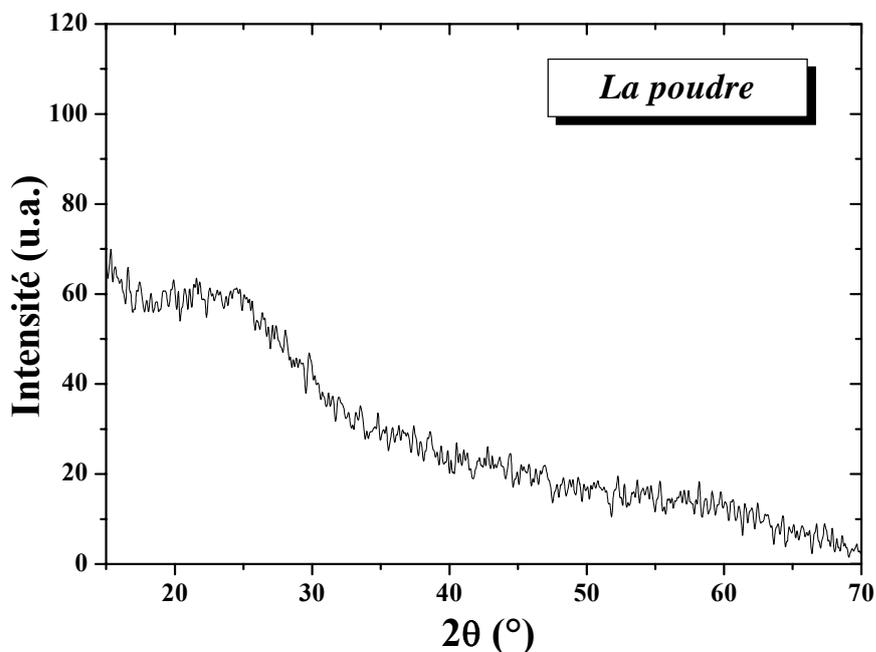


Figure 34 : Diagramme de diffraction des rayons X de la poudre.

D'après l'analyse du diagramme obtenu par diffraction des rayons X (Fig. 34), la poudre obtenue est amorphe. Il est donc nécessaire de faire un recuit à haute température pour cristalliser la poudre. Afin de suivre son évolution structurale avec la température, nous avons procédé à une analyse calorimétrique différentielle (DSC), par balayage à faible vitesse (5°C.min<sup>-1</sup>) entre la température ambiante et 550 °C (Fig. 35).

D'après la courbe d'analyse thermique (Fig. 35), nous constatons deux singularités :

- Un pic endothermique s'étalant de 50 °C à 250 °C, qui correspond à l'évaporation des composés organiques.
- Un pic exothermique s'étalant de 250 °C à 430 °C qui correspond à la cristallisation de l'oxyde de titane.

Nous constatons qu'un recuit à une température supérieure ou égale à 350 °C fait disparaître tous les composés organiques résiduels et permet de cristalliser complètement la poudre.

En réalité la cristallisation de  $\text{TiO}_2$  en couche mince est plus nuancée. Elle dépend fortement : de la solution de dépôt, de la vitesse de retrait ainsi que de la température de recuit. En effet, la variation des conditions opératoires fait apparaître différentes transformations structurales de  $\text{TiO}_2$  [95]. L'oxyde de titane amorphe cristallise en Anatase, Brookite et même sous forme Rutile à haute température.

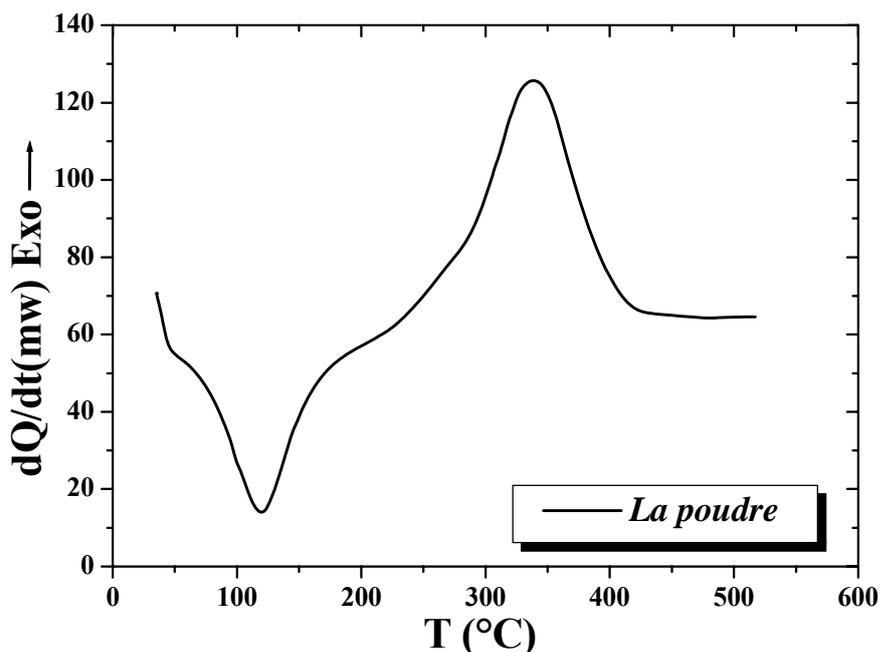


Figure 35 : Courbe d'analyse thermique de la poudre.

La figure 36 représente respectivement les spectres IRTF de la solution (a) et de la poudre (b). Ces spectres présentent une première bande située au voisinage de  $3500\text{ cm}^{-1}$ , qui est attribuée aux vibrations des liaisons O-H et C-H. Entre  $3000$  et  $1500\text{ cm}^{-1}$ , le spectre de la poudre montre une large bande, qui est attribuée aux vibrations de déformation des groupements hydroxyles O-H de la molécule d'eau. On note aussi la présence de pics attribués à la vibration des groupes  $\text{COO}^-$ . Dans la zone des basses fréquences, les bandes comprises entre  $1200$  et  $400\text{ cm}^{-1}$  caractérisent les vibrations des liaisons Ti-O-R [96-97].

La comparaison des deux spectres (solution/poudre), montre que les intensités des pics de la poudre sont beaucoup plus faibles et nettement mieux résolus que les pics de la solution. Ceci est probablement dû à l'évaporation de l'eau et des éléments organiques.

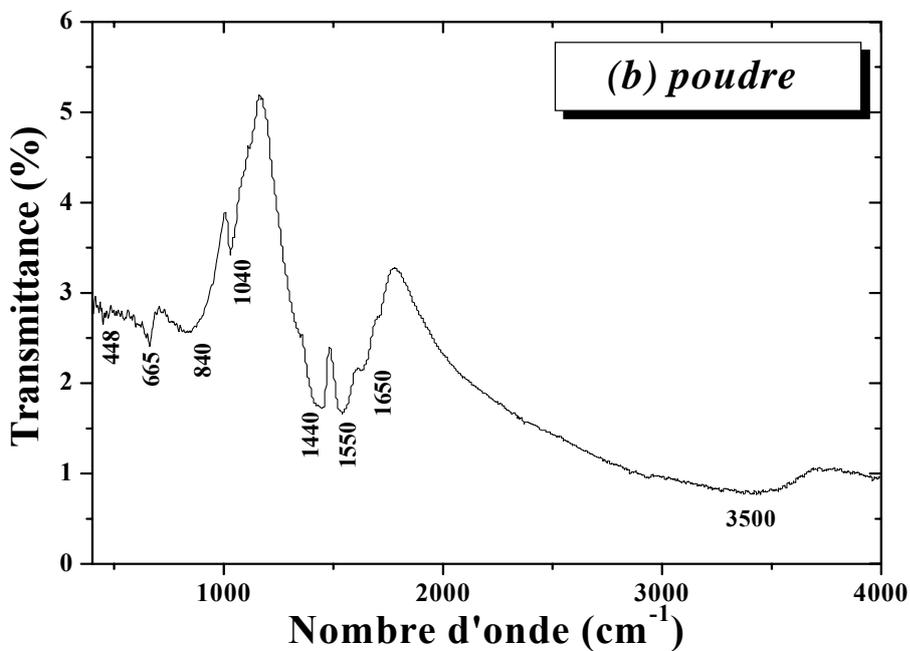
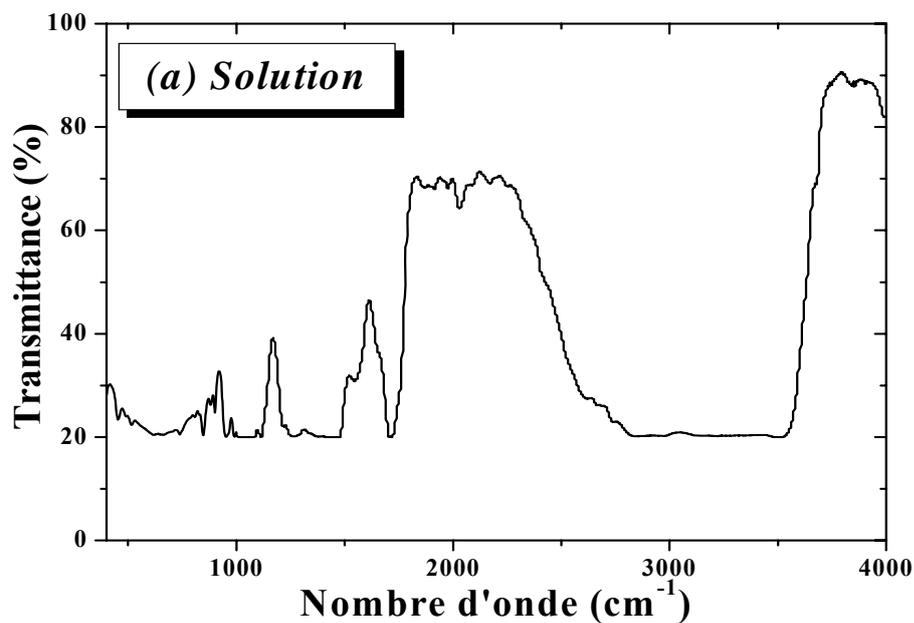


Figure 36 : Spectres Infra-rouge : (a) solution ; (b) la poudre.

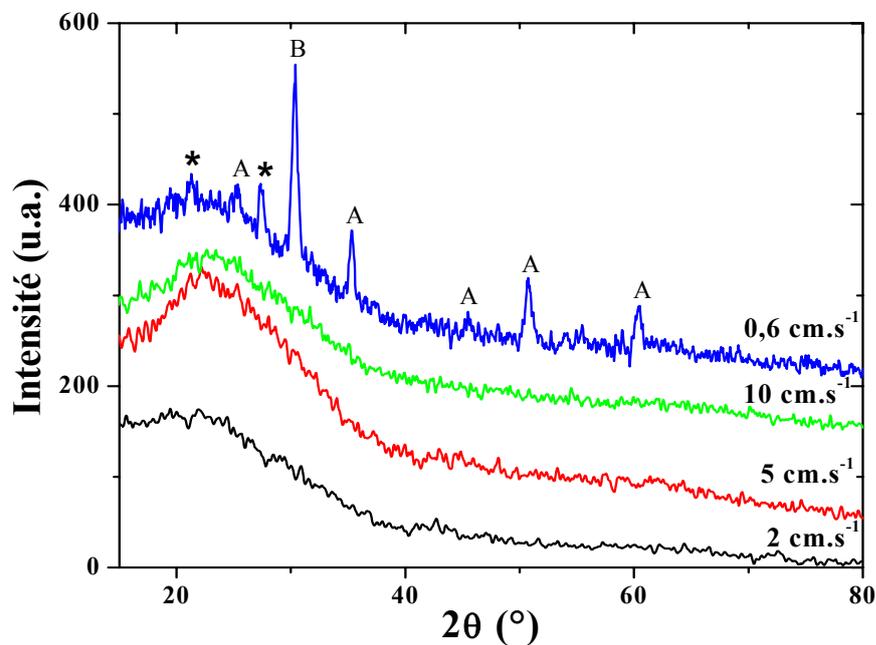
#### IV.2. INFLUENCE DE LA VITESSE DE TIRAGE :

Pour tout matériau nouvellement élaboré, la première investigation qui s'impose est une caractérisation structurale. Afin de vérifier la cristallisation des couches minces de titane, nous avons procédé à l'analyse par diffraction des rayons X de différents échantillons.

La spectroscopie Raman est utilisée comme une seconde technique complémentaire de caractérisation structurale. Elle a été utilisée pour valider les résultats obtenus par la diffraction des rayons X.

Dans le but d'optimiser les conditions de déposition, nous avons étudié l'influence de la vitesse de retrait sur l'épaisseur et la qualité des dépôts. Pour cela, nous avons élaboré des couches minces en un seul trempage (film monocouche) à différentes vitesses de retrait, variant entre 0,6 et 10  $\text{cm.s}^{-1}$ . Les échantillons ont subi un recuit à 400 °C pendant 2 heures. Les dépôts des couches minces ont été effectués sur des substrats en verre.

La figure 37 représente l'évolution structurale des monocouches de  $\text{TiO}_2$  obtenues à différentes vitesses de trempage : 0.6, 2, 5 et 10  $\text{cm.s}^{-1}$ .



**Figure 37 :** Diagrammes de diffraction X de monocouches de  $\text{TiO}_2$  obtenues pour différentes vitesses de retrait et recuites à la température 400 °C. (A : anatase, B : brookite et \* : substrat).

Nous observons que les diagrammes de diffraction en incidence rasante, pour les échantillons obtenus avec des vitesses de retrait comprises entre 2 et 10  $\text{cm.s}^{-1}$ , ne présentent aucun pic de diffraction au bout de 2 heures d'exposition. Cette absence de pics de diffraction est due probablement au caractère amorphe des couches minces. Cependant l'absence de signal peut aussi être due en partie à la faible épaisseur des couches. En effet, les mesures d'épaisseur réalisées à l'aide d'un profilo-mètre montrent que l'épaisseur de la couche diminue avec l'augmentation de la vitesse de retrait (Tableau 4).

Pour l'échantillon obtenu à la vitesse de tirage  $0.6 \text{ cm.s}^{-1}$ , nous observons un début de cristallisation. On note sur le diagramme X la présence de six (6) raies de diffraction. Ces pics sont attribués à la diffraction de divers plans réticulaires de la phase anatase. Le réseau cristallin de l'anatase est tétragonal et ses paramètres sont :  $a = 3.785 \text{ \AA}$  et  $c = 9.514 \text{ \AA}$ . Quant à la raie qui apparaît à  $30^\circ$ , elle est attribuée à la diffraction des rayons X des plans (121) de la phase brookite de structure orthorhombique et de paramètres  $a = 9.184 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.447 \text{ \AA}$  et  $c = 5.145 \text{ \AA}$ .

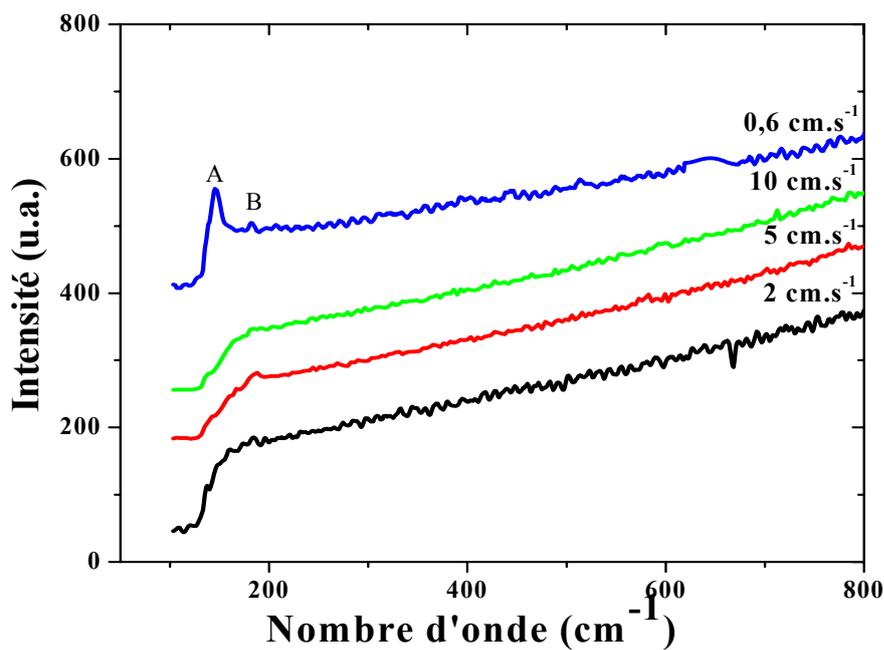
Ces résultats sont en bon accord avec les divers résultats obtenus les autres techniques d'investigations. En effet, on s'attendait à ce que le taux de cristallinité serait inversement proportionnel à la vitesse de dépôt.

La figure 38 illustre les spectres Raman des échantillons précédents. Les analyses par le Raman montrent que les couches minces obtenues, pour les vitesses de retrait comprises entre 2 et  $10 \text{ cm.s}^{-1}$  sont amorphes. Par contre pour la vitesse de tirage  $0.6 \text{ cm.s}^{-1}$ , le spectre de Raman, nous confirme la présence de l'oxyde de titane. Nous observons ainsi l'apparition de deux (2) bandes à  $145$  et  $188 \text{ cm}^{-1}$ . Ces dernières peuvent être assignées respectivement à la phase anatase et à la phase brookite. Ce qui est en bon accord avec la littérature [98–99], et qu'il confirme les résultats obtenus précédemment par diffraction des rayons X.

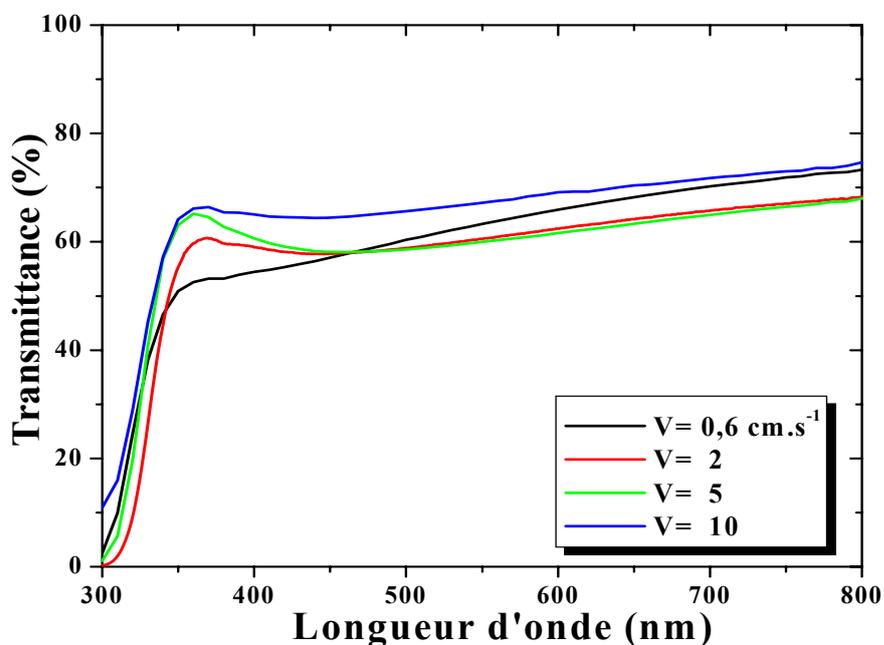
De manière générale, la diminution de la vitesse de retrait améliore l'adhérence de la couche mince et permet d'obtenir des couches épaisses. Dans le tableau 4 figure les vitesses choisies et les mesures d'épaisseur réalisées à l'aide d'un profilo-mètre DEKTAK.

**Tableau 4 :** Evolution des épaisseurs des couches de  $\text{TiO}_2$  en fonction de la vitesse de retrait.

Vitesse ( $\text{cm.s}^{-1}$ )	0.6	2	5	10
Epaisseur ( $\pm 0.1 \text{ nm}$ )	28.8	18.7	17.1	16.3



**Figure 38 :** Spectres Raman de monocouches de TiO<sub>2</sub> obtenues à différentes vitesses de retrait et recuites à la température 400 °C. (A : anatase et B : brookite).



**Figure 39 :** Spectres de transmittance de monocouches de TiO<sub>2</sub> obtenues pour différentes vitesses de retrait et recuites à la même température (400 °C).

La transmittance est paramètre important, permettant de mesurer la qualité des couches minces de  $\text{TiO}_2$ . La figure 39 montre des spectres typiques de la transmittance des monocouches de  $\text{TiO}_2$ , obtenues pour différentes vitesses de trempages : 0.6, 2, 5 et 10  $\text{cm.s}^{-1}$ , et dans l'intervalle de longueurs d'onde 300–800 nm. Ces couches minces ont subies un recuit à la température 400 °C pendant 2 heures. Elles sont caractérisées par des spectres optiques très proches. Ces derniers montrent que les films minces d'oxyde de titane sont transparents dans le visible. Le coefficient de transmission des couches minces de  $\text{TiO}_2$  varie entre 50 et 70 % pour des longueurs d'onde supérieures à 350 nm. On remarque que la transparence des films augmente en fonction de l'augmentation de la vitesse de retrait, ceci est normal, à cause de la faible épaisseur, par conséquent la couche mince est plus transparente.

La vitesse de retrait est donc un paramètre qui influe sur l'épaisseur et la microstructure des couches minces d'oxyde de titane. Pour la suite de notre travail, nous fixons la vitesse de retrait à 0,6  $\text{cm.s}^{-1}$ .

### **V.3. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE RECUI ET DU NOMBRE DE TREMPAGES SUR LES PROPRIETES PHYSIQUES DES COUCHES MINCES:**

Comme, nous avons fixé la vitesse de retrait. Intéressons-nous maintenant, à l'influence de la température de recuit et du nombre de trempages sur les propriétés physiques des couches minces obtenues par voie sol-gel.

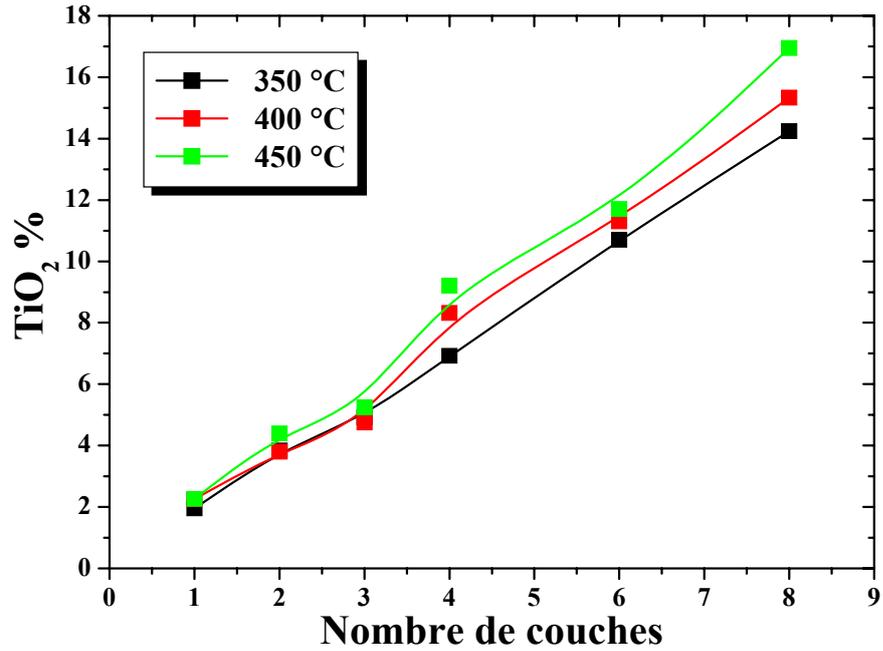
#### **IV.3.1. LES PROPRIETES STRUCTURALES :**

##### **V.3.1.1. COMPOSITION DES COUCHES MINCES:**

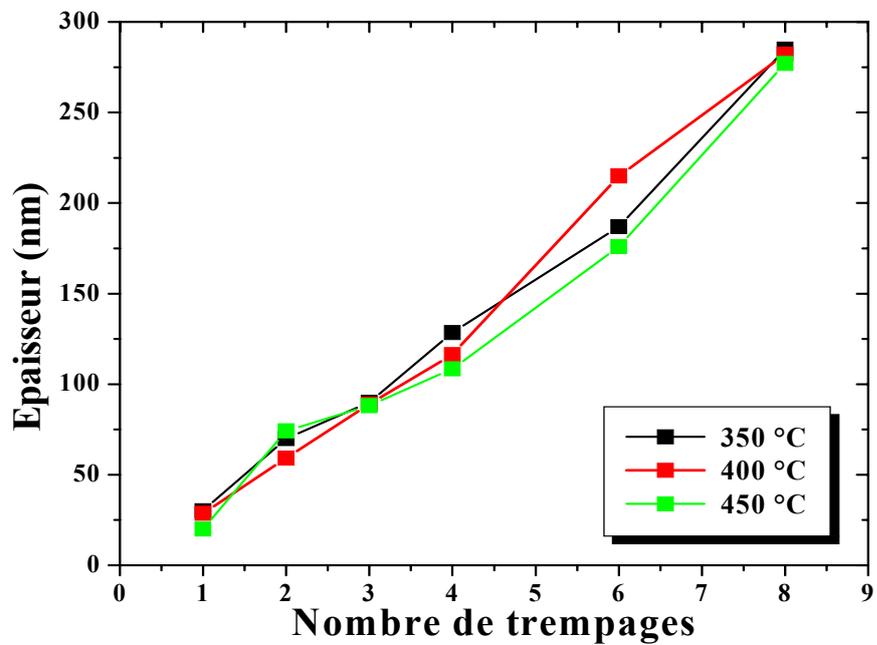
L'étude de l'évolution de la proportion d'oxyde de titane en fonction de la température de recuit et de la multiplicité de couches minces (Fig. 40) a été réalisée grâce à la fluorescence des rayons X. En fait cette analyse, nous a confirmé la présence de l'oxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) dans les couches minces synthétisées. Nous relevons aussi une augmentation régulière du taux de cristallinité de  $\text{TiO}_2$ , qui varie en fonction de l'augmentation du nombre de trempages (épaisseur).

##### **V.3.1.2. MESURE D'ÉPAISSEUR:**

A l'aide d'un profilo-mètre, nous avons effectué des mesures d'épaisseur. La figure 41, montre l'évolution de l'épaisseur des couches minces en fonction de la température de recuit et du nombre de trempages.



**Figure 40 :** Evolution de la proportion d'oxyde de titane en fonction du nombre de trempages à différentes températures de recuit.



**Figure 41 :** Evolution de l'épaisseur des couches minces de TiO<sub>2</sub> avec le nombre de trempages et à différentes températures de recuit.

Nous notons une augmentation régulière de l'épaisseur avec le nombre de trempages. Ce résultat concorde avec celui donné par la fluorescence des rayons X (voir Fig. 40). Au fur et à mesure que le nombre de trempages augmente, l'épaisseur devient importante.

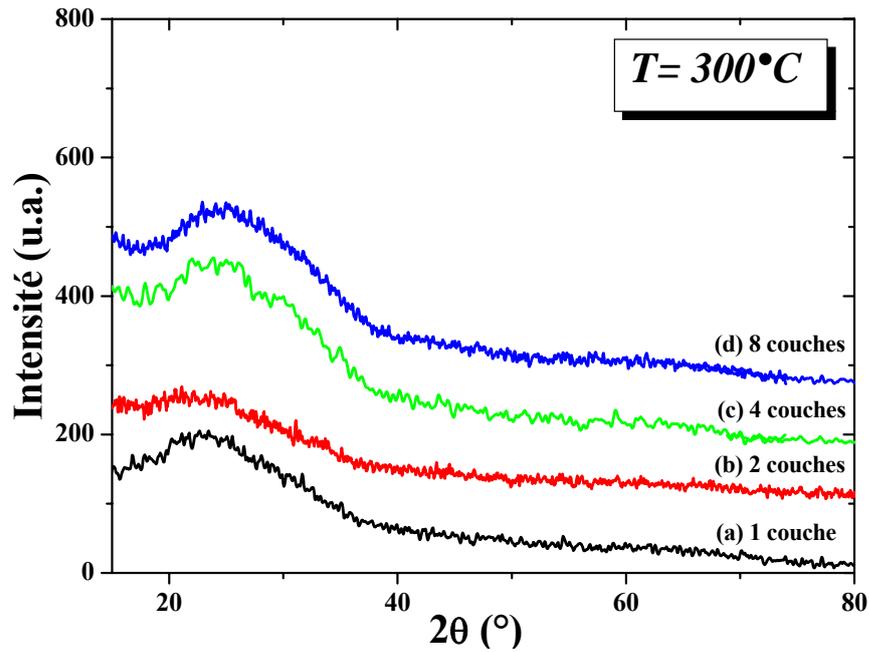
#### IV.3.1.3. ANALYSE DES DIAGRAMMES DE DIFFRACTION DES RAYONS X :

Afin de s'assurer de la qualité structurale de nos échantillons, nous avons effectué des mesures de diffraction des rayons X sur une série d'échantillons. Cette étude a pour but de d'étudier la structure des couches, ainsi que la taille des cristallites.

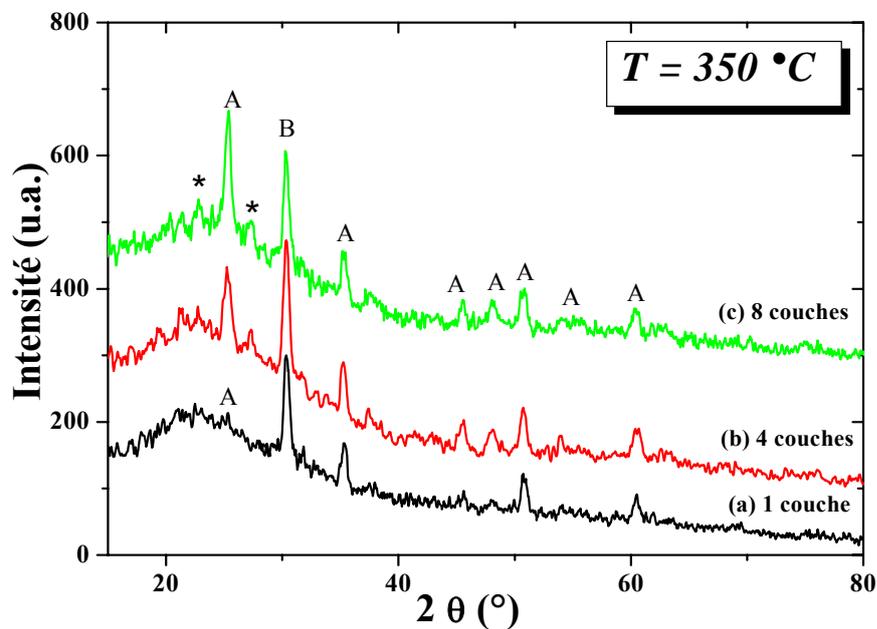
Nous avons suivi l'évolution structurale des films de TiO<sub>2</sub> en fonction de la température de recuit pour des températures variant de 300 °C à 450 °C et du nombre de couches. Les films sont obtenus par multi-dépôts, et possèdent des épaisseurs qui varient de 20 à 292 nm selon la température et le nombre de couches (voir Fig. 41). La vitesse de montée en température est fixée à 5 °C.min<sup>-1</sup> et les films sont maintenus pendant 2 heures à la température de recuit. Nous avons aussi effectué des dépôts sur des substrats en ITO, les échantillons dans ce cas ont subi un recuit allant de 300 °C à 450 °C.

La figure 42 montre les diagrammes de diffraction des rayons X pour les couches minces de TiO<sub>2</sub> obtenues à la température 300 °C et pour différents nombres de couches. En effet, nous observons un pic large situé au voisinage de 23° pour tous les spectres obtenus, qui est caractéristique de l'état amorphe du matériau quelque soit l'épaisseur de la couche. Kim *et al* [75] Oh *et al.* [72] ont observé cette phase amorphe pour des couches de TiO<sub>2</sub> traitée à 300 °C pendant 1 heure.

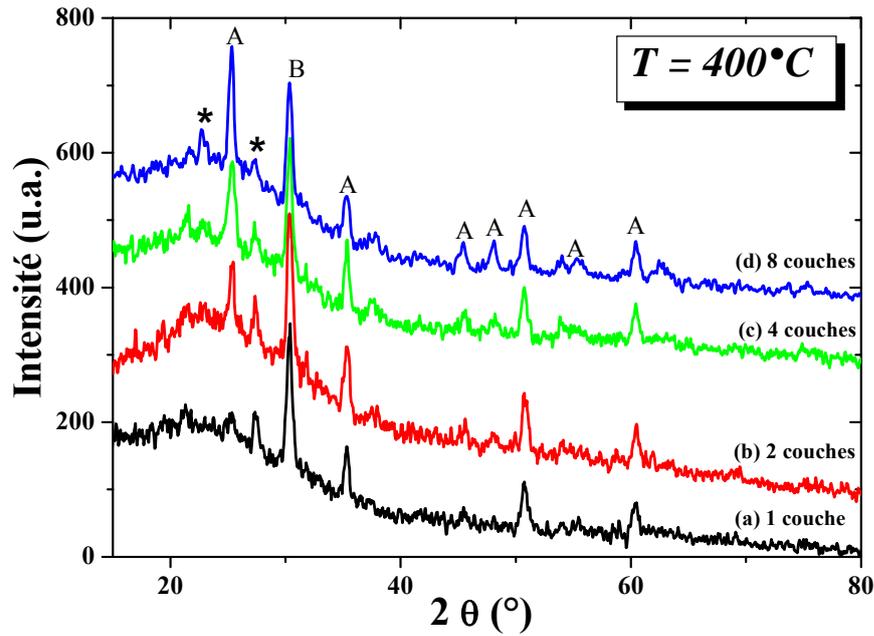
Lorsque nous augmentons la température de recuit à 350 °C (Fig. 43), pour l'échantillon obtenu avec une monocouche (Fig. 43 a), nous observons un début de cristallisation de TiO<sub>2</sub>. On note sur le diagramme X la présence de six (6) raies de diffraction situées à  $2\theta = 25.2^\circ$ ,  $2\theta = 30^\circ$ ,  $2\theta = 35^\circ$ ,  $2\theta = 45^\circ$ ,  $2\theta = 51^\circ$  et  $2\theta = 60^\circ$ . Les cinq pics situés à  $25.2^\circ$ ,  $35^\circ$ ,  $45^\circ$ ,  $51^\circ$  et  $60^\circ$  sont attribués à la diffraction par divers plans réticulaires de la phase anatase. Le réseau cristallin de l'anatase est tétragonal et ses paramètres sont:  $a = 3.7852 \text{ \AA}$  et  $c = 9.5139 \text{ \AA}$ . Quant à la raie qui apparaît à  $30^\circ$ , elle est attribuée au plan (121) de la phase brookite, de structure orthorhombique et de paramètres  $a = 9.184 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.447 \text{ \AA}$  et  $c = 5.145 \text{ \AA}$ . On assiste aussi à une élévation rapide de l'intensité des pics en fonction de l'augmentation de l'épaisseur de la couche (Fig. 43 b et c). Ce résultat traduit une augmentation du taux de cristallinité du matériau, qui s'accompagne d'une augmentation de la taille des grains (voir tableau 5). Ceci est d'ailleurs en bon accord avec les travaux de Ivanda *et al.* [93].



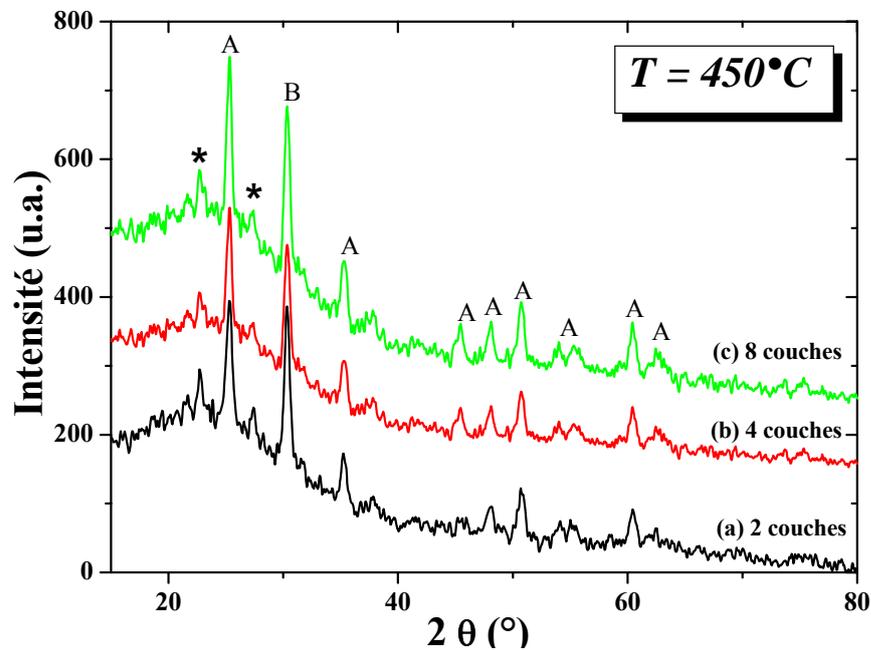
**Figure 42** : Diagramme de diffraction des rayons X des couches minces de TiO<sub>2</sub> obtenues à la température 300 °C et pour différents nombres de couches.



**Figure 43** : Diagramme de diffraction de rayons X des couches minces de TiO<sub>2</sub> obtenues à la température 350 °C et pour différents nombres de couches. (A : anatase, B : brookite et \* : substrat).



**Figure 44 :** Diagramme de diffraction de rayons X des couches minces de TiO<sub>2</sub> obtenues à la température 400 °C et pour différents nombres de couches. (A : anatase, B : brookite et \* : substrat).



**Figure 45 :** Diagramme de diffraction de rayons X des couches minces de TiO<sub>2</sub> obtenues à la température 450 °C et pour différents nombres de couches. (A : anatase, B : brookite et \* : substrat).

Au fur et à mesure que nous élevons la température de recuit de 400 à 450 °C et le nombre de couches (Fig. 44 et 45), nous observons toujours l'apparition des mêmes phases anatase et brookite.

Nous notons aussi une élévation rapide de l'intensité du pic  $2\theta = 25.2^\circ$ , caractéristique de la phase anatase, en fonction de l'augmentation de la température et de l'épaisseur de la couche. Ces résultats traduisent une augmentation du taux de cristallinité du matériau, qui s'accompagne d'un accroissement de la taille des grains.

a) DETERMINATION DE LA TAILLE DU GRAIN :

Les spectres de diffraction, nous ont permis de déterminer la structure ainsi que la taille des nano-cristaux de l'oxyde de titane. Cette dernière est calculée à partir de l'équation de Scherrer [100] :

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Où  $L$  est la taille des cristallites,  $K$  est une constante égale à 0,94,  $\lambda$  est la longueur d'onde de la radiation,  $\beta$  est la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction et  $\theta$  l'angle de diffraction. Les valeurs calculées de la taille des grains sont données dans le tableau 5.

**Tableau 5 :** Taille des grains et identification des pics de diffraction des couches minces.

ECHANTILLONS	PHASES	L(nm)	(hkl)
1 couche 2h/350 °C	Anatase	6,7	(101)
2 couches 2h/350 °C	Anatase	7,1	(101)
3 couches 2h/350 °C	Anatase	10,0	(101)
8 couches 2h/350 °C	Anatase	11,3	(101)
1 couche 2h/400 °C	Anatase	7,6	(101)
2 couches 2h/400 °C	Anatase	11,2	(101)
4 couches 2h/400 °C	Anatase	12,9	(101)
8 couches 2h/400 °C	Anatase	13,3	(101)
2 couches 2h/450 °C	Anatase	13,7	(101)
4 couches 2h/450 °C	Anatase	19,4	(101)
8 couches 2h/450 °C	Anatase	21,5	(101)

Le tableau précédent présente les tailles de grains calculées à différentes températures de recuit et différentes épaisseurs (nombre de couches). Nous constatons que quelque soit la température et le nombre de trempages, la taille des cristallites croit en fonction de la température de recuit et de l'épaisseur.

#### IV.3.1.4. 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 plusieurs chercheurs. Felske et Plieth [101] 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. Les bandes caractéristiques du spectre Raman de la poudre d'anatase sont situées à 645, 512, 395 et 143 cm<sup>-1</sup>, tandis que celles de la poudre de rutile sont à 612, 447, et 232 cm<sup>-1</sup>.

Par contre, Turković *et al.* [102–103] 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>, obtenues par la méthode spray [104] montre un décalage de pic d'anatase de 143 cm<sup>-1</sup> à des longueurs d'onde plus élevées, alors que Purker et Siegel [105] expliquent ce décalage de la bande Raman par les défauts intergranulaires dus à l'insuffisance de l'oxygène, c.-à-d. les nano-particules de TiO<sub>2</sub> sont sur une moyenne non-stœchiométrique.

Musié *et al.* [94] ont étudié les nano-particules de TiO<sub>2</sub> sous forme d'une poudre, obtenue avec le changement des conditions de travail (les concentrations de la solution, temps et température de réaction, traitement thermique...). Ils ont observé que les bandes Raman obtenues à des basses températures sont un mélange d'anatase et de brookite, et à des températures élevées, ils ont trouvé des bandes correspondantes au rutile.

Dans ce travail, nous allons étudier les spectres expérimentaux de diffusion Raman sur des échantillons obtenus à différentes températures de recuit et à différents trempages (différentes épaisseurs).

La superposition des spectres Raman des échantillons de 1, 2, 4 et 8 couches minces déposées, recuits à différentes températures : 300, 350, 400 et 450 °C, sont illustrés sur les figures 46, 47, 48 et 49. Ces derniers montrent l'influence de l'épaisseur et de la température de recuit sur la formation des phases.

La figure 46 montre l'évolution des spectres Raman des échantillons obtenus à la température de recuit 300 °C et avec différentes épaisseurs. Ces spectres exhibent les mêmes phénomènes que ceux observés sur les diagrammes des rayons X (voir Fig. 42). En effet, à la température de recuit 300 °C nous n'observons aucun pic de Raman correspondant à l'état amorphe et quelque soit l'épaisseur de la couche.

Sur la figure 47, nous montrons l'évolution des spectres Raman des films minces d'oxyde de titane, obtenus pour différents nombres de trempages et recuits à 350 °C. Dans le cas des films monocouche (Fig. 47 a), nous constatons l'apparition de 2 bandes de vibration centrées sur 146 et 188  $\text{cm}^{-1}$ . Ces vibrations sont attribuées à la présence de la phase anatase et à la phase brookite respectivement, ce résultat est confirmé par la diffraction des rayons X (voir Fig. 43). Nous remarquons un décalage des fréquences de vibration par rapport à d'autres auteurs [106–108].

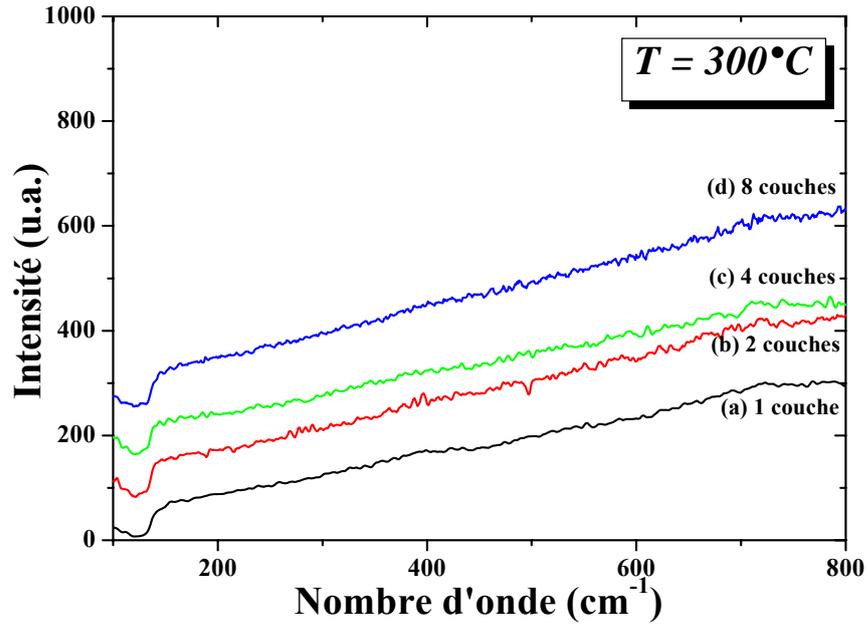
Le décalage des fréquences de vibration Raman a été mis en évidence et expliqué par Balaji *et al* [106], Balachandran *et. Eror* [107]. Ces auteurs l'attribuent à l'effet de la pression sur les nano-cristaux à cause de la tension de la surface.

Lorsqu'on augmente l'épaisseur du film; en plus des bandes précédentes, il apparaît une autre bande de faible intensité située à 642  $\text{cm}^{-1}$  pour le cas des 4 couches (Fig. 47 c), et une quatrième bande centrée sur 395  $\text{cm}^{-1}$  pour l'échantillon à 8 couches (Fig. 47 d). Ces bandes ont déjà été observées par Djaoued *et al* [99] sur des couches de  $\text{TiO}_2$  traitées à 400 °C pendant 1 heure, et sont attribuées à la phase anatase. Cependant, les pics gagnent en résolution et en intensité. Ce constat est le résultat d'une augmentation du taux de cristallinité, comme nous l'avons démontré par la fluorescence X (voir Fig. 40).

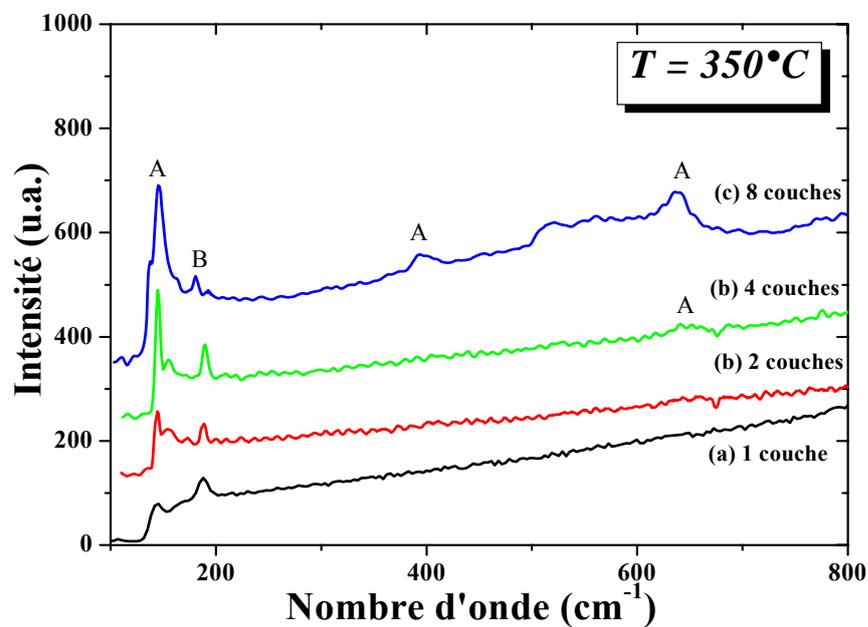
Les spectres Raman des échantillons obtenus pour les monocouches et bicouches recuits à 400 °C (Fig. 48 a et b) et 450 °C (Fig. 49 a et b) possèdent la même allure spectrale. Ces échantillons sont caractérisés par les mêmes bandes des phases anatase et brookite, qui apparaissent à 146  $\text{cm}^{-1}$  et 188  $\text{cm}^{-1}$  respectivement.

Lorsqu'on augmente l'épaisseur, nous remarquons également l'apparition d'autres bandes, qui apparaissent à 396 et 640  $\text{cm}^{-1}$  (Fig. 48 c, d et 49 c, d) caractéristiques de la phase anatase. Ces bandes deviennent de plus en plus intenses et sont mieux définies, ce qui dénote une augmentation de la cristallinité du matériau et de la taille des grains.

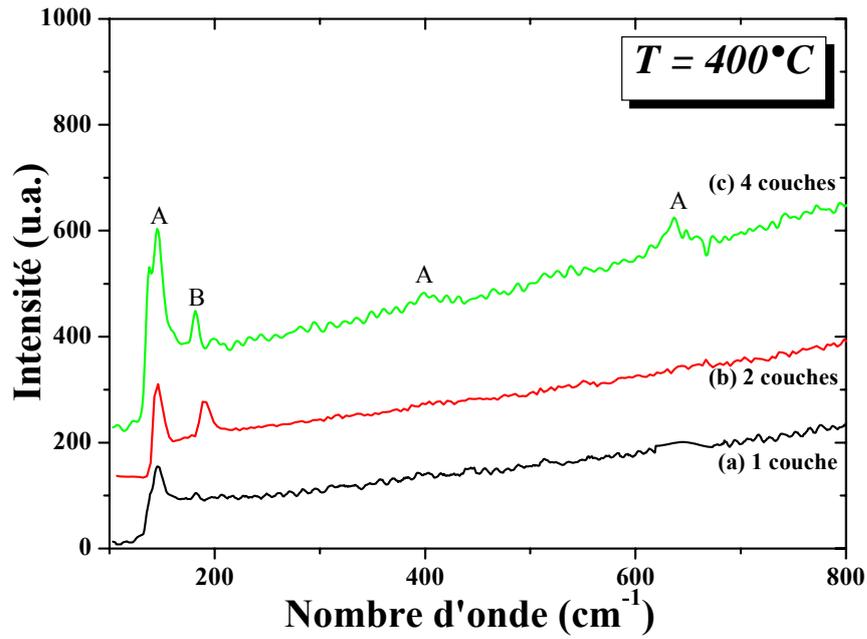
Nous pouvons conclure que les résultats de spectroscopie Raman confirment les résultats obtenus par DRX.



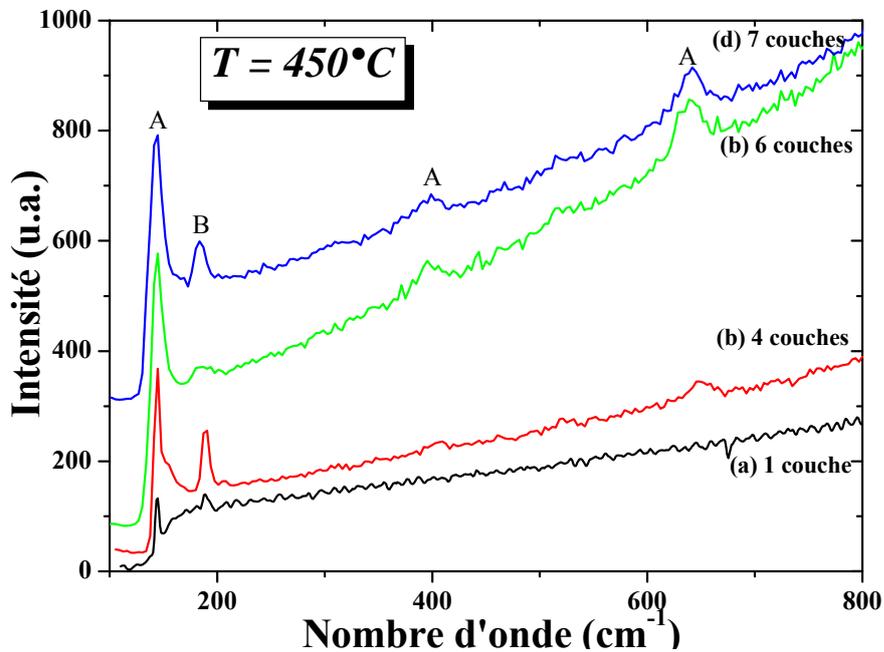
**Figure 46** : Spectres Raman des couches minces de TiO<sub>2</sub> obtenues à la température 300°C et pour différents nombres de couches.



**Figure 47** : Spectres Raman des couches minces de TiO<sub>2</sub> obtenues à la température 350°C et pour différents nombres de couches. (A : anatase, B : brookite).



**Figure 48 :** Spectres Raman des couches minces de TiO<sub>2</sub> obtenues à la température 400°C et pour différents nombres de couches. (A : anatase, B : brookite).



**Figure 49 :** Spectres Raman des couches minces de TiO<sub>2</sub> obtenues à la température 450°C et différents nombres de couches. (A : anatase, B : brookite).

### V.3.1.5. SPECTRE INFRA-ROUGE :

La plus part des fréquences de vibration des liaisons chimiques se trouvent dans le domaine Infra Rouge (IR) du rayonnement électromagnétique. Ainsi si on irradie une molécule par une onde électromagnétique dans ce domaine, il y aura une absorption de l'énergie incidente à chaque fois que la fréquence de celle-ci sera égale à une des fréquences de vibration de la liaison.

Les spectres de transmission pour l'IR sont obtenus par un balayage systématique, le nombre d'onde variant de 400 à 4000  $\text{cm}^{-1}$ , et chaque fréquence absorbée caractérise un mode de vibration d'un type de liaison. Nous utiliserons cette propriété pour suivre l'évolution des liaisons Ti – O dans les couches minces, que nous voulons caractérisés.

En effet de manière générale le domaine haute fréquence correspond aux vibrations de l'eau et des molécules organiques, alors que les molécules organométalliques vibrent dans le domaine des basses fréquences.

Dans notre cas, nous intéressons aux vibrations des liaisons simples Ti – O et éventuellement des liaisons doubles Ti = O, nous devons donc considérer les basses fréquences. C'est dans la bande spectrale [400–800  $\text{cm}^{-1}$ ], que nous trouvons les vibrations de ces liaisons. En effet ce domaine a été attribué par Devitt *et al* [109] aux fréquences d'élongation (stretching)  $\nu_{\text{Ti-O}}$  de la chaîne  $-\text{Ti} - \text{O} - \text{Ti} - \text{O} - \text{Ti} - \text{O}-$ .

D'après la littérature [110–111], les domaines des fréquences sont scindés en deux domaines :

- Le domaine [550–653  $\text{cm}^{-1}$ ] des fréquences d'élongation de la liaison Ti – O isolée.
- Le domaine [436–496  $\text{cm}^{-1}$ ] des fréquences d'élongation de la liaison Ti – O engagées dans une chaîne polymère  $-\text{Ti} - \text{O} - \text{Ti} - \text{O} - \text{Ti} - \text{O}-$ .

La figure 50 présente les résultats de spectroscopie infra-rouge des couches minces de  $\text{TiO}_2$  obtenues pour différents trempages et différentes températures de recuit: 350, 400, et 450°C. Bien que ces spectres ont été obtenus que dans le domaine des basses fréquences entre 400 et 1000  $\text{cm}^{-1}$ . Les pics qui se situent à 410, 447 et 482  $\text{cm}^{-1}$  correspond à la présence des liaisons Ti–O engagées dans une chaîne  $-\text{Ti} - \text{O} - \text{Ti} - \text{O} - \text{Ti} - \text{O}-$  et par contre le pic à 643  $\text{cm}^{-1}$  correspond à la présence de la liaison isolée Ti – O.

En fonction de l'élévation de la température de recuit, nous constatons que les bandes sont légèrement déplacées vers les grands nombres d'onde et que leur intensité augmente aussi avec celui-ci. Ceci implique que le nombre des liaisons Ti–O–Ti augmente aussi.

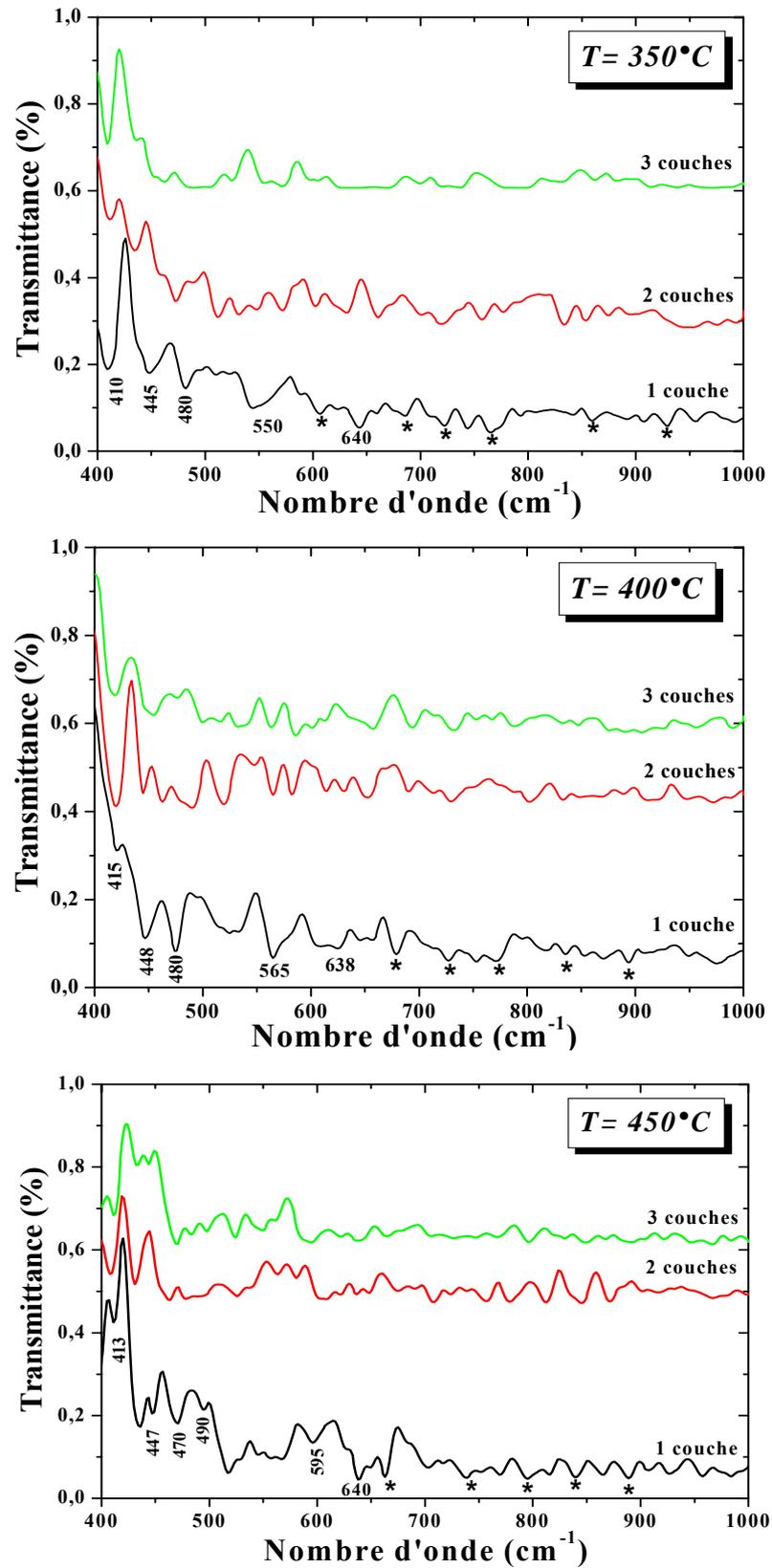
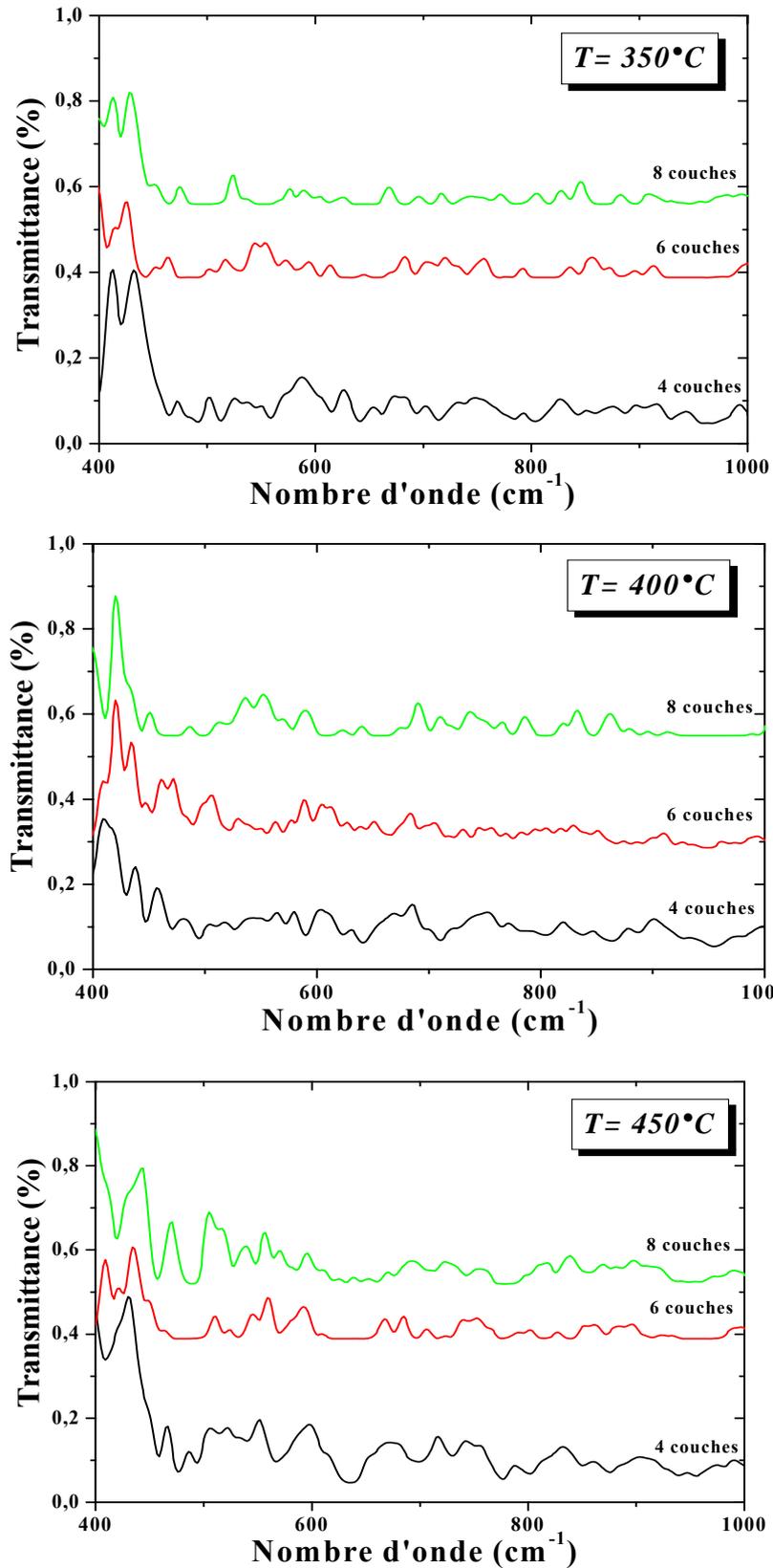


Figure 50 : Spectres Infra-rouge des couches minces de TiO<sub>2</sub> obtenues pour différents trempages et différentes températures de recuit.



**Figure 51 :** Spectres Infra-rouge des couches minces de  $\text{TiO}_2$  obtenues pour différents trempages et différentes températures de recuit.

Donc nous pouvons conclure que la cristallisation de l'oxyde de titane se fait progressivement de 350 °C jusqu'à 450 °C. Ces spectres montrent aussi qu'avec l'augmentation du nombre de trempages (Fig. 51) la transmission des rayons IR diminue, ce qui signifie que les couches deviennent opaques.

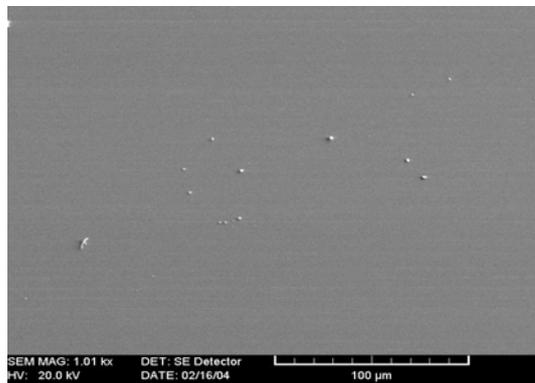
#### **IV.3.1.6. OBSERVATION DE L'ETAT DE SURFACE DES FILMS :**

Nous savons que pour une quelconque utilisation viable et intéressante, les échantillons de TiO<sub>2</sub> sous forme de films doivent avoir une certaine épaisseur qui n'est pas accessible par le dépôt d'une seule monocouche. Pour ce faire nous avons fait appel au procédé dit des multicouches.

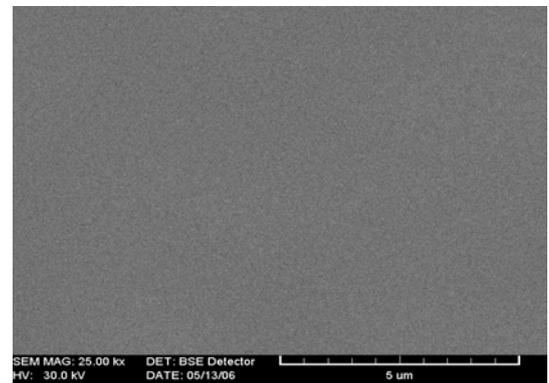
Après chaque trempage la couche est séchée à une température de 100 °C pendant 30 minutes. La répétition du cycle trempage/tirage/séchage est répété autant de fois que nécessaire, afin d'obtenir l'épaisseur désirée. Le film mince final est donc une multicouche de Xérogel amorphe. La question qui se pose alors qu'elle sera l'état et le comportement des interfaces des différentes couches.

C'est pourquoi nous avons synthétisé des films minces de TiO<sub>2</sub> par utilisation de 2, 3 et 4 cycles trempage/tirage/séchage. Le recuit thermique ne se fait qu'après obtention de la dernière couche. Les échantillons obtenus ont été observés par microscopie électronique à balayage (MEB) afin d'étudier leurs aspects de surface.

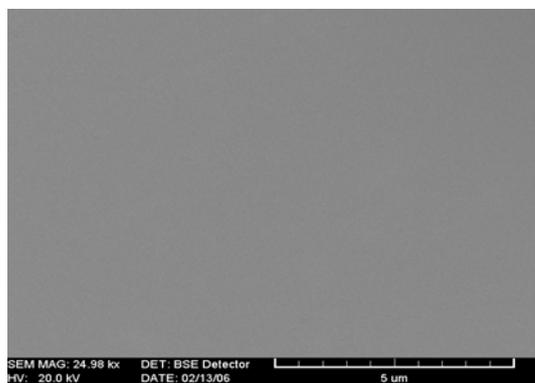
Les micrographies (Fig. 52 et 53) montrent que les dépôts sont homogènes et surtout exempts de fissuration sur toute la surface de l'échantillon, et ce quelque soit la température de recuit et le nombre de cycles (nombre de couches). Ces observations traduisent le fait que les contraintes introduites par la température lors de la cristallisation ne sont pas si importantes au point de détériorer la continuité de surface des couches minces.



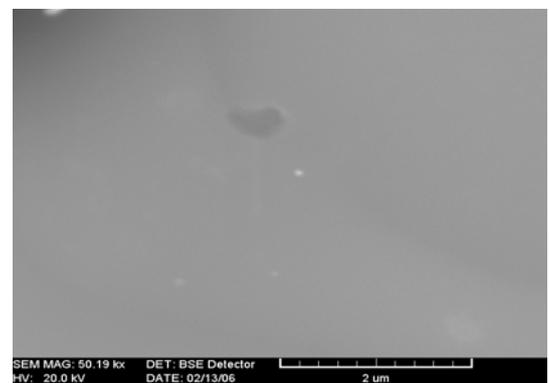
(a)



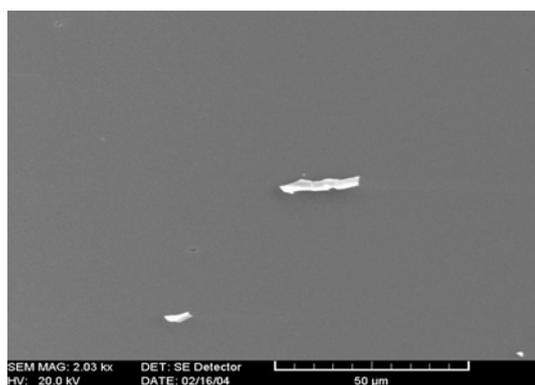
(a)



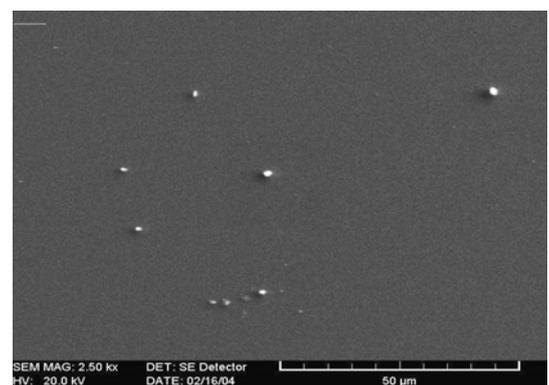
(b)



(b)



(c)



(c)

**Figure 52 :** Image MEB des couches minces de  $\text{TiO}_2$  obtenues pour le même nombre de couches 4 et différentes températures des recuits : 350 (a), 400 (b) et 450 °C (c)

**Figure 53 :** Image MEB des couches minces de  $\text{TiO}_2$  obtenues pour la même température 400 °C et différents nombres de couches : 1 (a), 2 (b) et 3 couches (c).

### V.3.2. LES PROPRIETES OPTIQUES :

#### V.3.2.1. ANALYSE DES SPECTRES UV-VISIBLE :

Nous savons que l'oxyde de titane présente pour le spectre de la lumière visible un coefficient de diffusion élevé sans zone d'absorption, et que 96 % de l'énergie lumineuse incidente sera réfléchi. De même, il est bien établi que le  $\text{TiO}_2$  est insensible à la lumière visible, à cause de sa large bande interdite, qui ne lui permet d'absorber que dans le proche ultraviolet.

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

De plus, l'exploitation de ce type de spectre nous permet d'accéder à la détermination de l'épaisseur des films, ainsi qu'à certaines autres caractérisations optiques : seuil d'absorption optique, le gap d'énergie, l'indice de réfraction et la porosité du matériau.

Sur la figure 54 sont regroupés les spectres de transmission dans la gamme de 300 à 1000 nm obtenus pour les films élaborés suivant différentes épaisseurs : 1, 2 et 3 couches et obtenus à différentes températures de recuits allant de 350 à 450 °C. Ces courbes montrent l'influence de l'épaisseur et la température sur les propriétés optiques des couches minces d'oxyde de titane. L'allure générale des spectres est presque identique, ils sont composés de deux régions :

- Une région caractérisée par une forte absorption située à  $\lambda < 380$  nm, cette absorption est due à la transition électronique inter bande, ce qui justifie son utilisation pour la détermination du gap optique des films.
- Une région d'une grande transmittance, elle est de l'ordre de 75 à 95 % pour l'ensemble des films sur une large gamme de longueur d'onde de 380 à 1000 nm. Cette transparence élevée est l'une des propriétés qui explique l'intérêt porté aux couches minces de  $\text{TiO}_2$ .

Il faut noter la présence des franges d'interférences dans la région de forte transparence. Ces franges sont dues aux réflexions multiples aux niveaux des interfaces film/substrat et film/air. La présence de telles franges traduit le fait que nos films sont suffisamment épais d'une part et présentent un aspect plus lisse à la surface libre d'autre part. Si la surface des films est

rugueuse, à l'interface film/air les rayonnements subissent une diffusion dans plusieurs directions au lieu d'une réflexion. Oh *et al.* [28], Kim *et al.* [31] montrent que les franges de fluctuation sont dues à l'interférence de couleur et à l'augmentation de l'épaisseur des couches minces de TiO<sub>2</sub>.

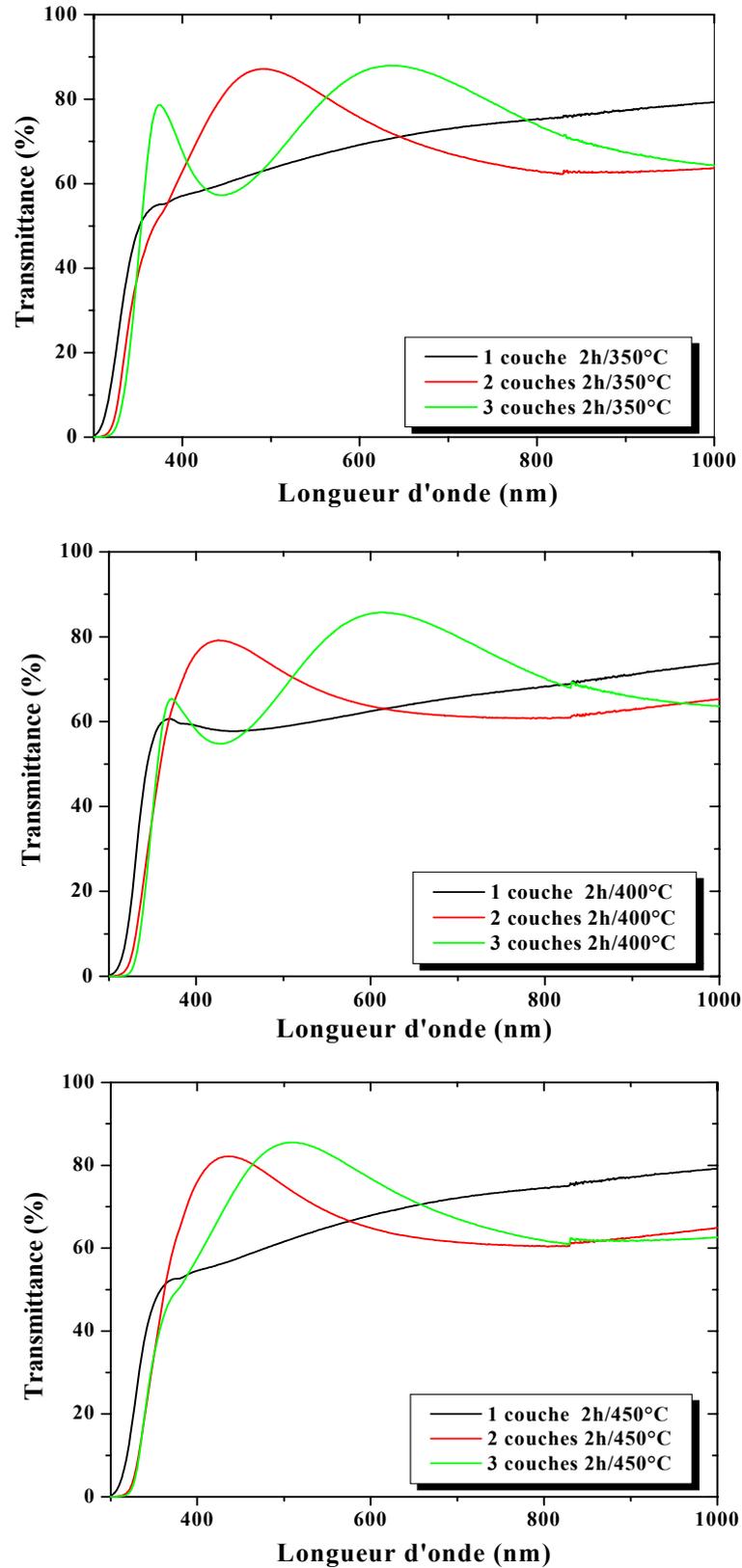
Ces couches minces sont caractérisées par des spectres optiques très proches. Ils montrent que les films minces d'oxyde de titane sont transparents dans le visible et opaques dans l'ultra violet. Nous remarquons aussi que l'augmentation des nombres de couches conduit à un décalage des bandes de fluctuation vers les basses longueurs d'onde. Ces dernières sont une conséquence due aux augmentations des nano-particules en nombres et en tailles.

Lorsque les épaisseurs sont prépondérantes, nous observons que l'amplitude des spectres d'interférence et le nombre de franges de fluctuation augmentent avec le nombre des couches déposées, qui apparaît dans l'intervalle de longueur d'onde 350–800 nm. Ces dernières sont dues à l'augmentation de l'indice de réfraction et de l'épaisseur des couches minces de TiO<sub>2</sub>. Ces amplitudes sont d'autant plus importantes dans le cas des couches minces de 6 à 10 trempages (Fig. 55).

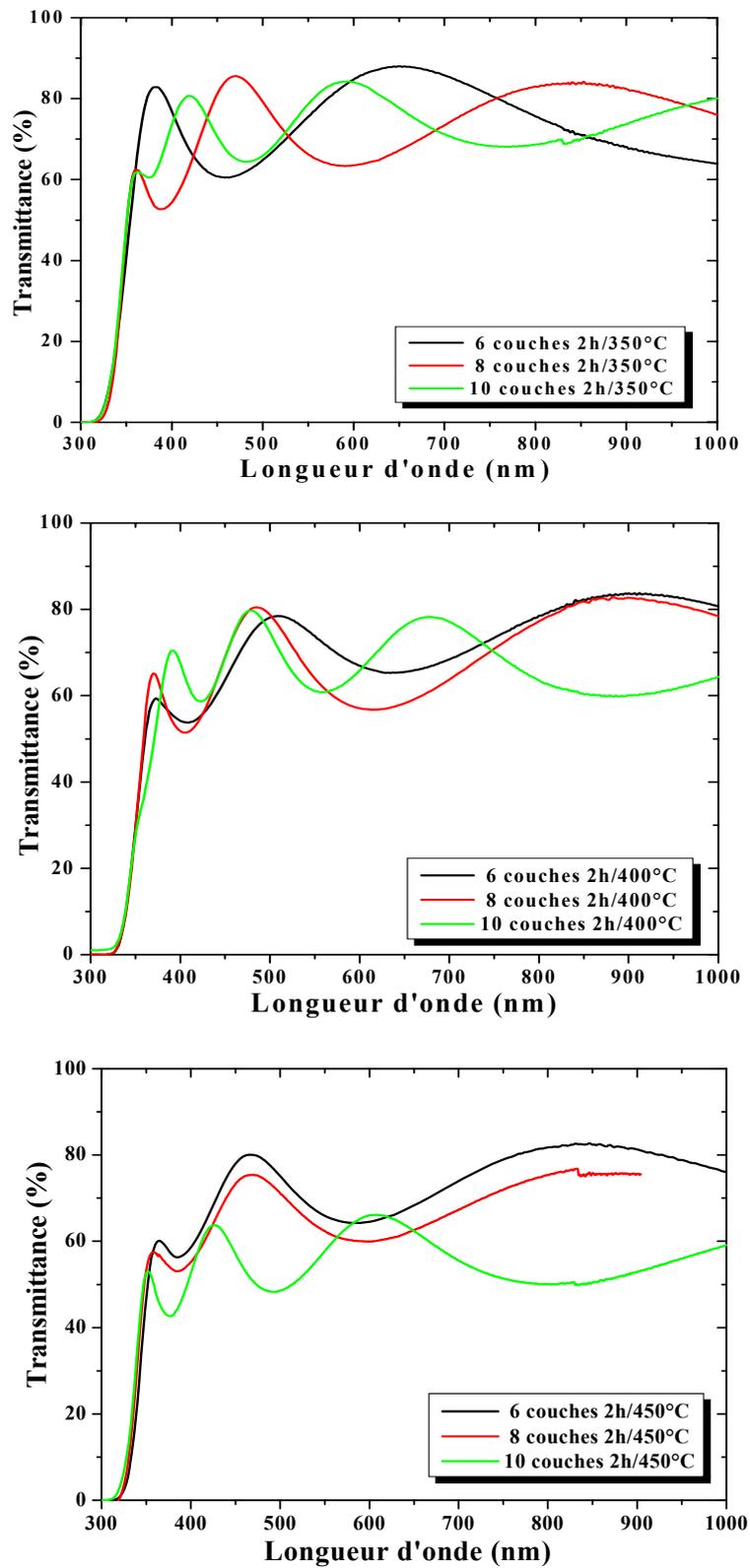
Nous pouvons conclure que l'augmentation de l'épaisseur et la température de recuit des couches minces influent sur la structure et le changement des couleurs de l'oxyde de titane, qui conduit aux changements de l'indice de réfraction et de la porosité des couches minces. Le changement de couleur est illustré dans le tableau 6.

D'après le tableau 6, nous constatons que quelque soit la température de recuit, la couleur de l'oxyde de titane change en fonction du nombre de trempages (c. à. d en fonction de l'épaisseur).

Sauf pour un et deux trempages, la couleur de l'oxyde de titane varie très peu avec les températures de recuit (350–500 °C). Alors pour les autres trempages (3, 4 ... 10) la couleur de l'oxyde varie avec la température de recuit.

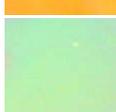
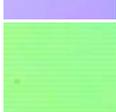
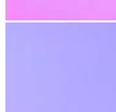


**Figure 54** : Spectres de transmission des couches minces d'oxyde de titane : Pour la même température de recuit et différentes couches (différentes épaisseurs).



**Figure 55 :** Spectres de transmission des couches minces d'oxyde de titane : Pour différentes températures de recuit et différents nombres de couches (différentes épaisseurs).

**Tableau 6 :** Variation de la couleur des couches minces d'oxyde de titane en fonction de la température de recuits et du nombre de trempages (différentes épaisseurs).

nombre de trempages	Température			
	350 °C	400 °C	450 °C	500 °C
1				
2				
3				
4				
5				
6				
7				
8				
9				
10				

a) CALCUL DE L'INDICE DE REFRACTION ( $n$ ) ET DE LA POROSITE ( $P$ ) :

L'oxyde de titane est un matériau transparent, dont l'indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2,5 (phase rutile) [112]. Alors que, sous la forme de couche mince, son indice de réfraction varie en fonction des conditions d'élaboration. L'indice de réfraction a une valeur qui varie entre 1,9 et 2,5 selon les auteurs [28–31].

Les indices de réfraction de nos couches minces de  $\text{TiO}_2$  ont été calculés à partir du spectre de transmittance mesuré. La méthode d'évaluation utilisée est basée sur l'analyse du spectre de la transmittance d'une couche mince faiblement absorbante déposée sur un substrat non-absorbant [113]. L'indice de réfraction  $n(\lambda)$  sur l'intervalle spectral est calculé en utilisant les extrémités,

$$n(\lambda) = \sqrt{S + \sqrt{S^2 - n_o^2(\lambda)n_s^2(\lambda)}}$$

$$S = \frac{1}{2} \left( n_o^2(\lambda) + n_s^2(\lambda) \right) + 2n_o n_s \frac{T_{\max}(\lambda) - T_{\min}(\lambda)}{T_{\max}(\lambda) \times T_{\min}(\lambda)}$$

Où  $n_o$  est l'indice de réfraction de l'air,  $n_s$  est l'indice de réfraction du substrat,  $T_{\max}$  est la transmission maximale,  $T_{\min}$  est le minimum adjacent. L'épaisseur des couches minces a été ajustée de façon à donner la meilleure correspondance avec les spectres mesurés.

Nous supposons que les couches minces déposées sont homogènes. La porosité des couches minces est calculée à partir de l'équation suivante [114].

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

Où  $n_d$  est l'indice de réfraction de l'anatase sans pores ( $n_d = 2,52$ ) [115], et  $n$  l'indice de réfraction des couches minces poreuses.

Les valeurs calculées de l'indice de réfraction ( $n$ ) et de la porosité ( $p$ ) des couches minces obtenues à différents nombres de couches et différentes températures de recuit, sont illustrées sur les figures 56 et 57.

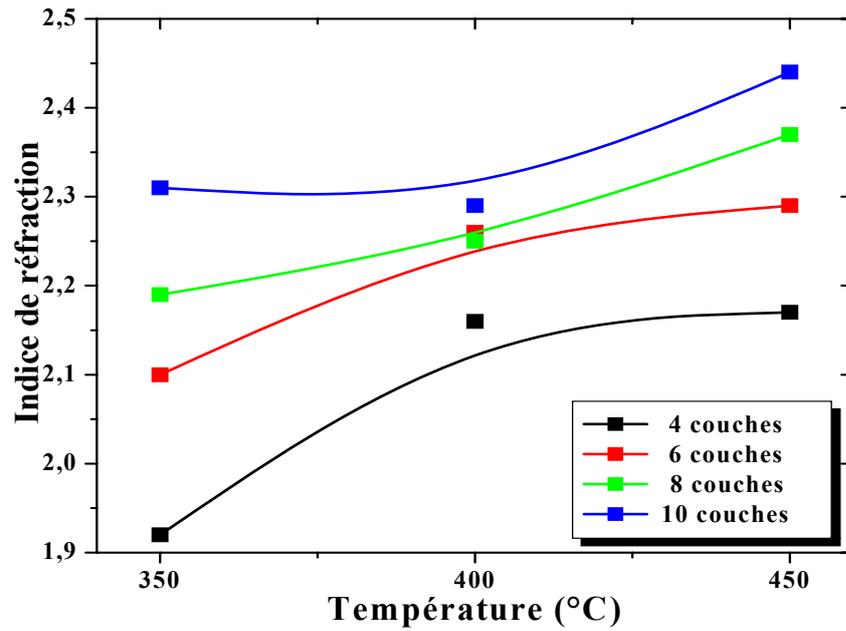


Figure 56 : Variation de l'indice de réfraction (n) calculé en fonction des températures de recuit ( $\pm 0.05$ ).

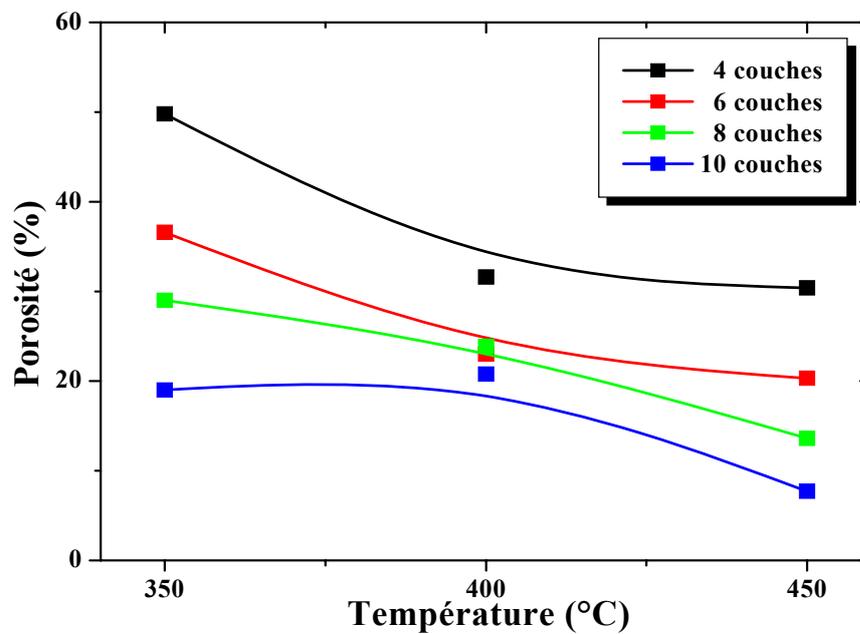


Figure 57 : Variation de la porosité (p) calculée en fonction des températures de recuit ( $\pm 5$ ).

Les figures 56 et 57 montrent les résultats de l'indice de réfraction (n) et de la porosité (p). On constate que l'indice de réfraction des couches minces d'oxyde de titane augmente en fonction de l'augmentation de la température de recuit et du nombre de trempages d'une part, et d'autre part la porosité diminue, ceux-ci peuvent être liés à la cristallisation, la destruction des pores et à la densification du film associé ainsi qu'à l'élimination des composés organiques.

La détermination du gap optique est basée sur le modèle proposé par Wang [116], où  $E_g$  est relié au coefficient d'absorption  $\alpha$  par :

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)$$

Ou :

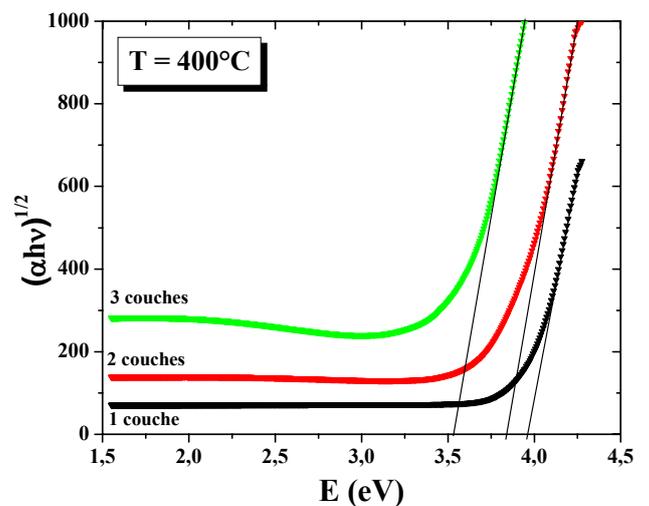
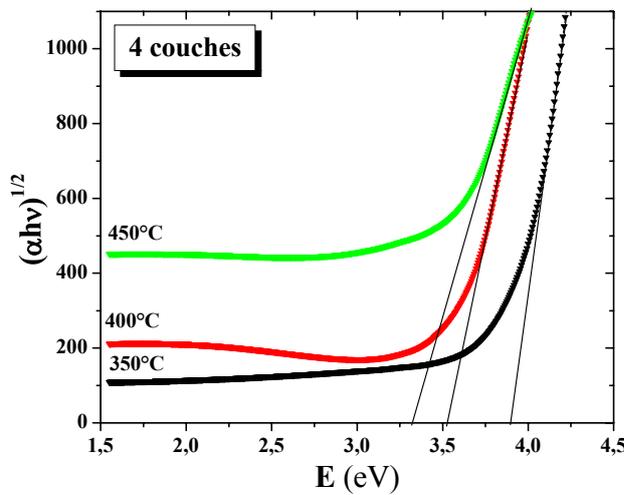
$\alpha$  : Le coefficient d'absorption.

A : est une constante,

$E_g$  : le gap optique exprimé en eV.

$h\nu$  : l'énergie d'un photon.

En traçant  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$ , on peut déterminer par extrapolation jusqu'à  $(\alpha h\nu)^2 = 0$ , la valeur du gap optique  $E_g$ , comme le montre l'exemple de la figure 58.



**Figure 58** : Largeur de la bande interdite.

		T = 400 °C					4 couches		
Nombre de couches		1	2	3	Température (°C)		350	400	450
E <sub>g</sub> (eV)		3.9	3.8	3.54	E <sub>g</sub> (eV)		3.89	3.53	3.32

**Tableau. 7.** Largeur de la bande interdite.

La bande interdite diminue avec la température de recuit et du nombre de trempages (Tableau 7). Ceci suggère que des défauts et des impuretés provenant d'atomes interstitiels de TiO<sub>2</sub> disparaissent lorsque la température s'élève. Le recuit provoque donc une réorganisation de la structure. La diminution de E<sub>g</sub> peut aussi être corrélée avec la taille de grains qui augmente avec la température.

Les valeurs de la bande interdite dans nos couches minces de TiO<sub>2</sub> se situent entre 3,9 et 3,32 eV. Elles sont en parfait accord avec les valeurs trouvées par d'autres auteurs [117–118] et restent proches de celles de l'anatase : 3,2 eV.

### V.3.2.2. SPECTROSCOPIE DES LIGNES NOIRES (M-LINES) :

Afin de tester les performances des couches minces obtenues dans le guidage de la lumière, nous avons procédé à l'étude des propriétés optiques et guidantes des couches minces de TiO<sub>2</sub> à savoir : les mesures des paramètres optogéométriques (l'indice de réfraction et épaisseur des couches minces) et les pertes optiques [119].

Pour ce faire, nous avons utilisé la Spectroscopie des lignes noires (M-lines). Cette dernière est basée sur le couplage par prisme. Elle permet de traiter à partir des données expérimentales les paramètres du guide d'onde considéré.

Les paramètres caractéristiques des guides d'ondes sont : les indices de réfraction, l'épaisseur et les indices effectifs des ondes guidés. Ces trois paramètres sont liés entre eux par l'équation de dispersion [120]. D'autre part, l'indice effectif d'un mode guidé donné dépend uniquement de sa position angulaire. Autrement dit, il suffit de déterminer expérimentalement l'angle  $i_m$  pour accéder à la valeur de l'indice effectif  $N_m$  des modes guidés et, enfin à partir de l'équation de dispersion, nous pouvons déterminer le profil d'indice de réfraction et l'épaisseur du guide d'onde.

En outre, les propriétés du guide d'onde du film dépendent fortement de la microstructure du matériau : la rugosité, porosité, taille de grains et joints de grains, qui dépendent des conditions opératoires tels que la concentration de la solution, la température de traitement, le nombre de trempages et la vitesse de tirage [121].

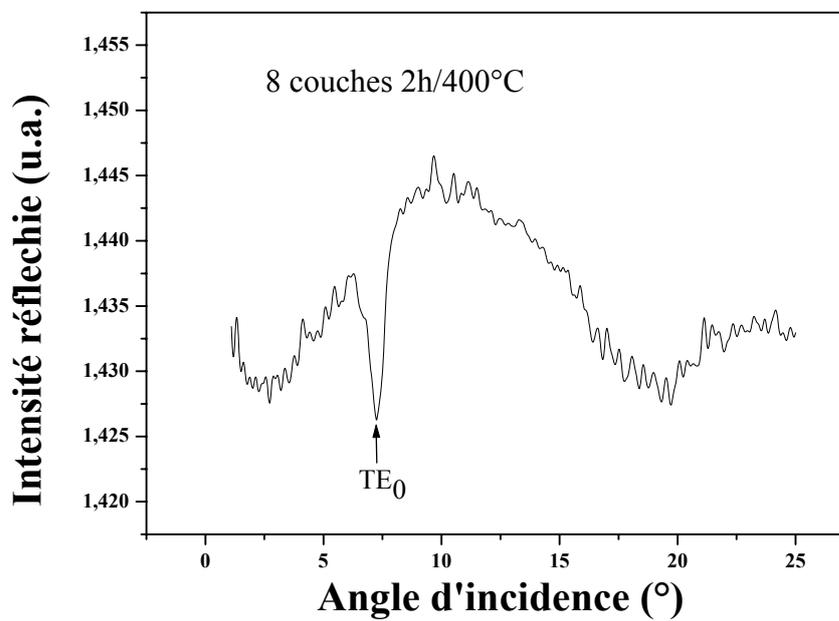
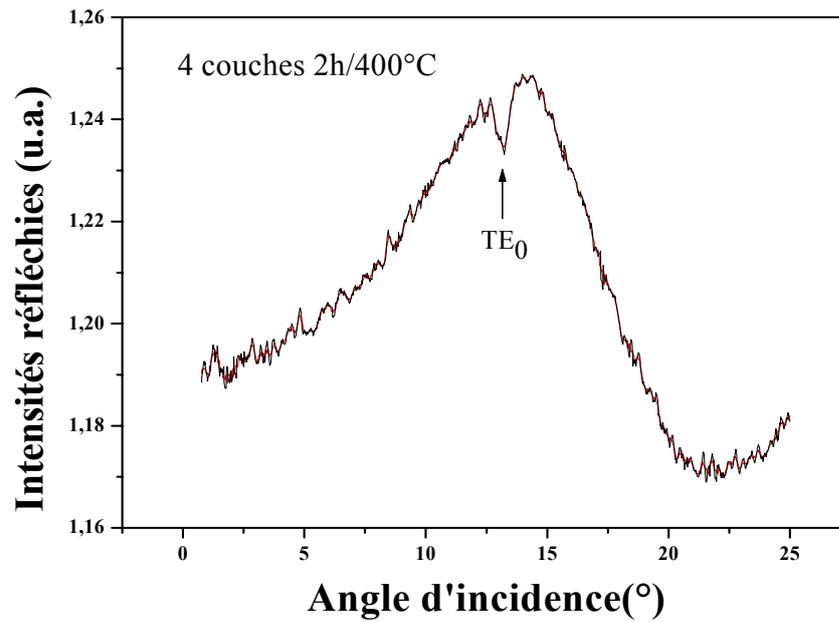
Les figures 59 et 60 montrent que le meilleur résultat est obtenu dans le cas des spectres de 4 et 8 couches recuites à 400 °C, ainsi que pour les 7 et 9 couches recuites à 450 °C. Ces spectres donnent la variation de l'intensité réfléchie à la sortie du prisme en fonction de l'angle du faisceau incident.

L'analyse des spectres montre que les couches minces de TiO<sub>2</sub> obtenues supportent uniquement un seul mode guidé en polarisation TE. En outre, l'excitation d'un seul mode guidé est due à la faible épaisseur de la couche de TiO<sub>2</sub>. Des simulations théoriques basées sur l'équation de la dispersion modale ont montré que l'excitation de deux modes guidés en TE et TM dans une couche de TiO<sub>2</sub> déposée sur un substrat d'ITO, nécessite une épaisseur supérieure à 300 nm.

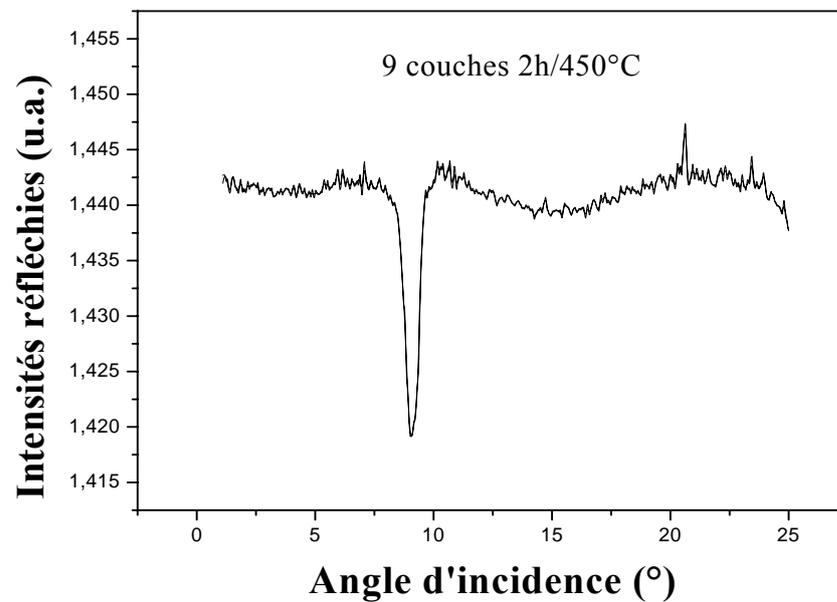
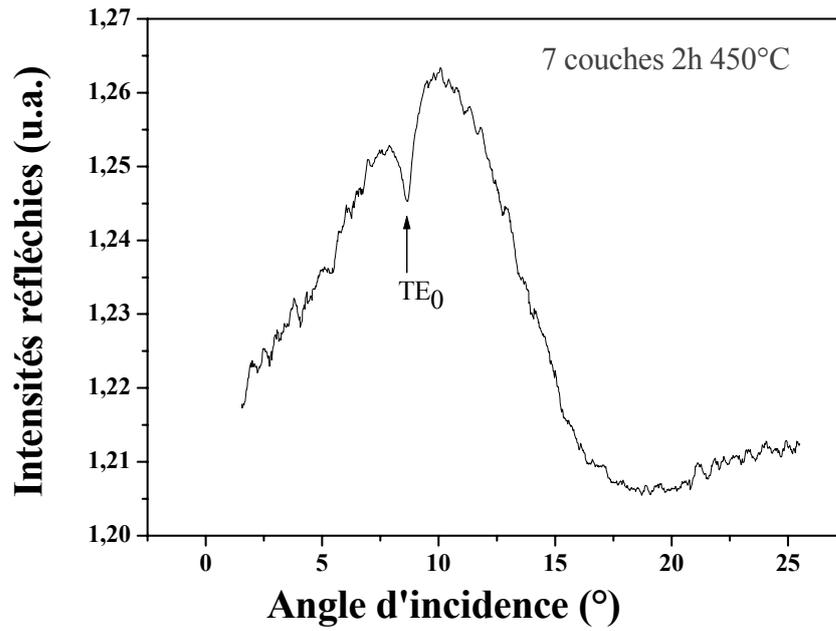
À partir de l'angle d'incidence  $i_m$  de mode TE, nous pouvons mesurer l'indice effectif  $N_m$ . En employant, cette valeur et celle de l'épaisseur mesurée par le profilomètre (l'épaisseur des films change entre 20 et 292,1 nm) dans l'équation dispersion, nous calculons l'indice de réfraction de film. Les résultats sont présentés dans le tableau 8. D'après ces derniers, la valeur de l'indice de réfraction pour les 4 à 9 couches minces, recuites à la température 450 °C est égal à environ 2,06. Cette valeur est en bon accord avec celle calculée à partir des spectres de transmittance (voir Fig. 54 et 55).

Cependant, nous n'avons pas observé aucun mode TM. Ceci est dû probablement aux conditions d'accouplement qui dépendent fortement de la rugosité extérieure des couches minces. J. Boudiombo *et al.* [122] ont observé le même phénomène. On a suggéré que les modes non détectés de TM pourraient être également dus à la configuration cristallographique des films. Ainsi, il est peu difficile d'exciter des modes de TM que TE et donc ils peuvent être considérés comme les modes "manquants" [123].

Nous remarquons que plusieurs auteurs, ont contredits les résultats au sujet des propriétés de guide d'onde des couches minces de TiO<sub>2</sub>, préparées par voie sol-gel. Par exemple, J. Mugnier *et al* [124] ont rapporté des guides d'ondes monomode d'épaisseur ~80 nm avec une monocouche (1 couche) de TiO<sub>2</sub> aussi bien que plusieurs modes guidés TE et TM pour des multicouches (4 couches). Ceci montre que les propriétés des guides d'ondes des couches minces



**Figure 59** : Spectres des modes guidés en polarisation T<sub>E</sub> des couches minces de TiO<sub>2</sub> obtenues à la température 400 °C et pour différents nombres de couches.



**Figure 60 :** Spectres des modes guidés en polarisation  $T_E$  de couches minces de  $TiO_2$  obtenues à la température 450 °C et pour différents nombres de couches.

de TiO<sub>2</sub> dépendent des conditions d'élaboration de la solution, de la vitesse de retrait et de la température de recuit.

Nombres de couches	Température (°C)	Épaisseur (nm) (± 0.1nm)	Indice effectif (± 4×10 <sup>-4</sup> )	Indice de réfraction (± 4×10 <sup>-4</sup> )
4 couches	450	177	1,8037	2,0640
6 couches	450	215	1,8573	2,0653
7 couches	450	277	1,9168	2,0667
9 couches	450	292	1,9207	2,0600

**Tableau 8 :** Mesure des indices effectifs de mode TE, des indices de réfraction et l'épaisseur des couches minces de TiO<sub>2</sub> obtenues pour la température 450 °C et différents nombres de couches.

Nous avons aussi mesuré les pertes de propagation à 632,8 nm, qui ont été estimées à partir du spectre du mode guidé. Les pertes optiques sont reliées à l'épaisseur des couches de réflectivité. De plus, la lumière dispersée sur la surface a été rassemblée en employant un appareil-photo CCD et analysée en utilisant un logiciel spécifique [125]. Les pertes optiques ont été estimées à partir de ces mesures, sont de l'ordre de 2 dB.cm<sup>-1</sup>. Ce qui permet d'utiliser nos couches minces de TiO<sub>2</sub> comme des structures de guide d'onde. De plus, il est possible de diminuer les pertes optiques à moins de 1 dB.cm<sup>-1</sup>, en élaborant soigneusement les couches minces.

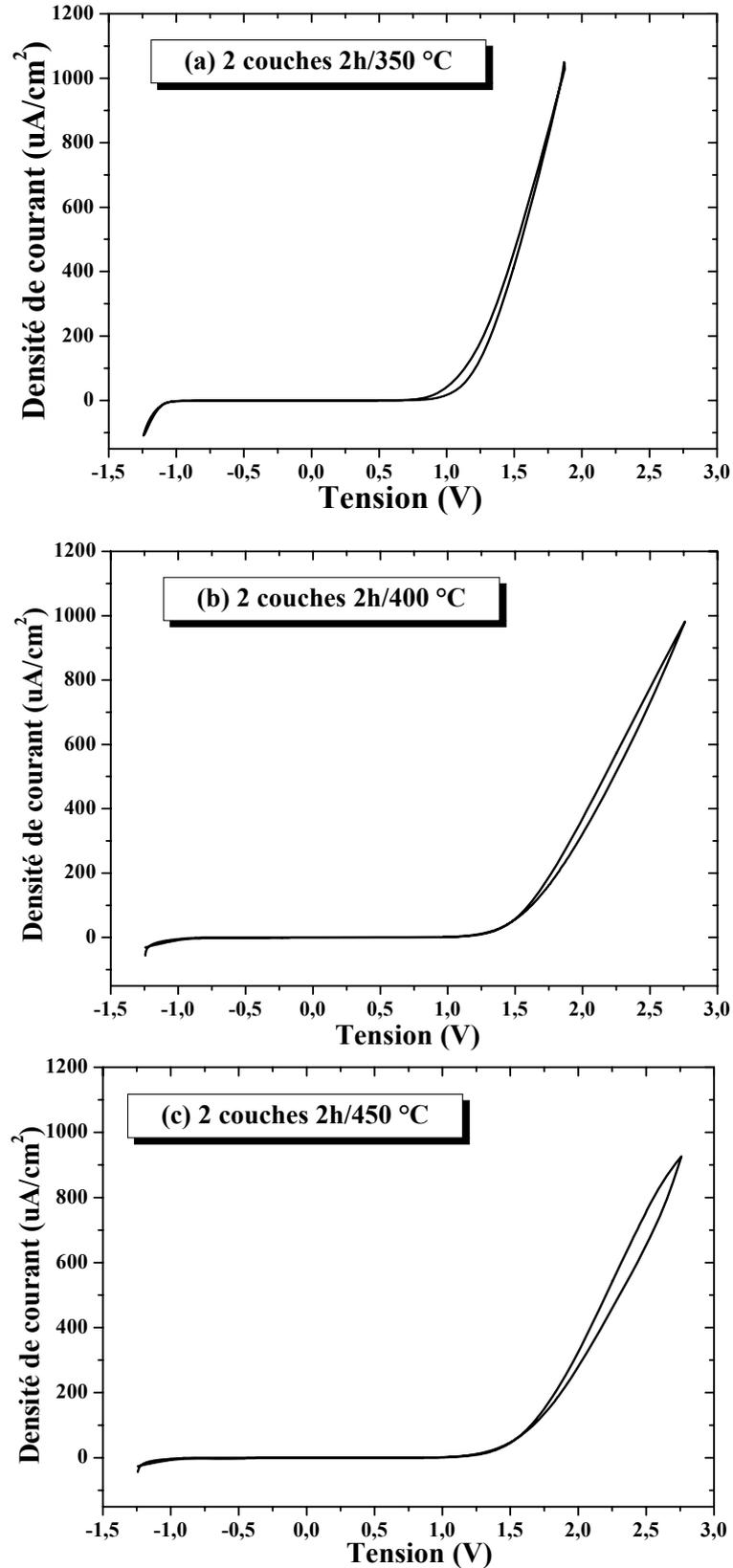
### IV.3.3. PROPRIETES ELECTRIQUES :

Afin de déterminer les paramètres photovoltaïques des couches minces obtenues, nous avons utilisé une cellule constituée d'un système à trois électrodes immergées dans un électrolyte. Ce dernier est constitué de 1 mole de perchlorate de lithium ( $\text{ClLiO}_4$ ) dissoute dans du carbonate de propylène. Une cellule à trois électrodes est composée d'une électrode de travail (constitué à partir de l'échantillon), du graphite comme contre électrode et une électrode de référence  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ . ces électrodes sont reliées à un potentiostat.

Les échantillons sont soumis à un voltage d'excitation alternatif (V), afin d'étudier la réponse électrique par la mesure de l'intensité (I). La figure 61 présente la caractéristique  $I=f(V)$  des couches minces d'oxyde de titane obtenues pour 2 trempages et à différentes températures de recuit : 350, 400, et 450 °C.

Nous observons que le courant cathodique croît exponentiellement avec le potentiel (V), tandis que le courant anodique est limité à des valeurs faibles de l'ordre de: 986, 977 et 920  $\mu\text{A}$  respectivement pour des températures de recuit 350, 400, et 450 °C. Nous constatons aussi que le courant de fuite diminue de 986 à 920  $\mu\text{A}$ . Cette perte de courant peut-être attribuée à la destruction des pores. Ces derniers sont dus probablement à la densification du film associée à l'élimination des composés organiques.

En général l'allure  $I = f(V)$  est identique à celle que donnerait un semi-conducteur de type n; ceci montre que l'interface de nos couches a un comportement à caractère semi-conducteur de type n. Nous remarquons que les pics sont bien définis dans les diagrammes de voltamétrie cyclique et leurs positions sont fonction de la température du recuit.



**Figure 61:** Variation de l'intensité en fonction de la tension  $I = f(V)$  des couches minces de  $\text{TiO}_2$  obtenues pour 2 trempages et à différentes températures de recuits.

Le tracé de la variation du courant en fonction de la tension, dans le noir et surtout sous éclairage, permet également de déterminer les paramètres photovoltaïques des cellules. Les Figures 62 et 63 donnent deux exemples de caractéristiques  $I=f(v)$ , sans et sous éclairage. La détermination des paramètres ( $I_{cc}$ ,  $V_{oc}$ ,  $I_m$  et  $V_m$ ) à partir des spectres nous permet de calculer le rendement de conversion de la cellule photovoltaïque. Le rendement de conversion est un paramètre essentiel. En effet, la seule connaissance de sa valeur permet d'évaluer les performances de la cellule. Dans une certaine mesure, on peut également comparer les performances de différentes cellules photovoltaïques simplement à partir de leur rendement. Les valeurs des paramètres photovoltaïques des cellules sont regroupées dans le Tableau 9.

**Tableau 9** : Paramètres photovoltaïques des cellules sous un éclairage.

	<b>2 couches 2h/350°C</b>	<b>2 couches 2h/400°C</b>	<b>2 couches 2h/450°C</b>
<b><math>V_{oc}</math> (V)</b>	0,57	0,70	0,78
<b><math>I_{cc}</math> (<math>\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}</math>)</b>	0,22	0,42	0,26
<b><math>V_m</math> (V)</b>	0,17	0,25	0,18
<b><math>I_m</math> (<math>\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}</math>)</b>	0,15	0,20	0,17
<b>FF</b>	0,20	0,17	0,15
<b><math>\eta</math> (%)</b>	$3,4 \cdot 10^{-5}$	$6,7 \cdot 10^{-5}$	$4,1 \cdot 10^{-5}$

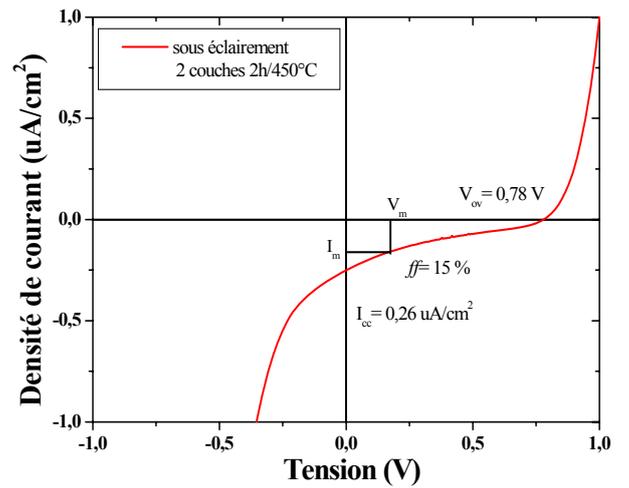
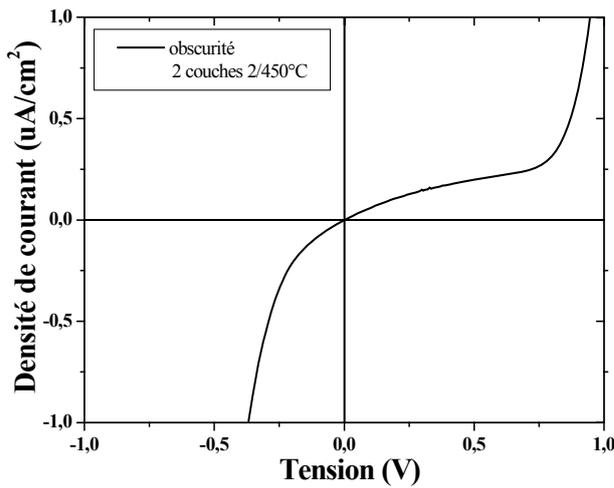
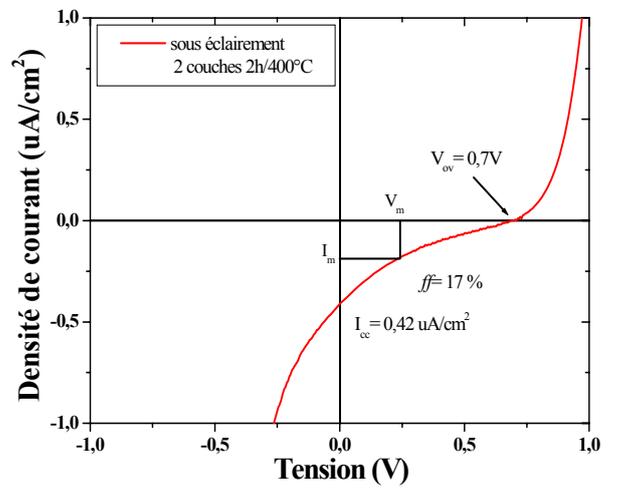
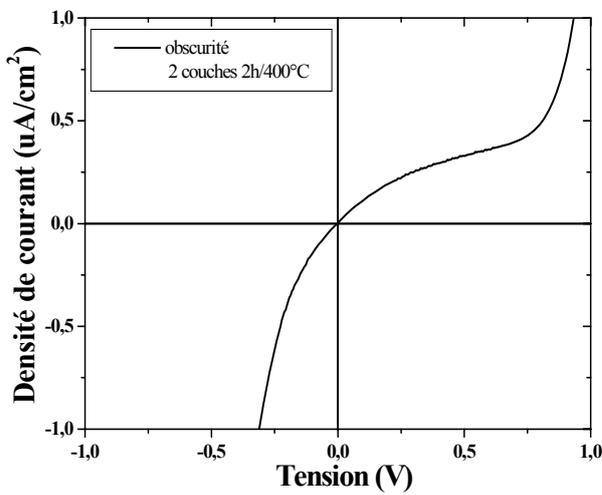
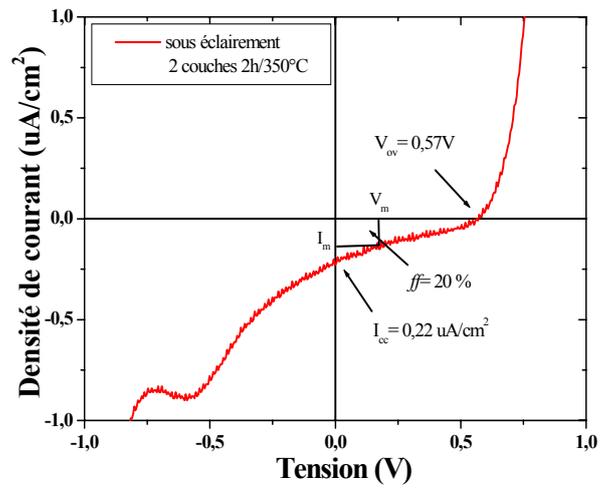
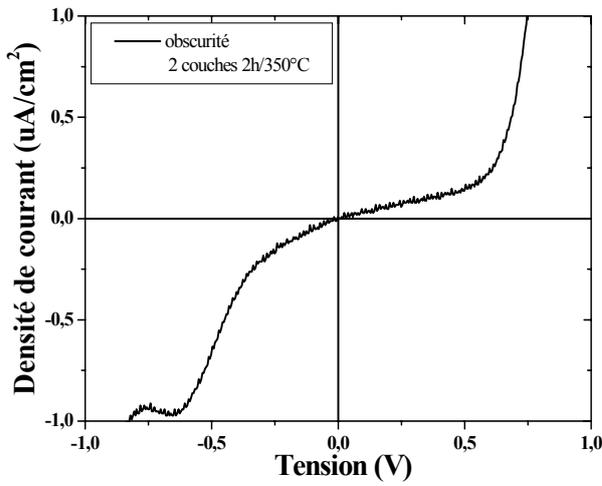


Figure 62 : Caractéristiques I-V de cellule ITO / TiO<sub>2</sub> dans le noir.

Figure 63 : Caractéristiques I-V de cellule ITO / TiO<sub>2</sub> sous un éclairement.

#### IV.4. INFLUENCE DES SUBSTRATS :

Afin de compléter notre étude, nous avons réalisé des couches minces de TiO<sub>2</sub> déposées sur des substrats en saphir. Ces derniers sont utilisés pour des traitements effectués à des hautes températures comprises entre 600 °C et 1400 °C pendant une heure. La vitesse de chauffage est de 5 °C.min<sup>-1</sup>.

Les figures 64 et 65 montrent les spectres de Raman des couches minces de TiO<sub>2</sub> obtenues pour 4 trempages et différentes températures de recuit : 600, 800, 1000, 1200 et 1400 °C.

A la température 600 °C, nous observons une bande très intense à 142 cm<sup>-1</sup> et des bandes de faible intensité à 194, 394, 514, et 639 cm<sup>-1</sup>. Les positions de ces bandes correspondent à celles obtenues par Djaoued *et al* [99] à la température 600 °C sur des substrats de quartz. Elles sont également observées par d'autres auteurs, notamment par Balaji *et al* [106], Takahashi et Matsuoka [126] sur des substrats en verre et quartz entre les températures 200 et 600 °C, et sont attribuées à la phase anatase.

A la température à 800 °C, nous constatons un très léger déplacement des bandes d'anatase vers les hautes fréquences, et se situent aux alentours de 143, 196, 395, 516, et 639 cm<sup>-1</sup>. Ceci peut s'expliquer par la présence de contraintes au sein des films. Ces tensions peuvent provenir de la différence du coefficient d'expansion thermique entre le film et le substrat.

Il est indiqué dans la littérature que la structure anatase se transforme en rutile à 800 °C [99, 127], nous n'observons aucune nouvelle bande à cette température, donc aucune bande correspondant à la phase rutile n'est observée dans l'intervalle des températures 600 et 800 °C. L'absence de la bande du rutile ne permet pas véritablement de conclure à l'absence de cette structure, étant donnée la faible intensité du signal globale. Il est possible que celle-ci ne soit présente qu'en faible proportion.

Enfin, on remarque que les bandes Raman s'affinent au cours du recuit. A titre d'exemple, la largeur à mi-hauteur du pic situé à 142 cm<sup>-1</sup> diminue de 11,01 cm<sup>-1</sup> à 8,07 cm<sup>-1</sup> entre 600 °C et 800 °C, traduisant ainsi une augmentation de la taille des cristallites.

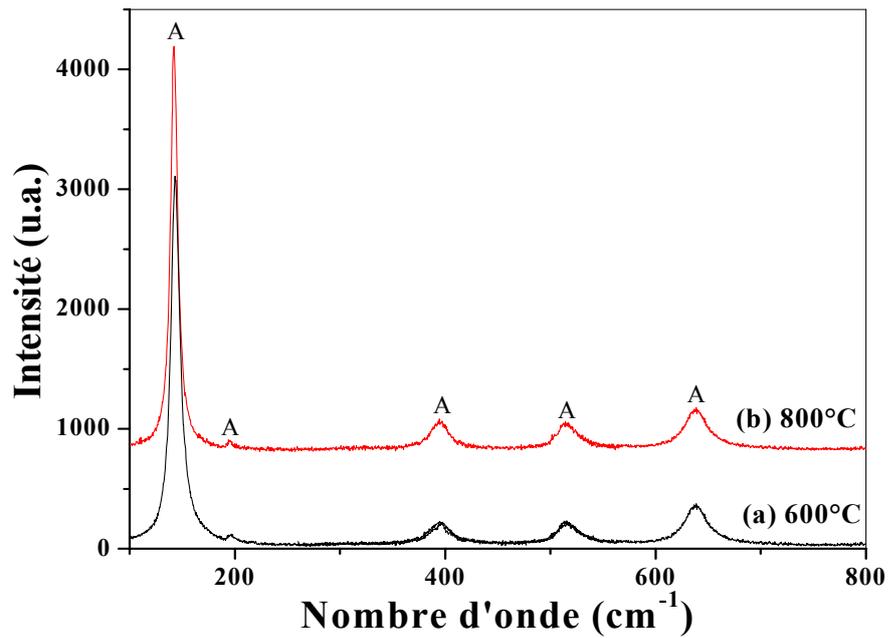
Pour un recuit à une température 1000 °C, la bande principale de l'anatase a presque complètement disparu et nous observons des nouvelles bandes, liées à l'apparition de la phase rutile de TiO<sub>2</sub>, ces dernières sont situées aux environs de 444 et 606 cm<sup>-1</sup>.

A la température 1200 °C, le spectre Raman est constitué de trois larges bandes aux environs de 235, 444 et 609  $\text{cm}^{-1}$ , et elles sont caractéristiques de la structure rutile. Une transition de phase anatase/rutile a donc eu lieu dans l'intervalle de températures 1000–1200 °C.

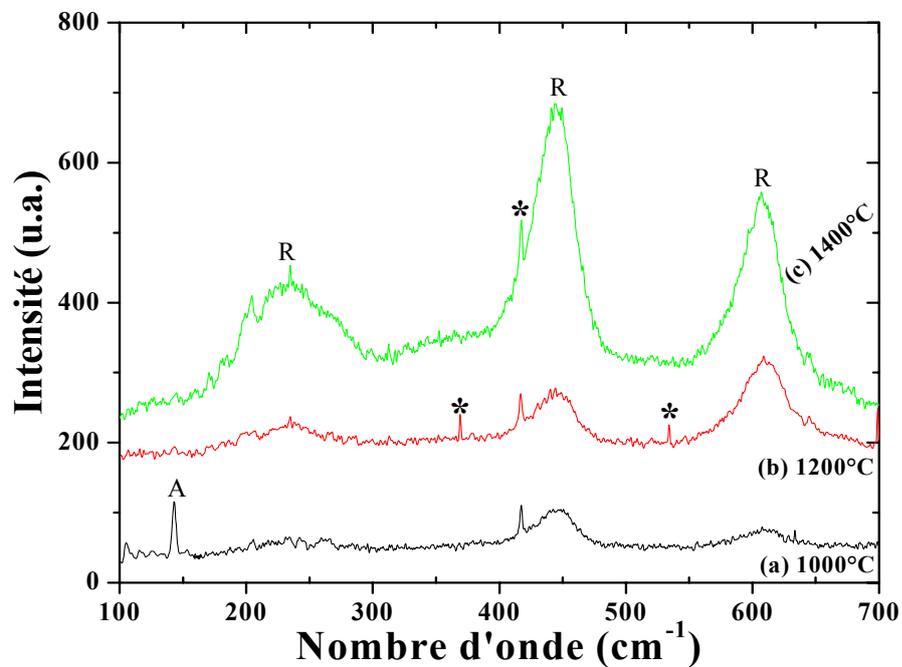
Pour un recuit à une température 1400 °C, les trois bandes de rutile (235, 445 et 609) deviennent plus intenses.

Nous avons aussi réalisé des études microstructurales des couches minces de  $\text{TiO}_2$  pour mettre en évidence certains effets dus à la température de recuit. La figure 65 illustre les micrographies de la surface de la couche obtenue par microscopie électronique à balayage (MEB). Nous observons un début de recristallisation de la phase rutil à partir de la température 1000 °C.

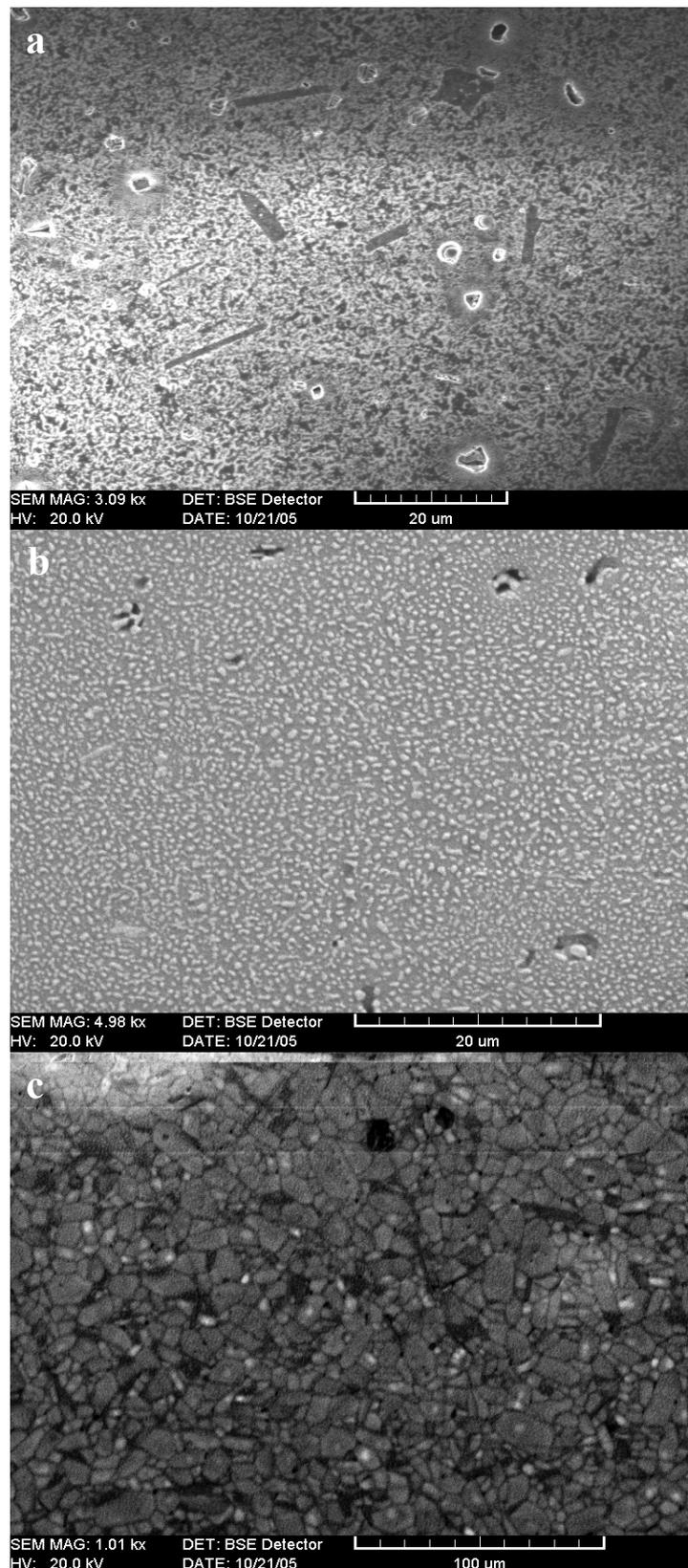
Pour la température de recuit 1200 °C, nous observons des grains en forme d'îlots avec une taille comprise entre 50 et 100 nm, qui augmentent en fonction de la température de recuit. La morphologie change radicalement pour les croissances effectuées à 1400 °C. En effet, les grains deviennent en forme colonnaire.



**Figure 64** : Spectres de Raman des couches minces de TiO<sub>2</sub> obtenues pour 4 trempages (sur des substrats en saphir) et différentes températures de recuit. (A : anatase).



**Figure 65** : Spectres de Raman des couches minces de TiO<sub>2</sub> obtenues pour 4 trempages (sur des substrats en saphir) et différentes températures de recuit. (A : anatase, R : rutile et \* : substrat).



**Figure 66** : Image MEB des couches minces de TiO<sub>2</sub> obtenues pour 4 trempages et différentes températures des recuits : 1000 (a), 1200 (b) et 1400 °C(c).

# CONCLUSION GENERALE

**CONCLUSION :**

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

L'analyse thermique établit qu'un recuit à une température égale à 350 °C serait largement suffisant pour former l'oxyde de titane. Alors que l'analyse par fluorescence nous confirme la présence de l'oxyde de titane.

Les analyses par DRX et Raman montrent que les couches minces ; obtenues pour des vitesses de retrait comprises entre 2 et 10  $\text{cm.s}^{-1}$  sont amorphes, alors que pour la vitesse de tirage égale à  $0,6\text{cm.s}^{-1}$ , les couches minces cristallisent dans les structures anatase et brookite, à partir de la température de recuit 350°C, et quelque soit le nombre de trempages. D'une manière générale, une diminution de la vitesse améliore l'adhérence de la couche et permet aussi d'obtenir des couches plus importantes.

Pour les températures supérieures ou égales à 600 °C, nous constatons toujours l'existence de la phase anatase et la disparition de la phase brookite. Pour les températures supérieures à 1000 °C, nous observons l'apparition de la phase rutile au dépend de la phase anatase.

Les spectres de transmission des couches minces d'oxyde de titane indiquent que les films minces d'oxyde de titane sont transparents dans le visible et opaques dans l'UV. Le calcul de l'indice de réfraction des couches minces de  $\text{TiO}_2$  à partir des spectres de transmittance montre que ce dernier augmente en fonction de la température de recuit et l'épaisseur (nombre de trempages). Et d'autre part, la porosité diminue, lorsque l'indice de réfraction augmente.

Les résultats des spectres d'Infrarouge confirment les résultats des rayons X et de la spectroscopie Raman.

Les observations au MEB montrent que les dépôts sont homogènes et sans fissures sur toute la surface de l'échantillon, et ceci quelque soit la température de recuit et le nombre de trempages.

La caractérisation en optique guidée de ces échantillons montre que les couches minces de  $\text{TiO}_2$  supportent un seul mode guidé  $\text{TE}_0$  à 632,8 nm. En outre, les pertes optiques ont été

estimées à partir de ces mesures ont une valeur d'environ.  $2 \text{ db.cm}^{-1}$ . Nous pensons que nos couches peuvent être utilisées comme des guides d'onde.

Nous avons déterminé quelques paramètres photovoltaïques, dont les valeurs obtenues, nous ont amené à penser que nos couches minces de  $\text{TiO}_2$  peuvent être utilisées dans le domaine de la photovoltaïque.

# **REFERENCES**

## REFERENCES :

- [1] D.P. Partlow, T.W. O’Keeffe, *Applied. Optics.* 29 (1990) 1526.
- [2] A. Brunilk, H. Cztemastek, K. Zakrzewska, M. Jachimowski, *Thin Solid Films* 199 (1991) 45.
- [3] L. Yang, S.S. Saavedra, N.R. Armstrong, J. Hayes, *Analytical. Chem.* 66 (1994) 1254.
- [4] X. Wang, M. Fujimaki, K. Awazu, *Optics. Express.* 13 (2005) 1486.
- [5] H. Bach, D. Krause, *Thin Films on Glass Springer Heidelberg* 1997.
- [6] C.J. Brinker, G.W. Scherer, *The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, New York, Academic Press 1990.
- [7] Y.L. Wang, K.Y. Zhang, *Surf. Coat. Technol.* 140 (2001) 155.
- [8] S. Takeda, S. Suzuki, H. Odaka, H. Hosono, *Thin Solid Films.* 392 (2001) 338.
- [9] H.Y. Ha, S.W. Nam, T.H. Lim, I.H. Oh, S.A. Hong, *J. Membr. Sci.* 111 (1996) 81.
- [10] C.J. Brinker, D.E. Clark, D.R. Ulrich, *Better ceramics Through Chemistry III*, Mat. Res. Soc, Pittsburg 1988.
- [11] C.A. McAuliffe, N. Bricklebank. *Titanium: Inorganic and coordination chemistry*, in *encyclopeadia of Inorganic Chemistry*, R. Bruce King 8 (1994) 4197.
- [12] F.A. Cotton, G. Wilkinson, *Advaced Inorganic Chemistry*, Inter–science (1968) 799.
- [13] Y.U. Ahn and al. *Mater. Lett.* 4578 (2003) 143.
- [14] A. Fujishima, K. Honda, *Nature.* 238 (1972) 37.
- [15] H. Berger, H. Tang, F. Levy. *J. Crystal. Growth.* 103 (1993) 108.
- [16] H. Tang, K. Prasad, R. Sanjines, P.E. Schimid, F. Levy. *J. App. Phys.* 75 (1994) 2042.
- [17] L. Castaneda, J.C. Alonso, A. Ortiz, E. Andrade, J.M. Saniger, J. G. Bañuelos, *Mater. Chem. Physics.* 77 (2002) 938.
- [18] A. Fujishima, K. Honda, *Nature.* 238 (1972) 37
- [19] Mills, S. Lehunte. *J. of photochemistry and photobiology* 108 (1997) 1.
- [20] R.C. Weast, *Handbook of chemistry and Physics*, CRC Press 63 (1982).
- [21] U. Diebold, *Surface Science Reports* 48 (2003) 53.
- [22] P. Alexandrov, J. Koprivorova, D. Todorov, *Vacuum.* 47 (1996) 1333.
- [23] N.I. Al-Salim, S.A. Bagshaw, A. Bittar, T. Kemmit, A.J. Mc Quillan. A.M. Mills, M.J. Ryan, *J. Mater. Chem.* 10 (2000) 2358.
- [24] S. Vargas, R. Arrojo, E. Haro, R. Rodriguez. *J. Mater. Res.* 14 (1999) 3932.
- [25] R. Rodriguez, S. Vargas, R. Arroyo, R. Montiel, E. Haro. *J. Mater. Res.* 12 (1997) 439.
- [26] Y.L. Wang, K.Y. Zhang, *Surf. Coat. Technol.* 140 (2001) 155.

- [27] R. Arroyo, G. Cordoba, V.H. Lara. *J. Mater. Lett.* 54 (2002) 397.
- [28] S.h. Oh, D.J. Kim, S.H. Hahn, E.J. Kim, *Mater. Lett.* 57 (2003) 4115.
- [29] T. Nishide, M. Sato, H. Hara, *J. Mater. Sci.* 35 (2000) 465.
- [30] T. Nishide, F. Mizukam. *J. Ceram. Soc.* 100 (1992) 1122.
- [31] D.J. Kim, S.H. Hahn, S.H. Oh, E.J. Kim, *J. Mater. Lett.* 57 (2002) 355.
- [32] N. Negishi, K. Takeuchi, *Mater. Lett.* 38 (1999) 150.
- [33] L. Q. Wu, P. Huang, N. Xu, J. Shi, *J. of Membranes Science* 173 (2000) 263.
- [34] K.P. Kumar, V.T. Zaspalis, *J. Non-Cryst. Solids.* (1992) 147.
- [35] H. Lin, H. Kozua, T. Yoko, *Thin Solid Films* 315 (1998) 111.
- [36] J.L Davidson, W.D. Brow, J.P. Dismukes, *The electronic Society Interface Fall* (1995) 22.
- [37] S.H. Tolber, A.B. Heroder, C.S. Johson, A.P. Alivisator, *Phys. Rev. Letters.* 73 (1994) 3266.
- [38] M. Gratzel, *Current Opinion in Colloid and Interface Science* 4 (1988) 314.
- [39] M.L. Franco Garcia, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard, Lyon 1 (1996).
- [40] K. Kalyanasundaram, *Cellules solaires basées sur des films nanocristallins colorés* (1994).
- [41] M. A. Aegerter, M. Menning, P. Muller, H. Schmid, *Revue Verre* 6 (2000) 6.
- [42] J. Livage, *Actualité Chimique* 10 (1997) 4.
- [43] J. Robert Hunter, "Introduction to Modern Colloid Science", Oxford University Press, New York (1993) 1.
- [44] C. Freidel, J. M. Crafts, *Ann.* (1865) 136.
- [45] E. Matijevic, M. Kerker, A. C. Zettlemayer, R. L. Rowell, Academic Press, New York, Edt 1 (1977) 397.
- [46] R. Roy, *J. of Am. Ceramic. Society.* 39 (1956) 145.
- [47] K.S. Maddiyasni, C.I. Lynch, J.S. Smith, *J. of Am. Ceramic. Society.* 48 (1965) 372.
- [48] P. J. Flory, *J. of Am. Chemi. Society.* 63 (1941) 3083.
- [49] J.M. Hammersley, *Proceeding Cambridge Philosophia Society.* 53 (1957) 642.
- [50] W.C. Elmor, *Physic Revue* 54 (1938) 309.
- [51] G. Raman, F. D. Gnanam, P. Rarnasamy, *J. of Crystal. Growth.* 75 (1986) 466.
- [52] H. Schroeder, G. Hass, R.E. Thun, *Physics of Thin Films Academic Press, New York, Edt.,* 5 (1969) 87.
- [53] H. Dislish, P. Hinz, *J. of Non-crystal. Solids.* 48 (1982) 11.
- [54] T. Touam, G. Milova, Z. Saddiki, M.A. Fardad, M.P. Andrews, J. Chrostowski, S.P. Najafi, *Thin Solids Films* 307 (1997) 203.

- [55] C.Y. Li, M.P. Andrews, S.I. Najafi, J.D. Mackenzie, N. Peyghambarian, *Electronics Letters* 31 (1995) 271.
- [56] L. Murawski, C.H. Chung, J.D. Mackenzie, *J. of Non-crystal. Solid.* 32 (1979) 91.
- [57] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, *Progress in Solid State Chemistry* 18 (1988) 259.
- [58] G. Westin, *Chemical Communications, Universite Stockholm* 4 (1994).
- [59] D.C. Bradley, R.C. Mehrotra, D.P. Gaur, *Metal alkoxyds*, Academic press, London (1978).
- [60] R.C. Mehrotra, *J. of Non-Crystal. Solids.* 1 (1988) 100.
- [61] D. Gallagher, T.A. Ring, *Sol-gel processing of ceramics films*, *Chimia* 43 (1989) 298.
- [62] M. Bathat, *Thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1* (1992).
- [63] T. Gacoin, L. Malier, J.P. Boilot, *J. Mater. Chem.* 7 (1997) 859.
- [64] C. Sanchez, J. Livage, M. Henry, F. Babonneau, *J. of Non-Crystal. Solids.* 100 (1988) 65.
- [65] L.C. Klein, *Sol-gel Optics: Processing and applications*, Kluwer academic publishers, London (1994).
- [66] D. Meyerhofer, *J. of Appl. Phys.* 49 (1978) 3993.
- [67] P. Gastaldo, *Thèse de doctorat, Grenoble* (1999).
- [68] O. Sanctis, L. Gomez, *J. Non-Crystal. Solids.* 121 (1990) 338.
- [69] K. Hara, T. Hariguchi, T. Kinoshita, K. Sayama, H. Arakawa, *Sol. Energy. Mater.* 70 (2001) 151.
- [70] J. Yu, X. Zhao, Q. Zhao, *Mater. Chem. Phys.* 69 (2001) 25.
- [71] C. Natarajan, G. Nogami, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 1547.
- [72] G. Yi, M. Sayer, *Ceram. Bull.* 7 (1991) 1173.
- [73] M. Ferrari, R. Campostrini, G. Carturan, M. Montagna, *Phys. Magazine.* 65 (1992) 251.
- [74] R. Mechiakh, F. Meriche, R. Kremer, R. Bensaha, B. Boudine, A. Boudrioua, *Optical Material.* (2007) Article in press.
- [75] F. Lequèvre, *Thèse PhD, Université Claude Bernard Lyon I* (2001).
- [76] G. Yi, M. Sayer, *Ceram. Bull.* 7 (1991) 1173.
- [77] D. Adnane, *Thèse de Magister, Université de Constantine* (2005).
- [78] R. Mechiakh, F. Meriche, R. Kremer, R. Bensaha, B. Boudine, A. Boudrioua, *JNOG, Chambéry, France* (2005).
- [79] R. Mechiakh, R. Bensaha, *M. J. Condensed. Mater.* 7 (2006) 54.
- [80] R. Mechiakh, R. Bensaha, *C.R. Physique.* 7 (2006) 464.
- [81] Mechiakh, R. Bensaha, R. Gheriani. *Proceedings Fourth Arab Congress on Materials Science ACMS-IV. Tripoli, Libya* (2005) 298.

- [82] M. Bahtat, J. Mugnier, L. Lou, C. Bovier, J. Serughetti, M. Genet, *J. Optics*. 23 (1992) 215.
- [83] R.P. Spiers, C.V. Subbaraman, W. L. Wilkinson, *Ch. Eng. Sciences*. 29 (1974) 389.
- [84] A. Othmani, Thèse de doctorat, Lyon (1994).
- [85] S. Rabaste, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon I (2001).
- [86] C. Blouet, D. Chambonnet, D. Keller, C. Villard, *Ann. Phys.* 1 (1997) 153.
- [87] C. Legrand–Buscema et al, *Thin Solid Films* 418 (2002) 79.
- [88] S. Rabaste, Thèse de doctorat, Université de Lyon, France (2003).
- [89] S. Abed, Thèse de Magister, Université Mentouri Constantine (2005).
- [90] A. Boudrioua, Thèse de doctorat, Université de Metz, France (1996).
- [91] A. Ulrich, C. Torge, *Thin Solid Films*, 41 (2005) 70.
- [92] H. Kaase, J. Metzdorf, *Measurement*, 4 (1986) 42.
- [93] M. Ivanda et al, *Journal of Molecular structure*, 480 (1999) 645.
- [94] S. Musé et al, *Materials Sciences and engineering*, B47 (1997) 33.
- [95] J. Criado, C. Real, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* (79) (1983) 2765.
- [96] M.A. Aegerter, *Sol-Gel Chromogenic Materials and Devices in Structure and Bonding*, 85 (1966) 149.
- [97] J.P. Boilot, F. Chaput, L. Malier, A. Brun, Y. Lévy, J.P. Galaup, *Ima. Phys* (1998) 44.
- [98] P.P. Lottici, D. Bersani, M. Braghini, A. Montenero, *J. Mater. Sci.* 28 (1993) 177.
- [99] Y. Djaoued, S. Badilescu, Ashrit, D. Bersani, P.P. Lottici, J. Robichaud, *J. of Sol-Gel Science and Technology*, 24 (2002) 255.
- [100] B.D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, Addison-Wesley Pub, Notre Dame, 1978.
- [101] A. Felske, W.J. Plieth, *Electrochim.Acta*, 34 (1989) 75.
- [102] A. Turković, M. Ivanda, A. Drasner, V. Vranesa, M. Persen, *Thin Solid Films* 198 (1991) 199.
- [103] A. Turković, M. Ivanda, J. Tudorié-Ghemo, N. Godinović, I. Sorić, *Non-stoichiometry in Semiconductors* (1992) 307.
- [104] A. Turković, M. Ivanda, V. Vranesa, A. Drašner, *Vacuum* 43 (1992) 471.
- [105] J.C. Purker, R.W. Siegel, *J. Mater. Res* 5 (1990) 1248.
- [106] S. Balaji, Y. Djaoued, J. Robichaud. *J. Raman Spectrosc*, 37 (2006) 1416.
- [107] U. Balachandran, N.G. Eror. *J. Solid State Chem.* 42 (1982) 276.
- [108] T. Ohsaka, S. Yanaoka, O. Shimomura, *Solid State Commun*, 30 (1979) 345.
- [109] Mc. Devitt and al, *Spectrochimica. Act.* 20 (1964) 799.
- [110] A. Larbot, Laaziz, J. Marignan, J.F. Quinson, *J. of Non-Crystalline Solids* 147 (1992) 157.

- [111] K. Chhor, J.F. Bocquet, C. Pommier, *Mater Chem Phys*, 32 (1992) 249.
- [112] J. D'Ans, P. Ten Bruggengate, A. Eucken, G. Joos, W.A. Roth, *Landolt-Börnstein 6 II/8*, Springer Verlag, Berlin (1965) 145.
- [113] J.C. Manificier, J. Gasiot, J.P. Fillard, *J. Phys. E* 9 (1976) 1002.
- [114] B.E. Yoldas, P.W. Partlow, *Thin Solid Films*, 129 (1985) 1.
- [115] W.D. Kingery, H.K. Bowen, D.R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, Wiley, NY, (1976).
- [116] Y.L. Wang, K.Y. Zhang, *Surfing. Coat. Technol.* 140 (2001) 155.
- [117] Elder S.H., Cot F.M., Su Y., Heald S.M., Tyryshkin A.M., Bowman M.K., Gao Y., Joly A.G., Balmer M.L., Kolwaite A.C., Magrini K.A., Blake D.M., *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 5138.
- [118] H. Tang, Thèse Doctorat, Département de physique, Ecole polytechnique fédérale de Lausanne EPFL, Lausanne (1994).
- [119] P.K. Tien, R. Ulrich, *J. Opt. Soc. Am.*, 60 (1970) 1325.
- [120] D. Lee, *Electromagnetic Principles of Integrated Optics*, John Wiley, New York, (1986).
- [121] U. Selvaraj, A.V. Prasadarao, S. Komarneni, R. Roy, *J. Am. Ceram. Soc.*, 75 (1992) 1167.
- [122] J. Boudiombo, O. Baehr, A. Boudrioua, P. Thevenin, J.C. Loulergue, A. Bath, *Mater. Sci. Eng*, B46 (1997) 96.
- [123] P.J. Chandler, L. Zhang, J.M. Cabrera, P.D. Townsend, *Appl. Phys. Lett.*, 54 (1989) 1287.
- [124] J. Mugnier, M. Bahtat, L. Lou, F. Sommer, C. Bovier, R. Perrin, *JNOG Paris* (1995).
- [125] A. Roemer, E. Millon, B. Vincent, A. Boudrioua, O. Pons-Y-Moll, R.M. Defourneau, W. Seiller, *J. Appl. Phys.* 95 (6) (2004) 3041.
- [126] Y. Takahashi, Y. Matsuoka, *J. Mater. Sci.*, 23 (1988) 2259.
- [127] Y. Djaoued, R. Bruning, D. Bersanic, P.P. Lottici, S. Badilescu, *Mater Lett* 58 (2004) 2618.

## ملخص:

يكمُن هذا العمل في تحضير ودراسة الخواص الفيزيائية للشرائح الرقيقة  $TiO_2$  المحضرة بطريقة sol-gel، انطلاقاً من محلول  $tétrabutyl-orthotitanate Ti(OC_2H_5)_4$ . قمنا بدراسة تأثير سمك الشرائح ودرجة الحرارة على الخواص الضوئية، البنيوية والكهربائية. لهذا استعملنا عدة تقنيات :

.MEB, fluorescence X, Profilo-mètre, VU-visible, M-Lines, FTIR, Raman, DRX, DSC  
النتائج - ج المحصل عليها بينت أن نقصان سرعة السحب تحسن في تلاحق الشريحة وتمكن أيضاً من الحصول على شرائح سميكة. شرائحنا الرقيقة لها بنية لا بلورية عند درجة حرارة  $300^\circ\text{C}$ ، و التبلور يبدأ عند درجة  $350^\circ\text{C}$  بظهور الطورين anatase-brookite. عند درجات الحرارة الأعلى من  $600^\circ\text{C}$ ، طور Brookite يختفي تماماً، أما نسبة Anatase تنخفض، وهذا راجع إلى التحول الطوري الذي يؤدي إلى ظهور طور rutile. حساب قرينة الانكسار والمسامية انطلاقاً من أطيف الانبعاث تبين أن هذه الخيرة تتغير بدلالة درجة الحرارة وعدد الطبقات، شرائحنا الرقيقة شفافة عند المرئي وشبه شفافة عند فوق البنفسجي وهذا مهما تكن درجة الحرارة وعدد الطبقات. انطلاقاً من قياسات أجريناها بـ M-Lines بينت أن الأمواج أحادية الشكل TE0 عند  $632.8$  نانومتر. بالإضافة إلى نتائج تجارب القياسات الكهربائية voltamétrie cyclique بينت أن شكل شرائح ثاني أكسيد التيتان لديها شكل نصف ناقل من نوع n

**الكلمات المفتاحية :** شرائح رقيقة،  $TiO_2$ ، sol-gel، anatase، brookite، rutile.

**ABSTRACT :**

Thin films of transparent titanium oxide ( $\text{TiO}_2$ ) are prepared by the sol-gel dip-coating technique. We have prepared our samples using an alcoholic solution of tetra-butylorthotitanium  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ . Structural, optical and electrical properties of  $\text{TiO}_2$  thin films are investigated for different annealing temperatures and different number of coatings. We used several experimental techniques to monitor the structural evolution and the optical properties resulting from different annealing treatments and different dipping iterations: DSC, XRD, Raman Spectroscopy, FTIR, M-Lines, Profilometer, X-Ray Fluorescence SEM Spectroscopy of electrochemical potential. The results show that the reduction the speed of withdrawal, causes the improvement of the adherence of the layer and also makes it possible to obtain thick layers. Our thin films are amorphous at the temperature  $300\text{ }^\circ\text{C}$  and that crystallization starts from  $350\text{ }^\circ\text{C}$  with the appearance of the phases anatase-brookite. At higher temperatures than  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , the brookite disappears completely, whereas the percentage of anatase decreases. This is with a transformation of phase of which the consequence is the appearance of the phase glows. This is with a transformation of phase of which the consequence is the appearance of the phase glows. Film thickness, refractive index, and porosity are found to vary with treatment temperature and the number of coating. The obtained films are transparent in the visible range and opaque in the UV region. Waveguiding properties are studied using *m*-lines spectroscopy. The best results indicate that our films are monomodes  $\text{TE}_0$  at  $632.8\text{ nm}$ . Moreover, the tests of cyclic voltammeter show that the interfaces of  $\text{TiO}_2$  thin films obtained behave like a semiconductor of the type n.

**KEYWORDS:** Thin films,  $\text{TiO}_2$ , sol-gel, anatase, brookite, rutile.

**RESUME:**

Ce travail consiste à l'élaboration et la caractérisation des couches minces de  $\text{TiO}_2$  préparées par voie sol-gel, à partir d'une solution de tétrabutyl-orthotitanate  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ . Nous avons mis en évidence l'influence de l'épaisseur et de la température de recuit sur les propriétés optiques, structurales et électriques des couches minces de  $\text{TiO}_2$ . Pour cela, diverses techniques d'investigation ont été utilisées : DSC, DRX, Spectroscopie Raman, FTIR, M-Lines, VU-Visible, Profilo-mètre, Fluorescence X, MEB, Microscopie optique et Spectroscopie de Potentiel électrochimique.

Les résultats obtenus montrent que la diminution de la vitesse de retrait, provoque l'amélioration de l'adhérence de la couche et permet aussi d'obtenir des couches épaisses. Les couches minces sont amorphes à la température  $300\text{ }^\circ\text{C}$  et qu'elles cristallisent à partir de  $350\text{ }^\circ\text{C}$ . Les phases qui apparaissent sont l'anatase et la brookite. Aux températures supérieures à  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , la brookite disparaît complètement, alors que le taux de la phase d'anatase diminue. Ceci est dû à une transformation de phase, dont la conséquence est l'apparition de la phase rutile. Le calcul de l'indice de réfraction et de la porosité à partir des spectres de transmittance montre que, celui-ci varie en fonction de la température de recuit et du nombre de trempages. Les couches minces sont transparentes dans le visible et opaques dans l'UV, et ceci quelle que soit la température et le nombre de trempages. A partir des mesures effectuées par spectroscopie M-Lines, les guides d'ondes sont monomodes TE<sub>0</sub> à  $632,8\text{ nm}$ . De plus, les essais de voltamétrie cyclique montrent que les interfaces des films d'oxyde de titane obtenus se comportent comme un semi-conducteur de type n.

**MOTS CLES :** Couches minces,  $\text{TiO}_2$ , sol-gel, anatase, brookite, rutile.