



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté des sciences et de la technologie
Département de chimie industrielle

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine : Sciences et Techniques

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Génie des procédés de l'environnement

Réf. : Entrez la référence du document

Présenté et soutenu par :

Belhaouchat Afaf

Le : 0 septembre 2020

L'effet du nombre de dépôts sur les caractéristiques des couches minces
TiO₂ super-hydrophilique élaborées par voie sol-gel (dip-coating).

Jury :

Pr.	BEN TEMAM Hachemi	Pr	Université de Biskra	Président
Pr.	Abdelkrim Merzougui	Pr	Université de Biskra	Examineur
Dr.	GUETTAF TEMAM Elhachmi	MCA	Université de Biskra	Rapporteur



Dédicace

Malgré les obstacles qui s'opposent en dépit des difficultés qui s'interposent, les études sont avant tout notre unique et seul atout, avec l'expression de ma reconnaissance, je dédie ce modeste travail à ceux qui m'a soutenu et encouragé durant ces années d'études.

À mon très cher père

Tu as toujours été à mes côtés pour me soutenir et m'encourager. Que ce travail traduit ma gratitude et mon affection.

À la femme qui a souffert sans me laisser souffrir, qui n'a jamais dit non à mes exigences et qui n'a épargné aucun effort pour me rendre heureuse: **mon adorable mère.**

À mes frères, **Saïd** et **Samir** pour ses soutiens moraux et leurs conseils précieux
À mes chères sœurs qui n'ont pas cessé de me conseiller, encourager et soutenir tout au long de mes études, **Souria, Salima, Henia, Khadîdja, et Lamia**
Que Dieu les protège et leurs offres la chance et le bonheur.

Au mari de ma sœur et la femme de mon frère

Salim, Sadika

À la famille tire

Hadil, Amat Elrahmene, Anes, Ibtissam, Djad, Islam, Abdennour.

À toute famille **Belhaouchat.**

Sans oublier à Tous mes enseignants

À mes chères ami(e)s

Particulièrement à **Merzaka, Salwa, Zoubida.**

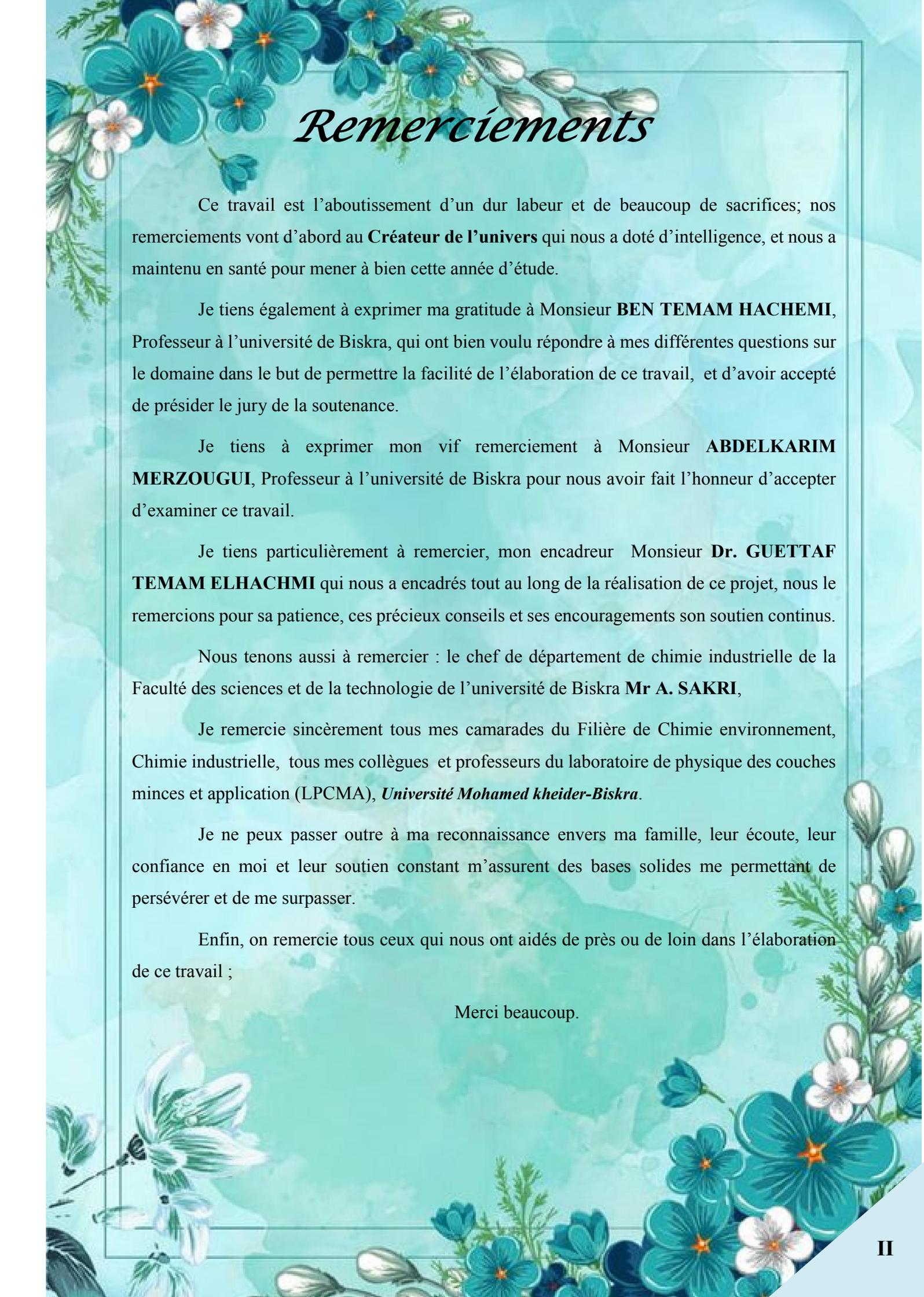
À tous mes amis qui m'ont toujours encouragé, et à qui je souhaite plus de succès.

À tous les étudiants de **GBE et GC 2020**

À tous ceux que j'aime

Pour toi aussi bien

Afaf.B



Remerciements

Ce travail est l'aboutissement d'un dur labeur et de beaucoup de sacrifices; nos remerciements vont d'abord au **Créateur de l'univers** qui nous a doté d'intelligence, et nous a maintenu en santé pour mener à bien cette année d'étude.

Je tiens également à exprimer ma gratitude à Monsieur **BEN TEMAM HACHEMI**, Professeur à l'université de Biskra, qui ont bien voulu répondre à mes différentes questions sur le domaine dans le but de permettre la facilité de l'élaboration de ce travail, et d'avoir accepté de présider le jury de la soutenance.

Je tiens à exprimer mon vif remerciement à Monsieur **ABDELKARIM MERZOUGUI**, Professeur à l'université de Biskra pour nous avoir fait l'honneur d'accepter d'examiner ce travail.

Je tiens particulièrement à remercier, mon encadreur Monsieur **Dr. GUETTAF TEMAM ELHACHMI** qui nous a encadrés tout au long de la réalisation de ce projet, nous le remercions pour sa patience, ces précieux conseils et ses encouragements son soutien continu.

Nous tenons aussi à remercier : le chef de département de chimie industrielle de la Faculté des sciences et de la technologie de l'université de Biskra **Mr A. SAKRI**,

Je remercie sincèrement tous mes camarades du Filière de Chimie environnement, Chimie industrielle, tous mes collègues et professeurs du laboratoire de physique des couches minces et application (LPCMA), *Université Mohamed kheider-Biskra*.

Je ne peux passer outre à ma reconnaissance envers ma famille, leur écoute, leur confiance en moi et leur soutien constant m'assurent des bases solides me permettant de persévérer et de me surpasser.

Enfin, on remercie tous ceux qui nous ont aidés de près ou de loin dans l'élaboration de ce travail ;

Merci beaucoup.

SOMMAIRE

<i>Le titre</i>	page
Dédicaces	I
Remerciements	II
Sommaire	III
Liste des symboles	X
Liste des tableaux	IV
Liste des figures	IV
Introduction générale	1
<i>chapitre I : Le dioxyde de titane</i>	
1-Historique	3
2-Présentation du TiO ₂	3
3-Le choix du TiO ₂	4
4-Les structures cristallographiques de TiO ₂	6
4.1-La phase rutile	7
4.2-La phase Anatase	8
4.3-La phase Brookite	8
5-Le rôle de TiO ₂	9
6-Les applications du TiO ₂	9
6.1-La photochimie	10
6.2-L'optique	10
6.3-Guide d'onde planaire	10
7-Autre applications	10
7.1-Photocatalyse	10
7.2-photovoltaïques	12
7.3-L'épuration	14
7.4-Les cellules solaires	14

7.5-super-hydrophilie photo-induite	15
<i>II- Généralité sur les couches minces TiO₂</i>	
1-Définition d'une couche mince	19
2-Principe de couche mince	19
3-Condensation et nucléation des atomes en surface	19
4-formation et croissance d'une couche mince	20
5-Mécanisme de formation d'une couche mince	20
6-Méthodes d'élaboration des couches minces	21
6.1- Méthode physique	22
6.1.1- Dépôts physiques en phase vapeur ou PVD	22
6.1.1.1- La pulvérisation cathodique	22
6.1.1.1.1- Pulvérisation cathodique directe	23
6.1.1.1.2- Pulvérisation cathodique réactive	23
6.1.1.2- Ablation laser	23
6.1.1.3- L'évaporation sous vide	24
6.1.1.4- Evaporation thermique	24
6.2-Méthode chimique	25
6.2.1- Dépôts chimique en phase liquide	25
6.2.1.1- Spray pyrolytique par ultrason	25
6.2.2- Dépôt de couches minces par voie sol-gel	26
6.2.2.1- Principe du procédé sol-gel	26
6.2.2.2- Mécanismes réactionnels	27
a) L'hydrolyse	27
b) condensation	27
6.2.2.3- La transition Sol-Gel	27
6.2.2.4- Stabilisation du Sol	28

a)Ajout d'additifs chimiques	28
b) Introduction de catalyseurs acides	29
6.2.2.5- L'influence de différents paramètres sur la couche mince de TiO ₂	29
6.2.2.6- Densification des couches minces	30
6.2.2.6.1- Le séchage des couches minces	30
6.2.2.6.2- Le recuit des couches minces	30
6.2.2.7- Avantages et inconvénients du Procédée Sol-Gel	31
6.2.2.7.1-Déposition chimique en phase vapeur «CVD»	31
7-Application des couches minces	32
➤ Microélectronique	32
➤ Optique	32
➤ Mécanique	32
➤ Chimie	32
➤ Thermique	32
➤ Magnétique	32
8-Techniques de déposition	33
8.1- Centrifugation « Spin-coating »	33
8.2- Spray-coating	34
8.3- Brush coating (pinceau)	34
8.4- Dip-coating : (trempage tirage)	35
<i>chapitre II : Techniques expérimentales</i>	
II.1-Introduction	38
II.2-Élaboration des dépôts	38
II.2.1-Rappels sur les méthodes de préparation de la solution de TiO ₂	38
II.2.1.1.produit chimique utilisé	38
II.2.1.2. Comment préparer la solution ?	38
II.2.1.3. Matière premières	41

II.2.1.4. Nettoyage de substrat	42
II.2.2. Dispositif de dépôt (trempage tirage ou dip coating)	42
II.2.2.1-Conditions opératoires d'élaboration des couches minces TiO ₂	43
II.3.2.2 Dépôt de couches minces	44
II.2.3- Le séchage et le traitement thermique	46
II.2.4- Le recuit des couches minces	46
II.3- Techniques de caractérisation structurale et optique	47
II.3.1-Mesure de la transmittance	47
II.3.1.2- La spectroscopie UV-Visible	48
II.3.2.1-Diffraction des rayons-X	49
II.3.2.2- Taille des cristallites	51
II.3.2.3- L'appareillage utilisé dans cette étude	51
II.3.3- Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	52
II.3.3.1-Domaine utilisation	52
II.3.3.2- Principe	52
II.3.3.3- Le MEB est utilisé pour	53
<i>chapitre II : Techniques expérimentales</i>	
Introduction	54
III.1- Caractérisations optiques par spectroscopie UV-VISIBLE	54
III.1.1- Analyse des Spectres de transmittance	54
III.1.2- Analyse des Spectres d'absorbance	55
III.1.3- Détermination du Gap optique	56
III.2- Les propriétés structurales	57
III.2.1- Analyse par diffraction des rayons X	57
III.2.2- Taille des grains D	58
III.3- Caractérisation Morphologique	59
Conclusion général	61

Références bibliographiques	VIII
Annexes	XX
ملخص	VIII
Résumé	VIII

Liste des symboles

hν	L'énergie d'un photon
PVD	Dépôt physique en phase vapeur
CVD	dépôt de vapeurs chimiques
TTIP	Isopropoxyde de titane
h	L'épaisseur de dépôt
v	Vitesse de tirage
FWHM	full width at half maximum (Largeur à mi-hauteur)
D	Taille des grains en \bar{u} ou en nm
λ	Longueur d'onde du faisceau de rayon X
θ	Angle de diffraction
β	Largeur à mi-hauteur des pics les plus intenses en radiant
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
E_g	Gap optique
DRX	diffraction des rayons X
A	Coefficient d'absorption
T	Transmittance

tableau de chapitre I

N° de Tableau	titre de Tableau	page
Tableau I.1	Différences entre les structures cristallographiques	6
Tableau I.2	Quelques propriétés de rutile.	7
Tableau I.3	Quelques propriétés de brookite	9
Tableau I.4	Évolution d'une couche mince lors du dépôt	21
Tableau I.5	Avantages et inconvénients du procédé sol-gel	31

tableau de chapitre II

TableauII.1	Conditions opératoires d'élaboration des couches minces TiO ₂ .	43
TableauII.2	Types de rayonnements pouvant être étudiés avec MEB.	53

tableau de chapitre III

TableauIII.1	Variation de la taille des grains des couches minces TiO ₂ en fonction du nombre des dépôts.	58
---------------------	---	----

N° de figure	titre de figure	page
<i>figure de chapitre I</i>		
Fig.I.1	Procédés de fabrication du TiO ₂ : (a) procédé au sulfate et (b) procédé au chlorure.	4
Fig.I.2	Maille élémentaire de TiO ₂ rutile (Ti en bleu, O en rouge)	7
Fig.I.3	Structure de la phase anatase du TiO ₂	8
Fig.I.4	Mailles élémentaire de TiO ₂ Brookit (Ti en verre, O en rouge)	9
Fig.I.5	Schéma du processus photocatalytique dans une particule de TiO ₂ anatase	11
Fig.I.6	Représentation des principales réactions clés se produisant dans une cellule à colorant dite de Grätzel.	12
Fig.I.7	Mécanismes de super hydrophilie photo-induite du TiO ₂ .	17
Fig.I.8	Structure des couches minces : (a) théorique, (b) réelle.	20
Fig.I.9	Techniques de dépôt des couches minces	22
Fig.I.10	Schéma conventionnel d'un pulvérisateur cathodique	23
Fig.I.11	Principe de l'ablation par faisceau laser pulsé	24
Fig.I.12	Méthodes chimiques pour le dépôt des couches minces	25
Fig.I.13	Diagramme schématique d'un équipement de Dépôt par spray pyrolyse	26
Fig.I.14	Evolution de la viscosité du sol et de la constante élastique du gel, tg correspond à la transition Sol-Gel	28
Fig.I.15	Réaction de substitution nucléophile	29
Fig.I.16	Schéma de principe de l'apparition des Contraintes Lors du séchage	30
Fig.I.17	Dépôt de couches minces par centrifugation	33
Fig.I.18	Les 4 étapes de dépôt par la technique spin-coating. Z est la vitesse de la rotation du substrat	34

Fig.I.19	Détail des étapes du dip-coating : Trempage du substrat dans le sol, formation de la couche pendant le retrait du substrat et gélification du film par évaporation du solvant	35
Fig.I.20	Schéma des changements structuraux du film déposé par dip-coating	37

figure de chapitre II

Organigramme II.1	Étapes du protocole de préparation des couches minces du TiO ₂	
Fig.II.2	Différentes étapes de la préparation sol-gel.	
Fig.II.3	Substrat utilisé (couche mince)	
Fig.II.4	le stylo à diamant	
Fig.II.5	Un appareil expérimental d'extrusion de films utilisé dans le laboratoire de films et interfaces ¹ (La photo de droite provient de l'Université Mohamed Khaider – Biskra)	
Fig.II.6	Les étapes de réglage	
Fig.II.7	Le principe du trempage –retrait (dip-coating).	
Fig.II.8	Aspect physique du dépôt du film par « Dip-coating » (BRI, 1990)	
Fig.II.9	Four à moufle daihan scientific FH-05 digital, laboratoire de physique des couches minces et application (LPCMA), Université de Biskra.	
Fig.II.10	Différent couche de TiO ₂ sur substrat verre T=550°C pendant 1h30min	
Fig.II.11	Le spectrophotomètre V-770	
Fig.II.12	Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible.	
Fig.II.13	Montage en réflexion d'un diffractomètre des rayons X.	
Fig.II.14	La définition de β à partir de la courbe de diffraction des rayons X	
Fig.II.15	l'appareil de diffractomètre du type Rigaku Miniflex 600 X	
Fig.II.16	Microscopie Electronique à Balayage (MEB).	

figure de chapitre III

- Fig.III.1** Variation de la transmittance des couches minces TiO_2 en fonction du le nombre des dépôts.
- Fig.III.2** Variation de l'absorbance des couches minces TiO_2 en fonction du le nombre des dépôts.
- Fig.III.3** Diagramme de diffraction de rayons X des couches minces de TiO_2 pour différent de nombre des dépôts.
- Fig.III.4** Variation de la taille des grains des couches minces TiO_2 en fonction du Nombre des dépôts.
- Fig.III.5** Résultats MEB des couches minces TiO_2 élaborées par la méthode sol-gel (dip-coating), et traitées à différents de nombre des dépôts : **1 dépôt, 3 dépôts, 5 dépôts et 7 dépôts.**

Introduction

Générale

Introduction Générale

L'élaboration des matériaux sous la forme des couches minces présente un intérêt majeur dans des domaines d'application très variés. Le revêtement des matériaux massifs par une couche protectrice prévient leur dégradation, quelle que soit l'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 des couches minces est particulièrement intéressante dans les domaines où la miniaturisation et la basse dimensionnalité des dispositifs sont indispensables, comme dans l'industrie microélectronique².

Les matériaux élaborés sous la forme des couches minces possèdent des propriétés physico-chimiques différentes en 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 film¹.

Le dioxyde de titane est un matériau bon marché non toxique et à une grande stabilité chimique et mécanique. Il est employé traditionnellement dans les revêtements, cosmétiques, savons, médicaments...etc. Mais depuis quelques années, des chercheurs ont trouvé qu'en réduisant la taille des particules de dioxyde de titane à l'échelle du nanomètre, il présente d'autres propriétés telles qu'un super hydrophile et des propriétés dépolluantes².

L'objectif de cette mémoire est de développer les outils nécessaires pour réaliser des couches minces de TiO₂ par voie sol-gel en utilisant la techniques de Dip Coating.

Dans ce travail, on va étudier l'influence du nombre de dépôts des couches minces TiO₂ déposés par la technique Dip coating, nous pouvons réduire le cout de nettoyage des panneaux solaires peut réduire si nous utilisons des couches minces autonettoyantes (ultrahydrophiliques).

Ce travail est organisé en trois chapitres :

- **Le premier chapitre** en deviser par deux parte, nous avons commencé par une étude bibliographique générale de dioxyde de titane de ses propriétés et de ses applications, et domaines d'utilisation, etc.

La seconde partie Nous avons abordé dans cette section expliquée les méthodes d'élaboration des couches minces, nous représentons les rappels sur le procédé sol-gel, méthodes d'application du sol-gel, Dip-coating, dépôt de couches minces par voie sol-gel, l'influence de différents paramètres sur la couche mince de TiO_2 , avantages et inconvénients du procédé Sol-Gel, et en fins les techniques de déposition.

- **Le deuxième chapitre** sous-titre Techniques expérimentales, il décrit les différentes étapes expérimentales suivies pour préparer les films de TiO_2 . Nous présentons ensuite les différentes techniques d'investigations que nous avons utilisées pour la caractérisation de ces couches minces.
- **Le troisième chapitre** sera consacré à l'étude optique, et les résultats expérimentaux ainsi que leurs interprétations, au comportement structural (Transmittance, absorbance, MEB, DRX, EDS) des couches minces TiO_2 .
- **Enfin** une conclusion générale montrant les résultats les plus importants que nous avons atteints grâce à ce travail.

Chapitre I

Généralité sur le

TiO₂ et les

couches minces

Le dioxyde de titane (TiO₂)

1- Historique¹¹

Le titane a été découvert en 1791 par un prêtre britannique nommé William Gregor (1761-1817). Après examen des minerais trouvés en sables d'alluvions du fleuve de Helford à Mannaccan, il a pu séparer avec un aimant permanent un minerai dense et noir qu'il avait appelé le menaçante (c'est-à-dire ilménite). Après la dissolution des cristaux d'ilménite dans l'acide chlorhydrique concentré et chaud, il avait obtenu une poudre insoluble. C'était le premier dioxyde de titane impur.

Indépendamment, en 1795 à Berlin, le chimiste allemand Martin Heinrich Klaproth a découvert le même oxyde préparé à partir du rutile hongrois, et lui donna le nom latin Titane. La première grande quantité de métal titanique pur a été produite à General Electric (GE) par Mathew en 1910.

2- Présentation du TiO₂

L'oxyde de titane est le pigment blanc le plus utilisé, sa faible toxicité l'ayant conduit à remplacer le blanc de plomb. Il est obtenu à partir du minerai du titane. Environ 95 % de la quantité de minerai extrait sont utilisées pour la production du pigment et seulement 5 % pour la préparation du métal. L'oxyde de titane est abondamment produit dans le monde (Canada, Norvège, Australie, Afrique du Sud...), le volume de ventes annuel étant supérieure à 3,5 millions de tonnes et la consommation mondiale augmentant d'environ 2 % par an. Du fait de ses propriétés physiques et chimiques remarquables, les domaines d'application de cet oxyde sont très variés : peinture, plastique, cosmétique etc¹.

A l'échelle industrielle le dioxyde de titane peut être obtenu soit par un procédé au sulfate (FeTiO₃ dissous par H₂SO₄ (85 - 92 %) à 150°C) soit par un procédé au chlorure. Le procédé sulfaté est le plus ancien et est graduellement remplacé, entre autres pour des raisons environnementales (problèmes avec les résidus), par le procédé chloruré.

Le dioxyde de titane TiO₂, est largement utilisé depuis de nombreuses décennies dans l'industrie. Il entre dans la confection des peintures ou en papeterie comme pigment blanc, en cosmétique comme écran solaire, ou encore en pharmacie dans la fabrication du dentifrice mais aussi dans l'industrie agroalimentaire en tant que colorant (E171). L'atout majeur de ce semi-conducteur est sa non-toxicité, sa biocompatibilité et son faible coût. L'attrait pour ce matériau est de plus renforcé par le fait qu'il est facile à synthétiser notamment par voie sol-gel.²

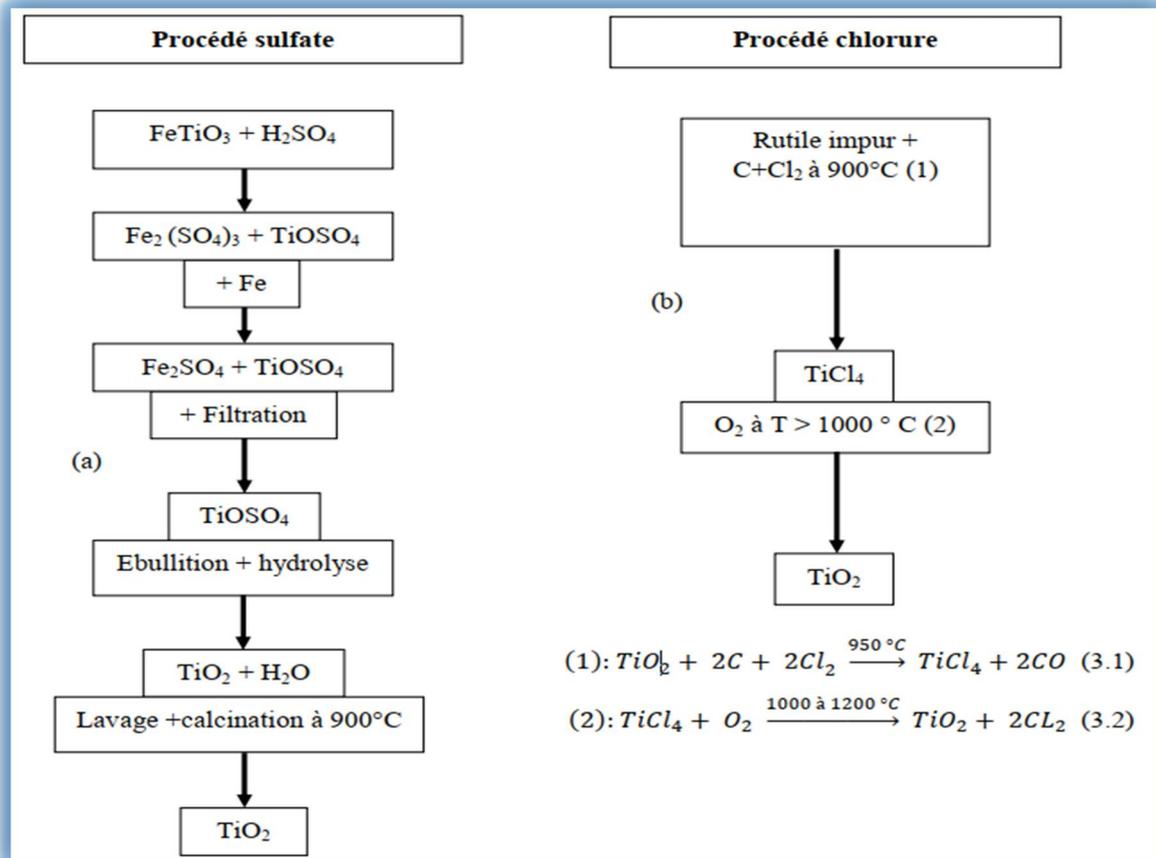


Figure.I.1. Procédés de fabrication du TiO₂ : (a) procédé au sulfate et (b) procédé au chlorure³.

3- Le choix du TiO₂³

L'oxyde de titane est un matériau bon marché, largement utilisé dans différentes industries (cosmétique, peinture, ...) car il possède de nombreuses propriétés intéressantes, tant du point de vue scientifique que technique et industrielle. Il a déjà été largement étudié et convient bien à de nombreuses techniques expérimentales. Il peut être facilement réduit, de sorte à augmenter sa conductivité.

Il s'agit d'un matériau fortement hydrophile qui a la particularité de dissocier l'eau qu'il adsorbe. Ce phénomène est photo activé par le rayonnement ultraviolet. Cette propriété est exploitée sur des pare-brise de véhicules ou des vitres de bâtiments. Il est aussi capable de décomposer des molécules organiques, ce qui peut être utilisé à des fins de purification de l'eau, de l'air ou de nettoyage de surfaces. Ses propriétés électriques ne sont pas moins variées. Lorsque sa composition est stœchiométrique, le TiO₂ se comporte comme un isolant, alors que quelques défauts suffisent pour le rendre semi-conducteur. Il est préparé en couches minces,

son insensibilité à la lumière du visible et du proche infrarouge, en raison de la large bande interdite (de l'ordre de 3,2 eV), ne lui permet d'absorber que dans le proche ultraviolet.

Il peut donc être utilisé dans:

- les systèmes photocatalytiques ;
- les systèmes électrochromes ;
- les guides d'ondes ;
- les fibres optiques
- les électrodes (grille) dans les dispositifs MOS ;
- les couches antireflets dans la conversion photovoltaïque ;
- détecteurs de gaz...

En effet il présente :

- des propriétés physicochimiques et électriques intéressantes ;
- une excellente dureté mécanique ;
- une bonne stabilité chimique ;
- un fort indice de réfraction ;
- une bonne transparence dans le domaine du visible et proche infrarouge. Ce matériau a fait l'objet de nombreux travaux de recherche, ses propriétés cristallographiques, électroniques et optiques ont été explorées par différentes techniques d'analyse.

Les méthodes d'élaboration utilisées pour préparer les couches minces de TiO₂ sont nombreuses, parmi lesquelles nous citons :

- sol-gel (dip-coating (trempage, tirage), spin-coating);
- spray pyrolyse ;
- le dépôt de vapeur physique : (PVD : évaporation par faisceau électrique, la pulvérisation cathodique) ;
- le dépôt de vapeurs chimiques (CVD : MOCVD, PECVD, LPCVD, APCVD)

4- Les structures cristallographiques de TiO₂

Le dioxyde de titane TiO₂ se présente naturellement sous trois formes cristallines : Brookite, Anatase et rutile. Le premier est orthorhombique, les deux autres quadratiques. Les structures cristallines des deux formes allotropiques les plus fréquentes : anatase et rutile, ces deux structures peuvent être vues comme des empilements compacts d'anions oxydant dont les cations Ti⁴⁺ occupent, de façon ordonnée, un site octaédrique sur deux : empilement cubique compact pour l'anatase, hexagonal compact pour le rutile. Il y a un écart d'environ 10% entre la masse volumique de l'anatase (3,89 g/cm³) et celle du rutile, plus compact (4,27 g/cm³).

Le rutile est la forme thermodynamiquement stable.

Il a été montré que le film d'oxyde qui se forme naturellement à l'air ou en solution aqueuse sur le titane métallique est amorphe dans un premier temps. Le processus de cristallisation apparaît avec l'épaississement⁴⁸

Propriétés	Système cristallographique		
	Rutile Quadratique	Anatase Quadratique	Brookite Orthorhombique
Paramètres de maille (Å°)	a = b = 4.549 c = 2.959	a = b = 3.784 c = 9.514	a = 9.184, b = 5.447 c = 5.145
Masse Volumique (g .cm-3)	4 .26	3.84	4.17
liaison Ti-O (Å °)	1.959	1.917	1.9
Indice de réfraction	2.75	2.57	2.58

Tableau I.1: Différences entre les structures cristallographiques⁴⁷

4.1- La phase rutile⁴

La maille élémentaire de la phase est de symétrie tetragonal où chaque atome de titane est au centre d'un L'enchaînement de ces octaèdres se fait soit par des arêtes soit par des sommets. Les atomes d'oxygène sont, quant à eux, tous liés à trois atomes de titane (deux liaisons courtes et une liaison longue) (**Figure I.2**) octaèdre légèrement distordu d'atomes d'oxygène avec quatre liaisons équatoriales Ti–O courtes (1,945 Å) et deux liaisons apicales plus longues (1,979 Å).

C'est la forme la plus dense du dioxyde de titane, stable à hautes températures et hautes pressions, plutôt c'est la forme la plus dense de TiO₂ quand la taille des nanoparticules dépasse 35 nm. Lorsqu'il est stœchiométrique, le TiO₂ rutile est isolant avec une bande interdite d'environ 3.02 eV. Dans certaines conditions, des défauts ponctuels se présentent soit sous la forme d'ions de titane interstitiels (défauts majoritaires en cas de faible sous stoechiométrie), soit sous la forme de lacunes d'oxygène qui sont créées, ce qui rend l'oxyde semi-conducteur de type n. Le **Tableau I.2** résume les caractéristiques de rutile :

Les paramètres de maille (Å)	a=b=4.587 c=2.954
La densité (g.cm ⁻³)	4.20 à 5.60
La masse moléculaire	79.7
Dureté (échelle de Mohs)	6.0 à 6.5
Coordinance : Z	2
Capacité calorifique Cp (J/Kg.K)	18225
Conductivité thermique (W/mK)	2.5 à 5.0
Température de fusion (° C)	1830 à 1850

Tableau I.2: Quelques propriétés de rutile.⁴⁹

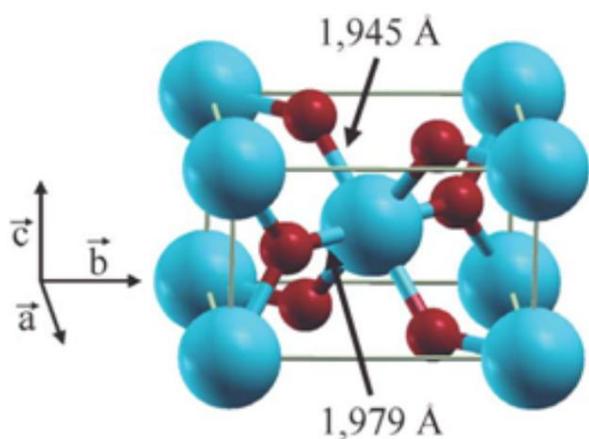


Figure I.2 : Maille élémentaire de TiO₂ rutile (Ti en bleu, O en rouge)⁴

4.2- La phase Anatase²

L'anatase cristallise dans le groupe d'espace I41/amd, avec le titane occupant le site 4*a* et l'oxygène le site 8*e*. La structure de l'anatase résulte d'un arrangement tridimensionnel d'octaèdres TiO₆ reliés entre eux par les arêtes pour former une chaîne en zigzag selon l'axe [100]. L'association des chaînes par mise en commun de sommet (selon l'axe [010]) constitue des feuillettes dans le plan (001). Enfin, les couches s'associent selon l'axe [001] par mise en commun d'arêtes pour former un réseau tridimensionnel.

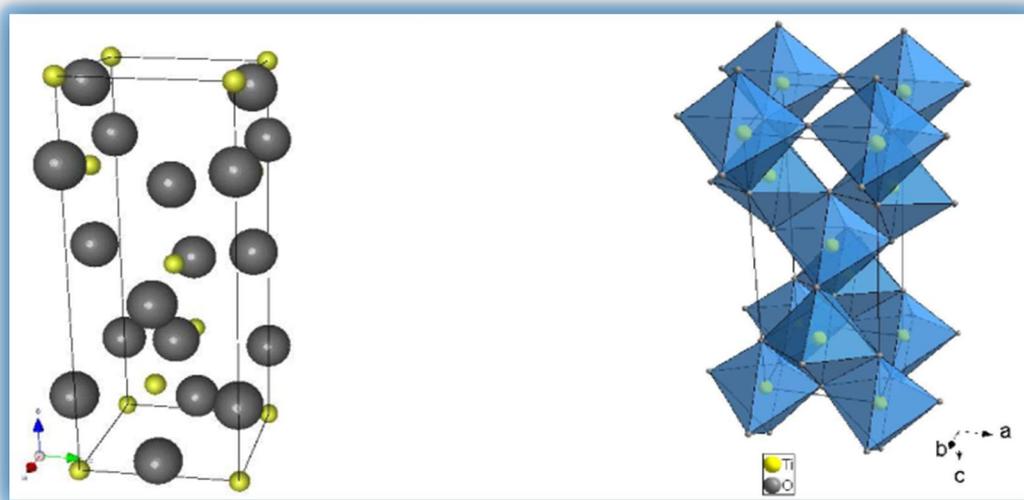


Figure I.3 : Structure de la phase anatase du TiO₂²

4.3- La phase Brookite¹⁷

La brookite est orthorhombique avec une structure plus complexe (**Figure I.4**). Bien que les distances soient similaires aux autres structures, elle se forme à des températures plus basses que celle du rutile. Dans la nature le rutile est le plus connu, tandis que la brookite est peu bondant. En effet, parmi les phases de TiO₂ les structures de l'anatase et le rutile ont été obtenues en utilisant différentes méthodes et leurs propriétés ont été largement étudiées, mais les travaux concernant la préparation de brookite pure et l'étude de ses propriétés sont limités. La brookite est une phase métastable, donc il est difficile de préparer la brookite pure sous les conditions de laboratoire, mais il est possible de le retrouver comme une phase secondaire avec l'anatase et le rutile. On peut trouver quelques propriétés de cette structure dans le **Tableau I.3** :

Les paramètres de maille (Å)	a=5.4558, b=9.1819 c=5.1429
La densité (g.cm ⁻³)	4.17
La masse moléculaire	79.7
Dureté (échelle de Mohs)	5.5 à 6.0
Coordinance : Z	8
La couleur	Brune foncée ou noir verdâtre
La liaison Ti-O (en Å)	1.9
L'indice de réfraction	2.586
Température de fusion (° C)	1825

Tableau I.3: Quelques propriétés de Brookite⁴⁹

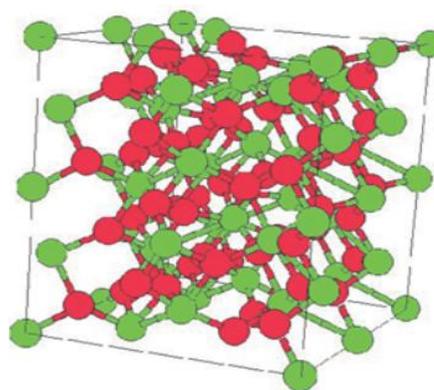


Figure I.4: Mailles élémentaire de TiO₂ Brookite (Ti en verre, O en rouge)⁵¹

5- Le rôle de TiO₂⁴⁸

Puisque le titane est en contact avec le tissu, il interagit avec les fluides physiologiques à travers le film d'oxyde présent sur sa surface, responsable de la résistance à la corrosion et de la biocompatibilité. Les propriétés chimiques et structurales de cette couche jouent un rôle important dans l'absorption des protéines présentes dans des fluides biologiques, processus suivi par l'attachement des cellules sur la surface du biomatériau.

La composition chimique de l'oxyde de titane varie en fonction de l'environnement. Des expériences in vitro ont indiqué l'incorporation d'ions calcium et phosphate dans l'oxyde, provoquant la formation naturelle d'une couche de phosphate de calcium semblable à l'apatite. L'analyse in vivo d'implants de titane a montré une vitesse de libération non négligeable des ions titane, tandis que la croissance d'un film d'oxyde de titane, spécialement déposé, initialise l'intégration de l'implant en incorporant des ions (phosphates, calcium...) dans sa structure.

Le dioxyde de titane joue le rôle d'une **interface active** entre le matériau inerte (le titane) et le matériau biologique (les biomolécules, le tissu). Tout aussi important est son rôle de protection du métal contre la corrosion. L'importance des propriétés de TiO₂ sur la biocompatibilité sera mise en évidence dans ce qui suit, en soulignant les caractéristiques de surface qui peuvent influencer le développement du tissu autour de l'implant.

6- Les applications du TiO₂

Comme tous les oxydes de métaux de transition, le dioxyde de titane présente de nombreuses applications, tant dans le domaine de la catalyse qu'en électronique ou en optique. Étant facilement réductible, le dioxyde de titane occupe une place privilégiée parmi ces oxydes.⁴

6.1- La photochimie

Dans le domaine de la photochimie, le dioxyde de titane permet l'initiation de réactions telles que la photolyse de l'eau, la photo-réduction de l'azote, et la purification d'effluents liquides est gazeuse. Ces phénomènes sont basés sur la création de paires électrons-trous lorsque les photons utilisés ont une énergie supérieure à la bande interdite de TiO₂, générant ainsi un système oxydoréducteur⁵.

6.2- L'optique

Les revêtements de dioxyde de titane présentent des propriétés favorables pour le guidage optique, notamment pour amplifier des signaux dans des films dopés avec des ions de terre rare ou pour modifier l'indice de réfraction de la surface des verres. Les applications de TiO₂ concernent également la microélectronique, la conversion de l'énergie solaire et les capteurs de gaz⁶.

6.3- Guide d'onde planaire

Un guide d'onde planaire est constitué d'un film diélectrique transparent délimité par un substrat et un superstrat. La propagation de la lumière dans ce type de structure implique que son indice de réfraction (n_f) soit plus élevé que celui du substrat (n_s) ainsi que celui du superstrat (n_c). Le superstrat d'un guide non recouvert correspond à l'air ($n_c = 1$)⁷.

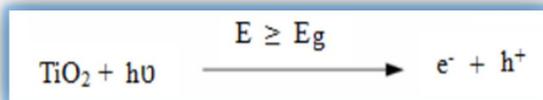
7- Autre applications

Dans l'histoire du TiO₂ les deux applications majeures liées à des phénomènes d'irradiation sont : la photocatalyse et le photovoltaïques.

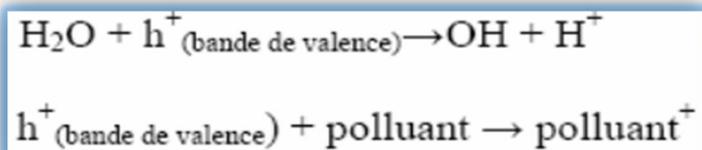
7.1- Photocatalyse

La photocatalyse a fait l'objet de nombreuses investigations et des applications. Apparue en 1970 suites à des travaux de Fujishima et Honda qui ont utilisé une photo-anode de TiO₂ de structure anatase ($E_g = 3,2\text{eV}$) irradiée par la lumière solaire pour décomposer l'eau. Par la suite, Grimes et col ont appliqué un rayonnement UV sur des rangées fortement ordonnées des nanotubes de dioxyde de titane et ont constaté que l'épaisseur des parois des nanotubes est un paramètre principal qui influence l'activité photocatalytique.

La photocatalyse repose sur un processus électronique qui se produit à la surface du catalyseur (TiO₂) (**Figure I.5**) ; L'irradiation avec une énergie égale ou supérieure à la bande interdite du SC (TiO₂) a pour effet le passage d'un électron de la BV à la BC et cet état excité se traduit par la création de deux espèces très réactives, un électron sur la BC et un trou sur la BV. Cette étape initiale est représentée par cette réaction⁸:



Les trous réagissent avec l'eau et les polluants organiques adsorbés sur la surface de TiO₂, suivant les réactions:



Les radicaux hydroxyles formés dans la réaction suivante participent également à la dégradation des polluants⁹ :

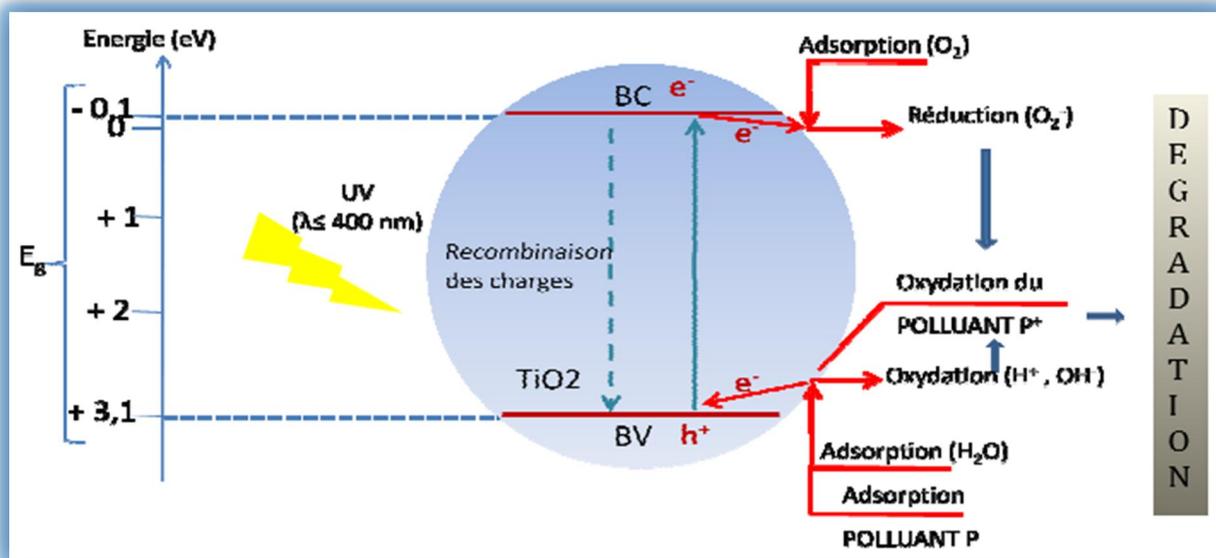
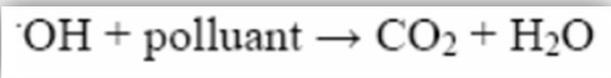


Figure I.5. Schéma du processus photocatalytique dans une particule de TiO₂ anatase¹⁰

L'anatase et le rutile, sont connus pour leurs activités photocatalytiques. Cette activité est due aux propriétés électroniques des deux variétés. En effet, l'énergie de la bande interdite

de l'Anatase (3,23 eV) et du Rutile (3,02 eV) et la position de la bande de valence permet la formation de trous énergétiques et une oxydation facile des espèces adsorbées.¹⁰

7.2- photovoltaïques¹¹

L'une des applications majeures du TiO₂ est son utilisation dans les cellules photovoltaïques comme accepteur d'électrons.

Ce nouveau champ d'application a été grandement ouvert par l'invention de Grätzel. Les rendements de départ étaient de 7,1% pour atteindre des rendements certifiés de 11%. Cette invention consiste à greffer à la surface du TiO₂ un colorant absorbant dans le visible qui lui transmet ses électrons photogénérés (Figure I.6). Le colorant passe alors sous sa forme cationique. Il revient à son état initial via un jeu de réactions d'oxydo-réduction avec un électrolyte à base d'iode I₃⁻/I⁻ selon les réactions suivantes :



L'état original du colorant est restauré par la réduction de l'électrolyte à la contre électrode. La clef de voûte du système repose sur le fait que le colorant transmet plus rapidement son électron au TiO₂ qu'il ne revient à son état initial. La boucle est bouclée avec la circulation des électrons dans le circuit interne. Les colorants habituels

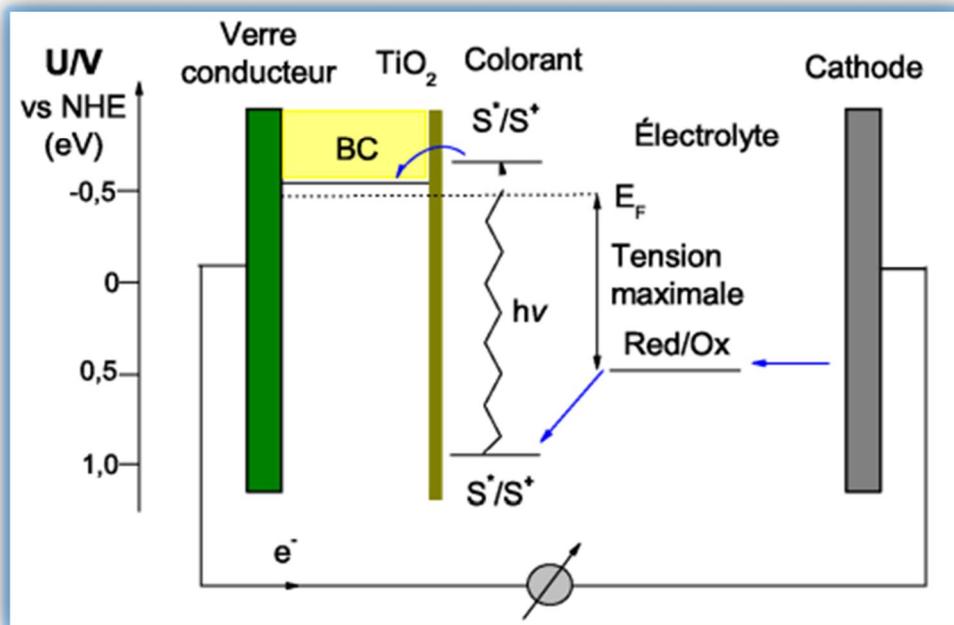


Figure I.6 : Représentation des principales réactions clés se produisant dans une cellule à colorant dite de Grätzel¹¹.

Sont à base de ruthénium entouré de groupements de bipyridines sur lesquels sont fixés des carboxylates qui se fixeront au TiO₂. Les orbitales LUMO du colorant doivent avoir une affinité électronique plus faible que la bande de conduction de l'électrode semi-conductrice. De même la régénération du colorant à son état fondamental par un couple rédox nécessite un colorant cationique plus oxydant que le couple I₃/I⁻. La séparation des charges dans la cellule peut être vue comme une réaction rédox à deux étapes résultant de l'injection de l'électron et l'oxydation concomitante de l'électrolyte rédox. Après la séparation des charges, la collection des charges requiert le transport des charges vers leurs électrodes respectives. Pour obtenir une cellule efficace, le flux des charges doit être de l'ordre de 20 mA.cm⁻². Le transport des ions se fait par un processus de diffusion résultant du gradient de concentration. À la contre électrode le trio dur est réduit. Dans le noir à l'équilibre les énergies de Fermi E_f du TiO₂ (correspondant à l'énergie libre des électrons dans ce film après thermalisation) s'équilibrent avec le couple redox donnant ainsi une tension de sortie nulle. Dans ce cas, le TiO₂ est un isolant. La photoexcitation résulte de l'injection d'électrons dans la bande de conduction du TiO₂ et l'injection de trous dans l'électrolyte. Le niveau de Fermi du TiO₂ augmente pour se rapprocher de la bande de conduction. Le film devient conducteur. Ce déplacement du niveau de Fermi sous irradiation augmente l'énergie libre des électrons injectés et est responsable de la génération de la tension du circuit externe.

Le potentiel du couple redox est donné par l'équation de Nernst. La détermination des énergies de la bande de conduction du TiO₂ est plus complexe. Comme pour la plupart des oxydes, la surface du TiO₂ est plus ou moins protonée en fonction du pH ce qui donne lieu à des courbures de bandes. Un des points forts des monocouches de colorant est qu'il n'est pas nécessaire d'utiliser une interface oxydo métallique pour la diffusion de l'exciton ce qui permet ainsi d'éviter les recombinaisons non radiatives. Un des inconvénients est la faible absorption des photons par la couche. En effet la longueur de pénétration des photons est bien plus grande que l'épaisseur de la couche de colorant. Ce problème est pallié par l'utilisation d'une couche poreuse ou de nanoparticules. L'idée d'utiliser des particules pour avoir des aires importantes à émerger dans les années 1984 pour la réalisation de photos électrodes. Ainsi nous notons au passage que lorsque Grätzel présenta la cellule solaire en 1991, le TiO₂ sensibilisé par un colorant existait déjà depuis plusieurs années. L'obtention de grandes surfaces spécifiques est souvent achevée à partir de nanoparticules préparées en autoclave et déposées par la méthode du docteur Blade et recuit à 450 °C pour assurer une bonne interconnectivité interparticulaire. La porosité est créée par l'addition d'un polymère organique comme le carbowax

(polyéthylène glycol). Cependant, cette couche poreuse complique grandement le transfert des charges entre la contre-électrode et le colorant.

Ceci est résolu par l'emploi d'un électrolyte liquide. Néanmoins, les films poreux augmentent les pertes en raison des recombinaisons interfaciales. Bien que le TiO₂ soit le matériau le plus couramment utilisé.

L'un des colorants le plus célèbre des cellules de Grätzel est le N3 9. Il a été découvert en 1994 et resta longtemps compétitif avant d'être détrôné par le colorant noir (tri(cyanato)-2,2,2terpyridil-4,4,4 tricarboxilate) Ru(II) en 2001 donnant un rendement record en 2006 de 11,1%. Ce colorant a l'avantage d'étendre de 100nm vers l'infrarouge l'absorption par rapport au N3.

Le remplacement des colorants inorganiques chers par des colorants organiques est une voie de recherche qui devrait s'intensifier dans les années à venir. On peut déjà constater que des rendements supérieurs à 9% ont été atteints avec des colorants à base de coumarine. De même, une alternative est le remplacement de l'électrolyte liquide par un conducteur de trous solides pouvant être inorganique ou organique.

7.3- L'épuration :

Enfin la surface du TiO₂ présente des propriétés de photocatalyse en présence d'ultraviolets qui commencent à être étudiées au stade industriel pour des applications autonettoyantes, de purification de l'air par destruction des COV. Dans ce cas le TiO₂ est activé par le rayonnement UV artificiel et produit les radicaux qui vont décomposer les éléments organiques en sous-produits : H₂O et CO₂ et autres produits inodores. La réalisation du média photocatalytique est effectuée à partir de l'association d'un non tissé inorganique-la laine de verre- sur lequel est déposé le TiO₂. Du papier a été également utilisé comme support et le TiO₂ y est fixé à l'aide d'un liant inorganique¹².

7.4- Les cellules solaires :

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

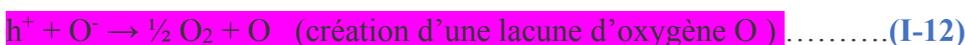
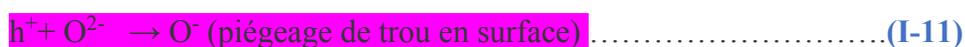
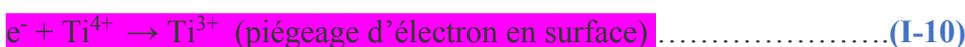
de cellules est donc onéreuse, empêchant leur emploi pour la production d'électricité à grande échelle. L'absorption de la lumière est assurée par une monocouche de colorant adsorbé chimiquement à la surface du semi-conducteur. Après avoir été excité par l'absorption d'un photon de lumière, un colorant 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-conducteur¹³

7.5- super-hydrophilie photo-induite¹⁴

Dans ce qui suit nous détaillons la superhydrophilie photo-induite du TiO₂, propriété qui introduit la super-hydrophilie naturelle (non photo-induite) des couches composites qui feront l'objet principal de ce travail. L'hydrophilie est une caractéristique des matériaux exhibant une affinité avec l'eau. Littéralement, l'adjectif hydrophile décrit un objet aimant l'eau. Les matériaux hydrophiles adsorbent donc aisément l'eau formant ainsi un film sur leur surface. Des composés hydrophiles possèdent également une forte énergie de surface et ont la possibilité de créer des liaisons hydrogènes avec l'eau, le TiO₂ acquiert une superhydrophilie sous irradiation UV, ce qui permet un étalement total de l'eau sur sa surface avec un angle de contact proche de zéro, et participe à sa fonctionnalité autonettoyante en permettant une élimination naturelle par un simple rinçage à l'eau de la contamination résiduelle qui n'a pas été décomposée photocatalytiquement. Bien que la superhydrophilie photoinduite ait été intensivement étudiée par de nombreux chercheurs durant cette dernière décennie depuis les travaux précurseurs de Wang et al, les mécanismes mis en jeu demeurent moins bien compris que ceux de la photocatalyse.

Le caractère superhydrophile photo-induit d'une surface de TiO₂ peut tout d'abord être partiellement expliqué par l'élimination de la contamination organique, qui s'adsorbe aisément sur une telle surface en l'absence de rayonnement UV, via un processus de décomposition photocatalytique. Cependant, ce mécanisme ne peut engendrer la superhydrophilie photo-induite à lui tout seul. En effet, bien que des surfaces de TiO₂ et de SrTiO₃ présentent toutes les deux des activités photocatalytiques élevées, une décroissance de l'angle de contact de l'eau sous exposition UV n'est pas observée pour le SrTiO₃. De

plus, alors que la procédure de décontamination par ultrasons est connue pour être efficace, les surfaces superhydrophiles TiO₂ nettoyées par ce procédé deviennent hydrophobes. Par ailleurs, les surfaces superhydrophiles TiO₂ tendent à retrouver leur hydrophobie originale, ou plus précisément leur faible hydrophilie, après arrêt de l'illumination UV. Il a été prouvé que cette reconversion est plus rapide dans une atmosphère pure d'oxygène que dans des conditions ambiantes. Si la décontamination carbonée est la seule raison qui mène à la décroissance de l'angle de contact de l'eau, il est alors raisonnable de penser que le taux de reconversion hydrophile-hydrophobe devrait être supérieur dans des conditions ambiantes, car la contamination carbonée y est plus présente. Pourtant, les observations expérimentales réfutent cette hypothèse. Au vu des arguments précédents, il apparaît que la superhydrophilie photo-induite de l'oxyde de titane est plus probablement liée à des modifications structurales de surface. Les travaux de Wang et al. ont en particulier révélé que la superhydrophilie photo-induite superficielle du TiO₂ n'est pas uniforme, mais implique plutôt des domaines localisés, favorables à l'adsorption des molécules d'eau, qui s'étendent selon des directions cristallographiques spécifiques. Les modifications structurales découlent de la photo-génération des paires électrons-trous sous irradiation UV. Les électrons tendent à réduire les cations Ti⁴⁺ en Ti³⁺ (piégeage superficiel d'électrons), alors que les trous sont piégés dans le réseau des atomes d'oxygène de la matrice TiO₂. Cette insertion de trous affaiblit les liaisons entre les atomes d'oxygène et les atomes de titane associés, permettant ainsi la création de lacunes d'oxygène à la surface du TiO₂ (équations I-9 à I-12):



Les lacunes d'oxygène sont ensuite capables de promouvoir une adsorption moléculaire ou dissociative de l'eau, produisant des groupements OH superficiels. La surface ainsi fonctionnalisée présente alors une grande affinité pour l'eau qui lui confère ses propriétés superhydrophiles, comme le décrit la **figure I-7**. Certains auteurs mentionnent qu'un traitement de la surface du TiO₂ par bombardement d'ions argon ou sous exposition d'un faisceau d'électrons peut également induire une superhydrophilie similaire à celle obtenue sous irradiation UV.

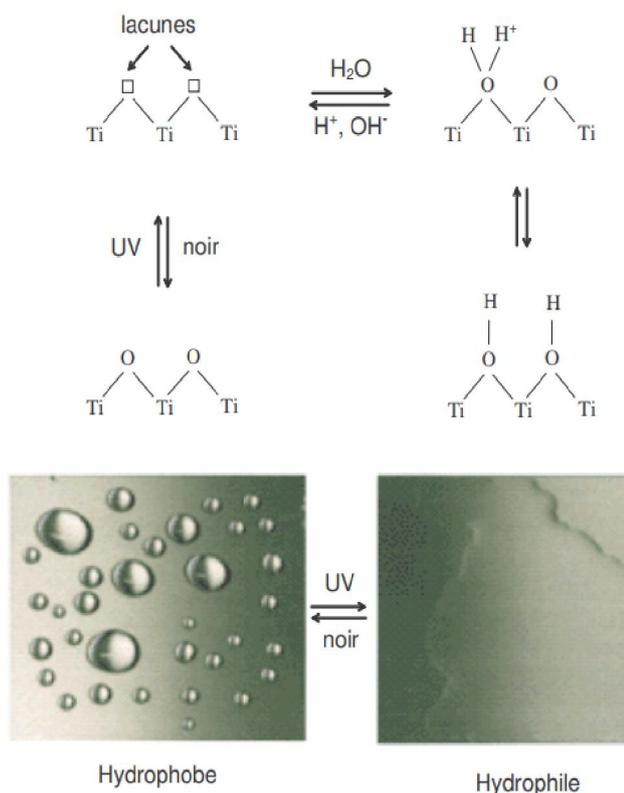


Figure I-7: Mécanismes de super hydrophilie photo-induite du TiO₂¹⁴.

Dans le but de mieux comprendre la super-hydrophilie photo-induite du TiO₂, il est également nécessaire de considérer certaines relations entre la photoréaction et la structure de surface. Par exemple, Watanabe et al. Révèlent que le ratio d'hydrophilisation d'une surface présentant des sites d'oxygène pontant est plus rapide qu'en l'absence de tels sites. De plus, concernant la géométrie de surface, il est connu que l'hydrophilie est accrue par une rugosité de surface fine. Lee et al. Ont ainsi mis en évidence l'influence de la morphologie de surface sur l'hydrophilie photo-induite du TiO₂. Pour finir, les propriétés superhydrophiles du TiO₂ dépendent fortement de l'atmosphère ambiante. Comme mentionné précédemment, une surface superhydrophile photo induite peut devenir hydrophobe, plus précisément moins hydrophile, quand elle est stockée dans le noir pendant une certaine durée. Cela a été attribué aux sites photo réduits qui peuvent être réoxydés, tandis que les groupes hydroxyles faiblement liés sont remplacés par l'oxygène de l'air. Miyauchi a aussi prouvé qu'une surface superhydrophile peut perdre ce caractère sous une exposition à la lumière visible, ce qui a été attribué à l'élimination de l'eau adsorbée à la surface du matériau, tandis que Wang et al. Ont montré que la superhydrophilie ne peut être obtenue quand l'exposition UV est effectuée sous une atmosphère pure d'oxygène. Toutes ces observations indiquent que les groupes OH superficiels photo-induits sont faiblement stabilisés et qu'une atmosphère d'oxygène inhibe la superhydrophilie et favorise la reconversion hydrophile-hydrophobe. Cela suggère qu'une surface de TiO₂ substituée par des ions OH⁻ est moins stable chimiquement qu'une surface substituée par des ions O₂⁻, i.e. les

atomes d'oxygène sont liés plus fortement aux sites lacunaires d'oxygène que les groupes hydroxyles.

Généralité sur les couches minces TiO₂

1- Définition d'une couche mince²² :

Une couche mince (en anglais : thin film) est un revêtement dont l'épaisseur peut varier de quelques couches atomiques à une dizaine de micromètres. Ces revêtements modifient les propriétés du substrat sur lesquels ils sont déposés. Ils sont principalement utilisés :

- Dans la fabrication de composants électroniques tels que des cellules photovoltaïques en raison de leurs propriétés isolantes ou conductrices.
- Pour la protection d'objets afin d'améliorer les propriétés mécaniques, de résistance à l'usure, à la corrosion ou en servant de barrière thermique. Il s'agit, par exemple, du chromage.
- Pour modifier les propriétés optiques d'objets. En particulier, citons les revêtements décoratifs (exemple de la dorure) ou modifiant le pouvoir réflecteur de surfaces (verres anti-reflets ou miroirs).

Autrement dit, les couches minces étant des nano-objets dans une direction de l'espace, les propriétés physiques et chimiques des couches minces peuvent différer de celles des objets macroscopiques selon toutes leurs dimensions. Par exemple, un matériau isolant lorsqu'il est de dimensions macroscopiques peut devenir conducteur électrique sous forme de couche mince du fait de l'effet tunnel.

2- Principe de couche mince :

Par principe, une couche mince (C.M.) d'un matériau donné est un élément de ce matériau auquel l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur, a été fortement réduite, de telle sorte qu'elle varie de quelques nanomètres "nm" à quelques micromètres "µm" (typiquement ce sont des couches de 10 ... 100 nanomètres d'épaisseur).¹⁵ La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et celle en couches minces est que dans le premier, on néglige généralement le rôle des surfaces limites dans les propriétés, tandis que dans la deuxième, ce sont, au contraire, les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Il est assez évident que plus l'épaisseur est faible plus cet effet bidimensionnel est important. Cependant, lorsque l'épaisseur dépassera un certain seuil; son effet deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif.¹⁶

3- Condensation et nucléation des atomes en surface²²

Les atomes arrivant au niveau du substrat se sont soit réfléchis immédiatement, réévaporés après un certain temps ou condensés sur la surface. Ceux qui ne réagissent pas immédiatement, auront une certaine mobilité. Cette dernière dépendra de l'énergie de l'atome, de l'interaction atome-substrat (liaison chimique) et de la température du substrat.

Les atomes ayant cette mobilité sont appelés adatoms. Cette mobilité peut être altérée par un changement de la chimie ou la cristallographie de la surface. Elle peut être augmentée à titre

d'exemple par un bombardement avec des ions à faibles énergies durant le dépôt. En effet, ceci est utilisé lors de l'épitaxie des films. En revanche, la ré-évaporation dépend de l'énergie de la liaison atome-surface, de la température de substrat et du flux des adatoms. Lors de la nucléation, les atomes se condensent en surface du substrat en perdant de l'énergie. Ceci est réalisé en se collant au substrat soit par réaction chimique ou par liaison Van der Waals avec les atomes du substrat, en découvrant des sites préférentiels de nucléation (les défauts, les marches atomiques et les impuretés) ou en entrant en collision avec les atomes diffusés ou les particules adsorbées.

4- formation et croissance d'une couche mince :

Il y a toujours trois étapes dans la formation d'un dépôt en couche mince :

- 1) Synthèse ou création de la ou des espèces à déposer.
- 2) Transport de ces espèces de la source vers le substrat.
- 3) Dépôt et croissance de la couche sur le substrat

Ces étapes peuvent être complètement séparées les unes des autres ou être superposées selon le processus suivi²³

5- Mécanisme de formation d'une couche mince

La microstructure des couches minces est extrêmement sensible aux propriétés chimiques et physiques du matériau mis en jeu lors de sa croissance, ainsi que des conditions physiques de dépôt à chaque étape d'évolution de la couche mince (**Tableau I.4**). En particulier, les propriétés des couches minces sont très sensibles à la nature du substrat sur lequel elles sont formées. Cela explique, par exemple, le fait que des couches minces d'un même matériau et d'une même épaisseur peuvent présenter des propriétés physiques différentes sur des substrats de nature différente.²⁹

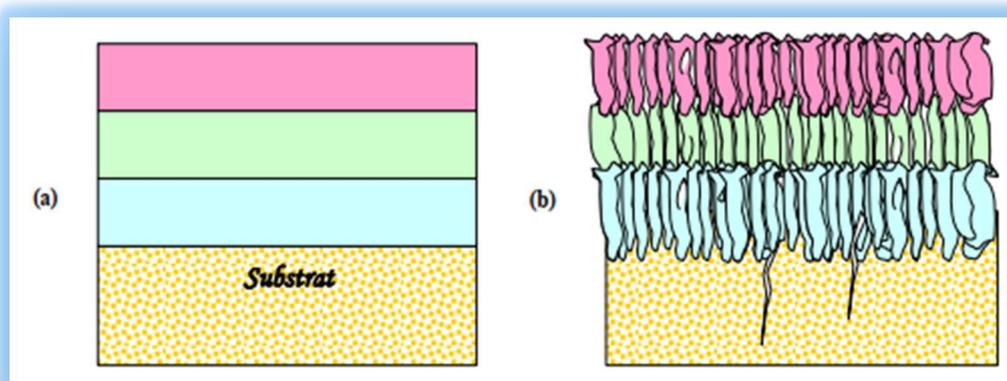


Figure II.8: Structure des couches minces : (a) théorique, (b) réelle.³⁰

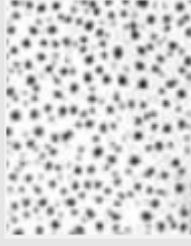
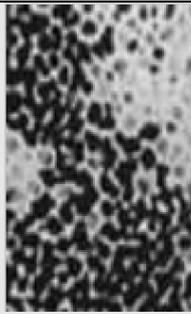
<i>Étape</i>	<i>Processus</i>	<i>Structure</i>	<i>Épaisseur</i>
<i>Nucléation</i>	Apparition sur la surface du substrat des petits îlots d'adatomes.		<5 nm
<i>Aggrégation</i>	Croissance des îlots isolés ; formation d'un réseau macroscopique continu (<i>percolation</i>). Mécanisme : un atome arrivé sur la surface du substrat transmet une partie de son énergie au réseau cristallin. Le reste de l'énergie incite la migration de l'atome sur la surface.		10-14 nm
<i>Croissance</i>	Agrandissement de l'épaisseur de la couche jusqu'à la valeur prédéterminée. La structure finale de la couche est déterminée essentiellement par le rapport entre la température du substrat et la température de fusion du matériau à déposer.		>20 nm

Tableau I.4: Évolution d'une couche mince lors du dépôt.³⁰

L'épaisseur de percolation, au-delà de laquelle les îlots coalescent et la couche mince devient continue, varie essentiellement suivant la nature du matériau, la vitesse du dépôt, la température du substrat, l'adhérence de sa surface.²⁹

6- Méthodes d'élaboration des couches minces¹⁷

Il existe plusieurs méthodes d'élaboration des couches minces qui sont réparties en deux catégories :

- Les méthodes physiques;
- Les méthodes chimiques.

La **Figure I.9** représente l'intégralité de ces méthodes d'élaboration

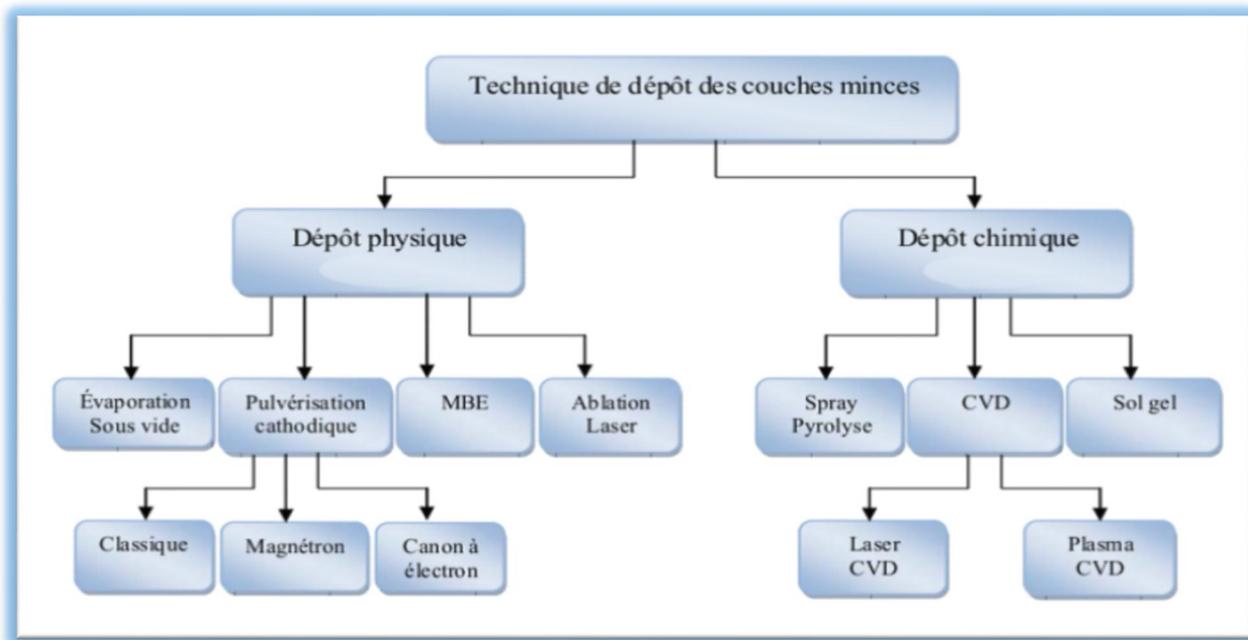


Figure I.9 Techniques de dépôt des couches minces.¹⁷

6.1- Méthode physique:

6.1.1- Dépôts physiques en phase vapeur ou PVD²⁴

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

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

6.1.1.1- La pulvérisation cathodique

Dans cette méthode, le substrat est mis dans une enceinte contenant un gaz (en général de l'argon) à basse pression, dans lequel on provoque une décharge électrique. Cette décharge a pour rôle d'ioniser les atomes de gaz. Les ions ainsi obtenus sont accélérés par une différence de potentiel et viennent bombarder une cathode constituée du matériau à déposer (cible) ^{18,19}.

Sous l'impact des ions accélérés, des atomes sont arrachés à la cathode et sont déposés sur le substrat. Dans certains cas, on introduit dans l'enceinte en plus de l'argon un gaz qui va réagir chimiquement avec les atomes pulvérisés pour former le matériau que l'on désire obtenir. Alors, on

a une pulvérisation cathodique réactive. Cette méthode permet d'avoir des dépôts de faible résistivité et des couches de bonnes stœchiométries ayant une transmission moyenne dans le visible²⁰.

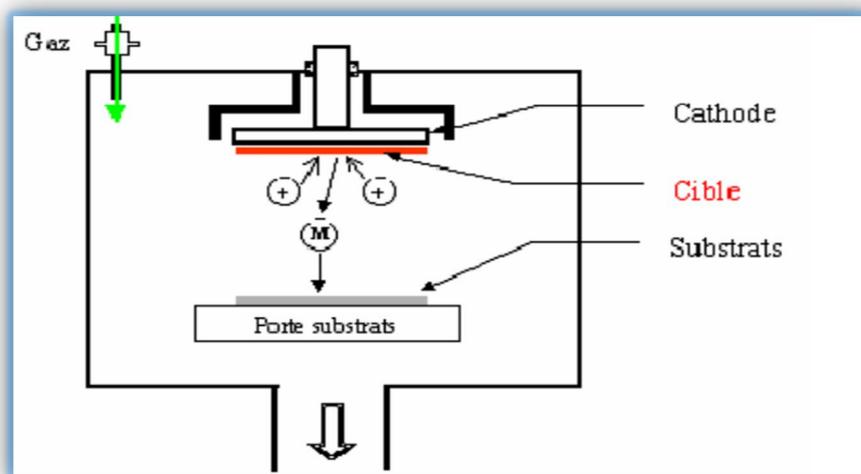


Figure. I.10: Schéma conventionnel d'un pulvérisateur cathodique²¹.

6.1.1.1- Pulvérisation cathodique directe

On crée dans la chambre un plasma de gaz inerte, 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.⁴⁷ Sous l'impact des cations du plasma, des atomes sont arrachés à la cathode et viennent ainsi se déposer sur le substrat (anode)²⁷.

6.1.1.2- Pulvérisation 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 réactive²⁷.

6.1.1.2- Ablation laser

Est relativement simple. Un faisceau laser impulsionnel (le plus souvent nanoseconde) est focalisé sur une cible massive, placée dans un enceinte ultravide. Dans certaines conditions d'interaction, une quantité de matière est éjectée de la cible, et peut-être collectée sur un substrat placé en vis-à-vis. La nature et la qualité du dépôt dépendent de nombreux paramètres (énergie du laser, nature et pression du gaz résiduel dans l'enceinte, température du substrat,...). Dans tous les cas, il est nécessaire de contrôler le transport des espèces de la cible jusqu'au substrat²⁴

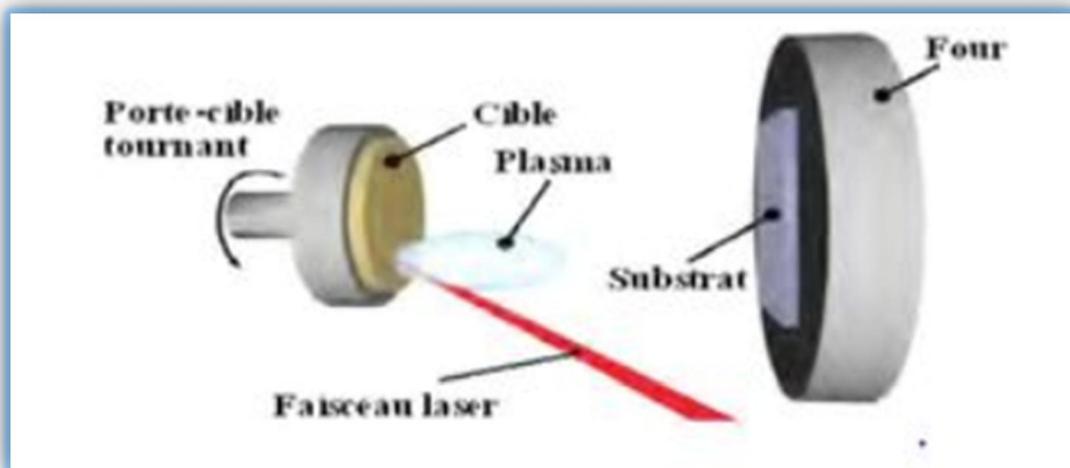


Figure I.11: Principe de l'ablation par faisceau laser pulsé²⁶

6.1.1.3- L'évaporation sous vide

L'évaporation d'un matériau à déposer est obtenue en le chauffant par l'un des différents. Moyens: effet Joule, induction (couplage d'une génératrice haute fréquence), canon à électrons, faisceau laser ou arc électrique. Dans le but d'augmenter la vitesse de la formation du film mince, l'évaporation est effectuée sous un vide poussé (pression de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-4} Pa)²⁵

6.1.1.4- Evaporation thermique²⁸

L'évaporation est une technique d'obtention des films sous vide qui consiste à évaporer ou sublimer un matériau. Le dépôt se fait par condensation de la phase vapeur sur un substrat. La vapeur du matériau à déposer est produite par son chauffage à l'état source.

Les procédés de chauffage jusqu'à évaporation sont multiples, on trouve : le chauffage électrique par l'intermédiaire d'une résistance (effet Joule), par induction d'un champ magnétique, par bombardement électronique et par laser.

Cette méthode est la plus simple car il n'est pas nécessaire d'injecter un gaz pour créer un plasma, alors que les autres méthodes PVD ont besoin d'un milieu plasma comme intermédiaire. Cependant, certains problèmes spécifiques à l'évaporation existent : il est difficile de déposer des matériaux très réfractaires ou à faible tension de vapeur. Cette méthode ne permet pas de maîtriser facilement la composition chimique dans le cas d'un alliage par suite d'un effet de distillation du composant le plus volatil. Les couches peuvent être aussi contaminées par réaction avec le creuset, avec le filament et surtout par le dégazage des parois induit par l'échauffement ou le bombardement des électrons. L'évaporation permet l'obtention du film à une vitesse de dépôt élevée. En revanche, les inconvénients que présente cette technique sont l'élaboration du film souvent sous

stœchiométriques, une faible adhésion des couches et la nécessité d'une densité de puissance assez importante pour produire la phase gazeuse des matériaux ayant un point de fusion très élevé.

6.2- Méthode chimique⁵⁰

Les méthodes utilisées pour le dépôt des couches minces peuvent être divisées en deux groupes basés sur la nature du processus physique ou chimique du dépôt. Les méthodes physiques incluent le dépôt à vapeur physique dite "PVD" (Eng. Physical Vapor Deposition), l'ablation laser, épitaxie par Jet moléculaire "MBE", et la pulvérisation Cathodique "Sputtering". Les méthodes chimiques incluent, les méthodes de dépôt en phase gazeuse et les techniques à solution (Figure I.12). Les méthodes en phase gazeuse sont le dépôt à vapeur chimique (Chemical Vapor Deposition CVD) et l'épitaxie à couche atomique (Atomic Layer Epitaxy ALE), tandis que les méthodes de spray pyrolysent, sol-gel, spin-coating, dip-coating et le processus hydrothermal emploient des solutions comme précurseurs.

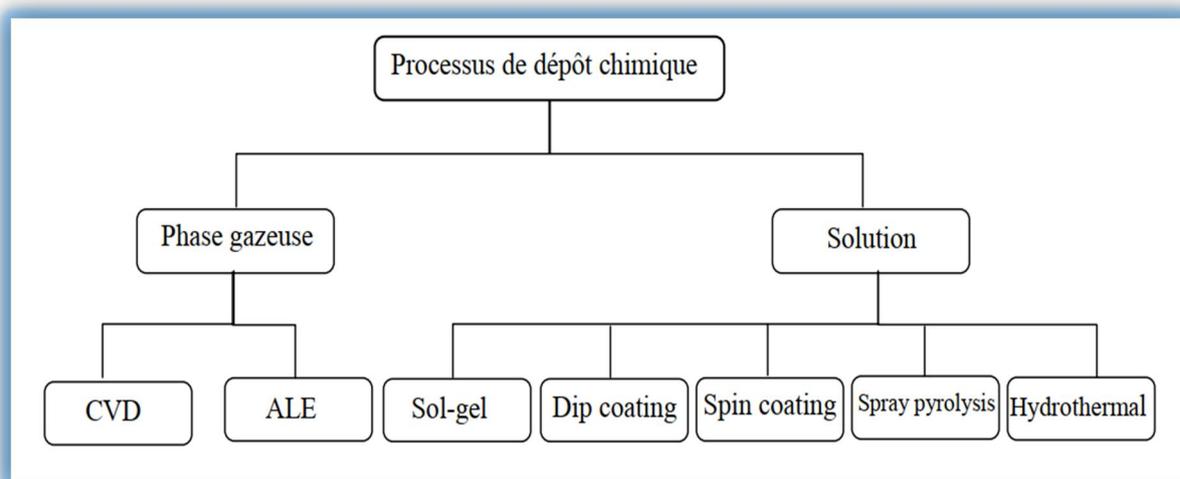


Figure I.12: Méthodes chimiques pour le dépôt des couches minces⁵⁰

6.2.1- Dépôts chimique en phase liquide

6.2.1.1- Spray pyrolytique par ultrason

Le choix de cette technique pour notre travail a été motivé au regard de nombreux avantages:

- un large choix de précurseurs est envisageable, le composé doit être soluble dans un solvant, ainsi, la solution pourra être atomisée ;
- Possibilité de déposer un large choix de matériaux ;
- Méthode simple d'apport du précurseur par la voie d'un spray ;
- Haute vitesse de croissance car le transport de masse du précurseur peut être très élevé ;

- Environnement de la réaction contrôlable simplement, sous gaz neutre ou sous air à pression atmosphérique ;
- Facilité de réalisation des réacteurs de ce type.

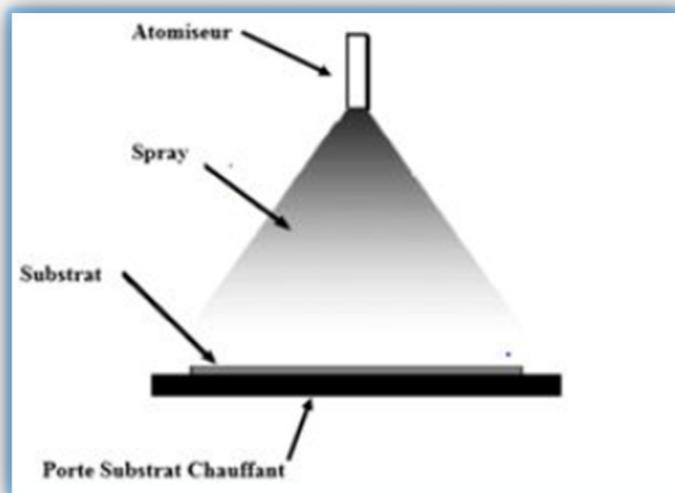


Figure I.13: Diagramme schématisé d'un équipement de Dépôt par spray pyrolyse³¹

L'un des problèmes majeurs de cette technique est le contrôle de l'évaporation des gouttelettes générées²⁵. De fait, une évaporation trop rapide ou trop lente entraîne une réaction des précurseurs non désirée influant sur les propriétés du dépôt. En d'autres termes, si les gouttes atteignent le substrat chaud avant une complète évaporation, une réaction de spray pyrolyse prend la place du mécanisme de Spray attendu. En effet, selon la zone où l'évaporation arrive, quatre processus différents peuvent avoir lieu²⁵.

6.2.2- Dépôt de couches minces par voie sol-gel

6.2.2.1- Principe du procédé sol-gel

Les voies sol-gel sont des méthodes d'élaboration et de mise en forme dites de chimie douce. Le principe du procédé *sol-gel*, repose sur l'utilisation d'une succession de réactions d'hydrolyse-condensation, à température modérée, proche de l'ambiante, pour préparer des réseaux d'oxydes, pouvant être à leur tour traité thermiquement. Il s'agit d'un processus de conversion en solution d'alcoxydes métalliques, tels les alcoxydes de silicium, zirconium, aluminium ou de titane. L'espèce métallique soluble peut aussi contenir des constituants organiques ajustables selon les applications^{32,33}.

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. Ils peuvent être d'une très grande pureté et présentent une solubilité élevée dans une grande variété de solvants organiques^{34,35}.

6.2.2.2- Mécanismes réactionnels

Le détail des différentes étapes de formation de l'oxyde permettra par la suite de comprendre le rôle de chaque constituant des solutions élaborées. Le procédé sol-gel repose sur deux réactions: l'hydrolyse et la condensation³⁶.

a) L'hydrolyse

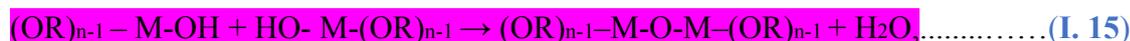
Il s'agit d'une réaction entre une molécule d'eau et un alcoxyde, permettant l'apparition d'une molécule d'alcool:



Cette réaction est initiée soit par ajout de l'eau ou un mélange alcool/eau à un alcoxyde métallique, soit par changement de PH de la solution ion⁵

b) condensation

Les groupements -OH générés au cours de l'hydrolyse sont de bons nucléophiles et vont au cours de la condensation, entraîner la création des ponts M-O-M :



Tout comme l'hydrolyse, la condensation modifie la sphère de coordination du métal, mais n'augmente pas sa coordinance.

Lorsque ces deux réactions sont achevées, on obtient un gel. La transformation de la solution en un amas polymérique solide est alors généralement appelée la transition sol-gel³⁷

6.2.2.3- 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 gèle» continue à grossir en incorporant les groupements polymériques les 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). L'évolution de la viscosité d'un sol et celle de son module de Coulomb sont ainsi présentés schématiquement sur (Figure I. 14) en fonction du temps. A 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. Leurs éliminations se font par évaporation³⁸

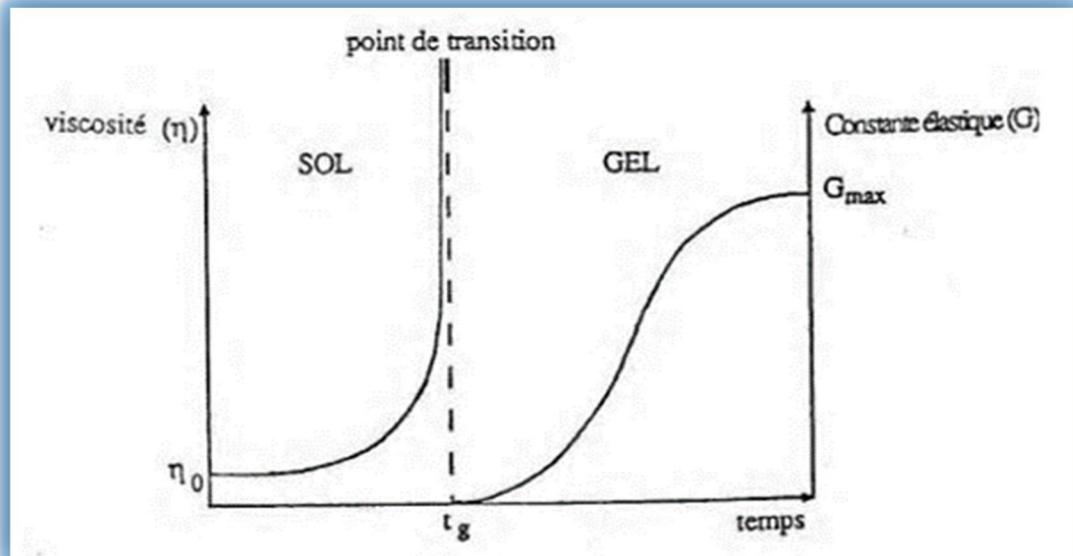


Figure I. 14: Evolution de la viscosité du sol et de la constante élastique du gel, t_g correspond à la transition Sol-Gel ³⁸

6.2.2.4- Stabilisation du Sol

En l'absence de précaution particulière, les alcoxydes de titane réagissent directement avec les molécules d'eau pour former un précipité blanchâtre incompatible avec la formation de couches minces optiques. La structure du composé final va donc dépendre de la manière dont on peut contrôler les taux de réactions d'hydrolyse et de condensation. Le tétra isopropyl ortho titanate (Isopropoxide de titane) ou bien le TIPT est un des précurseurs alcoxydes de titane les plus employés pour le dépôt de couches minces de TiO₂. La stabilisation de ce précurseur très réactif se fait principalement par deux méthodes : l'emploi d'additifs chimiques et l'introduction de catalyseurs³⁸

a) Ajout d'additifs chimiques:

Ils permettent de modifier la coordination du titane. Dans les alcoxydes de titane, pour lesquels la coordination du titane n'est insaturée, la modification se fait par addition ou substitution nucléophile entre un agent R et l'alcoxyde selon les réactions³⁸



Ces réactifs, en se substituant à des groupements alkoxy hydrolysables ou en saturant la coordination du titane, permettent de réduire la fonctionnalité de l'alcoxyde. Les cinétiques des

réactions d'hydrolyse et de condensation dépendent alors de la stabilité des composés formés à partir des additifs chimiques introduits.

Deux grandes familles d'additifs chimiques se distinguent :

- **Les ligands hydrolysables** : ils sont éliminés par hydrolyse quand les autres ligands (plus réactifs) ont été éliminés. Par exemple, l'acide acétique est un très bon stabilisateur pour le TIPT. Durant l'hydrolyse, les groupes propoxy OPr sont hydrolysés préférentiellement, tandis que les ligands acétates restent liés au titane durant la quasi-totalité du processus de densification.

- **les ligands non hydrolysables** : ils ne peuvent être éliminés que par pyrolyse lors du traitement thermique final. L'acétyla cétone (acac) est un bon agent de stabilisation du TIPT³⁸

b) Introduction de catalyseurs acides :

L'introduction d'acides dans la solution est un moyen efficace de contrôle des réactions d'hydrolyse et de condensation. Les acides permettent de « protoner » les groupes alcoxy, accélérant ainsi les cinétiques de réactions en supprimant la nécessité d'avoir un transfert de proton dans l'état de transition mécanisme (b) de (la figure I.15)³⁸

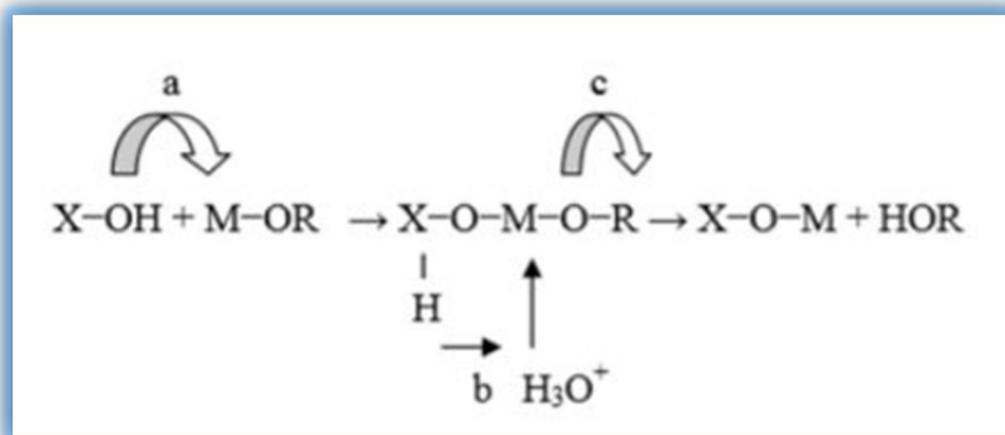


Figure I.15 : Réaction de substitution nucléophile³⁸

II. 6.2.2.5- L'influence de différents paramètres sur la couche mince de TiO₂

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

- Résistance de 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.

Dans la théorie précédente, l'influence de l'évaporation est négligée. En réalité, la couche s'amincit à cause de l'évaporation en sortant du bain de déposition. Cet amincissement augmente la concentration du sol. D'autre part il y a aussi l'influence des espèces inorganiques entraînées dans la couche. Ces espèces se concentrent par évaporation en sortant du bain.

Elle se concentre encore durant la dernière étape du processus de déposition grâce à la pression capillaire C_p causée par le recul du ménisque vapeur-liquide à l'intérieur du pore.

$$C_p = \frac{2 \gamma \cos \theta}{r} \dots \dots \dots (I.18)$$

θ est l'angle de contact du ménisque de recul, r est la taille du pore et γ est la tension superficielle de l'interface vapeur-liquide.³⁸

II. 6.2.2.6- Densification des couches minces

Cette étape stabilise la couche par élimination des composés organiques, densification du gel et fixation de l'état de cristallisation. Le traitement thermique s'effectue en deux étapes:

II. 6.2.2.6.1- Le séchage des couches minces

Le séchage de la couche déposée est une étape très importante dans la réalisation des matériaux ; qui correspond à la suppression des solvants les plus volatils contenus dans les pores. Cette évaporation s'accompagne d'un effondrement de la structure provenant des forces capillaires.³⁹ Induites à l'interface liquide-vapeur à l'intérieur des pores, comme l'illustre là (Figure I.16).

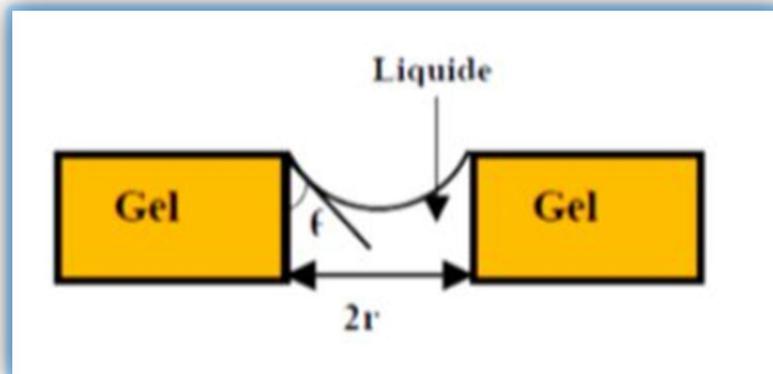


Figure I.16: Schéma de principe de l'apparition des Contraintes Lors du séchage.¹⁷

II. 6.2.2.6.2- Le recuit des couches minces

Les couches minces sont amorphes après l'opération de séchage. Vu que 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, est distinct de la phase de séchage ; cette phase est primordiale dans la formation du matériau. Le recuit à trois

fonctions principales L'élimination du reste des matières organiques présentes dans la solution de départ, la cristallisation des espèces et la densification du matériau¹⁷

En effet, après séchage, les groupements alkyles (-OR) sont toujours présents dans le film. Il permet également la fermeture des pores. Or tous ces changements sont à l'origine du bouleversement de l'équilibre mécanique conduisant à la création des contraintes. Les recuits sont généralement réalisés à des températures comprises entre 300 °C et 1400 °C.¹⁷

II. 6.2.2.7- Avantages et inconvénients du Procédée Sol-Gel

Comme tout procédé de mise en œuvre, le procédé sol-gel présent des avantages et des inconvénients, nous allons essayer de les résumer dans le tableau.⁴¹

Avantages	Inconvénients
Elaboration des matériaux à basse température	coût élevé pour la majorité des précurseurs
contrôle possible des cinétiques de réaction, donc des structures, des compositions et des propriétés	Le temps du procédé est long
Matériaux de grande pureté	La production est volatile
Homogénéité des produits finaux	
Elaboration de matériaux de différentes Formes	

Tableau I.5: Avantages et inconvénients du procédé sol-gel.⁴¹

7.1- Dépôt chimique en phase vapeur «CVD»

Le dépôt est réalisé grâce à une réaction chimique, initiée par des précurseurs sous forme gazeuse, dans un réacteur sous vide. La réaction est thermiquement activée par le chauffage du substrat. Le principal avantage de cette technique est la rapidité de mise en œuvre pour l'obtention des couches minces, et cela à des températures relativement basses.

Le principal inconvénient de cette technique 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 carré²⁷.

7- Application des couches minces²²

La modification de la surface d'un substrat permet de coupler les propriétés du matériau de cœur (ou substrat) et du matériau de surface : ce dernier peut être soit directement issu du substrat dans le cas d'un traitement de surface ou d'un matériau d'apport pour un revêtement de surface. La modification de la surface d'un substrat apporte une ou plusieurs propriétés physicochimiques supplémentaires à ce dernier (résistance à la corrosion, isolation électrique...). Les premières modifications de surface avaient un but esthétique (peinture, plaquage d'or, émaillage...) tandis que des applications plus techniques concernaient la métallurgie (cémentation, nitruration...). De plus, l'utilisation d'un substrat à faible valeur ajoutée permet de déduire les coûts de fabrication tout en ayant les propriétés physico-chimiques de surface requises:

- ❖ **Microélectronique** : elle a pu se développer à partir des années 1960 grâce à la mise en œuvre de couches de plus en plus minces conductrices ou isolantes, et on peut les trouver sous types de couche passive (contact électronique), jonction PN, diode, transistor, matériau piézoélectrique, lampe LED, supraconducteur.
- ❖ **Optique** : tout en conservant les applications esthétiques, les applications optiques des couches ont permis de développer des capteurs de rayonnements plus efficaces, comme les couches anti-reflet dans les cellules solaires, tain du miroir, traitement antireflet des objectifs d'appareils photo, photodétection, affichage-écrans plats, applications ophtalmiques, guides optiques (contrôles d'énergie – architecture, véhicules, conversion d'énergie...).
- ❖ **Mécanique**: revêtements tribologiques (lubrification sèche; résistance à l'usure, l'érosion, l'abrasion; barrières de diffusion).
- ❖ **Chimie**: les principales applications des revêtements de surface sont orientées vers une meilleure tenue à la corrosion par la création d'un film étanche (résistance à la corrosion), capteur à gaz, revêtements catalytiques, couches protectrices.
- ❖ **Thermique**: l'utilisation d'une couche barrière thermique diminue par exemple la température de surface du métal des ailettes des réacteurs permettant ainsi d'améliorer les performances des réacteurs (augmentation de la température interne).
- ❖ **Magnétique**: stockage d'information (mémoire d'ordinateur), dispositifs de sécurité capteurs.

8- Techniques de déposition

L'utilisation de solutions aptes à subir une transition sol-gel décrite précédemment permet l'élaboration de couches minces d'épaisseurs entre 1 nanomètre (nm) et 20 micromètres (μm). Cette variation d'épaisseur est possible grâce à la souplesse du procédé. L'élaboration de couches minces par la voie sol-gel permet la fabrication de :

- films protecteurs,
- films conducteurs (Oxydes Transparents Conducteurs),
- films anti-reflets.

Plusieurs méthodes ont été développées pour le dépôt des couches sur un substrat donné. Le choix de la méthode de dépôt dépend des caractéristiques du substrat tel que sa géométrie ou sa taille. Les méthodes présentées dans cette section sont les plus utilisées industriellement.³

Le procédé sol-gel permet l'obtention d'une grande quantité de matériaux de différentes tailles et sous plusieurs formes dont les couches minces. Il existe principalement deux méthodes de dépôt : la spin-coating (tournette) et la dip-coating (trempage-retrait). Cette deuxième technique a été utilisée dans notre travail.¹⁷

8.1- Centrifugation « Spin-coating »

La technique « spin-coating » consiste à réaliser, par centrifugation, une couche mince à partir d'une solution déposée en excès sur un substrat.⁴²

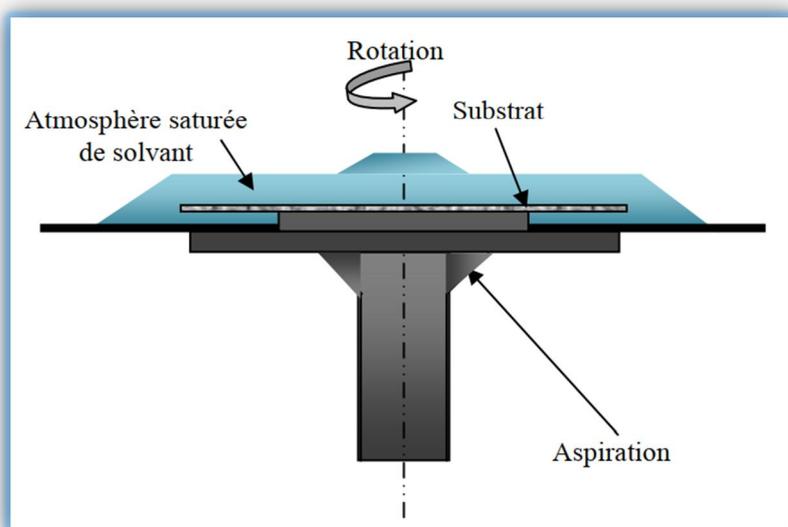


Figure.I.17. Dépôt de couches minces par centrifugation.³

La préparation d'une couche passe donc par quatre phases essentielles:

- ✓ Le dépôt de la solution sur le substrat.
- ✓ L'accélération : c'est le début de la rotation, cette étape provoque l'écoulement du liquide vers l'extérieur du substrat.
- ✓ La rotation uniforme : cette phase permet l'éjection de l'excès du sol sous forme de gouttelettes et la diminution de l'épaisseur de la couche de façon uniforme.
- ✓ L'évaporation : durant cette étape, le substrat tourne toujours à une vitesse constante et l'évaporation des solvants les plus volatils est dominante ce qui diminue l'épaisseur de couche déposée.⁴²

Ces 4 étapes de dépôt d'une couche mince sont schématisées sur la **figure I.18**:

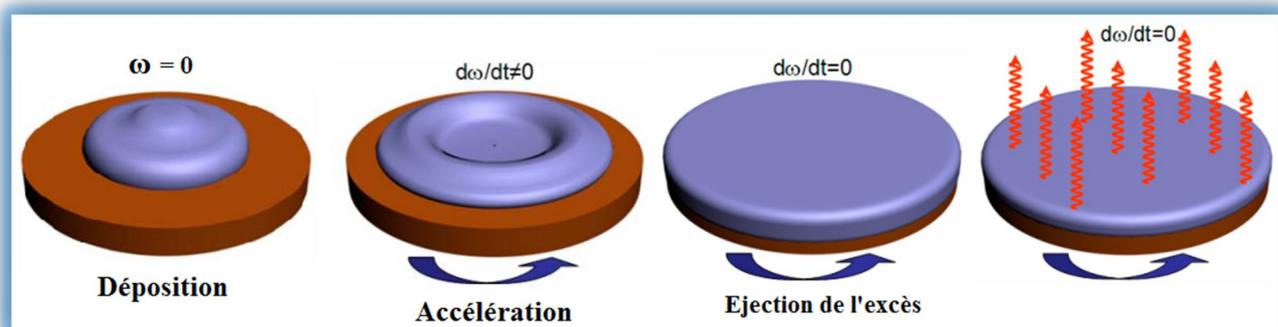


Figure I.18: Les 4 étapes de dépôt par la technique spin-coating. ω est la vitesse de la rotation du substrat⁴²

8.2- Spray-coating

La méthode de pulvérisation (spray-coating) est souvent utilisée pour l'application du revêtement sur des charpentes métalliques. La solution à appliquer est atomisée en gouttelettes fines par l'air comprimé et projeté sur la surface à projeter où les gouttelettes ensuite se jointent pour former un film continu. L'application par spray-coating est plus rapide que les autres méthodes, par contre le gaspillage de la solution à appliquer est élevé à cause du fort brouillard (over spray).⁴³

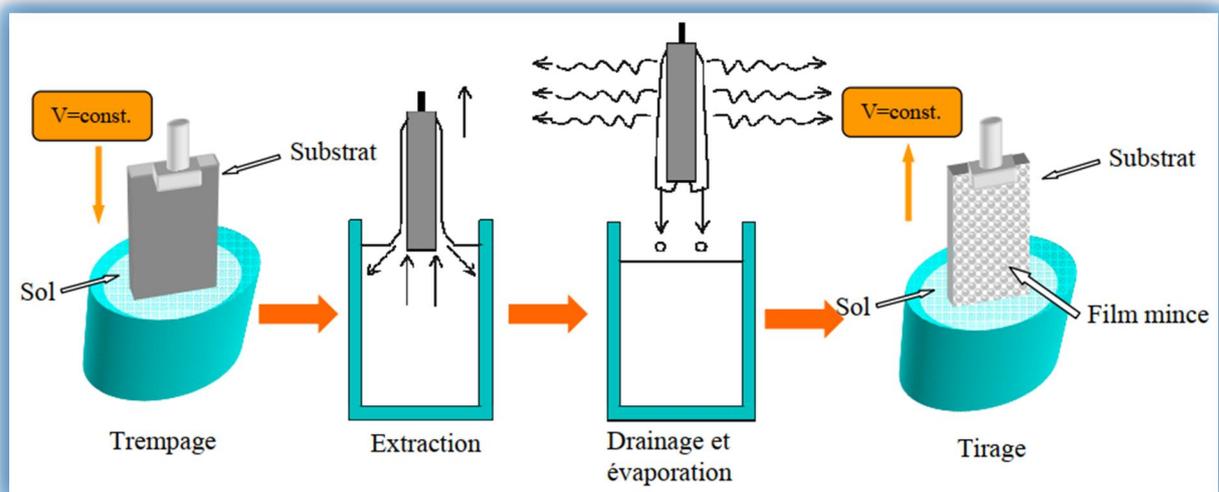
8.3- Brush coating (pinceau)

Cette méthode est considérée comme étant la plus simple pour obtenir des revêtements et possèdent certains avantages par rapport aux autres méthodes, nécessité d'un volume faible de la solution à appliquer, facilité pour la réparation. Les revêtements obtenus par cette méthode sont souvent épais.

A cause de l'épaisseur importante du film, cette méthode n'est pas utilisée pour l'application d'une solution sol-gel dont le film ne présente une bonne qualité qu'à une faible épaisseur. Par contre, dans certains cas des revêtements sol-gel hybrides organique/inorganique épais sans fissures peuvent être obtenus par l'utilisation d'un pinceau.⁴³

8.4- Dip-coating : (trempage tirage)

La méthode dip-coating (**FigureI.19**) consiste à tremper puis retirer un substrat avec une vitesse bien précise et constante afin d'obtenir des films d'épaisseur uniforme. Afin d'éviter toute présence de poussière dans les dépôts, le dispositif dip-coating est généralement installé dans une salle blanche. Cette méthode est plus simple à mettre en œuvre et très répandue pour le dépôt de films minces sur les substrats. L'un de ses principaux avantages est que les supports utilisés peuvent présenter des géométries variées et complexes. Les épaisseurs des films sont contrôlées par la viscosité de la solution, sa densité (concentration), la tension d'interface liquide-vapeur, la gravité et la vitesse de retrait.⁴⁴



FigureI.19 : Détail des étapes du dip-coating : Trempage du substrat dans le sol, formation de la couche pendant le retrait du substrat et gélification du film par évaporation du solvant.⁴⁵

Dans le cas où la viscosité η du liquide et la vitesse de tirage U_0 sont suffisamment élevés (Afin de minimiser la courbure du ménisque), l'épaisseur d'exposée h est celle qui équilibre la force de tirage et la force de pesanteur g ⁴⁴

$$h = C_1 \left(\frac{\eta U_0}{\rho g} \right)^{1/2}$$

Où C_1 est une constante égale à 0,8 pour les liquides Newtoniens. En effet, dans la plupart des systèmes sol-gel, les vitesses de tirages sont lentes et l'équilibre est alors défini par le rapport entre la force de tirage et la tension superficielle selon la relation suivante de Landau-Levitch suivante⁴⁴ :

$$h = 0.94 \frac{(\eta U_0)^{2/3}}{\gamma_{LV}^{1/6} (\rho g)^{1/2}}$$

Avec :

η viscosité de la solution,

U_0 la vitesse de retrait ($m:s^{-1}$).

γ_{LV} la tension superficielle liquide /vapeur,

ρ la masse volumique du milieu ($kg:m^{-3}$), et g la gravité ($m:s^{-2}$).

Le drainage se fait lors de l'étape du retrait dû au fait que le liquide s'écoule le long du substrat, à la fin de cet écoulement le substrat sera recouvert d'un film uniforme et poreux. Ce procédé se divise en cinq étapes : l'immersion, le début du tirage, le dépôt, l'écoulement par gravitation (drainage) et l'évaporation.

La **(FigureI.20)** montre les changements structuraux du film déposé par dip-coating. Ces changements sont produits par le drainage de la solution, l'évaporation des solvants, la condensation et les forces capillaires. Tous ces phénomènes physico-chimiques se produisent simultanément. L'épaisseur du film augmente donc avec la vitesse de tirage et la viscosité du sol, et diminue avec la tension d'interface. Cette dernière dépend de la température et de l'humidité. L'épaisseur peut donc être modifiée en jouant sur ces paramètres.⁴⁴

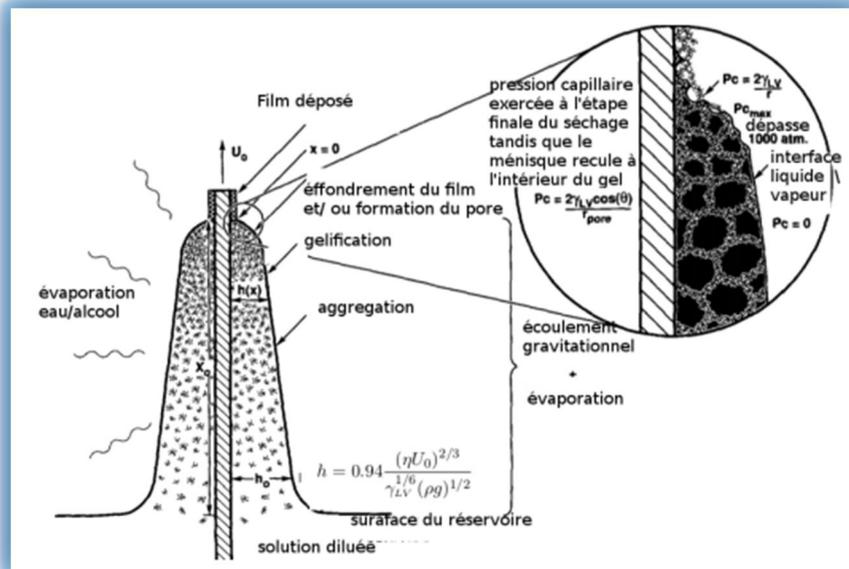


Figure I.20 - Schéma des changements structuraux du film déposé par dip-coating.⁴⁶

Chapitre II

Techniques

expérimentales

II.1-Introduction

Dans cette section, nous passons en revue les méthodes expérimentales utilisées dans cette étude, et nous commençons brièvement par le protocole pilote pour le développement de couches minces TiO_2 , nous allons définir la stratégie de choix des matières premières sélectionnées,

La technique soutenue ici est le Sol-gel et la technique de trempage tirage, en fin de compte, nous examinons les techniques d'enquête les plus importantes utilisées pour décrire ce travail.

II.2-Élaboration des dépôts

Comment atteindre des couches par dip –coating ?!

- 1- La préparation des substrats.
- 2- Le dépôt du film par **dip-coating**.
- 3- Le séchage et le traitement thermique.

L'obtention des couches minces dépourvues de fissures et d'amas nécessite la préparation d'un sol clair et stable.

II.2.1- Rappels sur les méthodes de préparation de la solution de TiO_2

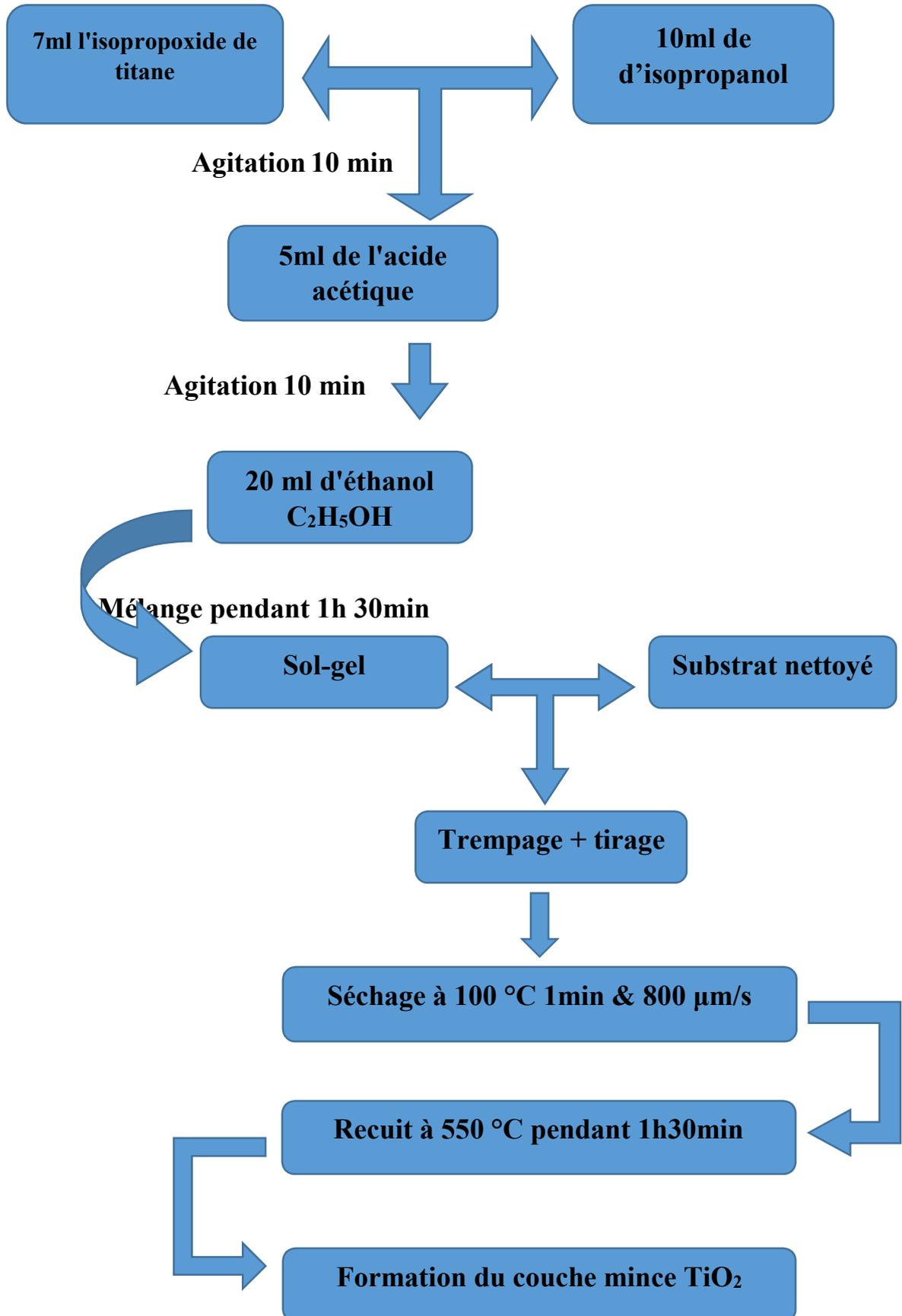
II.2.1.1.produit chimique utilisé:

Pour la préparation de la solution on a utilisé les produits suivant:

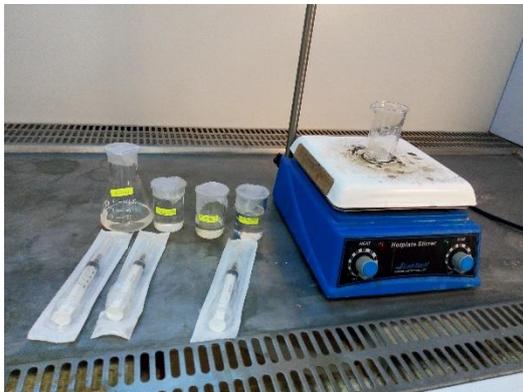
- Isopropanol.
- TTIP (tétra-iso-propoxyde de titane)
- Acide acétique.
- Ether.

II.2.1.2. Comment préparer la solution ?

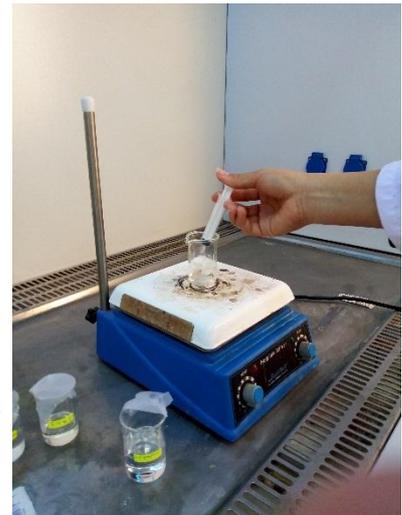
Dans un bécher on met 10 ml de d'isopropanol on agite, puis on ajoute 7 ml l'isopropoxyde de titane goutte à goutte après de l'agitation de 10 min, on ajoute 5 ml de l'acide acétique goutte à goutte avec l'agitation 10 min, ensuite, on verse du 20 ml d'éthanol C_2H_5OH à l'aide d'une pipette goutte à goutte afin d'éviter que la solution devienne blanchâtre, on met la solution en agitation pendant 1h 30 min.



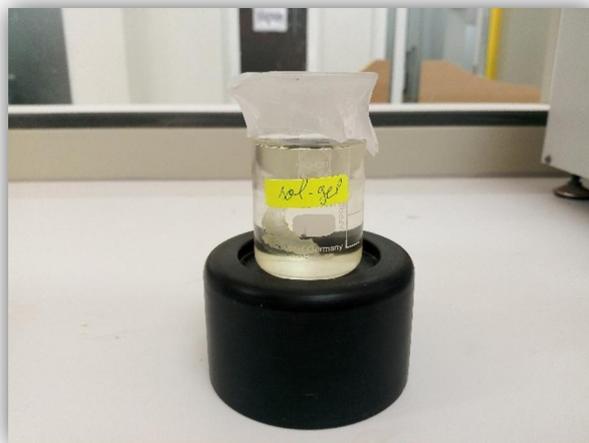
Organigramme II.1 : Étapes du protocole de préparation des couches minces duTiO₂



1- Les matériaux



2- préparation



3-Sol-gel

Figure II.2: Différentes étapes de la préparation sol-gel.

II.2.1.3. Matière premières

- ♣ On a utilisé des **lames de verre** rectangulaires [76,2×25,4 (1"×3") 1mm – 1,2mm] (**Figure II.3**). Le choix des substrats est guidé par l'application des films et par leur caractérisation. Des substrats en verre sont utilisés dans le but de caractériser leur comportement intrinsèque. Un nettoyage est nécessaire pour favoriser l'adhérence des dépôts sur le verre. Ce nettoyage consiste en un lavage à l'eau savonneuse, puis un rinçage à l'eau dessillée et enfin, un séchage avec un papier absorbant¹³.

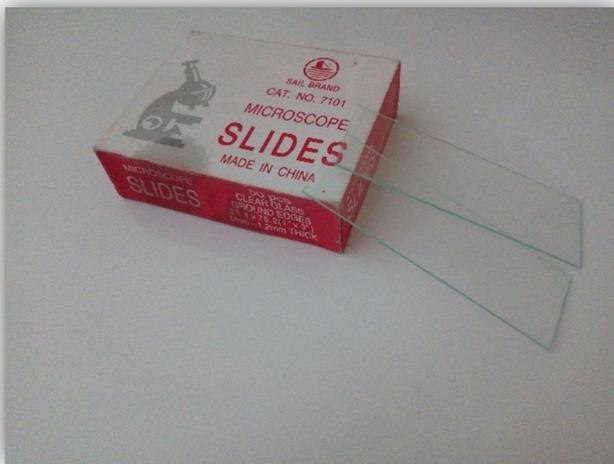


Figure II.3 : Substrat utilisé (couche mince)

- ♣ Un stylo à pointe diamante ou un graveur manuel avec pointe diamantée,

Application : Tranche de verre

Avantage : - un point fixe

- Les échantillons ont été coupés au moyen d'un stylo à pointe en diamant.



Figure II.4 : le stylo à diamant.

II.2.1.4. Nettoyage de substrat

Le nettoyage de ce dernier est une étape très importante dans la préparation des échantillons. Les substrats sont nettoyés suivant les étapes suivantes:

- immersion à chlorure d'hydrogène HCL dans un bain ultrason pendant 15 min,
- Nettoyage avec le méthanol pendant 10 min sous ultrason,
- Séchage avec un papier optique.

II.2.2. Dispositif de dépôt (trempage tirage ou dip coating)

Dans ce travail, on a utilisé la méthode de Dip-coating. Le dispositif (Model N°:HO-TH-02B) de dépôt des couches minces de TiO_2 sur un substrat plat, Le revêtement par immersion peut être défini comme un processus de revêtement dans lequel le substrat à revêtir est plongé dans un réservoir contenant la solution de revêtement (sol-gel) puis retiré à une vitesse bien définie afin d'obtenir un revêtement uniforme.

L'épaisseur du revêtement dépend de divers paramètres tels que la viscosité de la solution de revêtement, le temps d'immersion, la vitesse de retrait, le taux d'évaporation, etc.



Figure II. 5: Un appareil expérimental d'extrusion de films utilisé dans le laboratoire de films et interfaces¹ (La photo de droite provient de l'Université Mohamed Khaider – Biskra).

La caractéristique remarquable de ce modèle est la présence d'un chauffage infrarouge à l'intérieur de cet appareil, qui offre une température maximale de 200°C par rapport à la température ambiante. Après chaque immersion, le chauffage infrarouge aide à un séchage uniforme au substrat. La température est rapidement atteinte, de sorte que le temps nécessaire

au processus de trempage est considérablement réduit. L'épaisseur du revêtement peut être facilement contrôlée en ajustant le taux de retrait et la viscosité de la solution de revêtement.

Un autre avantage de ce modèle est qu'il minimise de la consommation d'énergie car le dispositif de chauffage ne sera activé qu'après la détection du substrat, ce qui lui permet de fournir une température précise au substrat^{3,4}.

II.2.2.1-Conditions opératoires d'élaboration des couches minces TiO₂

Dans ce tableau, nous expliquons les conditions de fonctionnement de l'appareil de dip-coating.

Paramètre	Valeur
Page 1	
Vitesse de retissage	10mm
longueur d'immersion	140mm
Vitesse d'immersion	800µm/s
Page 2	
Vitesse de retour	800µm/s
trempette sèche	1min
dur sec	5min
Page 3	
Nombre de dépôt	1, 3, 5, et 7 dip.
Séchoir	On
Température	100°C

Tableau II.1 : Conditions opératoires d'élaboration des couches minces TiO₂.



Figure III.6 : Les étapes de réglage

II.3.2.2 Dépôt de couches minces

Cette méthode consiste à immerger le substrat dans la solution et à le retirer dans des conditions très contrôlées et stables pour obtenir un film d'épaisseur reproductible. Lors de la remontée, le liquide va s'écouler sur le substrat. À la fin de l'écoulement, le substrat est recouvert d'un film uniforme. La figure 21 montre les différentes étapes du dip-coating. Cette première étape (trempage) a peu d'influence sur le processus. La deuxième étape : l'extraction, se fait à vitesse constante. Durant cette étape la solution est drainée et le solvant s'évapore sur la partie émergée. Ces deux phénomènes perdurent lorsque l'échantillon est tiré de la solution. Nous discuterons plus en détail dans ce qui suit des phénomènes physiques entrant en jeu lors du tirage du substrat².

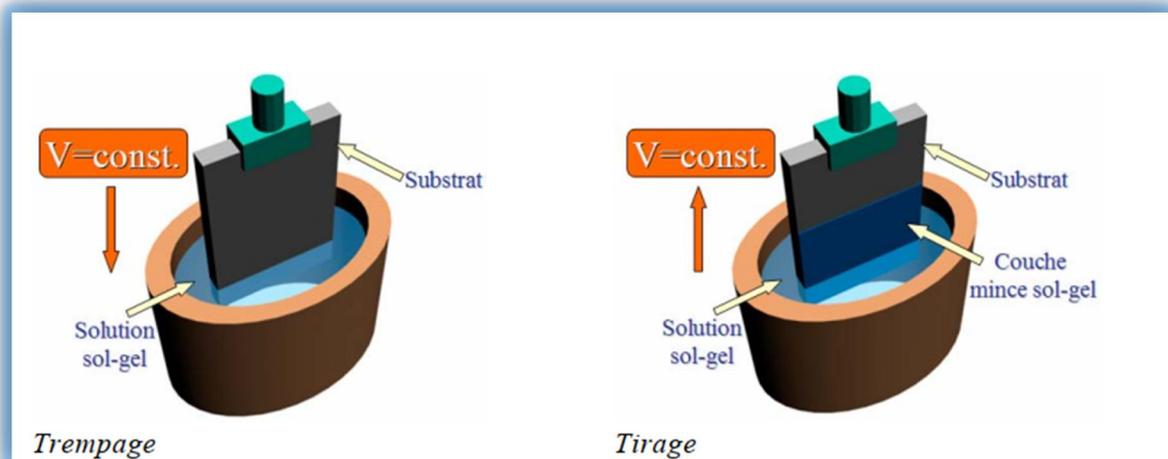


Figure II.7 : Le principe du trempage –tirage (dip-coating) ¹¹.

La physique utilisé lors d'un dépôt par “dip-coating” a été largement étudiée par Brinker et Scherer. La figure II.8 en rappelle les principaux aspects. Lors de son tirage, 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 pesanteur. La position de cette ligne détermine l'épaisseur de la couche déposée⁶.

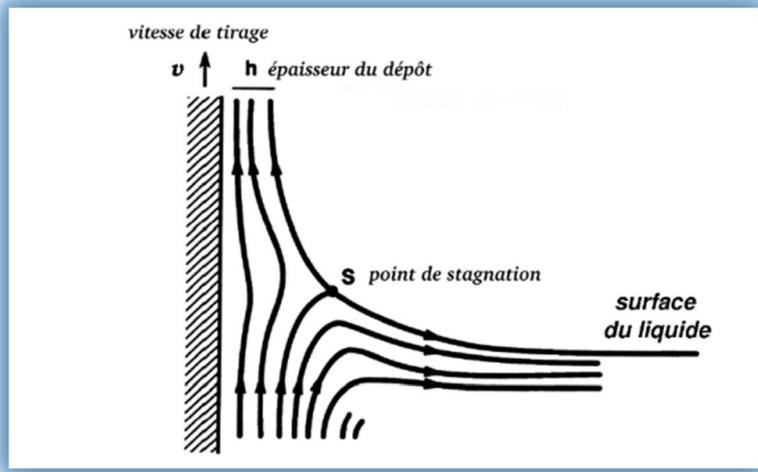


Figure II-8 : Aspect physique du dépôt du film par « Dip-coating » (BRI, 1990)².

L'épaisseur du dépôt par ce procédé dépend de six paramètres : la viscosité du sol, la pression, la force de tirage, la force de gravitation, la résultante des forces de tension superficielle et le gradient de tension de surface. Lorsque la viscosité du liquide, notée η , et v_0 la vitesse de tirage du substrat sont assez importants pour minimiser la courbure du ménisque, l'épaisseur du film déposé, notée h , est estimée par la relation :

$$h = c \sqrt{\frac{\eta v_0}{\rho g}} \dots\dots\dots \text{II-1}$$

Où ρ est la densité, g la constante de gravité et c une constante égale à 0.8 pour les liquides considérés comme newtoniens (BOR, 1987). Lorsque la vitesse de tirage du substrat et la viscosité sont faibles (ce qui est souvent le cas dans le procédé sol-gel), la relation (II-1) sont modifiée afin de tenir compte de la tension de surface γ_{LV} , on obtient alors (SPI, 1974):

$$h = 0.94 \frac{(\eta v_0)^{2/3}}{\gamma_{LV}^{1/6} \sqrt{\rho g}} \dots\dots\dots \text{II-2}$$

Cependant, les équations (II-1) et (II-2) utilisées pour remonter à l'épaisseur des films ne prennent pas en compte des paramètres particuliers tels que l'adhésion du substrat ou l'évaporation du solvant durant le processus qui se révèle être non négligeable².

II.2.3- Le séchage et le traitement thermique

Le traitement thermique transforme les xérogels et les couches minces de l'état amorphe à l'état polycristallin. Il permet également d'éliminer les résidus de solvant, de précurseur n'ayant pas réagi et de matière non polymérisée. La température du four et la durée de calcination sont des paramètres importants qui influent sur les propriétés des couches minces.

Les xérogels et les couches minces ont été cristallisés sous air ambiant dans un four à des températures et pendant des durées de recuits variant de 100°C à 600°C et de 1 h à 12 h respectivement^{16,17}.

II.2.4- Le recuit des couches minces

Après l'étape du dépôt et de la formation du gel, le film est séché et recuit sous air à 550°C durant une heure et demie. Le séchage correspond à l'évaporation des solvants les plus volatils contenus dans les pores. Le traitement thermique permet la cristallisation et la densification de la couche par élimination simultanée des composés organiques résiduels par pyrolyse et oxydation lors d'un recuit à haute température ($> 300^{\circ}\text{C}$)².



Figure II.9 : Four à mouffle daihan scientific FH-05 digital, laboratoire de physique des couches minces et application (LPCMA), Université de Biskra.

Le rôle du traitement thermique est important dans le processus d'immobilisation, Il met l'accent sur les points suivants:

- Durcir la couche et éliminer les résidus des précurseurs utilisés dans la solution de départ.
- Provoquer la cristallisation.
- Éliminer les groupements organiques de type alkyles (-OR-).
- Responsable de l'apparition de contraintes mécaniques dans le film mince déposé.
- Accélère la fermeture des pores (cette contraction s'accompagne d'une réduction du volume « l'épaisseur »).

C'est uniquement après un recuit que l'on peut obtenir le matériau désiré ¹⁴.

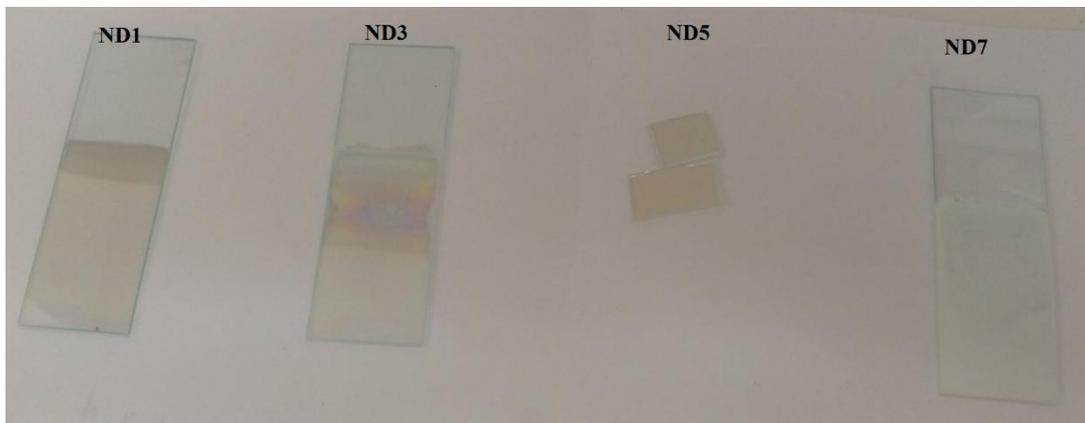


Figure II.10 : Différentes couches de TiO₂ sur substrat verre T=550°C pendant 1h30min.

II.3-Techniques de caractérisation structurale et optique

II.3.1-Mesure de la transmittance¹⁵

Les méthodes optiques permettent de caractériser un grand nombre de paramètres. Elles présentent l'avantage sur les méthodes électriques d'être non destructives et de ne pas exiger la réalisation, toujours délicate, de contacts ohmiques.

On peut distinguer deux types de méthodes optiques :

➤ Les méthodes qui étudient la réponse optique du matériau à une excitation telle que photo et cathodo-luminescence.

➤ Les méthodes qui analysent les propriétés optiques du matériau telles que ; les mesures de transmittance et de réflectance, et les mesures ellipsométriques. Ces mesures spectroscopiques permettent de déterminer l'indice de réfraction optique, l'épaisseur du matériau et le gap optique.

II.3.1.2- La spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie UV-Visible est une méthode non destructive qui repose sur la transition d'un état fondamental vers un état excité d'un électron d'un atome ou d'une molécule par excitation par une onde électromagnétique (dans les domaines UV ,visible et proche IR). L'appareil est composé essentiellement de :

- une source de lumière (généralement UV et visible).
- un monochromateur (tel un prisme) permettant la sélection de longueur d'onde.
- un détecteur (où le signal est récolté).

A partir des spectres UV-Visible il est possible de déterminer la valeur de la largeur de la bande interdite (le gap) et les indices optiques⁶. **Figure II.11** L'appareillage utilisé dans cette étude le spectrophotomètre à double faisceau V-770 u laboratoire de physique des couches minces et application (LPCMA), Université de Biskra.



Figure II.11 : Le spectrophotomètre V-770

La spectroscopie UV-visible nous permet de mesurer la transmittance ($T = I/I_0$) ou l'absorbance ($A = \log (1/T)$), où I_0 est l'intensité lumineuse incidente et I est l'intensité mesurée après la traversée du film. Une ligne de base est soustraite aux spectres mesurés en mesurant la transmission d'un substrat vierge placé sure le trajet du faisceau préalablement aux mesures sur échantillon. La spectroscopie permet aussi de déduire le coefficient d'absorption molaire (note ϵ) qui est le rapport entre l'absorbance d'une solution colorée et la longueur du chemin optique traversé par un rayonnement monochromatique dans un milieu donné. La loi de Beer-Lamber permet de calculer ce coefficient en utilisant la relation suivante⁵ : $\epsilon = \frac{A}{C \times d}$II.3

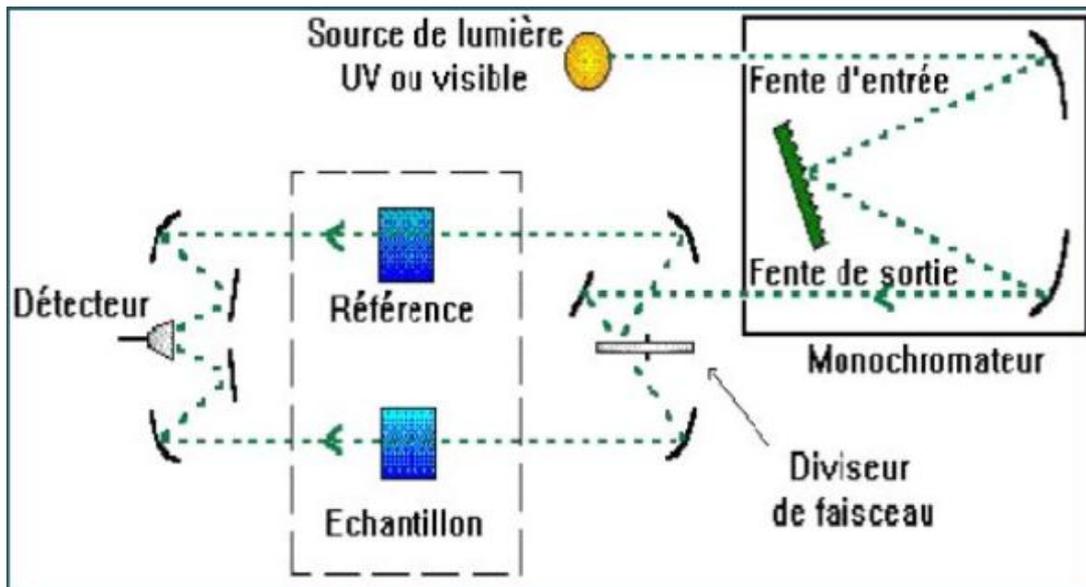


Figure II.12 : Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible⁸.

II.3.2.1-Diffraction des rayons-X

La diffraction des rayons-X (DRX) est une technique utilisée pour déterminer la structure et les orientations cristallographiques des matériaux. Elle étudie la diffraction des rayons-X d'un échantillon après l'interaction de ces rayons avec les atomes du matériau⁹.

L'identification des phases cristallines par diffraction des rayons-X est rendu possible grâce aux périodicités de l'arrangement atomique (structure) des cristaux qui sont uniques d'une phase à l'autre. Ces périodicités sont dues à un empilement de plans identiques dans un cristal et sont décrites par des longueurs correspondant aux distances entre les plans d'empilement ou plans réticulaires. Cette distance, entre les plans réticulaires est nommée distance interréticulaire ou d_{hkl} ⁹(FigureII.13).

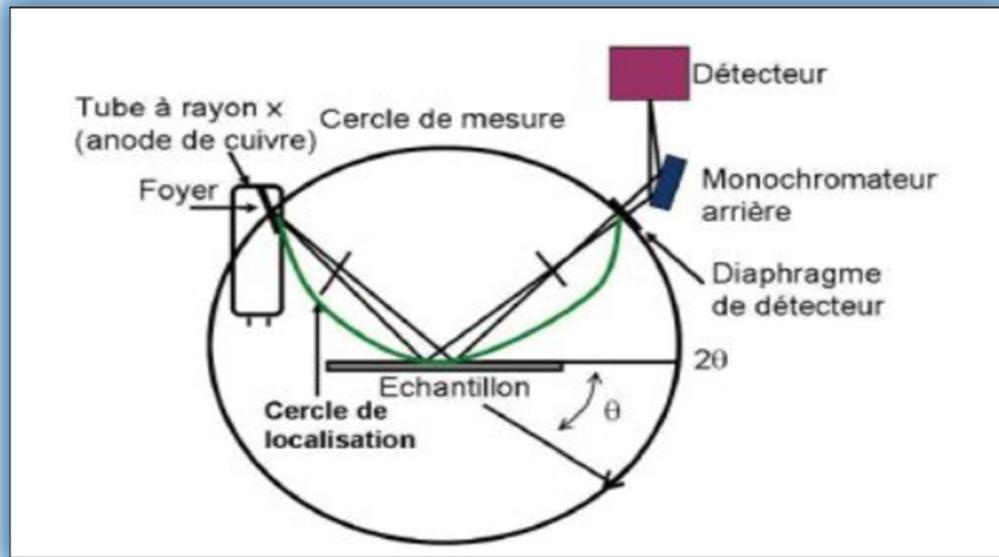


Figure II.13: Montage en réflexion d'un diffractomètre des rayons X¹².

Les indices $h k l$ se rapportent aux indices de Miller du plan considéré et désignent la direction considérée dans le cristal. Selon la loi de Bragg qui est définie par :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n \lambda \dots \dots \dots \text{II-4}$$

Avec $2d_{hkl}$: Distance entre deux plans d'indice de Miller hkl en Å ;

θ : Angle de Bragg, en degré ;

n : Ordre de diffraction ;

λ : Longueur d'onde du rayon, en Å

Pour une certaine valeur de d_{hkl} , et un rayonnement X incident monochromatique (longueur d'onde λ fixe) des intensités diffractées ne peuvent être observées qu'à des angles 2θ bien définis qui représentent un cône de diffraction entre le rayon diffracté et le rayon incident (avec n : ordre de diffraction)⁹.

Après les mesures, nous obtenons un diagramme de diffraction ou un diffractogramme contenant les pics correspondants au matériau étudié. Les positions des pics, leurs intensités, leurs largeurs et leurs formes fournissent des informations importantes concernant les propriétés structurales et microstructurales du matériau (taille des grains, défauts...). Les principales informations étudiées pendant la thèse sont les suivantes⁹ :

$$D = \frac{K_w \lambda}{fwhm \cos \theta} \dots \dots \dots \text{II.5}$$

Tel que, D est la taille des cristallites (son diamètre si on l'estime sphérique), K_w est le facteur de forme, λ est la longueur d'onde des rayons-X incidents, θ est l'angle de Bragg⁹.

II.3.2.2- Taille des cristallites

Et un autre paramètre qui peut être déterminé à l'aide des spectres de diffractions; et cela en mesurant la largeur à mi-hauteur (FWHM: full width at half maximum) des pics les plus intenses, alors on peut estimer la taille moyenne «D» des cristallites par la formule de Scherrer qui s'écrit¹⁰:

$$D = \frac{(0.9.\lambda)}{\beta.\cos\theta hkl} \dots\dots\dots \text{II.6}$$

Où :

D : Taille des grains en \bar{u} ou en **nm**;

λ : Longueur d'onde du faisceau de rayon X;

θ : Angle de diffraction;

β : Largeur à mi-hauteur des pics les plus intenses en **radiant**.

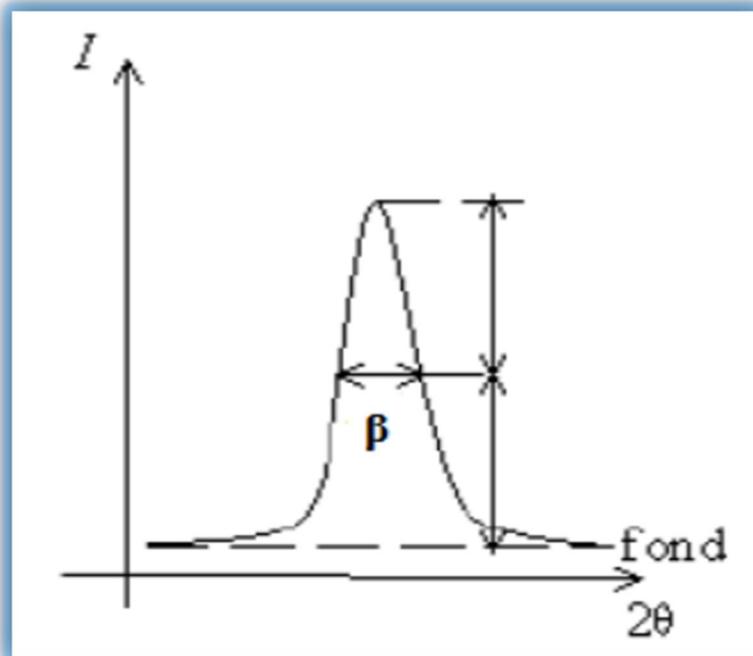


Figure II.14: La définition de β à partir de la courbe de diffraction des rayons X¹⁰.

II.3.2.3- L'appareillage utilisé dans cette étude

Pour la caractérisation structurale de nos différentes couches minces, on a utilisé le diffractomètre du type Rigaku Miniflex 600X du laboratoire de physique des couches minces et application (LPCMA), Université de Biskra.



Figure II.15 : l'appareil de diffractomètre du type Rigaku Miniflex 600 X

II.3.3- Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La microscopie MEB est une technique de microscopie électronique capable de produire des images par reconstitution en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions e^- matière (technique d'observation qui utilise les e^-), permet de visualiser la surface et la forme de l'échantillon.

II.3.3.1-Domaine utilisation

Le MEB est une des méthodes d'observation et d'analyse les plus utilisés Géologie, biologie, et science des matériaux du fait de sa profondeur de champ, il permet l'observation du relief d'échantillons massifs en faisant un agrandissement.

II.3.3.2- Principe

Le MEB consiste en un faisceau d' e^- balayant la surface de l'échantillon à analyser qui réémet on répond certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en 3 dimensions de la surface.

- ♣ Le MEB permet d'étudier les rayonnements émis de type :

Électrons	Secondaires \Rightarrow contraste topographique
	Rétrodiffusés \Rightarrow contraste de composition chimique (contraste de Z)
Rayons X	Cartographie X
Cathodoluminescence	Elle provient des photons et est utilisée rarement en MEB
Les électrons Auger	Ils ne sont pratiquement pas détecteurs en MEB, il faut utiliser une sonde Auger pour les détecter.

Tableau II.2-Types de rayonnements pouvant être étudiés avec MEB.

- ♣ Dans le MEB, il n'y a pas de formation d'image par une lentille objective (comme c'est le cas dans le microscope optique) mais l'image est formée de manière séquentielle en balayant la surface de l'échantillon et en recueillant les particules émises.
 - ♣ Suivant le type de particule détectée, le MEB fournit des images différentes ayant des informations complémentaires.

II.3.3.3- Le MEB est utilisé pour

- ♣ Agrandir des petits champs d'observation.
- ♣ Sa grande résolution (2nm environ) et sa grande profondeur de champ.
- ♣ Couplée à l'EDS, elle permet d'effectuer des analyses qualitatives et quantitatives de l'échantillon. Cette étude a été réalisée en utilisant est obtenue à l'aide d'un microscope électronique à balayage de type Philips XL30, du laboratoire de physique des couches minces et application (LPCMA), Université de Biskra.



Figure II.16 : Microscopie Electronique à Balayage (MEB).

Chapitre III

Résultats et discussions

Introduction

Ce chapitre concerne l'étude des résultats expérimentaux obtenus pour les couches de TiO_2 . Élaborées par la technique de Dip-coating sur des substrats de verre dans le laboratoire de physique et des couches minces et applications, Université de Biskra.

Nous allons discuter les résultats expérimentaux concernant l'effet du nombre des dépôts sur les propriétés structurales, Morphologique et optique des couches minces de TiO_2 .

III.1- Caractérisations optiques par spectroscopie UV-VISIBLE

III.1.1- Analyse des Spectres de transmittance

Dans ce travail, nous avons suivi l'évolution de la transmittance des couches minces de TiO_2 , traitées par différents nombres de dépôts (1, 3, 5, et 7 dépôts) dans l'intervalle de longueur d'onde 300 -1100 nm, où la vitesse tirage et temps de trempage sont constants ($800\mu\text{m}$ et 1min) successivement. Les substrats ont traité à une température de recuit 550° pendant une heure et demie.

L'exploitation de ce type de spectre nous permet d'accéder à la détermination de l'épaisseur des films, seuil d'absorption optique, le gap optique, l'indice de réfraction et la porosité du matériau.

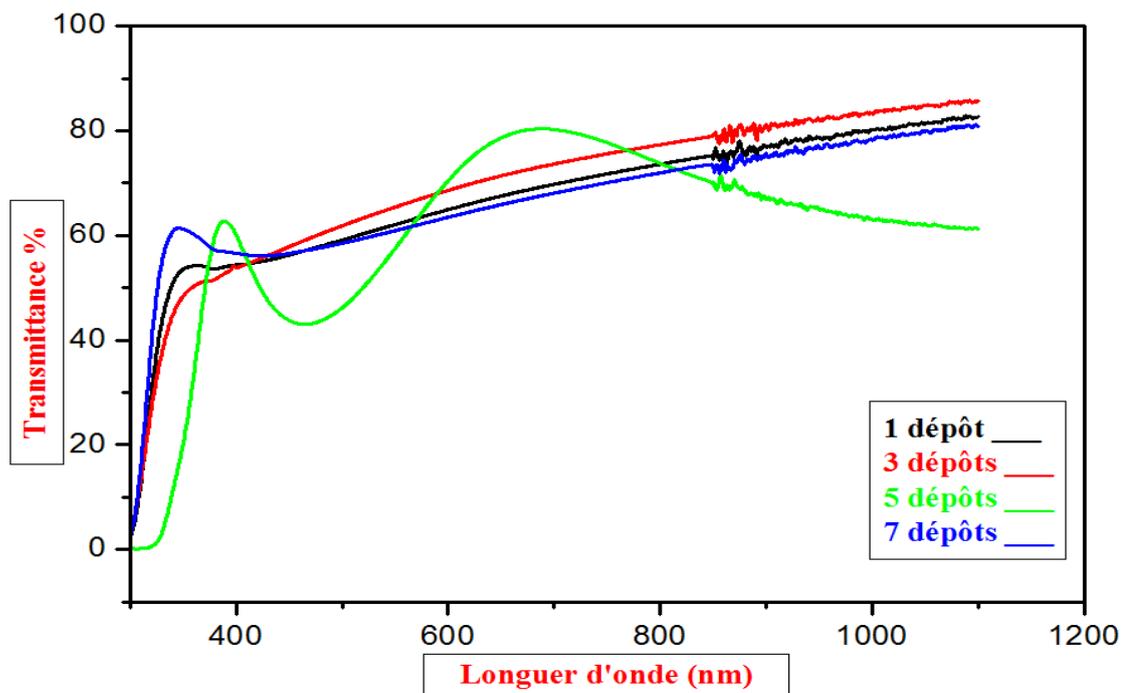


Figure III.1 : Variation de la transmittance des couches minces TiO_2 en fonction du le nombre des dépôts.

En partant de la **Figure III.1**, notons tout d'abord que l'aspect général des spectres est identique, mais ils sont composés de deux régions :

- **Première région $300 \text{ nm} < \lambda < 346 \text{ nm}$** nous observons une forte absorption, cela est dû à la transition électronique inter bande, cette disparité de cette région est utilisée pour la détermination du gap optique des films.
- **Deuxième région $346 \text{ nm} < \lambda < 850 \text{ nm}$** est caractérisé par d'une grande transmittance de 70 à 93 %, à partir de cette région nous pouvons calculer l'épaisseur d'après les franges d'interférence.

D'après les courbes représentées sur la figure, nous remarquons que :

Les spectres de transmission de différents dépôts de TiO_2 à 1, 3, 5, et 7 obtenus à température de recuit de $550 \text{ }^\circ\text{C}$.

En principe, des spectres sont presque identiques, mais nous observons que l'amplitude des franges d'interférences augmente au fur et à mesure que le nombre de dépôts augmente. Ces dernières sont dues à l'augmentation de l'indice de réfraction, et de l'épaisseur des couches minces ainsi que température de recuit. Cette élévation de l'amplitude des franges d'interférences, implique une augmentation du gap optique.

III.1.2- Analyse des Spectres d'absorbance

Les spectres d'absorption UV-visible traitées par différents nombres de dépôts de (1, 3, 5, et 7 dépôts) dans l'intervalle de longueur d'onde 300 -1100 nm, avec la vitesse de tirage et temps de trempage sont constants ($800\mu\text{m}$ et 1min) successivement. Nous remarquons que l'absorbance de ces couches diminue avec celui-ci.

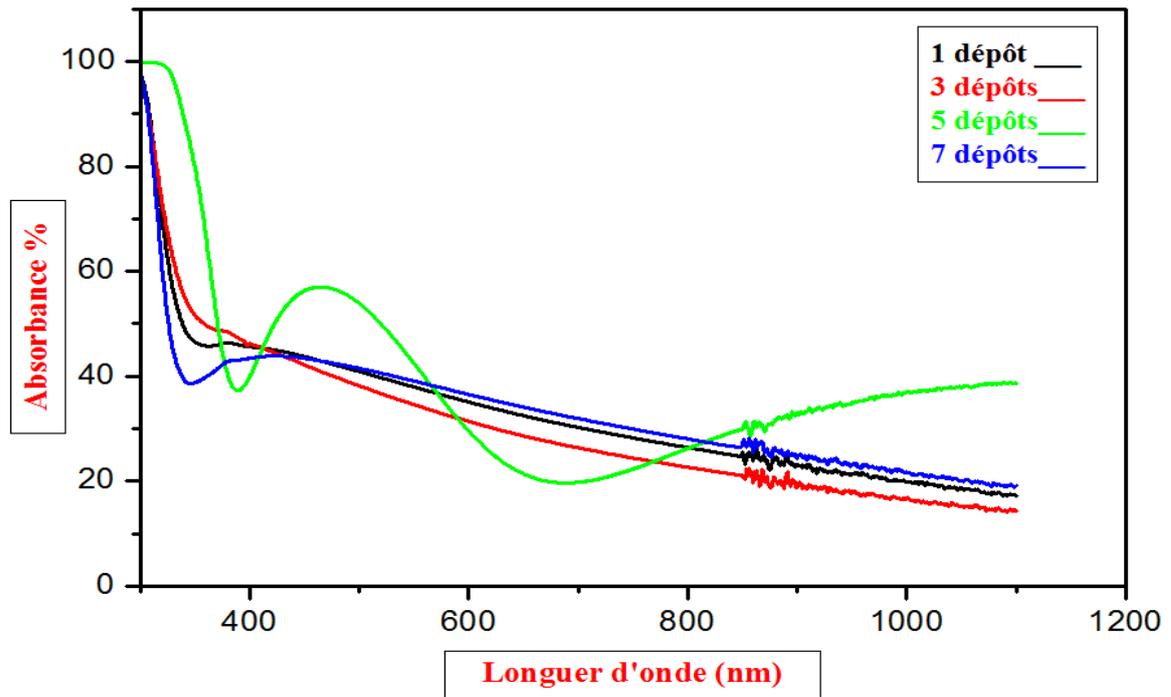


Figure III.2 : Variation de l'absorbance des couches minces TiO₂ en fonction du le nombre des dépôts.

III.1.3- Détermination du Gap optique

Dans le domaine UV, la diminution abrupte de la transmittance des films est due à l'absorption fondamentale de la lumière. Elle correspond à des transitions entre les bandes, par exemple l'excitation d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction. Au-delà du seuil d'absorption fondamentale, le coefficient d'absorption suit une variation avec l'énergie ΔE_g qui est exprimé par la relation suivant¹:

$$\Delta E_g = \frac{h^2}{8 m^*} (3 n / \pi)^{2/3}$$

Avec:

h: la constante de Planck,

m* : la masse effective des porteurs,

n : la concentration des électrons libres.

III.2- Les propriétés structurales

III.2.1- Analyse par diffraction des rayons X

Afin d'assurer la qualité structurale des échantillons, les spectres DRX des films TiO_2 ont été comparés, trempés a différentes de nombre des dépôts (1, 3, 5 et 7 dépôts), avec la vitesse de tirage et temps de trempage sont constants ($800\mu\text{m}$ et 1min) successivement. Les couches minces ont subi un recuit dans une température de 550°C pendant un temps de maintien de 1 heure et demie. Sont représentés dans la figure suivante.

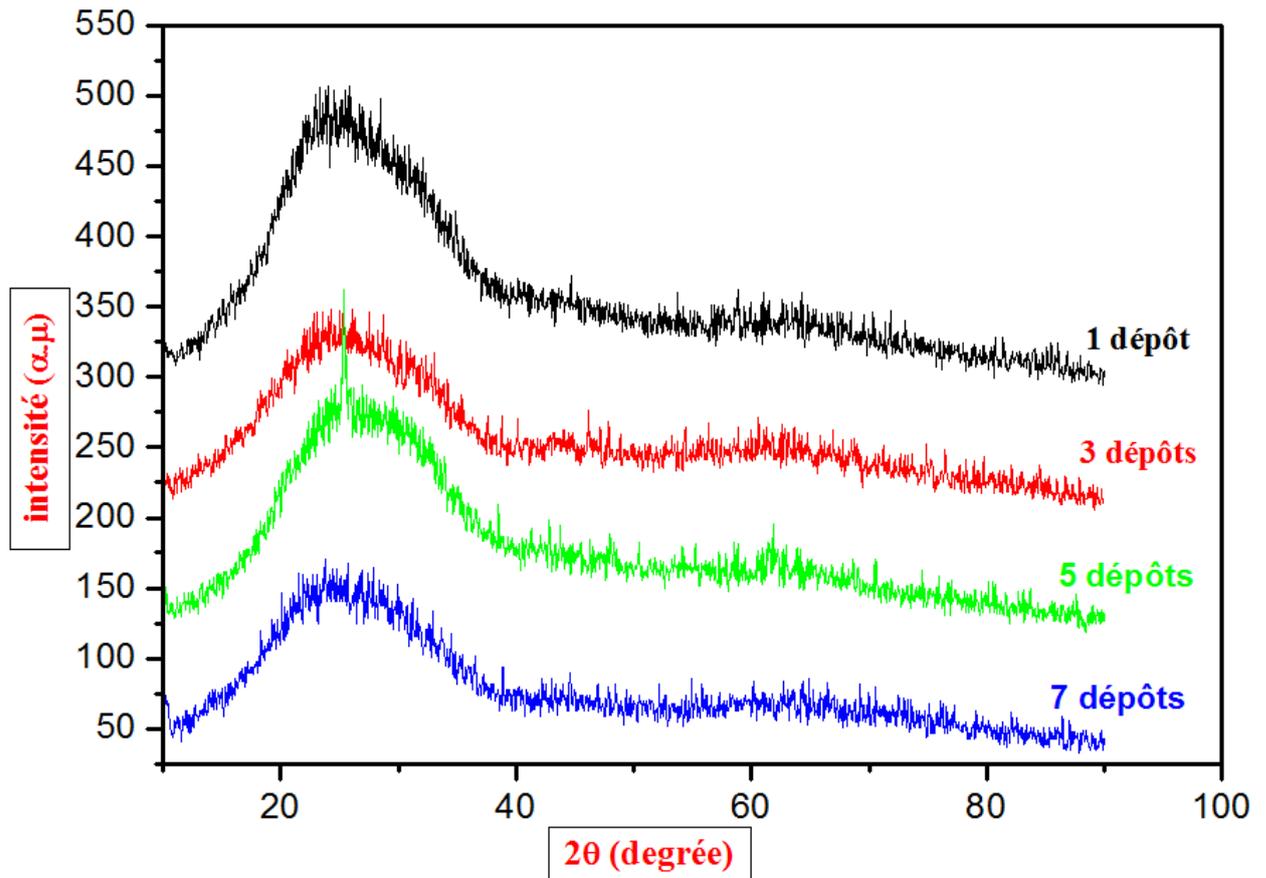


Figure III.3 : Diagramme de diffraction de rayons X des couches minces de TiO_2 pour différent de nombre des dépôts.

En analysant ces spectres obtenus, nous remarquons la présence de plusieurs raies ils sont attribués à la phase anatase de structure tetragonal.

Les pics correspondants indiquent que toutes les couches sont cristallines avec un seul pic à $25,19^\circ$ de structure tetragonal (Référence code : 01-071-1169) et d'une orientation préférentielle suivant le plan (101), En réalité la cristallisation de TiO_2 en couche mince est plus nuancée. Elle cela dépend beaucoup de de la solution de dépôt, de la vitesse de retrait ainsi que de la température de recuit.

III.2.2- Taille des grains D

On a déterminé les tailles des grains et la densité de dislocation de TiO₂ pour le pic les plus intenses (101) cela se fait en exploitant les relations mentionnées précédemment pour calculer la taille des grains, pour l'anatase. Comme indiqué dans le tableau suivant.

	1 dépôt	3 dépôts	5 dépôts	7 dépôts
2θ	25,7385	25,0187	25,4923	24,7787
FWHM= β°	0,0900	0,0900	0,8640	0,0900
Θ	12,86925	12,50935	12,74615	12,38935
β (rad)	0,00157	0,00157	0,015072	0,00157
λ (Å°)	1,54	1,54	1,54	1,54
β cosθ	0,001530563	0,0015327293	0,0147005829	0,0015334381
D (Å°) = $\frac{0,9\lambda}{\beta \cos\theta}$	905,54913453	904,269266	94,281975717	903,85128686
D (nm)	90,554913453	90,4269266	9,4281975717	90,385128686

Tableau III.1- Variation de la taille des grains des couches minces TiO₂ en fonction du nombre des dépôts.

En utilisant le tableau, nous représentons un graphique de la variation de la taille des grains en fonction du nombre des dépôts des différentes couches minces TiO₂.

Il est clair que la différence de taille de grain est très faible par rapport à 1 dépôt et 3 dépôts comme on note une forte diminution de la granulométrie par rapport à 5 dépôts, pour 7 dépôts une augmentation de la taille des grains cette augmentation est dû à la stabilité de la phase anatase.

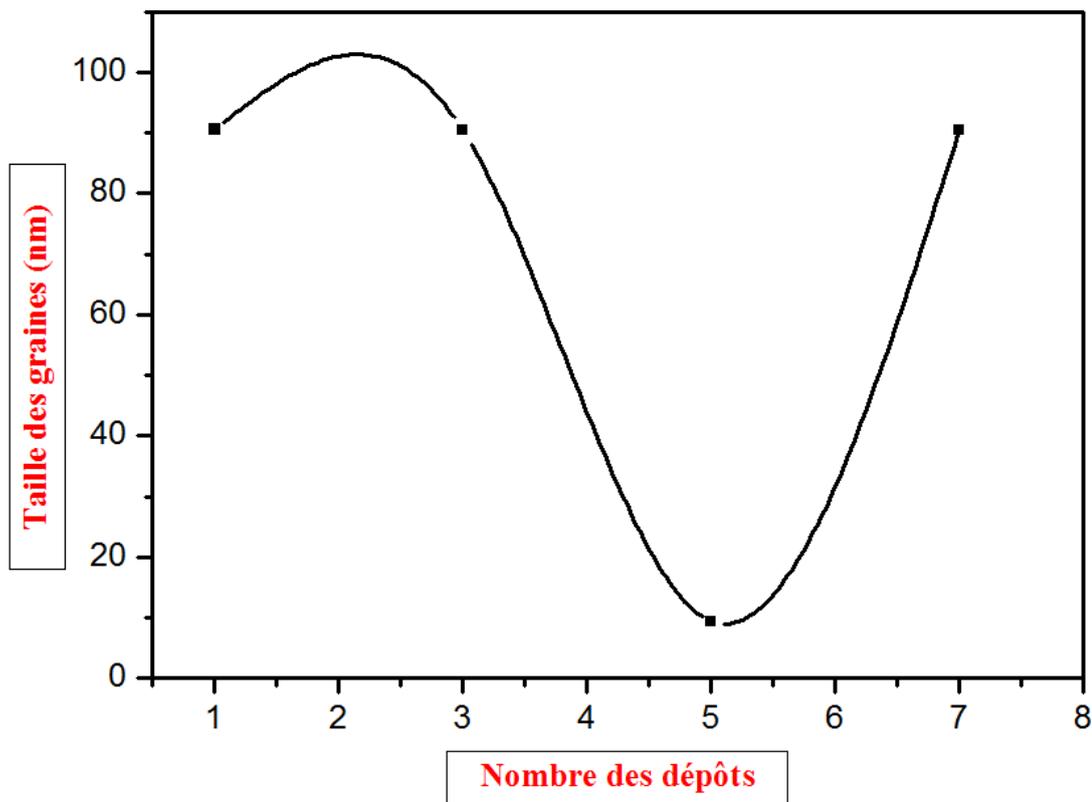


Figure III.4- Variation de la taille des grains des couches minces TiO₂ en fonction du Nombre des dépôts.

III.3- Caractérisation Morphologique

La **Figure III.5** est représentée La morphologie des couches minces TiO₂ élaborées par la méthode sol-gel (dip-coating), et traitées à différents de nombre des dépôts, afin d'étudier leurs aspects de surface, les images de nos échantillons obtenues à l'aide d'un microscope électronique à balayage, du laboratoire de physique et des couches mines et applications, Université de Biskra.

Bien que le nombre de couches diffère d'un échantillon à l'autre et la température de recuit et le nombre de trempage Constants.

On observe que les dépôts sont homogènes et exempts de fissuration sur quelque peu la surface de l'échantillon, pour l'échantillon (a) et (d).

Pour l'échantillon (b) et (c), on peut dire que ces couches minces ne sont pas uniformes, et présentent quelques fissures et des zones vierges, qui sont probablement dues à la préparation des substrats de verre (besoin d'un nettoyage dans un bain à ultrason). Ces résultats qui coïncident bien avec les caractérisations EDS.

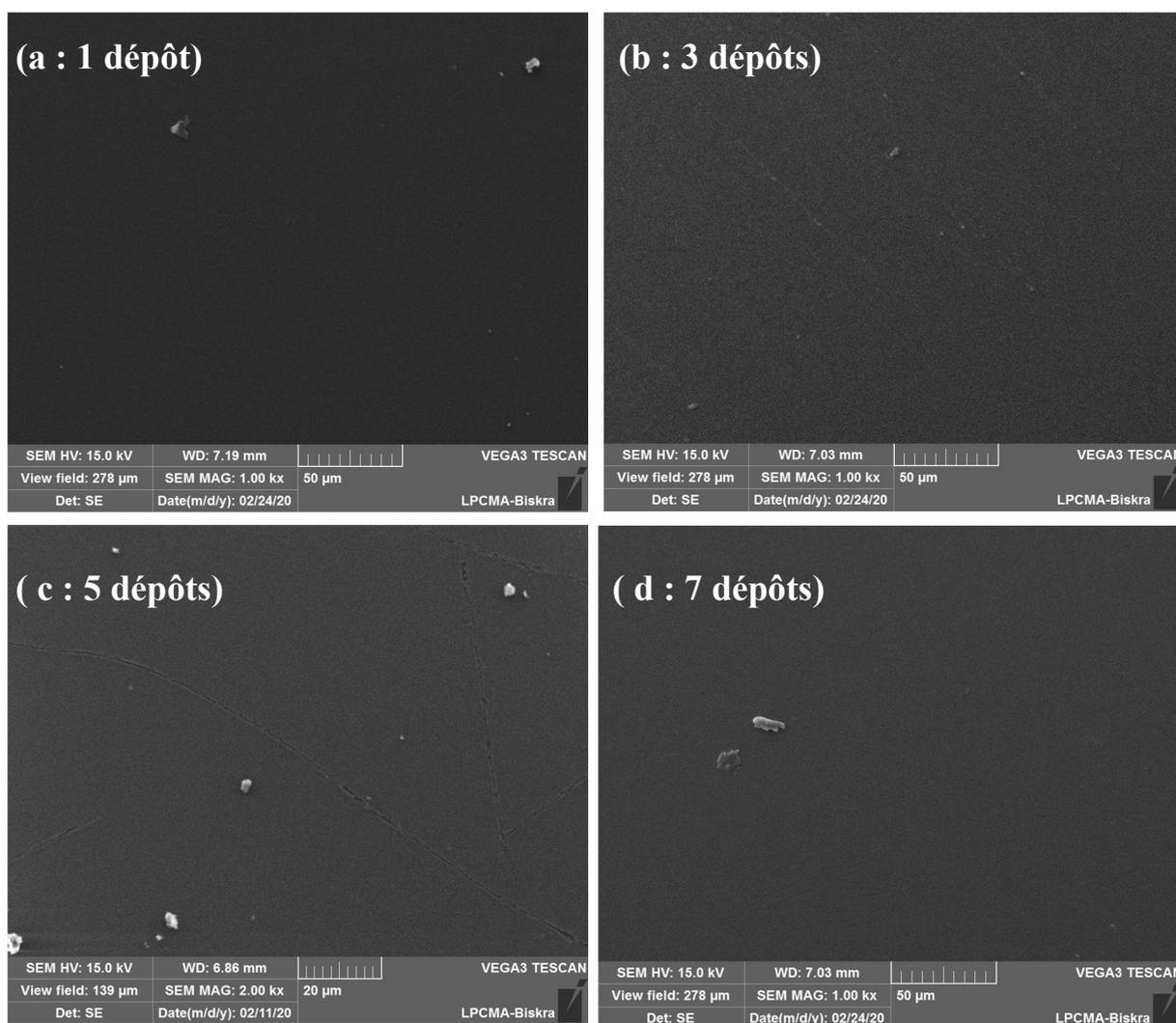


Figure III.5: Résultats MEB des couches minces TiO_2 élaborées par la méthode sol-gel (dip-coating), et traitées à différents de nombre des dépôts : **1 dépôt, 3 dépôts, 5 dépôts et 7 dépôts.**

Conclusion
Générale

Conclusion Générale

Dans ce travail, les propriétés optiques et structurales des couches minces de dioxyde de titane TiO_2 , préparées par voie sol-gel ont été étudiées sur des substrats de verre par la technique dip-coating, d'autre part l'influence des conditions d'élaboration sur ses propriétés.

Objectif fixé dans ces travaux l'étude de caractérisation et l'élaboration des couches minces de TiO_2 ,

Nous avons mené une étude théorique sur l'oxyde de titane en tant que semi-conducteur en définissant ses propriétés, ses applications, et sa photoactivité. Nous avons aussi étudié les différentes méthodes physiques et chimiques permettant son élaboration ainsi que les paramètres influençant la qualité des dépôts.

Nous avons dans le cadre de notre travail étudié les caractérisations et l'effet le nombre des dépôts de couche mince. On a préparé des quatre échantillons du verre à différents dépôts de 1 à 7 dépôts où la vitesse tirage et temps de trempage sont constants ($800\mu\text{m}$ et 1 min), ces substrats ont traité à une température de recuit 550° pendant une heure et demie. Nous interprétons les résultats obtenus comme suit:

Avec l'analyse de **spectroscopie UV-Visible** les spectres de transmission des couches minces d'oxyde de titane (l'ordre de 93 % dans la région visible et forte absorption $\lambda < 346 \text{ nm}$) indiquent que les films minces d'oxyde de titane de sont transparents dans le visible et opaques.

Les différents diffractogrammes des **rayons X** obtenus sur les dépôts des couches minces, les résultats montrent que les couches minces obtenues cristallisent dans une structure anatase d'oxyde de titane, selon une orientation préférentielle le plan (101).

La caractérisation morphologique des échantillons obtenus est réalisée à l'aide du **microscope électronique à balayage**, les micrographies MEB illustrent les couches minces sont homogènes et exemptes de fissuration, mais la différence de nombre de dépôts a causé à provoquer l'apparition de certains pores ou fissures à la surface des films, la relation entre la taille des grains et le nombre des dépôts sont positifs, ces résultats sont très cohérents avec les caractérisations EDS.

A partir des résultats obtenus, on peut dire que, qu'il est possible d'élaborer des couches minces de dioxyde de titane TiO_2 avec bonnes propriétés par la méthode **Sol-Gel** à technique de **Dip-Coating**, nous avons émis une hypothèse sur le mécanisme de conversion hydrophile pour une surface de TiO_2 poreuse, ceci laisse espérer dans un proche avenir des applications telles que : l'électrochimie, les guides ondes, les fibres optiques, les cellules solaires...etc.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

N° de
Référence

titre de Référence

Références de l'introduction

- 1 Attallah Mourad, Thème : Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de silicium, obtenues par voie sol-gel, Mémoire présente pour obtenir LE diplôme de magister en physique, Université Mentouri-Constantine, 08 / 03 /2010.
- 2 CHAALI AFAF, L'effet du temps de traitement thermique sur les caractéristiques des couches minces TiO₂ super-hydrophilique élaborées par voie sol-gel (Dip coating), Université Mohamed Kheider de Biskra, 7 juillet 2019.

Références de Chapitre I

- 1 Ludmila Cojocar, Films d'oxydes semi-conducteurs nano poreux et nanocristallins pour dispositifs photovoltaïques hybrides, Mémoire de Doctorat, l'université de bordeaux 1 École Doctorale des Sciences Chimiques, (2012).
- 2 Bruno PATTIER, Étude de gels d'oxyde de titane entrant dans la fabrication de cellules photovoltaïques, Mémoire de Doctorat, l'Université du Maine Physique des Matériaux préparée au laboratoire de Physique de L'Etat Condensé, (2010).
- 3 BOUSSOUM Ouiza, Etude de l'effet d'une couche mince de TiO₂ sur les paramètres d'une cellule solaire au Silicium, Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2011.
- 4 Selma KEBAILI, Effet de dopage à l'erbium sur les propriétés physique et photocatalytique de couches minces de TiO₂, Mémoire de Master, université Mohamed Bougara-Boumerdes, 2017.
- 5 K. Menasria, Mémoire de Master, Université Larbi Tebessi – Tébessa, (Algérie), 2015.
- 6 A. R. Benmezad, Mémoire de Master, Université Mentouri-Constantine, (Algérie), 2012.
- 7 F. Medjaldi, Mémoire de Magister, Université Mentouri-Constantine, (Algérie), 2012.
- 8 M.C. IBEN ACHOUR, Elaboration à l'erbium, à différentes Températures et caractérisation des couches minces d'épaisseurs de TiO dopées, Mémoire Magister, Université Mentouri-Constantine, 2012.
- 9 S. ZIRAH, Roile de la région N-Terminale 1-16 de peptide amyloïde A β dans la déposition amyloi d'associée à la maladie d'Alzheimer : plasticité conformationnelle, modification liées

- au vieillissement protéique et interaction avec les ions Zn^{+2} , Thèse de Doctorat, Université Paris VI, 2004.
- 10 R. Azouani, Thèse de Doctorat, « Elaboration de nouveaux nanomatériaux photocatalytiques actifs sous rayonnement visible », Université Paris 13, 2009.
- 11 KEALA Soumia, KHALIL Abdessatar, KORAICHI Tedjani, Elaboration et caractérisation d'une électrode modifiée ITO/TiO₂/SnO₂ obtenue par voie électrochimique. Université Echahid Hamma Lakhdar. El Oued, 2017.
- 12 Bouzebboucha Sabrina, Thème : synthèse d'oxydes de titane par le procédé sol-gel leur application en massif et en couche mince, Le diplôme de magister, université 08mai 1945 Guelma, année 2010.
- 13 Aounallah Moufida, Thème : Étude des propriétés physiques de couches minces de TiO₂ élaborée par voie sol gel, Mémoire de master, Université Larbi Tebessi – Tébessa ,2016.
- 14 M. Houmard. Revêtements sol-gel TiO₂-SiO₂ naturellement superhydrophiles visant à développer des surfaces à nettoyabilité accrue. Mécanique [physics.med-ph]. Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG, 2009. Français. fftel-00434039.
- 15 Daranfad Ouarda, Elaboration et caractérisation des couches minces de Sulfure de Zinc préparées par spray ultrasonique, Mémoire Présenté pour obtenir le diplôme de Magister en Physique Université Mentouri-Constantine.
- 16 Kirdous Arezki Bouche Khchoukh Athmane, Thème : élaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de cuivre : application électro-catalytique sur l'acide ascorbique, l'obtention du diplôme de Master en Chimie, Université A. MIRA – Bejaïa, Soutenu le : 2012.
- 17 Ait Braham Jugurtha, Yaici Sofiane, Elaboration des couches minces de TiO₂, TiO₂ dopé Ag, et nano-composites Ag/TiO₂ par voie sol-gel. Caractérisations structurales et optiques, Mémoire de master, Université Abderrahmane Mira de Béjaïa, 2016.
- 18 B. J. Lokhande, P.S. Patil, M.D, Uplane, Materials Letters 57 (2002)573-579.
- 19 Pere Rocai Cabarrocas, Thèse de Doctorat, Paris VII (1988).
- 20 Yan-mei Jiang, Thèse de Doctorat, Université de Paris-Sud (1992).
- 21 L. Tomasini (Sollac, Groupe Usinor), La Revue de Métallurgie-CIT (2001).
- 22 Belouadah Widad et Bradcha Aicha, Étude des Propriétés Des Couches minces à base De ZnO Par Evaporation, université Mohamed Boudiaf - Msila, 2018.
- 23 H, Hidalgo, « Dépôt chimique en phase vapeur de couches minces d'alumine dans une post-décharge micro-onde », thèse de doctorat, Université de Limoges, (2003).

- 24 Elhelli Saliha, Contribution à l'étude structurale et physique des couches minces de TiO₂ Obtenues avec la méthode sol-gel, Mémoire de master, Université Kasdi Merbah Ouargla, 2014.
- 25 Kais Daoudi, «Élaboration et caractérisation de films minces d'oxyde d'indium dopé à l'étain obtenus par voie Sol-Gel », Thèse de doctorat, université Claude Bernard-Lyon 1, 2002.
- 26 Nait Salem Naima Guettafi Fahima, Thème : Dépôt de couches minces, à taille de grains nanométriques, de ZnS et ZnS dopées Mn par la méthode CBD, diplôme de Master en Chimie, Université A. MIRA – Bejaïa, 2012-2013.
- 27 Attallah Mourad, Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de silicium, obtenues par voie sol-gel, Mémoire de master, Université Mentouri Constantine, 2010.
- 28 Fayssal Ynineb, Thème : Contribution à l'élaboration de couches minces d'Oxydes Transparents Conducteurs (TCO), Mémoire présenté pour obtenir le diplôme de magister en physique, Université Mentouri Constantine, soutenu le 16/05/2010.
- 29 F. Hanini, Thèse de Doctorat, Université Mentouri-Constantine 1, (Algérie), 2014.
- 30 S. Ismat Shah, D. Glocker, "Handbook of Thin Film Process Technology", Institute of Physics Publishing Bristol & Philadelphia, 1995.
- 31 Boulmelh Salah, Thème :(Élaboration et caractérisation d'un dépôt de couches minces d'oxyde de zinc par spray pyrolyse), Mémoire Présenté pour obtenir le diplôme de magister en électronique, Université de Frères Mentouri Constantine, Soutenu le 12/11/2015.
- 32 H. Bensouyad, Thèse de Doctorat, Université Mentouri-Constantine, (Algérie), 2011.
- 33 S. Fall, Thèse de Doctorat, Université du Maine, (France), 2011.
- 34 M. HEMISSI, Thèse de Doctorat, université farhet Abbas –Sétif, (Algérie), 2009.
- 35 Z. Daas, Mémoire de Magister, Université Mentouri-Constantine, (Algérie), 2010.
- 36 A. R. Benmezdad, Mémoire de Master, Université Mentouri-Constantine, (Algérie), 2012.
- 37 S. Rabaste, Thèse de Doctorat, l'universite claud Bernard Lyon 1, (France), 2003.
- 38 Yassine Bouachiba, Synthèse de films TiO₂ et étude structurale et optique, Mémoire présente pour obtenir le diplôme de magister en sciences des matériaux, Constantine 10 /10 /2010.
- 39 Bazin Abdel Madjid, Thème : ((élaboration par sol-gel et caractérisation d'oxyde métallique (type : Fe₂O₃) aux propriétés photo catalytiques)), Mémoire présenté pour obtenir le diplôme de magister en physique, Constantine 1 11/10/2017.

- 40 Azizi Houda, Effets de l'irradiation laser sur les propriétés des films d'oxyde de titane obtenus par la méthode sol-gel, Mémoire de master, Université Larbi Ben M'hidi D'oum El Bouaghi, 2013.
- 41 Sylvain Tricot « Comparaison des procédés d'ablation par faisceau laser et par faisceau d'électrons pour la croissance de couches minces », Thèse de Doctorat, université d'Orléans, (2008).
- 42 C. J. Brinker, A. J. Hurd, G. C. Frye, P. R. Shunkand, et C. S. Ashley. J. Ceram. Soc. Japan, 99 (1991) 862
- 43 Thi Trang Phan, Elaboration et caractérisation électrochimique de revêtements sol-gel hybrides pour la protection d'un acier au carbone contre la corrosion.
- 44 C. J. Brinker, G. C. Frye, A. J. Hurd et C. S. Ashley. "Thin Solid Films ", 201(1991), 97-108.
- 45 GHAZZAL Mohamed Nawfal, Développement et validation d'un test pour déterminer les propriétés photocatalytiques de surfaces autonettoyantes : application aux couches minces de TiO₂. université Paul Verlaine de Metz, Doctorat, 25 Mars 2008.p59.
- 46 C. J. Brinker, et G. W. Sherer, " Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel processing ", Academic press, INC, USA. (1990).
- 47 Jan Frederik Suyver. Synthesis, Spectroscopy and Simulation of doped Nanocrystals. (2003).
- 48 Simona Andreia jacota Popescu, films minces de dioxyde de titane déposés sur titane par mocvd : microstructure et biocompatibilité, doctorat de l'université de Toulouse, le 14 novembre 2008.
- 49 R. Swanepoel, Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon, J. Phys. E, Sci. Instrum. 16 (1983) 1214.
- 50 BENKARA SALIMA, Etude des propriétés électroniques et photoniques des couches minces à base d'oxydes nanostructures, doctorat, Université du 20 Août 1955 Skikda, 13 Février 2014.
- 51 HADDADI Fadila, Melle REZGUI Samira, Effets des nanoparticules de dioxyde de titane sur l'activité enzymatique de l'asparaginase, diplôme de master en physique, Université Abderrahmane Mira –Bejaia, 2014/2015.

Références de Chapitre II

- 1 https://www.holmarc.com/images/dip_coating_unit2.jpg.18/07/2020.22:30.

- 2 GHAZZAL Mohamed Nawfal, Développement et validation d'un test pour déterminer les propriétés photocatalytiques de surfaces autonettoyantes : application aux couches minces de TiO_2 , université Paul Verlaine de Metz, le 25 Mars 2008.
- 3 https://www.holmarc.com/dip_coating_unit_IR.php.22 AVRIL 2019.
- 4 NADJAT MADHI, L'effet des températures du traitement thermique sur les caractéristiques des couches minces TiO_2 super-hydrophilique élaboré par voie sol gel (Dip coating). Université Mohamed Khaider de Biskra, mardi juillet 2019.
- 5 M.H, MELHEM, Nouvelles électrodes poreuses de TiO à base de nanocristaux synthétisés par pyrolyse laser pour cellules solaires sensibilisées à colorant à l'état solide, Thèse de Doctorat, Université de Limoges, 2011.
- 6 Mohamed Cherif Benachour, Elaboration et caractérisation des couches minces de TiO_2 dopées à l'erbium, à différentes températures et épaisseurs, Université Mentouri Constantine, Mémoire de magister, 2011.
- 7 AIT Braham Jugurtha Yaici Sofiane, Elaboration des couches minces de TiO_2 , TiO_2 dopé Ag, et nano composites Ag/ TiO_2 par voie sol-gel. l'Obtention du Diplôme de Master en Physique, Université Abderrahmane Mira de Bejaia 02 Juillet 2016.
- 8 Attallah Mourad, Thème : Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de silicium, obtenues par voie sol-gel, Mémoire présente pour obtenir LE diplôme de magister en physique, Université Mentouri-Constantine, 08 / 03 /2010.
- 9 Benkara Salima, Thème : Etude des propriétés électroniques et photoniques des couches minces à base d'oxydes nanostructurés, université du 20 août 1955 Skikda, 13 Février 2014.
- 10 Kenza KAMLI, Elaboration et caractérisations physico-chimique des couches minces de sulfure d'étain par spray ultrasonique: Effet des sources d'étain, le diplôme de Magister, Université Mohamed Kheider-Biskra, 2013.
- 11 file:///C:/Users/PRO/Desktop/2020/09_chapitre_6.pdf.19:38.12/08/2020.
- 12 Hannachi Yomna, Elaboration et caractérisation de couches minces de TiO_2 /Si : Application à la réalisation d'une cellule solaire, Mémoire de master, Université de Carthage.
- 13 Moufida BAHROUNE, Elaboration et caractérisation des couches minces à base d'Aluminium obtenues par co-pulvérisation cathodique magnétron, université badji Mokhtar-Annaba, 2009/2010.
- 14 Selma KEBAILI, Effet de dopage à l'erbium sur les propriétés physique et photocatalytique de couches minces de TiO_2 , université m'hamed Bougara-Boumerdes, 02 juillet 2017.

- 15 Belouadah Widad et Bradcha aicha, Étude des Propriétés Des Couches minces à base De ZnO Par Evaporation, 2017/ 2018.
- 16 Abdelhadi Gaddari, Nouvelle méthode d'élaboration par voie sol-gel des couches minces de dioxyde d'étain : Applications à la détection à température ambiante d'ozone et d'ammoniac, Mémoire de Doctorat, Université De Franche-Comté, 2013.
- 17 CHAALI AFAF, L'effet du temps de traitement thermique sur les caractéristiques des couches minces TiO₂ super-hydrophilique élaborées par voie sol-gel (Dip coating), Université Mohamed Kheider de Biskra, 7 juillet 2019.

Références de Chapitre III

- 1 Mohamed Cherif Ben Achour, Elaboration et caractérisation des couches minces de TiO₂ dopées à l'erbium, à différentes températures et épaisseurs, Diplôme de magister, Université Mentouri-Constantine, 2011.

Annexes

Name and formula

Reference code: 00-002-0406

Mineral name: Anatase

Compound name: Titanium Oxide

PDF index name: Titanium Oxide

Empirical formula: O₂TiChemical formula: TiO₂**Crystallographic parameters**

Crystal system: Tetragonal

Space group: I41/amd

Space group number: 141

a (Å): ,7760

b (Å): ,7760

c (Å): ,4860

alpha (°): 0,0000

beta (°): 0,0000

gamma (°): 0,0000

Measured density (g/cm³): ,90Volume of cell (10⁶ pm³): 35,25

Z: ,00

RIR: -

Status, subfiles and quality

Status: Marked as deleted by ICDD

Alloy, metal or intermetallic Inorganic

Mineral Pharmaceutical

Quality: Low precision (O)

Comments

Color: Brown, blue
 Creation Date: 01/01/1970
 Modification Date: 01/01/1970

ρ .	[A]	Theta [deg]	[%]
	,47000	5,652	00,0
	,39000	7,604	0,0
	,35000	8,269	0,0
	,31000	8,958	0,0
	,88000	8,376	0,0
	,69000	4,233	0,0
	,65000	5,660	0,0
	,47000	3,204	0,0
	,36000	8,999	0,0
0	,33000	0,785	0,0
1	,26000	5,374	0,0
2	,24000	6,809	0,0
3	,16000	3,219	0,0
4	,04000	5,578	0,0
5	,01000	9,401	0,0
6	,00000	00,762	0,0
7	,99200	01,885	0,0
8	,95100	08,190	0,0
9	,94300	09,544	0,0
0	,91600	14,479	0,0
1	,91200	15,264	0,0
2	0,89200	19,438	0,0
3	,87600	23,125	0,0
4	,84300	32,061	0,0
5	,82400	38,401	0,0
6	,80600	45,767	0,0
7	,79500	51,361	0,0
8	,74000		0,0
9	,70200		0,0
0	,66800		0,0

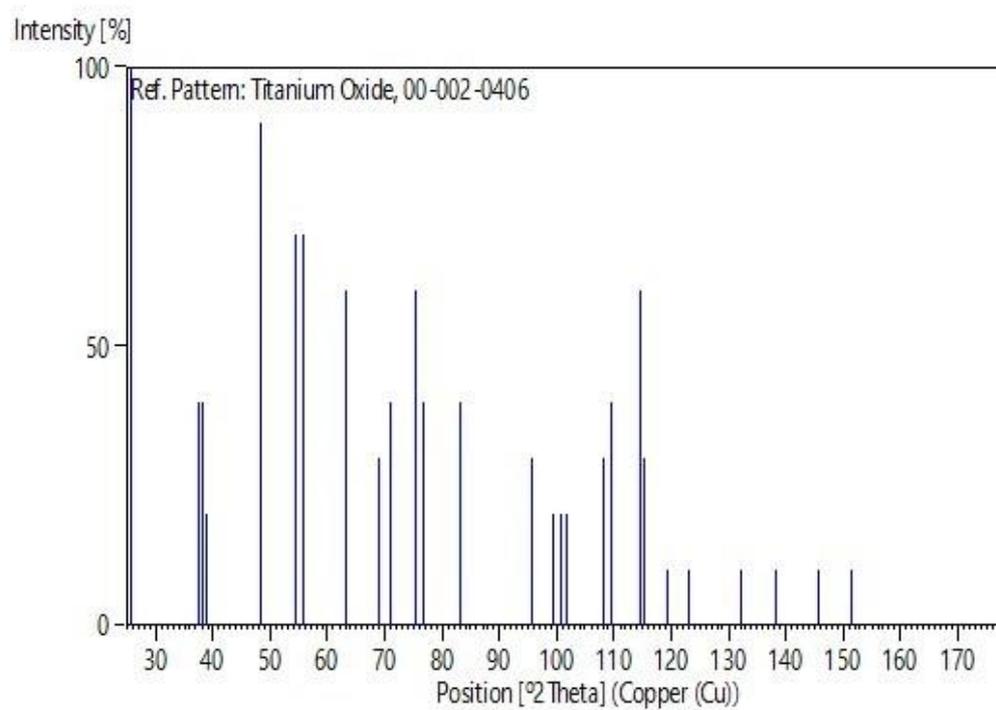
Deleted Or Rejected By: Deleted by NBS card 4-551 Color: Brown, blue
 Optical Data: A=2.4880, B=2.5612, Sign=-. Transforms to I form (Rutile) at 642 C.

References

Primary reference: Weiser, Milligan., *J. Phys. Chem.*, **38**, 517, (1934) Unit cell: *The Structure of Crystals, 1st Ed.*

Peak list

Optical data: *Data on Chem. for Cer. Use, Natl. Res. Council Bull. 107*

Stick Pattern

Name and formula

Reference code: 01-071 -1169

Mineral name: Anatase
Compound name: Titanium Oxide
ICSD name: Titanium Oxide

Empirical formula: O₂Ti
Chemical formula: TiO₂

Crystallographic parameters

Crystal system: Space group: tetragonal ¹41/amd 141
Space group number:
(Å): , 8040
(Å): , 8040
(Å): , 6140
alpha (°): 0,0000
beta (°): 0,0000
gamma (°): 0,0000
Calculated density (g/cm³): , 81
Measured density (g/cm³): , 87
Volume of cell (10⁶ pm³): 39,12
:
IR: , 80

Status, subfiles and quality

Status: Diffraction data collected at non ambient temperature
Alloy, metal or intermetallic Corrosion
ICSD Pattern Inorganic Mineral Pharmaceutical
Quality: Calculated (C)

Comments

ICSD collection code: 009855
Creation Date: 01/01 /1970
Modification Date: 01/01 /1970
ICSD Collection Code: 009855
Temperature of Data Collection: REM TEM 800 C
Test from ICSD: Calc. density unusual but tolerable
Temperature Factor: ITF
Sample Source or Locality: Specimen from Binntal, Wallis, Switzerland

See PDF 01-071-1167. Refinement of the structure of anatase at several temperatures. e a (I41/AMDS). AX2.

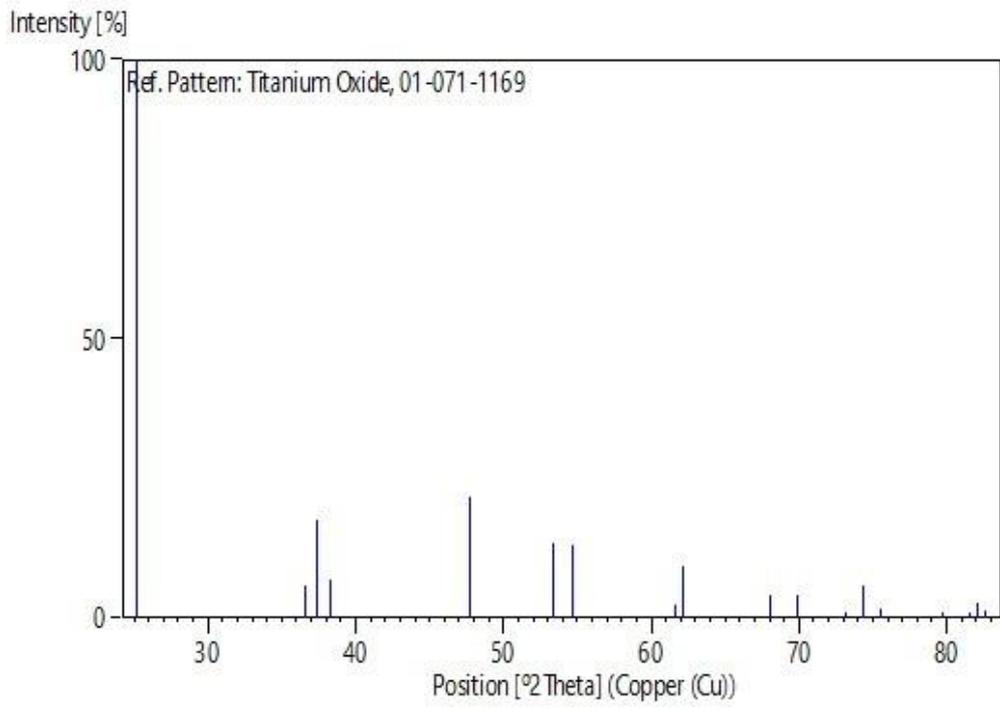
References

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12** , (1997*
Horn, M., Schwerdtfeger, C.F., Meagher, E.P., *Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem.*, **136**, 273, 1972

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
				,53718	5,156	00,0
				,45087	6,637	,9
				,40350	7,385	7,6
				,34733	8,314	,9
				,90200	7,782	1,8
				,71604	3,344	3,3
				,67518	4,752	3,0
				,50261	1,680	,3
				,49149	2,191	,2
0				,37659	8,052	,0
1				,34492	9,884	,0
2				,29181	3,210	,4
3				,27411	4,397	,9
4				,25711	5,578	,6
5				,20175	9,730	,3
6				,17906	1,584	,4
7				,17367	2,039	,8
8				,16695	2,615	,3

Stick Pattern



Name and formula

Reference code: 0-002-0387
Mineral name: anatase
Compound name: titanium Oxide
DF index name: titanium Oxide
Empirical formula: Ti_2O_2
Chemical formula: TiO_2

Crystallographic parameters

Crystal system: Tetragonal
Space group: I41/amd 141 3,7750
Space group number: 3,7750
a (Å): 9,4900
b (Å): 90,0000
c (Å): 90,0000
Alpha (°): 90,0000
Beta (°): 3,90
Gamma (°): 135,24
Measured density (g/cm³): 4,00
Volume of cell (10⁶ pm³):
Z:
RIR:

Status, subfiles and quality

Status: Marked as deleted by ICDD
Subfiles: Alloy, metal or intermetallic Inorganic Mineral Pharmaceutical
Quality: Blank (B)

Comments

Color: Brown, blue
Creation Date: 01/01/1970
Modification Date: 01/01/1970
Deleted Or Rejected By: Deleted by NBS card

Color: Brown, blue

Optical Data: A=2.4880, B=2.5612, Sign=-. Transforms to I form of anatase at 642 C.

References

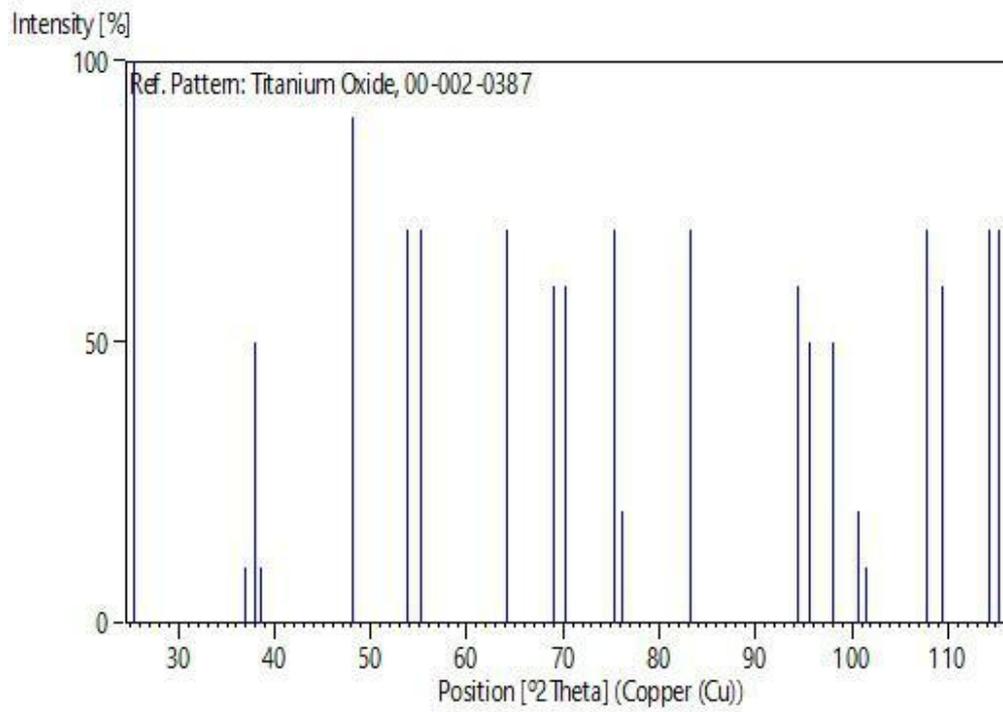
Primary reference: United Steel Companies, England, UK., *Private Communication*

Unit cell: *The Structure of Crystals, 1st Ed.*

Peak list

h.k.l	[A]	Theta[deg]	I [%]
	,51000	5,354	00,0
	,43000	6,963	0,0
	,37000	7,934	0,0
	,33000	8,610	0,0
	,29000	8,104	0,0
	,27000	3,888	0,0
	,26000	5,296	0,0
	,25000	4,179	0,0
	,24000	8,999	0,0
0	,24000	0,178	0,0
1	,26000	5,374	0,0
2	,25000	6,084	0,0
3	,16000	3,219	0,0
4	,05000	4,381	0,0
5	,04000	5,578	0,0
6	,02000	8,085	0,0
7	,00000	00,762	0,0
8	,99400	01,601	0,0
9	,95300	07,858	0,0
0	,94400	09,372	0,0
1	,91700	14,285	0,0
2	,91100	15,463	0,0

Stick Pattern



name and formula

reference code: 1-071-1169
lineal name: natase
compound name: titanium Oxide
COD name: titanium Oxide
empirical formula: Ti_2O_3
chemical formula: TiO_2

crystallographic parameters

crystal system: tetragonal
space group: $I4_1/amd$
space group number: 41
 a (Å): 3,8040
 b (Å): 3,8040
 c (Å): 6,140
 α (°): 90,0000
 β (°): 90,0000
 γ (°): 90,0000
calculated density (g/cm^3): 3,81
measured density (g/cm^3): 3,87
volume of cell (10^6 pm^3): 39,12
 Z : 2,00
IR: 3,80

status, subfiles and quality

status: diffraction data collected at non ambient temperature
subfiles: alloy, metal or intermetallic
corrosion
COD Pattern
inorganic

Quality: mineral
harmaceutical
calculated (C)

Comments

ICSD collection code: 09855

Creation Date: 1/01/1970

Modification Date: 1/01/1970

ICSD Collection Code: 09855

Temperature of Data Collection: EM 800

Notes from ICSD: alc. density unusual but tolerable

Temperature Factor: Γ F

Sample Source or Locality: specimen from Binntal, Wallis, Switzerland

Additional Patterns: see PDF 01-071-1167. Refinement of the structure of anatase at several temperatures. e
(141/AMDS). AX2.

References

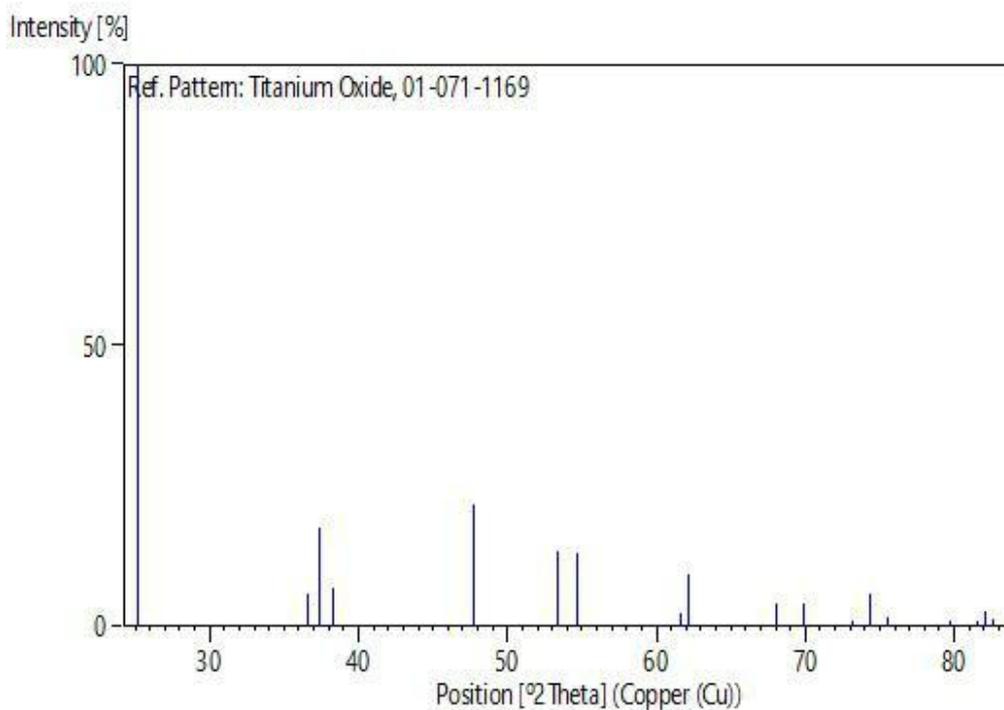
Primary reference: *calculated from ICSD using POWD-12++*, (1997)

Structure: Horn, M., Schwerdtfeger, C.F., Meagher, E.P., *Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem.*, **136**, 273, (1972)

Peak list

no.	[Å]	Theta[deg]	I [%]
	,53718	5,156	100,0
	,45087	6,637	,9
	,40350	7,385	7,6
	,34733	8,314	,9
	,90200	7,782	1,8
	,71604	3,344	3,3
	,67518	4,752	3,0
	,50261	1,680	,3
	,49149	2,191	,2
0	,37659	8,052	,0
1	,34492	9,884	,0
2	,29181	3,210	,4
3	,27411	4,397	,9
4	,25711	5,578	,6
5	,20175	9,730	,3
6	,17906	1,584	,4
7	,17367	2,039	,8
8	,16695	2,615	,3

Stick Pattern



Résumé

Dans le but de développer des couches minces de TiO_2 , nous avons préparé des couches minces de **dioxyde de titane TiO_2** à différent de **nombre des dépôts**, avec la vitesse de tirage et temps de trempage sont constants ($800\mu\text{m}$ et 1min), pour la même température de recuit 550°C pendant un temps de maintien de 1 heure et demie, par voie **sol-gel** ont été étudiées sur des substrats de verre par la technique **dip-coating**.

Le résultat des optiques par **spectroscopie UV-Visible** obtenu s'avère qu'il est possible d'obtenir de bons films transparents avec maximale de transmittance est 93% dans le visible.

La caractérisation structurale par **DRX** montre que la cristallinité des couches est améliorée avec l'augmentation du nombre des dépôts, se cristallisent dans la phase anatase avec une orientation préférentielle selon le plan (101).

Après l'étude **morphologique**, nous pouvons dire en conséquence, la surface de nos films est homogène, compacte et non poreuse, les grains de nos films se forment granulaires, Il augmente à mesure que le nombre des dépôts augmente.

Mots clés: TiO_2 , couches minces, sol-gel, nombre des dépôts, Dip-Coating, Transmittance Anatase.

ملخص

من أجل تطوير طبقات رقيقة من TiO_2 ، قمنا بإعداد طبقات رقيقة من ثاني أكسيد التيتانيوم TiO_2 لعدد مختلف من الرواسب ، مع سرعة السحب ووقت النقع ثابتان (800 ميكرومتر و 1 دقيقة) ، لنفس درجة الحرارة تمت دراسة التلدين بدرجة حرارة 550 درجة مئوية لمدة ساعة ونصف ، بواسطة طريقة الطلاء Sol-Gel على ركائز زجاجية باستخدام تقنية Dip-Coating.

تثبت نتيجة البصريات التي تم الحصول عليها بواسطة التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية المرئية أنه من الممكن الحصول على أغشية شفافة جيدة بنفاذية تصل إلى 93% في المرئي.

يوضح التوصيف الهيكلي بواسطة XRD أن تبلور الطبقات يتحسن مع زيادة عدد الرواسب ، التي تتبلور في طور anatase مع اتجاه تفضيلي وفقاً للمستوى (101).

بعد الدراسة المورفولوجية ، يمكننا أن نقول وفقاً لذلك ، أن سطح أفلامنا متجانس ومضغوط وغير مسامي ، وتتشكل حبيبات أغشيةنا حبيبية ، ويزداد مع زيادة عدد الرواسب.

الكلمات المفتاحية: TiO_2 ، الأغشية الرقيقة ، sol-gel ، عدد الرواسب ، Dip-Coating ، النفاذية .Anatase