



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

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine : Sciences et Techniques

Filière : Génies des procédés

Spécialité : Génie chimique

Réf. : Entrez la référence du document

Présenté et soutenu par :

CHAALI AFAF

Le : dimanche 7 juillet 2019

L'effet des temps du traitement thermique sur les caractéristiques des couches minces TiO_2 super-hydrophilique élaboré par voie sol gel (Dip coating).

Jury :

Pr.	BEN TEMAM Hachemi	Pr	Université de Biskra	Président
Dr.	GUETTAF TEMAM Elhachmi	MCB	Université de Biskra	Rapporteur
Dr.	LAIADI Djemoui	MCB	Université de Biskra	Examineur

Dédicace

Je dédie ce modeste travail aux êtres les plus chers :

Ma chère maman

Mon cher père

Mes frères

Mes sœurs

Toute ma famille

Tous mes amis

ET à Tous mes enseignants

Afaf

Remerciements

Je tiens avant toute chose, à remercier **DIEU** et à lui rendre grâce pour la force et le courage qu'il m'a donnés et qui m'ont permis de surmonter tous les obstacles rencontrés durant la réalisation de ce travail et de le mener à son terme.

Je tiens à remercier Monsieur BEN TEMAM Hachemi, Professeur à l'université de Biskra, d'avoir accepté de présider le jury de la soutenance.

Je témoigne également ma reconnaissance à Monsieur LAIADHI Djemoui, Maître de conférences « B » à l'université de Biskra, d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Je tiens à remercier particulièrement, mon encadreur Mr. le Dr. GUETTAF TEMAM Elhachmi, pour la qualité de son encadrement, pour toutes les connaissances scientifiques, pour m'avoir guidé et encouragé pendant toute la durée du travail.

Je remercie sincèrement tous mes camarades du Filière de Chimie industriel, Chimie environnement, tous mes collègues du laboratoire de physique des couches minces et application (LPCMA), Université de Biskra. et je remercie évidemment toutes mes amies, qu'ils comptent beaucoup pour moi... Leurs encouragements pendant mon parcours d'études.

Enfin je tiens à remercier tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

SOMMAIRE

SOMMAIRE	
Dédicaces	I
Remerciements	II
Sommaire	III
Liste des symbols	V
Liste des tableaux	VI
Liste des figures	VII
Introduction générale	1
CHAPITRE I GÉNÉRALITÉ DES COUCHES MINCES TIO.	
I. Généralités Sur Le Dioxyde De Titane	3
I. 1. Le dioxyde de titane TiO₂	3
I. 2. Propriétés structurales	3
I.2.1. La phase rutile	3
I.2.2. la phase anatase	4
I.2.3. La phase brookite	5
II.1. Définition d'une couche mince	5
II.2. Méthodes d'élaboration des couches minces	5
II.2.1.Méthode physique	6
II.2.1.1. Dépôt physique en phase vapeur (PVD)	6
II.2.1.2. Dépôt par pulvérisation cathodique	6
II.2.1.3. Ablation laser	7
II.2.1.4.L'évaporation sous vide	7
II.2.2. Méthode chimique	7
II.2.2.1. Déposition chimique en phase vapeur «CVD»	7
II.2.2.2. Pulvérisation cathodique	8
II.2.2.2.1. Pulvérisation cathodique directe	8
II.2.2.2.2.Pulvérisation cathodique réactive	9
II.2.2.3. Spray pyrolyse	9
II.2.2.4. Sol gel	10
II.2.2.4.1.Description de la méthode sol-gel	10
II.2.2.4.2. Le principe de la méthode sol-gel	10
II.2.2.4.3. Mécanismes réactionnels dans le procédé sol-gel	11
II.2.2.4.3. Transition sol-gel	13
II.2.2.4.4. L'influence de différents paramètres sur la couche mince de TiO₂	13
II.2.2.4.4.1.Paramètres influant sur la cinétique des réactions	14
II.2.2.4.5.Avantages et Inconvénients du sol-gel	17
II.2.2.5.Méthodes d'application du sol gel	18
II.2.2.5.1 Dip-coating	18
II.2.2.5.2. Centrifugation « Spin-coating »	19
II.2.2.5.3.Spray-coating	19
II.2.2.5.4.Brush coating (pinceau)	20
CHAPITRE II APPLICATION DU DIOXYDE DU TITANE	
II. Application du dioxyde de titane	21

I.1.Sous forme poudre	21
II.2. Sous forme couche mince	21
II.2.1.Les différentes applications photo catalytiques du TiO ₂ en couches Minces	21
II.2. 2.L'optique	23
II.2.3.L'application du TiO ₂ comme auto nettoyens	23
II.2.4.Les cellules solaires sensibilisées par colorant (DSSC)	24
CHAPITRE III PROCÉDURES EXPÉRIMENTALES	
III.1. Elaboration des couches minces	25
III.1.1. Préparation de la solution de trempage	25
III.1.1.1.produit chimique utilisé	25
III.1.1.2. Etapes de la préparation de la solution	25
III.1.1.3.Substrat utilisé	28
III.1.1.3. 1. Nettoyage des substrats	28
III.1.2. Dépôt des couches minces TiO ₂	29
III.1.2.1.Le dépôt par le dispositif dip coating	30
III.1.3.Le traitement thermique des couches minces TiO ₂	33
III.1.4. Le recuit des couches minces	33
III.2. Caractérisation des couches minces	34
III.2. 1.Caractérisation structurale par la diffraction des rayons X DRX	34
III.2.1.1.Taille des cristallites	35
III. 2.2.Microscopie Electronique a Balayage (MEB)	37
III. 2.3.Spectroscopie UV-Visible	39
III.2.3.1. Méthode des enveloppes	40
CHAPITRE IV RÉSULTATS ET DISCUSSION	
IV.1. Caractérisations Morphologique	45
IV.2. Composition chimique	46
IV.3. Les propriétés structurales	48
IV.3.1. Analyse par diffraction des rayons X	48
IV.3.2. Taille des grains	49
IV.4. Les propriétés optique	51
IV.4.1. Transmittance	51
IV.4.2. Gap optique	52
CONCLUSION GÉNÉRAL	
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	
RÉSUMÉ	XIV
ABSTRACT	XV
ملخص	XVI

Liste des symboles

Nomenclature

TTIP	Isopropoxyde de titane.
ACOH	Acide acétique.
Me OH	Méthanol.
IPA	Isopropanol.
CVD	Dépôt chimique en phase vapeur.
PVD	Dépôt physique en phase vapeur.
D	l'épaisseur.
E_g	Gap optique.
E₀₀	Désordre.
A	Coefficient d'absorption.
T	.Transmittance.
D	taille des grains.
FWHM :	Largeur à mi-hauteur.
N	Indice de réfraction du film.
S	Indice de réfraction du substrat
Θ	L'angle de diffraction en degrés.
Λ	Longueur d'onde du faisceau de rayon X.
H₀	L'énergie d'un photon.

Liste des tableaux

Tableau I. 1	Avantages et inconvénients du procédé sol-gel	17
Tableau III.2	Conditions de déposition des couches minces TiO ₂ .	31
Tableau IV.1	La composition chimique des couches minces TiO ₂ élaborées par la méthode sol-gel (dip-coating), et traitées à différents temps de recuit.	47
Tableau IV.2	Variation de la taille des grains des couches minces TiO ₂ en fonction du temps de recuit.	50

Liste des figures

Figure I.1	Maille élémentaire de TiO ₂ rutile (Ti en bleu, O en rouge).	4
Figure I.2	Maille élémentaire de TiO ₂ anatase (Ti en bleu, O en rouge).	4
Figure I.3	Structure de la phase brookite de TiO ₂ . (Ti en rouge, O en bleu).	5
Figure I.4	Techniques de dépôt des couches minces.	6
Figure I.5	Principales étapes du procédé de dépôt chimique en phase vapeur (CVD).	8
Figure I.6	Diagramme schématique d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse.	9
Figure I.7	Potentiel de la chimie sol-gel.	10
Figure I.8	Mécanisme d' <i>alcoxolation</i> des alcoxydes métalliques M(OR) _n .	12
Figure I.9	Mécanisme d' <i>oxolation</i> des alcoxydes métalliques M(OR) _n .	12
Figure I.10	Évolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel ; tg correspond au temps au bout duquel la transition sol-gel est atteinte.	13
Figure I.11	Xérogel, séchage classique (évaporation normale) entraînant une réduction de volume allant de 5 à 10%.	16
Figure I.12	Structure d'un aérogel.	17
Figure I.13	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.	18
Figure I.14	Étapes du processus de dépôt par spin-coating.	19
Figure II.1	les différentes applications photocatalytiques du TiO ₂ en couches minces.	21
Figure II.2	Principe général de la photocatalyse hétérogène.	22
Figure II.3	Schéma représentatif du principe d'une vitre autonettoyante.	23
Figure II.4	d'irradiations utilisées par Tada et Tanaka.	24
Figure II.5	Structure simplifiée d'une cellule de type DSSC.	25
Figure III.1	les étapes de la préparation du sol-gel.	26

Figure III.2	la boîte des substrats.	28
Figure III.3	le stylo a diamant.	28
Figure III.4	Schéma de la formation de la couche lors du retrait du substrat. Tous les processus physico-chimiques présentés se déroulent simultanément.	29
Figure III.5	Aspect physique du dépôt du film par “dip-coating”	30
Figure III.6	Dispositif expérimental de dépôt dip coating model HO-TH-02B avant et après la démarrage.	31
Figure III.7	Les étapes de réglage	31
Figure III.8	Le principe du trempage –retrait (dip coating).	32
Figure III.9	influence du traitement thermique sur la porosité des couches minces	33
Figure III.10	Montage en réflexion d’un diffractomètre des rayons X	34
Figure III.11	La définition de β à partir de la courbe de diffraction des rayons X	36
Figure III.12	l’appareil de diffractomètre du type Rigaku Miniflex 600 X	37
Figure III.13	Diffèrent couche de TiO ₂ sur substrat verre T=500°C.	37
Figure III.14	Microscopie Electronique a Balayage (MEB)	38
Figure III.15	Schéma d'un MEB équipé d'un détecteur EDS	39
Figure III.16	Représentation schématique du spectrophotomètre UV- Visible	40
Figure III.17	Méthode des franges d'interférences pour la détermination de l'épaisseur	42
Figure III.18	Détermination du gap d'énergie	43
Figure III.19	Variation de $\ln\alpha$ en fonction de $h\nu$	44
Figure III.20	Le spectrophotomètre V-770	44
Figure IV.1	Résultats MEB des couches minces TiO ₂ élaborées par la méthode sol- gel (dip-coating), et traitées à différents temps de recuit : (a) 60 min, (b) 90 min, (c) 120 min et (d) 150 min.	45
Figure IV.2	Spectre EDS des couches minces TiO ₂ élaborées par la méthode sol- gel (dip-coating), et traitées à différents temps de recuit : (a) 60 min, (b) 90 min, (c) 120 min et (d) 150 min.	46
Figure IV.3	Influence de temps de recuit sur la composition chimique des couches minces TiO ₂ élaborées par la méthode sol-gel (dip-coating).	47
Figure IV.4	Spectres de diffraction des rayons X des couches minces TiO ₂ en fonction du temps de recuit.	48

Figure IV.5	Variation de la taille des grains des couches minces TiO ₂ en fonction du temps de recuit.	49
Figure IV.6	Variation de la transmittance des couches minces TiO ₂ en fonction du temps de recuit.	51
Figure IV.7	Courbe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ pour des films TiO ₂ .	52
Figure IV.8	Variation du gap optique des couches minces TiO ₂ en fonction du temps de recuit.	53

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction Générale

Le dioxyde de titane est un matériau bon marché non toxique et a 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'une super hydrophile et des propriétés dépolluantes [1].

Les couches minces de dioxyde de titane peuvent être réalisées par différentes techniques (Spray ultrasonique, ablation laser, pulvérisation cathodique, **Sol-Gel**...etc.). Parmi ces techniques de dépôt, le procédé **Sol-Gel** [2]. Elle a paru comme étant l'une des méthodes d'élaboration de couches minces la plus simple et la plus performante en termes de qualité de couches et de coût du prix de revient.

Ce travail a pour objet d'étudier de l'effet de le temps de traitement thermique sur les propriétés des couches minces TiO_2 ultrahydrophilique déposés par la technique dip-coating. Le temps de traitement joue un rôle important sur la cristallisation de ces couches minces TiO_2 . Le cout de nettoyage des panneaux solaires peut réduire si nous utilisons des couches minces autonettoyantes (ultrahydrophilique).

Les couches minces TiO_2 ont été obtenues par la méthode dip-coating. Quatre échantillons ont été préparées avec 5 couches qui sont traitées dans un intervalle de temps compris entre $t=1\text{h}$ et $t=2\text{h } 30\text{min}$ avec température constant $T=500\text{ }^\circ\text{C}$. Les analyses confirment l'influence de temps de recuit sur les propriétés structurales, morphologiques et optiques des échantillons.

L'étude est répartie en quatre chapitres qui s'organisent comme suit :

Dans **le premier chapitre**, je commencé par une étude bibliographique générale et une description du matériau étudié. Aussi, une attention particulière est portée sur la méthode **Sol-Gel** et les étapes de formation de la couche mince.

Le deuxième chapitre décrit d'une part les applications des couches minces TiO_2 .

Le troisième chapitre décrit les différentes étapes expérimentales suivies pour préparer les films de TiO_2 . Je présente ensuite les différentes techniques d'investigations que j'ai utilisées pour la caractérisation de ces couches minces.

Le dernier chapitre présente les résultats expérimentaux ainsi que leurs interprétations, concernant l'effet du temps de recuit sur les propriétés structurales, morphologique et optique des couches minces de TiO_2 élaborées par la technique de Dip-coating.

Finalement, on arrive à une conclusion générale qui rappelle les différents points décrits dans le mémoire et les principaux résultats obtenus.

CHAPITRE I

GÉNÉRALITÉ SUR LES COUCHES MINCES

Ce chapitre est partagé en deux parties. La première partie est consacrée sur la définition et les essentielles propriétés du dioxyde de titane. La deuxième partie explique les méthodes de l'élaboration des couches minces.

I. Généralités Sur Le Dioxyde De Titane :

Le dioxyde de titane est extrait d'un minerai, l'ilménite, qui provient principalement d'Australie, d'Inde ou de Malaisie. Le procédé de fabrication industriel consiste à attaquer les minerais par de l'acide sulfurique. Après différents traitements, on obtient l'oxyde de titane sous forme pulvérulente [3].

I. 1. Le dioxyde de titane TiO₂ :

Le dioxyde de titane est une substance composée d'oxygène (O) et de titane (Ti). Son nom (lorsque que l'on le trouve à l'état naturel) est titanium dioxyde (nom anglais). Il est présent dans la nature sous forme de sel minéral naturel. Il faut ensuite le purifier avec un procédé chimique [4].

I. 2. Propriétés structurales :

I.2.1. La phase rutile :

La maille élémentaire de la phase est de symétrie tétragonale où chaque atome de titane est au centre d'un 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). L'enchaînement de ces octaèdres se fait soit par des arrêtes soit par des sommets. Les atomes D'oxygène sont, quant à eux, tous liés à trois atomes de titane (deux liaisons courtes et une Liaison longue) [5].

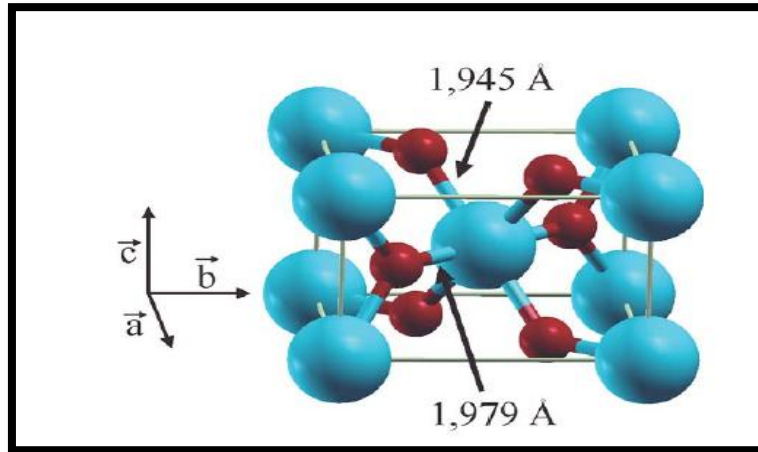


Figure I.1: Maille élémentaire de TiO_2 rutile (Ti en bleu, O en rouge)[5].

I.2.2. la phase anatase :

La maille élémentaire de l'anatase est quadratique, elle appartient au groupe d'espace $I4_1/amd$. La différence entre les phases rutile et anatase réside dans l'arrangement de molécule de TiO_2 . Les distances dans le cristal sont très légèrement raccourcies par rapport à la phase rutile : quatre liaisons quasi équatoriales courtes (1,933 Å) et deux liaisons apicales longues (1,978 Å) pour chaque atome de titane. Les atomes d'oxygène sont trivalentes avec deux liaisons courtes et une liaison longue. L'anatase se transforme en rutile de façon irréversible à partir d'une température de 850 °C.

Dans le cas de TiO_2 préparé par la méthode sol-gel, la transformation de phase se produit à 700 °C. Les paramètres de maille mesurés par diffraction des neutrons sont : $a = b = 3,782 \text{ \AA}$, $c = 9,502 \text{ \AA}$ et $c/a = 2,512$ [6].

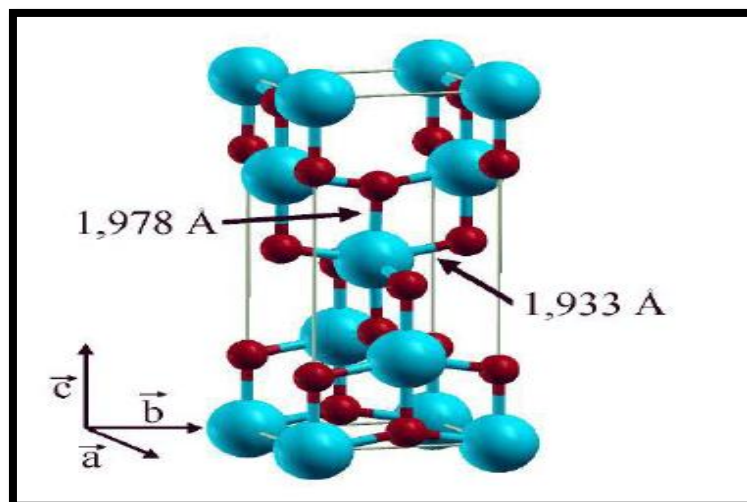


Figure I.2: Maille élémentaire de TiO_2 anatase (Ti en bleu, O en rouge) [6].

I.2.3. La phase brookite :

La troisième forme cristalline métastable du TiO₂ est la brookite de structure orthorhombique (figure I.3) ; ses paramètres de maille sont : $a = 0,546 \text{ nm}$; $b = 0,918 \text{ nm}$; $c = 0,514 \text{ nm}$. La synthèse de la brookite pure est très difficile à réaliser. La plupart des études portant sur la synthèse du TiO₂ brookite montrent la présence simultanée des phases de brookite et du rutile et/ou de l'anatase. A hautes températures, à partir de 750 °C, la brookite se transforme en rutile. Elle a une masse volumique $\rho_m = 4.12 \text{ g/cm}^3$, intermédiaire entre celle de l'anatase ($\rho_m = 3.89 \text{ g/cm}^3$) et du rutile ($\rho_m = 4.25 \text{ g/cm}^3$) [7].

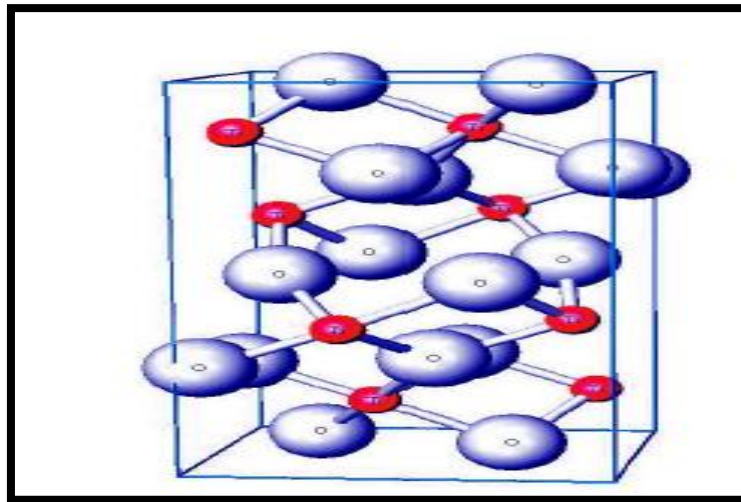


Figure I.3: Structure de la phase brookite de TiO₂. (Ti en rouge, O en bleu) [7].

II.1. Définition d'une couche mince:

Par principe, une couche mince d'un matériau donné est la matière déposée sur un support que l'on appelle substrat, l'une des dimensions (épaisseur) de ce dépôt a été fortement réduite. C'est cette quasi-bidimensionnalité qui donne la première caractéristique de la couche mince. Par conséquent l'effet des interfaces jouera un rôle non négligeable sur les propriétés physiques du matériau. Le but de la couche mince est de donner des propriétés particulières à la surface de la pièce [8].

II.2. Méthodes d'élaboration des couches minces :

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

-Les méthodes physiques;

- Les méthodes chimiques.

La figure I.4 représente l'intégralité de ces méthodes d'élaboration [9].

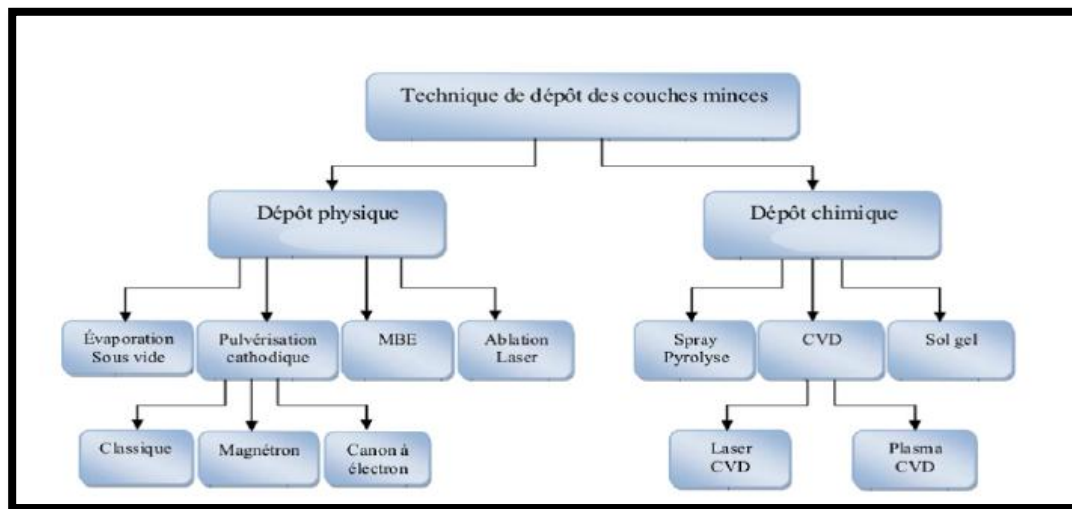


Figure I.4: Techniques de dépôt des couches minces [9].

II.2.1. Méthode physique:

II.2.1.1. Dépôt physique en phase vapeur (PVD):

La technique PVD consiste simplement à évaporer ou à sublimer le matériau à déposer. Ce dernier étant dans un creuset sous vide est chauffé à haute température à l'aide d'un filament ou avec un faisceau d'électrons intense et énergétique ou bien en utilisant un laser. Une fois évaporé, le matériau se dépose par condensation sur le substrat formant ainsi la couche mince recherchée [10].

II.2.1.2. Dépôt par 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) Sous l'impact des ions accélérés, des atomes sont arrachés à la cathode et sont déposés sur le substrat. Dans certains cas, on introduit dans l'enceinte en plus de l'argon un gaz qui va réagir chimiquement avec les atomes pulvérisés pour former le matériau que l'on désire obtenir. Alors, on a une pulvérisation cathodique réactive. Cette méthode permet d'avoir des

dépôts de faible résistivité et des couches de bonne stœchiométrie ayant une transmission moyenne dans le visible [11].

II.2.1.3. Ablation laser:

Est relativement simple. Un faisceau laser impulsionnel (le plus souvent nanoseconde) est focalisé sur une cible massive, placée dans une 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 substrat [11].

II.2.1.4.L'évaporation sous vide:

L'évaporation d'un matériau à déposer est obtenue en le chauffant par l'un des différents. Moyens: effet Joule, induction (couplage d'une génératrice haute fréquence), canon à électrons, faisceau laser ou arc électrique. Dans le but d'augmentation la vitesse de la formation du film mince, l'évaporation est effectuée sous un vide poussé (pression de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-4} Pa) [11].

II.2.2. Méthode chimique:

II.2.2.1. 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 carré [12].

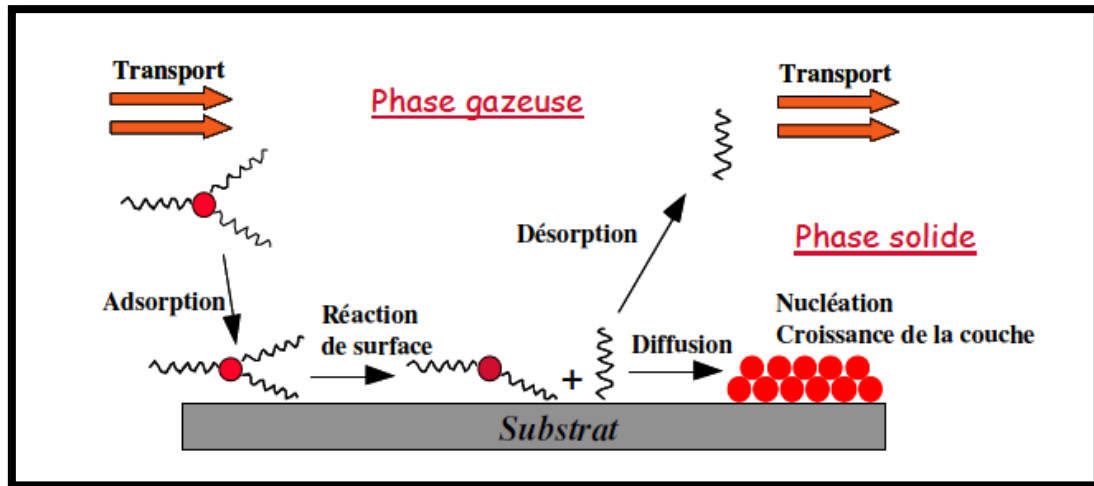


Figure 1.5: Principales étapes du procédé de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [22].

II.2.2.2. Pulvérisation cathodique:

Dans une chambre où règne un vide secondaire, on introduit une cible (matériau à déposer) et un substrat. La cible est bombardée par des cations, qui sont créés par l'introduction dans la chambre d'un gaz sous une pression comprise entre 10^{-3} et 10^{-1} Torr. Les atomes arrachés à la cible se déposent sur le substrat. Cette technique permet : le dépôt de tout type de matériaux, d'obtenir des couches minces stœchiométriques, ayant une faible résistivité électrique, et de transmission énergétique moyenne dans la visible. Les inconvénients de cette technique sont ceux déjà mentionné pour la CVD. Il existe deux variantes de ces techniques : la pulvérisation directe et la pulvérisation réactive [13].

II.2.2.2.1. 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. Sous l'impact des cations du plasma, des atomes sont arrachés à la cathode et viennent ainsi se déposer sur le substrat (anode) [14].

II.2.2.2. 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 réactive [13].

II.2.2.3. Spray pyrolyse:

Une solution contenant les différents constituants du matériau à déposer est pulvérisée, en fines gouttes, soit par un système pneumatique classique ou par un atomiseur utilisant un générateur à ultrasons. Ces systèmes permettent de transformer la solution en un jet de gouttelettes très fines de quelques dizaines de μm de diamètre. Le jet arrive sur la surface des substrats chauffés, à une température suffisante pour permettre la décomposition des produits dissouts dans la solution et activer les réactions susceptibles de produire le matériau désiré. A ces températures, certains produits des réactions seront immédiatement éliminés (des éléments volatils), il ne reste donc que le composé à déposer sur le substrat [10].

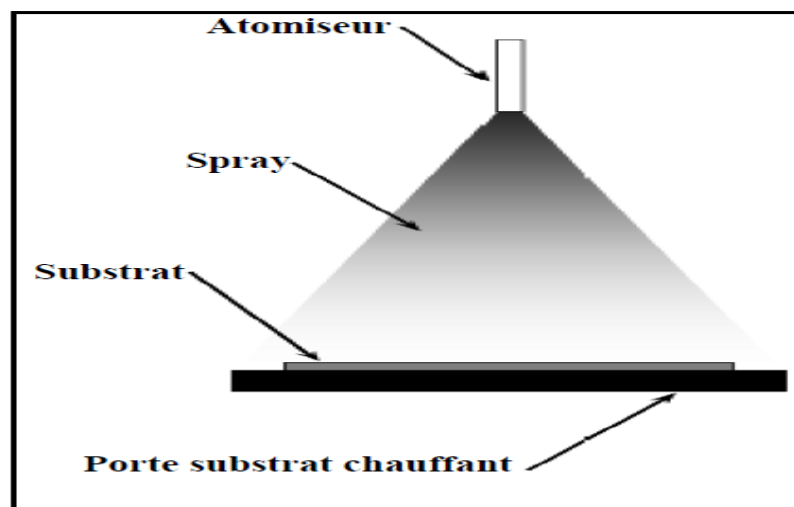


Figure I.6: Diagramme schématique d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse [23].

II.2.2.4. Sol gel:

II.2.2.4.1. Description de la méthode sol-gel :

La technique sol-gel est un procédé d'élaboration de matériaux permettant la synthèse de verres, de céramiques et de composé hybrides organo-minéraux, à partir de précurseurs en solution. Il permet de réaliser des couches minces constituées d'empilements de nanoparticules d'oxydes métalliques [1].

II.2.2.4.2. Le principe de la méthode sol-gel:

L'appellation sol-gel est une contraction des termes « solution-gélification ». Avant que l'état de gel ne soit atteint, le système est dans l'état liquide : il est constitué d'un mélange d'oligomères colloïdaux et de petites macromolécules ainsi que, selon le degré d'avancement de la réaction de polymérisation, de différents monomères partiellement hydrolysés. Cette dispersion stable de particules colloïdales au sein d'un liquide est appelée « sol ». La taille des particules solides, plus denses que le liquide, doit être suffisamment petite pour que les forces responsables de la dispersion ne soient pas surpassées par la gravitation [1].

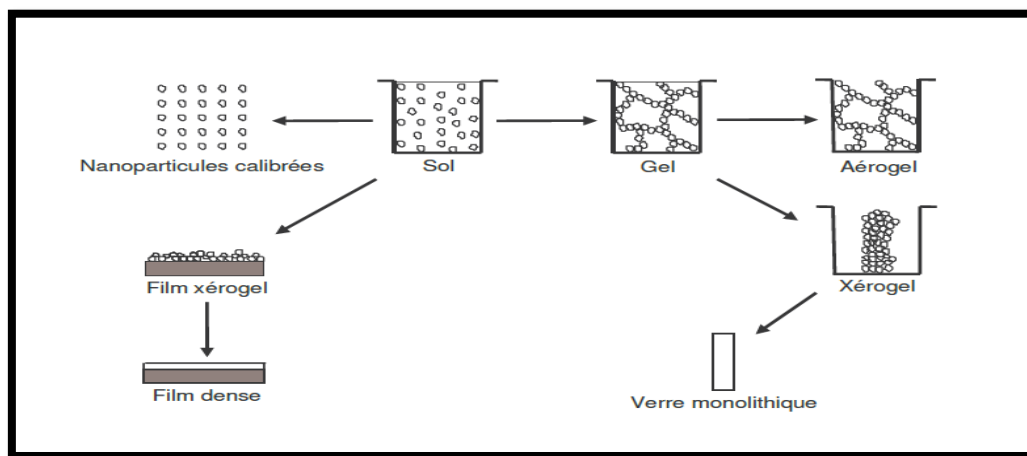


Figure I.7: Potentiel de la chimie sol-gel [21].

Il existe deux voies de synthèse sol-gel qui sont:

- **Voie inorganique** ou **colloïdale** : obtenue à partir de sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures...) en solution aqueuse. Cette voie est peu chère mais difficile à

contrôler, c'est pour cela qu'elle est encore très peu utilisée. Toutefois, c'est la voie privilégiée pour obtenir des matériaux céramiques [15].

- **Voie métallo-organique** ou **polymérique** : obtenue à partir d'alcoxydes métalliques dans des solutions organiques. Cette voie est relativement coûteuse mais permet un contrôle assez facile de la granulométrie [15].

II.2.2.4.3. Mécanismes réactionnels dans le procédé sol-gel:

➤ Hydrolyse :

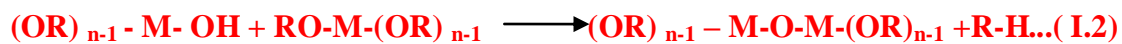
Cette étape est nécessaire pour donner naissance aux groupements hydroxydes –OH



L'hydrolyse est une substitution nucléophile d'un ligand –OH à un ligand –OR. Elle s'accompagne d'une consommation d'eau et d'une libération d'alcool. Au cours de cette étape, on crée la fonctionnalité du précurseur vis-à-vis de la polycondensation [7].

➤ Condensation :

La condensation est généralement conditionnée par l'hydrolyse, au moins partielle, des précurseurs. Cette hydrolyse génère un groupe hydroxyde plus nucléophile que le groupe alcoxyde. Il s'ensuit que le groupe hydroxyde réagit par substitution nucléophile avec un mécanisme analogue à l'hydrolyse. Il va se former un pont métaloxane (M-O-M).



Avec une augmentation provisoire de la coordinence du métal. Deux mécanismes entrent en occurrence: l'alcoxolation et l'oxolation [7].

- **Alcoxolation :**

Cette réaction se produit entre deux alcoxyde métalliques dont seulement un est partiellement hydrolysé [16].

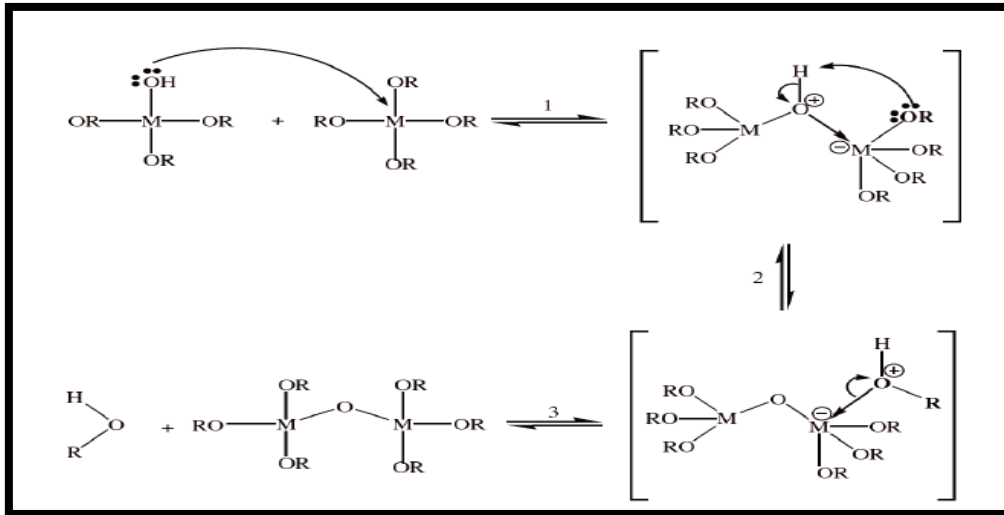


Figure I.8: Mécanisme d'alcoxolation des alcoxydes métalliques $\text{M}(\text{OR})_n$ [7].

- **L'oxolation :**

Ce mécanisme se produit entre les deux alcoxyde partiellement hydrolysés. Le mécanisme reste le même, si ce n'est que le groupe partant est une molécule d'eau [17].

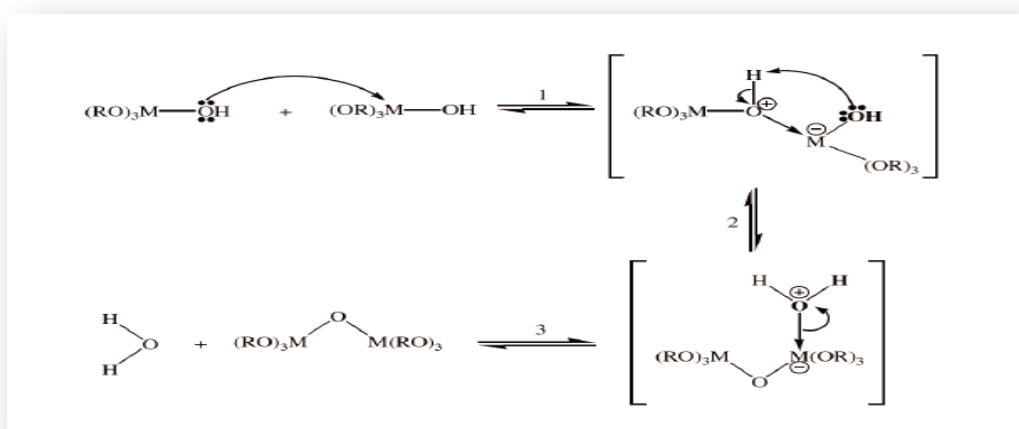


Figure I.9: Mécanisme d'oxolation des alcoxydes métalliques $\text{M}(\text{OR})_n$ [7].

Les trois réactions précédentes (hydrolyse, alcoxylation et oxolation) amènent à la transformation des précurseurs en un réseau d'oxydes. La structure et la morphologie de l'oxyde résultant dépendent fortement de l'importance relative des contributions de chaque réaction [17].

II.2.2.4.3 : Transition sol-gel:

Le schéma généralement adopté pour la gélification est celui de chaînes polymériques en croissance qui s'agglomèrent par condensation pour former 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 (de façon pratique c'est la taille du récipient), la viscosité devient également infinie : c'est le point de transition sol-gel. À partir de cet instant, l'amas infini appelé « fraction gel » continue à grossir en incorporant des groupements polymériques plus petits. Lorsque toutes les liaisons ont été utilisées, le gel est formé [18].

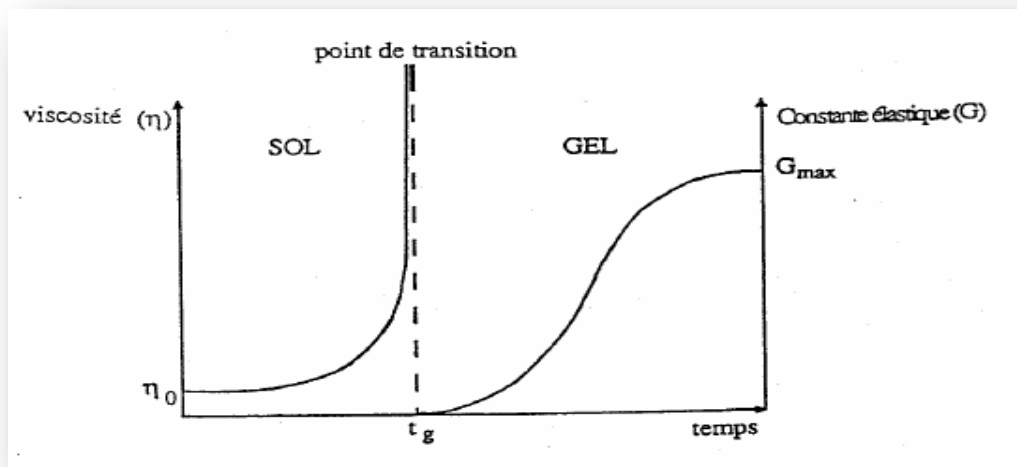


Figure I.10 : Évolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel ; t_g correspond au temps au bout duquel la transition sol-gel est atteinte [16].

II.2.2.4.4. 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.

$$C_p = \frac{2 \gamma \cos \theta}{r} \dots\dots\dots(I.4)$$

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 [5].

II.2.2.4.4.1. Paramètres influant sur la cinétique des réactions:

Dans le cas des précurseurs alcoxydes, la transition Sol-Gel n'est pas réversible. La structure finale du gel se met en place au moment des réactions, et par conséquent, détermine déjà ses propriétés à venir. Seules quelques caractéristiques pourront être modifiées au cours des étapes suivantes (dépôt, séchage, recuit). Les cinétiques relatives de l'hydrolyse et de la condensation, responsables de la croissance des amas polymériques qui engendrent le réseau, vont imposer les caractéristiques du gel obtenu. Ces vitesses de réaction, et par suite la viscosité, dépendent de plusieurs paramètres dont il faudra donc tenir compte lors du choix d'un processus d'élaboration [5].

a) La température :

C'est le premier paramètre à considérer, du fait qu'elle intervient dans toute réaction chimique. Dans le cas du procédé sol-gel, elle a une influence sur les vitesses d'hydrolyse et de condensation dès la préparation du sol [19].

b) Le choix de l'alcoxyde et de sa concentration :

Ce choix se fait en fonction de la réactivité de l'alcoxyde, et du type d'échantillon que l'on veut élaborer. Quant à la concentration dans le sol, elle est surtout importante lors de la condensation. En effet, plus elle est faible plus les molécules aptes à se lier sont éloignées les unes des autres, ce qui retarde les réactions [5].

c) Le solvant :

Les alcoxydes ne sont pas miscibles dans l'eau, il est donc nécessaire de mélanger les précurseurs, l'eau, et éventuellement le catalyseur, dans un solvant commun. Il est alors préférable d'utiliser l'alcool correspondant au ligand -OR de l'alcoxyde, ceci afin d'éviter d'éventuelles réactions entre les différents composants susceptibles de modifier les cinétiques de réactions. Le sol de départ est donc généralement une solution alcoolique [5].

d) Influence de pH :

Un pH acide accélère l'hydrolyse et ralentit la condensation contrairement au pH basique. Un fort taux d'hydrolyse (pH acide) favorise donc la croissance du réseau et conduit à une solution polymérique. Sous catalyse acide, qui est la voie de synthèse la plus rapide, le gel formé est appelé « gel polymérique » : on obtient après gélification une structure ouverte [15].

E. Influence de séchage :

Une fois gélifié, le matériau subit le séchage dû aux forces capillaires dans les pores et ce séchage peut entraîner un rétrécissement de volume. Le procédé de séchage permettant l'obtention du matériau Sol-Gel nécessite que l'alcool ou l'eau puisse s'échapper en même temps que le gel se solidifie. Le procédé d'évaporation se produit grâce aux trous et aux canaux existants dans le matériau Sol-Gel poreux.

Il existe deux types de séchage permettant d'obtenir des types de matériaux différents [15].

a) Xérogel :

L'évaporation du solvant permet la formation d'un xérogel auquel on peut faire subir un traitement thermique à température modérée afin de densifier le matériau. Les températures de densification dépendent fortement du type de matériau et des propriétés recherchées. Le séchage du gel constitue une étape délicate. Il est important que le solvant s'évapore très lentement afin d'éviter la fragmentation du xérogel. La réalisation d'un matériau solide est donc difficile en raison des tensions internes apparaissant lors du séchage et pouvant entraîner la fissuration du matériau [15].

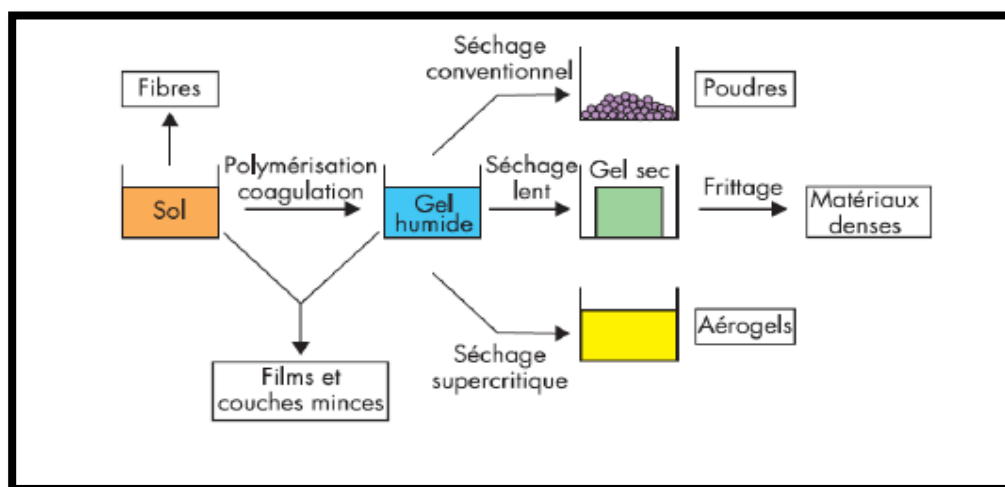


Figure I.11 : Xérogel, séchage classique (évaporation normale) entraînant une réduction de volume allant de 5 à 10% [15].

b) Aérogel :

L'évacuation du solvant dans des conditions supercritiques conduit à la formation d'un aérogel n'ayant subi aucune densification. On obtient ainsi un matériau très poreux avec des propriétés d'isolation exceptionnelles. Le passage du "sol" au "gel", dont la viscosité peut être contrôlée, permet également la réalisation de fibres et de films sur divers supports par trempage ou vaporisation [15].



Figure I.12 : Structure d'un aérogel [15].

II.2.2.4.5. Avantages et Inconvénients du sol-gel :

- **Avantages et inconvénients du Procédée Sol-Gel :**

Comme tout procédé de mise en œuvre, le procédé sol-gel présente des avantages et des inconvénients, nous allons essayer de les résumer dans le tableau [13].

Tableau I. 1 : Avantages et inconvénients du procédé sol-gel [13].

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	

II.2.2.5. Méthodes d'application du sol gel:

La méthode d'application par laquelle la solution sol-gel est mise en œuvre affecte directement la qualité et la durabilité du revêtement. Les méthodes fréquemment utilisées sont dip-coating, spin-coating ; la pulvérisation (spray-coating) et le pinceau (brush coating). Ce choix se fait en fonction de l'épaisseur et la morphologie de la surface du film qu'on souhaite utiliser [20].

II.2.2.5.1 Dip-coating:

La technique d'application des revêtements sur le substrat métallique par «dip-coating» consiste à immerger le substrat à revêtir dans le milieu liquide et à le retirer ensuite à une vitesse contrôlée [20].

Principe :

C'est la technique employée durant ce travail de thèse. En plus, de la facilité la mettre en œuvre, elle a la particularité de permettre des dépôts en couches sous champ magnétique, ce qui permet d'orienter les nanoparticules magnétiques au sein de la matrice ainsi formée. Son principe est illustré sur la figure I.13, est consiste à immerger le substrat dans le sol et à le retirer dans des conditions très contrôlées et stables, pour obtenir une couche d'épaisseur régulière. En effet, lors du retrait le liquide va s'écouler sur le substrat. A la fin de l'écoulement, le substrat sera recouvert d'une couche uniforme [11].

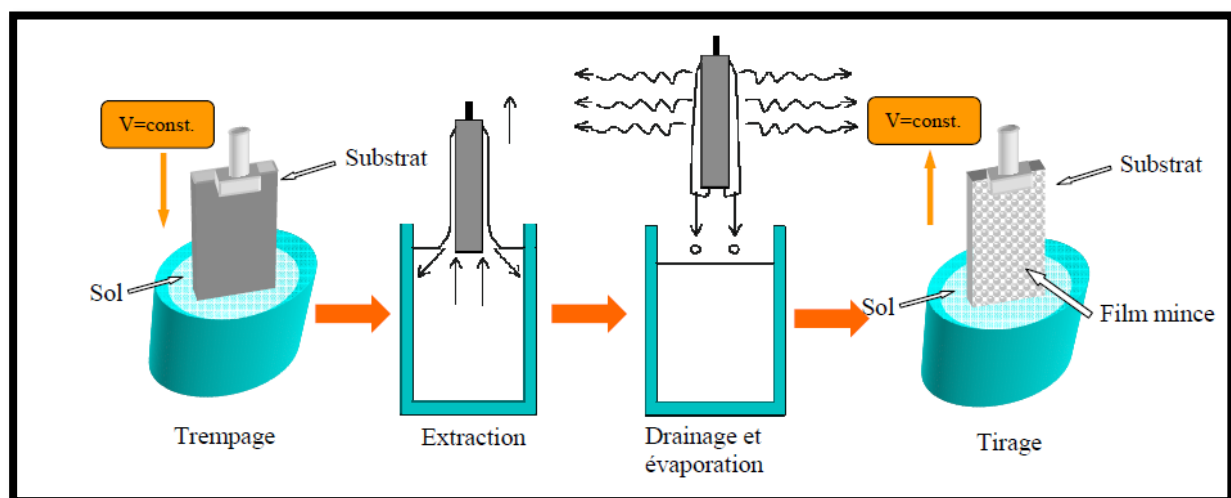


Figure I.13 : Détail des étapes du dip-coating : Trempage du substrat dans le sol, formation de la couche pendant le retrait du substrat et gélification du film par évaporation du solvant [18].

II.2.2.5.2. 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. La préparation d'une couche passe donc par quatre phases essentielles :

- Le dépôt de la solution sur le substrat;
- L'accélération : c'est le début de la rotation, cette étape provoque l'écoulement du liquide vers l'extérieur du substrat ;
- La rotation uniforme : cette phase permet l'éjection de l'excès du sol sous forme de gouttelettes et la diminution de l'épaisseur de la couche de façon uniforme ;
- L'évaporation : durant cette étape, le substrat tourne toujours à une vitesse constante et l'évaporation des solvants les plus volatils est dominante ce qui diminue l'épaisseur du couche déposé [20].

II.2.2.5.3.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 projetée sur la surface à projeter où les goulettes 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 élevée à cause du fort brouillard (over spray) [20].

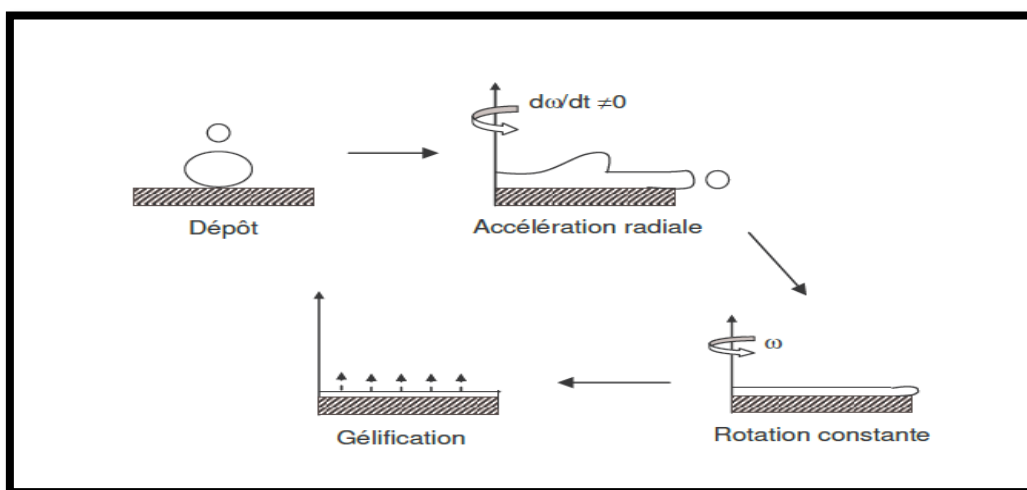


Figure I.14: Étapes du processus de dépôt par spin-coating [21].

II.2.2.5.4. Brush coating (pinceau):

Cette méthode est considérée comme étant la plus simple pour obtenir des revêtements et possède 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 [20].

CHAPITRE II

APPLICATIONS DU DIOXYDE DE TITANE

Dans ce chapitre, on va discuter les différents domaines d'application de Dioxyde de Titane (TiO_2) comme poudre, et ainsi que comme couche minces autonettoyantes. De plus, ce chapitre contient les avantages d'application des couches minces ultrahydrophiliques.

II. Application du dioxyde de titane:

II.1. Sous forme poudre:

Le dioxyde de titane est un des matériaux les plus basiques dans notre vie de tous les jours. Il est utilisé dans une grande variété de peintures [24], de cosmétiques et dans l'alimentaire et pharmaceutique [25], dans l'industrie pharmaceutique l'oxyde de titane est utilisé pour la fabrication des pâtes dentaires, les revêtements de comprimés et dans la fabrication des crèmes écrans soleil grâce à la forte absorption que présente ce matériau dans l'ultraviolet [26].

II.2. Sous forme couche mince:

II.2.1. Les différentes applications photocatalytiques du TiO_2 en couches minces:

Le champ d'application des réactions impliquant la photocatalyse ne se limite pas à la dégradation des polluants organiques : de nombreuses technologies faisant appel au dioxyde de titane en couche mince, en exploitant son pouvoir photocatalytique et la superhydrophilie qu'il présente, sont actuellement en cours de développement voire déjà commercialisées. Ces applications sont résumées dans le schéma de la figure II.1. [27].

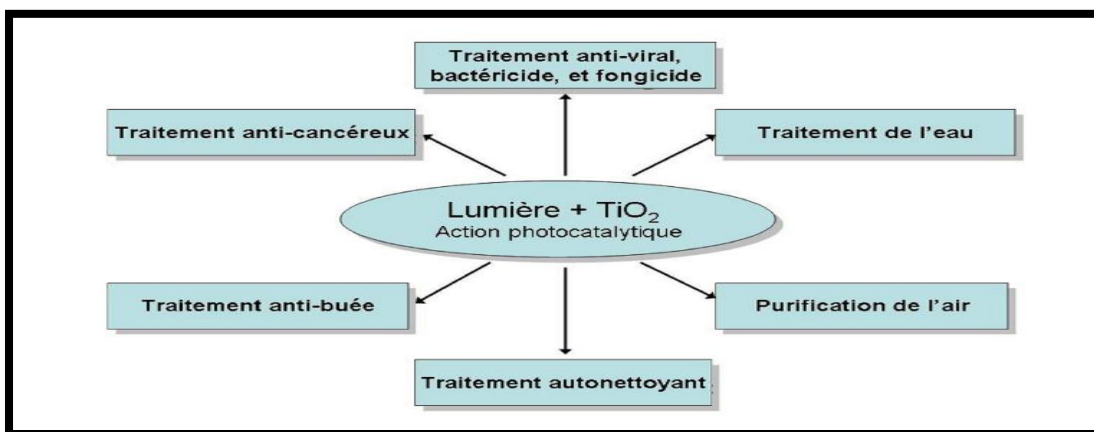


Figure II.1: les différentes applications photocatalytiques du TiO_2 en couches minces [27].

L'activité photo catalytique du TiO_2 est un processus bien connu et employé, le plus souvent, pour dégrader ou transformer chimiquement des composés organiques (voire inorganiques) en substances moins nocives pour l'environnement ou la santé. Parmi les très nombreuses familles de substances dégradables photocatalytiquement, on peut par exemple citer des composés aromatiques (benzène, toluène...), des composés halogénés (bromoforme, trichloroéthane...), hydroxylés (méthanol, propanol...), soufrés, azotés, des éthers, des acides (acide benzoïque, formique...), des pesticides. Il a été observé que le taux de dégradation est sensiblement le même pour une très grande part des molécules photo catalytiquement dégradables. Cette absence de sélectivité est plutôt un avantage car elle permet une très forte dégradation de tous les polluants quel que soit leur degré de toxicité [28].

La photocatalyse est un procédé d'oxydation avancé qui permet de catalyser une réaction chimique grâce à des espèces électroniquement excitées produites par l'absorption de photons. Dans le cas de la photocatalyse hétérogène, le catalyseur est un semi-conducteur. La photochimie des semi-conducteurs a été initiée par Becquerel en 1839. Il mit en évidence la formation d'un courant électrique lors de l'irradiation solaire d'une électrode de chlorure immergée dans une solution d'électrolytes [29].

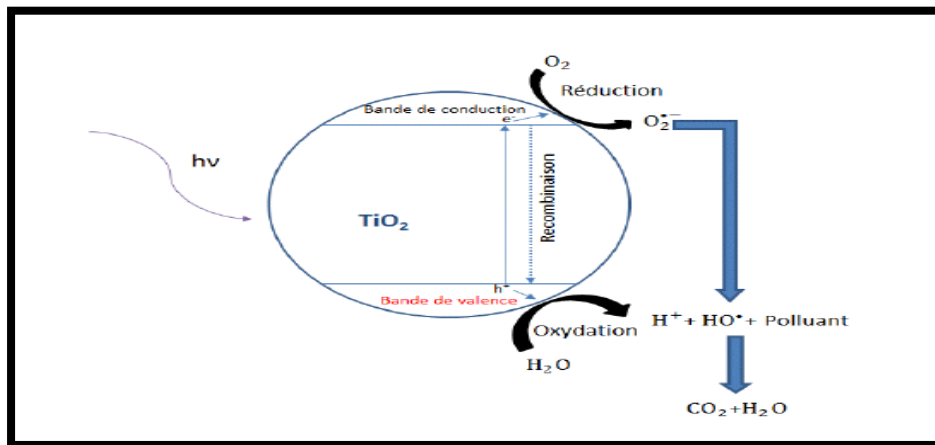


Figure II.2: Principe général de la photocatalyse hétérogène [30].

II.2. 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 gaz [31].

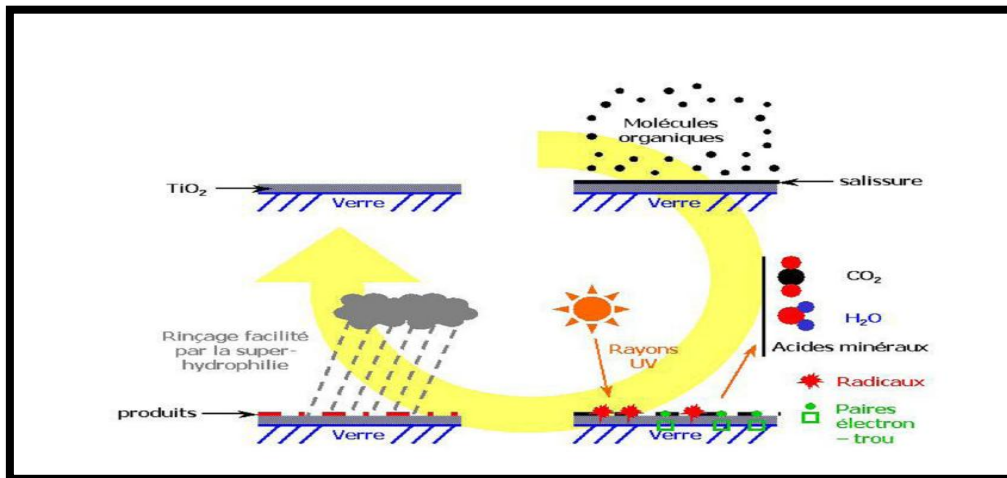


Figure II.3: Schéma représentatif du principe d'une vitre autonettoyante [27].

II.2.3.L'application du TiO₂ comme auto nettoyons:

Dans le cas de TiO₂ sous forme de couches minces, l'activité photocatalytique dépend essentiellement de l'épaisseur. Tada et al. (TAD, 1997) ont étudié l'effet de l'épaisseur de film de TiO₂ déposé par sol-gel sur la cinétique de dégradation du 1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxane (polluant) adsorbé à la surface de TiO₂. En ce qui concerne la cinétique de dégradation du polluant, ils ont étudié deux configurations d'illumination (figure II.4).

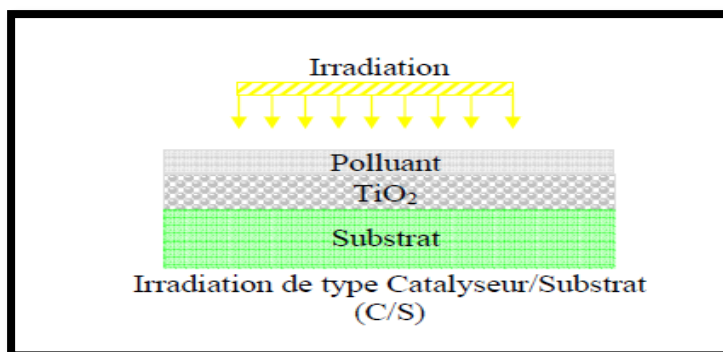


Figure II.4 : Irradiations utilisées par Tada et Tanaka [17].

Les résultats obtenus par Tada et al. (TAD, 1997) indiquent que dans le cas d'irradiation Catalyseur/Substrat, la cinétique de dégradation du polluant augmente

proportionnellement Irradiation de type Substrat/Catalyseur, la cinétique de dégradation du polluant augmente proportionnellement avec l'épaisseur avant d'atteindre un plateau. La lumière UV doit passer à travers le polluant avant d'atteindre la surface de TiO_2 .

Le nombre de photons absorbés augmente avec l'épaisseur jusqu'à une valeur d'épaisseur maximale. À faible épaisseur, l'augmentation peut s'expliquer par le fait que tout le flux incident n'est pas absorbé. Lorsque l'on atteint une épaisseur que l'on peut assimiler à la profondeur de pénétration optique, le semi-conducteur est excité au maximum. Lorsque l'épaisseur augmente encore, la cinétique devient gouvernée par la longueur de diffusion des charges photogénérées, qui reste constante [17].

II.2.4. Les cellules solaires sensibilisées par colorant (DSSC) :

Il sont communément appelées (DSSC) (Dye-Sensitized-Solar- Cell) ou cellules de Gratzel. Dans ces cellules, une couche de dioxyde de titane TiO_2 (semi conducteur type n), est recouverte d'un colorant organique qui absorbe la lumière et elle est mise en contact avec un électrolyte (solution aqueuse contenant un couple redox) (figure II.5) [32].

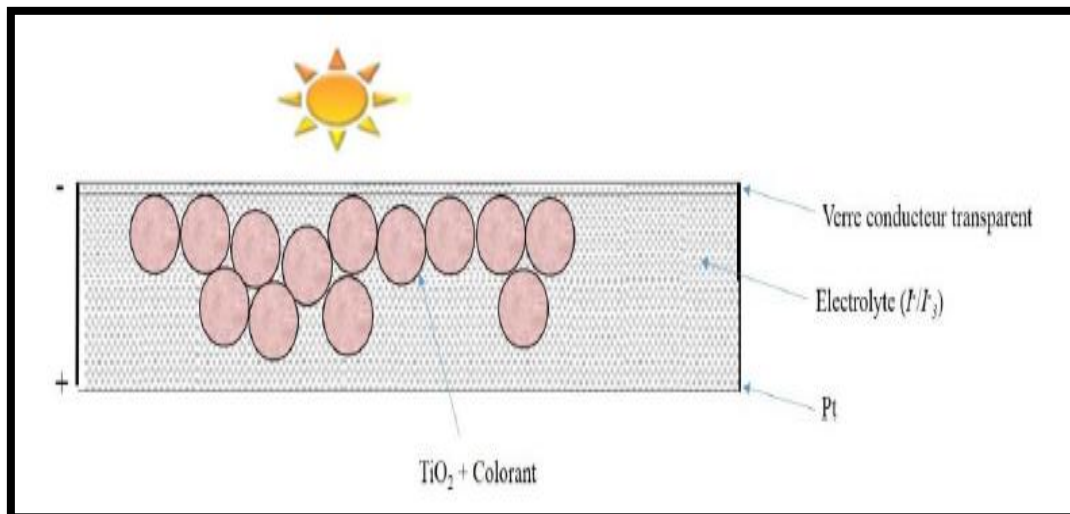


Figure II.5 : Structure simplifiée d'une cellule de type DSSC [32].

CHAPITRE III

PROCÉDURES EXPÉRIMENTALES

Dans ce chapitre, on décrit les différentes techniques expérimentales utilisées dans le cadre de cette étude.

Dans un premier temps, on va présenter le protocole expérimental permettant l'élaboration des couches minces de TiO_2 à partir d'un isopropoxide de titane par voie Sol-Gel l'utilisation de la technique trempage tirage ou dip-coating. Nous présentons ensuite les différentes techniques d'investigations que nous avons utilisées pour la caractérisation de ces couches minces.

III.1. Elaboration des couches minces :

Dans ce travail, les couches minces d'oxyde de titane (TiO_2) sont élaborées à partir d'une solution liquide visqueuse par voie sol-gel en utilisant la technique de trempage-tirage ou dip-coating.

III.1.1. Préparation de la solution de trempage :

III.1.1.1. produit chimique utilisé:

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

- Isopropoxide de titane;
- Acide acétique;
- Ethanol;
- Iso propanol.

III.1.1.2. Etapes de la préparation de la solution:

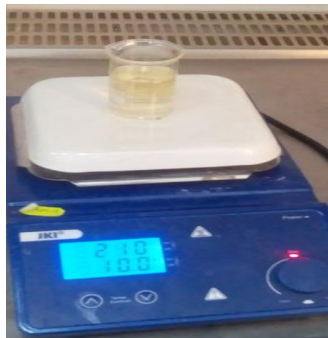
La solution conduisant au dépôt de couches minces de TiO_2 a été préparée à partir du précurseur d'isopropoxide de titane: 6ml de $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ on agite, puis on ajoute 4ml l'isopropanol : $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$ afin de diluer le composé précédent, après agitation 10 min, on ajoute 5ml de l'acide acétique: CH_3COOH pour stabiliser l'isopropoxide de titane en le complexant, pendant 15 min on agite. Ensuite, on verse du 20 ml d'éthanol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ pour obtenir un sol moins visqueux. En fin, on met la solution en agitation pendant 1h30min.



(1)



(2)

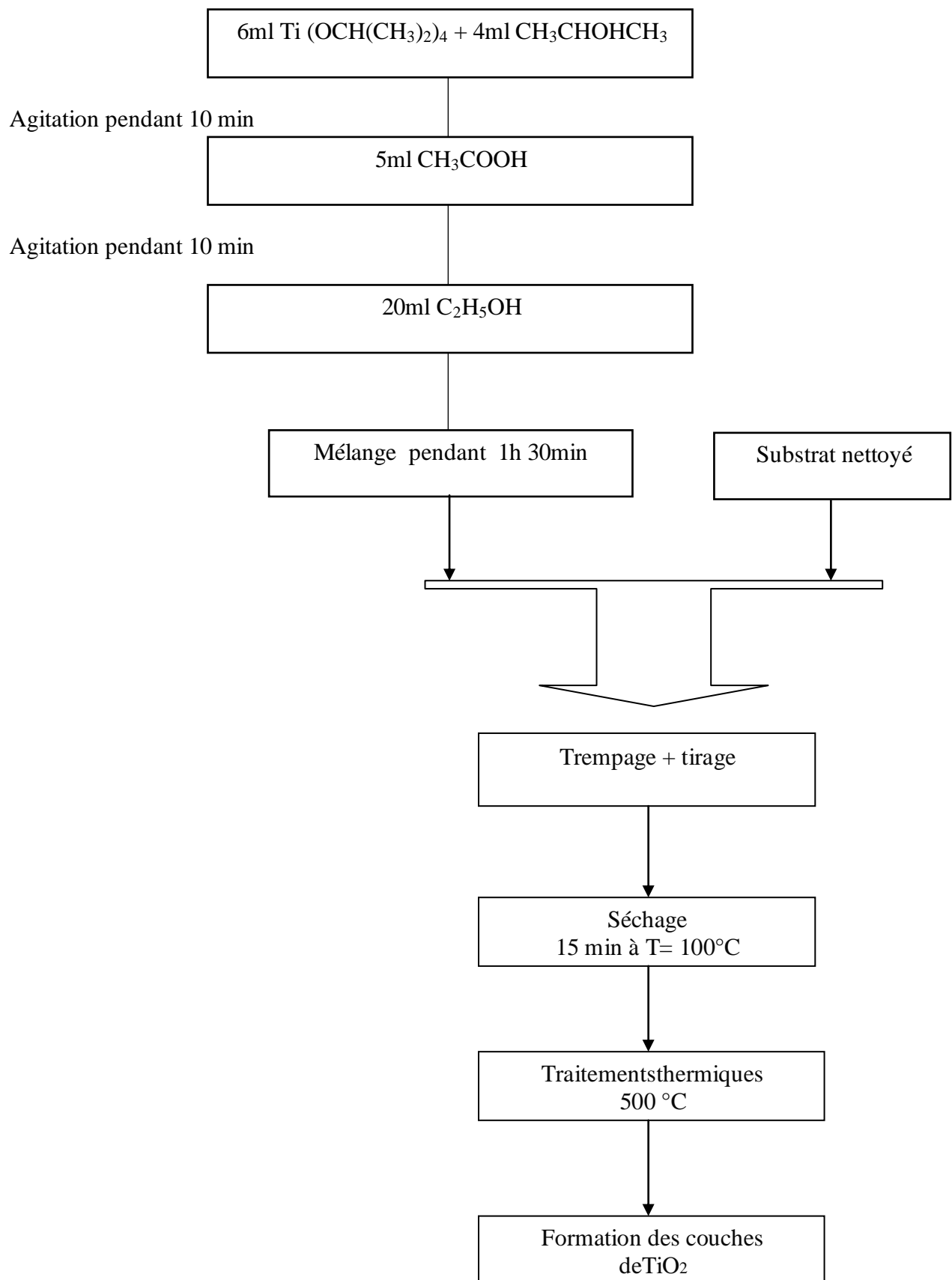


(3)



(4)

Figure III.1: les étapes de la préparation du sol-gel.



Organigramme III.1 : Différentes étapes de préparation des couches minces du TiO_2 .

III.1.1.3.Substrat utilisé :

Les substrats sont des lames de verre ordinaire de surface carrée 25.4×76.2 mm et d'épaisseur égale à 1mm, découpés par un stylo à pointe en diamant. Le choix de verre est dû au critère économique et il permet d'effectuer une bonne caractérisation optique des couches minces qui s'adapte bien pour leur transparence. Figure III.2 et Figure III.3.



Figure III.2: la boîte des substrats.



Figure III.3 : le stylo a diamant.

III.1.1.3. 1. Nettoyage des substrats :

La qualité du dépôt TiO_2 dépend de la propreté et l'état de surface du substrat. Le nettoyage est donc une étape importante : il faut éliminer toutes les traces de graisse et de poussière et vérifier que la surface du substrat ne comporte à l'oeil nu, ni rayures ni défauts de planéité. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur les substrats, et son uniformité (épaisseur constante).

Avant de tremper les substrats dans la solution, ils sont d'abord nettoyés selon le protocole suivant [12]:

1. Nettoyage dans un bain HCl pendant 15 min ;
2. Rinçage avec de l'eau distillée ;
3. Nettoyage avec acétone;
4. Séchage des échantillons, avec un papier optique.

III.1.2. Dépôt des couches minces TiO_2 :

Cette méthode consiste simplement à immerger le substrat dans un bêcher (de préférence en téflon) contenant le « sol » et à le retirer dans des conditions bien contrôlées et stables pour obtenir un film d'épaisseur régulière[1].

Lorsqu'une lame de verre soigneusement lavée et séchée est trempée dans cette solution transparente et ensuite retirée de celle-ci à une vitesse de 1 mm/s. Lors de la montée, le liquide va s'écouler sur le substrat. A la fin de l'écoulement, le substrat est recouvert d'un film uniforme. La figure III.7 montre tous les phénomènes physico-chimiques qui se produisent simultanément lors de la remontée. Il s'agit de changements structuraux de la couche déposée par le drainage de la solution, l'évaporation des solvants, la condensation et les forces capillaires. L'évaporation des solvants provoque un rapprochement des monomères facilitant ainsi la polycondensation et le passage à l'état gel[1].

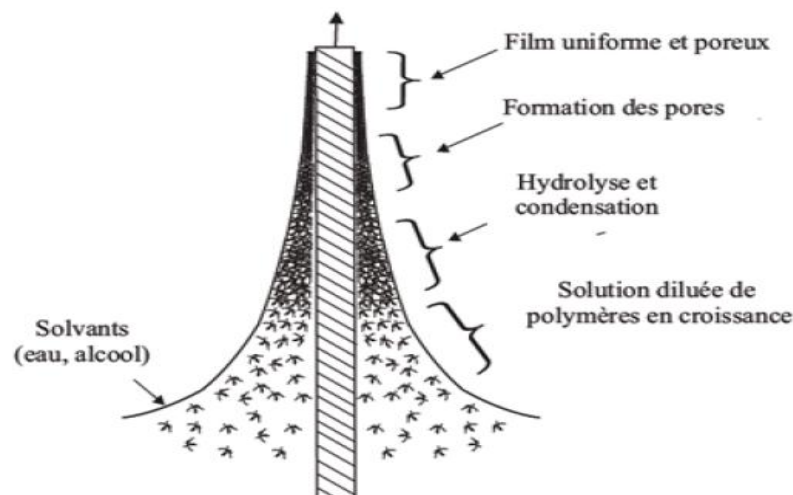


Figure III.4: Schéma de la formation de la couche lors du retrait du substrat.

Tous les processus physico-chimiques présentés se déroulent simultanément [7].

La physique utilisée lors d'un dépôt par "dip-coating" a été largement étudiée par Brinker et Scherer. La figure III.5 en rappelle les principaux aspects. Lors de son retrait, le substrat entraîne une partie du sol sous forme d'un film fluide qui se scinde en deux à l'approche du ménisque. La partie située au voisinage immédiat du substrat l'accompagne

dans son ascension, tandis que l'autre retourne dans le récipient. L'intersection du ménisque avec la surface séparant les deux parties définit une ligne de stagnation traduisant l'équilibre entre l'entraînement visqueux et la pesanteur. La position de cette ligne détermine l'épaisseur de la couche déposée [7].

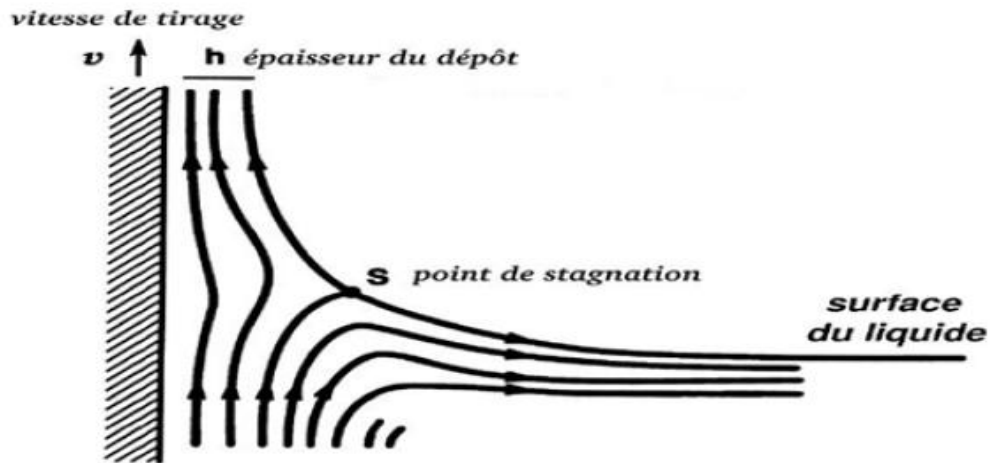


Figure III.5: Aspect physique du dépôt du film par “dip-coating” [7].

III.1.2.1. Le dépôt par le dispositif dipcoating:

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 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 [33].



Figure III.6 :Dispositif expérimental de dépôt dipcoating model HO-TH-02B avant et après le démarrage.



Figure III.7 :Les étapes de réglage.

Tableau III.2 :Conditions de déposition des couches minces TiO_2 .

Paramètre	Valeur
Vitesse de retissage	1mm/s
Vitesse de immersion	1 μ m/s
Temps de séchage	10min
Nombre de dépôt	5 dip
Température	100°C
Temps de recuit	1, 1.5, 2 et 2.5 heures



Figure III.8:Le principe du trempage –retrait (dipcoating).

III.1.3. Le traitement thermique des couches minces TiO_2 :

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 précurseurs 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 destination de températures et pendant des durées de recuits variant de $100^{\circ}C$ à $600^{\circ}C$ et de 1 h à 12 h respectivement [34].

III.1.4. Le recuit des couches minces :

Le traitement thermique du recuit, est séparé de la phase de séchage ; cette phase est primordiale dans la formation du matériau. Le recuit a deux fonctions principales :

L'élimination des espèces organiques présentes dans la solution de départ et la densification du matériau. Les recuits sont généralement réalisés à des températures comprises entre $300^{\circ}C$ et $700^{\circ}C$ [26].

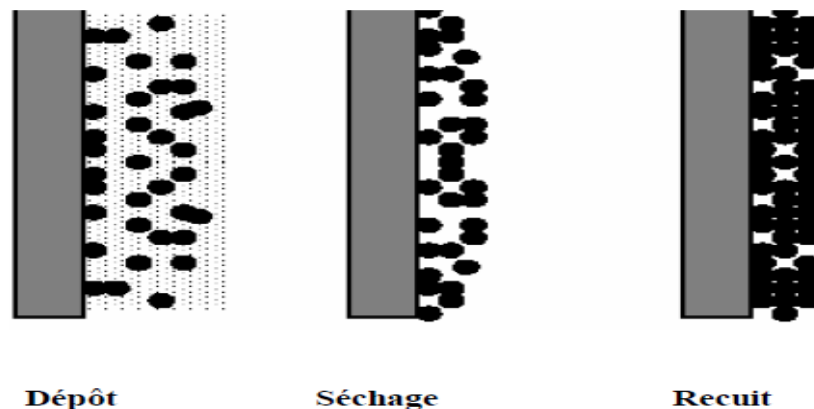


Figure III.9: influence du traitement thermique sur la porosité des couches minces [7].

III.2. Caractérisation des couches minces :

III.2. 1. Caractérisation structurale par la diffraction des rayons X DRX :

La diffraction des rayons X est une méthode utilisée pour identifier la structure des produits cristallisés. En effet, cette méthode ne s'applique qu'à des milieux cristallins (roches, cristaux, minéraux,...) présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement périodique et ordonné. Les atomes s'organisent donc en plans réticulaires plus ou moins denses qui sont désignés dans le réseau réciproque par leurs coordonnées $(h k l)$. La méthode permet de distinguer clairement les produits amorphes (verres ...) des produits cristallisés.

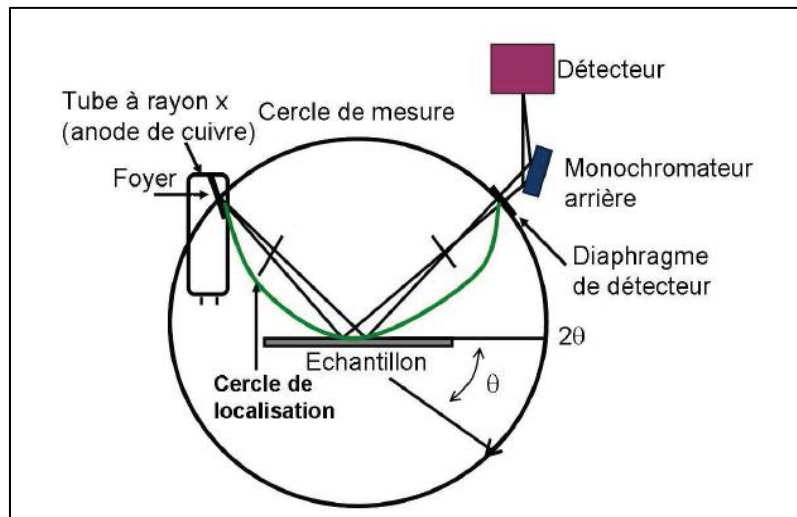


Figure III.10: Montage en réflexion d'un diffractomètre des rayons X [35].

La diffraction des rayons X est une étape essentielle dans l'étude des couches minces. Elle permet, entre autre, de vérifier la présence des phases correspondant au matériau présent. Cette méthode permet aussi de déterminer divers paramètres caractérisant la structure du composé à identifier : les phases cristallographiques, la taille moyenne des grains, les paramètres de maille....

L'indentification des pics de diffraction se fait en se référant à des bases de données : les fiches (Powder Diffraction Files) caractérisant les matériaux cristallins [35].

La diffraction des rayons X permet de déterminer l'arrangement atomique et les distances interatomiques dans les réseaux cristallins et d'estimer la taille moyenne des domaines de diffraction cohérents ou cristallites.

La diffraction X se produit lorsque la condition de Bragg (III. 1) est réalisée. Pour un rayonnement X incident de longueur d'onde λ cette condition répond à :

$$2d \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \dots \dots \dots (III.1)$$

θ : angle incident entre le rayon et le plan de l'échantillon;

λ : longueur d'onde du rayonnement;

n : ordre du réseau (entier);

d : distance inter-réticulaire entre deux plans cristallographiques.

L'analyse du diagramme de diffraction en fonction de l'angle permet de déterminer la phase cristallographique du matériau et d'estimer la taille moyenne des cristallites par le calcul de la largeur à mi-hauteur H des pics de diffraction en appliquant la formule de Debye-Scherrer.

$$d = \frac{k \cdot \lambda}{H \cdot \cos \theta} \dots \dots \dots (III.2)$$

d : taille moyenne des cristallites (Å).

k : constante de Scherrer, facteur correctif égal à 0,89 dans nos conditions expérimentales.

λ : longueur d'onde du faisceau incident.

H : largeur angulaire du pic de diffraction à mi-hauteur (rad).

θ : angle de diffraction de Bragg (rad)[34].

III.2.1.1. 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'écrit[36]:

$$D = \frac{(0.9. \lambda)}{\beta. \cos \theta_{hkl}} \dots \dots \dots (III. 3)$$

Où :

D: Taille des grains en \AA 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**.

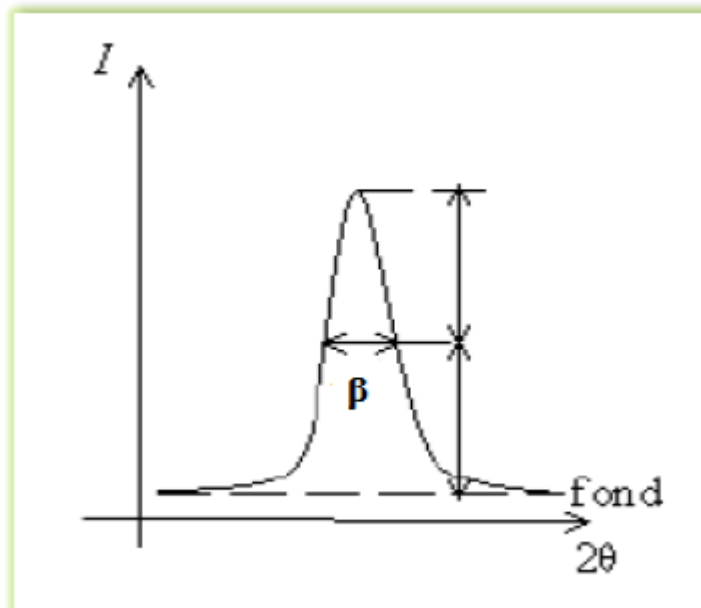


Figure III.11: La définition de β à partir de la courbe de diffraction des rayons X[36].

- **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 III.12: l'appareil de diffractomètre du type Rigaku Miniflex 600 X.

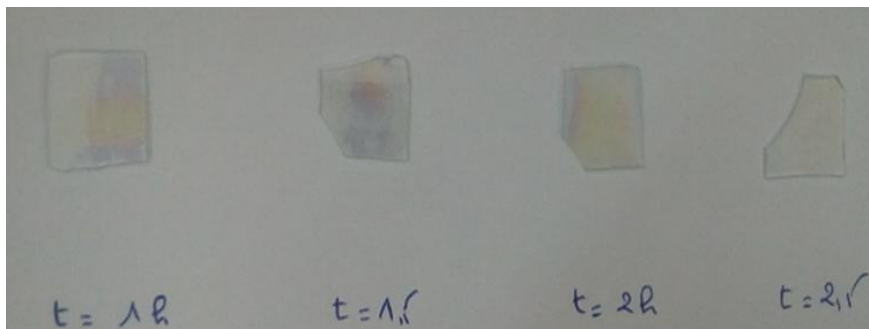


Figure III.13: Différent couche de TiO_2 sur substrat verre $T=500^\circ\text{C}$.

III. 2.2. Microscopie Electronique a Balayage (MEB) :

La microscopie électronique à balayage (MEB) a le grand avantage de pouvoir donner une image topographique réelle de la surface. L'étude d'une image permet de visualiser la forme, les dimensions des particules et permet d'accéder à une description morphologique et structurale de la surface. Les résultats obtenus par cette technique semblent bien performants, notamment dans la gamme des cristallites dont la taille varie du nano jusqu'au micromètre [7]. Les images de mon échantillon 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 III.14 :Microscopie Electronique a Balayage (MEB).

Donc L'analyse par EDS permet de déterminer la composition et de la distribution des éléments chimiques dans l'échantillon analysé. Selon le mode choisi, il est possible d'effectuer une analyse élémentaire en un point précis (sur un volume de $1 \mu\text{m}^3$ environ) ou en moyenne sur une surface, de constituer un profil de concentrations sur une distance donnée ou de réaliser la cartographie élémentaire d'une surface.

Toutefois, l'analyse quantitative en EDS n'est fiable que pour les éléments lourds, typiquement à partir du sodium Na, et elle peut manquer de fiabilité pour les éléments plus légers (limite de détection au niveau du bore B).

La Figure III.14 illustre le schéma du principe d'un MEB équipé d'un détecteur EDS: une sonde électronique fine (faisceau d'électrons) est projetée sur l'échantillon à analyser. L'interaction entre la sonde électronique et l'échantillon génère des électrons secondaires, de basse énergie qui sont accélérés vers un détecteur d'électrons secondaires qui amplifie le signal. À chaque point d'impact correspond un signal électrique. L'intensité de ce signal électrique dépend à la fois de la nature de l'échantillon au point d'impact qui détermine le rendement en électrons secondaires et de la topographie de l'échantillon au point considéré. Il est ainsi possible, en balayant le faisceau sur l'échantillon, d'obtenir une image de la zone balayée[38].

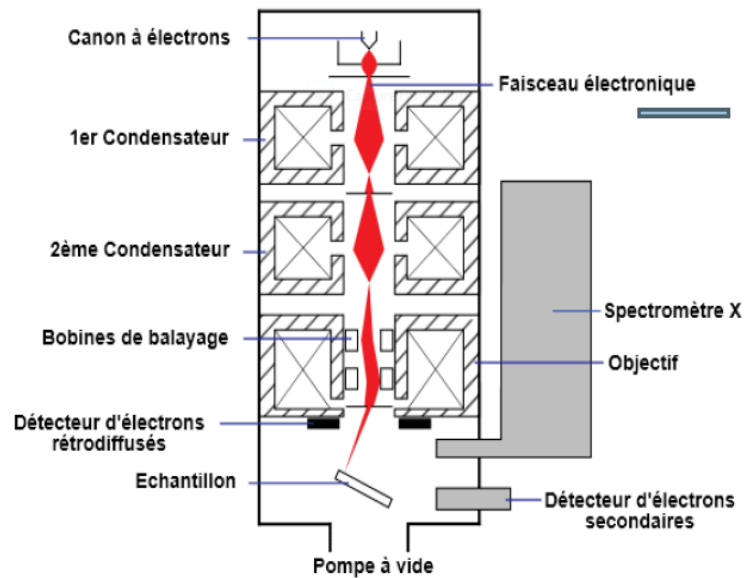


Figure III.15 : Schéma d'un MEB équipé d'un détecteur EDS[38].

III. 2.3.Spectroscopie UV-Visible :

Les techniques spectroscopiques qui reposent sur l'interaction des radiations lumineuses et de la matière dans le domaine s'étendant du proche ultraviolet au très proche infrarouge, domaine qualifié d'UV-Visible, utilisent des longueurs d'onde comprise entre 180nm et 1100nm .

Cette partie du spectre solaire a été abondamment étudiée d'un point de vue fondamental. Elle est relativement pauvre en informations concernant les structures des composés, c'est pourquoi elle a été progressivement reléguée au second plan par d'autres méthodes physico-chimiques plus performantes. Cependant, l'absorbance de la matière dans le proche UV et le visible est exploitée de manière intensive en analyse quantitative, par application de la loi de Beer- Lambert[12].

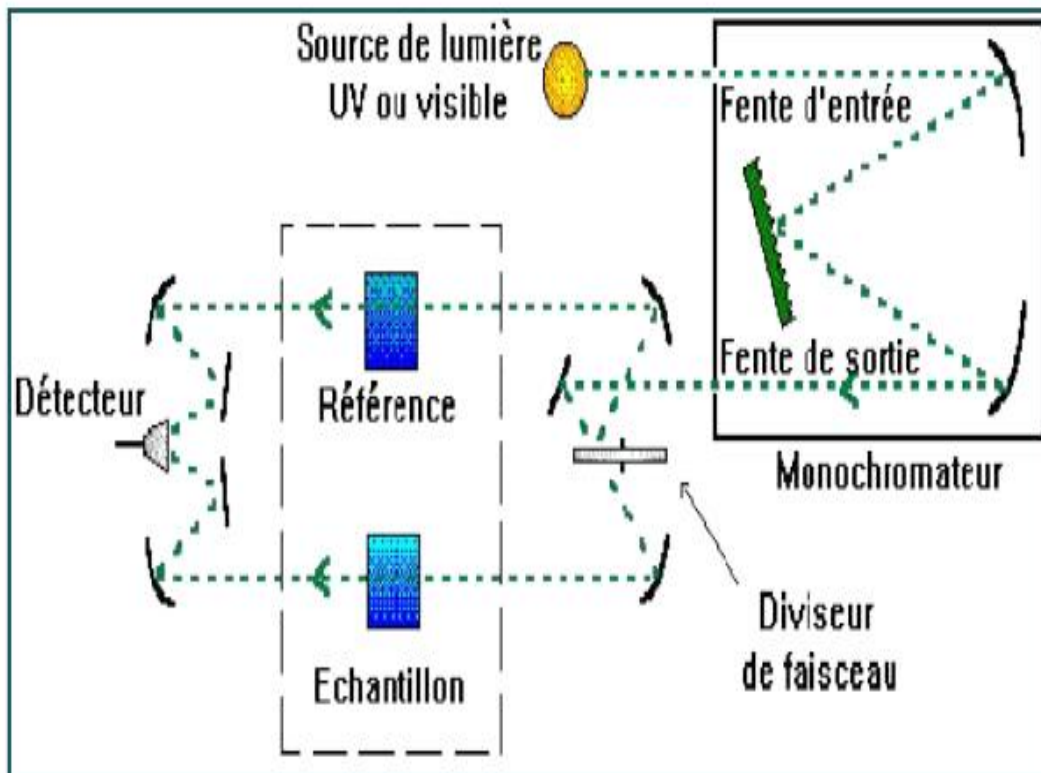


Figure III.16 : Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible[12].

Le type de spectre obtenu est en fait l'évolution de la transmittance en fonction de la longueur d'onde. La transmittance (%), est défini comme étant le rapport de l'intensité lumineuse transmise à l'intensité lumineuse incidente[12].

III.2.3.1. Méthode des enveloppes :

La méthode des enveloppes est souvent utilisée pour la détermination de l'épaisseur et des constantes optiques dans la zone de transparence d'un tel matériau semi-conducteur. son exploitation pratique dans la détermination des propriétés optiques des couches minces à destination de la technologie photovoltaïque n'est pas fréquente, vue qu'elle est basée sur l'exploitation des franges d'interférences qui apparaissent dans la zone de transparence du spectre de transmission du matériau, ce qui n'est pas le cas pour tous les semi conducteurs Dans le but de déterminer les constantes optiques et l'épaisseur d'une couche mince semiconductrice, J C Manificier et collaborateur ont examiné le cas d'un faisceau en

incidence normale arrivant à l'interface air film d'une couche mince, caractérisée par un indice de réfraction complexe, déposée sur un substrat transparent et infiniment épais.

A. Epaisseur de la couche :

Dans le cas où la couche est épaisse par rapport au substrat, des réflexions multiples de la lumière se font entre la surface inférieure en contact avec le substrat et la surface libre de la couche, il en résulte dans le spectre de transmission des franges d'interférences comme on l'a déjà signalé avec des minima et des maxima en fonction de la longueur d'onde.

Soit λ_1 et λ_2 les longueurs d'ondes de deux maxima T_{M1} et T_{M2} , Les transmissions respectives, T_m la transmission du minima qui se trouve entre les deux (Figure III-15). L'épaisseur de la couche est déterminée à partir de la relation suivante [36] :

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)} \dots \dots \dots \text{(III.4)}$$

B. Indices de réfractions

Les indices de réfractions n_1 et n_2 de la couche correspondant aux longueurs d'onde λ_1 et λ_2 sont déterminés à partir de la relation [36].

$$n_{1,2} = \sqrt{\left[N + \sqrt{N^2 + S^2} \right]} \dots \dots \dots \text{(III.5)}$$

S : indice de réfraction du substrat.

$N_{1,2}$ est calculé par la relation:

$$N_{1,2} = 2S \left[\frac{T_M - T_m}{T_M T_m} \right] + \left(\frac{S^2 + 1}{2} \right) \dots \dots \dots \text{(III. 6)}$$

T_M : la transmittance maximale;

T_m : la transmittance minimale.

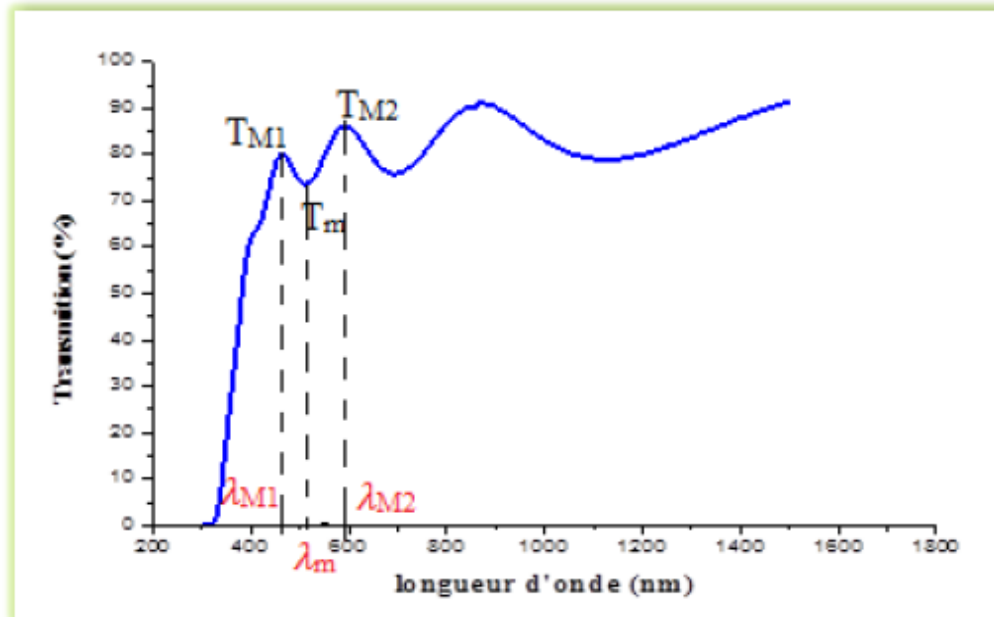


Figure III.17: Méthode des franges d'interférences pour la détermination de l'épaisseur[36].

C. Gap optique :

Il est donc possible de déterminer le coefficient d'absorption pour chaque valeur de la transmittance correspondant à une énergie $h\nu$ et une longueur d'onde λ .

La dépendance entre l'énergie du photon et le coefficient d'absorption optique (α) pour les transitions directes (gap direct) est exprimée par la relation suivante.

$$\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^{1/2} \dots \dots \dots \text{(III.7)}$$

A est une constante, E_g est le gap optique (eV), et $h\nu$ est l'énergie d'un photon.

En traçant la droite $(\alpha \cdot h\nu)^2$ en fonction de l'énergie $h\nu$ on peut déterminer l'énergie du gap E_g des semi conducteurs [26].

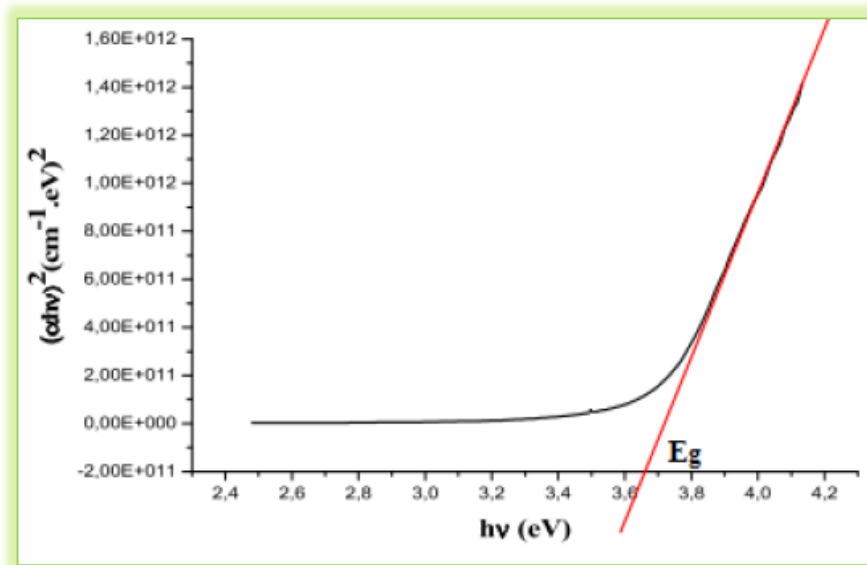


Figure III.18 : Détermination du gap d'énergie [36].

Lorsque dans un matériau se produisent des variations de distances interatomiques de longueurs ou d'angles de liaison, il apparaît ce qu'on appelle un « désordre ». C'est un paramètre important qui caractérise le désordre du matériau est l'énergie d'Urbach. D'après la loi d'Urbach l'expression du coefficient d'absorption est de la forme:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_{00}}\right) \dots \dots \dots \text{(III.8)}$$

En traçant $\ln \alpha$ en fonction de $(h\nu)$ (figure II.10), on peut accéder à la détermination de la valeur d' E_{00} [37] :

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \frac{h\nu}{E_{00}} \dots \dots \dots \text{(III.9)}$$

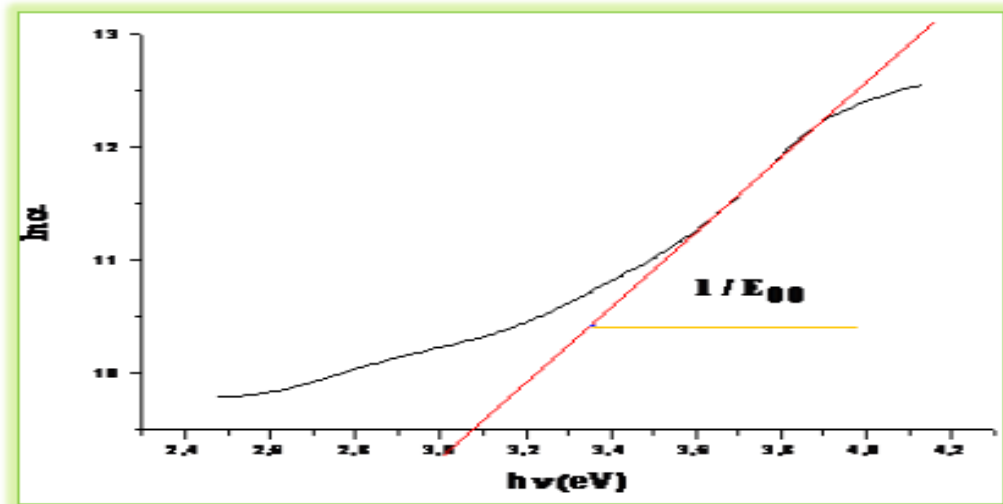


Figure III.19: Variation de $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$ [36].

L'appareillage utilisé dans cette étude :

Le spectrophotomètre à double faisceau V-770 utilise une conception unique monochromateur unique couvrant une plage de longueurs d'onde de 190 à 2500 nm (option à 3 200 nm). Le monochromateur comporte deux réseaux (échangés automatiquement): 1200 rainures / mm pour la région UV / VIS; 300 rainures / mm pour la région NIR. Un détecteur PMT est fourni pour la région UV / VIS et un détecteur PbS refroidi par Peltier est utilisé pour la région NIR. Les réseaux et le détecteur sont automatiquement échangés dans la plage de 750 à 900 nm pouvant être sélectionnée par l'utilisateur[39]. Du laboratoire de physique des couches minces et application (LPCMA), Université de Biskra.



Figure III.20 : Le spectrophotomètre V-770.

CHAPITRE IV

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX ET DISCUSSION

Dans ce chapitre, nous présentons nos résultats expérimentaux ainsi que leurs interprétations, concernant l'effet du temps de recuit sur les propriétés structurales, morphologique et optique des couches minces de TiO_2 élaborées par la technique de Dip-coating.

IV.1. Caractérisation Morphologique :

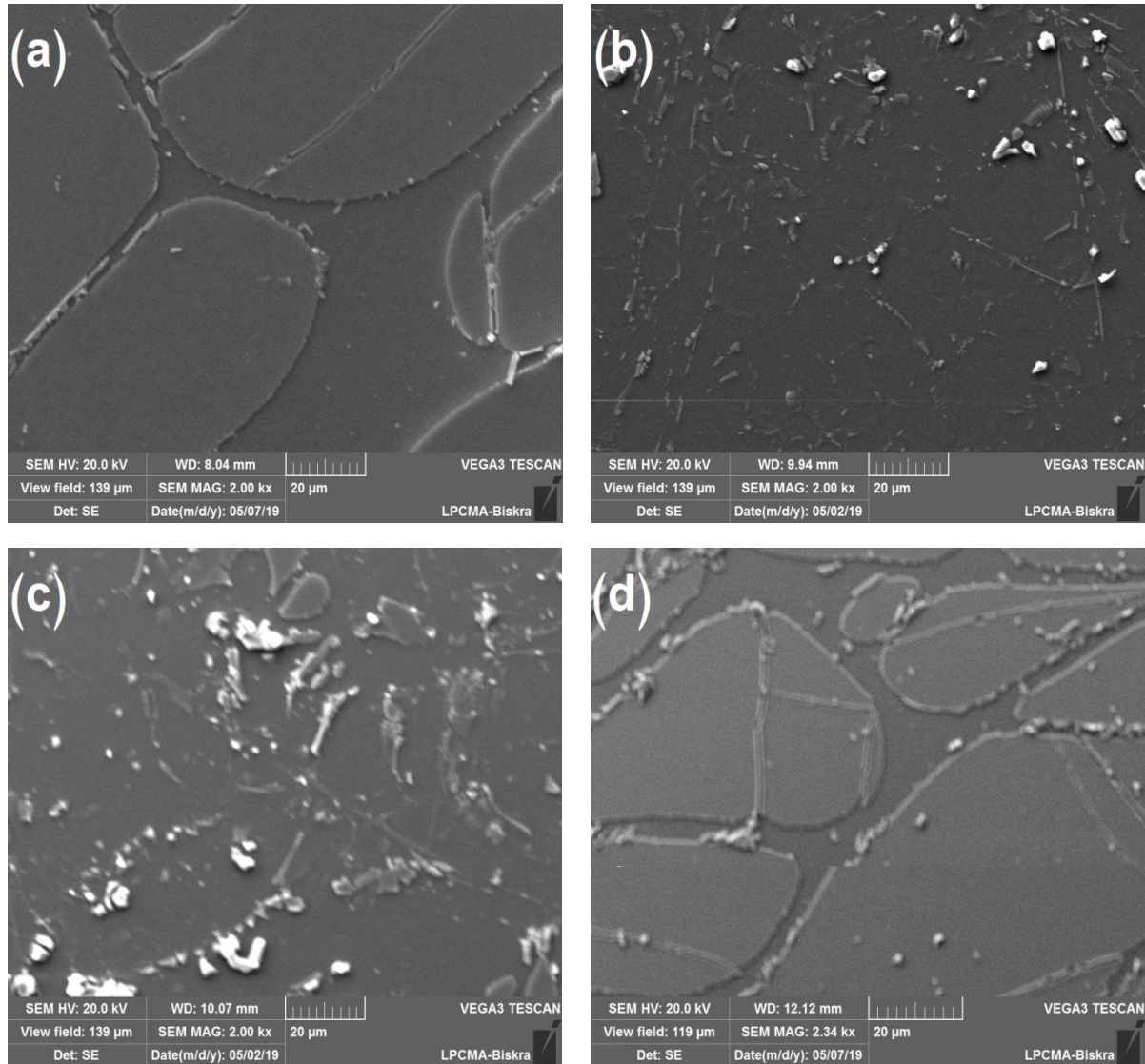


Figure IV.1: Résultats MEB des couches minces TiO_2 élaborées par la méthode sol-gel (dip-coating), et traitées à différents temps de recuit : (a) 60 min, (b) 90 min, (c) 120 min et (d) 150 min.

La morphologie des couches minces TiO_2 élaborées par la méthode sol-gel (dip-coating), et traitées à différents temps de recuit est représentée sur la (**Figure IV.1**). Il est évident que le recouvrement des substrats de verre par les couches minces TiO_2 est faible, de plus, on remarque que le pourcentage de recouvrement de verre est varié d'un échantillon à une autre. L'observation de différentes images MEB, nous amène à dire que ces couches minces ne sont pas uniformes, et présentent quelques fissures et des zones vierges, qui sont probablement due à la préparation des substrats de verre (besoin d'un nettoyage dans un bain à ultrason). L'effet de temps de recuit sur la morphologie des couches minces TiO_2 est clairement observé par le recouvrement des substrats de verre. Ces résultats sont très cohérents avec les caractérisations EDS.

IV.2. Composition chimique :

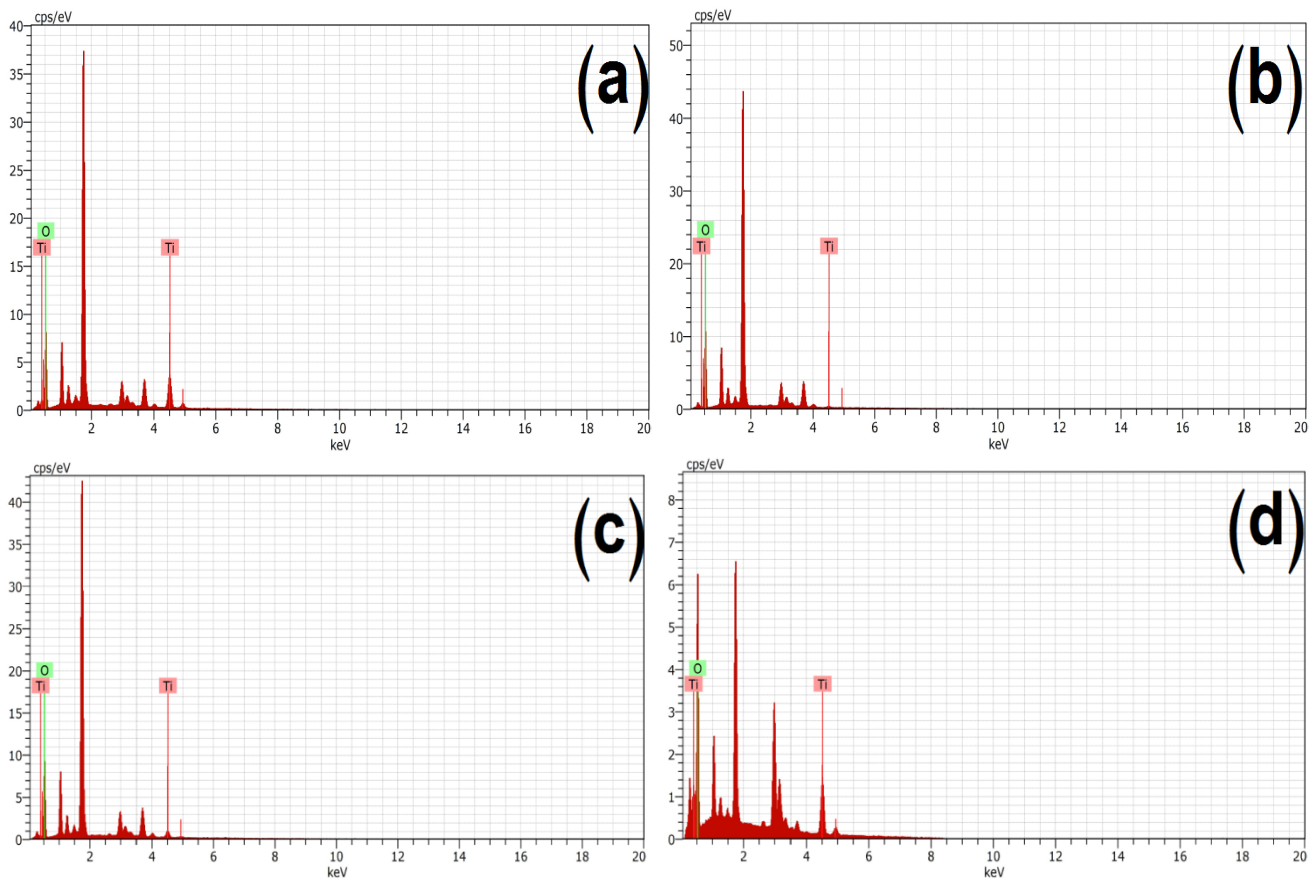


Figure IV.2 : Spectre EDS des couches minces TiO_2 élaborées par la méthode sol-gel (dip-coating), et traitées à différents temps de recuit : (a) 60 min, (b) 90 min, (c) 120 min et (d) 150 min.

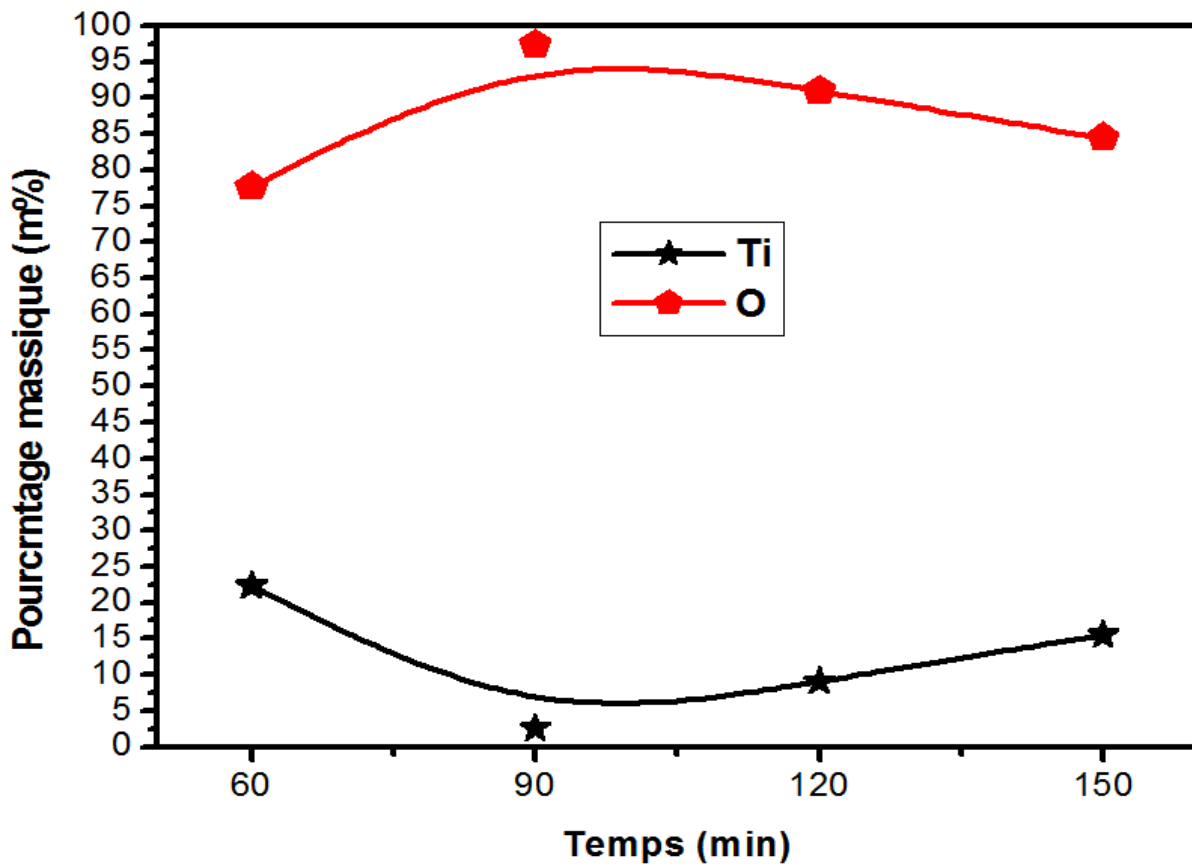


Figure IV.3 : Influence de temps de recuit sur la composition chimique des couches minces TiO₂ élaborées par la méthode sol-gel (dip-coating).

La composition chimique des couches minces TiO₂ élaborées par la méthode sol-gel (dip-coating) dépend de temps de recuit est présentée dans la **Figure IV.2**. La **Figure IV.3** montre que l'augmentation de la teneur en Ti dans le dépôt a été atteinte une valeur maximale pour un temps de recuit égale à 60 min. Les dépôts obtenus à des temps de recuit entre 90 et 150 min présentent une augmentation de la teneur en Ti entre 2,56m% et 15,58m %, ce qui nous fait conclure que Plus le temps de recuit augmente à partir de 90 minutes, plus la teneur de titane dans la couche augmente (**voire tableau IV.1**).

Tableau IV.1 : la composition chimique des couches minces TiO₂ élaborées par la méthode sol-gel (dip-coating), et traitées à différents temps de recuit.

Temps de recuit (min)	60	90	120	150
Teneur massique en O (m%)	77,68	97,44	90,98	84,42
Teneur massique en Ti (m%)	22,32	2,56	9,02	15,58

IV.3. Les propriétés structurales :

IV.3.1. Analyse par diffraction des rayons X :

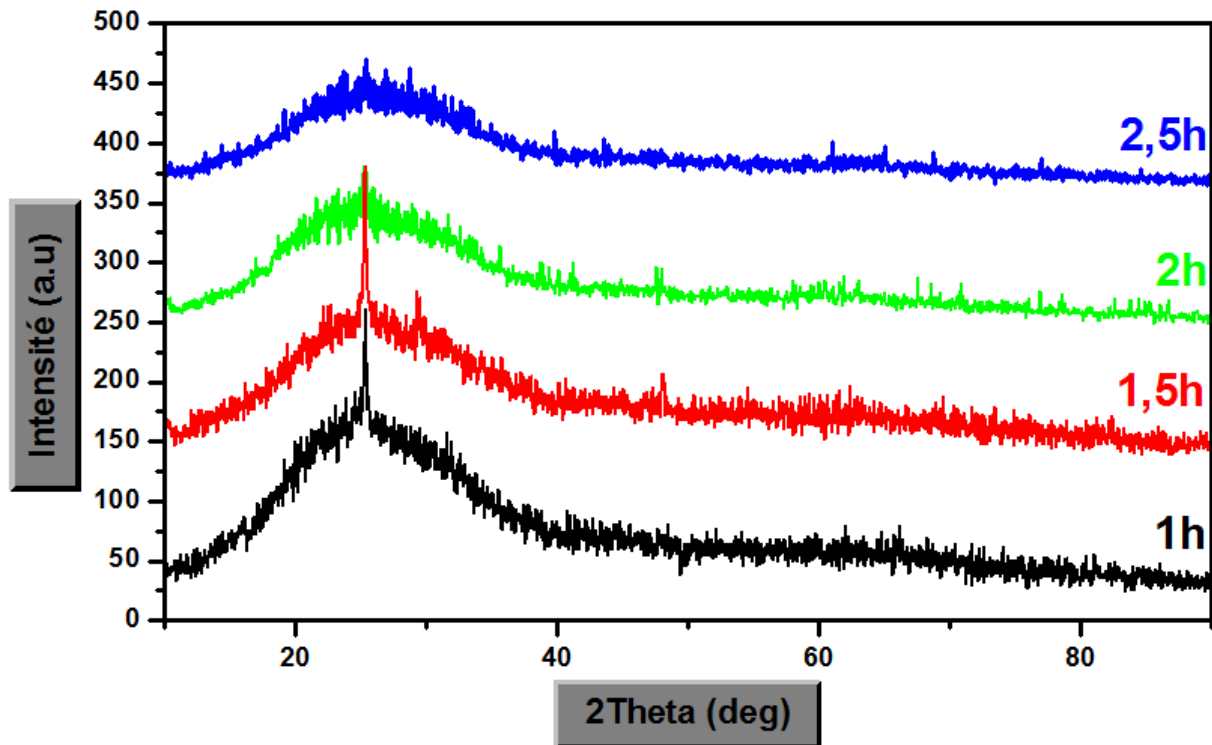


Figure IV.4 : Spectres de diffraction des rayons X des couches minces TiO_2 en fonction du temps de recuit.

La **figure IV.4** montre les spectres de diffraction de rayon X des couches minces de TiO_2 traitées par différents temps de recuit. Toutes les couches sont cristallines avec un seul pic à $25,65^\circ$ de structure Tétragonale (Référence code : 00-002-0387) et d'une orientation préférentielle suivant le plan (101), la cristallinité de la couches traitée à 2,5 heures est faible où elle présente un pic avec une faible intensité. Nous remarquons une forte stabilité de la phase anatase dans toute gamme de temps palier (1 – 2,5h). La phase anatase donne une grande stabilité chimique et non-toxication par rapport aux phases rutile et brookite.

IV.3.2. Taille des grains :

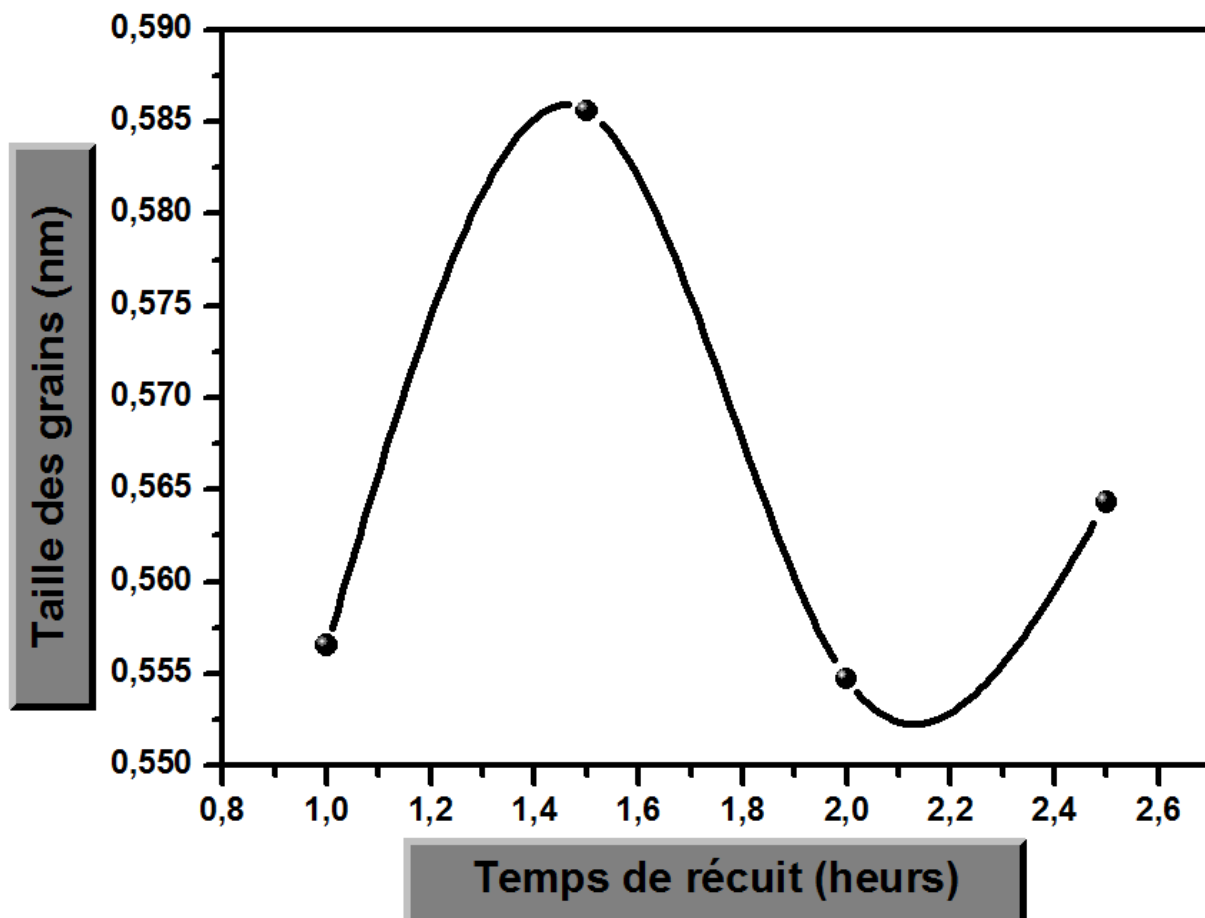


Figure IV.5 : Variation de la taille des grains des couches minces TiO_2 en fonction du temps de recuit.

La **figure IV.5** montre la variation de la taille des grains en fonction du temps de recuit des différentes couches minces TiO_2 . Il est possible d'observer une augmentation de la taille des grains avec augmentation des temps de recuit, cette augmentation est dû à la stabilité de la phase anatase et l'amélioration de cristallinité. Pour la couche traitée à 2 heures, on remarque une valeur faible de la taille de grain qu'est dû à la faible intensité du pic correspondant (**voire tableau IV.2**).

Tableau IV.2 : Variation de la taille des grains des couches minces TiO₂ en fonction du temps de recuit.

	1h	1h30min	2h	2h30min
2Θ	25.50737	25.77191	25.32042	25.77976
FWHM=β°	14.663715	13.91844	14.68012	14.444298
Θ	12.753685	12.885955	12.66021	12.88988
β (rad)	0.25533695	0.242799453	0.2560865370	0.2560865370
λ (Å)	1.54	1.54	1.54	1.54
$D(\text{Å}) = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\Theta}$	5.565431173	5.85589098	5.547099696	5.643304508
D (nm)	0.5565431173	0.585589098	0.5547099696	0.5643304508
B cosΘ	0.249248849	0.236684765	0.254522946	0.249633312

IV.4. Les propriétés optique :

IV.4.1. Transmittance :

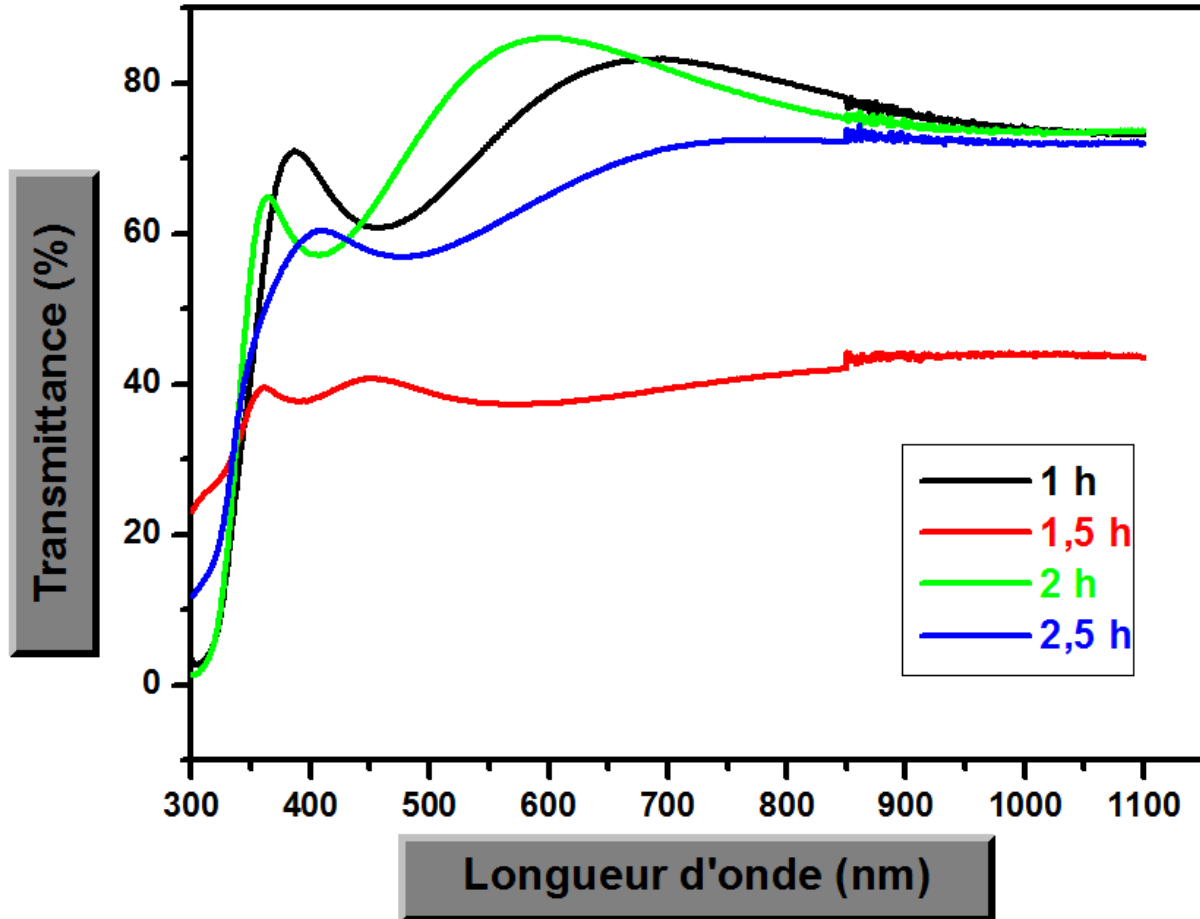


Figure IV.6 : Variation de la transmittance des couches minces TiO_2 en fonction du temps de recuit.

La **figure IV.6** représente des spectres typiques de la transmittance des couches minces de TiO_2 traitées par différents temps de recuit de (1, 1,5, 2 et 2,5 h) dans l'intervalle de longueur d'onde 300 -1100 nm.

Bien que l'allure générale des spectres soit identique, ceux-ci sont composés de deux régions :

- Une région de forte transparence située entre 350 et 1100 nm, la valeur de la transmission est de l'ordre de 44 à 86 %. Aussi dans cette région on remarque des franges d'interférences dans le cas des films élaborés avec un temps de recuit varié entre 1-2,5h. Ces franges, caractérisées par les ondulations des courbes, qui sont dues à la réflexion multiple du rayonnement sur les deux interfaces du film.

➤ Une région de forte absorption correspond à l'absorption fondamentale ($\lambda < 350$ nm) dans les films de TiO_2 . Cette absorption est due à la transition électronique inter bande. La variation de la transmission dans cette région est exploitée pour la détermination de la largeur de la bande interdite (gap optique).

IV.4.2. Gap optique :

La largeur de la bande interdite (gap optique) peut se déterminer à partir de l'extrapolation de la partie linéaire de la courbe représentant la fonction $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ (gap directe) et de son intersection avec l'axe des abscisses (axe des énergies de photons), (**figure IV.7**) et (**figure IV.8**).

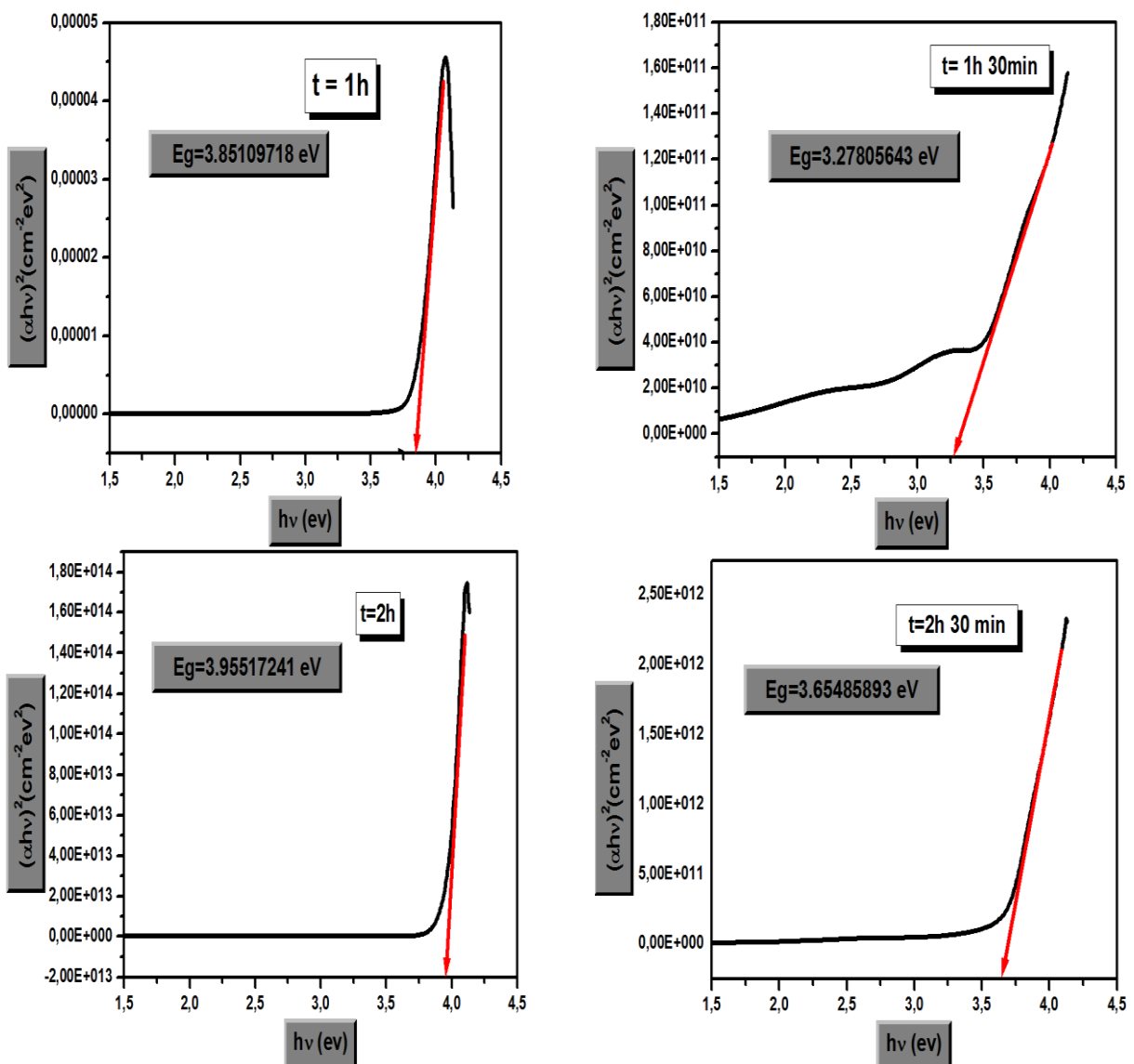


Figure IV.7 : Courbe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ pour des films TiO_2 .

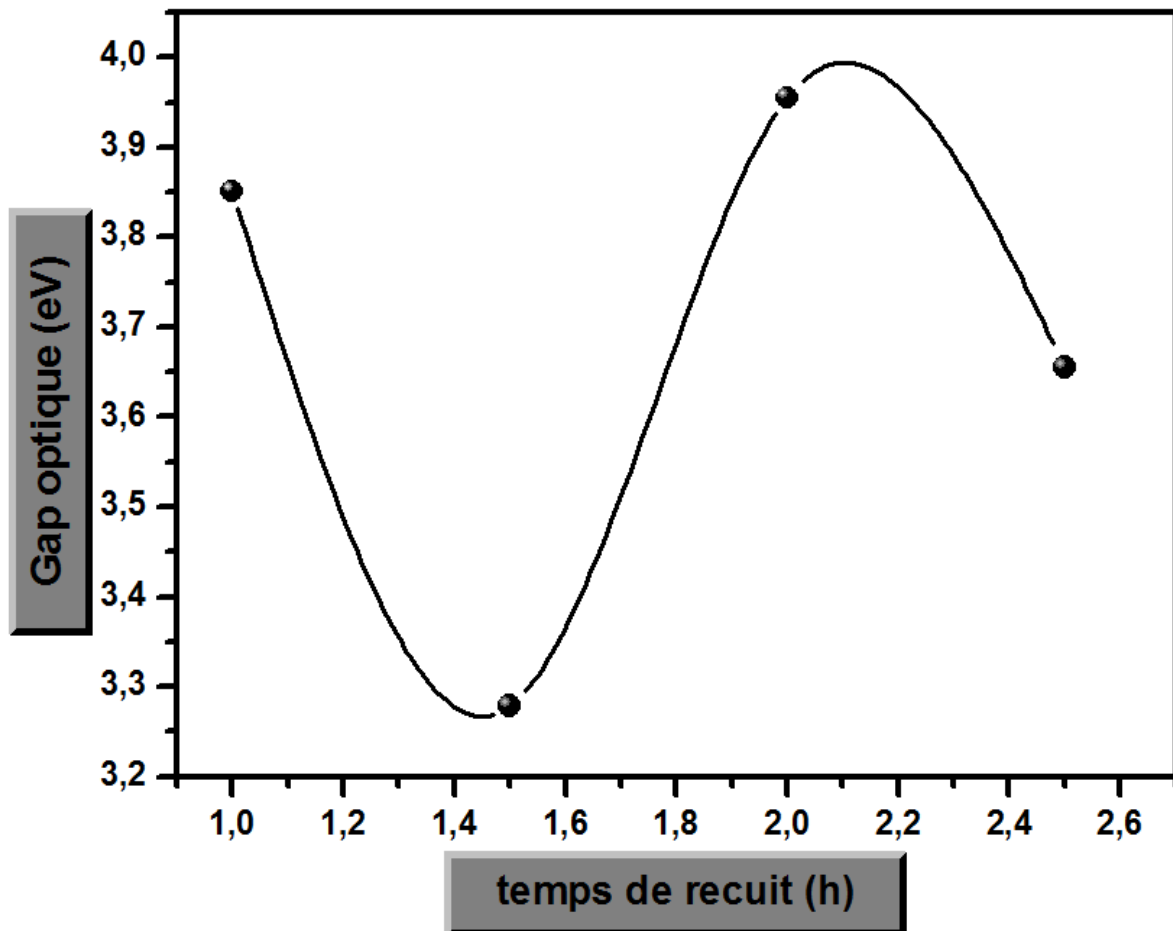


Figure IV.8 : Variation du gap optique des couches minces TiO_2 en fonction du temps de recuit.

La **figure IV.8**, présente la variation du gap optique des films TiO_2 en fonction du temps de recuit. Les valeurs de la bande interdite de nos couches de TiO_2 se situent entre 3,84 et 3,95 eV. D'après cette figure, nous pouvons constater diminution de la valeur de gap optique avec l'augmentation de temps de recuit.

- dans l'intervalle de temps de 1-1,5h, la valeur de gap optique diminue avec l'augmentation de la température de recuit.
- pour un temps entre 1,5-2h, on remarque une augmentation de la valeur de gap optique avec l'augmentation de temps, du à l'augmentation de la valeur maximale de la transmittance.
- pour le temps de recuit égal à 2,5h, $E_g = 3,65$ eV. Cette augmentation due à la pauvre en O_2 et riche en Ti, (**voire tableau IV.1**).

CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion Générale

Ce travail est destiné pour l'étude des différentes caractéristiques des couches minces de dioxyde de titane (TiO_2), élaborées sur des substrats de verre par la technique dip-coating. Cette technique permet d'obtenir des dépôts ayant des propriétés qui varient selon les conditions d'élaboration.

On a étudié l'effet du temps de recuit sur les propriétés morphologiques, compositions chimique, structurales et optiques des couches minces de dioxyde de titane. Pour cela, on a préparé une série d'échantillons: 5 couches préparés sur lames de verre ($5\text{-TiO}_2/\text{verre}$) à différents temps de recuit (de 1h à 2h 30 min).

Les résultats images MEB obtenus pour les différentes couches mince TiO_2 traitées à différents temps de recuit, nous amène à dire que ces couches minces ne sont pas uniforme, et présentent quelques fissures et des zones vierges. L'effet de temps de recuit sur la morphologie des couches minces TiO_2 est clairement observé par le recouvrement des substrats de verre. Ces résultats sont très cohérents avec les caractérisations EDS.

L'analyse des résultats de la composition chimique des couches minces TiO_2 élaborées par la méthode sol-gel (dip-coating) dépend de temps de recuit nous fait conclure que plus le temps de recuit augment à partir de 90 minutes, plus la teneur de titane dans la couche augmente.

A travers l'analyse avec diffraction des rayons X (DRX) les résultats montrent que les couches minces obtenues cristallisent dans une structure anatase d'oxyde de titane pour un temps de recuit varié entre $t=1\text{h}$ et $t=2.5\text{h}$, la cristallinité de la couches traitée à 2,5 heures est faible où elle présente un pic avec une faible intensité.

Les spectres de transmission des couches minces d'oxyde de titane montrent que les films minces d'oxyde de titane sont transparents dans les visibles et opaques dans l'UV. Si $t=2\text{h}$ il ya un grande transmittance. Si $t=1\text{h}$ et $t=1.5\text{h}$, la valeur de gap optique diminue avec l'augmentation de la température de recuit. Si $t=2\text{h}$, une augmentation de la valeur de gap optique avec l'augmentation de temps, du à l'augmentation de la valeur maximale de la transmittance. Pour le temps de recuit égal à 2,5h, la valeur gap optique augment à $E_g = 3,65\text{ eV}$. Cette augmentation due à la pauvre en O_2 et riche en Ti.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

[1]	Selma Kebaili, Effet de dopage à l'erbium sur les propriétés physique et photo catalytique de couches minces de TiO ₂ , Mémoire de master, Université M'hamed Bougara-Boumerdes, (2017) p.11.12.
[2]	Aounallah Moufida, Étude des propriétés physiques de couches minces de TiO ₂ élaborée par voie Sol Gel, Mémoire de master, Université Larbi Tebessi – Tébessa, 2016.
[3]	Christine Kertesz, structure et propriétés amphotères de gels de dioxyde de titane, thèse de doctorat, Université paris vi, (1991) p.45.
[4]	Ben Mebrouk Samia et Mokaddam Rabab, Electrodeposition et caractérisation D'oxyde de titane sur verre conducteur, Mémoire de master Académique, Université D'El Oued, (2014) p.5.
[5]	Yassine Bouachiba, Synthèse de films TiO ₂ et étude structurale et optique, Mémoire magister, Université Mentouri Constantine, (2018) p.12.
[6]	Akmoun Dalila, Aourir Fouzia, Effet du co-solvant sur les propriétés structurales et morphologiques des xérogels de TiO ₂ dopé cérium, Mémoire de Master, Université A. MIRA – Bejaïa, (2016) p.6.
[7]	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) p.7.
[8]	Mecheri Fatima, Préparation et caractérisation des nano-cristallites de TiO ₂ Effets des conditions préparatoires, Mémoire de master, Université Kasdi Merbah Ouargla, (2014) p.21.
[9]	Ait Braham Jugurtha, Yaici Sofiane, Elaboration des couches minces de TiO ₂ , TiO ₂ dopé Ag, et nanocomposites Ag/TiO ₂ par voie sol-gel. Caractérisations structurales et optiques, Mémoire de master, Université Abderrahmane Mira de Béjaia, (2016) p.12.
[10]	Chelouche Salim, Propriétés des fenêtres optiques Zn O : Al pour cellules solaires en couches minces à base de CIGS, Mémoire de magister, Université Ferhat Abbas – Setif- Ufas (Algerie), (2012) p.18.

Références bibliographiques

[11]	Elhelli Saliha, Contribution à l'étude structurale et physique des couches minces deTiO ₂ Obtenues avec la méthode sol-gel, Mémoire de master, Université Kasdi Merbah Ouargla, (2014) p.4.5.6.
[12]	Attallah Mourad, Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de silicium, obtenues par voie sol-gel, Mémoire de master, Université Mentouri-Constantine, (2010) p.7.
[13]	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) P. 29.
[14]	Heider Dehdouh, Propriétés physico-chimiques des couches minces de l'oxyde de titane. Effet de la concentration, Mémoire de magister, Université Mentouri-Constantine, (2009) p.40.
[15]	Certech asbl, Sol-Gel, Cahier technologique, Centre de ressources technologique en chimie , BELGIUM, la page 7.
[16]	Taklit Asma, Dopage et caractérisation des couches minces d'oxyde de titane (TiO ₂) Elaboré par voie sol-gel : L'effet du taux de chlorure d'Aluminium, Mémoire de master, Université de Biskra, (2017) p.25.27.
[17]	Chala Saadia, L'effet de dopage par l'aluminium sur les propriétés des couches minces de TiO ₂ élaboré par voie sol –gel (spin coating), Mémoire de master, Université de Biskra, (2017) p.9.
[18]	Ghazzal Mohamed Nawfal, Développement et validation d'un test pour déterminer les propriétés photo catalytiques de surfaces autonettoyantes : application aux couches minces de TiO ₂ , Thèse de doctorat,(2008) p.11.12.
[19]	Zeribi Fatma, Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de titane (TiO ₂) à différent nombre du couches par voie sol –gel (spin coating), Mémoire de master, Université de Biskra, (2018) p.31.
[20]	Thi Trang Phan, Elaboration et caractérisation électrochimique de revêtements sol-gel hybrides pour la protection d'un acier au carbone contre la corrosion.
[21]	Manuel Houmard , Revêtements sol gel TiO ₂ -SiO ₂ naturellement super hydrophiles visant à développer des surfaces à nettoyage accure, Thèse de Doctorat, (2009) p.35.
[22]	Christos Sarantopoulos, photo catalyseurs a base de TiO ₂ préparés par infiltration chimique en phase vapeur (CVI) sur supports microfibreux, thèse de Doctorat, (2007) p.16. N° d'ordre : 2523.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

[23]	Boulmelh Salah, Elaboration et caractérisation d'un dépôt de couche minces d'oxyde de zinc par spray pyrolyse, Mémoire de Magister, Université de Constantine, (2015) p.22.
[24]	AtefAtyaoui, Elaboration de TiO ₂ sous forme de couche mince dopée et nanotubulaire : caractérisation électrochimique et performance photocatalytique, Thèse de doctorat, Université Tunis El Manar, (2013) p.16.
[25]	Quentin Le Trequesser, Synthèse de nanoparticules de dioxyde de titane de morphologies contrôlées : localisation, quantification et aspects toxicologiques de la cellule à l'organisme pluricellulaire, Thèse de doctorat, L'université De Bordeaux, (2015) p.21.
[26]	Gazaout Samira et Djebabra Sara, Etude photo catalytique des poudres nano métrique de TiO ₂ pure et dopées par Ag préparé par sol gel), Mémoire de Master, Université Larbi Ben Mhidi Oum El Bouaghi, (2018) p.19.
[27]	Guitoume Djamel Eddine, Elaboration Et Etude Des Couches Minces Photo-Catalytiques A Base De Tio ₂ -Fe ₂ o ₃ , Mémoire de Magister, Université Mentouri-Constantine, (2008) p.18.
[28]	Medjaldi Farida, Préparation et caractérisation de couches minces d'oxyde de titane (TiO ₂) et du couple d'oxydes (TiO ₂ /SnO ₂), Mémoire de Magister, Université Mentouri Constantine, (2012) p.17.
[29]	Ménana Haddou, Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène : procédés Fenton, photo-Fenton et photocatalyse, Thèse de doctorat, Université de Toulouse (2010) p.41.
[30]	Imane Sayah, Etude de revêtements photocatalytiques à base de dioxyde de titane nanostructuré élaborés par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive, Thèse de doctorat, université de Belfort –Montébeliard, (2014) p.7.
[31]	Jérôme Guillot, Couches minces d'oxynitride de titane : la réactivité comme moyen original de caractérisation physico – chimique, Thèse De Doctorat, Université de Bourgogne, (2002) p.08.
[32]	Belarbi Moussaab, contribution à la modélisation des paramètres électrique des cellules solaires sensibilisées par colorant, Thèse de doctorat, Université Abou - Bekr Belkaid Tlemcen, (2016) p.23.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

[33]	https://www.holmarc.com/dip_coating_unit_IR.php ,22 AVRIL 2019.
[34]	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), p 60.
[35]	Hannechi 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.
[36]	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 Khider-Biskra, (2013).
[37]	Guedri Aimane,Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO élaboré par spray pyrolyse ,Mémoire de Master(2016) p 33.
[38]	Mounir Sahli, Synthèse, élaboration et caractérisation des nano composites à base de magnésium pour le stockage solide d'hydrogène, Mémoire de Doctoat, Universite Des Freres Mentouri De Constantine,(2015) p64.
[39]	http://www.jascoint.co.jp/asia/products/spectroscopy/uv/v770.html 27/05/2019.

Résumé

Les couches minces de TiO_2 ont été déposées sur des substrats en verre par la méthode chimique **Sol-Gel** "dip coating". Les propriétés structurales, optiques et morphologique ont été étudiées en fonction du temps de recuit (1h, 1h 30 min, 2h et 2h30 min) pour la même température de recuit 500°C .

Le résultat des images MEB obtenus montre que l'état de la surface des couches minces TiO_2 est n'est pas uniforme, et présentent quelques fissures et des zones vierges. L'analyse des résultats de la composition chimique des couches minces TiO_2 explique la relation proportionnelle entre le temps de recuit et la teneur en Ti.

L'étude montre que les couches minces de dioxyde de titane TiO_2 cristallisent dans la phase anatase, d'oxyde de titane pour un temps de recuit varié entre $t=1\text{h}$ et $t=2.5\text{h}$, la cristallinité de la couches traitée à 2,5 heures est faible où elle présente un pic avec une faible intensité.

Les films TiO_2 sont transparentes dans le visible et opaques dans l'UV.

Le gap optique diminue légèrement quand le temps de trempage augmente, $t=2\text{h}$ il ya un grande transmittance. Si $t=1\text{h}$ et $t=1.5\text{h}$, la valeur de gap optique diminue avec l'augmentation de la température de recuit.

Une augmentation de la valeur de gap optique avec l'augmentation de temps, du à l'augmentation de la valeur maximale de la transmittance. Pour le temps de recuit égal à 2,5h, la valeur gap optique augmente à $E_g= 3,65\text{ eV}$. Cette augmentation due à la pauvre en O_2 et riche en Ti.

Mots clés :

TiO_2 , Couches minces, Dip coating, DRX, Transmittance, Sol-Gel, Gap optique.

Abstract

Thin films of TiO₂ were deposited on glass substrates by the chemical Sol-Gel dip coating method. The structural, optical and morphological properties were studied as a function of the annealing time (1h, 1h 30 min, 2h and 2h30 min) at the same annealing temperature 500 ° C.

The result of the SEM images obtained shows that the surface state of the TiO₂ thin films is not uniform, and have some cracks and virgin areas. The analysis of the results of the TiO₂ thin film chemical composition explains the proportional relationship between the annealing time and the Ti content.

The study shows that titanium dioxide TiO₂ thin films crystallize in the anatase phase, titanium oxide for a varied annealing time between $t = 1h$ and $t = 2.5h$, the crystallinity of the coating treated with 2.5 hours is low where it has a peak with low intensity.

TiO₂ thin films are transparent in the visible and opaque in the UV. The optical gap decreases slightly when the annealing time increases, $t = 2h$ there is a large transmittance. If $t = 1h$ and $t = 1.5h$, the optical gap value decreases with increasing annealing temperature.

An increase in the value of the optical gap with the increase of time, due to the increase of the maximum value of the transmittance. For the annealing time equal to 2.5h, the optical gap value increases to $E_g = 3.65$ eV. This increase due to poor in O₂ and rich in Ti.

Keywords :

TiO₂, Thin Films, Dip Coating, DRX, Transmittance, Sol-Gel, Optical Gap.

ملخص

ترسبت الطبقات الرقيقة لـ TiO_2 على ركائز زجاجية بواسطة طريقة الطلاء الكيميائي Sol-Gel "dip coating". تمت دراسة الخواص التركيبية والبصرية والمورفولوجية كدالة لوقت التلدين (ساعة، ساعة و 30 دقيقة، ساعتين و ساعتين و 30 دقيقة) لنفس درجة حرارة الصلب 500 درجة مئوية.

نتيجة الصور التي تم الحصول عليها SEM تبين أن حالة سطح الطبقات الرقيقة TiO_2 ليست موحدة، ولها عدد قليل من الشقوق والمناطق الفارغة. يوضح تحليل نتائج التركيب الكيميائي للفيلم الرقيق TiO_2 العلاقة التناسبية بين درجة حرارة الصلب وكمية Ti.

توضح الدراسة أن الأفلام الرقيقة من ثاني أكسيد التيتانيوم TiO_2 تتبلور في الطور anatase ، وأكسيد التيتانيوم لفترة التلدين المتفاوتة بين $t = 1h$ و $t = 2.5h$ ، بلورة الطبقة المعالجة بـ 2.5 ساعات منخفضة حيث لديها ذروة مع كثافة منخفضة.

تكون أفلام TiO_2 شفافة في الصورة الشفافة وغير الشفافة في الأشعة فوق البنفسجية. كما تقل الفجوة الضوئية قليلاً عندما يزداد وقت النقع، حيث تكون هناك نفاذية كبيرة. إذا كانت $t = 1h$ و $t = 1.5h$ ، فإن قيمة الفجوة البصرية تقل مع زيادة درجة حرارة الصلب.

زيادة في قيمة الفجوة الضوئية مع زيادة الوقت ، بسبب زيادة الحد الأقصى لقيمة النفاذية. بالنسبة للوقت الصلب الذي يساوي 2.5 h ، تزداد قيمة الفجوة الضوئية إلى $E_g = 3.65 eV$. هذه الزيادة بسبب نقص في كمية الأكسجين وزيادة في كمية التيتانيوم.

كلمات مفتاحية:

TiO_2 ، الأفلام الرقيقة ، طلاء الغمس ، DRX ، النفاذية ، Sol-Gel ، الفجوة البصرية.