

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

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

**UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE**

N° d'ordre :.....

Série :.....

**MEMOIRE PRESENTE POUR OBTENIR
LE DIPLOME DE MAGISTER EN PHYSIQUE
Spécialité : Cristallographie**

Présenté par

AYADI Meriem

***ELABORATIONS ET CARACTERISATIONS
DE COUCHES MINCES D'OXYDE DE TITANE (TiO₂)
OBTENUES PAR LA METHODE SOL-GEL***

Devant le jury :

Président : R. BENSABA
Rapporteur : K. LATROUS
Examineurs : N. BOUKHEIT
B. BOUDINE

Professeur, Université Mentouri Constantine
Maître de C, Université Mentouri Constantine
Maître de C, Université Mentouri Constantine
Maître de C, Université Mentouri Constantine

Soutenu le :.....

REMERCIEMENTS

Mes remerciements les plus distingués s'adressent au Docteur LATROUS Khalil, maître de conférences au département de physique, qui a dirigé ce travail. Tout au long de ce parcours j'ai pu apprécier sa rigueur, sa compétence, son aide précieuse, sa patience, et j'ai pu ainsi profiter de ses connaissances et de ses conseils. Je lui exprime aujourd'hui toute ma gratitude et ma reconnaissance.

J'exprime ma gratitude au professeur BENSABA Rabah, responsable de l'équipe optocéramiques au sein du laboratoire de céramiques de Constantine, qui malgré ses lourdes tâches a bien voulu présider le jury de mon mémoire.

Je suis très particulièrement sensible à l'honneur que me fait le Docteur BOUKHEIT Nahmène, maître de conférences et chef du département de physique en acceptant de faire partie du jury, afin d'examiner mon travail.

Je remercie vivement le Docteur BOUDINE Boubakar, maître de conférences au département de physique en acceptant d'examiner ce travail.

Un grand merci au professeur AIDA Salah pour ses précieuses indications apportées lors des mesures électriques et dont l'apport et le soutien moral n'a pas cessé pendant toute la période de réalisation de ce travail.

Je remercie tout particulièrement messieurs SAOUCHI Abdelhamid et MESKALDJI Samir pour l'aide précieuse qu'ils m'ont apportée.

Je remercie également mes amies : D. Lynda, A. Sonia et M. Wafa pour leur soutien et leurs conseils ; ainsi que mes amies de la promotion 2004 : B. Leila, K. Djahida, B. Aicha, B. Feiza et A. Dounia.

Enfin, mes remerciements vont à l'ensemble des étudiants post-gradués et en particulier à mes collègues de cristallographie.

SOMMAIRE

	Pages
INTRODUCTION GENERALE.....	1-4
PREMIER CHAPITRE : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....	5-38
I.1 - GENERALITES SUR LES COUCHES MINCES.....	6
I.2 - SYNTHESES CLASSIQUES DES COUCHES MINCES.....	7
I.2.1 - DEPOSITION CHIMIQUE EN PHASE VAPEUR «CVD».....	7
I.2.2 - PULVERISATION CATHODIQUE OU SPUTTERING.....	7
I.2.2.1 - PULVERISATION CATHODIQUE DIRECTE.....	8
I.2.2.2 - PULVERISATION CATHODIQUE REACTIVE.....	8
I.2.3 - SPRAY PYROLYSE.....	8
I.3 - LA METHODE SOL-GEL.....	8
I.3.1 - ETAPE PHYSICO-CHIMIQUE.....	11
I.3.1.1 - SOLUTION A BASE D'UN PRECURSEUR INORGANIQUE.....	11
I.3.1.2 - SOLUTION A BASE D'UN PRECURSEUR ORGANIQUE.....	12
I.3.1.2.1 - LA REACTION D'HYDROLYSE.....	12
I.3.1.2.2 - LA REACTION DE CONDENSATION.....	13
I.3.1.2.3 - LA REACTION DE POLYCONDENSATION.....	13
I.3.1.2.4 - LA TRANSITION SOL-GEL.....	14
I.3.1.2.5 - PARAMETRES ET CINETIQUES DE REACTIONS.....	16
I.3.2 - ETAPE DE DEPOT	17
I.3.2.1 - DIFFERENTS PROCEDES DE DEPOT	17
I.3.2.1.1 - CENTRIFUGATION OU SPIN COATING	17
I.3.2.1.2 - TREMPAGE TIRAGE OU DIP COATING	19
I.3.3 - ETAPE DE SECHAGE DES COUCHES MINCES	20
I.3.4 - ETAPE DE DENSIFICATION.....	22
I.4 - LES AVANTAGES DE LA METHODE SOL-GEL.....	22

I.5 - LE DIOXYDE DE TITANE	24
I.5.1 - CRISTALLOGRAPHIE DU DIOXYDE DE TITANE	25
I.5.1.1 - LA STRUCTURE ANATASE	25
I.5.1.2 - LA STRUCTURE BROOKITE.....	26
I.5.1.3 - LA STRUCTURE RUTILE.....	26
I.5.1.4 - STRUCTURE DES PHASES HAUTE PRESSION.....	28
I.5.2 - SYNTHÈSE DU DIOXYDE DE TITANE	29
I.5.3 - LE DIOXYDE DE TITANE EN TECHNOLOGIE	32
I.5.3.1 - LES SYSTEMES PHOTOVOLTAÏQUES.....	34
I.5.3.2 - LES SYSTEMES PHOTOCATALYTIQUES	35
I.5.3.3 - LES SYSTEMES ELECTROCHROMES	37
I.5.4 - QUELQUES PROPRIETES DU DIOXYDE DE TITANE	38
DEUXIEME CHAPITRE : PROCEDURES EXPERIMENTALES	39-55
II.1 - ELABORATION DES COUCHES MINCES	40
II.1.1 - PREPARATION DE LA SOLUTION DE TREMPAGE.....	40
II.1.2 - NETTOYAGE DES SUBSTRATS.....	41
II.1.3 - DISPOSITIF DE DEPOT PAR DIP COATING.....	41
II.1.4 - OPTIMISATION DES PARAMETRES DE DEPOT.....	44
II.1.5 - DEPOT DE COUCHES MINCES	45
II.2 - TECHNIQUES DE CARACTERISATION	49
II.2.1 – SPECTROSCOPIE.....	49
II.2.1.1 - SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE.....	49
II.2.1.2 - SPECTROSCOPIE FTIR.....	51
II.2.2 - DIFFRACTION DES RAYONS X.....	52
II.2.3 – MESURES ELCTRIQUES.....	54
TROISIEME CHAPITRE : RESULTATS ET DISCUSSIONS	56-91
III.1 - ETUDES DES PROPRIETES OPTIQUES	57

III.1.1 - COMPORTEMENT DANS L'ULTRA VIOLET ET LE VISIBLE	57
III.1.1.1 - INLUENCE DE LA MULTIPLICITE DES COUCHES.....	58
III.1.1.2 - INFLUENCE DU TEMPS DE RECUIT.....	59
III.1.1.3 - INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE RECUIT.....	61
III.1.1.4 - INFLUENCE DE LA CONCENTRATION.....	65
III.1.2 - EXPLOITATION DES SPECTRES UV-VISIBLE.....	66
III.1.3 - CALCUL DE LA LARGEUR DE QUEUE DE BANDE OU DESORDRE.....	69
III.1.4 - SPESTROSCOPIE INFRA ROUGE PAR TRANSFORME DE FOURIER.....	72
III.2 - ETUDES DES PROPRIETES STRUCTURALES.....	77
III.2.1 - SPECTRES DE DIFFRACTION DES RAYONS X.....	77
III.2.2 - DETERMINATION DE LA TAILLE DE GRAIN	82
III.3 - PROPRIETES ELECTRIQUES.....	86
CONCLUSION GENERALE.....	92-94
BIBLIOGRAPHIE.....	95-102

INTRODUCTION

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Les applications des couches minces d'oxyde de titane TiO_2 ont connu un développement accéléré ces dernières décennies et notamment en: microélectronique [1], protection contre la corrosion [2], cellules solaires [3], réacteurs photocatalytiques [4] systèmes électrochromes [5] ou tout simplement pour des besoins décoratifs [6].

Il est devenu alors important de maîtriser les processus de leurs élaborations, ainsi que l'influence des différents paramètres qui impriment au matériau fini ses propriétés. En effet, les limites d'utilisation d'un matériau donné sont souvent les limites de ses propriétés.

Dans notre travail, nous nous sommes fixé pour but d'élaborer des couches minces de dioxyde de titane TiO_2 , par la voie Sol-Gel. Nous avons opté pour le procédé dip-coating ou trempage-tirage. Comme précurseur nous avons choisis un précurseur organométallique, à savoir le tétrabutylorthotitanate de formule chimique $Ti(OC_4H_9)_4$. La synthèse étant réalisé en milieu acide.

Les substrats utilisés sont des lames de verre de silice. Toutes les couches minces ont été réalisées avec une seule vitesse de tirage $v_t = 0,625\text{mms}^{-1}$.

Notre choix pour la méthode Sol-Gel, s'explique par la souplesse de synthèse qu'elle offre. En effet, du moment que nous travaillons en solution, nous pouvons envisager l'élaboration de couches minces composées en partant tout simplement de deux ou même plusieurs précurseurs. Comme le mélange se fait en solution, donc au niveau moléculaire, nous aurons une grande homogénéité de la solution de dépôt. Cette perspective risque d'ouvrir la voie à la conception de nouveaux matériaux composites.

Bien entendu le choix de la voie Sol-Gel est aussi guidé par les nombreux avantages qu'elle offre par rapport aux autres techniques d'élaborations [7].

INTRODUCTION GENERALE

Pour l'élaboration de nos couches minces nous avons utilisé deux solutions de dépôt de concentration en alkoxyde C_1 et $C_2 = \frac{3}{2}C_1$.

Le dépôt des couches minces sur le substrat se fait dans les conditions de température et d'humidité de la salle de préparation.

Les matériaux obtenus sont amorphes, ils nécessitent donc des recuits thermiques à haute température. Nous avons effectués des recuits thermiques dans la gamme de température allant de $300^{\circ}C$ à $600^{\circ}C$. La limitation en température de recuit est imposée par la température de ramollissement du substrat.

Pour caractériser les propriétés des matériaux obtenus, nous avons utilisés diverses techniques d'investigation.

L'analyse calorimétrique différentielle ou DSC, nous a permis de cerner le domaine de température de cristallisation du gel obtenu.

La diffraction des rayons X ou DRX, nous a permis dans un premier temps de connaître la nature des phases présentes dans le matériau cristallisé. Nous avons ainsi pu suivre l'évolution structurale des couches minces et notamment la transformation Anatase-Rutile. De plus, nous avons pu nous faire une idée sur l'évolution de la taille des grains avec la température de recuit.

Les techniques spectroscopiques classique, UV-Visible et Infra rouge, nous ont été d'une grande utilité pour la caractérisation des propriétés optiques des échantillons.

Nous avons pu ainsi par exploitation des spectres d'absorption dans le domaine UV-Visible de suivre l'évolution de l'indice de réfraction ainsi que de la porosité avec la température et le temps de recuit. La détermination de la queue de bande d'absorption, nous a permis de mesurer le « désordre », mettant ainsi en évidence la transition Antase-Rutile.

INTRODUCTION GENERALE

Enfin, par utilisation de la technique dite deux pointes, nous avons pu suivre les propriétés électriques des couches minces que nous avons élaborées.

Le dioxyde de titane TiO_2 est de plus en plus utilisé aussi bien par les technologies classiques que dans les nouvelles technologies. En plus de sa disponibilité sur le marché, c'est un matériau chimiquement stable et biodégradable.

Son utilisation est liée d'une part à la grande valeur de son indice de réfraction (plus grand que 2,5), et d'autre part à sa constante diélectrique élevée.

Les couches minces de dioxyde de titane sont surtout utilisées comme composants dans les dispositifs optoélectroniques, les sondes, les cellules solaires, les systèmes photocatalytiques et les systèmes électrochromes.

Le premier chapitre de ce mémoire sera une étude bibliographique consacré aux couches minces, aux différentes techniques d'élaboration et en particulier à la synthèse par la méthode Sol-Gel.

Le second chapitre sera quant à lui, consacré aux différentes techniques d'investigations et de caractérisations.

Dans le troisième chapitre, nous présenterons nos résultats et nous les commenterons.

PREMIER CHAPITRE

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Dans cette revue bibliographique, nous allons essayer, de faire le point sur l'état des connaissances actuelles et ce aussi bien sur les techniques d'élaboration des couches minces que sur le dioxyde de titane TiO_2 .

Nous commencerons dans un premier temps par quelques données générales sur les couches minces, puis nous décrirons ensuite les techniques classiques utilisées pour leurs synthèses. Nous exposerons ensuite, de manière détaillée l'élaboration de couches minces en solution par la voie Sol-Gel, pour terminer enfin par quelques données utiles sur le dioxyde de titane.

I.1 - GENERALITES SUR LES COUCHES MINCES

On appelle couche mince un matériau dont l'une des dimensions, en général l'épaisseur, est très très petite devant les deux autres dimensions. Cette faible distance entre les deux surfaces limites du matériau entraîne une perturbation des propriétés physique selon cette dimension [8].

L'intérêt des couches minces provient de la particularité des propriétés physicochimiques acquise par le matériau selon cette direction. C'est pourquoi les couches minces jouent un rôle de plus en plus important en nanotechnologie. Pour ne rien gâcher, elles représentent un enjeu économique et cela est du au fait de la relative simplicité des techniques de leur mise en œuvre, donc du faible coût de leur élaboration.

De nos jours, une grande variété de matériau est utilisée pour produire des couches minces. A titre d'exemples, nous pouvons citer : les métaux, les alliages métalliques, les composés réfractaires (oxydes, nitrures, carbures,...), les composés intermétallique et les polymères.

Les applications des couches minces connaissent un développement de plus en plus accéléré, et notamment ces deux dernières décennies.

I.2 - SYNTHÈSES CLASSIQUES DES COUCHES MINCES

Les méthodes d'élaborations des couches minces sont nombreuses et variées. Après une brève description de ces techniques, nous présentons de manière assez détaillée la dernière voie développée, à savoir la méthode Sol-Gel.

Le choix d'une technique particulière de synthèse dépend de plusieurs facteurs [9]. Nous citons en autres : le matériau à déposer, la nature du substrat, l'application désirée, ...

I.2.1 - DEPOSITION 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 [10].

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.

I.2.2 - PULVERISATION CATHODIQUE OU SPUTTERING

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

Cette technique permet d'obtenir des couches minces : stoechiométriques, ayant une faible résistivité électrique, et de transmission énergétique moyenne dans le visible.

Les inconvénients de cette technique sont ceux déjà mentionné pour la CVD. Il existe deux variantes de cette techniques : la pulvérisation directe et la pulvérisation réactive.

I.2.2.1 - PULVERISATION 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 [11]. Sous l'impact des cations du plasma, des atomes sont arrachés à la cathode et viennent ainsi se déposer sur le substrat (anode).

I.2.2.2 - PULVERISATION CATHODIQUE REACTIVE

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.

I.2.3 - SPRAY PYROLYSE

Une solution de deux ou plusieurs composés réactifs est vaporisée puis projeté à l'aide d'un atomiseur sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation thermique de la réaction chimique entre les composés réactifs et le substrat. L'expérience peut être réalisée soit à l'air, soit sous atmosphère contrôlée [12].

I.3 - LA METHODE SOL-GEL

Depuis l'antiquité, le verre était fabriqué par la fusion d'un sable de silice auquel on ajoute des fondants tels que : la soude, la potasse et la chaux. La fusion pâteuse d'un tel mélange ou gel, permet de le travailler à façon : coulage de verre plat, moulage de motifs à trois dimensions et soufflage de verre creux. Ces dernières décennies ont vu l'émergence d'une nouvelle voie d'élaboration, qui permet d'obtenir du verre sans passer par la fusion. Cette nouvelle technique de synthèse est connue sous le nom de méthode *Sol-Gel*. En effet, ce nouveau procédé permet l'élaboration du verre par

simple polymérisation de précurseurs moléculaires en solution. Cette technique a ainsi offert aux verriers la possibilité de développer des méthodes d'élaboration originales, particulièrement performantes pour les dépôts de revêtements. Historiquement, la première synthèse par ce procédé d'un verre de silice a été décrite par un chimiste français, J.J. Ebelmen, lors de la séance de l'Académie des sciences du 25 Août 1854. Selon ses observations, sous l'action d'une atmosphère humide un éther silicique se transforme progressivement en une masse solide transparente qui n'est autre que de la silice comparable au cristal de roche le plus limpide. Le procédé Sol-Gel était né. Cependant, il a fallu attendre près d'un siècle pour que cette idée soit reprise par l'industrie verrière.

L'idée de base du procédé sol-gel ; qui est l'abréviation de *Solution-Gélification* ; consiste à hydrolyser grâce à l'humidité de l'air un précurseur de la solution, afin d'obtenir un sol (suspension de petites macromolécules de taille inférieure à 10 nm). Le gel (solide amorphe élastoplastique, formé par un réseau réticulé tridimensionnel) est obtenu par polymérisation du sol. Un prétraitement thermique de séchage à une température voisine de 100°C , suivi d'un recuit thermique à une température appropriée, permet de densifier ce gel conduisant ainsi à un matériau solide.

De nos jours, les procédés de synthèse par la voie Sol-Gel désignent un nouveau type d'élaboration de matériaux en solution à partir de précurseurs moléculaires. Plus précisément, on appelle procédé Sol-Gel, tout procédé qui permet d'élaborer un solide à partir d'une solution en utilisant un sol ou bien un gel dans l'étape intermédiaire.

Le premier brevet Sol-Gel a été déposé en 1939 en Allemagne par Schott Glaswerke [13] pour la réalisation de rétroviseurs d'automobiles. Plusieurs autres brevets ont suivis pour la production d'autres produits, en particulier des revêtements permettant d'accroître le contraste optique des écrans cathodiques. L'intérêt scientifique a été beaucoup plus tardif et le premier congrès international « Glass and Glass Ceramics from Gels » ne s'est tenu qu'en 1981 à Padoue.

Depuis, les progrès ont été rapides et le procédé Sol-Gel s'est étendu à d'autres domaines : les céramiques, les matériaux hybrides ou organominéraux et même depuis peu aux biomatériaux [14].

L'originalité du procédé Sol-Gel réside dans l'obtention en solution et à basse température ; c'est donc de la chimie douce ; d'un solide ou d'une poudre de structure généralement amorphe qui fournit un matériau amorphe ou cristallin par recuit thermique ultérieur. Cette méthode permet notamment, l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (monolithes, films minces, fibres, poudres). Cette grande diversité, tant de matériaux que de mise en forme, a rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques comme l'optique [15-16], l'électronique [1] et les biomatériaux [14].

Parmi les principaux facteurs qui contrôlent ce processus, nous pouvons citer : le taux d'humidité et la température de la salle de préparation, le pH de la solution, la nature du catalyseur, la concentration de la solution de dépôt.

De manière Synoptique, nous pouvons dire que le processus Sol-Gel se fait en quatre grandes étapes :

1. Etape physico-chimique où prédominent les paramètres chimiques, c'est en fait l'étape de préparation de la solution de dépôt
2. Etape de dépôt des couches minces, où les paramètres physico-chimiques jouent un rôle important. C'est à cette étape que se forme la couche mince de gel.
3. Etape de séchage, où la température joue un rôle fondamental. C'est à cette étape que se forme la couche mince de xérogel amorphe.
4. Etape de densification où les paramètres physiques et mécaniques influent grandement sur les performances de la couche finale. Dans cette étape de traitements thermiques, se forme le matériau cristallin et acquiert ses propriétés finales.

I.3.1 - ETAPE PHYSICO-CHIMIQUE

Les processus Sol-Gel utilisent comme précurseurs des composés aussi bien minéraux qu'organiques. La synthèse, le comportement réactionnel et les propriétés physiques des alkoxydes ont été largement étudiés [17-18].

Selon que le précurseur soit inorganique ou organométallique, on utilise l'une des méthodes de préparation des solutions décrite ci-dessous.

I.3.1.1 - SOLUTION A BASE D'UN PRECURSEUR INORGANIQUE

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



Nous voyons que selon les réactions ci-dessus qu'en milieu acide, par augmentation du pH de la solution, il peut se former un des deux types de ligands suivants :



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

I.3.1.2 - SOLUTION A BASE D'UN PRECURSEUR ORGANIQUE

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

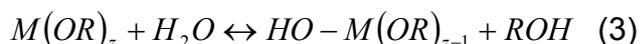
Les alkoxydes métalliques doivent être d'une grande pureté et présenter une solubilité élevée dans une grande variété de solvants. Cette condition de grande solubilité ne peut généralement être réalisée que dans des solvants organiques [19].

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

La synthèse chimique menant au gel se fait en trois phases : l'hydrolyse, la condensation et la polycondensation ou phase de polymérisation.

I.3.1.2.1 - LA REACTION D'HYDROLYSE

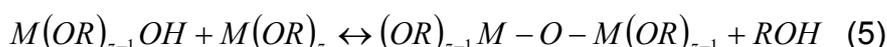
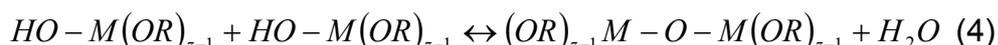
C'est une réaction chimique où un groupement hydroxyle $(OH)^-$ se lie à une molécule $M(OR)_z$ de l'alkoxyde métallique pour former une liaison $HO-M(OR)_{z-1}$. La réaction d'hydrolyse se fait donc par l'absorption d'une molécule d'eau et la formation d'une molécule d'alcool correspondant au radical R , selon la réaction :



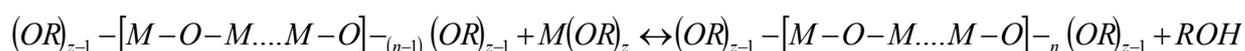
Durant cette phase plusieurs groupements actifs $HO-M(OR)_{z-1}$ se forment en même temps. Si aucune précaution particulière n'est prise, ces réactions mènent rapidement à la condensation des particules d'oxydes et d'hydroxydes insolubles. Ce qui rend rapidement la solution instable, donc inexploitable. En effet, comme l'hydrolyse se produit avec l'humidité de l'air, on constate l'apparition en suspension dans la solution, de précipités filamenteux et glaireux d'hydroxydes insolubles. Pour éviter cette précipitation précoce, on doit stabiliser la solution.

I.3.1.2.2 - LA REACTION DE CONDENSATION

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



Et de manière générale :

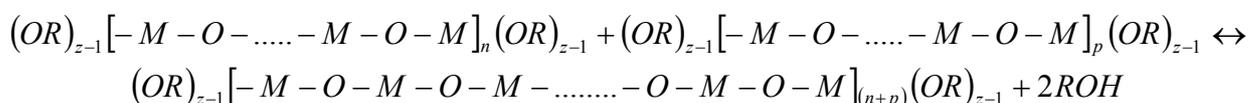


L'indice n est un entier naturel, il représentant le degré de polymérisation de la réaction. Si n est petit, inférieur à 10, la chaîne linéaire est appelée oligomère d'ordre n . Nous constatons donc, que durant la phase de polycondensation, chaque atome d'oxygène devient un pont reliant deux atomes du métal M .

Comme ce type de réactions est équiprobable pour les trois directions de l'espace, il se forme donc un réseau réticulé à trois dimensions appelé « fraction gel ». A partir de cet instant, l'amas précédent continue de grossir en incorporant d'autres molécules du précurseur modifié ; et ce de manière équiprobable dans les trois directions de l'espace ; ou tout simplement par l'incorporation d'autres « fraction gel », c'est la réaction de polycondensation.

I.3.1.2.3 - LA REACTION DE POLYCONDENSATION

Les oligomères de types $(OR)_{z-1} [O - M - \dots - O - M]_n (OR)_{z-1}$ de la phase précédente continuent leur condensation pour évoluer vers un gel, selon la réaction :



Avec $(n + p)$, un entier naturel appelé degré de polymérisation de la réaction. En fait, ce degré de polymérisation est de l'ordre d'une dizaine de million. Il se forme ainsi un réseau tridimensionnel d'oxyde métallique, $M_xO_{x/2}$, parfaitement stoechiométrique [20]. Lorsque toutes les liaisons auront été utilisées, le gel est formé. La transformation de la solution en un gel solide est alors appelée la transition Sol-Gel.

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

I.3.1.2.4 - LA TRANSITION SOL-GEL

Le schéma généralement adopté pour la gélification est celui de chaînes polymériques en croissance qui s'agglomèrent par condensation formant ainsi des amas.

Au cours de l'avancement des réactions d'hydrolyse et de condensation, les amas polymères sont créés. Lorsque l'un de ces amas atteint une dimension infinie, la viscosité devient également infinie : c'est le point de transition Sol-Gel. Lorsque toutes les liaisons auront été utilisées, le gel est formé. L'amas solide ainsi formé est en réalité une imbrication de chaînes macromoléculaires, formant une structure solide amorphe (figure 1). Cette structure contient encore des masses liquides emprisonnées [21], leurs éliminations nécessiteront donc un léger traitement thermique.

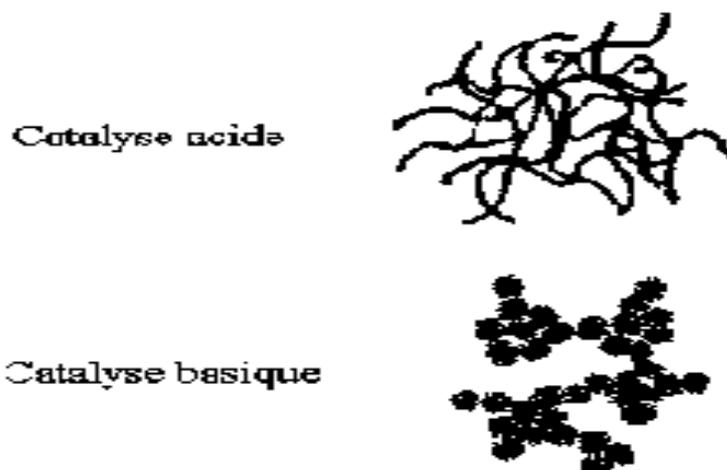


Figure 1 : Différentes morphologie des gels [23-24]

Les morphologies des chaînes polymères, indiquent :

- Q'un milieu acide favorise l'hydrolyse, et le gel adopte une configuration en chaînes (modèle reptal)
- Q'un milieu basique accélère la condensation, et le gel adopte une configuration en pelotes (modèle sphérique)

Le catalyseur agit donc directement sur la microstructure du matériau élaboré. Ce facteur interviendra également de façon importante sur la porosité de l'oxyde, ce qui conditionnera partiellement les propriétés physiques et donc les aptitudes d'utilisation du matériau sous forme de couche mince.

Sur un plan macroscopique, la transition peut être suivie par le comportement mécanique de la solution. Elle se traduit alors par l'augmentation de la viscosité de la solution [19,22]. L'évolution de la viscosité d'un sol, et celle de sa constante élastique, sont présentées schématiquement sur la figure 2. Où nous remarquons qu'à la formation complète du gel, la viscosité devient infinie, alors que la constante élastique tend vers une valeur finie G_{Max} . Comme toute réaction chimique, la transition Sol-Gel est sensible à son environnement tels que : la température et l'humidité, qui peuvent ainsi modifier la cinétique des réactions mises en jeux.

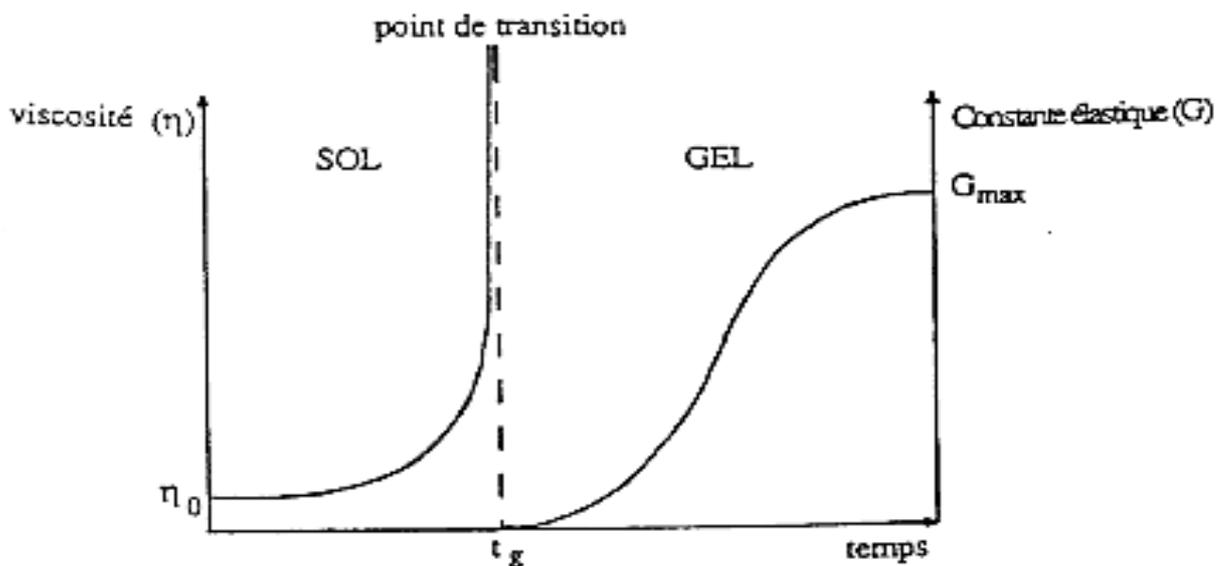


Figure 2 : Caractérisations macroscopiques de la transition Sol-Gel [22]

I.3.1.2.5 - PARAMETRES INFLUANT SUR LES CINETIQUES DE REACTIONS

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

Les cinétiques relatives des réactions, d'hydrolyse et de condensation, responsables de la croissance des amas polymères qui engendrent le réseau, imposent donc les caractéristiques du gel obtenu. Ces vitesses, et par la suite la viscosité de la solution, dépendent de plusieurs paramètres dont il faudrait tenir compte lors du choix du procédé d'élaboration des couches minces. La température et l'humidité de l'air sont les premiers paramètres à considérer lors de la préparation de la solution de dépôt. En effet, ils influent grandement sur les vitesses de réactions d'hydrolyse et de condensation. Le choix du précurseur se fait en fonction de la réactivité de l'alkoxyde ainsi que de la nature du matériau que l'on veut élaborer. Quant à la concentration de la solution, elle est surtout importante lors de l'étape de polycondensation. En effet, plus la solution est diluée et plus les molécules actives sont éloignées les unes des autres, ce qui aura pour conséquence de retarder la vitesse d'apparition du gel [25].

Comme les alkoxydes ne sont pas miscibles dans l'eau, il est donc nécessaire de mélanger les précurseurs, l'eau et éventuellement le catalyseur, dans un solvant commun. On utilisera de préférence l'alcool correspondant au ligand $-[OR]$ de l'alkoxyde. Cette précaution est prise afin d'éviter aussi d'éventuelles réactions entre les différents composants susceptibles de modifier les cinétiques de réactions. Le sol de départ est donc généralement une solution alcoolique.

Etant donnés les mécanismes réactionnels mis en jeu lors de la gélification, il semble évident que le pH va jouer un rôle important dans l'évolution des réactions. En effet les radicaux libres, hydronium $-(H_3O)^+$ et hydroxyle $-(OH)^-$, n'ont pas la même influence sur les deux types de réaction [23-24]. Le cation hydronium $-(H_3O)^+$ attiré par l'oxygène facilitera la substitution des groupements $-(OR)^-$ par $-(OH)^-$, donc la présence d'ions hydroniums $-(H_3O)^+$ favorisera la réaction d'hydrolyse. Alors que

l'anion hydroxyle $-(OH)^-$ attiré par le cation métallique M^{z+} privilégiera la formation de liaisons $M-O-M$, donc la présence d'anions hydroxyles $-(OH)^-$ favorisera la réaction de condensation.

I.3.2 - ETAPE DE DEPOT

Une fois la solution prête à déposition, il est possible de préparer le matériau souhaité sous différentes formes : couche mince, poudre ou massive. Il est à noter que l'élaboration de matériau sous une forme massive est très délicate. En effet, le séchage s'accompagnant d'une contraction, il est impératif que celle-ci doive se produire de façon homogène, isotrope et à très faible vitesse afin de conserver l'intégrité du matériau. Dans le cas contraire des craquelures apparaissent et le matériau peut se rompre en de nombreux fragments.

L'utilisation d'une solution apte à subir une transition Sol-Gel, permet l'élaboration de couches minces dont les épaisseurs peuvent être comprises entre une dizaine et quelques centaines de nanomètres. L'obtention de cette faible épaisseur est rendue possible grâce à la souplesse des procédés utilisés.

Plusieurs procédés ont été développés pour le dépôt de couches minces sur un substrat donné. Le choix du procédé dépend en grande partie des caractéristiques du substrat, telle sa géométrie ou sa taille. De plus, le choix du substrat peut être conditionné par l'utilisation ultérieure des couches minces élaborées.

I.3.2.1 - DIFFERENTS PROCEDES DE DEPOT

La voie Sol-Gel, compte essentiellement deux processus de dépôt : le procédé par centrifugation ou spin coating et le procédé par trempage tirage ou dip coating.

I.3.2.1.1 - CENTRIFUGATION OU SPIN COATING

Cette méthode consiste à déposer par centrifugation, une solution déposée en excès sur un substrat [26]. Cette technique a l'avantage d'être facilement mise en œuvre, pour des investissements modérés. De plus, elle donne d'excellents résultats

sur des substrats plans dont les dimensions sont de l'ordre du centimètre carré. On peut décomposer cette méthode de dépôt en quatre grandes phases (figure 3).

- Dépôt de quelques gouttes de la solution sur le substrat
- Application d'un mouvement de rotation, ce qui provoque l'écoulement du liquide vers l'extérieur du substrat
- Rotation à vitesse constante, ce qui permet d'éjection l'excès de liquide sous forme de gouttelettes, provoquant ainsi une diminution de l'épaisseur du film de façon uniforme.
- Evaporation des solvants les plus volatils, ce qui accentue la diminution de l'épaisseur du film déposé.

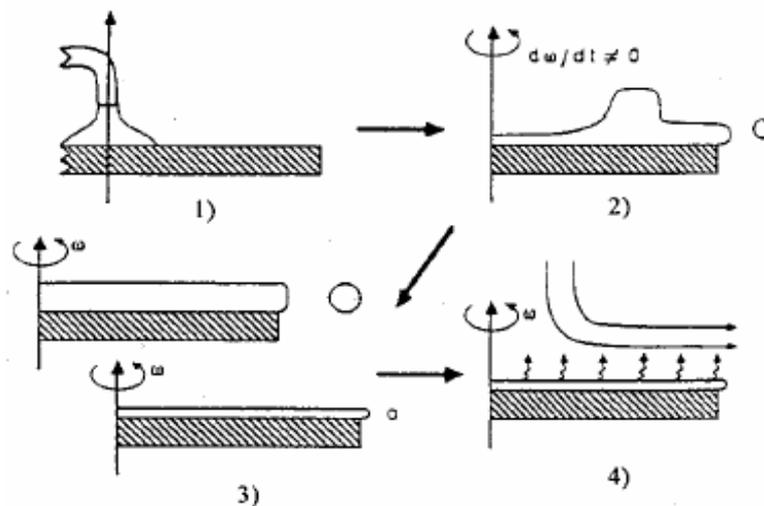


Figure 3 : Dépôt de couches minces par le procédé de centrifugation ou spin-coating

L'épaisseur de la couche mince obtenue par ce procédé peut être contrôlée. En effet, le modèle développé par Meyerhofer [27], permet le calcul de l'épaisseur du film déposé. Celle-ci est donnée par la relation empirique suivante :

$$e = C \left(\frac{3\eta v_e}{2\rho\omega^2} \right) \quad (6)$$

Avec :

e l'épaisseur du film, C une constante empirique, η la viscosité de la solution de dépôt, v_e la vitesse d'évaporation, ρ la masse volumique de la solution et ω la vitesse de rotation.

Nous voyons donc, qu'il est possible de contrôler l'épaisseur de la couche mince déposée. En fait, il faut maîtriser les paramètres d'élaboration : la viscosité de la solution et la vitesse de rotation. Pour une solution dont la viscosité est fixée ; donc la concentration est fixée ; pour maîtriser l'épaisseur du film il suffit de jouer sur la vitesse de rotation.

I.3.2.1.2 – TREMPAGE TIRAGE OU DIP COATING

Dans ce procédé un substrat, soigneusement lavé et séché, est immergé dans la solution de déposition. Il est ensuite retiré à vitesse constante dans un milieu humidifié contrôlé et à la température ambiante. Lors de la remontée le liquide va s'écouler sur le substrat. Celui restant à la surface du substrat se solidifie rapidement en une couche mince, suite à l'évaporation du solvant et à la réaction de polycondensation du sol.

Les différentes phases de ce processus de synthèse des couches minces sont illustrées par la figure 4.

L'épaisseur de la couche mince obtenue résulte de la compétition de six forces en présence : la viscosité du sol, la pression, la force de tirage, la force de gravitation, la tension superficielle, et le gradient de tension de surface [28]. Si la viscosité du liquide et la vitesse de tirage du substrat sont assez importants ; pour minimiser la courbure du ménisque ; l'épaisseur de la couche déposée est approchée [29] par la relation empirique suivante:

$$e = C \sqrt{\frac{\eta v_t}{\rho g}} \quad (7)$$

Avec :

e l'épaisseur de la couche mince, C une constante égale à 0.8 pour les liquides newtoniens [29], η la viscosité de la solution de dépôt, v_t est la vitesse de tirage, ρ la masse volumique de la solution, g la constante de gravitation universelle

Quand la vitesse de tirage du substrat et la viscosité sont faibles, ce qui est souvent le cas du procédé dip coating, la relation précédente est modifiée afin de tenir

compte de la tension de surface γ . L'épaisseur de la couche mince obtenue est alors approchée par une autre relation empirique [30]:

$$e = 0.94 \frac{(\eta v_t)^{2/3}}{\gamma^{1/6} \sqrt{\rho g}} \quad (8)$$

De la relation précédente, nous constatons qu'il suffit de moduler la vitesse de tirage du substrat et/ou la viscosité, c'est-à-dire la concentration de la solution, pour faire varier l'épaisseur du film déposé. Ces ajustements de la vitesse de tirage et de la concentration de la solution sont couramment utilisés pour maîtriser l'épaisseur de la couche mince désirée.

I.3.3 - ETAPE DE SECHAGE DES COUCHES MINCES

Les couches minces obtenues par les procédés précédents sont saturés en produits liquides résiduels : eau, solvant et éventuellement d'autres impuretés organiques. C'est pourquoi, il faudrait leur faire subir un séchage afin de les expurger de ceux-ci par évaporation. Le séchage de la couche déposée devient donc une phase importante, si on veut élaborer une couche mince de qualité. Elle correspond à l'évaporation des solvants résiduels par diffusion à travers les pores. Cette évaporation s'accompagne d'un effondrement de la structure provenant des forces capillaires P [28] induites à l'interface liquide-vapeur à l'intérieur des pores, comme l'illustre la figure 5.

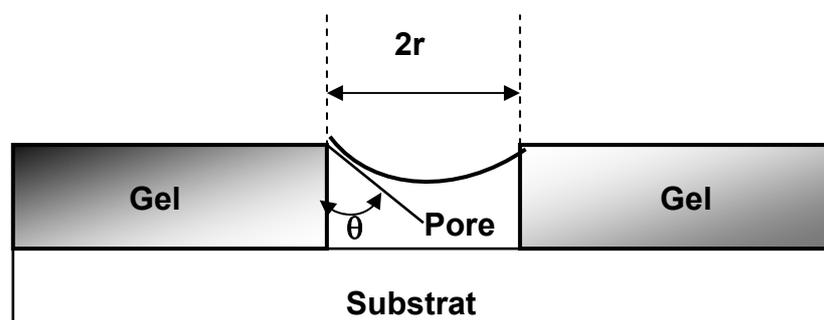


Figure 5 : Schéma de principe de l'apparition des contraintes lors du séchage

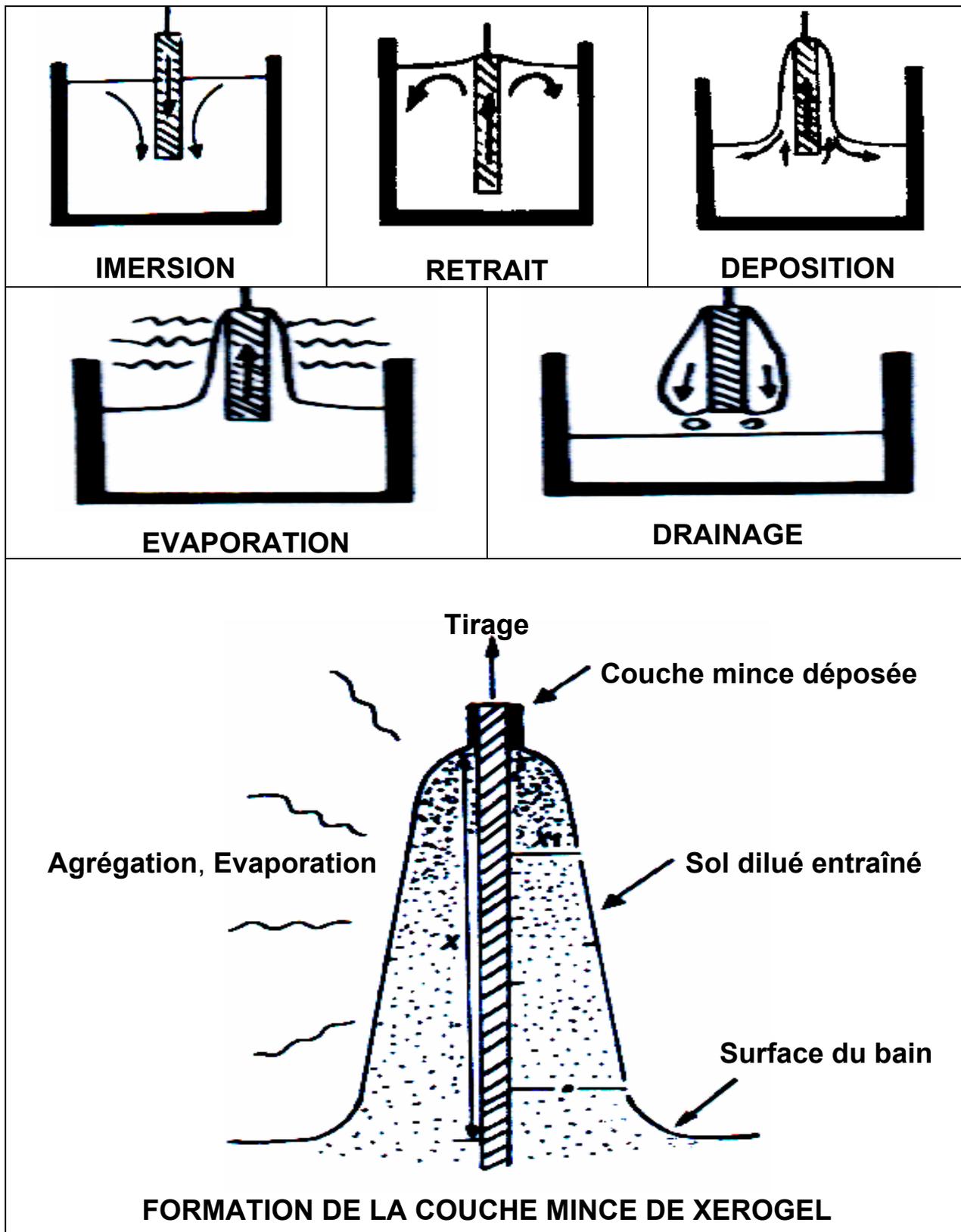


Figure 4 : Différentes étapes de dépôt d'une couche mince par dip coating

La force capillaire P est donnée par la relation suivante [24] :

$$P = \frac{2\gamma \cos \theta}{r} \quad (9)$$

Avec :

- γ la tension superficielle du sol
- θ l'angle de mouillage
- r le rayon moyen des pores

Sachant que la taille moyenne des pores est faible pour les couches minces (de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres), les forces capillaires entraînent des pressions très élevées. En effet, elles ont été estimées de l'ordre de $50MPa$ [31] et ceci même pour des sols ayant une faible tension de surface. Ces très fortes pressions induisent des contraintes mécaniques importantes dans le matériau élaborer, pouvant même parfois mener à sa dégradation irréversiblement. De plus, la taille des pores va diminuer lors du séchage, certains peuvent même se refermer complètement. Si ces pores se referment avant la fin du processus d'évaporation, des craquelures apparaîtront.

Généralement pour des couches minces, obtenus par le procédé trempage tirage, un séchage à une centaine de degrés pendant une heure est recommandé.

I.3.4 - ETAPE DE DENSIFICATION

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

Le traitement thermique ou recuit permet d'une part d'élimination les espèces organiques résiduelles après séchage, et d'autre part la densification du matériau par cristallisation [32]. Cette opération de mise en ordre à longue distance s'accompagne d'une contraction de la couche mince, donc à l'instar du séchage le recuit introduit des contraintes mécaniques dans le film déposé. La résorption des pores s'accélère lors du recuit, et cette contraction s'accompagne d'une réduction de volume. Celle-ci s'opère

aussi bien dans le plan de la couche mince que dans l'épaisseur du film. L'autre source de contraintes, provenant des recuits, est la possible différence de coefficients de dilatation thermique entre le matériau déposé et le substrat. Le substrat étant beaucoup plus épais que la couche mince, il va alors imposer sa déformation au film. Comme le film est solidaire du substrat, il y a donc risque d'apparition de failles ou de craquelures, afin de relaxer les contraintes induites par le recuit. De tels défauts peuvent rendre les échantillons inutilisables pour leurs études ou leurs applications.

La température ultime de recuit est donc imposée par le comportement thermique du substrat.

I.4 - LES AVANTAGES DE LA METHODE SOL-GEL

Cette voie de synthèse est de plus en plus utilisée dans plusieurs domaines, et ce pour les avantages qu'elle offre par rapport aux voies traditionnelles :

1. Simplicité des équipements et facilité de mise en œuvre du matériau
2. Mise en œuvre simplifiée des matériaux. En effet, la viscosité élevée du gel permet d'élaborer directement les matériaux sous les formes les plus variées : couches minces, fibres, poudres fines et matériaux massifs.
3. Faible coût énergétique.
4. Modulation des propriétés du matériau en fonction des besoins d'utilisation, par le contrôle des réactions de condensation.
5. Conduire à des matériaux très purs, homogènes et stoechiométriques
6. Les gels secs, sous forme de poudre, peuvent être frittés à plus basse température que celle utilisée dans l'industrie des poudres.
7. Facilité de dopage en grande quantité (de l'ordre de 10 %) d'une matrice d'oxyde pour en faire des émetteurs optiques. Ce dopage est applicable aussi bien aux ions [33], aux nanocristaux [34], qu'aux colorants organiques [35].

I.5 - LE DIOXYDE DE TITANE

Le dioxyde de titane a été découvert en 1791 par un prêtre britannique William Gregor, dans le sable ou ilménite. Après élimination du fer par l'acide chlorhydrique, l'oxyde qui subsiste n'est soluble que dans de l'acide sulfurique concentré. L'exploitation commerciale de TiO_2 débuta timidement en 1919, alors qu'elle atteint de nos jours plus de 4 millions de tonnes. Le grand nombre de travaux consacrés à la synthèse et à la caractérisation du dioxyde de titane TiO_2 en couches minces, montre qu'il est un matériau d'actualité et même du futur. Cet intérêt croissant, il le doit au fait qu'il soit bon marché, non toxique et biodégradable. Dans la nature on le rencontre essentiellement sous forme de minerai de rutil. Or comme les propriétés du dioxyde de titane dépendent de sa structure cristallographique, de sa microstructure, de sa stoechiométrie ainsi que d'autres paramètres, il paraît évident que l'importance de TiO_2 ne peut provenir que des matériaux de synthèse. En fait, 95% de la production mondiale de TiO_2 est de synthèse. C'est un matériau non toxique et biodégradable.

Ayant une faible conductivité, il est utilisé comme isolant électrique à température ambiante. La résistance électrique du dioxyde de titane est sensible à l'environnement gazeux, si bien qu'il peut être utilisé comme détecteur d'oxygène.

A l'instar des autres métaux de transition, les ions de titane peuvent se présenter sous différents états d'oxydation z . En effet, le transfert d'un électron de l'état de valence basse à celui de valence plus élevée donne au matériau des propriétés semi-conductrices. Le dioxyde de titane est donc un bon semi-conducteur sous forme de couches minces et cette faculté est de plus en plus utilisée dans l'industrie photographique.

L'oxyde de titane possède plusieurs formes allotropiques. On lui connaît trois phases à basse pression [36]: la brookite, l'anatase et le rutil. En outre, il possède quelques phases, encore mal connues, à haute pression. Pour ajouter à cette complexité, TiO_2 peut encore se présenter sous des formes non stoechiométriques de type $TiO_{2\pm x}$.

I.5.1 - CRISTALLOGRAPHIE DU DIOXYDE DE TITANE

I.5.1.1 - LA STRUCTURE ANATASE

La phase anatase se présente sous la forme d'une structure quadratique allongée [37], avec des octaèdres irréguliers d'oxygène (figure 6).

Chaque maille élémentaire contient en propre 4 cations Ti^{4+} et 4 anions O^{2-} , c'est donc une maille multiple d'ordre 4. La distance moyenne de la liaison $Ti-O$ est égale à 1,917 Å. A haute température, il s'opère une transformation de phase dont les mécanismes sont encore mal connus (mais il semble qu'elle soit de type displacive), et l'anatase se transforme en rutile.

En fait, cette phase a été peu étudiée, bien qu'elle intéresse de plus les chercheurs et ce surtout pour ces utilisations en photocatalyse [38] ainsi que dans la technologie des cellules solaires [39].

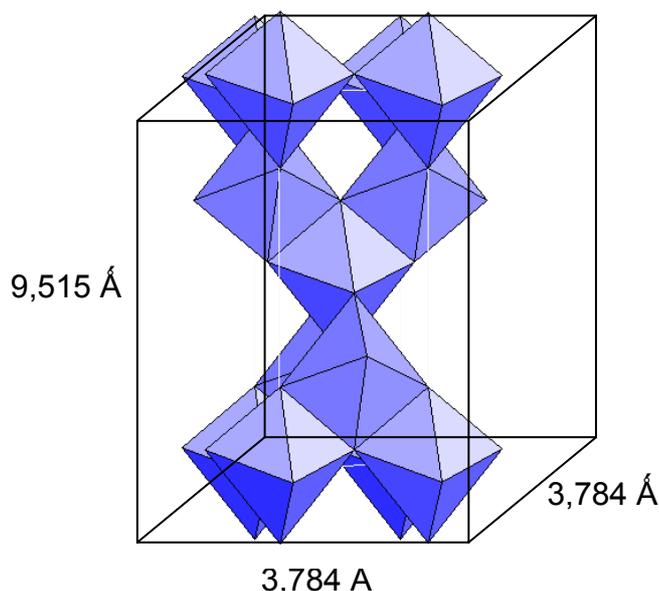


Figure 6 : Structure cristallographique de l'anatase [37]

Récemment, des monocristaux d'anatase ont été synthétisés, et leur étude a montrée des propriétés électroniques complètement différentes de celles du rutile [40-41]. Ces observations sont en accord avec l'étude des propriétés électroniques et optiques des films minces d'anatase [42].

I.5.1.2 - LA STRUCTURE BROOKITE

La brookite cristallise dans un réseau orthorhombique distordu [43], avec une structure assez complexe (figure 7).

Cette phase apparaît à plus basse température que le rutile. A haute température elle se transforme en rutile. Bien qu'elle partage avec le rutile certaines propriétés (couleur, dureté, densité, distance de la liaison $Ti-O, \dots$), cette phase a été peu étudiée. De plus, à l'heure actuelle cette phase ne présente pas d'intérêt aux yeux de la communauté scientifique.

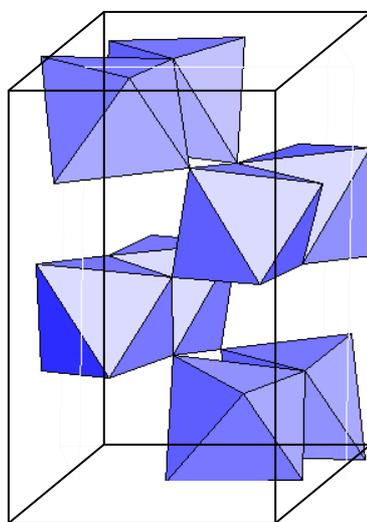


Figure 7 : Structure cristallographique de la brookite [43]

I.5.1.3 - LA STRUCTURE RUTILE

A haute température, c'est la structure la plus stable de TiO_2 [44]. La phase rutile se présente sous la forme d'une structure quadratique [36], avec des octaèdres d'oxygène (TiO_6) réguliers (figure 8).

Cette phase a été la plus étudiée de toutes les autres phases du dioxyde de titane. En effet, dès sa première année de synthèse à l'échelle commerciale en 1941, elle a été utilisée comme isolant dans l'industrie électrique. De plus, à l'instar de la phase anatase, elle présente des activités photovoltaïque [45], photocatalytique [46] intéressantes.

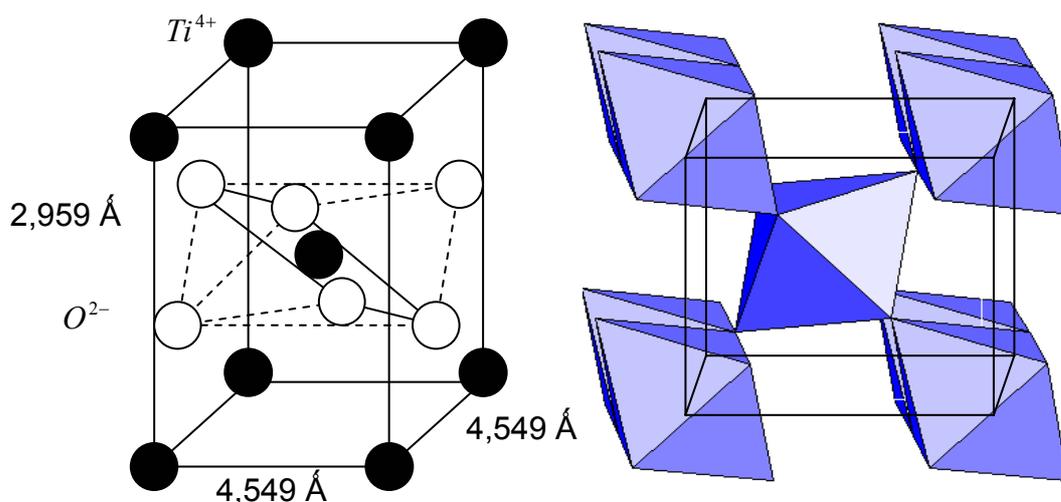
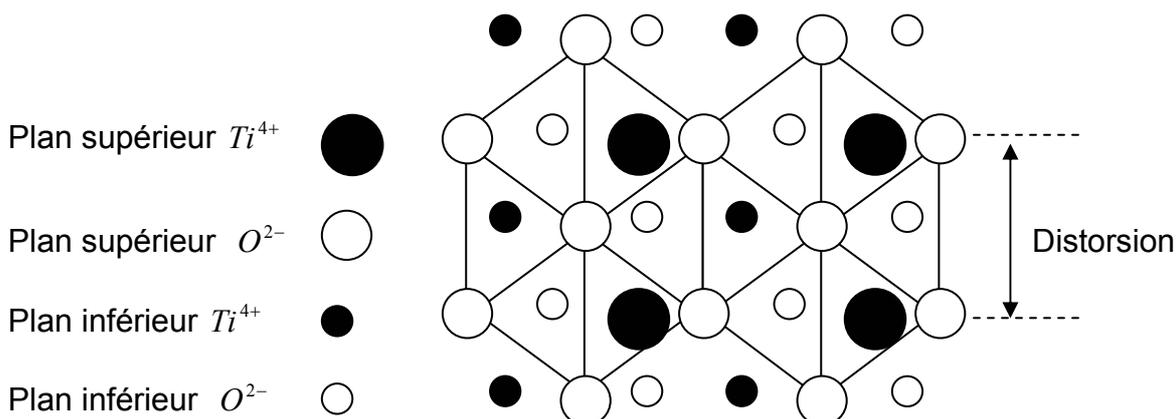


Figure 8 : Réseau quadratique centré du rutile [47]

Les distances inter ionique moyenne dans le rutile sont [47] : 1,959 Å pour la liaison $Ti-O$ ainsi que 2,96 Å et 3,57 Å pour les liaisons $Ti-Ti$. Les octaèdres (TiO_6) se partagent avec les octaèdres adjacents, une arête commune le long des axes $[100]$ et $[221]$ ainsi que des sommets communs en respectant un arrangement de contact cation-anion. En effet, afin de permettre une compacité réticulaire maximale, le cation dans la lacune octaédrique ne peut flotter au sein du polyèdre de coordination.

Cette structure, peut aussi être décrite par un sous réseau anionique O^{2-} hexagonal compact dont la moitié des sites octaédriques est occupée par des cations Ti^{4+} . Comme la taille de Ti^{4+} est plus grande que celle de la lacune tétraédrique, alors ce remplissage distord légèrement le sous réseau anionique (figure 9). Chaque maille élémentaire contient en propre 2 cations Ti^{4+} et 4 anions O^{2-} , c'est donc une maille double.

Bien que le rutile soit un isolant, par l'ajout de petites quantités de Ti^{3+} , sa conductivité électrique peut être induite via des interactions ioniques [48], ou interactions cation-anion-cation de type $Ti^{3+} \leftrightarrow O^{2-} \leftrightarrow Ti^{4+}$.

Figure 9 : Structure rutile TiO_2

I.5.1.4 - STRUCTURE DES PHASES HAUTE PRESSION

Les phases haute pression ont une structure columbite $\alpha - (PbO_2)$, avec des octaèdres TiO_6 qui se partagent deux arrêtes (figure 10). Dans les arrêtes partagées, la distance moyenne de la liaison $O-O$ est plus petite que celle des arrêtes libres, ce qui distord les octaèdres TiO_6 [36].

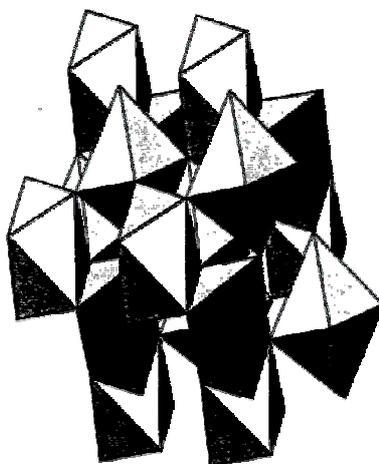


Figure 10 : Structure cristallographique de la brookite [36]

Thierry Girot et al. [49], ont étudié la cinétique de formation d'une phase haute pression, appelée phase $(TiO_2)_H$. Elle a été obtenue par un fin broyage d'une poudre de la phase anatase. En faisant varier divers paramètres de broyage, ils ont finalement proposé un mécanisme de la transformation de la phase anatase en phase haute pression $(TiO_2)_H$. C'est à notre connaissance la seule étude réalisée sur ce type de transformation.

I.5.2 - SYNTHÈSE DU DIOXYDE DE TITANE

Les couches minces de dioxyde de titane peuvent être préparées par toutes les méthodes de synthèses que nous avons décrites précédemment : Sol-Gel [7], déposition chimique en phase vapeur [50], pulvérisation cathodique [51], et électon-beamevaporation [52].

Néanmoins, la synthèse par la voie Sol-Gel est celle qui est de plus en plus utilisée et ce pour les différents avantages qu'elle offre. De plus, la souplesse des processus Sol-Gel, permet de confectionner des films minces ayant les propriétés souhaitées.

Les propriétés de TiO_2 , sous forme de couche mince, dépendent fortement de la phase et de sa microstructure. Celles-ci sont modulées par la technique et les conditions de préparation, ainsi que par les traitements thermiques ultérieurs [53]. Lorsque des dopants métalliques sont utilisés la modulation des propriétés ne dépend pas seulement du type de dopant mais aussi de sa concentration ainsi que sa distribution dans le réseau de TiO_2 [54].

Plusieurs études ont été consacrées au dopage des couches minces de TiO_2 obtenues par la méthode Sol-Gel. Le dopage par des cations métalliques modifie la température de transformation de l'anatase en rutile [55].

De plus, le dopage par des cations de métaux de transition, sous forme de nanoparticule, change la photoactivité de TiO_2 [56]. En dopant une couche mince de TiO_2 préparée par la méthode Sol-Gel, par des cations Mn^{2+} , R.Arroyo et al. [57], ont constaté qu'à faible concentration les ions Mn^{2+} sont insérés en position interstitiel dans le réseau de TiO_2 , et cela aura pour conséquence de stabiliser la phase. Cependant, lorsque la concentration du dopant augmente, une partie du manganèse est ségrégué à la surface de la couche mince de TiO_2 , et l'apparition de la phase rutile se fera à plus basse température (figure 11).

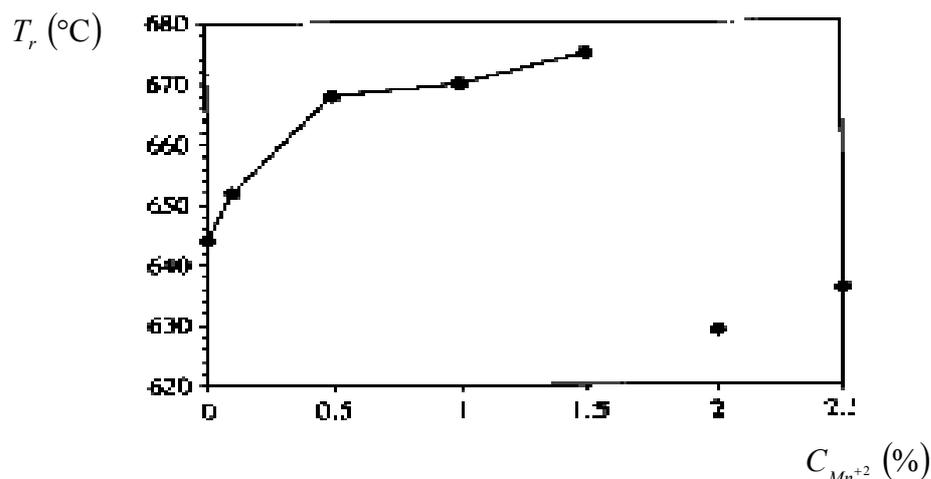


Figure 11 : Evolution de la température de transition anatase-rutile [57]

Seung Hun Ho et al. [58], ont étudié les propriétés optiques ainsi que l'activité photocatalytique des couches minces de TiO_2 préparés par deux méthodes différentes : la méthode Sol-Gel et par électron beam évaporation. Ils ont constaté que les films obtenus par électron beam évaporation possèdent de bonnes propriétés optiques, en revanche les couches minces obtenues par la méthode Sol-Gel possèdent d'excellentes propriétés photocatalytiques (figure 12). Ils ont attribués cette activité photocatalytique à la porosité résiduelle des couches minces de TiO_2 , élaborées par la voie Sol-Gel, ainsi qu'à l'apparition de cations Ti^{3+} pendant le recuit thermique.

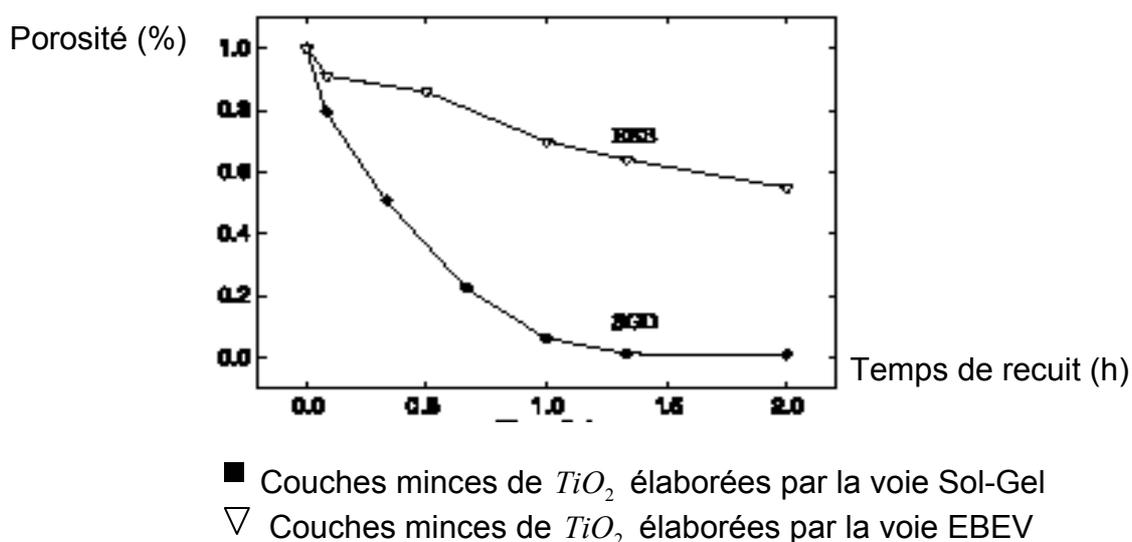


Figure 12 : Variation de la porosité d'une couche mince de TiO_2 avec la méthode d'élaboration [58]

Nishide et al. [59] ont utilisé l'acide nitrique HNO_3 comme catalyseur pour préparer des films de TiO_2 par la voie Sol-Gel. Ils ont constaté la transformation de phase anatase en rutile avec la température de recuit, de même qu'une augmentation linéaire de l'indice de réfraction. Cette étude indique que les propriétés des couches minces de TiO_2 dépendent des conditions de recuit.

Nishide et Mizukami [60], ont étudiés l'effet des ligands sur la phase cristalline et l'indice de réfraction des films de TiO_2 préparés par la méthode Sol-Gel, par utilisation d'un agent complexant. Ils ont rapporté qu'un ligand organique peut être employé pour contrôler la structure cristalline et les propriétés optiques des films.

D.J. Kim et al. [61], ont étudiés l'influence de la température de recuit sur les propriétés optiques et structurale. Pour cela, ils ont suivi l'évolution de l'indice de réfraction ainsi que la porosité de ces couches en fonction de la température de recuit (figure 13). Les recuits ont été effectués à différentes températures pendant une heure, et leurs mesures ont été faites pour une longueur d'onde de 550 nanomètres.

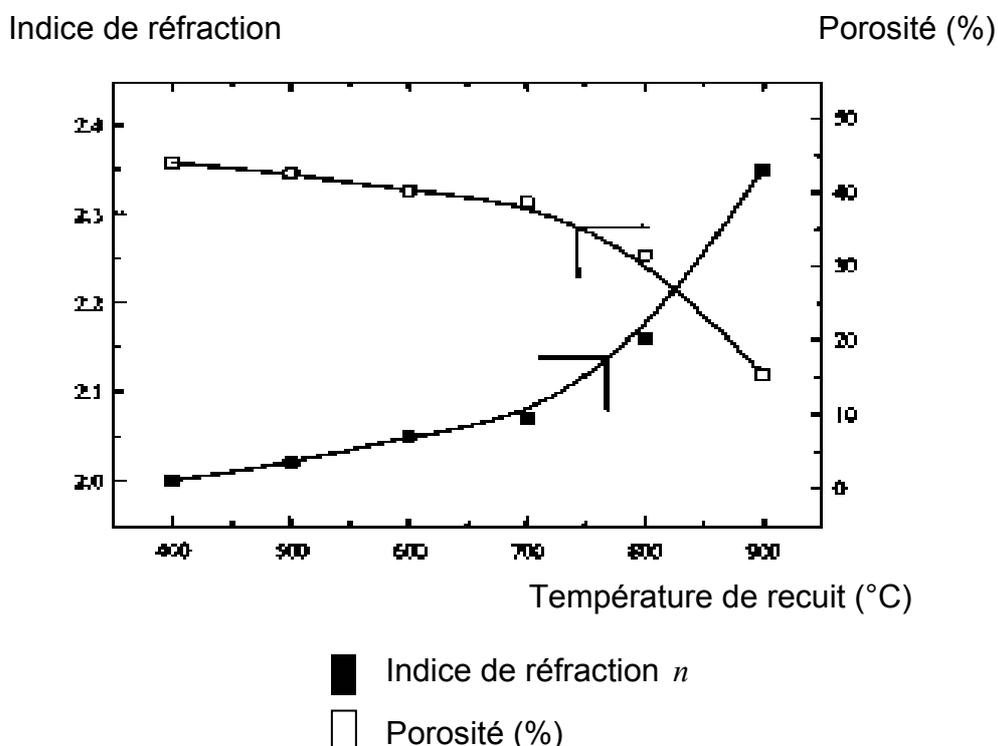
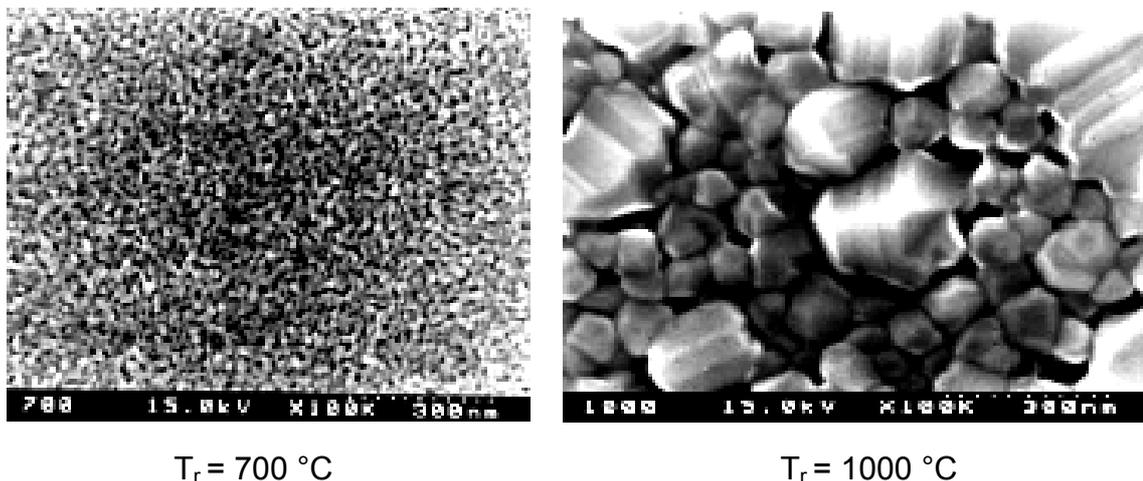


Figure 13 : Evolution de l'indice de réfraction et de la porosité d'une couche mince avec la température de recuit [61]

La diminution de la porosité avec la température de recuit, a été confirmée par les travaux de Negishi et Takeuchi [62]. En utilisant le polyéthylène glycol comme catalyseur, ils ont préparés des couches minces de TiO_2 par voie sol-gel. Le suivi de la cristallinité ainsi que la morphologie des phases ont été déterminé par microscopie électronique en balayage (figure 14).



$T_r = 700\text{ °C}$

$T_r = 1000\text{ °C}$

Figure 14 : Evolution de la porosité et de la taille de grain avec la température de recuit [62]

De manière générale, les conditions de préparation des couches minces de TiO_2 par la voie Sol-Gel affectent beaucoup les propriétés physiques du film [63].

I.5.3 - LE DIOXYDE DE TITANE EN TECHNOLOGIE

C'est un matériau bon marché et largement utilisé dans différentes industries : cosmétiques, abrasifs, pâtes, peintures, papeterie, traitements de diverses surfaces...

De nos jours, la consommation annuelle de TiO_2 dans le monde dépasse les quatre millions de tonnes, et les projections les plus optimistes présagent une utilisation de plus en plus croissante, du fait de sa non toxicité et de sa biodégradabilité. Il a supplanté tous les pigments blancs utilisés traditionnellement : le blanc de zinc ZnO , le blanc de plomb ou céruse ($2PbCO_3, Pb(OH)_2$), le lithopone (ZnS, BaS)... Il représente environ 75% de la production mondiale de pigments minéraux synthétiques, devant les oxydes de fer (pigments rouge, noir et jaune), le noir de carbone et le jaune de chrome.

Sous forme de poudre, particules sphériques de diamètre voisin de 200 nm, le dioxyde de titane est utilisé comme pigment blanc en suspension dans les peintures ou comme adjuvant dans l'industrie des matières plastiques. On étudie actuellement la possibilité de l'utiliser comme filtre pour la rétention des oxydes d'azote à la sortie des centrales électriques. Incorporé dans le bitume des routes situées sous des tunnels, TiO_2 donne une chaussée claire permettant un meilleur éclairage. A ce sujet, il a déjà été employé pour trois tunnels autoroutiers contournant la ville de Genève. Dans l'industrie du papier, TiO_2 est utilisé comme agent opacifiant (charge représentant de 15 à 20 % de la masse du papier).

Une utilisation artistique de TiO_2 est sa capacité de permettre la détection des faux tableaux. En effet, comme son utilisation dans les peintures ne date que de 1920, sa présence dans un tableau permet d'affirmer que celui ci a été peint après 1920.

Dans l'industrie des cosmétiques TiO_2 est utilisé sous forme de poudre de 15 à 50 nm de dimensions. On le trouve par exemple dans les écrans solaires qualifiés de protection totale. En effet, cette utilisation est surtout due au fait qu'il soit insensible à la lumière visible, en raison de sa large bande interdite de 3,2 eV. Il ne commence donc à absorber le rayonnement solaire dans que dans le proche ultraviolet.

Sous forme de couches minces c'est un bon semi-conducteur. Ses applications assez variées vont de la micro détection à la protection de l'environnement. De plus, son indice de réfraction particulièrement élevé lui confère des applications assez particulières. Dans le tableau 1, nous montrons l'importance de la réfringence de TiO_2 par rapport à d'autres matériaux réputés réfringents.

Matériau	Indice de réfraction
TiO_2 rutile	2,75
TiO_2 anatase	2,57
diamant	2,45
ZrO , Zircon	2,40
ZnO	2,02
Carbonate de calcium	1,57

Tableau 1 : Indice de réfraction de quelques matériaux réputés réfringents

TiO_2 présente pour le spectre de la lumière visible un coefficient de diffusion élevé sans zone d'absorption. En effet, 96 % de la lumière incidente sera réfléchi. De plus, le dioxyde de titane est insensible à la lumière visible, en raison de sa large bande interdite (3,2 eV), qui ne lui permet d'absorber que dans le proche ultraviolet. En effet, l'anatase possède un gap de 3,23 eV (ce qui correspond à une longueur d'onde de 384 nm, donc dans le proche UV), alors que celui du rutile est de 3,02 eV (ce qui correspond à une longueur d'onde de 411 nm, donc dans le violet) [64]. C'est la raison pour laquelle il peut être sensibilisé par un grand nombre de colorants, dont certains permettent un taux de conversion photon incident à électron approchant l'unité [65].

Parmi les utilisations en nouvelles technologies de TiO_2 sous forme de couches minces, nous pouvons citer :

- Systèmes photovoltaïques
- Systèmes photocatalytiques
- Systèmes électrochromes

I.5.3.1 - LES SYSTEMES PHOTOVOLTAÏQUES

Les cellules solaires classiques, convertissent l'énergie lumineuse en énergie électrique, par exploitation de l'effet photovoltaïque qui apparaît à la jonction d'un semi conducteur. Le semi conducteur remplit donc deux fonctions : d'absorption de l'énergie solaire et séparation des charges électriques par la création d'une paire électron-trou. Pour cela, le semi conducteur doit être de grande pureté et exempt de défaut de réseau, faute de quoi la recombinaison de la paire est immédiate avant même la séparation de l'électron du trou. Le coût de la synthèse de ce type de matériau est donc assez élevé.

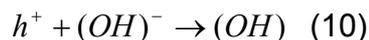
L'absorption de l'énergie lumineuse est assurée par une monocouche de colorant (généralement un complexe de métal de transition), adsorbée chimiquement à la surface du semi conducteur [65]. Le photon lumineux incident excite le colorant, qui transfère un électron au semi conducteur : c'est la phase d'injection. Le champ électrique du semi conducteur permet l'extraction de cet électron. La charge positive est

transférée du colorant au médiateur redox présent dans la solution dont est remplie la cellule : c'est la phase d'interception. Par l'intermédiaire de la solution cette charge positive est acheminée vers la contre électrode. Par ce dernier transfert qui voit le médiateur retourner à son état réduit, le circuit est bouclé. La tension théorique maximale que peut délivrer le dispositif correspond à la différence de potentiel d'oxydoréduction du médiateur et le niveau de fermi du semi conducteur.

Dans le cas du dioxyde de titane, l'énergie nécessaire à cette excitation impose des longueurs d'onde inférieure à 400 nm. Cela signifie que pour TiO_2 , seule une faible partie du spectre solaire (essentiellement le rayonnement UV) est utilisée pour la dégradation photocatalytique, ce qui représente environ 5% de l'intensité du spectre solaire. Dans ces conditions, il semble évident que le rendement de pareils réacteurs serait faible.

I.5.3.2 - LES SYSTEMES PHOTOCATALYTIQUES

Le principe de la photocatalyse repose sur l'excitation d'un électron de la bande de conduction pour le faire passer dans la bande de valence, créant ainsi une paire électron trou, notée (e^- / h^+) . Le trou h^+ dans la bande de conduction devient donc un site d'oxydation, tandis que l'électron e^- en sus dans la bande de valence devient un site de réduction. Cette paire électron trou réagit avec diverses molécules par le biais de réactions d'oxydoréduction. En effet, les trous h^+ sont des sites capteurs d'électrons, ils réagissent donc avec des molécules donneuses d'électrons telles : les anions hydroxydes $-(OH)^-$ et de manière générale avec les radicaux libres organiques $-(OR)^-$. Ces molécules sont adsorbées à la surface du semi conducteur, puis réduites selon les réactions :



Alors que les électrons, qui sont des sites donneurs d'électrons, réagissent avec les molécules accepteuses d'électrons pour former des radicaux super oxydes [66]. Cette réaction limite la recombinaison des charges.

En l'absence de molécules donneuses ou accepteuses d'électrons, on assistera à une recombinaison de la paire électron-trou, c'est le processus d'annihilation. Ce processus est ultra rapide, puisqu'il se fait en un temps de l'ordre de la picoseconde ($10^{-12} s$).

Nous voyons donc que l'activité photocatalytique d'un semi conducteur est régie par sa capacité à former des paires (h^+ / e^-) sous l'effet d'une radiation lumineuse.

Cette propriété permet à TiO_2 en couches minces de dégrader des produits chimiques malodorant ou irritant, des produits toxiques, et même des bactéries,...[67].

En effet, deux formes cristallines de TiO_2 possèdent une activité photocatalytique appréciable, ce sont l'anatase avec une barrière d'énergie de $3,23eV$ ($\lambda = 384nm$) et le rutile dont le gap est de $3,02eV$ ($\lambda = 411nm$)[68]. Ces propriétés physico-chimiques intéressantes présentent donc des solutions envisageables à régler certains problèmes que vit notre monde: Les problèmes d'environnement (pollution atmosphériques, eaux usées,...) et la diminution des réserves hydriques.

L'anatase semble montrer une plus grande activité photocatalytique que le rutile ; Cependant, son spectre d'action montre une diminution rapide de cette activité après $384nm$.

Dans le souci d'améliorer l'activité photocatalytique des couches minces de TiO_2 , Dayte et al [69] ont synthétisé des couches minces de structure mixte, un substrat d'anatase avec en surface des îlots de rutile, qu'ils ont appelé Degussa P25 TiO_2 . Ils ont constaté que ce mélange permet de prolonger la durée de vie de la paire électron-trou. Cette performance a été attribuée aux et les défauts d'accolement des deux réseaux. Il en résulté donc une amélioration sensible de l'activité photocatalytique.

Cependant, la recherche en terme d'amélioration de l'activité photocatalytique, semble prendre deux grandes orientations :

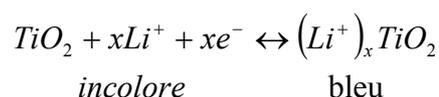
- Elargissement de la partie du spectre solaire utilisable, par le dopage du semi conducteur par d'autres métaux [70]. Ceci permettrait de réduire le gap d'énergie et par conséquent un élargissement de la partie active du spectre solaire
- Augmentation de la durée de vie de la paire active (h^+ / e^-), par l'addition en milieu réactionnel d'accepteurs d'électrons tels : ozone, peroxyde d'hydrogène, Fe^{3+} , ... [71-72]

I.5.3.3 - LES SYSTEMES ELECTROCHROMES

Soumis à un champ électrique, les matériaux électrochromes ont la propriété de changer de couleur, et ce de manière réversible. Ces systèmes permettent donc de moduler la transmission du flux lumineux. En effet, des dispositifs fonctionnant en réflexion équipent déjà les rétroviseurs des voitures haut de gamme. Bientôt des fenêtres intelligentes, permettant de contrôler la luminosité, seront sur le marché [73].

Dans le cas qui nous intéresse, semi conducteur à base d'oxyde de métaux de transition et notamment le dioxyde de titane TiO_2 , cette propriété résulte du changement d'état d'oxydation des cations métalliques qui compose l'oxyde.

Selon que la structure de la couche mince de TiO_2 soit amorphe ou cristalline, la transmission lumineuse sera modulée soit par absorption soit par réflexion. En fait, la structure des dispositifs électrochromes est complexe. Ils sont formés par la superposition de trois revêtements pris en sandwich entre deux plaques de verre conductrices. La variation de la transmission optique est généralement due à la coloration de la couche électrochrome lors de l'insertion de cations H^+ ou Li^+ [74], ce qui correspond à un oxyde de valence mixte, selon la réaction :



Les matériaux électrochromes possèdent donc une conduction mixte (ionique et électronique). Leurs propriétés dépendent de : la nature de la phase, taux de cristallinité, teneur en eau... Ces différents paramètres sont contrôlés par les conditions

d'élaboration des couches minces. Vu les avantages de la méthode Sol-Gel et la souplesse de ces procédés, elle est appropriée à synthétiser ce type de matériaux.

I.5.4 - QUELQUES PROPRIETES DU DIOXYDE DE TITANE

Enfin, pour terminer cette revue bibliographique nous présentons dans le tableau 2 l'essentiel des propriétés des trois phases basse pression du dioxyde de titane.

PROPRIETES		ANATASE	BROOKITE	RUTILE
Maille élémentaire		Quadratique	Orthorhombique	Quadratique
Paramètres de la maille (Å)	a	3,784	9,184	4,549
	b	3,784	5,447	4,549
	c	9,514	5,145	2,959
Masse volumique (g/cm ³)		3,84	4,17	4,26
Distance de la liaison Ti – O (Å)		1,917	1,95	1,959
Distance de la liaison Ti – Ti (Å)		-	-	2,96
Indice de réfraction n		2,57	2,59	2,75
Gap (eV)		3,23	-	3,02
Température de fusion (°C)		1825	-	1850
Coefficient de dilatation thermique entre 20 °C et 1000 °C (10 ⁻⁶ K ⁻¹)		8	-	10
Constante diélectrique		80	-	100
Conductivité électrique à 20°C (Wm ⁻¹ K ⁻¹)		2,5	-	5
Solubilité	Eau froide	Insoluble	Insoluble	Insoluble
	Eau chaude	Insoluble	Insoluble	Insoluble
	H ₂ SO ₄	Soluble	Soluble	Soluble
	Autres acides	Insoluble	Insoluble	Insoluble
Résistance chimique [75]	Acides concentrés	Passable	-	Passable
	Acides dilués	Bonne	-	Bonne
	Alcalins	Mauvaise	-	Mauvaise
	Métaux en fusion	Mauvaise	-	Mauvaise

Tableau 2 : Quelques propriétés du dioxyde de titane

DEUXIEME CHAPITRE

PROCEDURES EXPERIMENTALES

Dans ce chapitre, nous allons décrire les différentes techniques expérimentales utilisées dans le cadre de cette étude.

Nous décrirons dans un premier temps le protocole expérimental permettant l'élaboration des couches minces de TiO_2 à partir d'un alkoxyde organométallique par la voie Sol-Gel. Nous présenterons ensuite les différentes techniques d'investigations que nous avons utilisées pour la caractérisation de ces couches minces.

II.1 - ELABORATION DES COUCHES MINCES

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

II.1.1 - PREPARATION DE LA SOLUTION DE TREMPAGE

Le précurseur retenu pour la préparation de la solution de dépôt est un alkoxyde organométallique, à savoir le tétrabutylorthotitanate $Ti(OC_4H_9)_4$. Le solvant retenu est l'alcool correspondant à cet alkoxyde, c'est donc l'alcool butylique (C_4H_9OH). Comme catalyseur nous avons pris de l'acide nitrique HNO_3 . Un ajout d'eau distillé permettra de contrôler les réactions de polymérisation [76].

Le choix de l'alkoxyde s'est fait selon la nature du produit à synthétiser et de sa réactivité.

La solution de dépôt est préparée à température ambiante, sous agitation continue à vitesse modérée.

On dissout un volume différents volume V_1 du précurseur $Ti(OC_4H_9)_4$ dans un volume V_2 mélange de ; C_4H_9OH , HNO_3 et H_2O ; selon le schéma synoptique de la figure 15.

La solution obtenue est transparente, de couleur jaunâtre et légèrement visqueuse. C'est la solution de dépôt.

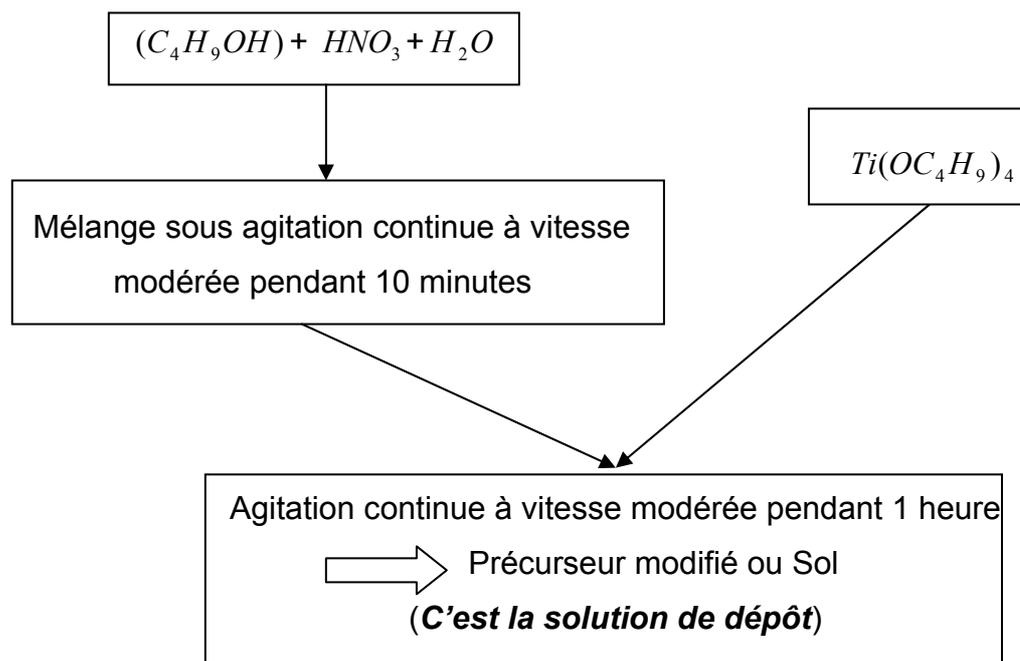


Figure 15: Schéma synoptique de la préparation de la solution de dépôt

En ce qui nous concerne, nous avons procédé à la synthèse de couches minces de TiO_2 à partir de deux solutions à concentration différentes : C_1 et $C_2 = \frac{3}{2}C_1$

II.1.2 - NETTOYAGE DES SUBSTRATS

Les substrats utilisés dans le cadre de ce travail sont des lames de verre de silice SiO_2 , d'indice de réfraction $n = 1,513$ pour une longueur d'onde incidente $\lambda = 632,8nm$, et de température de transition vitreuse $T_g = 650^\circ C$. Avant de les tremper dans la solution, ces lames sont préparées selon le protocole suivant :

1. Nettoyage à l'acétone dans une cuve à ultra son
2. Rinçage à l'eau distillé
3. Rinçage à l'alcool
4. Séchage

II.1.3 - DISPOSITIF DE DEPOT (trempage tirage ou dip coating)

Le dispositif de dépôt des couches minces de TiO_2 sur un substrat plat, en solution par trempage tirage, a été entièrement conçu et réalisé par notre équipe (Optocéramique) au sein du laboratoire (figure 16).

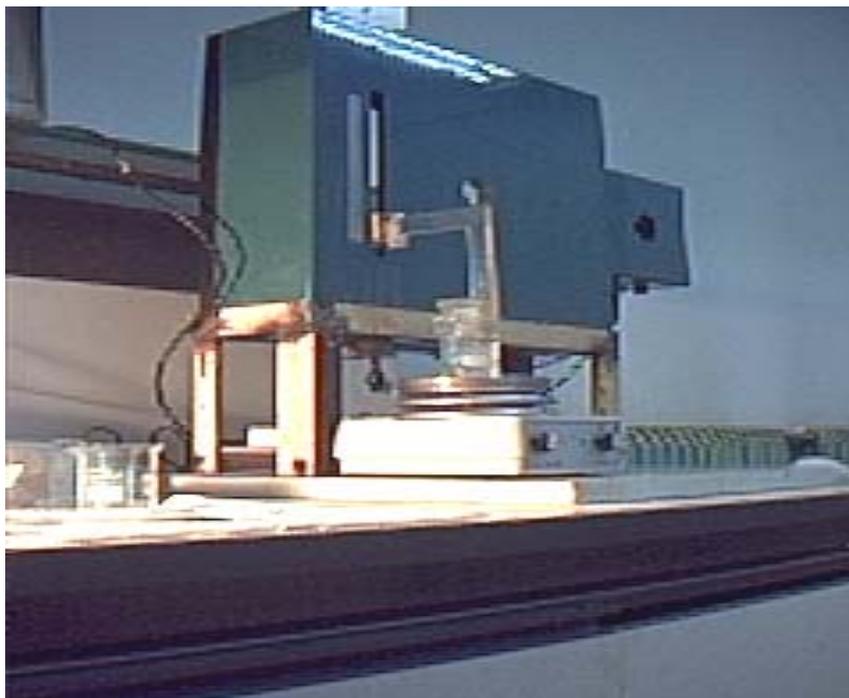
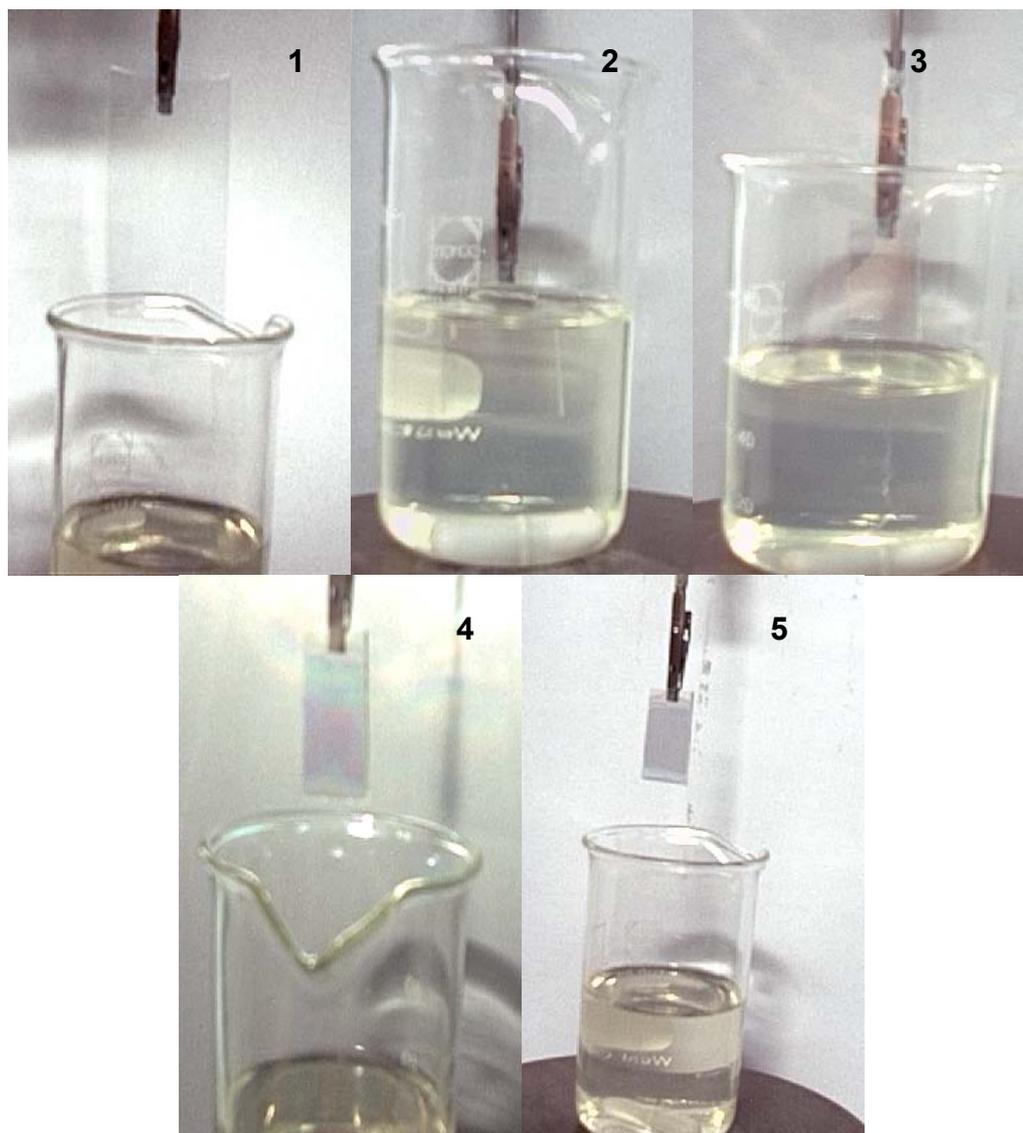


Figure 16 : Dispositif de dépôt de couches minces par dip coating
(Conçu et réalisé entièrement au laboratoire)

Le substrat, soigneusement préparé, est disposé bien verticalement au dessus du récipient contenant la solution de dépôt. Un mécanisme mobile, solidaire du substrat, immerge à vitesse constante la lame de verre dans la solution (c'est la phase de trempage). On laisse immergé le substrat dans la solution pendant quelques minutes, afin de lui assurer une bonne imprégnation. On remonte alors le substrat imprégné par le Sol avec une faible vitesse de tirage, jusqu'à sa complète extirpation de la solution (c'est la phase de tirage). Notons, que l'agitation de la solution est arrêtée lors de l'opération de tirage. En effet, une agitation même modérée créera des vaguelettes, qui formeront des stries sur le sol imprégnant le substrat. Cela se traduit en fait par l'apparition de stries sur le substrat imprégné. Il est donc impératif que la solution de dépôt soit stable lors de l'opération de retrait. C'est pourquoi l'agitation est arrêtée lors de cette opération.

Une fois remonté, le substrat imprégné par la solution est maintenu immobile au dessus de la solution. Ceci afin de permettre aux solvants les plus volatils de s'évaporer.

Le montage photographique de la figure 17, illustre ces différentes opérations.



Le substrat situé au dessus du Becher contenant la solution (1), est immergé dans le liquide (2), après quelques minutes d'immersion le substrat est remontée à vitesse constante (3). Maintenu verticalement au dessus du Becher, le liquide en surplus s'écoule de manière uniforme (4), après évaporation des solvants les plus volatils, la couche mince est formé (5).

Figure 17 : Les différentes étapes du procédé trempage tirage

II.1.4 - OPTIMISATION DES PARAMETRES DE DEPOT

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

Comme toute réaction chimique, la transition Sol-Gel est sensible à son environnement. Parmi les principaux facteurs contrôlant ce processus, nous pouvons citer : la nature du catalyseur, la concentration de la solution de dépôt, le pH de la solution, le taux d'humidité de l'air et la température de la salle de préparation. La température de la salle est le premier paramètre à considérer. En effet, elle influe fortement sur les vitesses d'hydrolyse et de condensation dès la préparation du Sol, plus elle est élevée et plus les cinétiques de réaction sont rapides. La concentration de la solution intervient de manière notable lors de la phase de condensation. En effet, plus elle est faible et plus les molécules aptes à se lier sont éloignées les unes des autres, ce qui retardera la réaction de condensation. Les alkoxydes n'étant pas miscibles dans l'eau, il est impérieux de les mélanger avec un solvant organique. Il est alors préférable d'utiliser comme solvant l'alcool correspondant au ligand $-(OR)$ de l'alkoxyde. Cette précaution nous évitera d'éventuelles réactions entre les différents composants susceptibles de modifier les cinétiques de réactions. De plus, les différentes réactions d'hydrolyse et de condensation produiront l'alcool correspondant au ligand $-(OR)$ de l'alkoxyde. Ce qui servira à homogénéiser la solution de dépôt. La solution de départ est appelée Sol. Etant donné les mécanismes réactionnels mis en jeu lors de la gélification, il semble évident que le pH de la solution va jouer un rôle important dans l'évolution de ces réactions. En effet, les ions $(H_3O)^+$ et $(OH)^-$ n'ont pas la même influence sur les deux types de réaction :

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

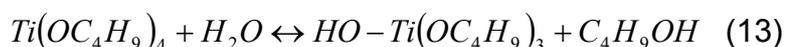
II.1.5 - DEPOT DE COUCHES MINCES

Un substrat en verre, soigneusement préparé, est immergé dans la solution de dépôt à température et humidité de la salle de préparation. Après quelques minutes de trempage on le remonte à vitesse constante ($v_t = 0,625 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$). Pendant la phase de montée, on arrête l'agitation afin de stabiliser la surface de contact et éviter ainsi la formation de couches minces striées. On maintient immobile, hors de la solution de dépôt, le substrat recouvert d'une couche mince de couleur jaunâtre pour permettre l'évaporation des solvants les plus volatils.

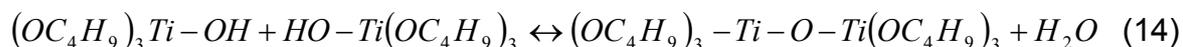
Après chaque trempage le substrat imprégné est séché à une température de $T_s = 100^\circ\text{C}$. En effet le dépôt brut est gorgé d'eau, de solvant et d'autres impuretés organiques. Le soumettre à une température d'une centaine de degré l'expurgerait en grande partie de ceux-ci.

La synthèse de l'oxyde de titane par voie Sol-Gel, en milieu organique, se fait selon les étapes suivantes :

1. La phase d'hydrolyse partielle où un groupement hydroxyle $-(OH)$ se lie à un atome de titane du tétrabutylorthotitanate pour former une liaison titanol $Ti-OH$. Cette réaction a pour but d'introduire des groupements fonctionnels actifs $-(OH)$ dans la molécule du précurseur. Plusieurs groupements actifs $HO-Ti(OC_4H_9)_3$ se forment en même temps par élimination d'alcool butylique C_4H_9OH , ce qui aura pour conséquence une meilleure homogénéisation de la solution, selon la réaction :



2. La phase de condensation où deux groupements actifs $HO-Ti(OC_4H_9)_3$, réagissent entre eux, par l'élimination d'une molécule d'eau, formant ainsi une liaison titoxane $-(Ti-O-Ti)-$, selon la réaction :



Nous constatons que lors de ces réactions de condensation, il peut se former plusieurs types d'oligomères:

- Des dimères $(OC_4H_9)_3 - Ti - O - Ti(OC_4H_9)_3$
 - Des trimères $(OC_4H_9)_3 - Ti - O - Ti - O - Ti(OC_4H_9)_3$
 - Des oligomères linéaires $(OC_4H_9)_3 - [Ti - O - Ti - \dots - O - Ti]_n - (OC_4H_9)_3$ avec n petit
 - Des oligomères tridimensionnelles, car les mécanismes réactionnels sont équiprobables dans les trois directions de l'espace.
3. Les oligomères produits lors de la phase précédente évoluent vers un gel. En effet, par polycondensation on obtient des chaînes macromoléculaires, n devient très grand. Les chaînes macromoléculaires obtenues dans les trois directions de l'espace se développent pour donner un réseau tridimensionnel très visqueux. Cette réaction se poursuit jusqu'à obtention d'une structure réticulaire gélatineuse, c'est le gel souhaité, de couleur légèrement bleuâtre.

Les couches minces gélifiées de TiO_2 ainsi obtenues contiennent encore des impuretés (solvants, eau,...). On sèche le gel, afin de l'expurger des différents solvants piégés. On obtient ainsi un xérogel de dioxyde de titane TiO_2 .

La cinétique de passage du gel au xérogel doit être modérée. En effet, un séchage brutal risque de fragmenter le xérogel et le rendre cassant donc inutilisable. C'est pourquoi le gel est séché pendant 30 minutes à une température de 100 °C.

L'analyse structurale d'une poudre séchée et non recuite donc d'un xérogel, faite par diffraction des rayons X, montre que celui-ci est amorphe (figure 18). Il est donc nécessaire, et ce afin d'obtenir une structure cristalline de lui faire subir un recuit thermique. On terminera donc, la phase d'élaboration des couches minces par des recuits thermiques, pendant 2 heures, dans un intervalle de températures $[300^\circ C - 600^\circ C]$.

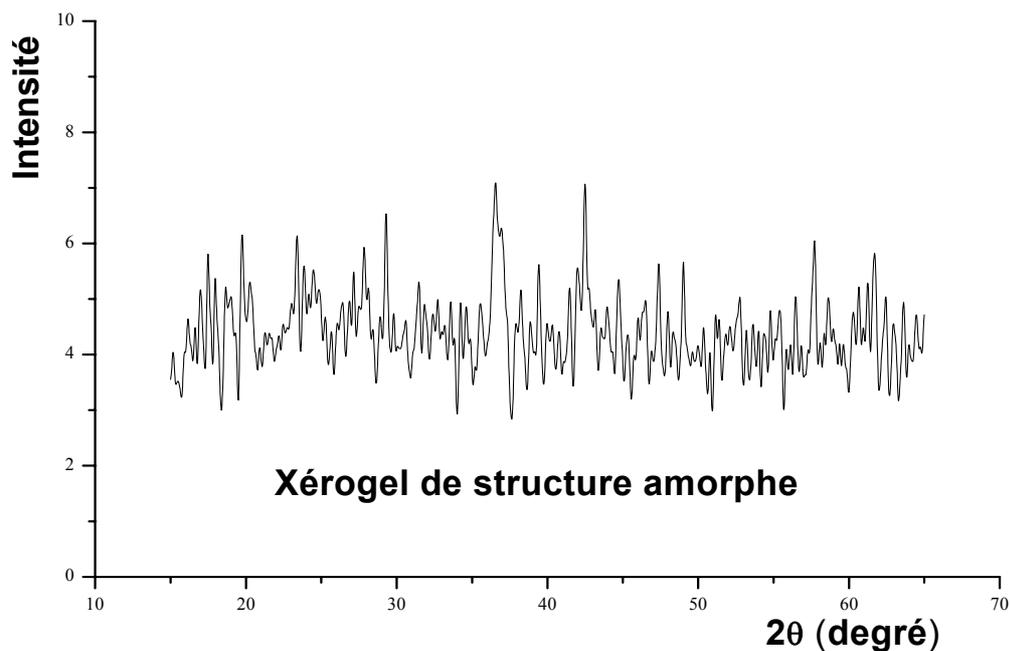


Figure 18 : Spectre DRX d'une poudre séchée et non recuite

Afin de suivre l'évolution structurale du Xérogel amorphe, nous avons procédé à une analyse thermique, à l'aide d'une DSC (figure 19).

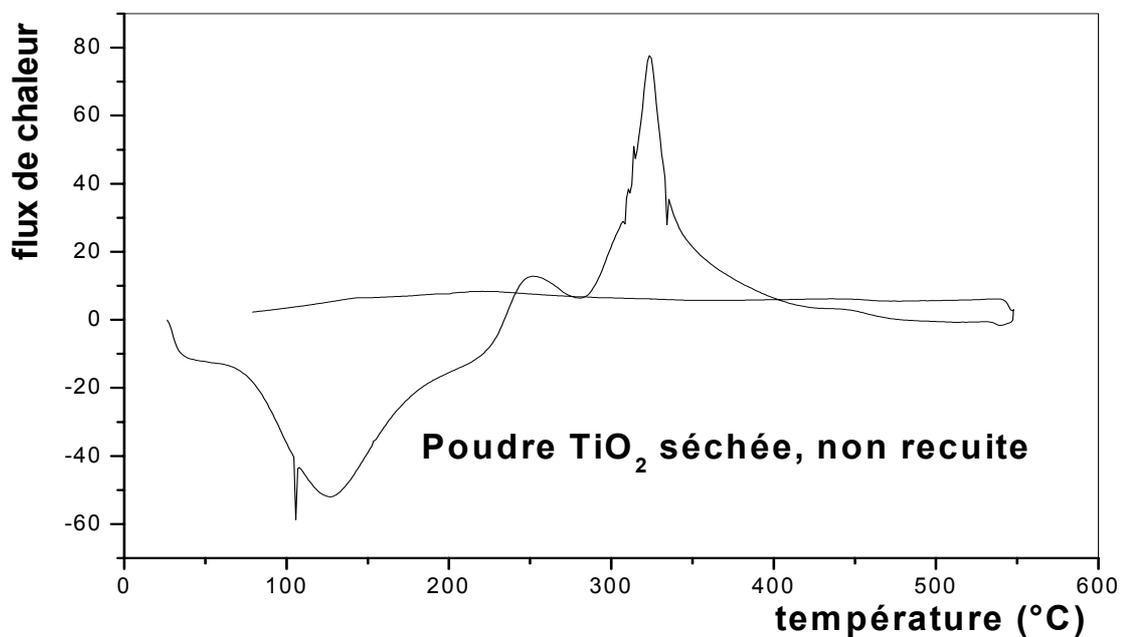


Figure 19 : Courbe d'analyse thermique, DSC, d'une poudre séchée non recuite

Cette analyse thermique montre deux singularités :

- Un pic endothermique s'étalant de 50°C à 250°C et correspondant probablement à l'évaporation des différentes impuretés contenues dans le Xérogel (alcool, eau, impuretés organiques,...)
- Un pic exothermique s'étalant de 290°C à 410°C et correspondant à la cristallisation de l'oxyde de titane.

D'après la figure précédente, un recuit à une température légèrement supérieur à 410°C serait suffisant pour cristalliser complète le xérogel, éliminant par la même occasion tous les composés organiques résiduels. Néanmoins afin de densifier la couche mince par grossissement de la taille de grain et résorption de la porosité, nous avons procédé à des recuits pour des températures beaucoup plus élevés, jusqu'à 600°C . Cette limitation supérieure est en fait imposée par la température de ramollissement du substrat en verre.

Le spectre de diffraction des rayons X d'une poudre recuite pendant 30 minutes à une température de 500°C (figure 20), montre un pic de diffraction au voisinage de 25 degrés. Ceci montre bien que la poudre qui était amorphe s'est cristallisée.

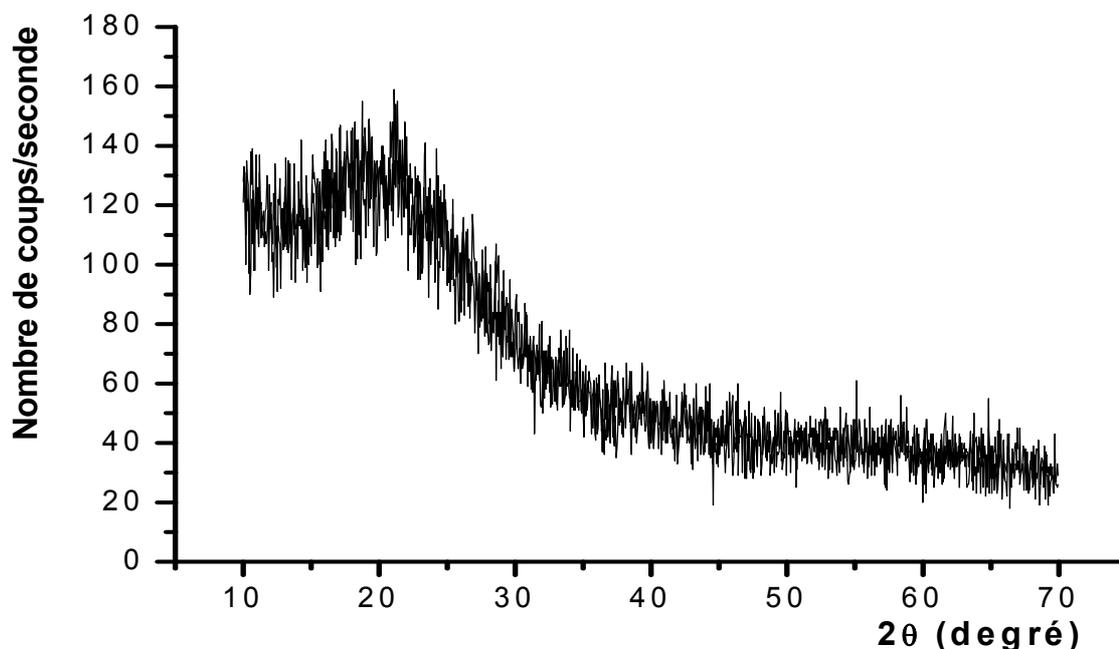


Figure 20 : Spectre DRX d'une poudre de TiO_2 recuite 30 minutes à 500°C

II.2 - TECHNIQUES DE CARACTERISATION

Nous présenterons dans ce paragraphe, les diverses techniques d'investigation que nous avons utilisé, pour caractériser les couches minces que nous avons élaborées.

II.2.1 - SPECTROSCOPIE

Les méthodes spectroscopiques présentent l'avantage, sur d'autres méthodes, d'être simples et surtout non destructives. De plus, elles permettent de caractériser un grand nombre de paramètres. En effet, de simples mesures de transmittance dans la fenêtre visible permettent de déterminer : l'indice de réfraction et l'épaisseur de la couche mince. De plus, les spectres obtenus en infra rouge par transformée de Fourier, nous donnent de précieuses indications sur la nature des liaisons chimiques au sein du matériau.

II.2.1.1 - 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 de 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 [77].

Nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur à double faisceau, SHUMADZU UV3101PC, dont le principe de fonctionnement est représenté par le schéma de la figure 21. Piloté par ordinateur, il peut effectuer un balayage entre $190 nm$ et $3200 nm$. Le traitement des spectres s'effectue à l'aide du logiciel UVPC.

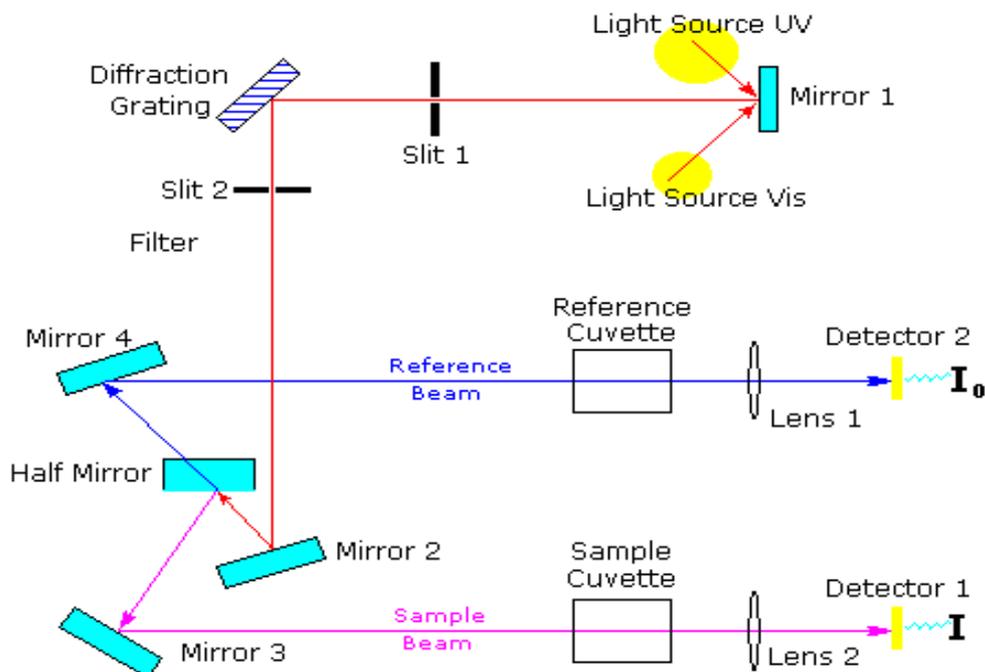


Figure 21 : Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau

Le type de spectre obtenu est en fait l'évolution de la transmittance en fonction de la longueur d'onde. La transmittance T (%), est défini comme étant le rapport de l'intensité lumineuse transmise à l'intensité lumineuse incidente [78].

En exploitant ces courbes, nous avons pu calculer l'épaisseur des films. Ainsi que certaines caractéristiques optiques de la couche mince de TiO_2 : seuil d'absorption optique, coefficient d'absorption ou absorbance, largeur de queue de la bande de valence et l'indice de réfraction.

La transmittance de la couche de TiO_2 est obtenue par soustraction de la transmittance de la lame de verre vierge (faisceau de référence) de la transmittance de l'échantillon (faisceau de mesure). Pour cela on intercale sur le chemin optique du faisceau de référence une lame de verre vierge, alors que sur le chemin optique du second faisceau on intercale la couche mince de TiO_2 sur son substrat.

A titre d'exemple, la figure 22 un spectre de transmission, où nous distinguons deux domaines.

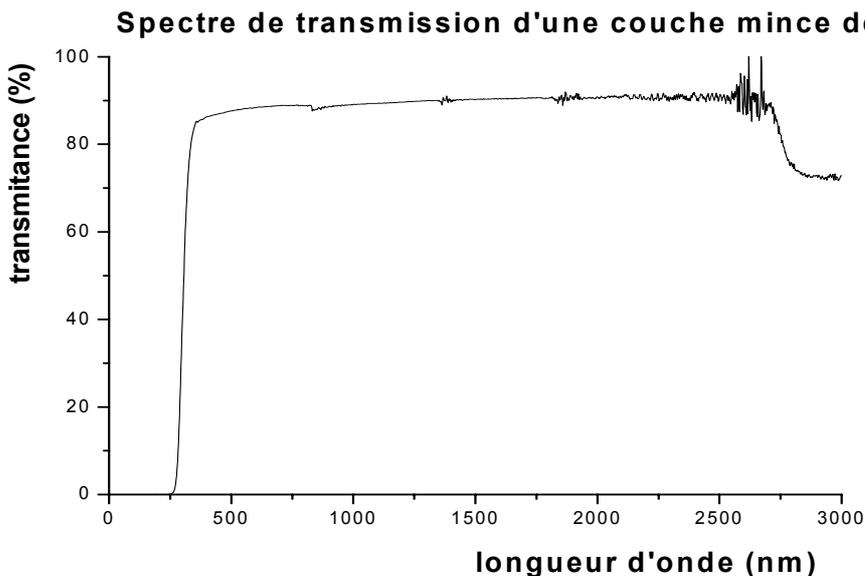


Figure 22 : Exemple de spectre d'absorption d'une couche mince de TiO_2

- Un premier domaine vers les grandes longueurs d'onde, où la transmittance présente une série de frange d'interférence dues aux réflexions multiples dans la couche de TiO_2 . Ce domaine nous permettra de déterminer l'épaisseur de la couche et l'indice de réfraction.
- Un second domaine vers les petites longueurs d'onde, où la transmittance commence à décroître rapidement, nous servira pour la détermination du seuil d'absorption optique.

II.2.1.2 - SPECTROSCOPIE INFRAROUGE PAR TRANSFORMEE DE FOURIER

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

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

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

Dans les couches minces de TiO_2 , nous pouvons trouver trois modes de vibration dans la liaison $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$: rotation ou rocking, déformation ou bending et étirement ou stretching (figure 23).

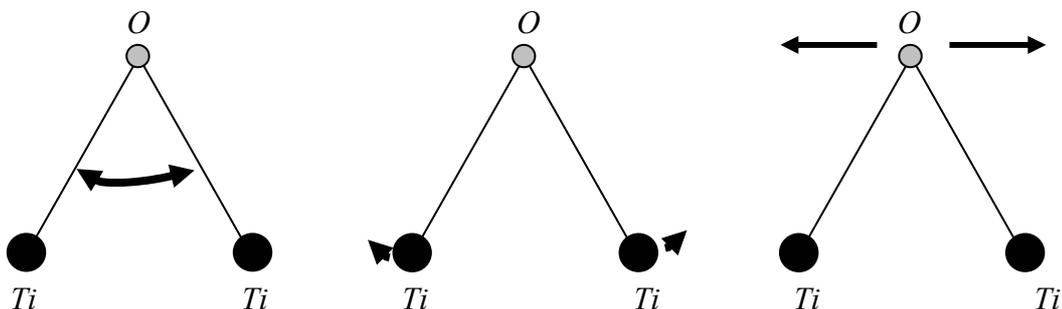


Figure 23 : Les différents modes de vibrations, dans l'infra rouge, de TiO_2

II.2.2 - DIFFRACTION DES RAYONS X

La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des matériaux solides (aussi cristallins qu'amorphes).

Dans le cas des solides cristallins, les atomes s'organisent de manière régulière en plans réticulaires plus ou moins denses. Ces plans sont désignés par leurs indices de Miller (hkl), proportionnels aux intersections de ces plans avec les trois directions de l'espace retenues pour caractériser le cristal.

Soumis à un rayonnement X, les électrons des atomes constituant ces plans diffusent de manière cohérente, le rayonnement incident. C'est le phénomène de la diffraction cristalline (figure 24). Cette diffraction est décrite par la relation de Bragg [79] :

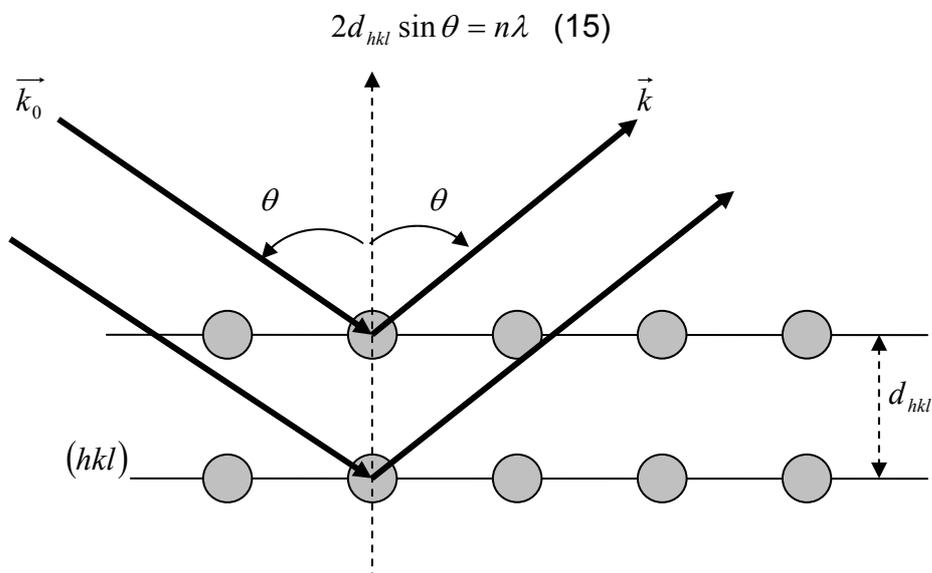


Figure 24 : Diffraction par deux plans (hkl)

Le diffractomètre utilisé est de marque D8-Advanced Bruker-Siemens qui fonctionne selon la géométrie Bragg-Branto (figure 25). L'anticathode est en cuivre, on utilise donc comme rayonnement incident, la raie K_{α} du cuivre. La tension d'alimentation est de 40 kV et l'intensité du courant de chauffage est de 30 mA. L'ouverture de la fente d'analyse est de 0,05°, le traitement des spectres de diffraction est informatisé [80].

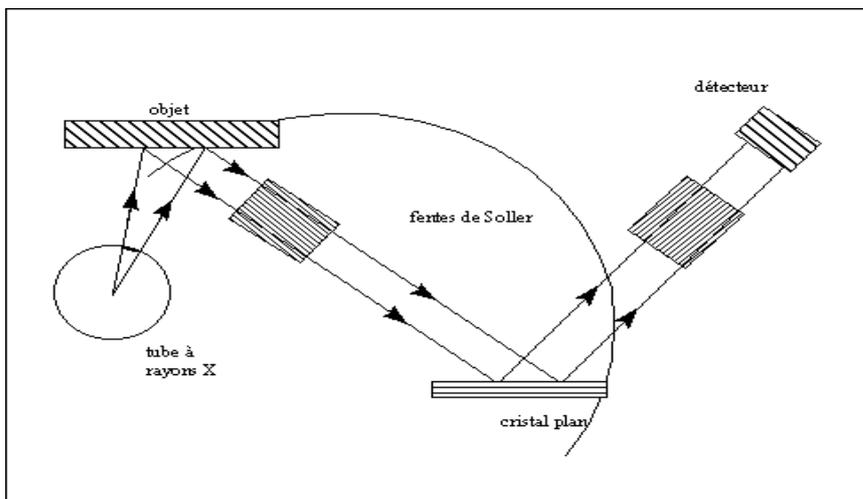


Figure 25 : Schéma de principe du diffractomètre [81]

L'échantillon est soumis à un faisceau de Rayons X monochromatiques, de longueur d'onde $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, qui converge du tube sous un angle de 6° . Le faisceau diffracté est analysé par un compteur à scintillation, capable de mesurer des rayonnements de longueur d'onde comprise entre $0,5 \text{ \AA}$ et 3 \AA . La vitesse de rotation du compteur (2θ) est double de celle de l'échantillon à analyser (θ).

Les spectres sont dépouillés en partie, par l'utilisation des fichiers A.S.T.M. (American Society of Tasting Material).

II.2.3 – MESURES ELCTRIQUES

La caractérisation électrique d'une couche mince intrinsèque, nécessite la mesure de sa résistivité et de sa conductivité. Dans ce cas simple, on utilise la méthode dite *deux pointes* (figure 26).

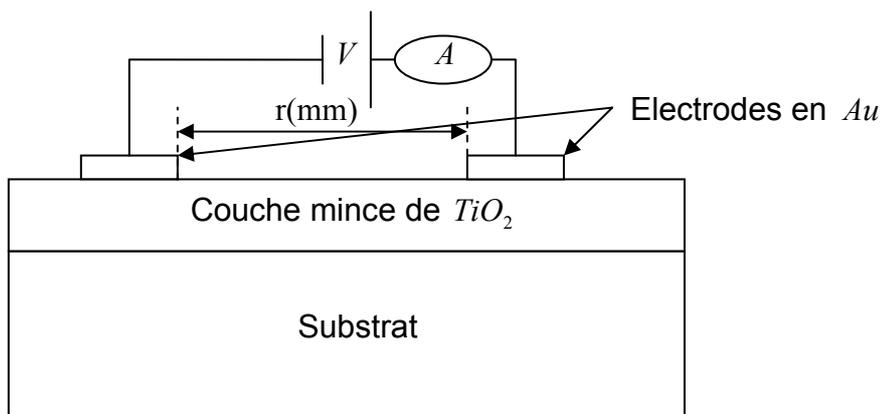


Figure 26 : Schéma de principe de la méthode dite deux pointes [82]

On crée un potentiel continu V entre deux électrodes métalliques. Le champ électrique résultant oriente les porteurs vers une direction bien déterminée. Il en résulte un courant de conduction qui varie en fonction de la tension de polarisation appliquée entre les électrodes. Ces dernières, dans un même plan, donnent une structure appelée coplanaire. En mesurant l'intensité du courant qui traverse la couche mince, et par application de la loi d'Ohm ($V = RI$), nous pouvons accéder à la mesure de la résistance du matériau.

Les mesures que nous avons effectuées sont principalement des caractéristiques courant-tension $I(V)$, comme le montre la figure 27.

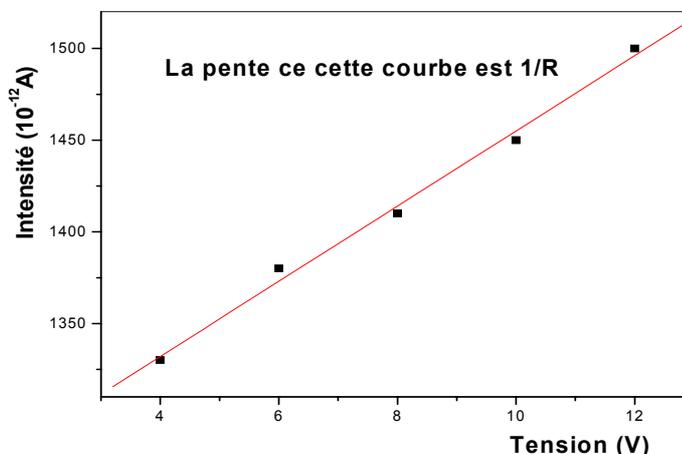


Figure 27 : Type de courbe intensité potentiel, donnée par une couche mince de TiO_2

En faisant varier la tension de polarisation dans l'intervalle $[0V, 40V]$, on mesure le courant qui circule dans l'échantillon. La conductivité électrique σ est alors donnée par la relation :

$$\sigma = \left(\frac{r_{el}}{e_{cm} r_{cm}} \right) \left(\frac{1}{R_{cm}} \right) = \frac{1}{R_{cm}} \times \frac{r_{el}}{S_{cm}} \quad (16)$$

Avec :

- r_{el} La distance entre électrodes
- e_{cm} L'épaisseur de la couche mince
- S_{cm} La section de la couche mince
- R La résistance de la couche mince

Or d'après la loi d'Ohm nous savons que :

$$V = RI \Rightarrow \frac{1}{R} = \frac{I}{V} \quad (17)$$

Donc des courbes intensité potentiel, $I(V)$, enregistrées nous en déduisons la valeur de $\left(\frac{1}{R} \right)$, pente de la courbe.

TROISIEME CHAPITRE

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Dans ce chapitre nous allons présenter et commenter les résultats obtenus par les diverses techniques d'investigation présentées dans le chapitre précédent.

Nous allons donc déterminer certaines propriétés des couches minces de TiO_2 élaborées par le procédé dip-coating.

Afin d'étudier l'influence de la concentration du précurseur sur ces propriétés, nous avons utilisé deux solutions de concentrations C_1 et $C_2 = \frac{3}{2}C_1$.

L'étude de l'effet de l'épaisseur de la couche mince a été rendue possible grâce à la multiplicité des couches déposées.

L'impact du traitement thermique est rendu par des recuits à différentes températures et à différents temps de maintien.

III.1 - ETUDES DES PROPRIETES OPTIQUES

III.1.1 - COMPORTEMENT DANS L'ULTRA VIOLET ET LE VISIBLE

Nous savons que l'oxyde de titane TiO_2 présente pour le spectre de la lumière visible un coefficient de diffusion élevé sans zone d'absorption, et que 96% de l'énergie lumineuse incidente sera réfléchi. De même, il est bien établi que TiO_2 est insensible à la lumière visible, à cause de sa large bande interdite, qui ne lui permet d'absorber que dans le proche ultraviolet.

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

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

III.1.1.1 - INLUENCE DE LA MULTIPLICITE DES COUCHES

La superposition des spectres de transmission de la figure 28, montre l'influence de l'épaisseur de la couche mince (multiplicité de la couche ou nombre de trempage) sur sa transmission. Ces couches ont uniquement subies un séchage, pendant 30 minutes une température de 100°C , donc elles ne sont pas recuites.

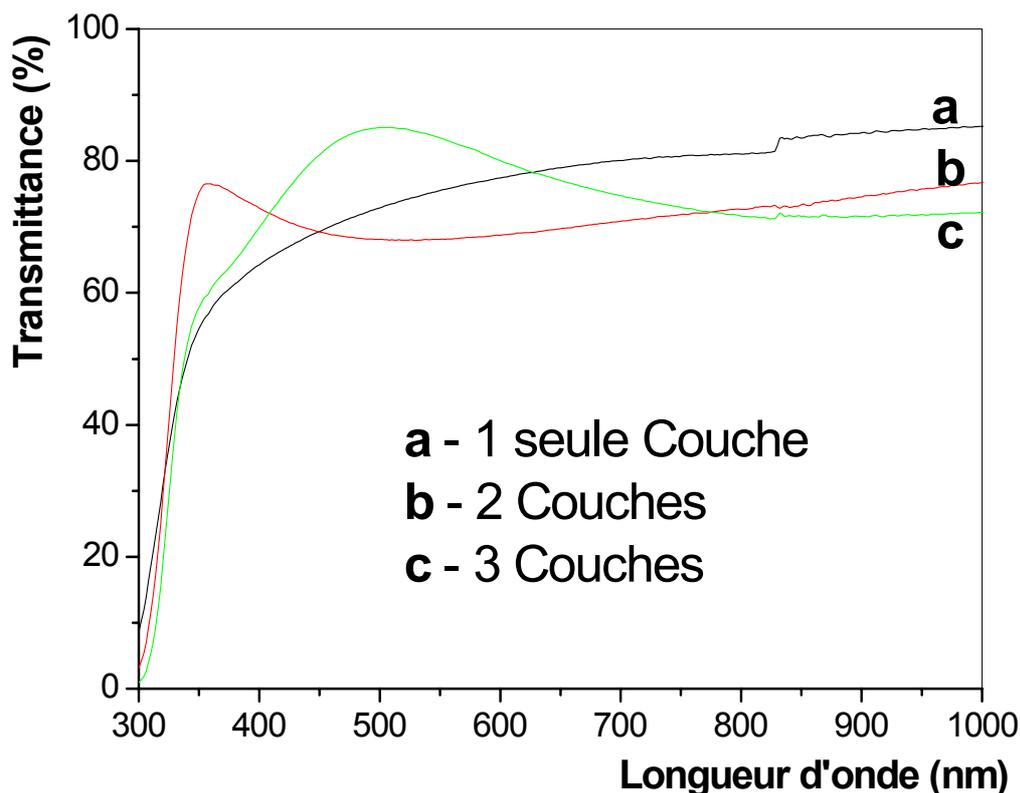


Figure 28 : Spectres de transmission et multiplicité de la couche

Nous constatons une similitude dans les formes des spectres de transmission. Il apparaît clairement que les couches minces de TiO_2 sont relativement transparente pour le rayonnement Visible et proche UV. En effet, pour des longueurs d'onde supérieures à 338nm , le coefficient de transmission est plus grand que 0,5. Ce comportement s'amplifie dans le visible, effectivement pour des longueurs d'onde supérieures à 350nm , le coefficient de transmission varie de 0,65 à 0,85. Ceci confirme ce qui déjà établi, à savoir que l'oxyde de titane, même amorphe, est relativement transparent à la fenêtre visible et son opacité ne devient effective que pour le rayonnement Ultra Violet.

Nous remarquons aussi l'apparition de franges de fluctuation pour la bicouche et la tricouche, alors que la variation de la monocouche reste uniforme. Ce résultat a déjà été observé pour des couches minces de TiO_2 recuites à $450^\circ C$ donc cristallisées, élaborées par le même processus avec comme catalyseur de l'acide acétique ($C_2H_4O_2$) [83]. Ces bandes de fluctuation sont attribuées au phénomène d'interférence [84], qui apparaît dans l'intervalle $[350nm, 800nm]$.

Le Maximum de la bande de fluctuation de la bicouche est située pour $\lambda_{Max}^2 = 350nm$ avec une transmittance de $T = 77\%$, alors que celui de la tricouche se situe pour $\lambda_{Max}^3 = 550nm$ avec une transmittance de $T = 85\%$. Ce shift semble lié à l'augmentation de l'épaisseur de la couche mince. En effet, des mesures faites en fluorescence X (tableau 3) montre une nette augmentation de la quantité de TiO_2 présente sur la lame de verre, donc une épaisseur de la couche plus conséquente.

Multiplicité	monocouche	bicouche	tricouche
$\%TiO_2$	1,25%	2,36%	3,41%

Tableau 3 : Variation de la quantité de TiO_2 avec le nombre de trempage

III.1.1.2 - INFLUENCE DU TEMPS DE RECUIT

Afin de suivre l'évolution de la transmission des couches minces de TiO_2 avec le temps de recuit, nous avons élaborées des films de 5 couches chacun que nous avons recuit à une même température $T = 300^\circ C$, pendant différents temps (30 minutes, 2 heures et 4 heures). Or nous montrerons ; diffraction des rayons X ; qu'à cette température la cristallisation du xérogel amorphe est encore à ses débuts. Donc c'est quasiment les propriétés optiques du xérogel que nous allons mettre en évidence ici. Les spectres de transmission obtenus, sont portés sur la figue 29. On constate que toutes ces couches sont transparentes dans la fenêtre visible, leur transmittance varie entre 50% et 90%. L'augmentation de l'absorption dans le visible avec le temps de recuit est imputable à la carbonisation des produits organiques résiduels, ce qui rend la couche mince complètement poreuse [85]. On note aussi que les bandes de fluctuations déjà observées, sont bien marqués et ce quelle que soit le temps de recuit.

Le shift de la longueur d'onde au maximum de l'absorbance est régulier : $\lambda_{Max}^{0.5} = 368nm$ pour un recuit de 30 minutes, $\lambda_{Max}^2 = 372nm$ pour un recuit de 2 heures et que $\lambda_{Max}^4 = 414nm$. Le shift du maximum vers les grandes longueurs d'onde s'accompagne d'une plus grande transparence du matériau. Ce résultat est mis en relief par les données du tableau 4.

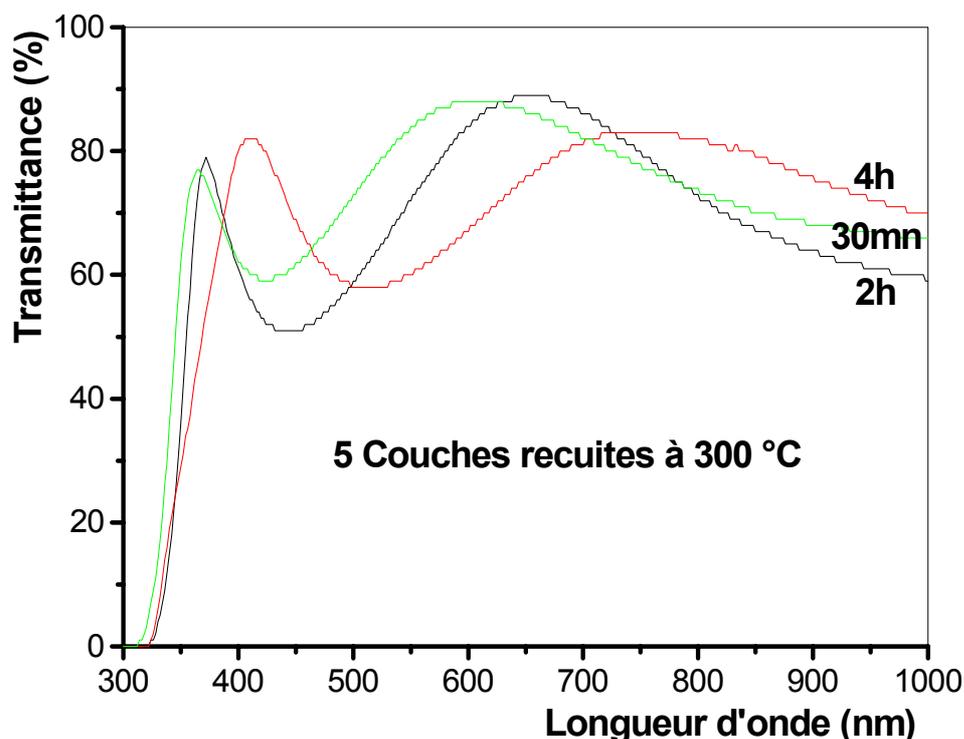


Figure 29 : Influence du temps de recuit sur le comportement optique

Temps de recuit	$\lambda_{Max}(nm)$	$T_{Max}(\%)$	$\lambda_{min}(nm)$	$T_{min}(\%)$
30 minutes	368	78	422	59
2 heures	372	80	444	50
4 heures	414	82	515	58

Tableau 4 : Temps de recuit et shift des extrema de la transmittance

On retrouve le même type de translation pour les longueurs d'onde correspondant aux minima de transmittance. Cependant, si on observe bien le comportement optique de ces différentes couches dans le vert-rouge ($\lambda \approx 600nm$), on

remarque que la transmittance diminue avec le temps de recuit, comme l'indique le tableau 5. L'absorbance de ces couches augmente donc avec le temps de recuit.

Comme la cristallisation de la couche mince s'amorce déjà pour cette température (voir les résultats de la diffraction X), il est aisé de comprendre que plus le temps de recuit s'étend et plus le taux de cristallinité est élevé. De plus il en résultera probablement une légère résorption de la porosité. Ce comportement résulte donc de l'évolution des propriétés géométriques de la couche mince. En effet, on comprend aisément que pour une même température de recuit, plus le temps de maintien est élevé et plus la densification s'intensifie. Les grains grossissent et les pores se résorbent peu à peu. Il en résulte une variation de la densité donc de l'épaisseur de la couche mince. Cette densification s'accompagne d'une augmentation de l'indice de réfraction du matériau. Ce comportement se traduit aussi sur les spectres optiques par un étalement des franges d'interférences [84].

Temps de recuit	$T(\%)$
30 minutes	89
2 heures	83
4 heures	66

Tableau 5 : Evolution de la transmittance, à $\lambda = 600nm$, avec le temps de recuit

III.1.1.3 - INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE RECUIT

Afin de suivre l'évolution de la transmission des couches minces de TiO_2 avec la température de recuit, nous avons élaborées des films de 5 couches chacun que nous avons recuit pendant le même temps (*2heures*) à différentes température. Ce travail a été fait pour deux concentrations différentes de la solution de dépôt. La première solution possède une concentration, notée C_1 , voisine de 8% en précurseur. Tandis que la seconde solution possède une concentration, notée C_2 , voisine de 12% en précurseur. Les spectres, UV-Visible, obtenus sont reportés respectivement sur la figure 30 pour la première concentration et la figure 31 pour la seconde concentration.

Nous constatons que les couches minces sont opaques pour le rayonnement Ultra Violet et relativement transparentes dans le visible. De même, les films élaborés à

partir de la solution de concentration C_2 semblent moins absorbants que ceux élaborés à partir de la solution de concentration C_1 .

On constate aussi que le nombre de franges d'interférences augmente avec la température de recuit. De même que l'étalement de celles-ci croît avec la température. Ceci est attribué à la densification du matériau, qui se traduit par une augmentation de son indice de réfraction et la diminution de son épaisseur [58,61].

Cependant pour un recuit à haute température (600°C), nous remarquons que les couches absorbent moins le rayonnement Ultra Violet, puisque la transmittance est sensiblement de 15% pour une longueur d'onde de 300nm . En effet, une transformation de phase est bien amorcée à cette température et le reste de nos résultats (DRX, désordre, mesures électriques) le confirme. Il s'agit en fait de la transformation de l'anatase en rutile.

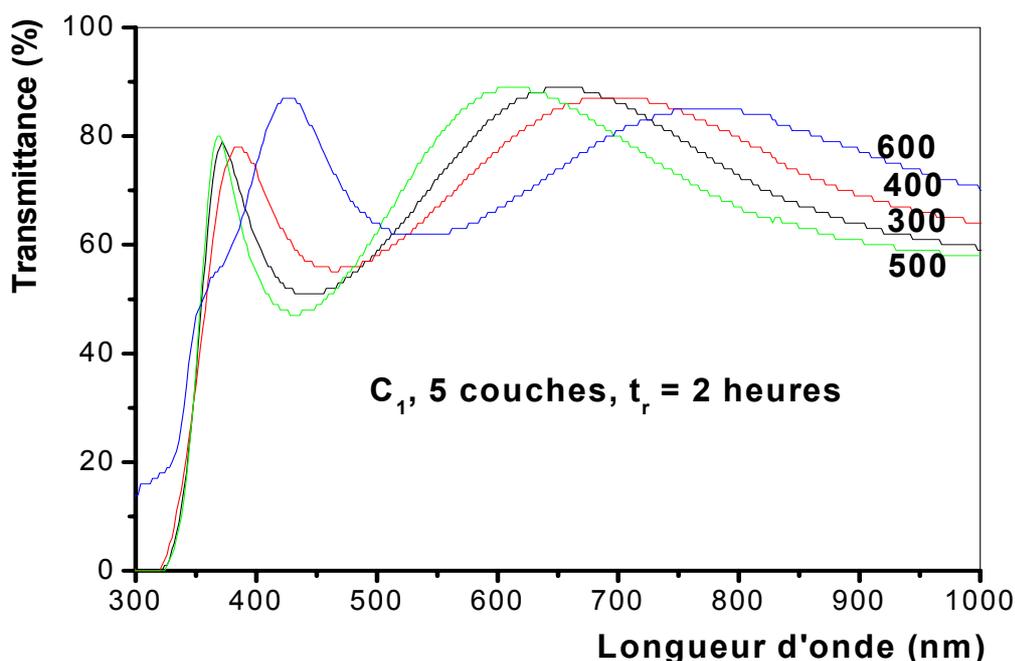


Figure 30 : Influence de la température de recuit, pour la concentration C_1

Ce shift des maxima d'absorption a par ailleurs été observé par d'autres chercheurs [86], pour des couches minces d'oxydes métalliques obtenues par la voie Sol-Gel.

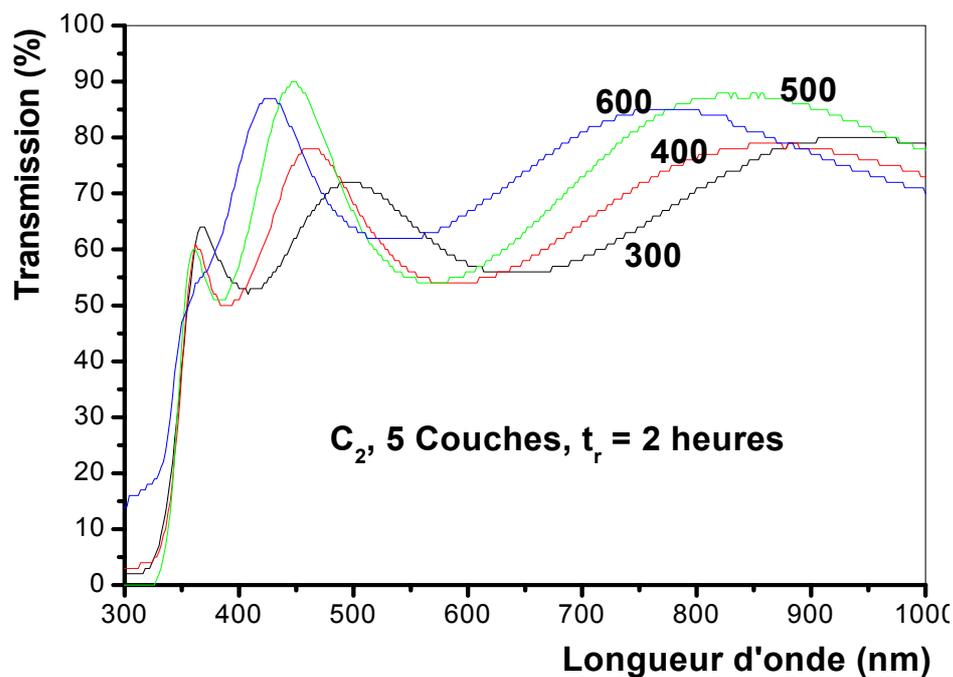


Figure 31 : Influence de la température de recuit, pour la concentration C_2

Les résultats de mesures des shift des longueurs d'onde aux extrema de transmittance sont consignés dans le tableau 6.

T_r (°C)	Solution de concentration C_1		Solution de concentration C_2	
	λ_{min} (nm)	λ_{Max} (nm)	λ_{min} (nm)	λ_{Max} (nm)
300	443	655	610	499
400	460	700	564	464
500	430	610	557	448
600	535	776	513	428,4

Tableau 6 : Variations des valeurs des extremums avec la température de recuit

Les figures 32 et 33 illustrent l'influence de la température de recuit sur le shift des longueurs d'onde au minimum et au Maximum de la transmittance.

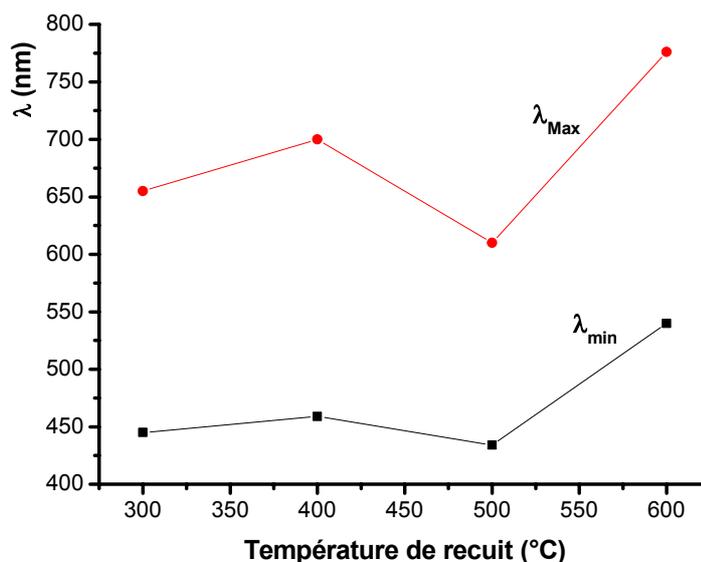


Figure 32 : Variation des longueurs d'onde des extrema de transmittance
Avec la température de recuit, pour la concentration C_1

Le décalage des longueurs d'onde aux extrema de transmission, est spectaculaire pour un recuit à $600^\circ C$ et ce quelle que soit la concentration de la solution de dépôt. On confirme ici que le recuit à une température de $600^\circ C$ transforme bien une partie de l'anatase en rutile. Ce décalage est par ailleurs attribué [86] à la différence des énergies de gap entre ces deux phases. Ce résultat est par ailleurs retrouvé dans les variations des valeurs extrémales de la transmittance, avec la température de recuit.

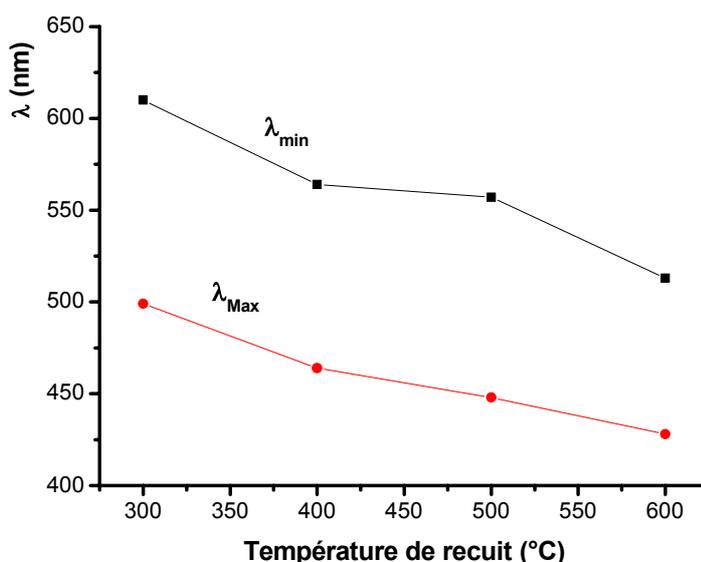


Figure 33 : Variation des longueurs d'onde des extrema de transmittance
Avec la température de recuit, pour la concentration C_2

III.1.1.4 - INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DE LA SOLUTION DE DEPOT

Afin d'apprécier l'évolution des propriétés optiques des couches minces de TiO_2 , nous avons synthétisé des films à partir de deux solutions de concentrations différentes. La première solution notée C_1 , possède un titre voisin de 8% en précurseur. Tandis que la seconde solution notée C_2 , possède une concentration voisine de 12% en précurseur. Chaque échantillon subit 5 trempages. Les traitements thermiques se font à différentes températures pendant 2 heures. Les spectres UV-Visible obtenus sont ceux des figures 30 et 31. Globalement, on retrouve le même type de comportement pour les couches minces et ce qu'elle que soit la concentration de la solution de dépôt. Couches opaques dans l'UV et relativement transparentes dans le visible. On retrouve les mêmes décalages vers les grandes longueurs d'onde des extrema de transmittance, accompagnés d'un étalement des franges d'interférences.

De plus, on remarque que le nombre de franges augmente avec la concentration en alkoxyde, cette augmentation est liée à la diminution de la couche mince, donc à l'augmentation de son indice de réfraction.

Sur la figure 34, nous avons porté la variation des longueurs d'onde des extrema de transmittance des couches minces ayant subies les mêmes traitements et élaborées à partir de solutions de concentration différentes en alkoxyde.

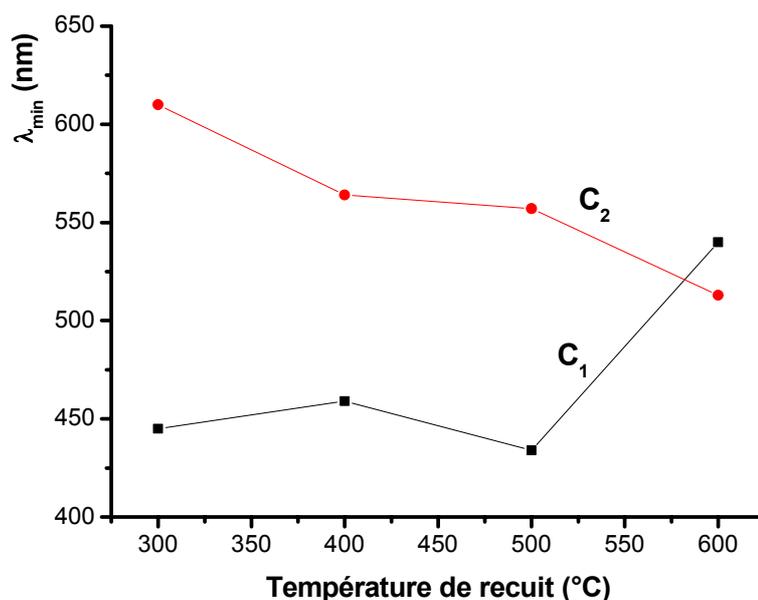


Figure 3 : Variation des longueurs d'onde des extrema de transmittance

III.1.2 - EXPLOITATION DES SPECTRES UV-VISIBLE

L'exploitation des spectre d'absorption dans le domaine UV-Visible nous permet d'accéder à la détermination de : l'épaisseur de la couche mince, son seuil d'absorption optique, sa largeur de queue de la bande de valence et à l'indice de réfraction. C'est ce que nous nous proposons de traiter maintenant. Pour cela, nous avons choisis la méthode proposée par J. Perrin [87], qui utilise les oscillations observées sur le spectre de transmission dans le domaine des faibles absorptions. Le modèle est celui d'une couche mince sur un substrat transparent. De plus, cette couche doit être homogène et absorbante. Dans cette hypothèse, l'indice de réfraction n de la couche absorbante est donné par la relation :

$$ne = q \frac{\lambda_{Max}}{2} = \lambda_{min} \frac{2q+1}{4} \quad (18)$$

Avec :

n l'indice de réfraction de la couche mince

q l'ordre des extremums, il croit inversement au longueur d'onde

λ_{Max} la longueur d'onde qui correspond au maximum de la $q^{ème}$ frange

λ_{min} la longueur d'onde qui correspond au minimum de la $q^{ème}$ frange

L'expression finale de l'épaisseur est alors donnée par la relation :

$$e = \frac{\lambda_{max} \lambda_{min}}{4n(\lambda_{max} + \lambda_{min})} \quad (19)$$

Quand à l'indice de réfraction n de la couche, il est donné par la relation :

$$n = \left[S + (S^2 - n_0^2 n_s^2)^{1/2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (20)$$

avec

$$S = \frac{1}{2}(n_0^2 + n_s^2) + 2n_0 n_s \frac{T_{Max} - T_{min}}{T_{Max} T_{min}} \quad (21)$$

Où :

n_0 est l'indice de réfraction de l'air, nous le prenons égal à 1

n_s est l'indice de réfraction du substrat, il est de 1,513 dans notre cas

T_{Max} est la transmission qui correspond à λ_{Max}

T_{min} est la transmission qui correspond à λ_{min}

Donc :

$$S = \frac{1}{2} \left[1^2 + (1,513)^2 \right] + \left[2 \times 1 \times 1,513 \frac{T_{Max} - T_{min}}{T_{Max} T_{min}} \right] \Rightarrow S = 1,645 + 3,026 \frac{T_{Max} - T_{min}}{T_{Max} T_{min}} \quad (22)$$

Ainsi l'expression finale de l'indice de réfraction de la couche mince sera donnée par la relation 23.

$$n = \left[S + (S^2 - 2,289)^{1/2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (23)$$

Dans le modèle que nous avons choisis pour traiter nos spectres, la porosité est donnée par la relation :

$$P = \left[1 - \frac{n^2 - 1}{n_s^2 - 1} \right] \quad (24)$$

Les résultats de calcul de l'indice de réfraction n et de la porosité P des couches minces, sont donnés dans le tableau 7.

T_r (°C)	C_1			C_2		
	S	n	P	S	n	P
300	1,9	1,74	0,62	2,15	1,92	0,5
400	2,3	2	0,44	3,02	2,34	0,17
500	2,97	2,35	0,16	3,26	2,48	0,04
600	3,38	2,53	-	3,63	2,64	-

Tableau 7 : Résultats de calcul de l'indice de réfraction et de la porosité

Nous constatons que dans le cas des échantillons recuit à 600 °C, on trouve un indice de réfraction plus élevé que celui de l'anatase sans pores 2,52. Ceci serait a priori une absurdité. Cependant, nous savons qu'à cette température de recuit la transition anatase rutile est déjà bien amorcée, et ce que l'on mesure en réalité serait peut être un indice hybride (mélange d'anatase et de rutile). C'est pour cette raison que nous n'avons pas utilisé la relation (24) pour déterminer la porosité de la couche mince, puisqu'on serait en dehors de son champ de validité.

Sur la figure 35 nous avons porté la variation de l'indice de réfraction avec la température, pour les deux concentrations. Nous voyons que l'indice de réfraction varie linéairement avec la température de recuit, et cela quelle que soit la concentration de la solution qui a servie à l'élaboration des couches minces. Cependant nous remarquons que pour un même traitement thermique, l'indice de réfraction croit avec la concentration de la solution.

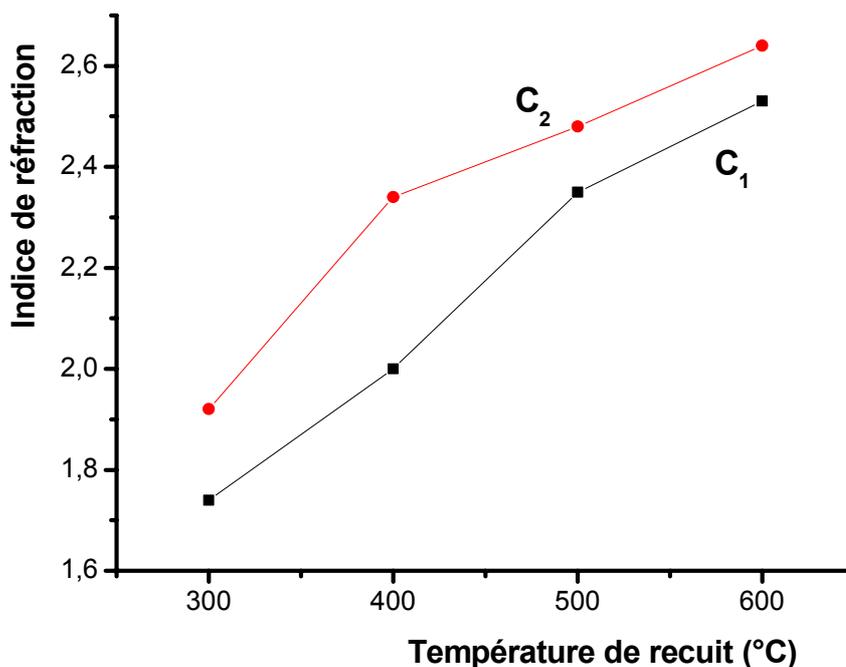


Figure 35 : Variation de l'indice de réfraction avec la température de recuit

Les résultats de calcul de l'épaisseur de la couche mince, à partir de la relation 19, sont donnés dans le tableau 8.

T_r (°C)	C_1				C_2			
	$n(nm)$	$\lambda_{Max}(nm)$	$\lambda_{min}(nm)$	$e(nm)$	$n(nm)$	$\lambda_{Max}(nm)$	$\lambda_{min}(nm)$	$e(nm)$
300	1,74	655	445	38	1,92	499	610	36
400	2	700	459	34	2,34	464	564	27,2
500	2,35	610	434	27	2,48	448	557	25
600	2,53	776	540	32	2,64	428,4	513	22

Tableau 8 : Résultats de calcul de l'épaisseur de la couche mince

Sur la figure 36, nous avons porté la variation de l'épaisseur de la couche mince en fonction du traitement thermique et ce pour les deux concentrations de la solution de dépôt.

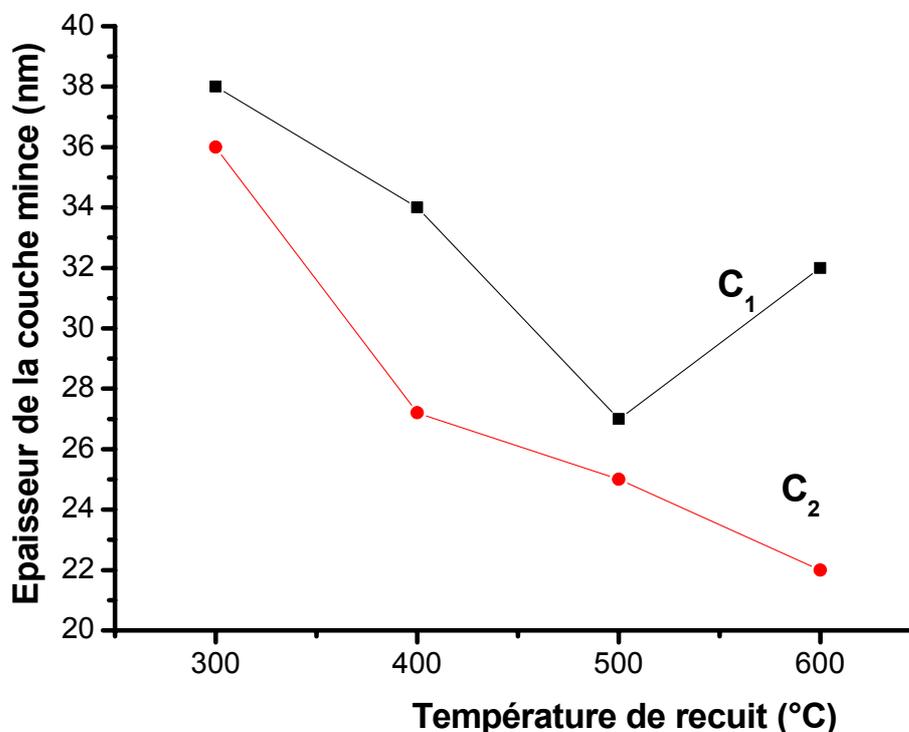


Figure 36 : Variation de l'épaisseur avec la température de recuit

Comme attendu, l'épaisseur de la couche mince varie de manière inversement proportionnelle avec la température de recuit par densification du matériau [88]. De plus, les couches minces élaborées à partir de la solution la plus dense (C₂), sont moins épaisses que celles élaborées à partir de la solution la moins dense (C₁).

III.1.3 - CALCUL DE LA LARGEUR DE QUEUE DE BANDE OU DESORDRE

A partir des spectres précédents obtenus dans le domaine UV-Visible, nous déterminerons la largeur de queue de bande d'absorption de la couche mince.

Nous porterons en coordonnées semi-logarithmiques la variation du coefficient d'absorption α avec l'énergie du photon incident, on trace donc une courbe $\text{Log} \alpha = f(h\nu)$. L'énergie de chaque radiation est égale à $E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$, puisque

nous disposons des valeurs des longueurs d'onde, on peut donc calculer les énergies correspondantes.

La transmittance T , fonction exponentielle du coefficient d'absorption α , est donnée par la relation 25 :

$$T = \exp[-(e \times \alpha)] \quad (25)$$

$$\text{Log}T = -e\alpha \Rightarrow \alpha = -\frac{\text{Log}T}{e} \quad (26)$$

avec, e l'épaisseur de la couche absorbante et α son coefficient d'absorption linéaire.

Pour des énergies supérieures à $2eV$, donc pour des longueurs d'onde plus petite que $\lambda = 620nm$, une loi linéaire est observée. Dans cette région, appelée la région d'Urbach, le coefficient d'absorption peut être exprimé par la relation 27 [89] :

$$\alpha = \alpha_0 \exp(h\nu / E_{00}) \quad (27)$$

$$\log \alpha = \frac{h\nu}{E_{00}} + \log \alpha_0 \Rightarrow \log \alpha = \left(\frac{1}{E_{00}} \right) h\nu + \log \alpha_0 \quad (28)$$

L'inverse de la pente de la droite de la relation (28); E_{00} ; est appelé « désordre » de la couche mince.

Le désordre traduit en fait les réaménagements atomiques qui s'opèrent lors d'une transformation de phase. Nous espérons par le calcul de ce désordre mettre en évidence la transformation de la phase anatase en rutile qui s'opère lors des traitements thermiques.

Nous avons porté sur la figure 37 la variation de ce désordre avec la température de recuit.

Sur cette figure nous suivons donc l'évolution du désordre dans les couches minces en fonction de la température de recuit, pour la première et la deuxième concentration.

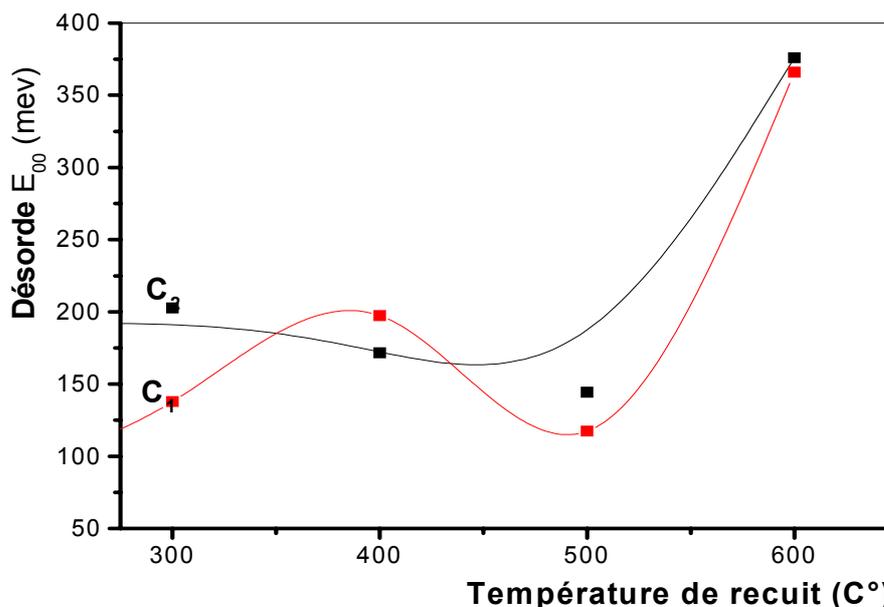


Figure 37 : Variation du désordre avec la température de recuit

Pour les échantillons élaborés à partir de la solution de concentration C_1 , on observe : le désordre est plus grand pour les échantillons recuits à 400°C que celui des échantillons recuits à 300°C . Ceci est tout simplement du au fait de l'apparition de la phase anatase. Ce désordre (en fait c'est une distorsion des liaisons moléculaires lors d'un changement structurel), devient moins important pour les échantillons recuit à 500°C , ceci correspond à la transformation totale du xérogel amorphe en anatase. Ce désordre est encore plus important pour un recuit à une température de 600°C , c'est en fait l'apparition de la phase rutile qui en est responsable. Ces différents résultats seront d'ailleurs confirmés par la diffraction des rayons X.

Pour les couches minces élaborées à partir de la solution de concentration C_2 , on constate : une diminution régulière du désordre pour des températures de recuit allant de 300°C à 500°C . Ce comportement est semblable à celui du cas précédent. Nous remarquons donc que la concentration de la solution de dépôt joue un rôle certain quand aux températures de transformations. Pour un recuit plus élevé on observe un comportement similaire pour les deux concentrations, à savoir augmentation du désordre lié à la transformation anatase rutile.

Ces résultats sont en accord avec l'interprétation des spectres de diffraction des rayons X.

III.1.4 - SPECTROSCOPIE INFRA ROUGE PAR TRANSFORME DE FOURIER

La plus part des fréquences de vibration des liaisons chimiques se trouvent dans le domaine Infra Rouge (IR) du rayonnement électromagnétique. Ainsi si on irradie une molécule par une onde électromagnétique dans ce domaine, il y aura absorption de l'énergie incidente à chaque fois que la fréquence de celle ci sera égale à une des fréquences de vibration de la liaison. Les spectres de transmission pour l'IR sont obtenus par un balayage systématique, le nombre d'onde σ variant de 4000cm^{-1} à 500cm^{-1} . Chaque fréquence absorbée caractérise un type de vibration d'un type de liaison. Nous utiliserons cette propriété pour suivre l'évolution des liaisons $Ti - O$ dans les couches minces, que nous voulons caractériser.

Sur la figure 38 nous avons porté le spectre d'une lame de verre vierge préparée dans les mêmes conditions que celles sur lesquelles on fait des dépôts, c'est donc le spectre de référence.

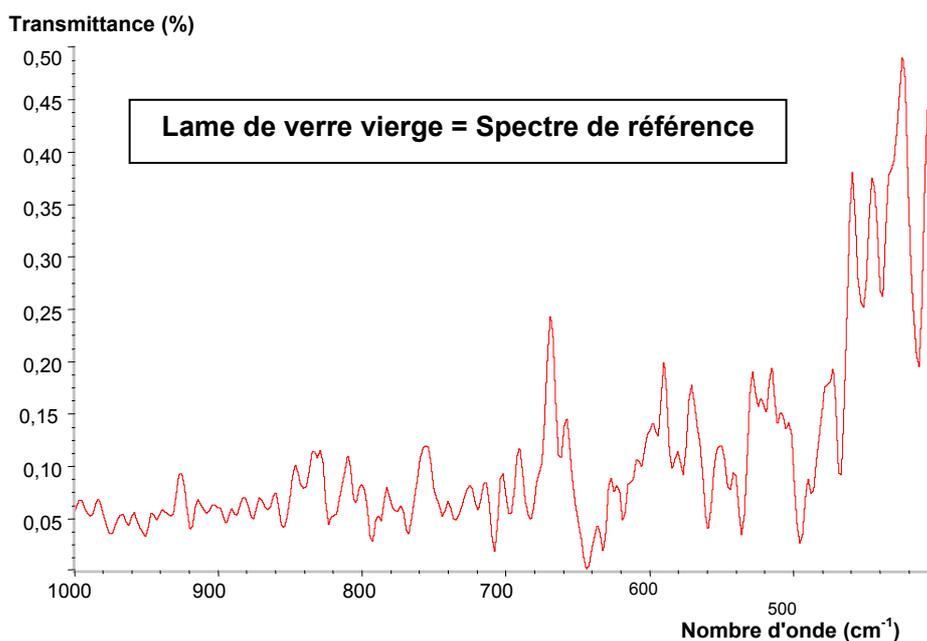


Figure 38 : Spectre de référence, celui d'une lame de verre vierge

Nous voyons qu'un spectre IR est relativement dense en pics d'absorption, il demande donc une grande minutie lors de son interprétation.

Sur la figure 39, nous avons porté le spectre de transmittance de la solution de dépôt de concentration C_1 .

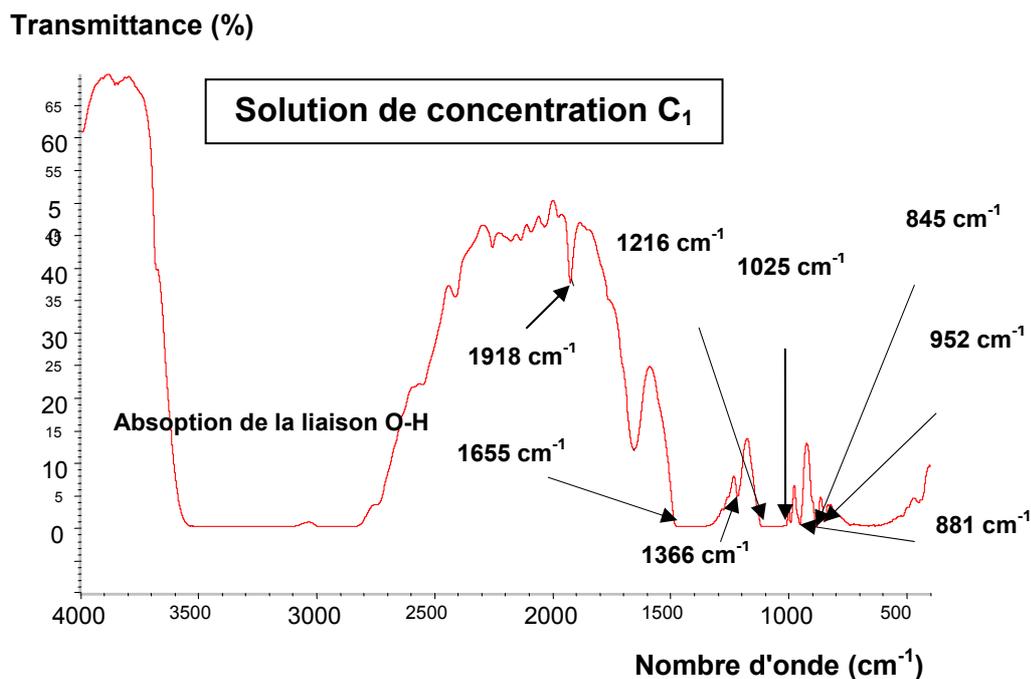


Figure 39 : Spectre IR de la solution de concentration C_1

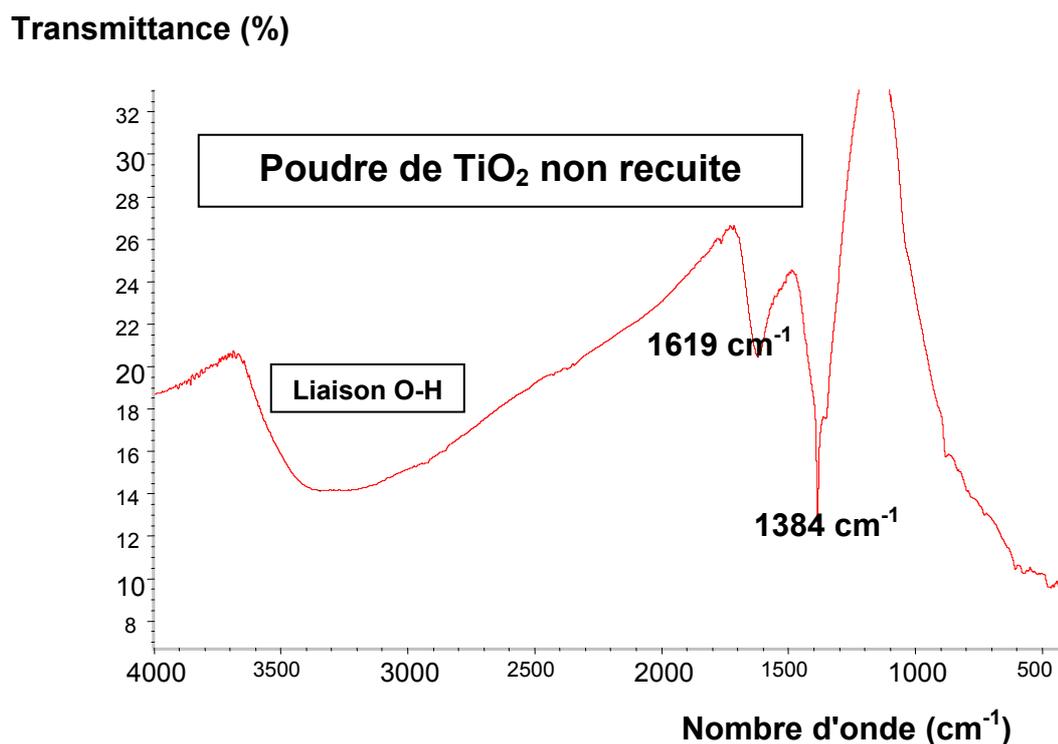


Figure 40 : Spectre IR du Xérogel obtenu à partir de la solution de concentration C_1

Le spectre FTIR du Xérogel a été obtenu en mélangeant la poudre de TiO_2 non recuite avec du KBr .

On observe une large bande d'absorption caractéristique des vibrations de la liaison $O-H$ à 3344cm^{-1} [90]. De même on note la présence d'une bande de vibration à 1619cm^{-1} caractéristique des vibrations de la double liaison $C=H$. Quand à la bande d'absorption située à 1384cm^{-1} , elle correspond aux vibrations des nitrates [90], ceci est tout à fait rassurant puisque nous avons utilisé pour nos solutions, comme catalyseur, l'acide nitrique HNO_3 .

La présence de ces bandes d'absorption montre que malgré le séchage du gel à la température de 100°C , il reste encore des résidus d'eau d'alcool, de nitrates et d'autres molécules organiques. Cette constatation, nous l'avons déjà faites pour justifier les traitements thermiques nécessaires à la confection des couches minces.

Cependant, en comparant ce spectre avec celui de la solution, on constate une nette diminution de ces différentes bandes d'absorption. Ce qui montre bien, que l'opération de séchage est plus qu'utile pour débarrasser la couche mince de différentes molécules non désirées (eau, solvant, résidus organiques,...)

En effet, de manière générale le domaine haute fréquence correspond aux vibrations de l'eau et des molécules organiques en, alors que les molécules organométalliques vibrent dans le domaine des basses fréquences. Dans notre cas, nous voulons détecter les vibrations des liaisons $Ti-O$ et éventuellement des liaisons $Ti=O$, nous devons donc nous intéresser aux basses fréquences. C'est la bande spectrale $[800\text{cm}^{-1}, 400\text{cm}^{-1}]$ que nous allons trouver les vibrations de ces liaisons. En effet ce domaine a été attribué par Mc Devitt et al. [91], ont ce domaine aux fréquences d'élongation (stretching) ν_{Ti-O} de la chaîne $-[Ti-O-Ti-O-Ti-O]-$.

Larbot et al. [92], de même que Chhor et al. [93], ont scindé ce domaine de fréquence en deux sous domaines :

- Le domaine $[653\text{cm}^{-1}, 550\text{cm}^{-1}]$, des fréquences d'élongation de la liaison $Ti-O$ isolée.
- Le domaine $[495\text{cm}^{-1}, 436\text{cm}^{-1}]$, des fréquences d'élongation de la liaison $Ti-O$ engagé dans une chaîne polymère $-[Ti-O-Ti-O-Ti-O]-$.

Sur la figure 41 nous avons porté le spectre agrandi dans l'intervalle $[650\text{cm}^{-1}, 400\text{cm}^{-1}]$ de la figure 40. Nous constatons la présence de 3 pics d'absorption, situés respectivement à 603cm^{-1} , 568cm^{-1} et 435cm^{-1} . Les pics absorbant à 603cm^{-1} et 568cm^{-1} montrent donc la présence de liaisons isolées $\text{Ti}-\text{O}$. Alors que les pics d'absorption situés à 435cm^{-1} montrent l'existence de liaison $\text{Ti}-\text{O}$ engagées dans une chaîne $-\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}-\text{O}-$.

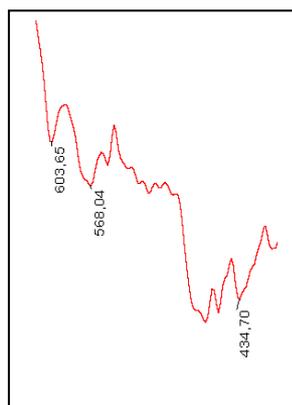


Figure 41: Zoom sur le spectre de la poudre de TiO_2 dans l'intervalle $[650\text{cm}^{-1}, 400\text{cm}^{-1}]$

De même si on porte sur la figure 42 le spectre agrandi dans l'intervalle $[500\text{cm}^{-1}, 400\text{cm}^{-1}]$ de la figure 39. Nous constatons la présence d'un pic d'absorption, situé à 447cm^{-1} . Ce pic d'absorption correspond aussi à une fréquence d'élongation de la liaison $\text{Ti}-\text{O}$ engagée dans une chaîne $-\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}-\text{O}-$.

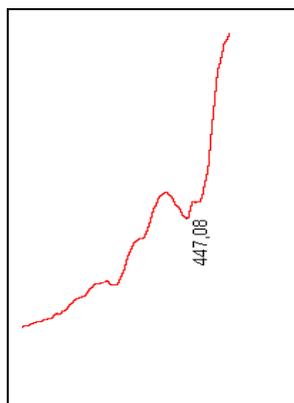


Figure 42: Zoom sur le spectre de la solution dans l'intervalle $[500\text{cm}^{-1}, 400\text{cm}^{-1}]$

Le spectre de la figure 43 est obtenu pour une couche mince de 5 trempages recuite à 400°C pendant 2 heures. Bien que ce spectre n'a été fait que dans le domaine des basses fréquences $[1000\text{cm}^{-1}, 400\text{cm}^{-1}]$, nous constatons une multitude de pics d'absorption. Afin de les rendre exploitable on va zoomer sur les fréquences intéressantes de la liaison $\text{Ti}-\text{O}$.

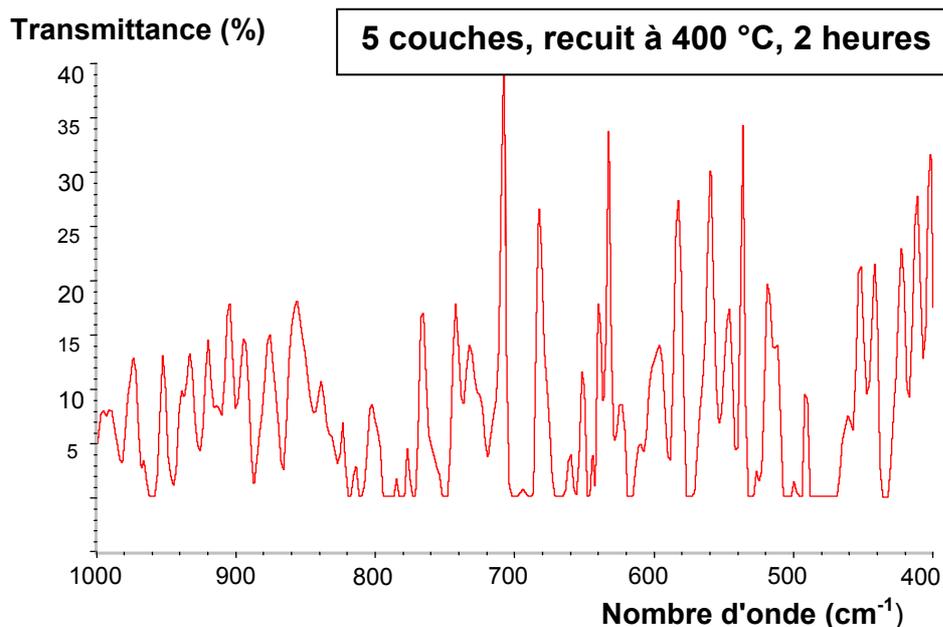


Figure 43 : Spectre IR d'une couche mince de TiO_2 recuite 2 heures à 400°C

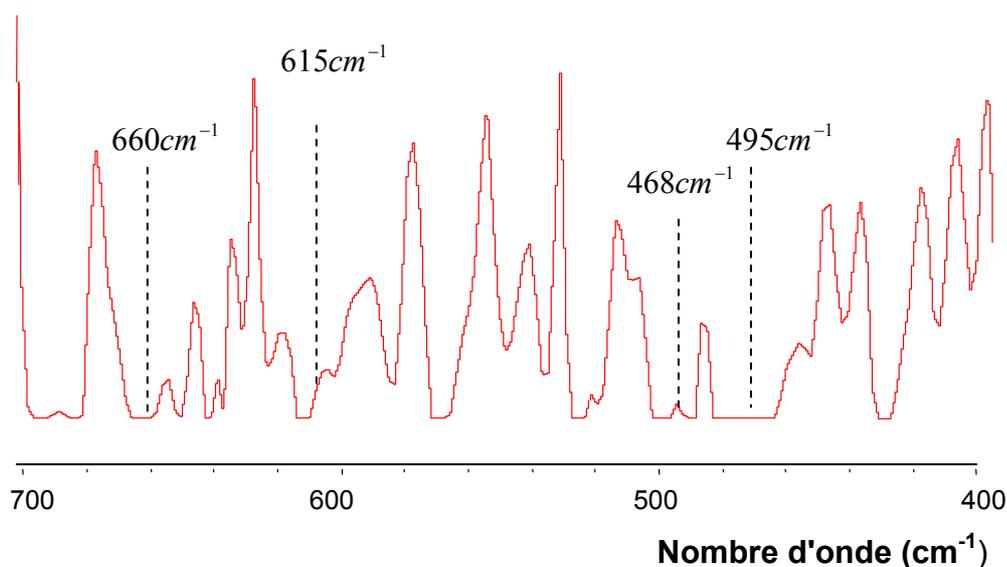


Figure 44 : Zoom de la figure 42, échantillon de 5 trempages, recuit 2 heures à 400°C

Nous constatons la présence de quatre bandes d'absorption centrées respectivement sur : 660cm^{-1} , 615cm^{-1} , 495cm^{-1} et 468cm^{-1} . Les deux premières bandes d'absorption sont du aux élongations des liaisons $Ti-O$ des molécules simples, alors que les deux bandes suivantes sont du aux élongations des liaisons $Ti-O$ des macromolécules, pontage $-[Ti-O-Ti-O-Ti-O]-$. Comme l'étalement des bandes centrées sur 495cm^{-1} et 468cm^{-1} est important, nous pouvons dire que la phase anatase est déjà bien présente dans cet échantillon.

Nous n'avons pas fait une étude systématique pour l'Infra Rouge, comme nous l'avons faites pour le domaine UV-Visible, tout simplement parce que les résultats tirés de l'IR sont beaucoup moins riches que ceux du domaine précédent. Néanmoins, nous avons montré que l'Infra Rouge peut être un outil supplémentaire pour l'étude des couches minces.

III.2 - ETUDES DES PROPRIETES STRUCTURALES

III.2.1 - SPECTRES DE DIFFRACTION DES RAYONS X

La diffraction des rayons X, notée DRX en abrégé, permet de déterminer dans le cas des matériaux cristallins, la nature des phases en présence ainsi que les plans (hkl) de ces phases qui diffractent. Nous allons utiliser ces faits pour suivre l'évolution des couches minces de TiO_2 en fonction des recuits thermiques.

Sur la figure 45 nous avons superposé les spectres DRX des échantillons, obtenus après 5 trempages à partir d'une solution de concentration C_1 , recuits pendant 30 minutes à différentes températures.

L'absence de pics de diffraction pour les échantillons recuits à 300°C et 400°C signifie que la couche mince est encore amorphe. Pour une température de recuit de 500°C , un petit pic de diffraction commence à apparaître vers $2\theta = 25,3^\circ$. Ce pic est attribué à la diffraction des plans (101) de la phase anatase. Pour une température de recuit de 600°C , ce pic est relativement bien résolu devenant ainsi observable.

Cependant, les pics de diffraction de ces échantillons ne sont pas assez marqués. Cela peut provenir de deux raisons possibles :

- Le temps de recuit n'est pas suffisant pour permettre un taux de cristallisation élevé, il faudrait donc procéder à des recuits avec des temps plus grand.
- Vu la faible épaisseur des couches minces, le volume irradié est faible. Il faudrait donc, procéder avec une incidence rasante. Ceci nous n'avons pu le faire, faute d'équipements adéquats.

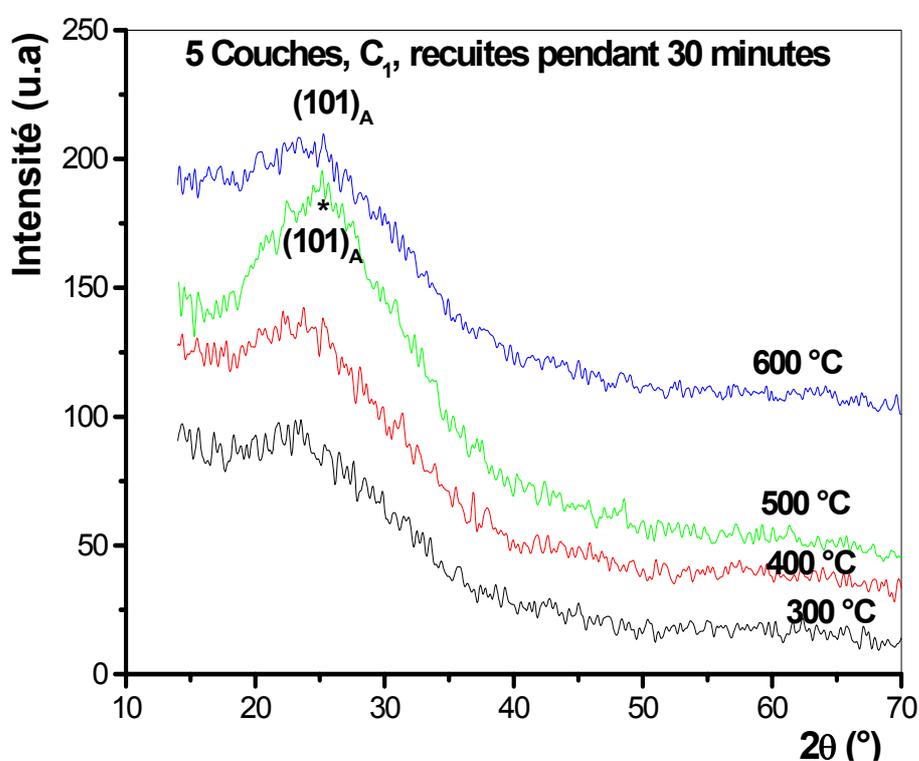


Figure 45 : Variations des spectres DRX avec la température de recuit

Sur la figure 46 nous avons superposé les spectres DRX des échantillons, obtenus après 5 trempages à partir d'une solution de concentration C_1 , recuits pendant 2 heures à différentes températures.

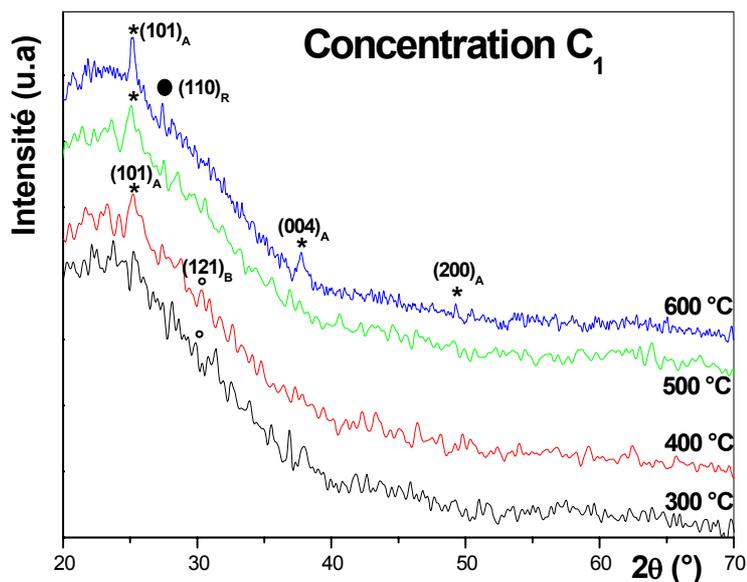


Figure 46 : spectres DRX d'échantillons recuits à différentes températures, C_1

Les résultats de la DRX montrent que les couches minces de TiO_2 , sont toujours amorphes à $300^\circ C$.

Pour un recuit à une température de $400^\circ C$, on observe l'apparition d'un pic vers $2\theta = 25,28^\circ$ attribuer à la diffraction du plan (101) de la phase anatase. Nous remarquons que l'intensité de ce pic augmente avec la température de recuit, alors que sa largeur à mi-hauteur diminue avec la température. Ceci s'explique par le fait que la quantité d'anatase augmente avec la température au détriment de la masse de TiO_2 amorphe, alors que le rétrécissement de ce pic annonce le fait que le grain d'anatase grossit.. En plus, nous observons l'apparition d'un autre pic peu intense. Ce pic apparaît pour un angle de $2\theta = 30,27^\circ$, il est attribué à la diffraction des plans (121) de la phase brookite.

Pour un recuit à une température de $500^\circ C$, on observe la disparition du pic de la brookite. De plus, le pic précédent (101) de l'anatase, gagne en intensité. Ceci peut être attribué à un réarrangement interne de l'anatase, ainsi qu'au grossissement de ses grains.

Pour un recuit à une température de $600^\circ C$, on observe un rétrécissement important du pic (101) de la phase anatase, et surtout l'apparition de 3 nouveaux pics

Pour des angles de $2\theta = 27,42^\circ$, $2\theta = 37,8^\circ$ et $2\theta = 47,8^\circ$. Ces pics sont respectivement attribués à la diffraction des plans (110) de la phase rutile, et à la diffraction des plans (004), (200) de la phase anatase.

Nous pouvons donc affirmer que la transition anatase rutile s'amorce entre 500°C et 600°C , ceci est en accord avec les résultats obtenus par d'autres chercheurs [76].

Afin d'évaluer l'impact de la concentration de la solution de dépôt sur les propriétés des couches minces, nous avons préparé des films minces à partir d'une seconde solution plus concentrée que la première ($C_2 = 3C_1/2$). Nous avons fait subir à ces échantillons exactement les mêmes traitements que ceux subits par les échantillons élaborés à partir de la première solution. Sur la figure 46 nous avons superposés les spectres de diffraction de ces échantillons.

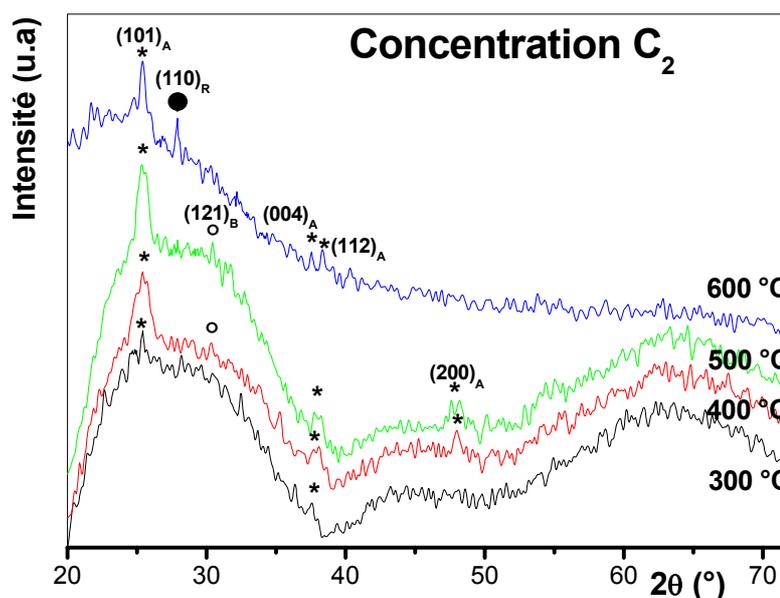


Figure 46 : spectres DRX d'échantillons recuits à différentes températures, C_2

Les résultats de la DRX sont dans l'ensemble similaires à ceux des couches minces élaborées à partir de la première concentration. Cependant, on constate une meilleure résolution des pics de diffraction, ceci revient au fait que la cristallisation des couches minces est plus aisée dans ce cas là.

Pour un recuit de 2 heures à 300°C , on observe un pic de diffraction pour un angle $2\theta = 25,3^{\circ}$. Ce pic est dû à la diffraction des plans (101) de la phase anatase. Nous remarquons que l'intensité de ce pic augmente avec la température de recuit jusqu'à 500°C alors que sa largeur à mi-hauteur diminue avec la température. Ceci s'explique par le fait que la quantité d'anatase augmente avec la température au détriment de la masse de TiO_2 amorphe, alors que le rétrécissement de ce pic annonce le fait que le grain d'anatase grossit. Par contre pour une température de recuit de 600°C , ce pic diminue beaucoup en intensité et en étalement, nous savons maintenant que c'est la transformation de l'Anatase en Rutile, qui est responsable de cette manifestation. Nous observons aussi un tout petit pic mal résolu qui apparaît pour $2\theta = 37,9^{\circ}$. Ce pic aura un cheminement tortueux. En fait il se dédouble pour des températures de recuit les plus élevées. C'est un pic double pour 400°C et 500°C , pour finir en deux pics bien résolus pour 600°C qui apparaissent respectivement pour $2\theta = 37,5^{\circ}$ et $2\theta = 38,17^{\circ}$ et qui seront les diffractions des plans (004) et (112) de la phase anatase.

Pour un recuit à une température de 400°C , on observe une augmentation du nombre de pics de diffraction. En plus du pic précédent qui gagne beaucoup en intensité, nous observons l'apparition de deux autres pics peu intense. Ces deux pics apparaissent pour des angles de $2\theta = 30,27^{\circ}$ et $2\theta = 48,05^{\circ}$ et sont respectivement attribués à la diffraction des plans (121) de la phase Brookite, et à la diffraction des plans (200) de la phase anatase. Le pic (200) de la phase anatase se scinde en deux pics pour la température de recuit de 500°C , qui apparaissent pour des angles $2\theta = 47,55^{\circ}$ et $2\theta = 48,16^{\circ}$.

Pour un recuit à une température de 500°C le seul fait majeur par rapport au recuit à 400°C , c'est la diminution de la largeur à mi hauteur du pic de diffraction (101) de la phase anatase. Ceci semble traduire la densification de l'anatase par grossissement de grains.

Pour un recuit à une température de 600°C , on observe un rétrécissement important du pic (101) de la phase anatase, la disparition des pics de diffraction (200) de

l'anatase et (121) de la brookite, et l'apparition de 2 nouveaux pics pour des angles de $2\theta = 27,42^\circ$ et $2\theta = 37,8^\circ$. Ces pics sont respectivement attribués à la diffraction des plans (110) de la phase rutile, et à la diffraction des plans (004) de la phase anatase.

Les résultats obtenus en diffraction des rayons X sont en accord avec les résultats que nous avons obtenus précédemment par d'autres techniques de caractérisation.

La diffraction des rayons X, nous permet de dire que la concentration de la solution de départ joue un rôle primordial quand aux propriétés structurales des couches minces d'oxyde de titane.

De plus, nous pouvons maintenant proposer la séquence de cristallisation des couches minces de TiO_2 . La cristallisation commence par l'apparition de la phase anatase et ce dès $300^\circ C$, puis apparaît un peu de Brookite entre $400^\circ C$ et $500^\circ C$. Puis intervient un changement de phase entre $500^\circ C$ et $600^\circ C$. Le peu de brookite qu'il y avait s'est transformé entièrement en rutile, et une bonne partie de l'anatase est en train de se transformer en rutile.

III.2.2 - DETERMINATION DE LA TAILLE DE GRAIN

Par exploitation des spectres DRX, nous pouvons accéder à la détermination de la taille moyenne du grain dans une couche mince. En faisant l'hypothèse que les grains sont sphériques, Scherrer [94], en a donné le diamètre moyen par la relation :

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (29)$$

Avec

d Le diamètre moyen du grain, supposé sphérique

K Une constante égale à 0,94

λ La longueur d'onde du rayonnement incident

β La largeur à mi-hauteur du pic de diffraction

θ L'angle de diffraction

La connaissance de λ , β et θ permet donc de calculer d . La largeur à mi-hauteur du pic de diffraction β et l'angle de diffraction θ sont directement mesurés sur les spectres DRX précédents. Pour la longueur d'onde du rayonnement incident λ , nous savons que le rayonnement X utilisé est produit par un tube dont l'anticathode est en Cuivre. Nous prendrons donc pour λ la valeur moyenne du doublet α du Cuivre. Nous prendrons donc pour λ la valeur de 1,5406 Å. La relation de Scherrer, devient alors :

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \Rightarrow d(\text{nm}) = \frac{0,94 \times 0,15406 \times 180}{3,141592 \times \beta(^{\circ}) \cos \theta} = \frac{8,29737}{\beta(^{\circ}) \cos \theta} \quad (30)$$

Les mesures des largeurs a mis hauteurs des pics de diffractions et les données intermédiaires permettant leur détermination à partir de la relation (30) sont reportées dans le tableau 9, de la page suivante.

Sur la courbe de la figure 47 nous avons tracé la variation de la taille de grain avec la température de recuit, pour des échantillons obtenus à partir de la solution C_1 .

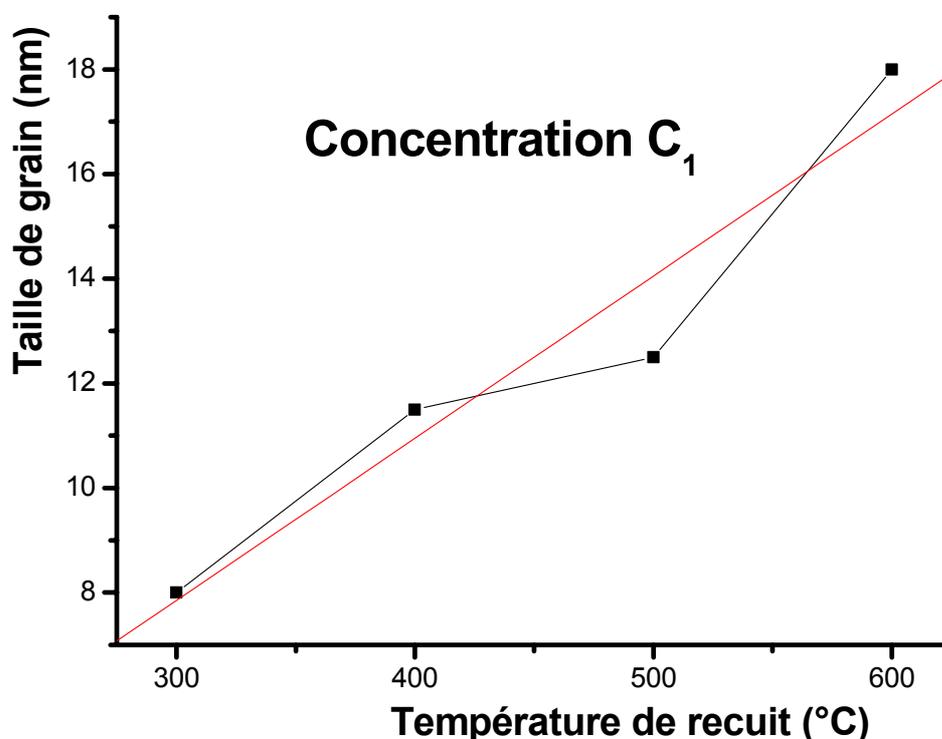


Figure 47 : Variation de la taille de grain de l'anatase avec la température de recuit, C_1 ,

T_r (°C)	Phase	Plan diffractant	C_1			C_2		
			2θ (°)	β (°)	d (nm)	2θ (°)	β (°)	d (nm)
300	Anatase	(101)	25,4	1,05	8	25,4	0,84	10,13
		(004)	-	-	-	37,9	-	-
		(200)	-	-	-	-	-	-
		(112)	-	-	-	37,9	-	-
	Brookite	(121)	-	-	-	-	-	-
	Rutile	(110)	-	-	-	-	-	-
400	Anatase	(101)	25,4	0,75	11,5	25,4	0,70	12,1
		(004)	-	-	-	37,5	-	-
		(200)	-	-	-	48,05	-	-
		(112)	-	-	-	38,3	-	-
	Brookite	(121)	30,18	0,4	21,5	30,27	-	-
	Rutile	(110)	-	-	-	-	-	-
500	Anatase	(101)	25,4	0,68	12,5	25,4	0,65	13
		(004)	-	-	-	37,5	-	-
		(200)	47,3	-	-	47,5/48,2	-	-
		(112)	-	-	-	38,3	-	-
	Brookite	(121)	-	-	-	30,5	-	-
	Rutile	(110)	-	-	-	-	-	-
600	Anatase	(101)	25,4	0,48	18	25,4	0,35	24,5
		(004)	37,6	-	-	37,5	-	-
		(200)	-	-	-	-	-	-
		(112)	38,3	-	-	38,3	-	-
	Brookite	(121)	-	-	-	-	-	-
	Rutile	(110)	27,5	0,5	17	27,9	0,4	21,5

Tableau 9 : Données pour le calcul de la taille de grain

Nous constatons que la taille de grain augmente de manière linéaire avec la température de recuit. Cependant, un léger tassement par rapport à la linéarité se fait manifeste lors de la densification de la phase anatase.

Sur la courbe de la figure 48 nous avons tracé la variation de la taille de grain avec la température de recuit, pour les échantillons obtenus à partir de la solution C_2 .

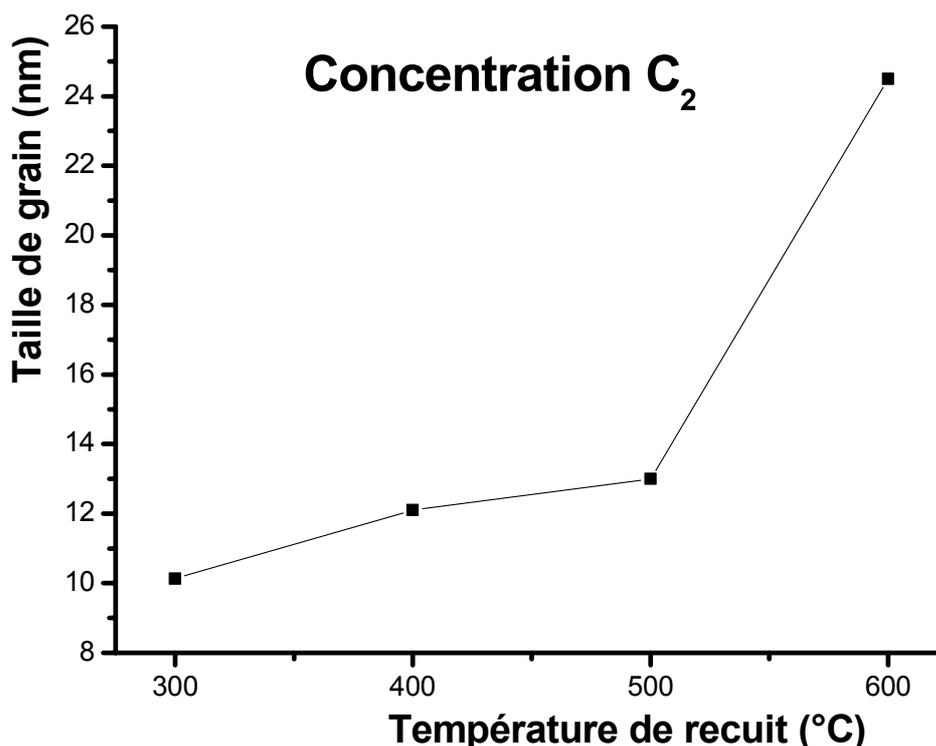


Figure 48 : Variation de la taille de grain de l'anatase avec la température de recuit, C_2 ,

La taille de grains de la phase anatase augmente de 8nm à 18nm pour les échantillons élaborés à partir de la solution de concentration C_1 , alors qu'elle varie de 10nm à $24,5\text{nm}$ pour les échantillons élaborés à partir de la solution de concentration C_2 , quand la température de recuit augmente de 500°C à 600°C . La taille du grain de rutile est de 17nm pour C_1 et $21,5\text{nm}$ pour C_2 .

Nous remarquons que la variation de la courbe de la taille de grain ne dépend pas dans sa forme avec la concentration de la solution de dépôt. Cependant la singularité enregistrée dans l'intervalle de température $[500^\circ\text{C}, 600^\circ\text{C}]$ et qui correspond à la transformation de l'anatase en rutile est d'autant plus marquée que la solution de dépôt est concentrée (figure 48). De plus, cette dépendance de la concentration se retrouve sur la taille de grain du rutile. En effet, le grain moyen du rutile est de 17nm pour C_1 , alors qu'il est de $21,5\text{nm}$ pour C_2 .

Sur la courbe de la figure 49 nous avons tracé la variation de la taille de grain avec la température de recuit, pour des lames minces synthétisées à partir de deux solutions de concentrations différentes C_1 et C_2 .

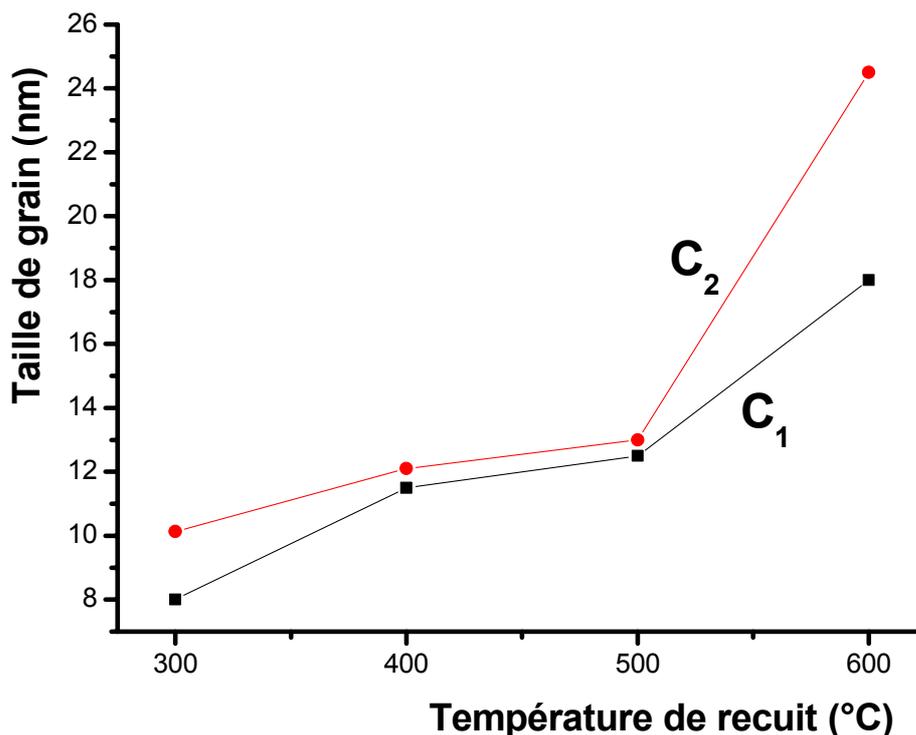


Figure 49 : Variation de la taille de grain de l'anatase avec la température de recuit

Ces résultats montrent que la taille de grains de la couche mince augmente avec la température de recuit [61], ainsi qu'avec la concentration en alkoxyde.

III.3 - PROPRIETES ELECTRIQUES

Dans le cas des matériaux à grande constante diélectrique, toute mesure électrique pose le problème du contact Ohmique. Pour résoudre ce problème, nous avons déposé, par pulvérisation cathodique, deux électrodes en or sur les couches minces à caractériser. Cette technique, courante pour la caractérisation des couches minces de semi conducteurs, est qualifiée de *technique deux pointes* ((figure 50).

Si nous créons un potentiel V entre ces deux électrodes, alors le champ électrique induit oriente les porteurs vers une direction bien déterminée. Il en résulte un courant de conduction qui varie en fonction de la tension de polarisation appliquée entre les électrodes. On mesure alors l'intensité du courant de conduction en fonction du potentiel d'excitation. Les courbes intensité-potentiel $I(V)$ obtenues sont des droites.

En effet, par application de la loi d'Ohm ($V = RI$), nous pouvons accéder à la mesure de la résistance du matériau, c'est en fait l'inverse de la pente de la droite $I(V)$.

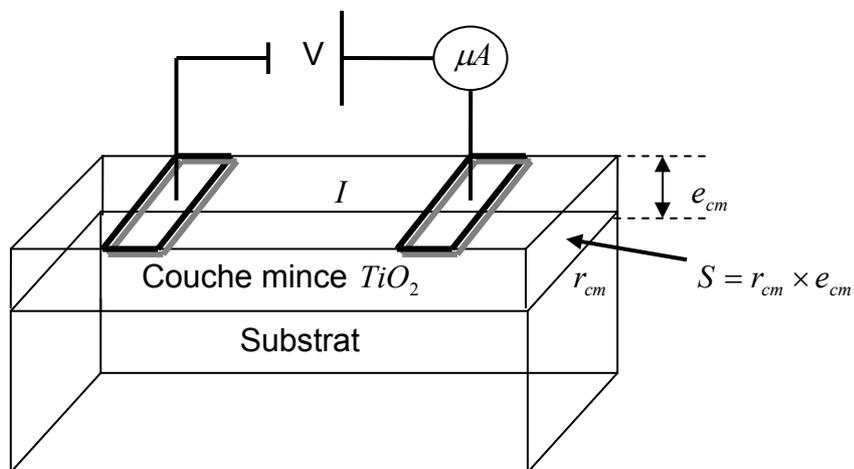


Figure 50 : Schéma de principe de la méthode deux pointes

En faisant varier la tension de polarisation dans l'intervalle $[0V, 40V]$, on mesure le courant qui circule dans l'échantillon. La conductivité électrique σ est alors donnée par la relation :

$$\sigma = \left(\frac{r_{el}}{e_{cm} r_{cm}} \right) \left(\frac{1}{R_{cm}} \right) = \frac{1}{R_{cm}} \times \frac{r_{el}}{S_{cm}} \quad (16)$$

Sur les figures 51, 52 et 53 nous avons portés les courbes $I(V)$ pour les couches minces obtenues par trempages dans la solution de concentration C_1 , et recuites pendant 2 heures aux températures de $400^\circ C$, $500^\circ C$ et $600^\circ C$.

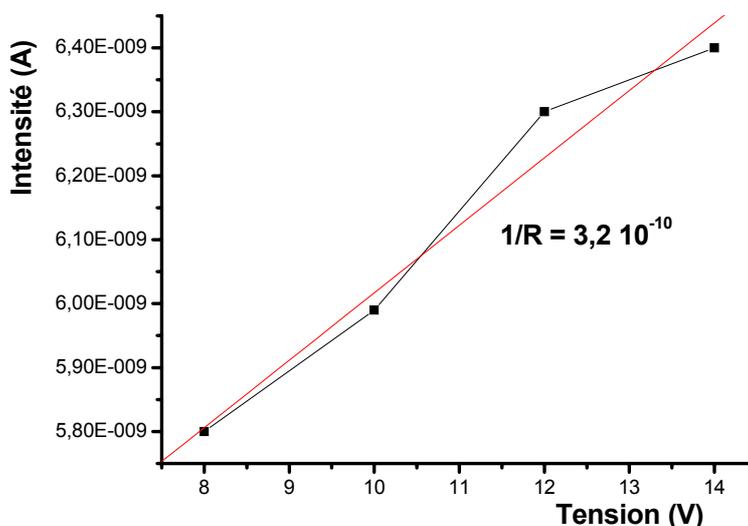


Figure 51 : Echantillon de 5 Couches de C_1 recuit à $400^\circ C$ pendant 2 heures

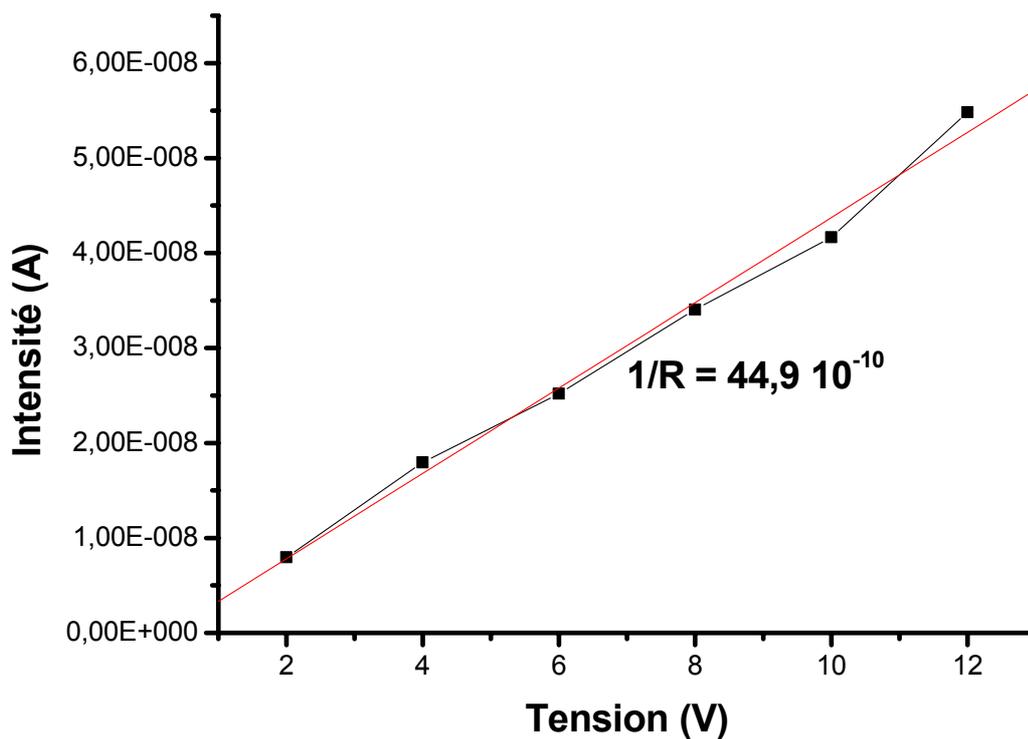


Figure 52 : Echantillon de 5 Couches de C_1 recuit à $500^\circ C$ pendant 2 heures

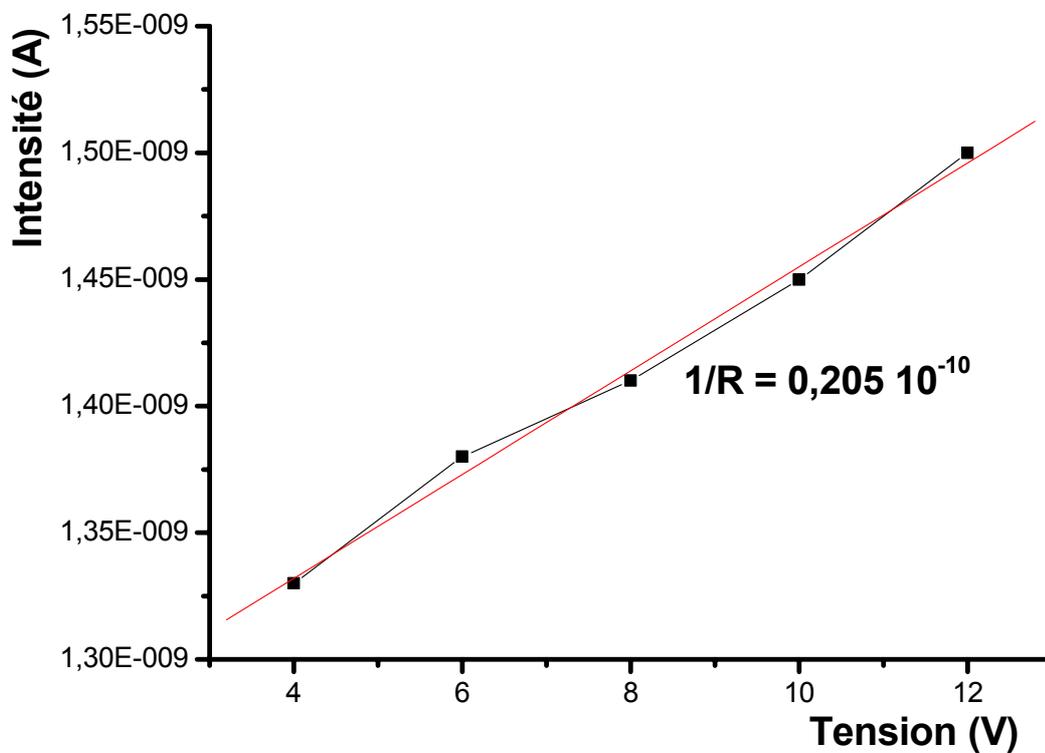


Figure 53 : Echantillon de 5 Couches de C_1 recuit à $600^\circ C$ pendant 2 heures

Dans le tableau 10, nous résumons toutes les données pour le calcul de la conductivité de la couche mince.

$T_r(^{\circ}C)$	$\frac{1}{R}(10^{-10} \Omega^{-1})$	$r_{el}(10^{-3} m)$	$e_{cm}(10^{-9} m)$	$l(10^{-3} m)$	$S(10^{-12} m^2)$	$\sigma(\Omega^{-1} \cdot m^{-1})$
300	3,2	5	38	4	152	$1,05 \cdot 10^{-2}$
400	1,055	4	34	5	170	$2,48 \cdot 10^{-3}$
500	44,92	4	27	5	135	0,133
600	0,205	5	32	4	128	$8 \cdot 10^{-4}$

Tableau 10 : Données pour le calcul de conductivité, concentration C_1

Nous avons reportés sur la figure 54, la variation de la conductivité électrique en fonction de la température de recuit.

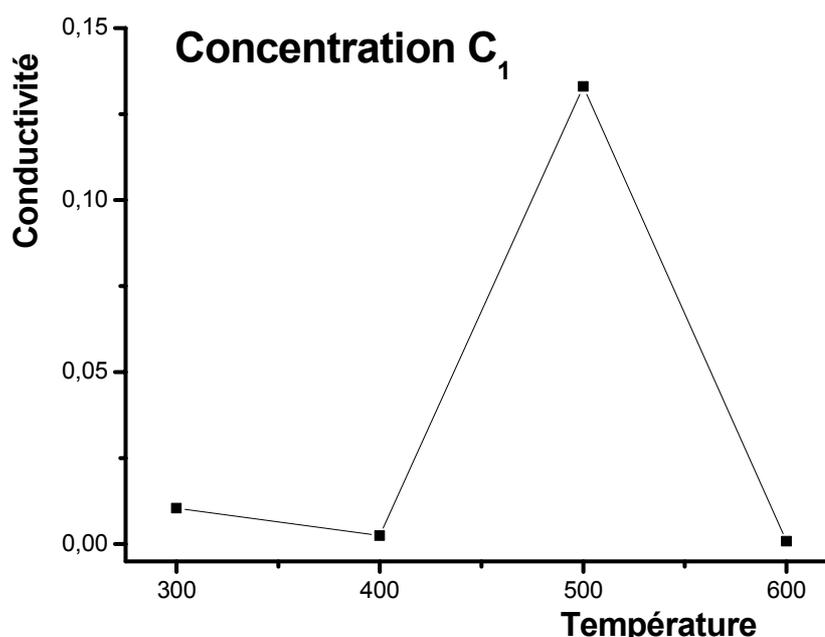


Figure 54 : Variation de la conductivité avec la température de recuit

Nous constatons que le matériau recuit à $400^{\circ}C$ est plus résistif que celui recuit à $300^{\circ}C$. Or, nous avons la DRX nous a montré que le matériau recuit à $300^{\circ}C$ est amorphe, alors que celui recuit à $400^{\circ}C$ est cristallin (apparition de la phase anatase). Cette diminution de conductivité électronique est donc liée à l'apparition de la phase anatase. Dans le domaine $[400^{\circ}C, 500^{\circ}C]$, on assiste à une remontée spectaculaire de la conduction du matériau. Cette baisse de résistance au mouvement électronique est

reliée à la densification de la phase anatase. Peut être aussi que lors de cette réorganisation moléculaire, il y aurait réduction de certain cation Ti^{4+} en cation trivalent Ti^{3+} , libérant ainsi un électron. De plus, dans cet intervalle de température on assiste à un grossissement du grain, r la mobilité électronique est tributaire de la taille des grains [95]. Cet accroissement de la conductivité corrobore les résultats obtenus par diffraction des rayons X.

Pour les couches minces élaborées à partir de la solution la plus concentré, nous avons tracé aussi les courbes intensité-potentiel, et les résultats de mesures sont consignés dans le tableau 11.

$T_r(^{\circ}C)$	$\frac{1}{R}(\Omega^{-1})$	$r_{el}(10^{-3} m)$	$e_{cm}(10^{-9} m)$	$l(10^{-3} m)$	$S(10^{-12} m^2)$	$\sigma(\Omega^{-1} \cdot m^{-1})$
300	$9,5 \cdot 10^{-8}$	4	36	4	144	$2,64 \cdot 10^{-5}$
400	$6,94 \cdot 10^{-8}$	5	27,2	5	136	2,55
500	$2,063 \cdot 10^{-9}$	4	25	5	125	0,06
600	$1,1 \cdot 10^{-11}$	4	22	5	110	$4 \cdot 10^{-4}$

Tableau 11 : Données pour le calcul de conductivité, concentration C_2

Nous avons reportés sur la figure 55, la variation de la conductivité électrique en fonction de la température de recuit.

Dans le cas des couches minces élaborées à partir d'une solution plus dense ($C_2 = \frac{3}{2}C$), nous constatons exactement le même type de comportement avec cependant un décalage des manifestations vers les basses températures. Ceci s'explique par le fait que les mêmes phénomènes (cristallisation, densification, et transformation de phase) se font pour une concentration plus élevée à plus basses températures. Ce décalage vers les basses températures est d'ailleurs retrouvé dans pas mal de paramètres que nous avons suivi pour caractériser les couches minces.

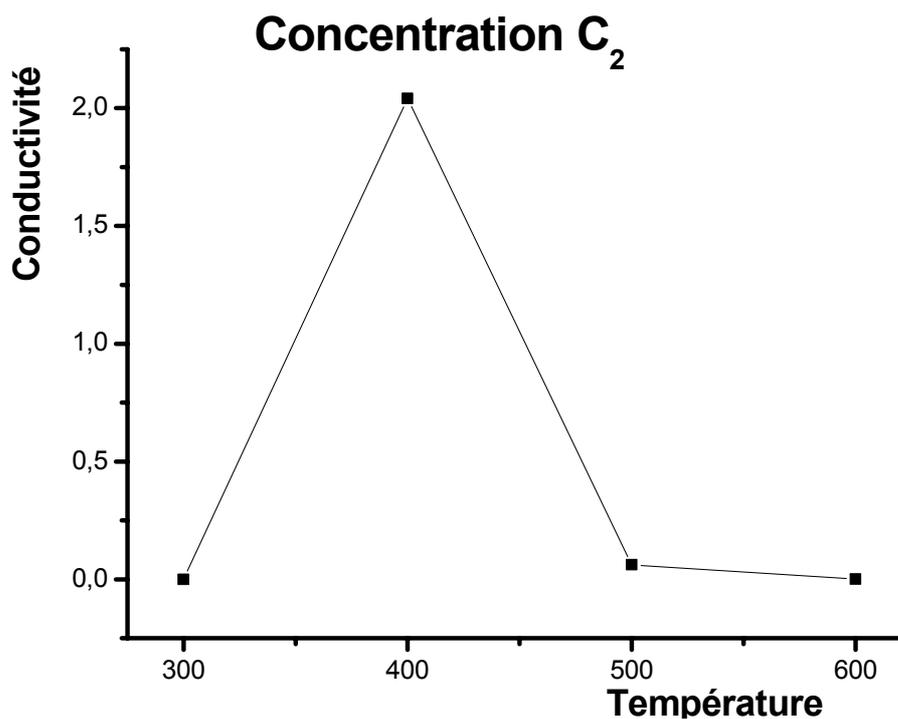


Figure 55 : Variation de la conductivité avec la température de recuit

En conclusion, nous pouvons dire que les mesures électriques mettent en relief les faits suivants :

- La conductivité électrique est fonction de la porosité du matériau
- Elle est aussi fonction des différentes phases en présence
- Le rutile est semblable à l'ill plus résistif que l'anatase

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Les couches minces de dioxyde de titane TiO_2 , objet de notre étude, ont été préparées par le procédé trempage tirage de la méthode Sol-Gel. La solution de dépôt est acide et les substrats sont en verre. Les paramètres retenus pour suivre l'évolution des propriétés de ces couches minces sont : la concentration de la solution de dépôt, la température et le temps des recuits thermiques.

Cette étude a montré que les films de TiO_2 sont amorphes pour des températures inférieures à 300 °C. Cette cristallisation est mise aussi en évidence par FTIR, où l'on relève des pics d'absorptions correspondants aux fréquences de vibration par étirement de la liaison $Ti-O$ engagé dans une macromolécule de type $-(Ti-O-Ti-O-Ti-O)_p-$. Ces pics d'absorption se situent à $603cm^{-1}$, $568cm^{-1}$ et $435cm^{-1}$.

A partir de cette température le matériau se cristallise par apparition de la phase anatase en premier et de la phase brookite en second. Pour des recuits à températures plus élevées (entre 500°C et 600°C), la brookite disparaît complètement, alors que le pourcentage d'anatase diminue. Ceci est dû à une transformation de phase dont le résultat est l'apparition de la phase rutile.

Entre les températures de cristallisation et de transformation, il y a une densification du matériau. Ceci se traduit par une augmentation de l'indice de réfraction, ainsi que par un agrandissement de la taille de grain. Ce comportement se traduit aussi par la diminution de la porosité du matériau.

L'exploitation des spectres d'absorption dans le domaine UV-Visible nous a permis de suivre l'évolution de certaines propriétés de TiO_2 sous formes de couches minces, avec des températures de recuit variant de 300°C à 600°C. Le matériau synthétisé est transparent dans la fenêtre visible (transmittance variant de 50% à 90%) est opaque dans l'Ultra Violet. L'indice de réfraction de l'anatase varie de 1,74 à 2,53

CONCLUSION GENERALE

pour les échantillons élaborés à partir d'une solution de concentration 8% en alkoxyde, alors qu'il varie de 1,92 à 2,64 pour une solution de concentration 12%. Quant à l'épaisseur de la couche mince elle varie de 38 nm à 27 nm pour C_1 et 36 nm à 22 nm pour C_2 . La porosité diminue de 62% à 16% pour C_1 et de 501% à 4% pour C_2 .

Les mesure électriques effectuées montre que les valeurs de la conduction des couches minces de sont comparables à celles des autres semi conducteurs.

La transition de phase anatase-rutile est mise en relief aussi bien par la diffraction des rayons X que par les mesures spectroscopiques (détermination de la largeur de queue de bande ou désordre), ainsi que par la mesure de la conductivité électrique.

La concentration en précurseur, de la solution de dépôt, agit sur la précocité et l'intensité de ces propriétés. Ceci est mis en évidence par l'intensité des pics de diffraction des plans(101) de l'anatase et (110) du rutile, par la variation de la conductivité électrique, et par les spectres d'absorption dans l'UV-Visible.

Les résultats obtenus par les différentes techniques de caractérisation sont cohérents dans leur ensemble.

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

- [1] D.B. WOLFE, J.C. LOVE, K.E. PAUL, M.L. CHABINYC and G.M WHITESIDES, Appl. Phys. Let., **12**, 80, (2002)
- [2] J.P. BEARINGER, C.A. ORME and J.L. GILBERT, surface science, **491**, pages 370-387, (2001)
- [3] M GRATZEL, P. BONHOTE, Développement d'un nouveau type de cellules solaires basées sur des films semi conducteurs nanocristallin, Institut de Chimie physique, Ecole polytechnique fédérale de Lausanne, (1995).
- [4] L. ZNAIDI et al., Synthèse d'aérogels nanométriques de TiO₂ et leur application photocatalytique, laboratoire d'ingénierie des matériaux et des hautes pressions, CNRS-UPR 1311, Université Paris XIII, (1998)
- [5] J. RANCOURT, Optical thin films, User's handbook, Mac Graw Hill, New York, (1987)
- [6] Site Web, perso.Wanadoo.fr/ michel hubin/Physique/couche
- [7] L.HU,T.YOKO, H.KOZUKA and S. SAKKA, Thin solid films, **219**, 18, (1992).
- [8] L. HOLLAND, vacuum deposited thin films, Champmann et Hall, London (1966)
- [9] K. ZINE ALI, Thèse de magister, Université Houari Boumediene Alger, cité par A. KABIR, Thèse de magister Université de Skikda (2003)
- [10] C. BLOUET, D. CHAMBONNET, D. KELLER and C.VILLARD, Ann. Phys., **C1**, 153, (1997)
- [11] B. BOUDJEMA, Thèse de doctorat 3ème cycle, Université Claude Bernard Lyon 1, (1983)
- [12] P. DUVAL, High vacuum production in the microelectronics industry, Elsevier, Amsterdam, (1988)
- [13] Les procédés sol-gel, revue du verre, **Vol 6**, N° 5, Octobre 2000

BIBLIOGRAPHIE

- [14] J. ZHANG, B. LI, Z. WANG, G. CHENG and S. DONG, *Analytica Chimica Acta*, **388**, 71, (1999)
- [15] J.P. BOILOT, F. CHAPUT, L. MALIER, A. BRUN, Y. LEVY et J.P. GALAUP, *Images de la Physique*, Presse Universitaire de France, (1998)
- [16] B. DARRACQ, F. CHAPUT, K. LAHLIL, J.P. BOILOT, Y. LEVY, V. ALAIN, L. VENDELON and M. BLANCHARD-DESCE, *Optical Materials*, **9**, 265, (1998)
- [17] D.C. BRADLEY, R.C. MEHROTRA and D.P. GAUR, *Metal alkoxyds*, Academic press, London, (1978)
- [18] R.C. MEHROTRA, *J. of Non Crystalline Solids*, **1**, 100, (1988)
- [19] D.GALLAGHER and T.A. RING, *sol-gel processing of ceramics films*, *Chimia*, **43**, 298, (1989)
- [20] C.J. BRINKER and G.W. SHERER, *Sol-gel sciences: the physics and chemistry of sol-gel processing*, Academic press, San Diego, (1990)
- [21] T. GACOIN, L. MALIER and J.P. BOILOT, *J. Mater. Chem.*, **7**, 859, (1997)
- [22] M. BATHAT, thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1, (1992)
- [23] J. LIVAGE, M. HENRY and C. SANCHEZ, *Prog. Solids St. Chem.*, **18**, 259, (1988)
- [24] E.J.A. POPE and J.D. MACHENZIE, *J. of Non Crystalline Solids.*, **87**, 185, (1986)
- [25] C. SANCHEZ, J. LIVAGE, M. HENRY and F. BABONNEAU, *J. of Non Crystalline Solids*, **100**, 65, (1988)
- [26] C.J. BRINKER, A.J HURD, G.C FRYE, P.R. SHUNKAND and C.S. ASHLEY, *J. Ceram. Soc., Japan*, **99**, 862, (1991)
- [27] D. MEYERHOFER, *J. of Appl. Phys.*, **49**, 3993, (1978)
- [28] C.J. BRINKER, A.J HURD, K.J. WARD and U. MACKENZIE, *Fundamentals of sol-gel thin films formation*, Wiley, New York, (1988)

BIBLIOGRAPHIE

- [29] G.W. SHERER, J. of Am. Ceram. Soc., **73**, 3, (1990)
- [30] R.P. SPIERS, C.V. SUBBARAMAN and W. L. WILKINSON, Ch. Eng. Sciences, **29**, 389, (1974)
- [31] A. OTHMANI, thèse de doctorat, Lyon (1994)
- [32] L.C. KLEIN, Sol-Gel technology for thin films, fibers performs electronics and speciality shapes, Noyes Publication, New Jersey, (1998)
- [33] A. BAHTAT, M. BOUDERBAL, M. BAHTAT, M. BOUZAOURI, J. MUGIER and M. DRUETTA, Thin Solids Films, **59**, 323, (1998)
- [34] J.C. PIENET, A. OTHMANI, F. PAILLE, J. MUGNIER, E. BERNSTEIN and J. DUMAS, Optical Materials, **7**, 129, (1997)
- [35] J.J. PEREZ-BUENO, L.L. DIAZ-FLORES, J.F. PEREZ-ROBLES, F.J. ESPINOZA-BELTRAIN, R. RAMIREZ-BON, Y.V. VAROBIEV and J. GONSALEZ-HENANDEZ, Microelectronic Engineering, Pages 51-52, 667, (2000)
- [36] H. LEROUX, L. GLASSER, Journal of Materials Chemistry, **7**, 5, Pages 843-851, (1997)
- [37] D. T. CROMER and K. HERRINGTON, Journal of American Chemical Society, **77**, 4708, (1955)
- [38] Y. MATATOV-MEY TAL and M. SHEINTUCH, Ind. Eng. Chem. Res., **37**, Pages 309-326, (1998)
- [39] M. GRAETZEL, Comments Inorg. Chem., **12**, 93, (1991)
- [40] H. BERGER, H. TANG and F. LEVY, J. Cryst. Growth., **130**, 108, (1993)
- [41] H. TANG, H. BERGER, P.E. SCHMID, F. LEVY and G. BURRI, Solid State Commun., **87**, 847, (1993)

BIBLIOGRAPHIE

- [42] H. TANG, K. PRASAD, R. SANJINES, P.E. SCHMID and F. LEVY, J. Appl. Phys., **75, 4, 2042**, (1994)
- [43] E.P. MEAGHER and G.A. LAGER, Can. Miner., **17, 77**, (1979)
- [44] LANDOLFT-BORSTEIN, New Series Semiconductors, Physics of NonTetrahedrally Bonded Binary Compounds IIIr17g, Springer-Verlag, Berlin. Pages 133-150 , (1984)
- [45] A.FUGISHIMA and K. HONDA, Nature, **238, 37**, (1972)
- [46] A. MILLS and S. LEHUNTE, An overview of semi conductor photocatalysis, Journal of photochemistry and photobiology : A Chemistry, **108**, pages 1-35, (1997)
- [47] S. ANDERSON, A.D. WADSLEY, Nature, London, **211, 581**, (1966)
- [48] J. B. GOODENOUGH, Physical Review, **117, 1442**, (1966)
- [49] T Girot, S. BEGIN- COLIN, X. DEVAUX et G. LE CAER, Mécanosynthèse de TiO_{2II} et analyse du broyage, Matériau, (2002)
- [50] K. KAJIHARA and T. YAO, J. sol-gel Sci. Technol., **16, 257**, (2000)
- [51] H.Y. HA, S.W. NAM, T.H. LIM, I.H. OH and S.A. HONG, J. Membr. Sci., **81,111**, (1996)
- [52] S. TAKEDA, S. SUZUKI, H. ODAKA, H. HOSONO, Thin Solid Films, **392,338**, (2001)
- [53] N.I. AI-SALIM, S.A. BAGSHAW, A. BITTAR, T. KEMMIT, A.J. Mc QUILLAN, A.M. MILLS and M.J. RYAN, J. Mater. Chem., **10, 2358**, (2000)
- [54] S. VARGAS, R. ARROYO, E. HARO and R. RODRIGUEZ, J. Mater. Res., **14(10)**, 3932, (1999)
- [55] R. RODRIGUEZ, S. VARGAS, R. ARROYO, R. MONTIEL and E. HARO, J. Mater. Res., **12 (2)**, 439, (1997)

BIBLIOGRAPHIE

- [56] Y.L. WANG and K.Y. ZHANG, Surf. Coat. Technol., **140**, 155, (2001)
- [57] R. ARROYO, G. CORDOBA, J. PADILLA and V.H. LARA, Materials Letters, **54**, Pages 397-402, (2002)
- [58] SEUNG HUN OH, DONG JIN KIM, SUNG HONG HAHN and EUI JUNG KIM, Materials Letters, Pages 1-5, **4491**, (2003)
- [59] T. NISHIDE, M. SATO and H. HARA, J. Mater. Sci., **35**, 465, (2000)
- [60] T. NISHIDE and F. MIZUKAMI, J. Ceram. Soc. Jpn., **100**, 1122, (1992)
- [61] DONG JIN KIM, SUNG HONG HAHN, SUNG HUN OH and EUI JUNG KIM, Materials Letters, **57**, Pages 355-360, (2002)
- [62] N. NEGSHI and K. TAKEUCHI, Mater. Lett., **38**, 150, (1999)
- [63] C.J. BRINKER, G.L. FRYE, A.J. HURD and C.S. ASHLET, Thin Solid Films. **201**, 97, (1991)
- [64] P. SUPPAN, Chemistry and light, Royal society of chemistry, Cambridge, (1994).
- [65] K. KALYANASUNDARAM, Cellules solaires basées sur des films nanocristallins colorés, (1994)
- [66] K. TANAKA, M. CAPULE and T. HISANAGA, Effect of cristallinity of TiO_2 on its photocatalytic action, Chemical Physics letters, **188**, (1-2), pages 73-76, (1991)
- [67] D.M. BLAKE, P.C. MANESS, Z. HUANG and W.A. JACOBY, Separation and Purification Methods, **28**, 1, Pages 1-50, (1999)
- [68] K. RAJESHWAR, photoelectrochemistry and the environment, Journal of Applied Electrochemistry, **25**, 12, pages 1067-1082, (1995)
- [69] A.K. DAYTE, G. RIEGEL, J. R. Bolton, M. HUANG and M. R. PRAIRIE, J. Solid State Chem. , **115**, 236, (1995)

BIBLIOGRAPHIE

- [70] V. BRESOVA and A. BLASKOVA, Phenol decomposition using M^{n+} / TiO_2 photocatalyst supported by the Sol-Gel technic on glass fibers, Journal of Photochemistry and Photobiology: A Chemistry, **109**, pages 177-183, (1997)
- [71] M.A. AEGELTER, Sol-Gel chromogenic materials and devices in structure and bonding, **85**, pages 149-194, (1966)
- [72] C. HACHEM, F. BOCQUILLON, O. ZAHRAA and M. BOUCHY, Decolorization of textile industry wastewater by the photocatalytic degradation process, Dyes and Pigments, **49**, pages 117-125, (2001).
- [73] M.A. AEGELTER, M. MENNING, P. MULLER and H. SCHMIDI, Revêtements fonctionnels déposés sur les verres par des techniques Sol-Gel, fonctional coating obtained on glass by Sol-Gel process, Revue du Verre, **6**, (2000)
- [74] J. LIVAGE, L'actualité chimique, **10**, 4, (1997)
- [75] Les techniques de L'ingénieur, TiO_2 , Edition de 1986
- [76] C. LE GRAND-BUSCEMA et al, Thin Solid Films, **418**, Pages 79-84 (2002)
- [77] J.H. VAN DER MAAS et HEYDEN, "Basic Infrared Spectroscopy", Second édition, (1972)
- [78] R. JURGEN MEYER-ARENDT, Introduction to Classical and Modern Optics, Fourth edition, Published by Prentice-Hall Inc, (1995)
- [79] JEAN BARRAUD, Principe de Radiocristallographie, Masson et Cie, Paris (1960)
- [80] User Manuel D8-Xray Diffractometer, Germany, (1995)
- [81] [http:// www.culture.gouv.fr/culture/conservation/fr/methodes_fluor_x.htm](http://www.culture.gouv.fr/culture/conservation/fr/methodes_fluor_x.htm)
- [82] D. NEBTI, Thèse de magister, Université de Constantine, (2001)
- [83] R. MECHIEKH, D. ADNANE AND B. BENSABA, Septième séminaire international sur la physique énergétique, Béchar, Octobre (2004)

BIBLIOGRAPHIE

- [84] Y.U. Ahn and al., *Mater. Lett.*, **4578**, 143, (2003)
- [85] WENXIU QUE, X. HU, W. G. LIU and Q. Y. ZHANG, *Advanced Nanomaterials and Nanodevices (IUMRS-ICEM 2002, Xi'an, China, 10-14 June (2002))*
- [86] T. HASHIMOTO, T. YOKO and S. SAKKA, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **67**, 653 (1994)
- [87] D.MENCARAGLA, *Thèse de Doctorat d'état, Paris VI* (1987)
- [88] C. LEGRAND-BUSCEMA, C. MALIBERT and S. BACH, *Thin Solid Films*, **418**, 79-84, (2002)
- [89] G.D.CODY, *J.of.Non-Cryst.Solids*, **141**, Pages 3-15, (1992)
- [90] M. IVANDA, S. MUSIC, S. POPOVIC and M. GOTIC, *Journal of Molecular Structure*, **480-481**, Pages 645–649, (1999)
- [91] N.T. Mc Devitt and al., *Spectrochimica, Act.*, **20**, 799, (1964)
- [92] A. LARBOT, I.LAAZIZ, J. MARIGNAN and J.F. QUINSON, *Non-crystall. Solids*, **157**, 148, (1992)
- [93] K. CHHOR, J.F. BOCQUET and C. POMMIER, *Matr. Chem. Phy.*, **32**, 249, (1992)
- [94] B.J.LONKHAUDE, P.S. PATIL and M.D.UPLANE, *Materials Letters*, **57**, Pages 573-579, (2002)
- [95] HADJ SALAH NADJET, *Thèse de Magister, Université de Constantine* (2003)

ملخص:

TiO_2

Sol-Gel

recuit

، FTIR

DRX

DSC

300°C

Brookit

Anatase

Anatase

.Rutile

Anatase

600°C 500°C

Anatase-Rutile

Sol-Gel ، Anatase-Rutile

TiO_2

: _____

Summary :

Thin layers of dioxide of titanium TiO_2 were deposited on substrates of glass, by the method Sol-Gel starting from an acid solution. Two different concentrations were used for the deposit of these films. The thin layers obtained are amorphous.

The evolution of the optical, structural and electric properties of these films was studied according to the time of annealing, the temperature of annealing and the concentration of the solution of deposit. For that, various techniques of investigation were used: DSC, Optical Spectroscopy, FTIR, DRX and electric measurements.

Arises that the thin layers are amorphous up to 300 °C and that crystallization starts with the appearance of the Anatase. The Brookite appears after the anatase, and in smaller quantity, and disappears as more quickly as it. Between 500°C and 600 °C, the anatase transforms itself into Rutile.

The thin layers of dioxide of titanium TiO_2 are relatively transparent in visible and opaque in UV. The index of refraction increases linearly with the temperature of annealing.

Crystallization, the transformation anatase-rutile, the index of refraction and the size of grain move proportionally with the temperature and the time of annealing, like with the concentration of the solution of deposit.

Keywords: Thin films, Oxide of titanium, Sol-Gel, transformation anatase-rutile

Résumé :

Des couches minces de dioxyde de titane TiO_2 ont été déposées sur des substrats en verre, par la méthode Sol-Gel à partir d'une solution acide. Deux concentrations différentes ont été utilisées pour le dépôt de ces films. Les couches minces obtenues sont amorphes.

L'évolution des propriétés optiques, structurales et électriques de ces films ont été étudiées en fonction du temps de recuit, de la température de recuit et de la concentration de la solution de dépôt. Pour cela, diverses techniques d'investigation ont été utilisées : DSC, Spectroscopie optique, FTIR, DRX et mesures électriques.

Il ressort que les couches minces sont amorphes jusqu'à 300 °C et que la cristallisation commence par l'apparition de la phase anatase. La phase brookite apparaît après l'anatase, et en plus faible quantité, et disparaît aussi plus vite qu'elle. Entre 500°C et 600 °C, l'anatase se transforme en rutile.

Les couches minces de TiO_2 sont relativement transparentes dans le visible et opaques dans l'UV. L'indice de réfraction augmente linéairement avec la température de recuit.

La cristallisation, la transformation anatase-rutile, l'indice de réfraction et la taille de grain évoluent proportionnellement avec la température et le temps de recuit, ainsi qu'avec la concentration de la solution de dépôt.

Mots clés : Couche mince, Oxyde de titane, Sol-Gel, transition Anatase-Rutile