



MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ «Abbès LAGHROUR» DE KHENCHELA
FACULTÉ DES SCIENCES ET TECHNOLOGIE



Département des Sciences de la Matière

N° de série :.....

Mémoire de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme de Master (L.M.D)

Spécialité : Physique

Option : Physique des Matériaux

Intitulé :

Caractérisations Physiques Des Microcavités Optiques

Réalisé par :

-REZAIMIA Abdenour

Membres de jury :

BOUROUCHA Azzedine M. Président

KEROUAZ Fatima MAA Examineur

Dirigé par: M. ADNANE Dounia

Promotion :2019

REMERCIEMENTS

Premièrement, merci pour le grand DIEU qui m'a donné le courage et la volonté pour que ce travail soit achevé.

Nous somme très reconnaissantes à Mm . Dounia Adnane, pour ses encouragements et d'avoir accepté l'encadrement de ce mémoire. Son aide et ses conseils ont été précieux pour finaliser ce travail. Nous lui exprimons nos sincères remerciements pour sa patience et sa disponibilité qui m'ont permis de mener à bien ce travail, ainsi que pour m'avoir souvent fait partager sa vaste expérience.

Je tiens remercier à Mr . Bouroucha Azzedine d'avoir accepté de président le jury de la soutenance.

Je témoigne également ma reconnaissance à Mm . Kerouaz Fatima d'avoir accepté , d'examiner ce travail.

Mes remerciements vont aussi à tous les enseignants de la faculté des sciences et de la technologie.

Je remercie en fin ma famille pour son soutien sans faille durant ces années, je remercie également à tous mes amis et collègues.

A tous Un grand merci

Dédicaces

*Je tiens à dédier ce modeste travail:
Mes chers parents ;
A tous ceux et toutes celles ;
qui m'ont accompagné et soutenu
durant cette année d'étude ;
A Mes frères et Sœurs ;
A Mon fiancé « Imen »
pour l'encouragement qu'il
m'a prodigué au cours de
mon travail.*

A toute ma famille et tous mes amis.

Table des matières

Liste des tableaux	I
Liste des figures.....	II
Liste des abréviations.....	III
Liste des symboles.....	IV
Introduction générale	01

Chapitre I : Etude bibliographique

Introduction.....	03
I.1. Microcavité optique.....	03
I.1.1. Cavité optique Fabry-Pérot	03
I.1.2. Définition et propriétés optiques	03
I.1. 2.1. Cas d'une microcavité symétrique non-absorbante	06
I.1. 2.2. Cas d'une microcavité asymétrique non absorbante	08
I.1. 2. 3. Cas d'une microcavité asymétrique absorbante: α indépendant de λ ..	09
I.1. 3. Transmission et réflexion d'une cavité Fabry-Pérot	10
I.1. 4. Intensité moyenne à l'intérieur de la cavité	12
I.2. Les couches minces et méthodes de dépôts des couches mince.....	12
I.2. 1. Définition des couches minces.....	12
I.2.2. Types des couches minces	13
I.2.2.1. Monocouche	14
I.2.2.2. Multicouches	14
I.2.2.3. Multi-phases.....	14
I.2. 3. Méthodes de dépôt des couches mince	14

I.2. 3.1. Les méthodes physiques	15
a. Dépôts physiques en phase vapeur (PVD)	15
b . Dépôt par évaporation sous vide	15
c . Dépôt par pulvérisation cathodique (sputtering)	16
I.2. 3.2. Dépôts chimiques.....	16
a. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD).....	16
b. Dépôt par spray pyrolyse : (pulvérisation pyrolytique).....	17
c. Dépôts chimique en phase vapeur assistée par plasma(PECVD)	18
d. Dépôts par voie sol-gel	18
I.2.4. La méthode sol gel	20
I.2.5. Réactions chimiques du procédé sol-gel	20
I.2.5. 1. L'hydrolyse.....	21
I.2.5. 2. La condensation.....	21
I.2.5. 3. L'oxolation.....	21
I.2.5. 4. L'alkoxolation	21
I.2.6. Avantages et inconvénients de la technique sol- gel	21
I.2.7. Les applications techniques de Sol-Gel	22
I.3. LES MATÉRIAUX ÉTUDIÉS :	
I.3.1.Le dioxyde de titane TiO₂	23
I.3.2. Les différentes structures et propriétés du dioxyde de titane.....	24
I.3.2.1. La structure rutile	24
I.3.2.2. La structure anatase	25
I.3.2.3. La structure brookite.....	26
I.3.3. Les caractéristiques de TiO ₂	
.....	27
I.3.3.1. Les caractéristiques structurales, thermodynamiques et physiques	27

I.3.3.2. Les caractéristiques optiques et électroniques	28
I.3.4. Les applications du dioxyde de titane.....	29
I.3.4.1. Photocatalyse hétérogène	29
I.3.4.2. La photochimie.....	29
I.3.4.3. L'optique.....	30
I.3.4.4. Autres applications	31
I.3.5. Le dioxyde de silicium SiO₂	31
I.3.6. Les différentes structures et propriétés de la silice SiO₂	32
I.3.6.1. Le quartz	32
I.3.6.3. La Cristobalite	34
I.3.6.3. La Tridymite	35

Chapitre II Procédures expérimentale

Introduction	01
II. 1. L'élaboration des couches minces.....	01
II. 1.1. Préparation de la solution de trempage.....	37
II. 1.2. Préparation de la solution d'oxyde de titane TiO ₂	38
II. 1.3. Préparation de la solution d'oxyde de Silice SiO ₂	39
II. 1.4. Choix des substrats.....	41
II. 1.4.1. Les substrats de verre.....	41
II. 1.4.2. Les substrats de silicium.....	41
II. 1.5. Nettoyage des substrats	41

II. 1. 5. 1. Le nettoyage des substrats de verr	41
II. 1. 5. 2. Le nettoyage des substrats de silicium	42
II. 1. 6. Le dispositif d'élaboration des couches minces.	42
II. 1. 7. Procédure de fabrication des multibicouches	44
II. 1. 8. Le traitement thermique des multibicouches.	45
II. 1. 8. 1. Le séchage.	45
II. 1. 8. 2. Le recuit.	46
II.2. Les techniques de caractérisation.	47
II.2.1. Diffraction des rayons X (DRX)	47
II.2. Spectrométrie Raman.	48
II.2.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)	49
II.2.4. Spectrophotométrie UV-Visible	50
II.2.5. Spectroscopie de Masse à Ionisation Secondaires (SIMS).	52
III.2.6. Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	52

Chapitre III Résultats et discussion

Introduction.	54
III.1.Élaboration de système SiO₂/ TiO₂ non dopé	54
III.1.1.Les multibicouches du Système (S1)	54
III.1.2. Propriétés structurales.	54
III.1.2. 1. Diffraction des rayons X (DRX)	54
a.Influence du nombre de bicouches	54
b.Influence de la température de recuit	55
c.Croissance des cristallites et l'effet de la microdéformation	56
III.1.2. 2. Spectroscopie Raman.	57

a. Influence du nombre de bicouches.....	57
b. Influence de la température de recuit	58
III.1.2. 3. Microscopie électronique à balayage (MEB)	59
III.1.2. 4. Spectroscopie Infrarouge.....	61
a. Influence de la température de recuit.....	61
b. Influence du nombre de bicouches.....	62
III.1.2. 5. Spectroscopie de Masse d'ions secondaire (SIMS)	63
III.1.3. Propriétés optiques.....	65
III.1.3.1. Spectrophotométrie UV-Vis-IR.....	65
a. Influence de la température de recuit.....	65
b. Influence du nombre de bicouches	66
Conclusion générale.....	68

Liste des tableaux

N°Tableau

page

CHAPITRE I		
Tableau I.1	Comparaison des propriétés structurales, thermodynamiques et physiques des différentes phases du dioxyde de titane	28
Tableau I.2	Comparaison des propriétés optiques et électroniques des différentes phases du dioxyde de titane	29
Tableau I.3	Récapitulatif des applications du TiO ₂ en photocatalyse	30

N°Tableau

page

CHAPITRE II		
Tableau II.1	Propriétés physico-chimiques de : Tetraethyl-orthosilicate (TEOS) et Tetrabutylorthotitanate (TBOT)	38

N°Tableau

page

CHAPITRE III		
Tableau III.1	Tableau illustrant la largeur à mi-hauteur (β), la taille des grains (D) et les microdéformations (ϵ) du pic anatase (101) du système [SiO ₂ /(TiO ₂ non dopé)] _{s1} .	58

Liste des figures

N° Figure		page
CHAPITRE I		
Figure 1	les réfléchi et transmise par une surface semi-réfléchissante.	04
Figure 2	Représentation des ondes multiples dans une cavité Fabry-Pérot.	05
Figure 3	Représentation des spectres de réflexion et de transmission d'une cavité Fabry-Pérot symétrique non-absorbante.	06
Figure 4	Représentation des spectres de réflexion et de transmission d'une cavité Fabry-Pérot asymétrique non-absorbante.	09
Figure 5	Le dispositif réel est modélisé par un dispositif équivalent comportant un milieu transparent et un miroir arrière prenant en compte l'absorption du milieu intracavité	10
Figure 6	Représentation du système: couche mince/substrat	13
Figure 7	Différentes type de couches minces : a) monocouches, b) multicouches, c) multi-phases	14
Figure 8	Représentation schématique d'un évaporateur sous vide	15
Figure 9	Schéma d'une installation de pulvérisation	16
Figure 10	Principales étapes du procédé de dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	17
Figure 11	Schéma du dispositif spray	18
Figure 12	Techniques de préparation de couches minces par voie sol-gel : a) spin coating , b) miniscus-coating	19
Figure 13	Méthode de trempage-retrait (dip –coating	20
Figure 14	Réaction de l'hydrolyse d'un organalkoxysilane $R_nSi(OR')_{(4-n)}$	21
Figure 15	Réactions d'oxolation et d'alkoxolation d'un organalkoxysilane $R'_nSi(OR)_{(4-n)}$	21

CHAPITRE I

Figure 16	Diagramme d'équilibre binaire Titane – Oxygène	24
Figure 17	Dioxyde de titane de forme rutile	25
Figure 18	Dioxyde de titane de forme anatase	26
Figure 19	Dioxyde de titane de forme brookite	27
Figure 20	Représentation plane du réseau de la silice : (a) cristalline, (b) amorphe (Si : bleu et O : vert) et (c) vitreuse	31
Figure 21	Structure de la silice (Si : blanc et O : rouge)	32
Figure 22	Angle de la liaison Si-O-Si dans le quartz	33
Figure 23	La structure cristalline du Quartz (maille élémentaire): (a) Quartz- α et (b) Quartz- β	34
Figure 24	Structure cristalline de la Cristobalite (maille élémentaire): (a) Cristobalite- α et (b) Cristobalite- β	35
Figure 25	Structure cristalline de la Tridymite (maille élémentaire): (a) Tridymite- α et (b) Tridymite- β	36

CHAPITRE II		
Figure 1	. Schéma de la structure moléculaire de : (a) Tetraethyl-orthosilicate (TEOS) et (b) Tetrabutyl-orthotitanate (TBOT)	37
Figure 2	Organigramme représentant les différentes étapes de préparation de la solution de TiO ₂	39
Figure 3	Organigramme représentant les différentes étapes de préparation de la solution de SiO ₂	40
Figure 4	Les différentes étapes de la formation d'une couche mince par la méthode de trempage- tirage (dip-coating)	43
Figure 5	Dispositif de dépôt des couches minces	44
Figure 6	Schéma de principe de l'apparition des contraintes lors du séchage Ces forces	45
Figure 7	Organigramme représentant le processus de fabrication des multicouches du Système (S1)	47
Figure 8	Schéma descriptif du diffractomètre INEL CPS120 CoK α	48
Figure 9	Schéma représentatif d'un spectromètre Raman	49
Figure 10	Schéma du microscope électronique à balayage	50
Figure 11	Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau	51
Figure 12	Schéma de base d'un montage d'un Spectromètre de masse à ionisation secondaire	52
Figure 13	Schéma de principe de l'analyse par spectroscopie infrarouge en mode transmission	53

CHAPITRE III		
Figure 1	Diagramme de diffraction des rayons X d'une bicouche [SiO ₂ /(TiO ₂ non dopé)]S1 traitée à 450°C et obtenue à 2.31 cm.min ⁻¹ pour différents nombre de bicouches : a) 2 bicouches, (b) 3 bicouches et (c) 4 bicouches	55
Figure 2	Diagramme de diffraction des rayons X d'une bicouche [SiO ₂ /(TiO ₂ non dopé)]S1 traitée à 350°C et 450°C et tirée à 2.31 cm.min ⁻¹	56
Figure 3	Spectres Raman du système [SiO ₂ /(TiO ₂ non dopé)]S1 obtenu à 2.31 cm .min ⁻¹ et traité à 450°C pour: (a) 2 bicouches , (b) 3 bicouches et (c) 4 bicouches	58
Figure 4	Spectres Raman d'une bicouche [SiO ₂ /(TiO ₂ non dopé)]S1 obtenus à 2.31 cm.min ⁻¹ pour: (a) 350°C et (b) 450°C	59
Figure 5	Micrographies MEB de l'état de surface et la morphologie des multibicouches du système [SiO ₂ /TiO ₂ non dopé]S1: 4 bicouches obtenues à 2.31 cm.min ⁻¹ et traitées à 450°C	60
Figure 6	Micrographies MEB illustrant la morphologie de la surface du système [SiO ₂ /TiO ₂ non dopé]S1 obtenues à 2.31 cm.min – 1 traitée à 450°C : (a) 1 bicouche , (b) 2 bicouches , (c) 3 bicouches , (d) 4 bicouches	61
Figure 7	Spectres IR d'une bicouche [SiO ₂ /(TiO ₂ non dopé)]S1 obtenue à 2.31 cm.min ⁻¹ et traitée à : (a) 350°C et (b) 450°C	62
Figure 8	Spectres IR du système [SiO ₂ /(TiO ₂ non dopé)]S1: 2, 3 et 4 bicouches obtenues à 2.31 cm.min ⁻¹ et traitées à 450°C	63
Figure 9	Profils de profondeur SIMS de 4 bicouches obtenues à 450°C	64
Figure 10	Schéma représentatif d'un échantillon de 4 bicouches indiquant l'épaisseur de chaque couche	65
Figure 11	Spectres de transmission d'une bicouche de [SiO ₂ /(TiO ₂ non dopé)]S1 obtenue à 2.31 cm.min ⁻¹ et traitée à 350°C et 450°	66
Figure 12	Spectres de transmission de 2, 3 et 4 bicouches de [SiO ₂ /(TiO ₂ non dopé)]S1 obtenues à 2.31 cm.min ⁻¹ et traitée à 450°C	67

Liste des abréviations

Symbol	Définition
CVD	Dépôts physiques en phase vapeur
CVD	Dépôt chimique en phase vapeur
PECVD	Dépôts chimique en phase vapeur assistée par plasma
DRX	Diffraction de rayons X
MEB	Microscopie électronique à balayage
SIMS	Spectroscopie de Masse d'ions secondaire
TEOS	Tetraethyl-orthosilicate
TBOT	Tetrabutyl-orthotitanate
AFM	Atomic force microscopy
ISL	intervalle spectral libre
FWHM	full width at half-maximal
UV-Vis-NIR	ultra violet visible near infrared

Introduction générale

Introduction générale

Il y a de nombreuses méthodes qui permettent l'élaboration de microcavités optiques de bonne qualité, voir excellente, en ce qui concerne l'épitanie par le jet moléculaire. Cependant, elles sont difficiles à mettre en œuvres. Le procédé sol-gel, est aujourd'hui reconnu comme étant l'un des procédés d'élaboration de couches minces les plus performants au regard de la qualité des couches minces déposées et de son coût de revient, mais également pour sa facilité à insérer en grande quantité des émetteurs optiques dans une matrice. De plus le procédé sol-gel permet la réalisation de films minces de qualité sur des surfaces de dépôt de plusieurs cm^2 , voire des surfaces bien plus grandes dans le domaine industriel. Ces caractéristiques ont permis de réaliser par cette méthode, des guides d'onde planaires passifs ou actifs et des films protecteurs[1].

La silice est le premier matériau qui a été synthétisé par voie sol-gel. En effet, en 1845 le chimiste français Jacques Joseph Ebelmen était le premier qui a synthétisé un verre de silice par voie sol-gel [2]. Il a fallu attendre l'année 1939 pour que l'allemand Schott Glaswerke arrive à élaborer des couches minces de silice par voie sol-gel [3]. Le dioxyde de silicium SiO_2 est un matériau diélectrique transparent d'indice de réfraction égal à 1,45 dans la gamme spectral 600-800 nm, qui est déjà utilisé pour élaborer l'empilement de couches minces. Ce matériau est de grand intérêt dans de nombreuses applications optiques [4-5], à cause de ses diverses propriétés : semi-conducteur, électronique et optoélectronique [6].

Durant les trente dernières années le dioxyde de titane (TiO_2) a été largement utilisé dans le domaine optique. En effet, le TiO_2 possède un indice de réfraction égal à 2,3 et un large gap optique (3,2 eV) ; ce qui a fait de ce matériau un semi-conducteur insensible à la lumière visible car il absorbe le rayonnement près de la région ultraviolet [7]. Parmi les diverses applications dans lesquelles les couches minces TiO_2 sont utilisées on compte les cellules solaires [8], les systèmes photocatalytiques [9] et les systèmes électrochromes [10].

Dans ce travail les chercheurs ont étudié l'élaboration et la caractérisation de système [$\text{SiO}_2/(\text{TiO}_2$ non dopé)] , obtenus par voie sol-gel. Lors de cette étude, Ils ont mis en évidence l'influence de la température de recuit, l'influence d'épaisseur. Pour cette raison, différentes techniques d'investigation ont été utilisées: DRX, Spectroscopie Raman, MEB, SIMS, UV-Vis-IR

Introduction générale

dans le chapitre I, nous rappelons d'une part les propriétés optiques des cavités Fabry-Pérot et Nous aborderons des cas de microcavités différentes par les valeurs des réflectivités des miroirs et par la nature du milieu intracavité ensuite, nous exposerons les différentes méthodes d'élaboration des couches minces, et les différentes techniques de dépôt. Nous présentons également les inconvénients et les avantages du procédé utilisé (sol-gel). d'autre part nous présentons les propriétés du dioxyde de titane (TiO_2) ainsi que ceux du dioxyde de silice (SiO_2), en montrant leurs différentes structures cristallines aussi que leurs principales applications .

Le second est assigné à la préparation des solutions du trempage du dioxyde de silicium (SiO_2) et du dioxyde de titane (TiO_2) non-dopé , ainsi qu'à l'élaboration du système $\text{SiO}_2/(\text{TiO}_2 \text{ non-dopé})$, obtenu par la voie Sol-Gel. Il est aussi consacré à décrire les différentes techniques de caractérisation des échantillons obtenus.

Enfin le troisième chapitre est consacré à la caractérisation structurale et optique de système $[\text{SiO}_2/(\text{TiO}_2 \text{ non dopé})]_{\text{S1}}$, élaboré par la voie sol-gel. , l'influence de la température de recuit et de l'épaisseur a été étudié sur les propriétés structurales et optiques de système $[\text{SiO}_2/(\text{TiO}_2 \text{ non dopé})]_{\text{S1}}$ Les différentes techniques de caractérisation utilisées dans cette étude ont été: la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie Raman, la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectrophotométrie UV-Vis-IR, et la spectroscopie de masse à ionisation secondaire (SIMS).

Introduction :

Dans ce chapitre nous présentons d'une part les propriétés optiques des cavités Fabry-Pérot et Nous aborderons des cas de microcavités différentes par les valeurs des réflectivités des miroirs et par la nature du milieu intracavité ensuite, nous exposerons les différentes méthodes d'élaboration des couches minces, et les différentes techniques de dépôt. Nous présentons également les inconvénients et les avantages du procédé utilisé (sol-gel). et d'autre part nous présentons les propriétés du dioxyde de titane (TiO_2) ainsi que ceux du dioxyde de silice (SiO_2) et , en montrant leurs différentes structures cristallines aussi que leurs principales applications.

I.1. Microcavité optique

Une microcavité optique est une cavité optique dont la dimension est de l'ordre de la longueur d'onde. Dans le cas d'une cavité verticale semiconductrice, le confinement de la lumière se fait dans la direction de croissance des couches. Ce confinement est obtenu grâce à une cavité Fabry-Pérot constituée d'une couche d'épaisseur optique de quelques λ placée entre deux réflecteurs. Le confinement est d'autant meilleur que la cavité est courte. En effet, le caractère monomode de la cavité contribue à l'amplification du champ à cette seule longueur d'onde[11].

I.1.1. Cavité optique Fabry-Pérot

Une cavité Fabry-Pérot est un filtre interférentiel présentant des pics de transmission à des fréquences équi-espacées. Elle est composée d'une couche d'indice de réfraction n , d'absorption $\alpha(\lambda)$ et d'épaisseur d , insérée entre deux surfaces semi- réfléchissantes de coefficients de réflexion r_1 et r_2 . Cette structure amplifie le champ optique à des longueurs d'onde λ_m particulières, définies par la condition de résonance

$$d = m \frac{\lambda_m}{2n} \quad m = 1,2,3 \dots \quad (\text{I. 1})$$

I.1.2. Définition et propriétés optiques

Dans un premier temps, nous considérons une onde lumineuse d'amplitude E_i incidente avec un angle i sur une surface semi-réfléchissante (cf Figure I.1.). Une partie de cette onde plane ($E_i r_1$) est réfléchiée et une autre ($E_i t_1$) est transmise avec r_1 et t_1 les coefficients de

réflexion et de transmission en amplitude de la surface réfléchissante[12]. Les intensités réfléchies et transmises varient entre 0 et I_i suivant les valeurs des coefficients r_1 et t_1 .

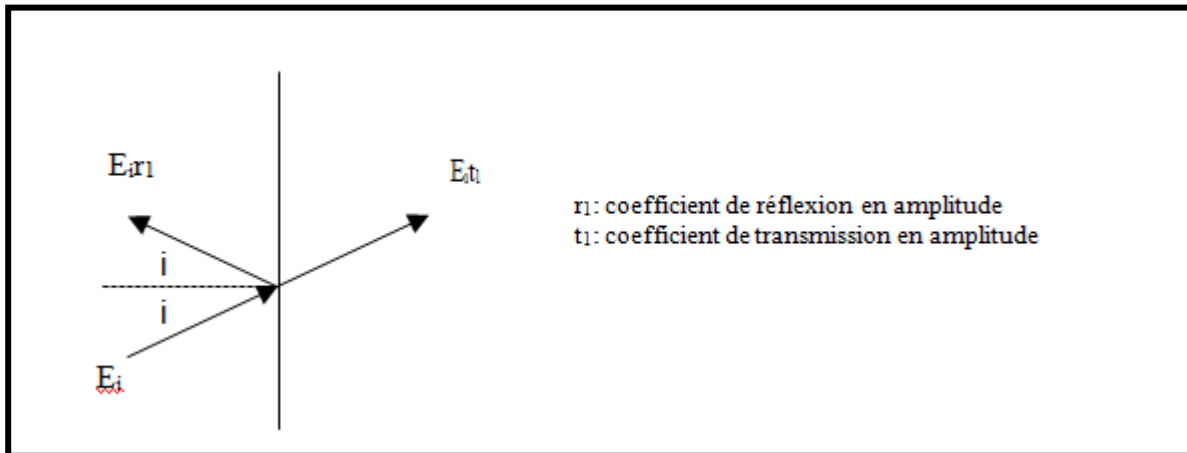


Figure I.1. Ondes réfléchi et transmise par une surface semi-réfléchissante.

A présent, nous ajoutons un second miroir caractérisé par r_2 et t_2 de sorte à avoir une cavité Fabry-Pérot constituée de deux surfaces semi-réfléchissantes parallèles, séparées d'une distance d . On suppose que le milieu d'épaisseur d entre les miroirs est non-absorbant, qu'il a un indice de réfraction n et que les milieux d'entrée et de sortie sont identiques. Lorsque l'onde incidente arrive sur la première surface réfléchissante, une partie ($E_0 r_1$) est réfléchi et une autre ($E_0 t_1$) est transmise.

Le faisceau transmis continue son chemin jusqu'à rencontrer la seconde surface. A nouveau, une partie ($E_0 t_1 r_2$) est réfléchi et une autre ($E_0 t_1 t_2$) est transmise. L'onde réfléchi retourne vers la première surface où elle est partiellement transmise ($E_0 t_1^2 r_2$) et réfléchi ($E_0 t_1 r_1 r_2$). Cette onde réfléchi est transmise par la seconde interface de sorte que son amplitude est ($E_0 t_1 t_2 r_1 r_2$). et elle est réfléchi avec une amplitude ($E_0 t_1 r_1 r_2^2$). Ceci se répète à l'infini comme représenté sur la figure I.2. Sous incidence normale, le déphasage accumulé après un aller-retour est:

$$\Phi = \frac{4\pi n d}{\lambda} \tag{I.2}$$

Pour que les faisceaux interfèrent de manière constructive, il faut que le déphasage précédent soit un multiple de 2π :

$$\Phi_m = \frac{4\pi nd}{\lambda_m} = 2m\pi \quad m = 1,2,3 \dots \quad (\text{I.3})$$

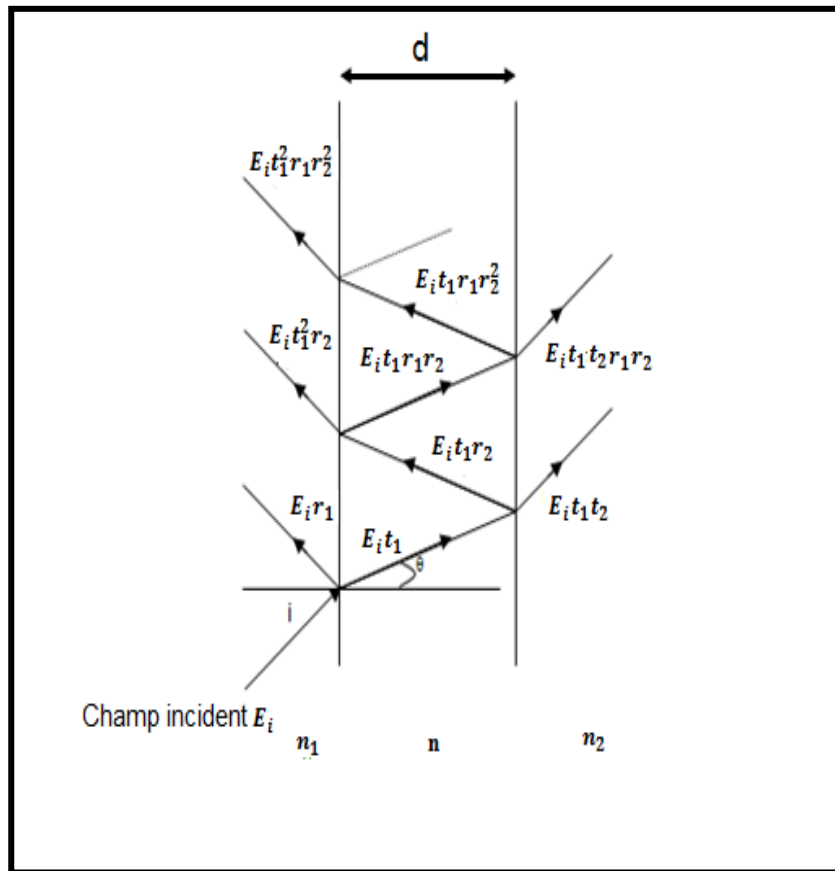


Figure I.2.Représentation des ondes multiples dans une cavité Fabry-Pérot.

Seules certaines longueurs d'onde dites de résonance, satisfaisant la relation précédente, peuvent osciller dans la cavité. La condition de résonance est donnée par:

$$\lambda_m = \frac{2nd}{m} \quad m = 1,2,3 \dots \quad (\text{I.4})$$

Ces longueurs d'onde ne dépendent que de l'indice de réfraction et de l'épaisseur du matériau intracavité (n et d).

Les fréquences de résonance ν_m correspondant à ces longueurs d'onde son équiespacées suivant la relation:

$$\nu_m = m \frac{c}{2nd} \quad m = 1,2,3 \dots \quad (\text{I.5})$$

On définit ainsi l'intervalle spectral entre deux fréquences de résonance d'ordre successif, appelé intervalle spectral libre (ISL):

$$ISL = \nu_{m+1} - \nu_m = m \frac{c}{2nd} \quad (I.6)$$

Plus l'épaisseur de la cavité est grande et plus les modes résonnants seront rapprochés, c'est à dire que l'ISL diminue.

En conclusion, seules certaines longueurs d'onde dites de résonance peuvent osciller dans la cavité. Elles ne dépendent que des caractéristiques du matériau intracavité à savoir son épaisseur et son indice de réfraction.

A présent, nous allons nous intéresser aux intensités réfléchies et transmises par la cavité ainsi qu'à l'intensité lumineuse à l'intérieur de la cavité [13] .

I.1. 2.1. Cas d'une microcavité symétrique non-absorbante

Nous allons d'abord considérer le cas d'une cavité non-absorbante, c'est-à-dire que le milieu intracavité est transparent pour la gamme spectrale considérée.

De plus, la cavité est symétrique: les miroirs avant et arrière ont la même réflectivité. On a

$$\text{Donc : } R_1 = R_2 = R_S = R \quad \text{et} \quad T_S = 1 - R_S = 1 - R$$

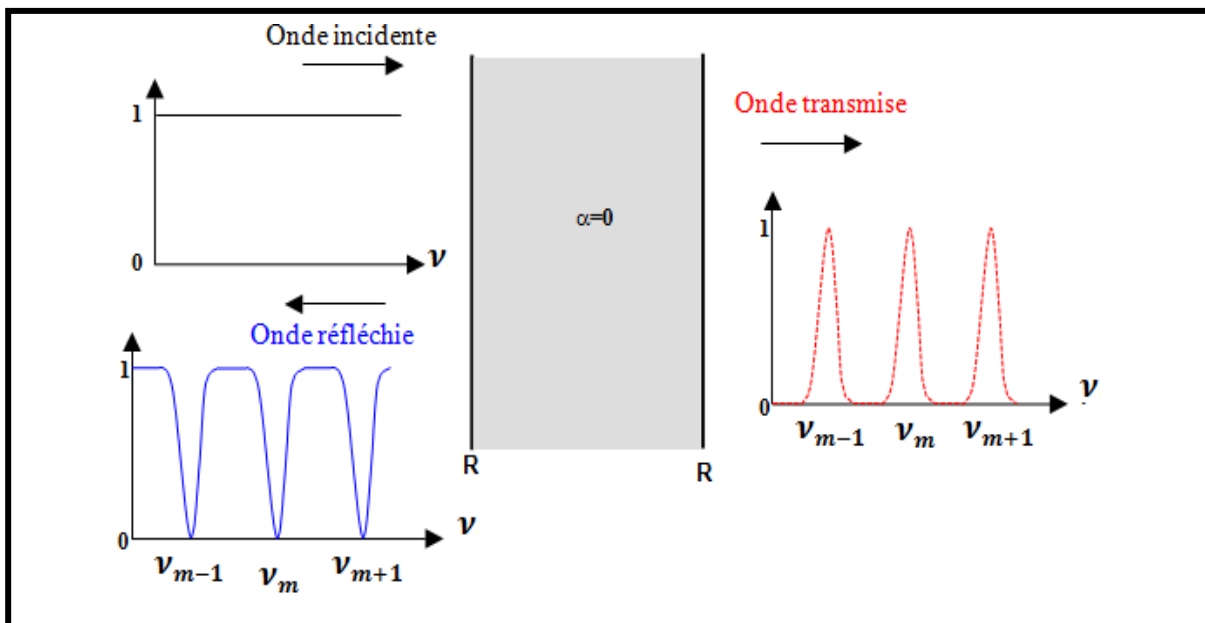


Figure I.3. Représentation des spectres de réflexion et de transmission d'une cavité Fabry-Pérot symétrique non-absorbante.

Ce qui conduit à:
$$T = \frac{1}{1+F\sin^2\frac{\Phi}{2}} \quad \text{avec} \quad F = \frac{4R}{(1-R)^2} \quad (\text{I.7})$$

La fonction d'Airy T varie entre 0 et 1 et passe par son maximum lorsque le déphasage

$\Phi = \frac{4\pi nd}{\lambda}$ accumulé après un aller-retour dans la cavité est un multiple de 2π .

c'est-à-dire $\lambda_m = \frac{2nd}{m}$ avec m entier.

On peut en déduire l'expression du coefficient de réflectivité de la cavité:

$$R_{cavité} = 1 - T = \frac{F\sin^2\frac{\Phi}{2}}{1+F\sin^2\frac{\Phi}{2}} \quad (\text{I.8})$$

La figure I.3. représente les spectres de transmission $T_{cavité}(\nu)$ et de réflexion $R_{cavité}(\nu)$ d'une cavité Fabry-Pérot symétrique non-absorbante.

Une cavité Fabry-Pérot est donc un filtre interférentiel. Son spectre de transmission présente des pics identiques à des résonances équidistantes en fréquence. On peut calculer la largeur à mi-hauteur de ces pics en cherchant pour quelles fréquences la transmission vaut $\frac{1}{2}$.

Il vient

$$\Delta\nu = \frac{c}{\pi nd} \frac{1}{\sqrt{F}} \quad (\text{I.9}) \quad [\text{11}]$$

On définit la finesse \mathcal{F} de la cavité comme le rapport entre l'intervalle séparant deux résonances consécutives (ISL) et leur largeur à mi-hauteur.

Elle s'écrit:

$$\mathcal{F} = \frac{ISL}{\Delta\nu} = \frac{c}{2nd} \frac{\pi nd\sqrt{F}}{c} \quad (\text{I.10})$$

Il vient:

$$\mathcal{F} = \frac{\pi}{2} \sqrt{F} = \pi \frac{\sqrt{R}}{1-R} \quad (\text{I.11})$$

La finesse est un paramètre qui permet de quantifier la force d'oscillation d'une cavité Fabry-Pérot. Elle est d'autant plus élevée que les réflectivités des miroirs sont élevées. Dans le cas de microcavités, nous avons vu que, souvent, un seul mode peut se propager. Dans ce cas là, l'ISL ne peut pas être caractérisé en pratique. Aussi, nous assimilerons la qualité d'une

microcavité à sa largeur à mi-hauteur. De plus, la largeur à mi-hauteur semble être un paramètre important pour la modulation optique. En effet, plus la cavité sera "fine", c'est à dire de faible $\Delta\nu$, plus elle sera sensible aux perturbations du milieu (variation d'indice par exemple) et plus la modulation sera importante.

I.1. 2.2. Cas d'une microcavité asymétrique non absorbante

A présent, les miroirs d'entrée et de sortie ont des coefficients de réflectivité différents. Le coefficient de transmission devient:

$$T = \frac{T_s^2}{(1-R_s)^2} \frac{1}{1+F \sin^2 \frac{\Phi}{2}} \quad (\text{I.12})$$

avec $R_s = \sqrt{R_1 R_2}$ et $T_s = \sqrt{T_1 T_2}$

Comme le milieu est non absorbant, le coefficient de réflexion s'écrit en fonction du coefficient de transmission: $R = 1 - T$.

Dans le cas présent, le coefficient de transmission (de réflexion) atteint son maximum (minimum) pour les fréquences de résonance mais cette valeur maximale (minimale) n'est plus 1 (0) et dépend des réflectivités des miroirs.

En effet, lorsque $\Phi = 2m\pi$ (m entier):

$$T = T_{max} = \frac{T_s^2}{(1-R_s)^2} \neq 1 \quad (\text{I.13})$$

$$R = R_{1max} = \frac{R_1(1-R_s/R_1)^2}{(1-R_s)^2} \neq 0 \quad (\text{I.14})$$

La figure I.4. représente les spectres de transmission et de réflexion d'une cavité asymétrique non-absorbante. Comme dans le cas d'une cavité symétrique, les pics ont la même forme et sont équidistants en fréquence. L'intervalle spectral libre est inchangé et la largeur à mi-hauteur devient:

$$\Delta\nu = \frac{c}{2nd} \frac{1}{\sqrt{F}} \quad (\text{I.15})$$

Avec : $F = \frac{4R_s}{(1-R_s)^2}$

La finesse s'écrit donc: $\mathcal{F} = \pi \frac{\sqrt{R_0}}{1-R_0} \quad (\text{I.16})$

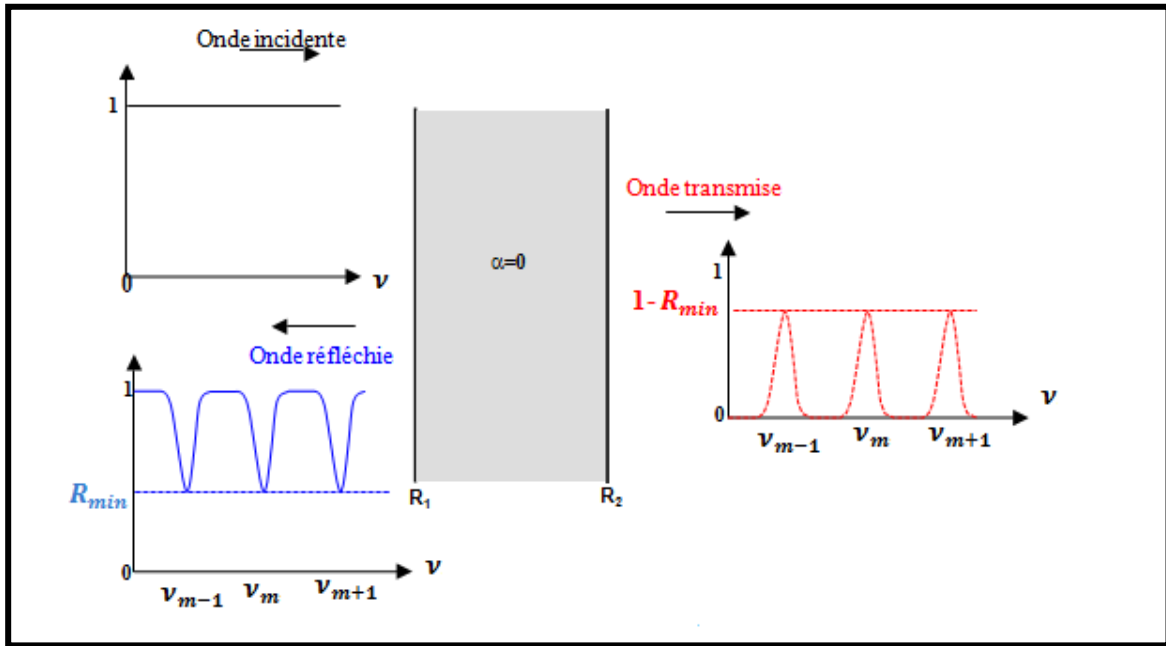


Figure I.4. Représentation des spectres de réflexion et de transmission d'une cavité Fabry-Pérot asymétrique non-absorbante.

I.1. 2. 3.Cas d'une microcavité asymétrique absorbante: α indépendant de λ

Nous considérons à présent un matériau intra-cavité absorbant et de coefficient d'absorption indépendant de la longueur d'onde (dans la suite, on parlera de coefficient d'absorption fixe). Dans ce cas là, on peut considérer un dispositif équivalent qui consiste à englober, dans la réflectivité arrière équivalente, la réflectivité arrière classique et l'absorption du milieu. Une représentation schématique est donnée sur la figure I.5.

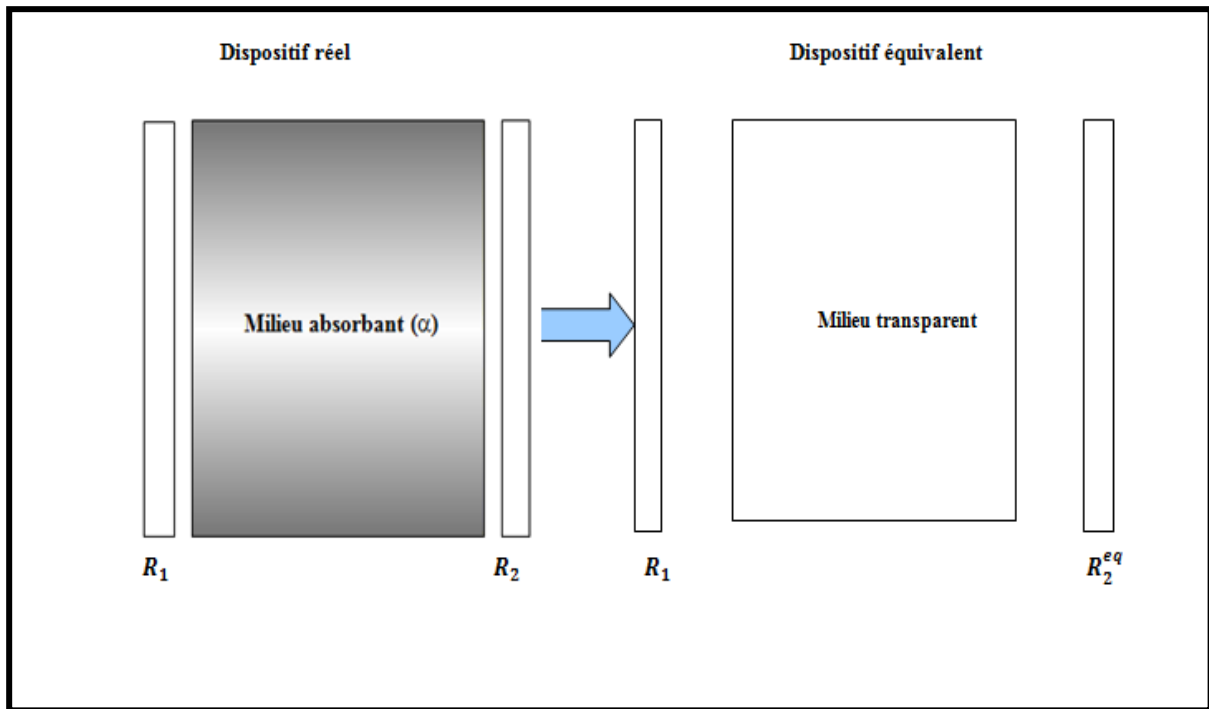


Figure I.5. Le dispositif réel est modélisé par un dispositif équivalent comportant un milieu transparent et un miroir arrière prenant en compte l'absorption du milieu intracavité[14].

I.1. 3. Transmission et réflexion d'une cavité Fabry-Pérot

Pour obtenir le champ total transmis issu de la cavité Fabry-Pérot, nous sommes toutes les amplitudes transmises:

$$E_t = t_1 t_2 E_i + t_1 t_2 r_1 r_2 E_i e^{i\Phi} + t_1 t_2 r_1^2 r_2^2 E_i e^{2i\Phi} + \dots \quad (\text{I.17})$$

$$E_t = t_1 t_2 E_i (1 + r_1 r_2 e^{i\Phi} + r_1^2 r_2^2 e^{2i\Phi} + \dots) = t_1 t_2 E_i \sum_{n=0}^{\infty} (r_1 r_2 e^{i\Phi})^n \dots \quad (\text{I.18})$$

Le champ total transmis s'exprime en fonction d'une série géométrique de raison $r_1 r_2 e^{i\Phi}$

Il vient :

$$E_t = \frac{t_1 t_2 E_1}{1 - r_1 r_2 e^{i\Phi}} \quad (\text{I.19})$$

L'intensité transmise s'obtient à partir du champ transmis: $I_t = |E|^2$ On obtient donc:

$$I_t = \frac{T_1 T_2}{|1 - r_1 r_2 e^{i\Phi}|^2} I_0 \quad (\text{I.20})$$

où T_1 et T_2 sont, respectivement, les coefficients de transmission en intensité des miroirs avant et arrière et I_0 est l'intensité de l'onde incidente sur la cavité.

On peut écrire:

$$|1 - r_1 r_2 e^{i\Phi}|^2 = 1 - 2r_1 r_2 \cos \Phi + r_1^2 r_2^2 \quad (\text{I.21})$$

Pour des miroirs sans pertes, les coefficients de réflexion en intensité sont $R_i = r_i^2 = 1 - T_i$ où $i = 0, 1$. En simplifiant, il vient:

$$|1 - r_1 r_2 e^{i\Phi}|^2 = (1 - \sqrt{R_1 R_2})^2 \left[1 + \frac{4\sqrt{R_1 R_2}}{(1 - \sqrt{R_1 R_2})^2} \sin^2 \frac{\Phi}{2} \right] \quad (\text{I.22})$$

Nous posons:

$$F = \frac{4\sqrt{R_1 R_2}}{(1 - \sqrt{R_1 R_2})^2} \quad (\text{I.23})$$

On peut donc écrire que l'intensité transmise I_t est:

$$I_t = \frac{T_1 T_2}{(1 - \sqrt{R_1 R_2})^2} \frac{I_0}{1 + F \sin^2 \frac{\Phi}{2}} \quad (\text{I.24})$$

L'expression $\frac{1}{1 + F \sin^2 \frac{\Phi}{2}}$ est appelée fonction d'Airy.

Nous rappelons que Φ est le déphasage accumulé par l'onde après un aller-retour dans la cavité sous incidence normale $\Phi = \frac{4\pi nd}{\lambda}$

On pose $R_S = \sqrt{R_1 R_2}$ et $T_S = \sqrt{T_1 T_2}$ et on obtient:

$$I_t = \frac{T_S^2}{(1 - R_S)^2} \frac{I_0}{1 + F \sin^2 \frac{\Phi}{2}} \quad (\text{I.25})$$

Le coefficient de transmission de la cavité T est donné par $T = \frac{I_t}{I_0}$ et le coefficient de réflexion de la cavité $R = \left| \frac{E_r}{E_0} \right|^2 = 1 - T - A$ où A représente les pertes par absorption dues aux miroirs et au milieu intracavité[12].

I.1. 4. Intensité moyenne à l'intérieur de la cavité

Le fait que le champ optique aux longueurs d'onde de résonance soit confiné dans la cavité permet d'augmenter la longueur d'interaction lumière/matière. Une autre manière de voir les choses est que l'amplitude du champ optique est amplifiée par les multiples réflexions sur les miroirs. La principale conséquence de ce confinement est donc que l'intensité à l'intérieur de la cavité peut être multipliée par plusieurs ordres de grandeurs par rapport à l'intensité de l'onde incidente. on peut calculer l'intensité moyenne à l'intérieur de la cavité

$$I_{int} = \frac{(1-R_1)(1+R_2)}{(1-R_S)^2} \frac{I_0}{1+F \sin^2 \frac{\Phi}{2}} \quad (\text{I.26})$$

L'amplification de la cavité permet ainsi d'observer des effets non-linéaires importants avec des intensités d'excitation relativement faibles.

Nous allons à présent étudier le comportement de la cavité Fabry-Pérot, en transmission et en réflexion, vis à vis de la nature du milieu intracavité et des miroirs. Nous allons supposer que les miroirs sont non-absorbants. Ainsi les pertes dans la cavité ne peuvent être dues qu'à l'absorption dans le milieu[13].

I.2. Les couches minces et méthodes de dépôts des couches mince

I.2. 1. Définition des couches minces

Une couche dite mince est un objet dont l'une des dimensions géométriques qu'on appelle l'épaisseur est très faible (de quelques dizaines nanomètres à quelques micromètres). Cela explique un rôle essentiel des interactions surfaciques dans l'établissement des propriétés physiques de ces objets. D'ailleurs, c'est la raison principale pour laquelle les propriétés physiques des couches minces diffèrent de manière significative de celles des corps massiques.

Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible et plus cet effet de bi-dimensionnalité

sera exacerbé; et qu'inversement, lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil, l'effet d'épaisseur deviendra négligeable et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif.

La seconde caractéristique essentielle d'une couche mince est que, quelle que soit la procédure employée pour sa fabrication, une couche mince est toujours solidaire d'un support (substrat) sur lequel elle est construite (Fig. I .6).

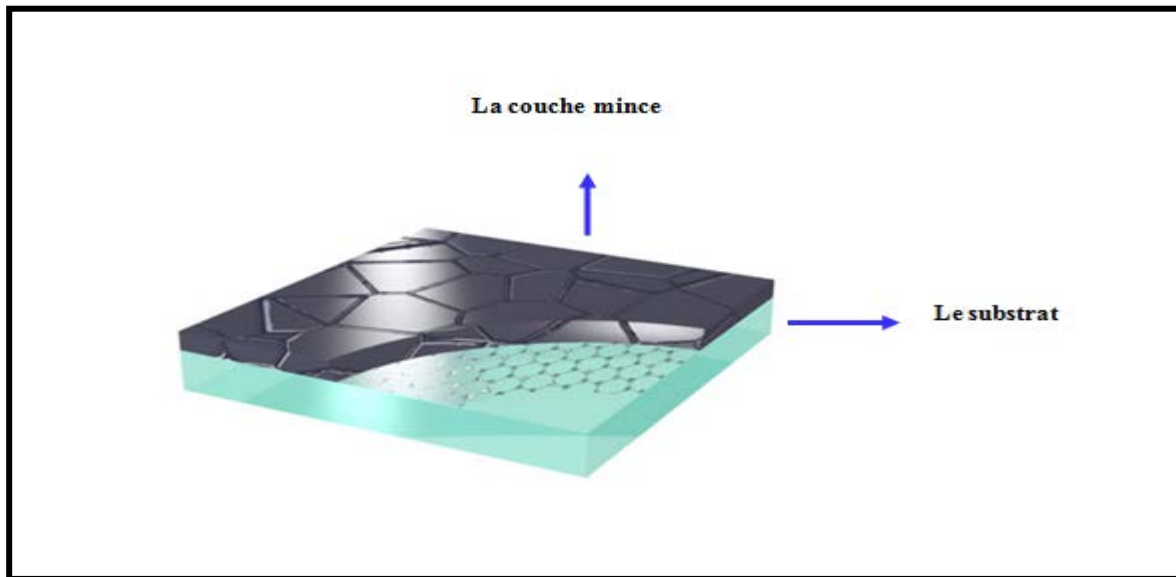


Figure. I. 6 : Représentation du système: couche mince/substrat [15].

La microstructure des couches minces est extrêmement sensible aux propriétés chimiques et physiques de tout matériau mis en jeu lors de sa croissance, ainsi que des conditions physiques de dépôt à chaque étape d'évolution de la couche mince. En particulier, les propriétés d'une couche mince sont très sensibles à la nature du substrat, sur lequel elle se situe. Cela explique, par exemple, pourquoi les couches d'un même matériau et d'une même épaisseur peuvent présenter des propriétés physiques essentiellement différentes sur les substrats de nature différente[15].

I.2.2. Types des couches minces

Les couches minces peuvent être classés de différentes manières selon le nombre des couches qui les constituent (monocouche ou multicouches), selon le nombre des composés ou des phases (multi-phases), et selon la composition des phases et composés uniformes ou non :

I.2.2.1. Monocouche

On appelle monocouche un dépôt constituée d'une couche unique homogène de composition bien définie et continue qui est déposée sur une surface. Cette conception de revêtement a été étudiée de manière rigoureuse dans les années 1970 (Fig. I. 7. a) [16].

I.2.2.2. Multicouches

Les multicouches sont une alternance de plusieurs couches de composition chimique différente superposées et parallèles. Selon leur épaisseur on parle de multicouches si leur période est de l'ordre d'une dizaine de nanomètres (Fig. I. 7. b) [17].

I.2.2.3. Multi-phases

Dans le but d'innover et de créer de nouveaux matériaux présentant de meilleures propriétés, le contrôle de la composition des couches minces est effectué par l'ajout d'un élément supplémentaire à un matériau monophasé. L'ajout de cet élément peut être sous forme d'une solution solide d'insertion ou de substitution (Fig. I. 7. c).

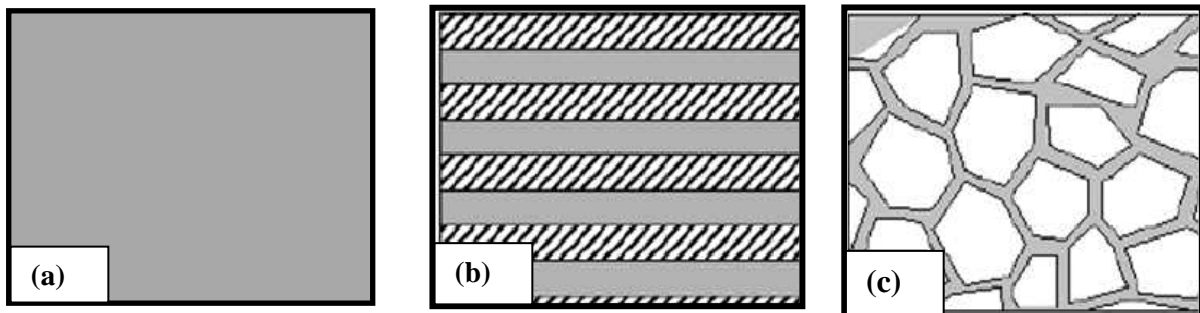


Figure. I. 7 : Différentes type de couches minces : **a)** monocouches, **b)** multicouches, **c)** multi-phases [17].

I.2. 3. Méthodes de dépôt des couches mince :

Il existe de nombreuses techniques de dépôt de fabrication de couches minces de dimension micro ou nanométrique d'un matériau recouvrant un autre support (métal, céramique, verre,...), appelé substrat .Ces couches minces ont pour but de modifier les propriétés mécaniques, électriques, optiques,...) tout en conservant ses propriétés massives [18].

I.2. 3.1. Les méthodes physiques

a. Dépôts physiques en phase vapeur (PVD)

Cette technique consiste à chauffer sous vide le matériau que l'on veut déposer. Les atomes du matériau à évaporer reçoivent de l'énergie calorifique, c'est-à-dire que leur énergie vibratoire dépasse l'énergie de liaison et provoque l'évaporation. Le matériau évaporé est alors recueilli par condensation sur le substrat à recouvrir. La figure (I-8) donne la représentation schématique d'un évaporateur sous vide[19].

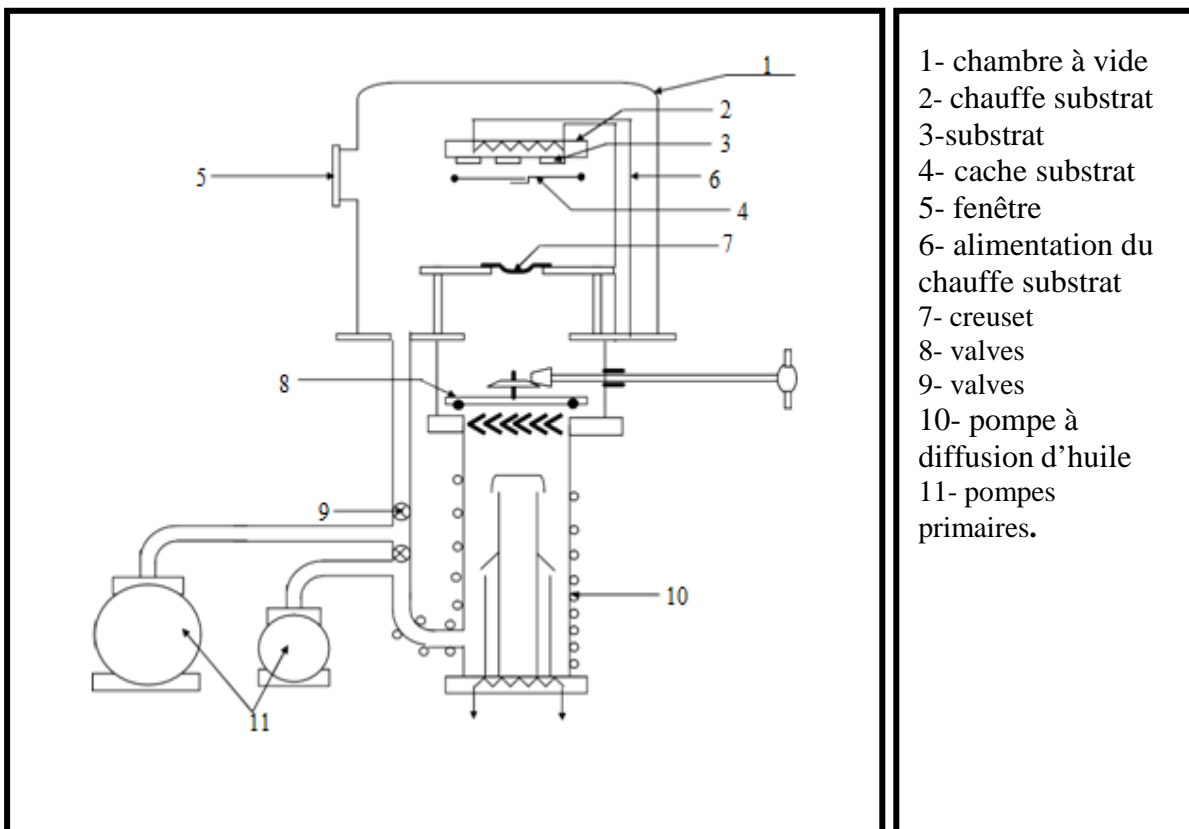


Figure I-8: Représentation schématique d'un évaporateur sous vide[19].

b . Dépôt par évaporation sous vide

Dans la plupart des cas, une couche mince va être déposée sur un substrat dans un environnement de vide bien poussé. Il existe deux grandes familles de moyen de production de vide : celle qui conduit au vide dit « classique » et celle qui génère un ultravide, encore appelé vide « propre ». Dans chacune de ces techniques le vide poussé sera obtenu en deux étapes, une étape dite primaire qui exploitera un principe de pompage et conduira à des pressions réduites de l'ordre de 10^{-2} Pa et une étape secondaire utilisant des pompes nécessitant un pré-vidage pour fonctionner et amenant l'enceinte associée à de très basses pressions (10^{-5} Pa

jusqu'à 10^{-10} Pa) [20].

c . Dépôt par pulvérisation cathodique (sputtering)

La Pulvérisation est un procédé par lequel on introduit dans une chambre ,ou 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 gaze (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 .son principe est exhibé dans la figure I.9. Cette technique permet l'obtention des couche minces stœchiométriques , ayant une faible résistivité électrique et de transmission énergétique moyenne dans le visible[21]. .

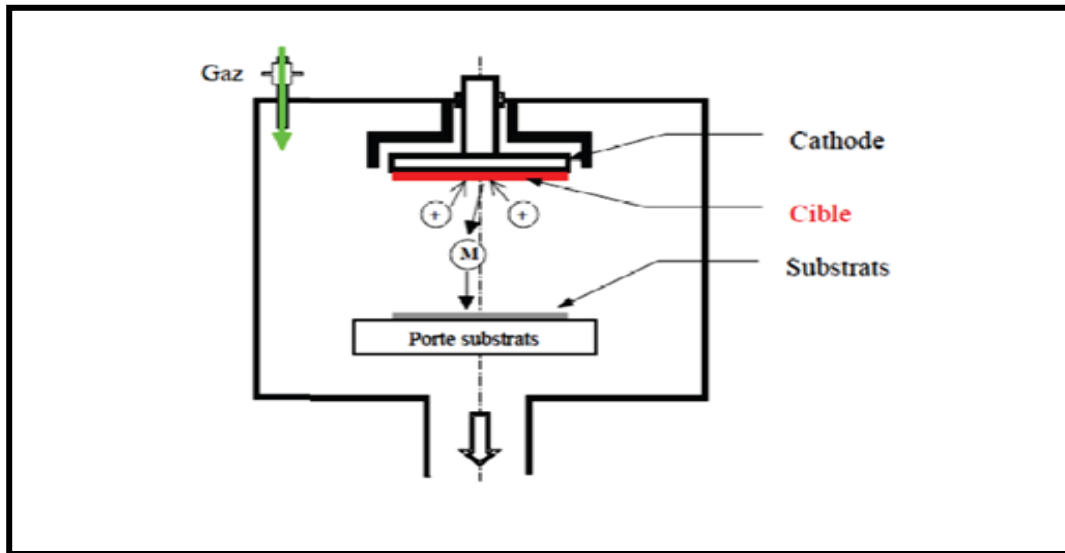


Figure I.9. Schéma d' une installation de pulvérisation [21].

I.2. 3.2. Dépôts chimiques

La réalisation d'un dépôt chimique consiste à réduire les ions en solution du métal à déposer soit par réaction avec la surface du matériau à recouvrir, soit par réaction avec un autre corps présent dans la solution[22].

a. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Le procédé CVD (Chemical Vapour Deposition) est une technique utilisée depuis plus d'un siècle dans l'industrie céramique. Le procédé de dépôt chimique à partir d'une phase gazeuse consiste à mettre en contact un ou plusieurs composés volatils précurseurs du matériau

à déposer, soit avec la surface à recouvrir, soit avec un autre gaz au voisinage de cette surface, de façon à provoquer, directement sur le substrat, une réaction chimique donnant au moins un produit solide défini et stable .

Les sous-produits de la réaction doivent être gazeux afin d'être facilement éliminés du réacteur. Ce procédé nécessite systématiquement un apport d'énergie pour activer la réaction chimique et favoriser l'adhérence du dépôt. C'est la température du substrat qui fournit l'énergie nécessaire à l'activation de la réaction ainsi qu'à la diffusion des atomes apportés à sa surface. Cette température nécessaire peut être obtenue de plusieurs façons :

- chauffage direct par passage d'un courant électrique dans le substrat ;
- chauffage par induction haute fréquence (HF) ;
- chauffage par radiation thermique : cette méthode peut s'appliquer aux substrats mauvais conducteurs électriques[22].

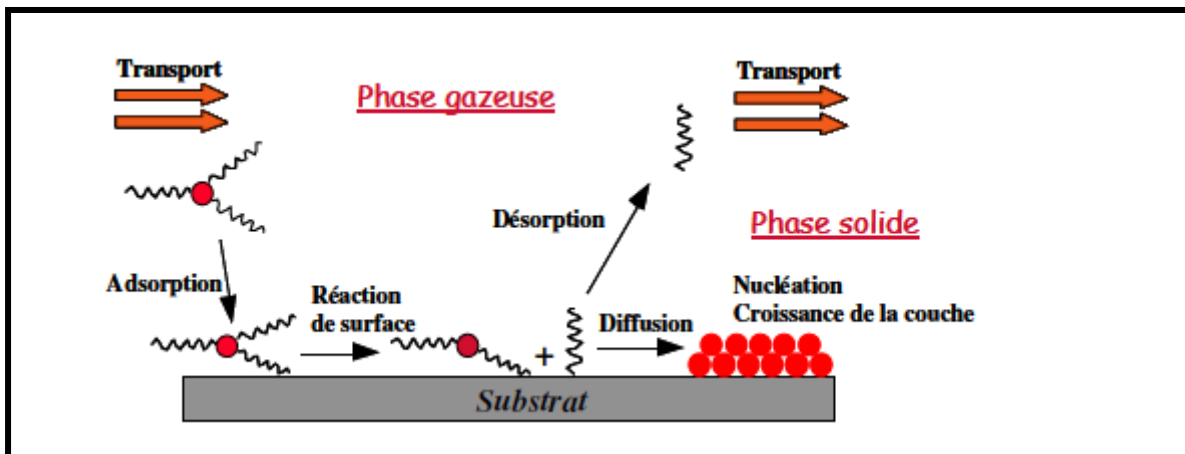


Figure I.10. Principales étapes du procédé de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [22].

b. Dépôt par spray pyrolyse : (pulvérisation pyrolytique)

Le spray pyrolyse est une technique de dépôt très utilisée pour l'élaboration des couches minces d'oxydes semiconducteurs. Elle présente un avantage important qui est le faible coût et la simplicité de sa mise en œuvre. Cette technique consiste en la pulvérisation d'une solution ionique, qui contient les éléments du matériau à déposer, sur un substrat porté à une température appropriée. La solution arrive sur le substrat sous forme de petites gouttelettes où elles se décomposent pour former une couche[19]. La figure (I-11) donne une représentation schématique de cette technique

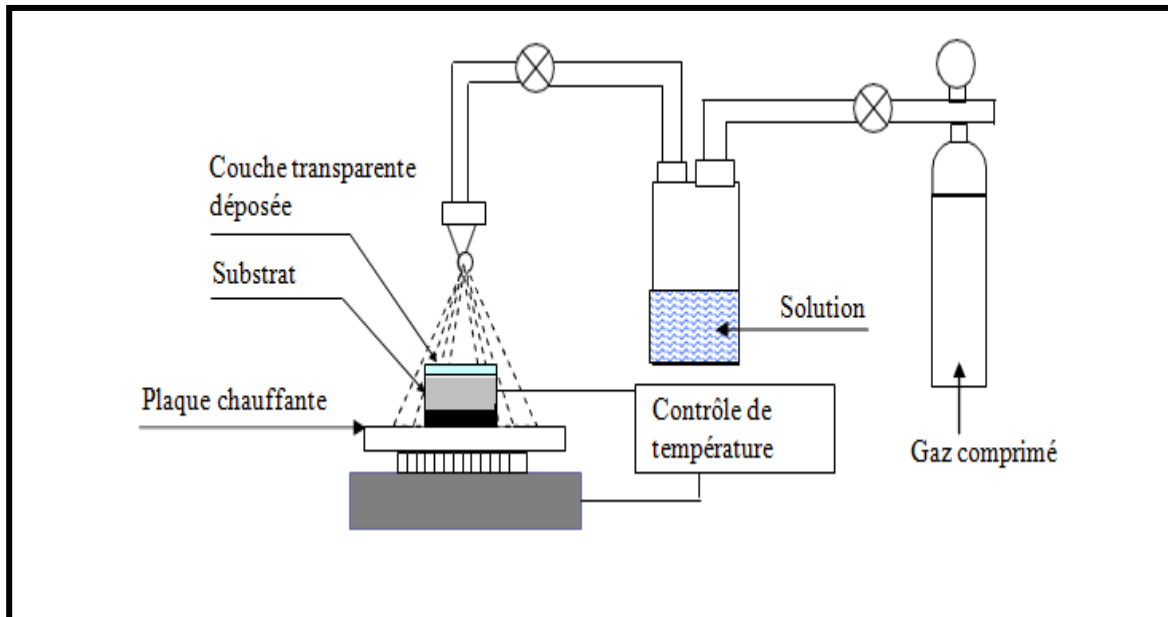


Figure I.11 : Schéma du dispositif spray[19] .

c. Dépôts chimique en phase vapeur assistée par plasma(PECVD)

Cette technique permet de déposer des couches minces homogènes de matériaux divers (polymères, céramiques, hybrides) avec une épaisseur contrôlée sur différents types de supports plus ou moins complexes.

L'énergie d'un plasma créé par une décharge électrique entre deux électrodes en présence d'espèces gazeuses [23].

d. Dépôts par voie sol-gel

Parmi les méthodes de dépôt de couches par voie sol-gel, trois permettent de réaliser des films d'épaisseur contrôlée, il s'agit du "spin-coating", du "meniscus-coating" (Figure I.12) et du "dip coating" (Figure I.13) .

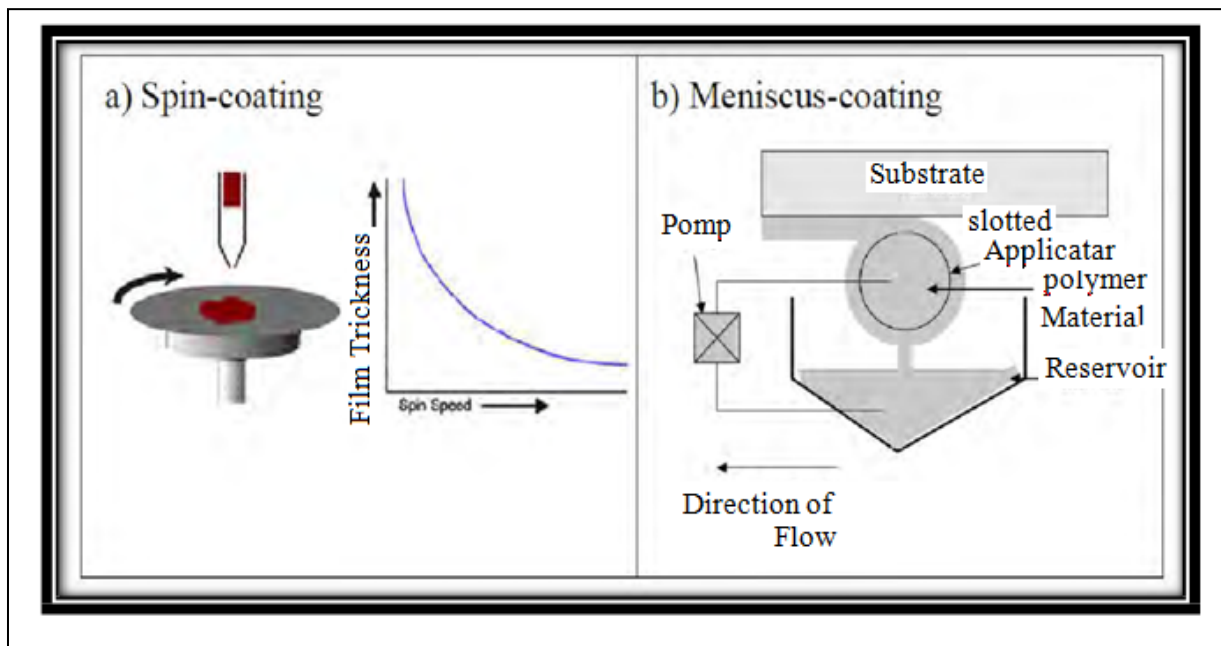


Figure I.12. Techniques de préparation de couches minces par voie sol-gel :a) spin coating ,b) miniscus-coating [24].

Dans la technique du “spin- coating” (Figure I. 12a), *un excès* de la solution préparée est placé sur un substrat. Ensuite, le substrat subit une rotation à grande vitesse dans le but d’étaler le fluide à la surface par centrifugation. La rotation est maintenue pendant un certain temps jusqu’à atteindre l’épaisseur désirée de la couche. Simultanément, il se produit une évaporation due à la volatilité des solvants.

Le “meniscus-coating” (Figure I.12b) est une méthode de préparation de revêtements sur des surfaces courbes ou planes. Elle consiste à déposer un matériau polymérique par l’intermédiaire d’un applicateur poreux sur la surface de l’objet à traiter. Les ménisques du matériau déposé sont maintenus entre l’applicateur poreux et la surface de l’objet à recouvrir par des forces attractives entre le matériau déposé et la surface de l’objet. Une épaisseur uniforme et mince (de moins de 1 micron) peut être obtenue. Cette méthode est moins connue mais permet de réaliser des dépôts sur des substrats de taille industrielle. Elle est utilisée, par exemple, pour les revêtements d’objet. tels que écrans plats, appareils optiques, plaquettes de silicium et de germanium et cartes de circuits hybrides.

La troisième technique est le dip-coating appelée aussi méthode de trempage-retrait , son principe est schématisé à la (Figure I.13).

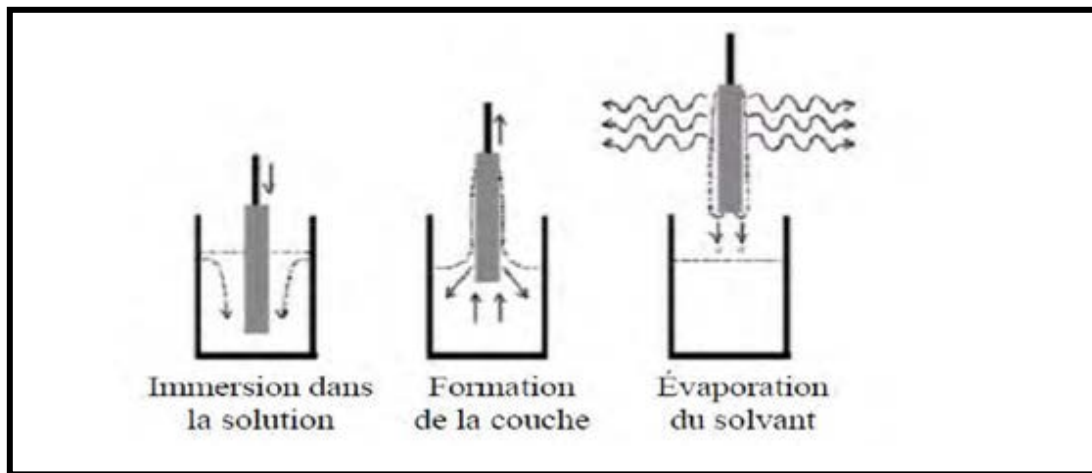


Figure I.13 .Méthode de trempage-retrait (dip –coating)

La réalisation des couches par dip -coating s'effectue en trois temps :

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

L'obtention des couches minces dépourvues de fissures et d'amas nécessitent la préparation d'un sol clair et stable. La première étape de la préparation consiste à dissoudre le précurseur dans les solvants organiques appropriés[25].

I.2.4. La méthode sol gel :

Le procédé sol-gel est une méthode idéale pour fabriquer des matériaux céramiques, des poudres, des fibres et des films minces. Le principe du procédé sol-gel repose sur l'utilisation d'une succession de réactions d'hydrolyse-condensation à température proche de l'ambiante, pour préparer des réseaux d'oxydes, qui peuvent être à leur tour traités thermiquement [26]. La méthode sol- gel permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (monolithes, films minces, fibres, poudres) [27].

I.2.5. Réactions chimiques du procédé sol-gel

Ce procédé fait intervenir deux types de réactions chimiques : l'hydrolyse et la condensation des précurseurs[28].

I.2.5. 1. L'hydrolyse

Il s'agit d'une attaque nucléophile de l'eau sur un métal électropositif qui conduit à la formation de groupements silanol Si-OH libérant une ou plusieurs molécules d'alcool ROH (Schéma I. 14).

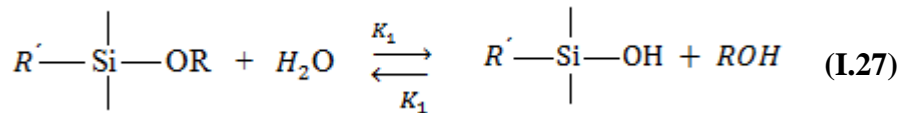


Schéma I. 14-Réaction de l'hydrolyse d'un organalkoxysilane $R_n\text{Si}(\text{OR}')_{(4-n)}$.

I.2.5. 2. La condensation

condensation a lieu seulement après initiation de l'hydrolyse et donc formation de groupements silanol. Les réactions de condensation vont former un pont « oxométallique » (M-O-M), ici un pont siloxane Si-O-Si. Deux réactions sont possibles et sont présentées ci-dessous : l'oxolation et l'alkoxolation (Schéma I. 15).

I.2.5. 3. L'oxolation : deux alkoxydes métalliques partiellement hydrolysés réagissent pour former une liaison siloxane Si-O-Si et de l'eau.

I.2.5. 4. L'alkoxolation : un alkoxyde métallique hydrolysé réagit avec un autre non hydrolysé formant comme précédemment une liaison siloxane et un alcool [29].

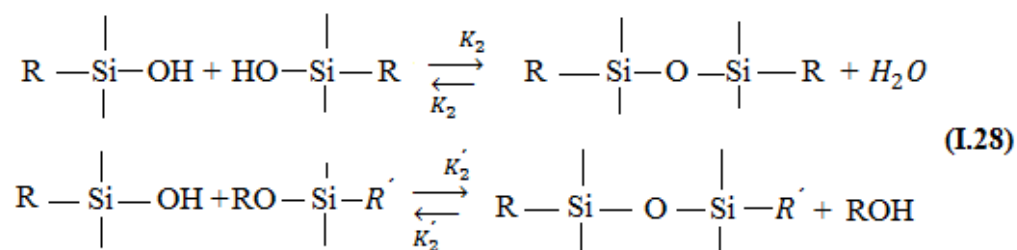


Schéma I. 15 Réactions d'oxolation et d'alkoxolation d'un organalkoxysilane $R'_n\text{Si}(\text{OR})_{(4-n)}$

I.2.6. Avantages et inconvénients de la technique sol- gel

L'analyse de la littérature montre qu'il n'existe pas de procédés universels et que tous offrent leurs avantages et leurs inconvénients. On peut néanmoins tenter de citer les différents avantages et inconvénients de la méthode Sol-Gel.

L'intérêt porté à cette technique de dépôt réside dans ses avantages tels que :

- pureté et homogénéité de la solution initiale réalisée à base de précurseurs pouvant être de grande pureté.
- Des températures de préparation plus basses qu'avec les techniques classiques
- Facilité d'obtention de dépôts multicouches.
- Simplicité technologique de l'élaboration de la phase sol et du dépôt du film.
- Possibilité de déposer sur des substrats de grande taille et de forme complexe.
- Dopage relativement facile.

Mais des inconvénients existent aussi, ils sont :

- Un coût élevé pour certains précurseurs.
- Manipulation de produits organiques volatiles et parfois toxiques sans précaution de base.
- Elimination non totale des résidus organiques et des groupements hydroxylés (OH, C).
- Des temps de l'élaboration assez longs si l'on désire une haute qualité du matériau final.
- Nécessité de contrôler précisément l'état de surface du substrat[30].

I.2.7. Les applications techniques de Sol-Gel

Les matériaux issus de la technologie Sol-Gel se retrouvent dans quatre principales activités à savoir :

- Les applications chimiques qui reprennent les synthèses de poudres, de catalyseurs de membrane.
- Les applications biochimiques qui comprennent la formulation de médicaments, le développement de nouveaux traitements de formulations cosmétiques des tissus osseux artificiels , la dentisteries

Ces application bien peu nombreuses sur le marché , sont promises à un développement important .Elles nécessiterons cependant les contraintes des productions les plus réserés .

- Les applications qui incluent des revêtements ophtalmiques , des synthèses de fibre optique.
- Les applications de structure pour la fabrication de verres de céramiques d'isolants, de matériaux réfractaires ou composites , de fibre abrasifs et de revêtement .parmi ces

- matériau , il faut encore y'inclure les applications électronique pour la synthèse des
- revêtements diélectriques ,ferromagnétiques et de matériaux électrochimiques [31] .

I.3. LES MATÉRIAUX ÉTUDIÉS :

I.3.1.Le dioxyde de titane TiO_2

Grace aux fortes liaisons entre les cations Ti^{+4} tétravalents et les anions O^{-2} bivalents, le dioxyde de titane (TiO_2) est très stable et très inerte chimiquement. L'insolubilité dans tous les liquides, la résistance aux acides (l'exception de l'acide sulfurique concentré et l'acide fluorhydrique) et la capacité d'absorption dans le proche UV ont fait du TiO_2 un très bon candidat dans plusieurs domaines d'application tels que les peintures (pigments blancs) [32] , les produits cosmétiques (écrans solaires) [33], les revêtements anticorrosion [34] ainsi que d'autres applications.

Le dioxyde de titane (TiO_2) se trouve à l'état naturel sous trois principales structures cristallines: le rutile, l'anatase et la brookite. Dans le rutile, les ions O^{-2} forment un empilement hexagonal compact déformé, alors que dans l'anatase ils forment un empilement cubique compact déformé. Dans les deux structures, les cations Ti^{+4} occupent la moitié des sites octaédriques [35] . Selon le diagramme d'équilibre binaire Titane–Oxygène, les phases de Ti_2O , TiO , Ti_2O_3 , Ti_3O_5 ($\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$) et le TiO_2 peuvent se former (Figure I. 16).

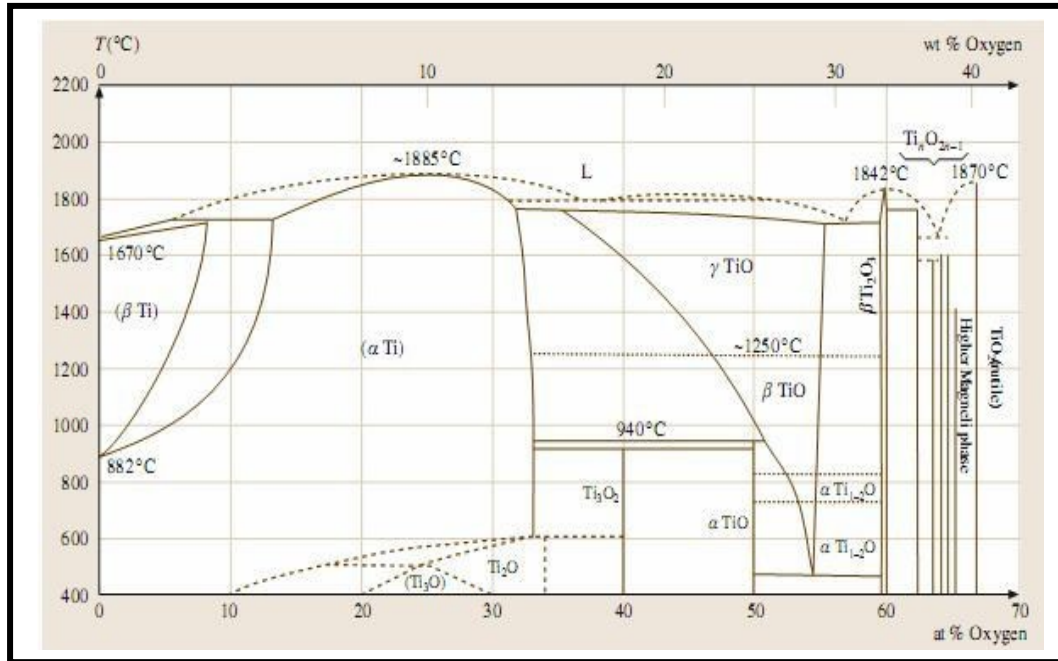


Figure I. 16 Diagramme d'équilibre binaire Titane–Oxygène [36] .

I.3.2. Les différentes structures et propriétés du dioxyde de titane

Bien qu'ils aient des structures différentes le rutile, l'anatase et la brookite ont la même chimie. La longueur moyenne des liaisons Ti-O dans le rutile est de 1.969 Å [37], dans l'anatase elle est de 1.93 Å [38] et ayant tous les deux un système cristallin quadratique. Par contre, la brookite, a un système cristallin orthorhombique avec une structure plus complexe [39] .

I.3.2.1. La structure rutile

Le rutile trouve son nom du latin rutilus. La maille élémentaire de la phase est de symétrie tétragonale où chaque atome de titane est au centre d'un octaèdre, légèrement distordu, d'atomes d'oxygène avec quatre liaisons équatoriales Ti–O courtes (1.945 Å) et deux liaisons apicales plus longues (1.979 Å). L'enchaînement de ces octaèdres se fait soit par des arêtes soit par des sommets. Les atomes d'oxygène sont, quant à eux, tous liés à trois atomes de titane (deux liaisons courtes et une liaison longue) [40] . Bien que le rutile soit un isolant, sa conductivité électrique peut être induite par l'ajout de petites quantités de Ti^{3+} [41] . Le rutile admet la forme cristallographique la plus stable [42] du dioxyde de titane et est produit à haute température [43]

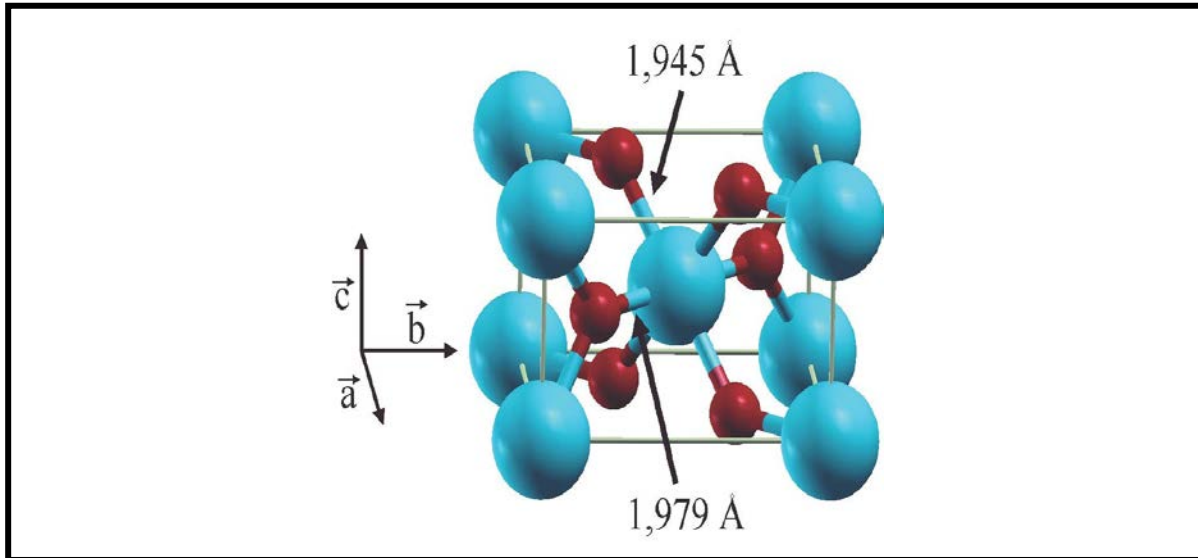


Figure I. 17. Dioxyde de titane de forme rutile [44] .

I.3.2.2. La structure anatase

La maille élémentaire est également tétragonale (Figure I. 18.), mais la structure de la phase anatase est plus complexe que celle de la phase rutile. Les distances interatomiques dans le cristal sont très légèrement raccourcies toujours par rapport au rutile: quatre liaisons quasi-équatoriales courtes (1.933 Å) et deux liaisons apicales longues (1.978 Å) pour chaque atome de titane. Les atomes d'oxygène sont trivalents avec deux liaisons courtes et une liaison longue [45] .

L'anatase partage plusieurs propriétés avec le rutile, en particulier la dureté et la densité. La structure anatase disparaît totalement à une température supérieure à 700°C suite à une transformation de phases irréversible anatase-rutile. Cette transformation peut avoir lieu à des températures inférieures ou supérieures à 700°C suivant le type et le pourcentage d'impuretés que contient la matrice du TiO_2 et aussi les conditions expérimentales [46 –47] .

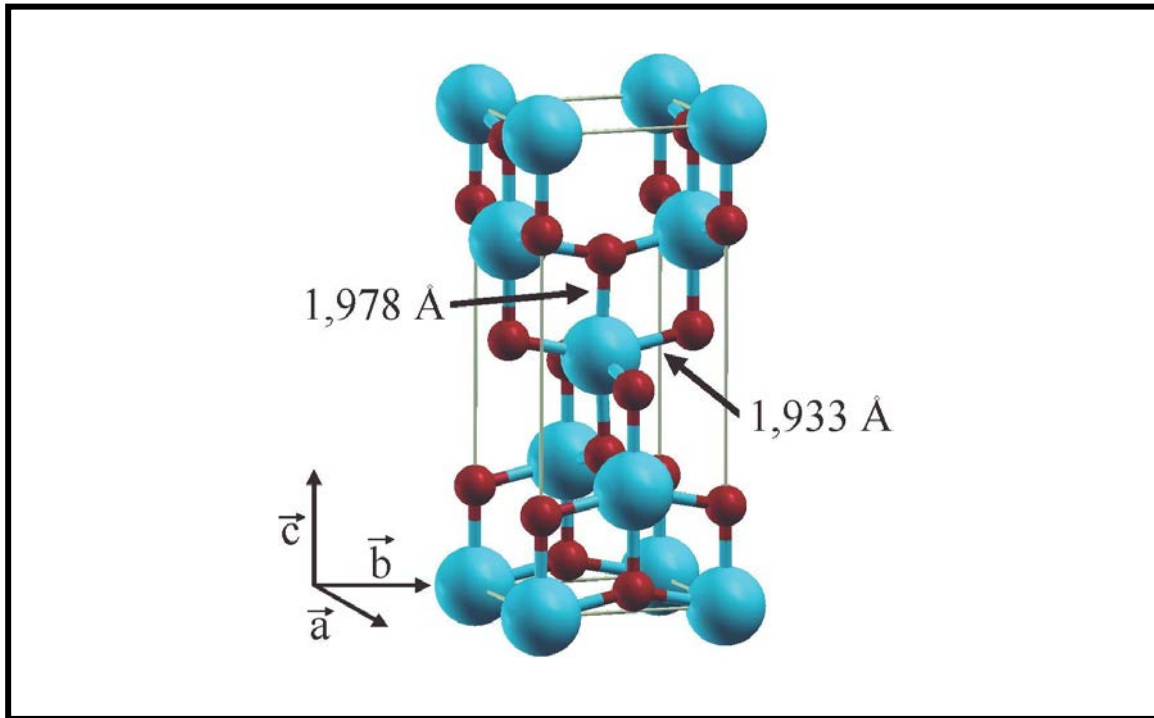


Figure I. 18. Dioxyde de titane de forme anatase [44] .

I.3.2.3. La structure brookite

La troisième forme cristalline du TiO₂ est la brookite qui est métastable et de structure orthorhombique (Figure I. 19.). Ses paramètres de maille sont: $a = 5.46$, $b = 9.18$ et $c = 5.14$ Å. 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 (entre autres la couleur, la dureté, la densité et la distance de la liaison Ti-O), cette phase a été peu étudiée. A l'heure actuelle, la phase brookite ne suscite pas d'intérêt au sein de la communauté scientifique[47] .

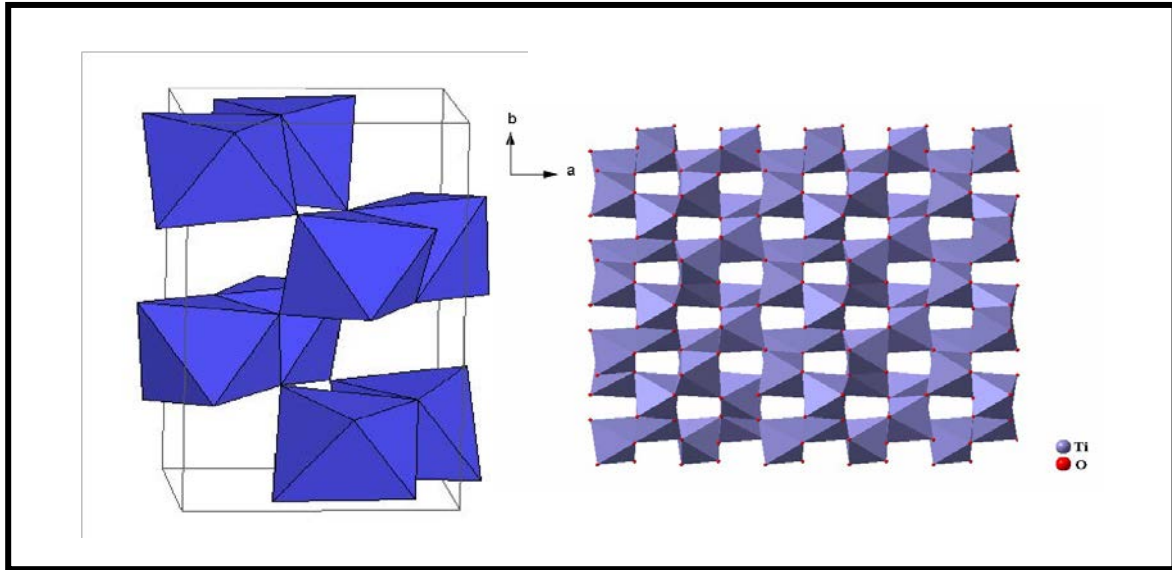


Figure I. 19. Dioxyde de titane de forme brookite [47]

I.3.3. Les caractéristiques de TiO₂

I.3.3.1. les caractéristiques structurales, thermodynamiques et physiques

Les caractéristiques structurales, thermodynamiques et physiques de l'oxyde de titane sont regroupées dans le tableau I.1:

Phase Propriété	Rutile	Anatase	Brookite
Système	quadratique	quadratique	orthorhombique
Nombre de molécule de TiO ₂ par maille	2	4	8
Paramètres de maille (Å)	a = b = 4.594 c = 2.958	a = b = 3.785 c = 9.514	a = 9.184 b = 5.447 c = 5.145
Rayons atomiques (Å)	r(Ti ⁴⁺) = 0.605 r(O ²⁻) = 1.36	r(Ti ⁴⁺) = 0.605 r(O ²⁻) = 1.36	r(Ti ⁴⁺) = 0.605 r(O ²⁻) = 1.36
d (Ti ⁴⁺ - O ²⁻) (Å)	1.95 – 1.99	1.93 – 1.98	1.86 – 2.04
Coordinance	[Ti ⁴⁺] = 6 [O ²⁻] = 3	[Ti ⁴⁺] = 6 [O ²⁻] = 3	[Ti ⁴⁺] = 6 [O ²⁻] = 3
Compacité	0.705	0.645	0.655
Masse volumique (g.cm ⁻³)	4.24	3.89	4.12
Enthalpie de formation ΔfH° (298.15K) (kJ.mol ⁻¹)	-944.50±0.96	-939.27±1.26	-941.00
Entropies de formation ΔfS° (298.15K) (J.mol ⁻¹)	50.37±0.21	49.95±0.42	-
Energie de surface (si nanocristallin)	15% supérieure à celle de l'anatase	Faible	-

Tableau I.1: Comparaison des propriétés structurales, thermodynamiques et physiques des différentes phases du dioxyde de titane [48].

I.3.3.2. Les caractéristiques optiques et électroniques

Les caractéristiques optiques et électroniques de TiO₂ sont résumées dans le tableau (I.2.)

Phase \ Propriété	Rutile	Anatase	Brookite
Constante diélectrique	89	31	78
Gap d'énergie (eV)	3.03	3.20	3.14
Indice de réfraction	2.70	2.57	2.55
Mobilité des porteurs de charge	moins mobiles	plus mobiles	-

Tableau I.2: Comparaison des propriétés optiques et électroniques des différentes phases du dioxyde de titane [49] .

I.3.4. Les applications du dioxyde de titane

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

I.3.4.1. Photocatalyse hétérogène

Depuis la découverte des propriétés photo-électrochimiques du TiO₂, notamment la capacité à décomposer l'eau, en produisant de l'hydrogène en 1972 [50]. La photocatalyse commence alors à avoir plus d'attention, dès lors, les recherches s'accroissent, et les applications de cette technologie émergente se diversifient. Les propriétés électroniques du TiO₂, son faible coût économique, sa stabilité chimique, et sa non toxicité, font de lui un catalyseur de choix pour cette technologie.

Le tableau I. 3, résume les domaines d'applications du TiO₂ dans la photocatalyse [51]. Le Japon est leader dans ce domaine, la commercialisation de ces produits auto nettoyants a commencé au début des années 90, cette industrie a réalisé une croissance fulgurante, avec un marché de 30 milliards de Yens Japonais en 2003, et plus de 2000 compagnies ont investi massivement dans cette technologie émergente en proposant une large variété de produits (tableau I.3)

Catégorie	Application	proprietés
Matériaux de construction	Ciment , tuiles , vitre, feuilles de plastique , panneaux en aluminium, enduits ,rideau	Autonettoyant, antibactérien Purification de l'aire Purification de l'eau
	Papier peint, abat-jour de fenêtre	
	Murs insonorisés . murs de tunnel, enduits ,panneaux signalétiques et réflecteurs, dépôt sur lampes de tunnels	
Système de purification d'effluents	Purificateur d'aire, climatiseurs, Système de purification pour l'eau Usagée et eau d'égout, système de purification pour piscines	
Hôpitaux	Carrelage, murs de salle d'opération, outils, uniformes	Stérilisation ($TiO_2 - Cu$) Autonettoyant

Tableau I.3: Récapitulatif des applications du TiO₂ en photocatalyse

I.3.4.2. La photochimie

Le TiO₂ sous forme pulvérulente est très utilisé en photocatalyse hétérogène [52, 53] car il est très stable, non toxique, efficace, peu coûteux et ne libère pas de métaux lourds, ce qui permet son utilisation à l'échelle industrielle. C'est, de plus, un excellent support pour les métaux du groupe VIII. Des catalyseurs à base de nickel et de fer déposés sur TiO₂ sont employés respectivement pour l'hydrogénation du monoxyde de carbone et la synthèse de l'ammoniac [54]. Dans le domaine de la photochimie, le dioxyde de titane permet l'initiation de réactions telles que la photolyse de l'eau, la photoréduction de l'azote [55] et la purification d'effluents liquides et gazeux. Ces phénomènes sont basés sur la création de paires électron-trou lorsque les photons utilisés ont une énergie supérieure à la bande interdite de TiO₂, générant ainsi un système oxydo-réducteur.

I.3.4.3. L'optique

Les revêtements de dioxyde de titane présentent des propriétés favorables pour le guidage optique, notamment pour amplifier des signaux dans des films dopés avec des ions de terre rare [56, 57] ou pour modifier l'indice de réfraction de la surface des verres [58, 59]. Les applications de TiO₂ concernent également la microélectronique, la conversion de l'énergie

solaire [60] et les capteurs de gaz [61].

I.3.4. 4. Autres applications

Le TiO_2 est également utilisé comme revêtements pour la protection contre la corrosion [34,62], en photovoltaïque avec le développement d'une nouvelle génération de pile solaire sensibilisée dite de type Grätzel [63] et en matériaux photochromiques

I.3.5. Le dioxyde de silicium SiO_2

La silice (SiO_2) est l'oxyde le plus répandu sur la surface de la terre et elle est le principal composé du silicium (Si). Dans les conditions normales de température et de pression, la silice est un solide qui se trouve sous divers variétés allotropiques : cristalline, vitreuse et amorphe (Figure I. 20)

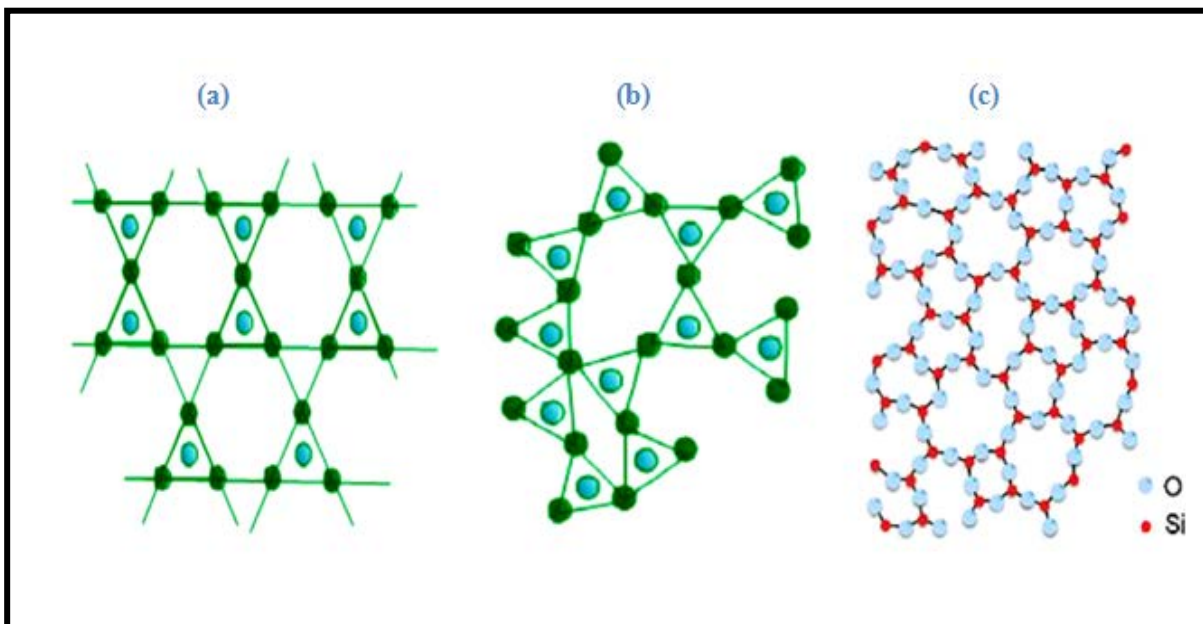


Figure I. 20. Représentation plane du réseau de la silice : (a) cristalline, (b) amorphe (Si : bleu et O : vert) [65] et (c) vitreuse [66]

La silice est le premier matériau qui a été synthétisé par voie sol-gel. En 1845, le chimiste français Jacques Joseph Ebelmen été le premier a élaboré un verre de silice par voie sol-gel. Selon ses résultats un éther silicique se transforme en une masse solide transparente qui n'est autre que de la silice. Il a fallu attendre l'année 1939 pour que l'allemand Schott Glaswerke arrive à élaborer des couches minces de silice par voie sol-gel.

Le bloc de construction de base dans presque toutes les variétés de la silice est l'unité SiO_4 , dans lequel un atome de silicium central est entouré de quatre atomes d'oxygène constituant, ainsi, les sommets d'un tétraèdre dont l'angle des liaisons centrales O-Si-O est de 109.5° (Figure I. 21) avec une distance de l'oxygène au silicium d'environ 0.161 nm pour tous les atomes d'oxygène [64].

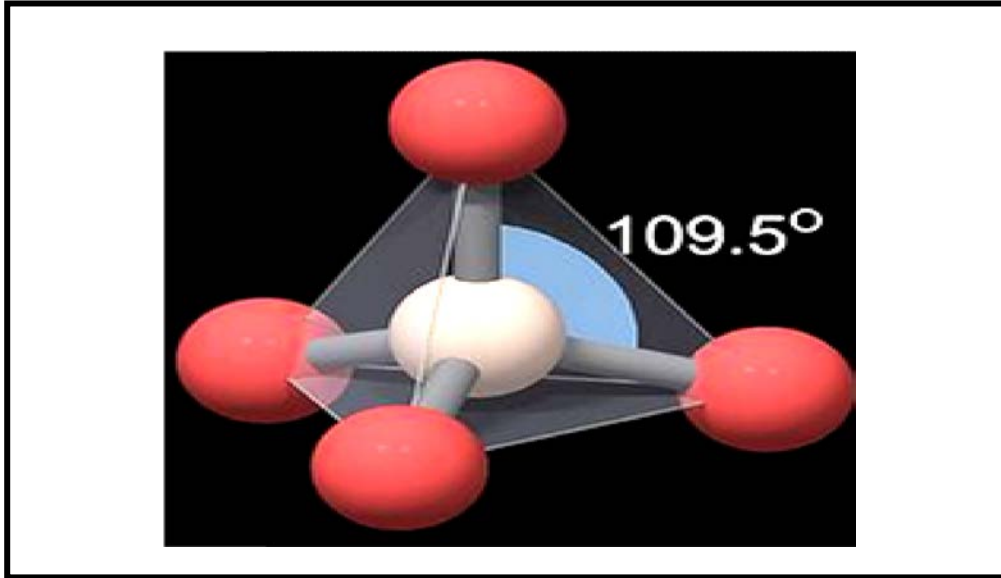


Figure I. 21. Structure de la silice (Si : blanc et O : rouge) [67]

I.3.6. Les différentes structures et propriétés de la silice SiO_2

La silice, ou SiO_2 , se produit dans pas moins de 13 différentes variétés structurales, dont on compte parmi elles, les structures cristallines suivantes : Quartz-(α et β), Cristobalite-(α et β), tridymite-(α et β), Moganites, Ceosite et Kealite. Dans cette partie nous nous concentrons sur les trois variétés les plus connues : Quartz, Cristobalite et Tridymite.

I.3.6.1. Le quartz :

Le quartz appartient au groupe des silicates, dont les tétraèdres sont associés dans les trois plans de l'espace. L'ion Si^{4+} de rayon ionique 0.39 \AA , est entouré de quatre atomes d'oxygène de rayon ionique 0.66 \AA , disposés au sommet d'un tétraèdre, qui est lié à ses quatre voisins par ses atomes d'oxygène. L'angle de la liaison Si-O-Si reliant deux tétraèdres n'est pas droit, mais forme un angle de 144° (Figure I. 22.)

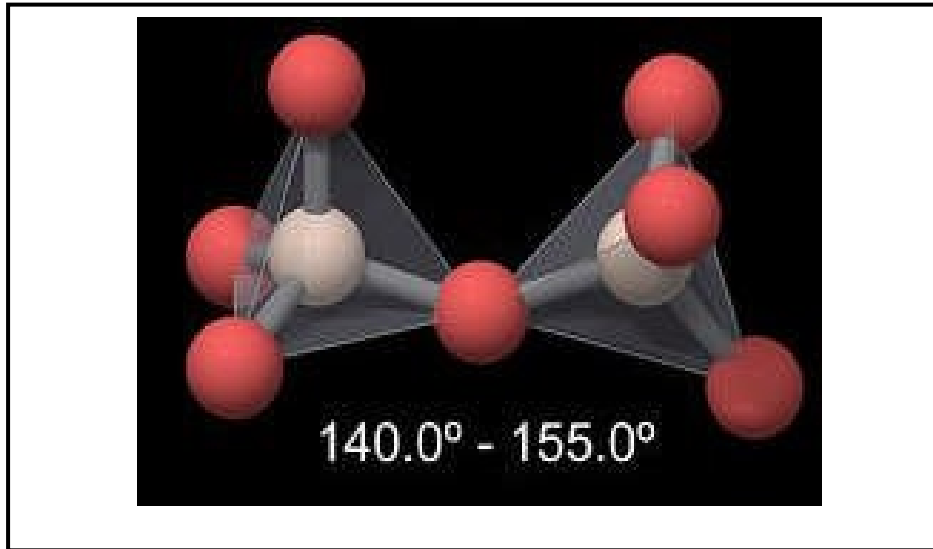


Figure I. 22. Angle de la liaison Si-O-Si dans le quartz [67]

Dans d'autres variétés de silice, cet angle est différent, tandis que les angles à l'intérieur du tétraèdre SiO_4 (définies par la liaison O-Si-O) restent essentiellement les mêmes.

Selon la pression et la température le quartz peut avoir deux formes polymorphes ayant la même formule chimique, mais de structure cristalline différentes; c'est le cas du quartz alpha et béta. Le quartz- α (figure I. 23.a) est trigonale et stable à basse température ($<573^\circ\text{C}$). Alors que, le quartz- β (figure I. 23.b) est hexagonale.

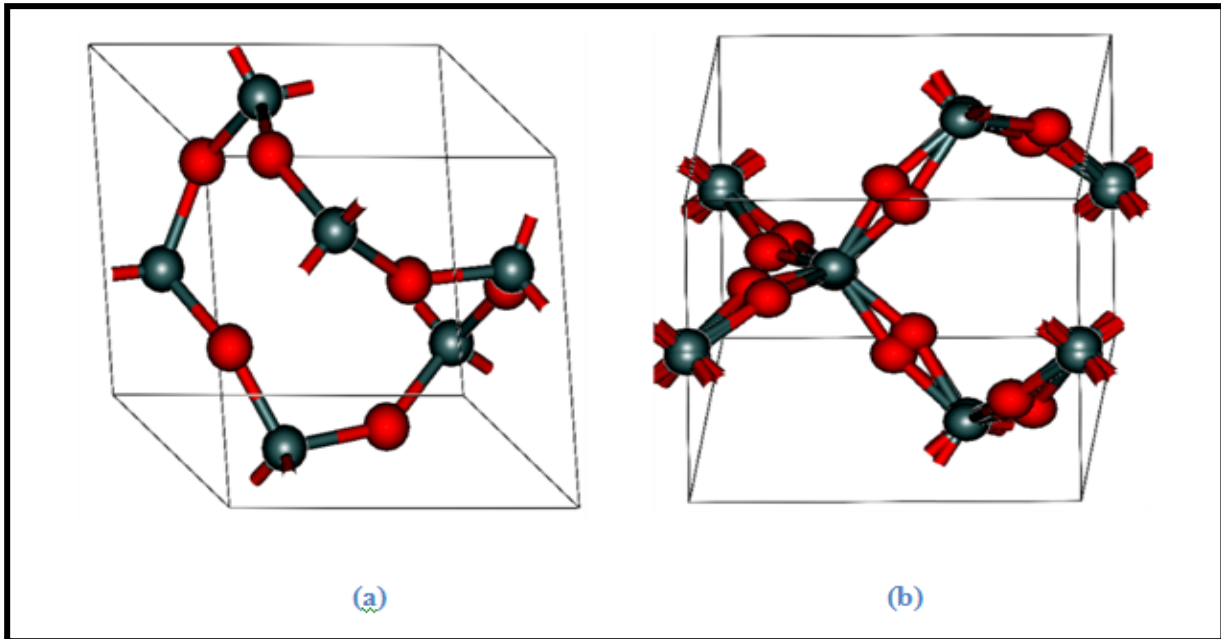


Figure I. 23. La structure cristalline du Quartz (maille élémentaire):

(a) Quartz- α et (b) Quartz- β [66]

C'est une variété de silice (SiO_2) obtenue à haute température dont sa structure cristalline similaire à celle du quartz. A des pressions normales le quartz subit une transition vers le quartz- β , lorsque la température atteint 573°C . Sous ces conditions les positions des atomes, dans le réseau cristallin, sont légèrement décalés tout en gardant le voisinage de chaque atome et aucun des liaisons chimiques dans la structure ne se fragmentent pour que ce changement se produise.

Les positions relatives des atomes dans les tétraèdres SiO_4 restent presque identiques et les tétraèdres ne sont pas déformés. Au lieu de cela, les tétraèdres SiO_4 sont légèrement tordus de façon à ce qu'on obtient une structure cristalline caractérisée par une symétrie hexagonale [68].

I.3.6.3. La Cristobalite

La cristobalite est un minéral composé de dioxyde de silicium de formule SiO_2 et elle est stable seulement au-dessus de 1470°C , mais elle peut cristalliser et persister dans un état métastable à des températures plus basses [69]. Elle est un polymorphe de la silice qui peut avoir deux formes distinctes: la cristobalite alpha et beta.

La cristobalite- α (figure I. 24. a) est quadratique et sa structure est très proche de la

crystalite- β . Cette dernière (figure I. 24. b) est cubique. Elle a une structure qui se rapproche de celle du diamant. Les atomes de silicium occupent les sites des atomes de carbone et les oxygènes sont à égale distance des atomes de silicium [70].

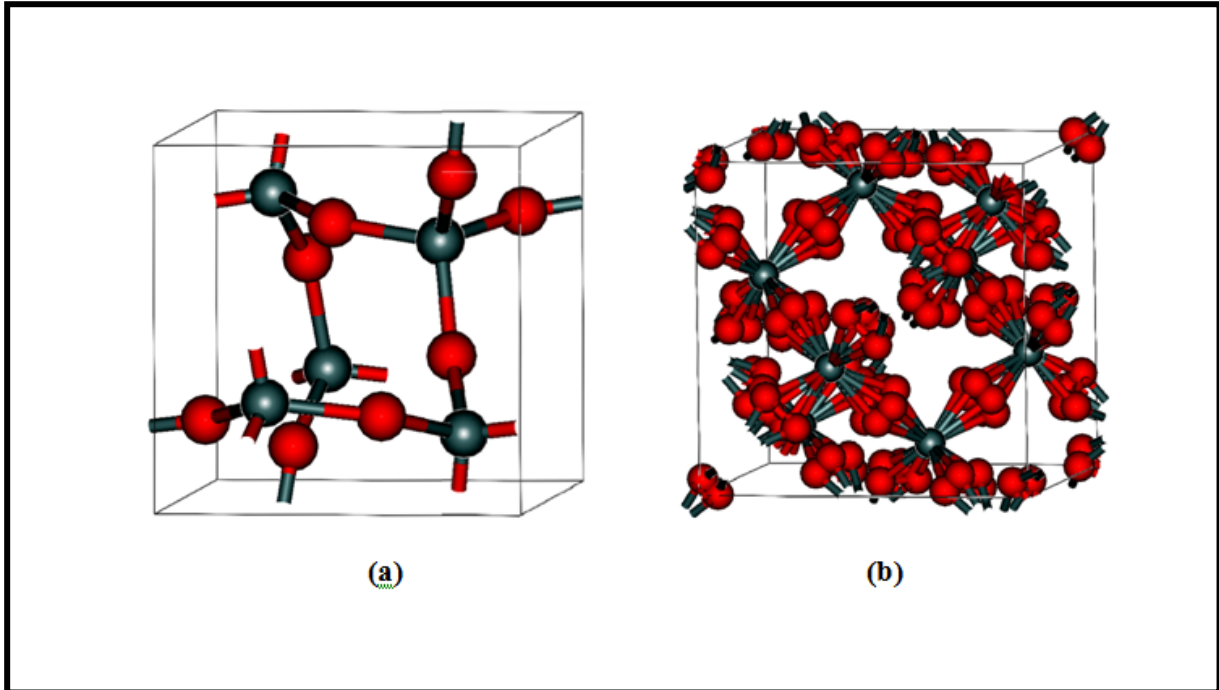


Figure I. 24. Structure cristalline de la Cristobalite (maille élémentaire):

(a)Cristobalite- α et (b) Cristobalite- β [66]

I.3.6.3. La Tridymite

La tridymite- α (figure I. 25. a) est une phase métastable ayant un système cristallin orthorhombique et elle existe jusqu'à 117°C, tandis que celle de la tridymite- β (figure I. 25. b) est hexagonale et son domaine d'existence est compris entre 117 à 163°C, à pression atmosphérique.

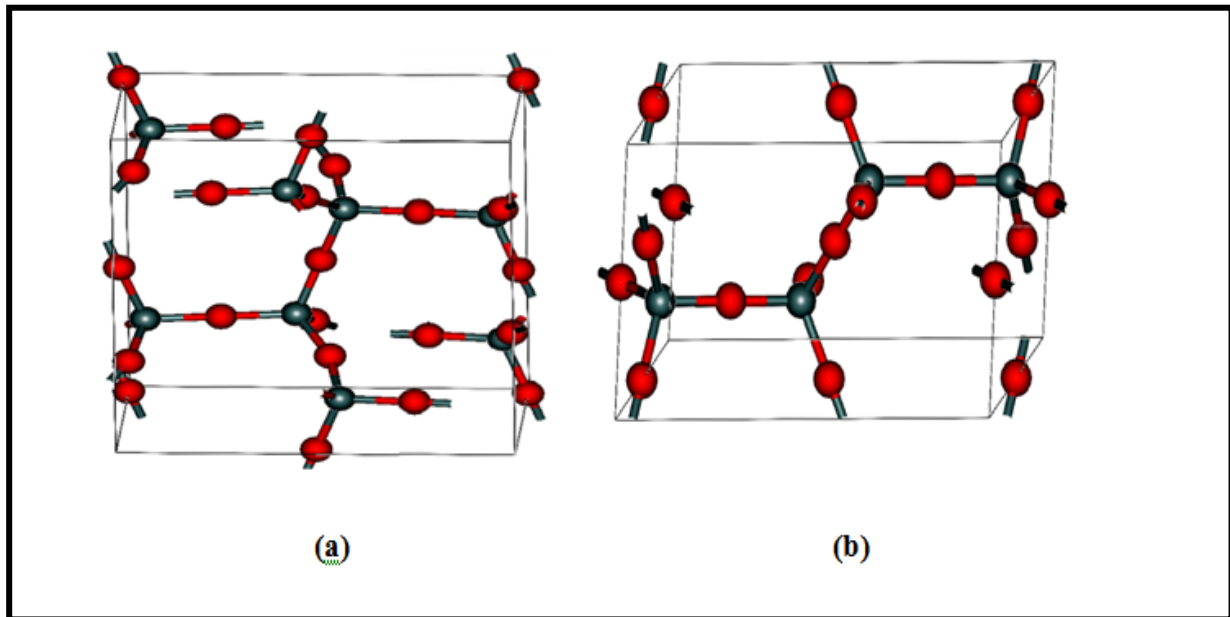


Figure I. 25. Structure cristalline de la Tridymite (maille élémentaire):
(a) Tridymite- α et (b) Tridymite- β [66]

Introduction :

Ce chapitre est destiné à la préparation des solutions du trempage du dioxyde de silicium (SiO_2) et du dioxyde de titane (TiO_2) non-dopé, ainsi qu'à l'élaboration de système $\text{SiO}_2/(\text{TiO}_2 \text{ non-dopé})$, obtenu par la voie Sol-Gel. Il est aussi consacré à décrire les différentes techniques de caractérisation des échantillons obtenus.

II. 1. L'élaboration des couches minces:

II. 1.1. Préparation de la solution de trempage

Dans cette étude, les précurseurs moléculaires métal-organiques utilisés dans l'élaboration des solutions de trempage de SiO_2 et TiO_2 sont : l'alcoxyde de silicium (Tetraethylorthosilicate, TEOS) et l'alcoxyde de titanium (Tetrabutyl-orthotitanate, TBOT), respectivement (figure II.1.a) et (figure II. 1.b).

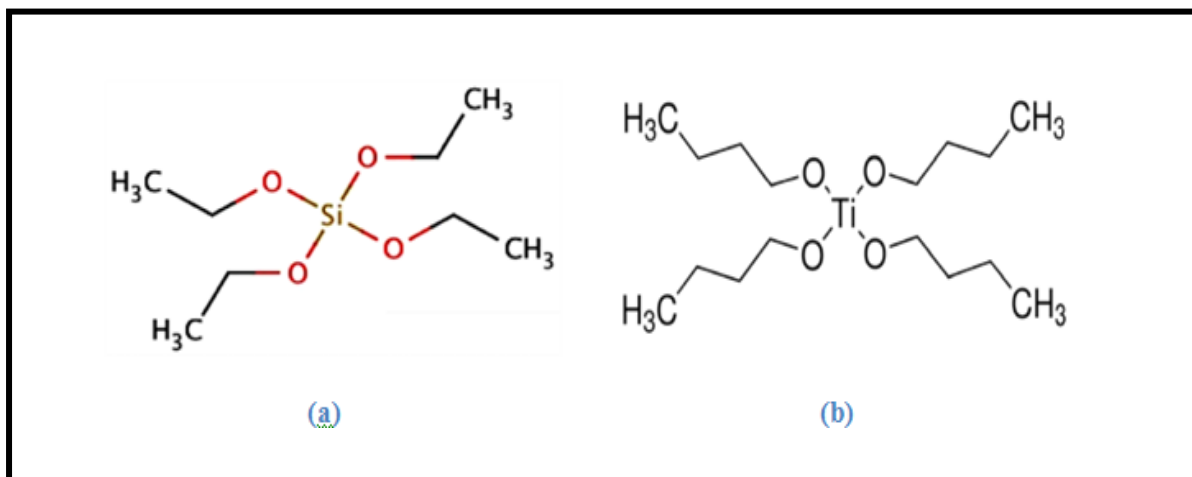


Figure II. 1. Schéma de la structure moléculaire de : (a) Tetraethyl-orthosilicate (TEOS) et (b) Tetrabutyl-orthotitanate (TBOT)

Les propriétés physico-chimiques des alcoxydes utilisés lors de notre étude sont assignées dans le tableau II.1. Lors d'une réaction chimique dans le procédé sol-gel, le solvant et le catalyseur sont des réactifs dont la concentration diminue au cours du temps et leurs atomes se réarrangent pour former d'autres molécules. Les réactifs utilisés au cours de la préparation des solutions sont : l'éthanol, le butanol, l'acide chlorhydrique, l'acide acétique [70].

<i>Formule</i>	$Ti(C_4H_9O)_4$	$Si(C_2H_5O)_4$
<i>Appellation</i>	<i>Tetrabutyl-orthotitanate</i>	<i>Tetraethyl-orthosilicate</i>
<i>Abréviation</i>	<i>TBOT</i>	<i>TEOS</i>
<i>Masse molaire</i>	340.32 g/mol	280.33 g/mol
<i>Température d'ébullition</i>	206 °C	168°C
<i>Densité à 20°C</i>	1.00 g/ml	0.93 g/ml
<i>Indice de réfraction</i>	1,491	1,382
<i>La forme</i>	<i>Liquide</i>	<i>Liquide</i>
<i>La pureté</i>	97.0 %	98.0 %

Tableau II.1. Propriétés physico-chimiques de : Tetraethyl-orthosilicate (TEOS) et Tetrabutylorthotitanate (TBOT)

II. 1. 2. Préparation de la solution d'oxyde de titane TiO₂ :

Dans cette étude, nous utilisons comme alkoxyde de titane, le Tétrabutyl-Orthotitanate (TBOT 99.5%, Reidel-de Haën). La figure II .2. illustre la procédure de préparation incluant la dissolution du butanol comme solvant et d'acide acétique comme catalyseur, suivi de l'ajout d'eau distillée, permettant de contrôler les réactions de polymérisation, puis l'alkoxyde [72, 73]. Cette solution est transparente de couleur jaunâtre et légèrement visqueuse. Elle reste stable plus d'une année, stockée à la température ambiante en vase clos.

L'hydrolyse est réalisée grâce à l'humidité de l'air de la salle de préparation et à la température ambiante sous une agitation magnétique continue. Par hydrolyse de l'alkoxyde de Titane Ti-OR, il y a formation de fonction Titanol (Ti-OH) et d'un alcool R-OH. Cette réaction se fait en présence de l'alcool correspondant à l'alkoxyde de Titane, qui est le butanol (C₄H₉OH) C₄H₉OH .Ce dernier permet d'homogénéiser la solution, car l'alkoxyde n'est pas miscible dans l'eau (Eq. II.1.):



Par la condensation de la molécule de Titanol Ti-OH , il se forme des liaisons Tioxane Ti-O-Ti . Ces liaisons Titane – Oxygène conduisent à la formation du Gel (Eq. II.2. et 3) :

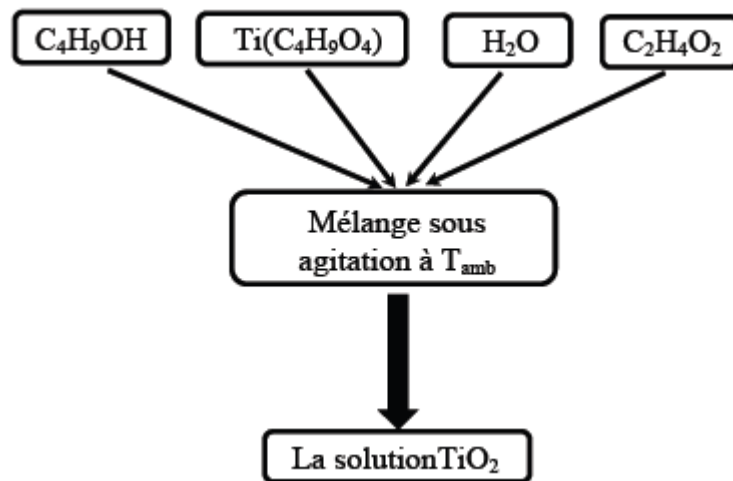


Figure II .2. Organigramme représentant les différentes étapes de préparation de la solution de TiO_2

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

- Ti-O-Ti et Ti-O-Ti-O-Ti ;
- $(\text{Ti-O-Ti-O-Ti-O-Ti-O-Ti})_n$.

II. 1. 3. Préparation de la solution d'oxyde de Silice SiO_2 :

Le sol de SiO_2 est synthétisé à partir du tetraethyl-orthosilicate (TEOS ; 98.0% (GC), Fluka-Chemika). Le TEOS est mélangé avec de l'éthanol comme solvant, de l'eau ultra-pure (H_2O) pour l'hydrolyse et quelques gouttes d'acide chlorhydrique comme catalyseur (Figure II. 3.) . Le TEOS, l'éthanol et l'eau sont mélangés dans les proportions molaires 1:23:3.2

respectivement. Le sol de silice obtenu est très stable: il reste claire et limpide pendant plusieurs mois, voire plus d'une année si on le conserve à 6°C [71].

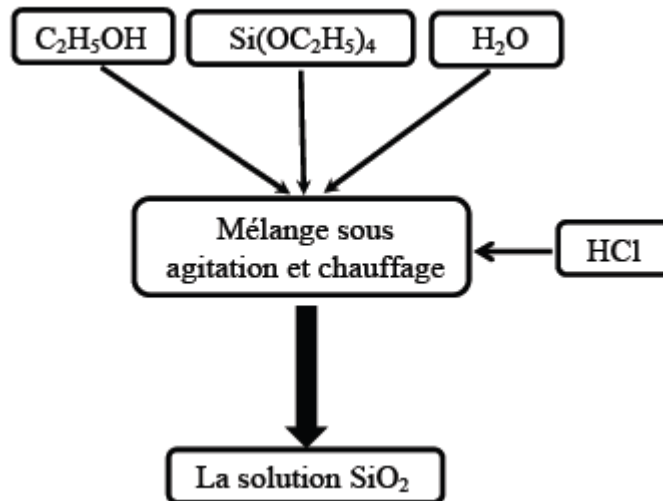
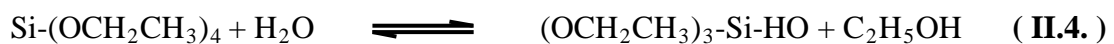
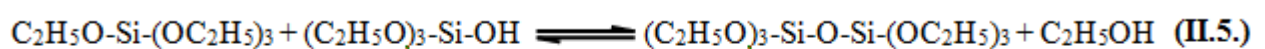


Figure II. 3. Organigramme représentant les différentes étapes de préparation de la solution de SiO₂

En sachant que l'alkoxyde de Silice Si-OR (TEOS) est difficilement hydrolysable, on opte à agiter et chauffer la solution initiale à une température ne dépassant pas la température d'ébullition du solvant utilisé (éthanol) qui sert à dissoudre l'alkoxyde. La réaction d'hydrolyse du tetraethyl-orthosilicate permet la formation de la fonction Silanol (Si-OH) et un alcool R-OH (Eq. II.4.) [74].



Les réactions de condensation de la silice font apparaître des liaisons siloxanes (Si-O-Si) caractéristiques des squelettes de matériaux organiques "sol-gel" (Eq. II.5 et 6) [74]:



II. 1. 4. Choix des substrats

II. 1. 4. 1. Les substrats de verre

Les substrats de verre sur lesquels les couches ont été déposées sont des lames de microscope (76×26) mm²; dont l'indice de réfraction est de 1.513 pour une longueur d'onde de 632.8 nm. Comme, nous réalisons des multibicouches SiO₂/TiO₂, ces substrats présentent l'avantage d'être de même nature que les couches minces de SiO₂ ; ils s'adaptent bien pour la caractérisation optique des couches minces.

II. 1. 4. 2. Les substrats de silicium

Les substrats de silicium sont adaptés pour la caractérisation optique dans le domaine de l'infrarouge, où une résistivité élevée et une épaisseur relativement importante sont indispensables pour éviter, respectivement, l'absorption due aux porteurs libres et les effets d'interférence.

II. 1. 5. Nettoyage des substrats

Afin d'obtenir des dépôts de bonne qualité, la propreté et l'état du substrat s'avèrent très importantes : il faut, par conséquent, éliminer toute trace de graisse, de poussière et vérifier que la surface du substrat ne comporte, ni rayures ni défauts de planéité. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur le substrat et à son uniformité ainsi qu'à son homogénéité. Le processus du nettoyage des substrats (verre et silicium) utilisés dans les différents dépôts des films SiO₂/TiO₂ souhaitées se résume comme suit:

II. 1. 5. 1. Le nettoyage des substrats de verr

Les substrats, la lame de verre suivent les étapes de nettoyage suivant :

- Lavage avec un détergeant ;
- Rinçage avec de l'eau ;
- Lavage dans l'eau distillée dans un bain à l'Ultrason ;
- Lavage dans le méthanol dans un bain à l'Ultrason pour éliminer les traces de graisses et les impuretés collées à la surface ;
- Rinçage à l'eau ultra-pure puis les immergés dans un bain contenant de l'éthanol ;
- Nettoyage et séchage à l'aide d'un séchoir ;

- Une fois ce processus achevé, nos substrats, de verre, seront prêts pour le dépôt des films.

II. 1. 5. 2. Le nettoyage des substrats de silicium :

Nous avons aussi utilisé des substrats en silicium mono (111), afin de réaliser des dépôts de couches minces. Le procédé de nettoyage se résume à décaper le substrat, avec du HF dilué 10% pendant 2 minutes, pour éliminer la couche d'oxyde juste avant chaque utilisation, puis le rincer à l'eau ultra-pure et le sécher à l'aide d'un séchoir.

II. 1. 6. Le dispositif d'élaboration des couches minces

Afin d'élaborer des couches minces, nous avons utilisé la technique trempage-Tirage. Cette dernière est basée sur le principe d'immerger le substrat dans la solution préparée au préalable puis le retirer avec une vitesse constante après deux minutes de maintien dans le sol. On ne retire le substrat que si la solution est stable, afin d'éviter la formation de vaguelettes. Nous laissons notre échantillon immobile hors de la solution pour permettre l'évaporation des solvants les plus volatils.

Comme nous pouvons le voir, la figure II.4 illustre les différentes étapes de la formation d'une couche mince par trempage-retrait. Dans notre cas, un dispositif approprié a été réalisé et conçu au sein de notre laboratoire (figure II.5).

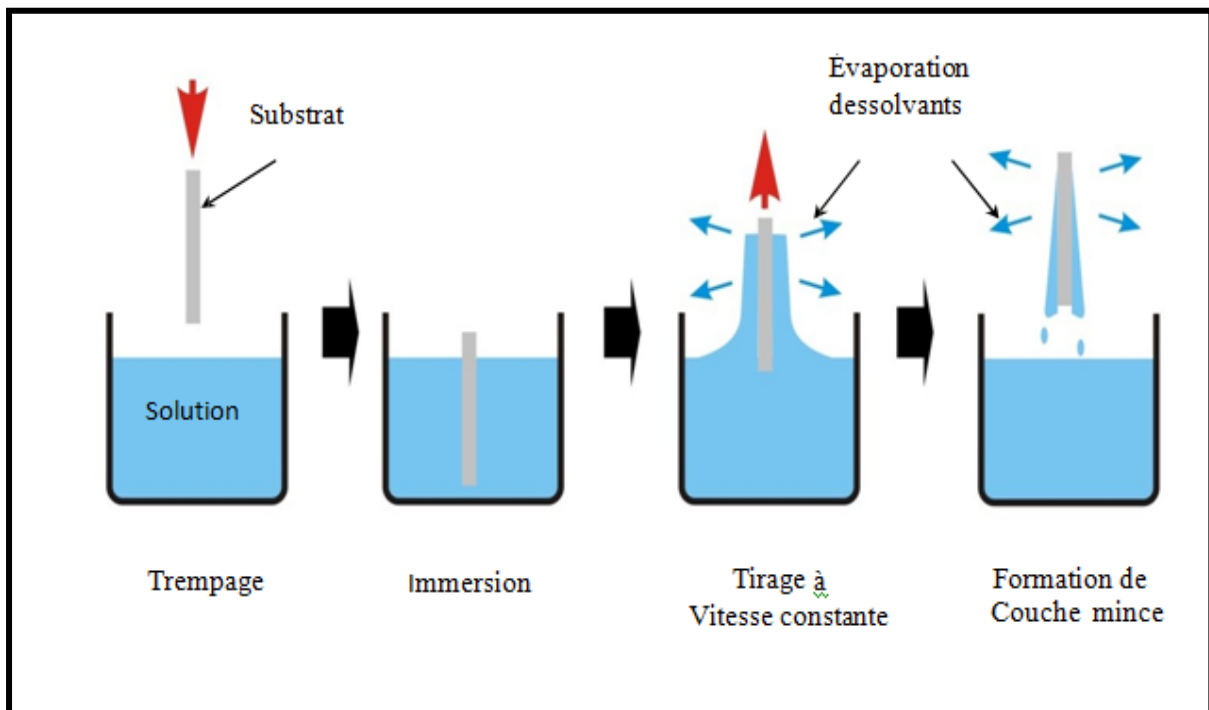


Figure II.4. Les différentes étapes de la formation d'une couche mince par la méthode de trempage- tirage (dip-coating)

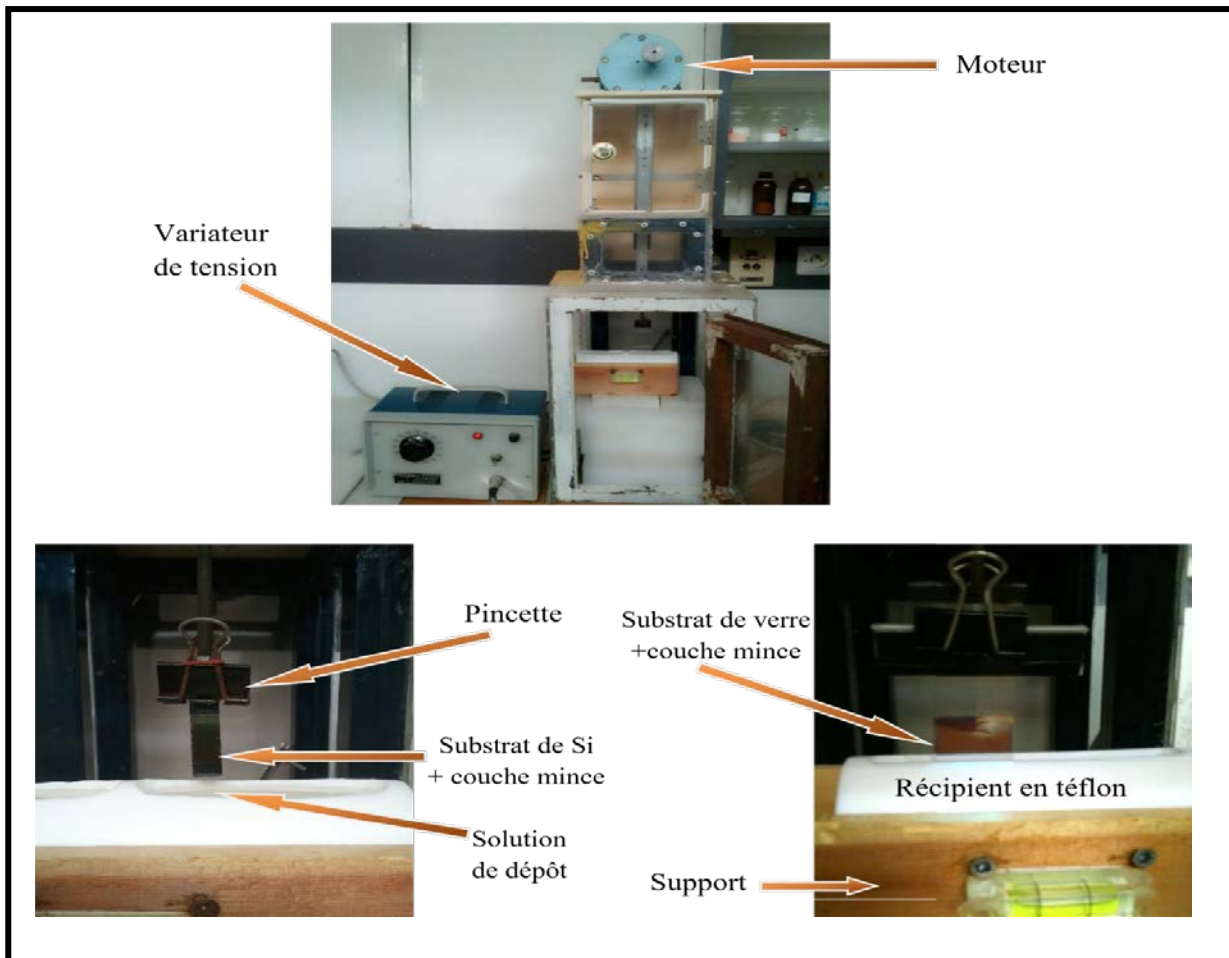


Figure II.5. Dispositif de dépôt des couches minces

II. 1. 7. Procédure de fabrication des multicouches :

En générale la réalisation d'un film mince par le procédé sol-gel nécessite trois étapes essentielles : le dépôt du sol, le séchage et le recuit. Pour le cas de l'élaboration d'un film constitué de plusieurs couches minces alternées (bicouches) six étapes s'avèrent indispensable : le dépôt du 1^{er} sol et le séchage suivi par le recuit, ensuite le dépôt du 2^{ème} sol et le séchage et enfin le recuit. Pour plus de détails, à une vitesse constante de tirage, la solution du premier matériau est déposée sur un substrat de verre, ou de silicium (111), en tant que couche mince inférieure, et ensuite le substrat est séché pour permettre l'évaporation des solvants les plus volatils. Une fois le séchage terminé, l'échantillon subit un recuit à une température donnée. La solution du deuxième matériau est déposée, sur la couche mince du premier matériau, en tant que couche supérieure formant ainsi une bicouche mat.1/mat.2. Après ce deuxième dépôt,

l'échantillon subira un autre séchage et recuit à la même température. Ce processus est répété jusqu'à l'obtention d'un film constitué de plusieurs bicouches

II. 1. 8. Le traitement thermique des multibicouches

II. 1. 8. 1. Le séchage

Après chaque dépôt, chaque couche mince obtenue subit un séchage. Ce dernier présente une étape très importante dans l'obtention de films multibicouches de bonne qualité. Lors du séchage le solvant interstitiel, situé à l'intérieur des pores, s'évapore alors qu'une interface liquide-vapeur apparaît au niveau de la surface d'évaporation. Cela génère des tensions capillaires P_{cap} qui sont inversement proportionnel à la taille des pores (figure II.6.). Par ailleurs, plus le diamètre des pores est faible plus ces forces capillaires sont importantes et peuvent détruire les pores allant même jusqu'à l'effondrement de la structure [75]. Lors de notre étude, le séchage des couches élaborées s'effectue à 100°C pendant 10 minutes.

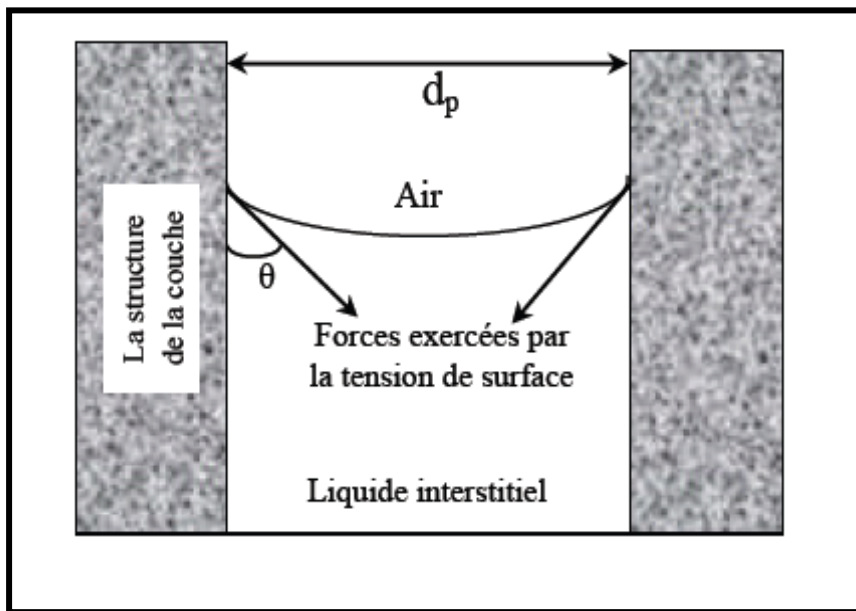


Figure II.6. Schéma de principe de l'apparition des contraintes lors du séchage

Ces forces sont données par l'équation de Laplace-Young (Eq. II.7) :

$$P_{cap} = -\frac{2\gamma_{LV}}{r_m} = -\frac{4\gamma_{LV} \cos \theta}{d_p} \quad (\text{II.7})$$

Avec :

- θ : Angle de mouillage (rad) .
- γ_{LV} : La tension de surface liquide-vapeur ($\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$) .
- r_m : Le rayon du ménisque (m) .
- d_p : Le diamètre des pores, qui est supposé cylindrique (m).

II. 1. 8. 2. Le recuit

L'obtention d'un bon matériau nécessite l'élimination des espèces organiques présentes dans la solution de départ ainsi que la densification du film. Pour cela, le recuit de l'échantillon réalisé est une étape indispensable pour la transformation du matériau, qui constitue la couche mince. L'une des spécificités essentielles du recuit est l'élimination des groupements organiques Alkyles (-OR-) qui n'ont pas été éliminé au cours du séchage. Lors du recuit, la fermeture des pores s'accélère et le matériau subi des contractions. Ces dernières sont responsables de l'apparition des contraintes mécanique dans le film déposé.

Le Système 1 (S1), l'échantillon est retiré à une vitesse constante et séché à 100°C pendant 10 minutes, ensuite il est subit un recuit à différentes températures pendant 1 heure. Il est important de mentionner, chaque fois qu'on dépose une couche mince sur une autre, l'ensemble des deux couches est traité à la même température pendant 1 heure ; ceci implique l'augmentation du temps de réalisation d'un échantillon (S1) de plusieurs heures voir 18 heures pour un échantillon de 5 (cinq) bicouches $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ (figure II.7) [72, 76].

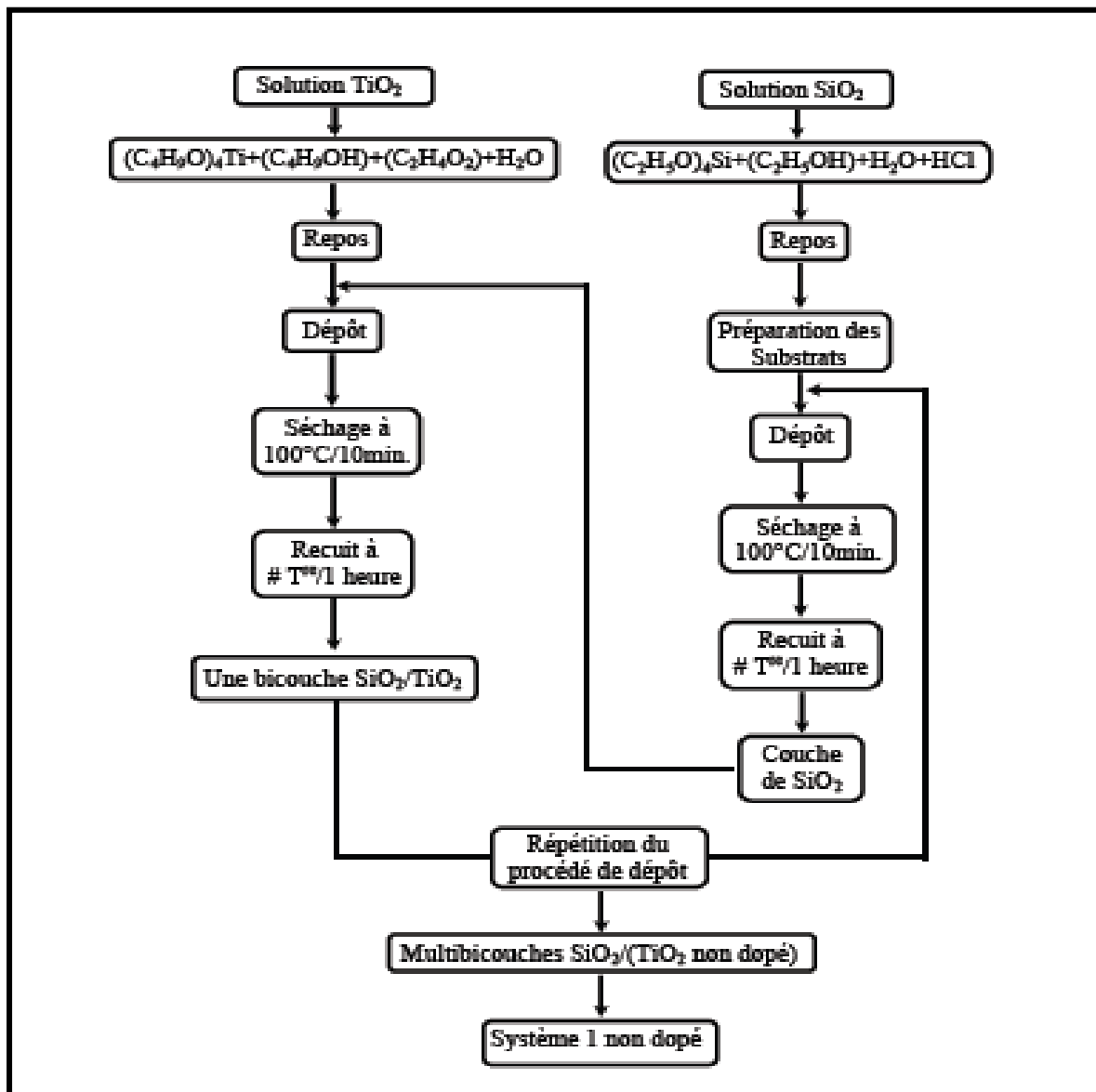


Figure II.7. Organigramme représentant le processus de fabrication des multicouches du Système (S1)

II.2. Les techniques de caractérisation:

II.2.1. Diffraction des rayons X (DRX) :

La diffraction des rayons X a été utilisée afin d'identifier les phases cristallines et calculer la taille des cristaux constituant les films de système (S1) distingué .

La diffraction (DRX) a été réalisée par un diffractomètre de type "Brukers Axs Advenced". Les spectres de diffraction ont été enregistrés avec une anticathode de Cuivre ($I = 30 \text{ mA}$ et $V = 40 \text{ KV}$) en utilisant la radiation $K\alpha$ du cuivre ($\text{CuK}\alpha$) de longueur d'onde $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$. Le balayage a été effectué dans la plage angulaire $10^\circ < 2\theta < 95^\circ$ avec un pas de déplacement $0,05^\circ/\text{s}$ et l'angle d'incidence est $\theta = 0,5^\circ$.

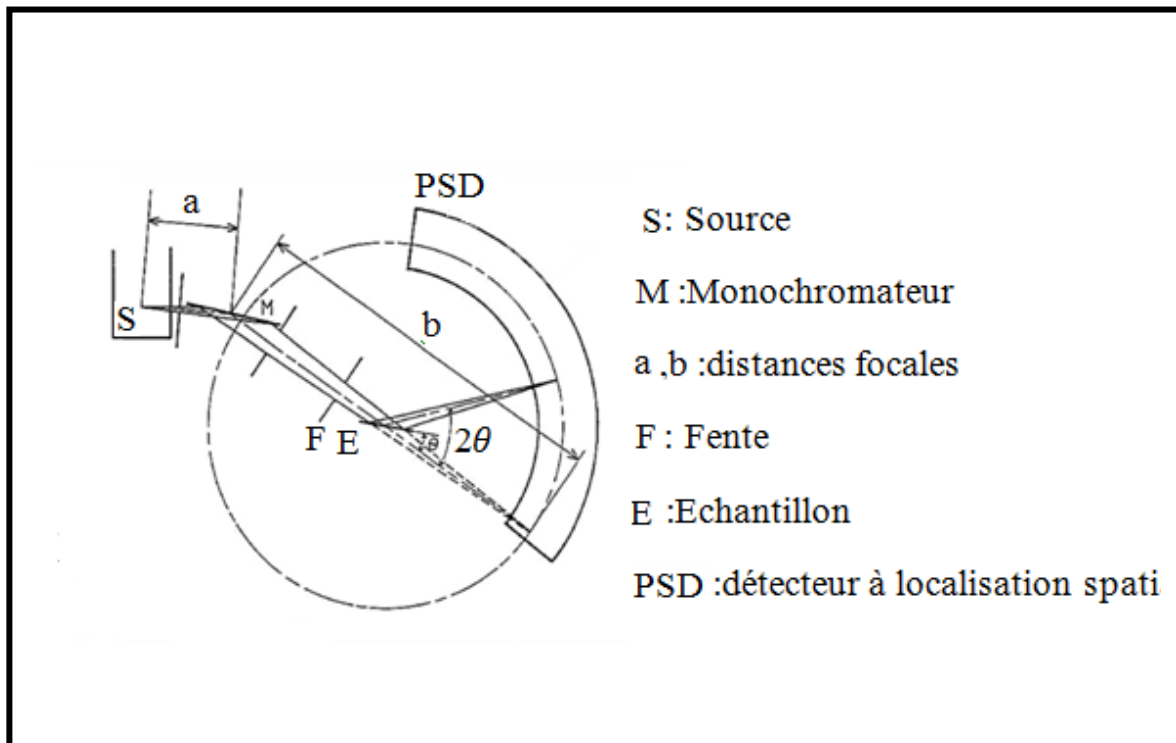


Figure II.8. Schéma descriptif du diffractomètre INEL CPS120 $\text{CoK}\alpha$

II.2. 2 Spectrométrie Raman

La spectroscopie Raman est basée sur le phénomène de diffusion inélastique de la lumière. Lorsqu'une molécule est exposée à une radiation électromagnétique, de fréquence ν_0 , une partie de la lumière est absorbée et l'autre partie est diffusée :

- Soit à la même fréquence que la radiation incidente, c'est le cas de la diffusion Rayleigh ou diffusion élastique ;
- Soit à une fréquence différente, c'est le cas de la diffusion Raman ou diffusion inélastique.

L'utilisation de la spectroscopie Raman dans l'analyse des différents états de la matière permet l'obtention de relatives informations étendues:

- Identification de phases ou de composés chimiques ainsi que le type de liaison;
- Caractérisation des matériaux ;

- Détermination de la structure moléculaire ;
- Étude des systèmes amorphes et cristallins.

Dans notre étude les spectres Raman ont été obtenus à température ambiante en utilisant un spectromètre Raman LabRam-HR Horiba Jobin-Yvon équipé d'un détecteur CCD refroidi avec de l'azote liquide. La longueur d'onde du laser est de 532 nm d'émission à Ar^+ . L'irradiation laser a été maintenue assez basse pour éviter tout effet de chauffage de l'échantillon.

Les analyses ont été effectuées au sein de l'institut Jean Lamour de l'Université de Nancy. La figure II.9. illustre un schéma descriptif représentant les différents composants d'un spectromètre Raman.

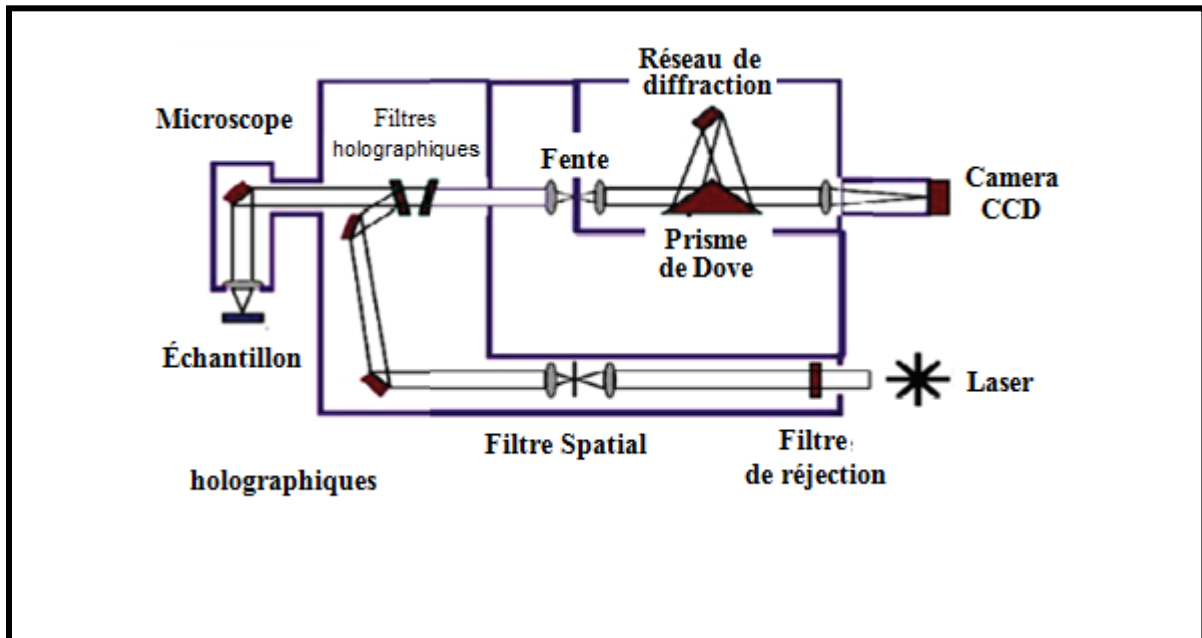


Figure II.9. Schéma représentatif d'un spectromètre Raman [77]

II.2.3. Microscopie électronique à balayage (MEB) :

L'état de surface des différents systèmes réalisés a été observé par Microscopie Electronique à Balayage (MEB). L'étude micrographique et l'état de surface de nos échantillons ont été réalisés grâce à un microscope électronique à balayage de type TESCAN VEGA TS 5130 MM du Laboratoire des Microstructure et Défauts dans les matériaux de l'Université de Constantine 1 . la figure II.10. illustre le principe de fonctionnement du MEB.

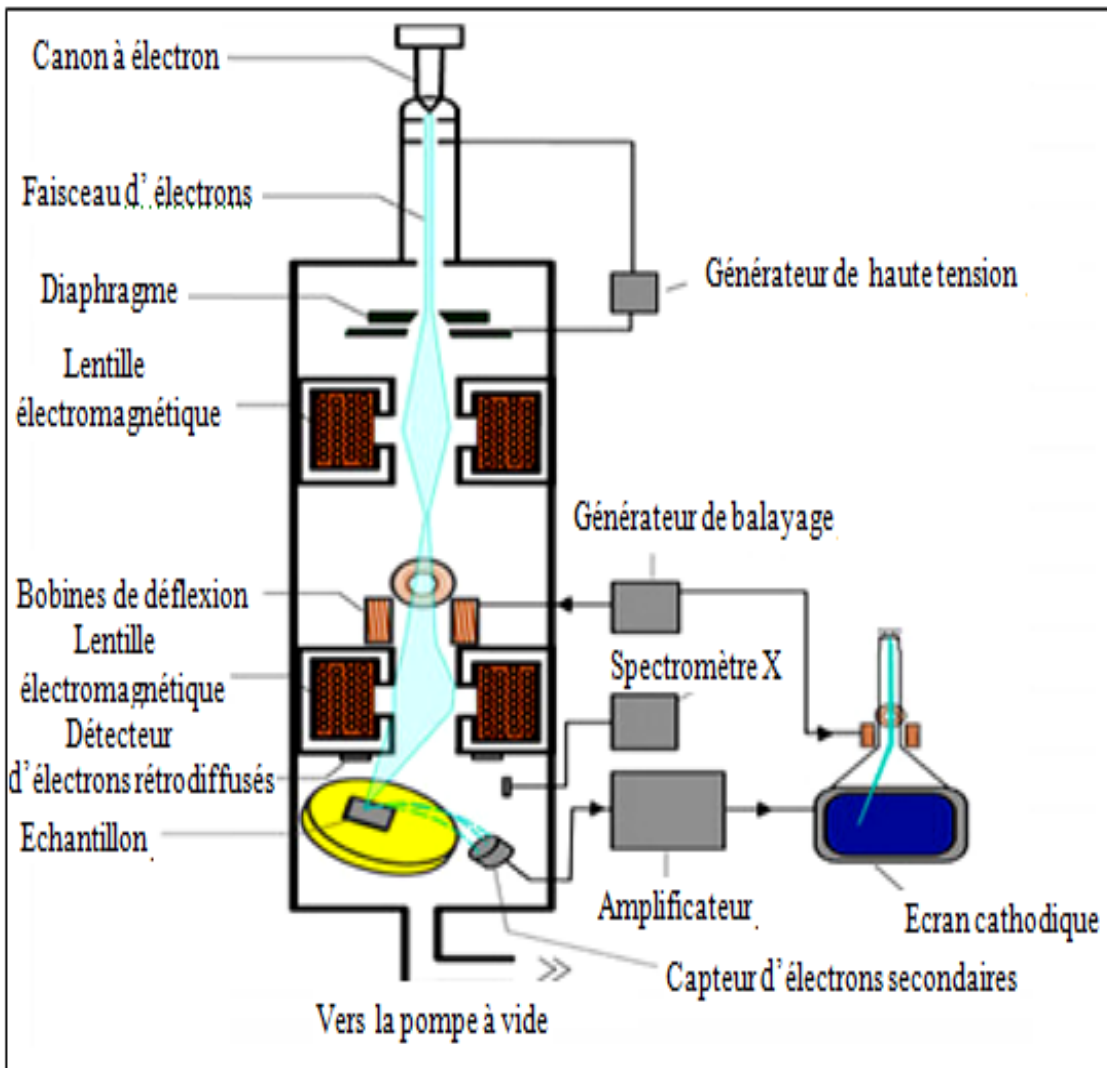


Figure II.10. Schéma du microscope électronique à balayage [78]

II.2.4. Spectrophotométrie UV-Visible :

La qualité optique des multicouches $\text{SiO}_2/(\text{TiO}_2 \text{ non-dopé})$ déposées sur des substrats de verre transparent, ont été étudiées par spectrométrie UV-Visible en transmission. La spectrométrie UV-Visible permet la quantification des interactions entre un rayonnement électromagnétique et la matière dans une gamme d'excitation lumineuse s'étendant du proche UV (longueur d'onde supérieure à 200 nm) au proche infrarouge (longueur d'onde inférieure à 1100 nm). Dans cette gamme spectrale, l'absorption du rayonnement par la matière entraîne la transition d'électrons depuis une orbitale moléculaire vers une autre d'énergie supérieure. Ces

transitions électroniques se traduisent par des modifications de la lumière transmise et réfléchiée par le matériau. Dans le cas de matériaux déposés en couches minces sur substrats transparents, la lumière transmise et réfléchiée sera aussi modulée en intensité par des phénomènes interférentiels liés aux réflexions multiples aux interfaces film/support et film/air [72].

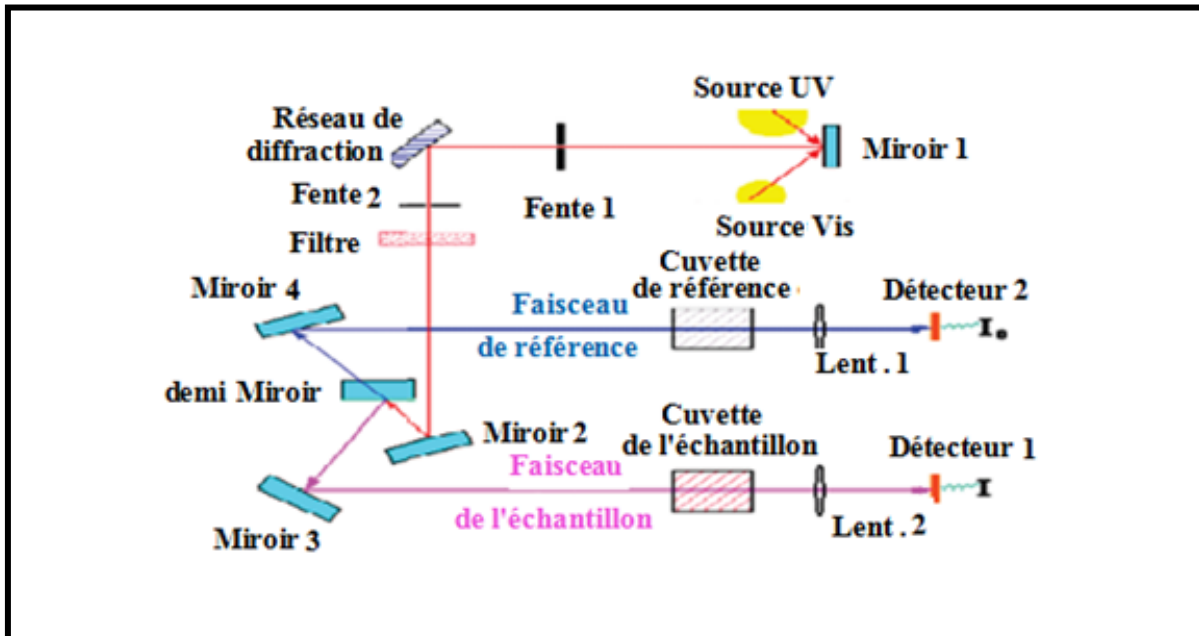


Figure II.11. Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau [79]

Tout au long de cette étude, les spectres d'UV-Visible de nos échantillons ont été obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre à double faisceau de type SHIMADZU (UV 3101 PC), dont le principe de fonctionnement est représenté sur le schéma de la figure II.11.

SHIMADZU UV-3101PC UV-VIS-NIR est un spectrophotomètre à double faisceau, apportant des solutions dans l'analyse des films, des poudres, des revêtements, des matières plastiques et des liquides. Il contient deux ensembles de trois réseaux pour couvrir la gamme de longueurs d'onde de l'ultraviolet à l'infrarouge proche ($190 \text{ nm} < \lambda < 3200 \text{ nm}$). Les données sont acquises à travers trois modes de base: balayage de longueur d'onde, quantitatifs et de la numérisation du temps, avec le logiciel permettant le contrôle de tous les paramètres d'acquisition et formats de stockage [79].

II.2.5. Spectroscopie de Masse à Ionisation Secondaires (SIMS)

L'analyse SIMS des matériaux est basée sur le bombardement de la surface par un faisceau d'ions primaires qui provoque une pulvérisation et, l'extraction, le transport, le filtrage et la détection des ions formés au cours de la pulvérisation. Cette technique permet d'obtenir différentes informations sur les matériaux tels que les images ioniques la répartition des éléments, le spectre de masse et les profils de répartition en profondeur des éléments [80].

Dans notre étude les profils de profondeur SIMS ont été effectués au sein de l'unité de développement de silicium (UDTS) et obtenus par les ions primaires Cs^+ d'une source d'énergie +10 keV en utilisant une microsonde ionique "Cameca IMS-4FE7" (figure II.12.).

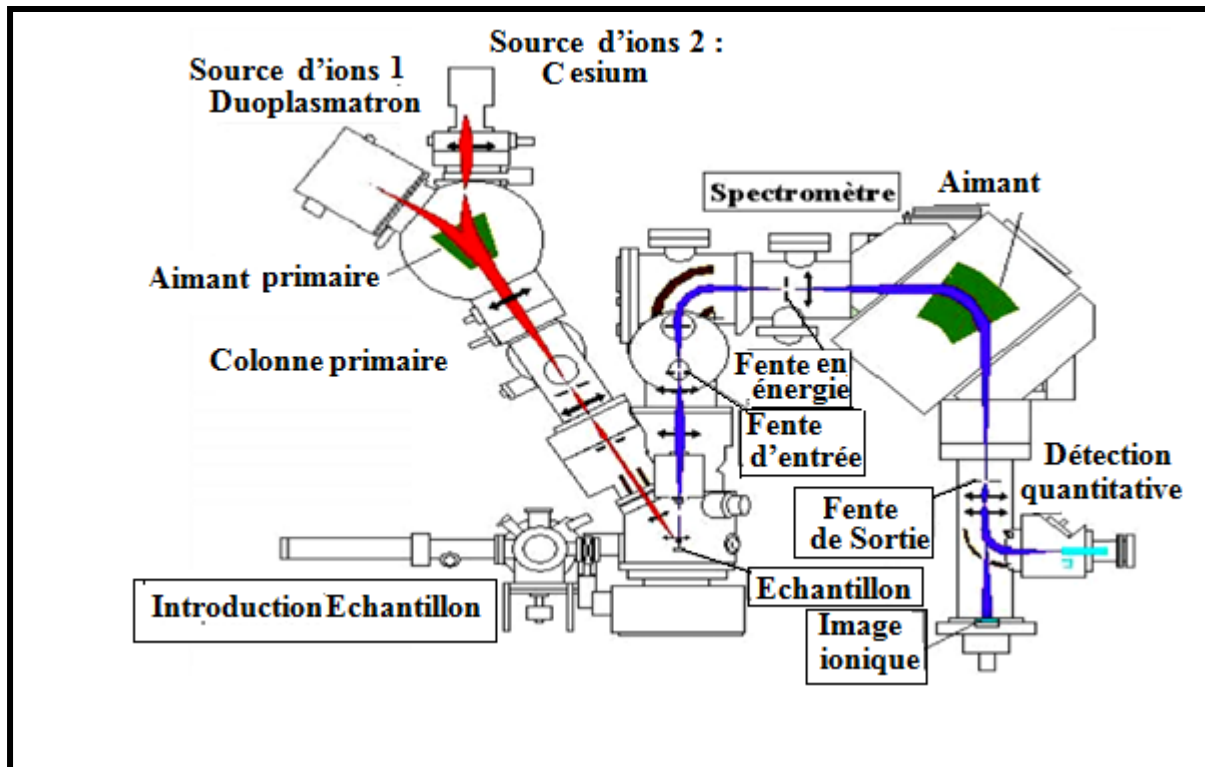


Figure II.12. Schéma de base d'un montage d'un Spectromètre de masse à ionisation secondaire[80]

III.2.6. Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) :

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR : Fourier Transform Infrared) consiste à déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans une molécule [81]. En effet, l'expérience montre que certaines fréquences de vibration, dites "fréquences de groupes",

sont caractéristiques de la présence d'un groupement chimique dans la molécule étudiée. La théorie mécanique des vibrations permet de prévoir l'existence des fréquences de groupe à partir des ordres de grandeur des différents types de constante de force [82]. Ainsi, la spectroscopie infrarouge est un moyen de caractérisation pour identifier des groupements moléculaires et obtenir de nombreuses informations microscopiques sur leur confirmation et leurs éventuelles interactions [83].

Le champ électrique induit par l'onde électromagnétique peut interagir avec un moment dipolaire d'une entité moléculaire présente dans le matériau. Lorsque la fréquence de champ coïncide avec la fréquence de vibration d'un mode propre de la molécule, l'interaction créée engendre la vibration de certaines liaisons et l'absorption de l'énergie de l'onde excitatrice correspondante. La fréquence à laquelle est absorbé le rayonnement dépend de la nature des liaisons, de la masse des atomes concernés et de l'environnement proche du groupement considéré. La figure II.13. illustre l'essentiel des composants d'un spectromètre FTIR en mode transmission. Les mesures sont réalisées en transmission totale avec une incidence normale à l'aide d'un spectromètre "Thermo-Nicolet Nexus 670", dans une gamme de nombres d'onde de 4000 à 400 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} et 32 balayages par spectre[84].

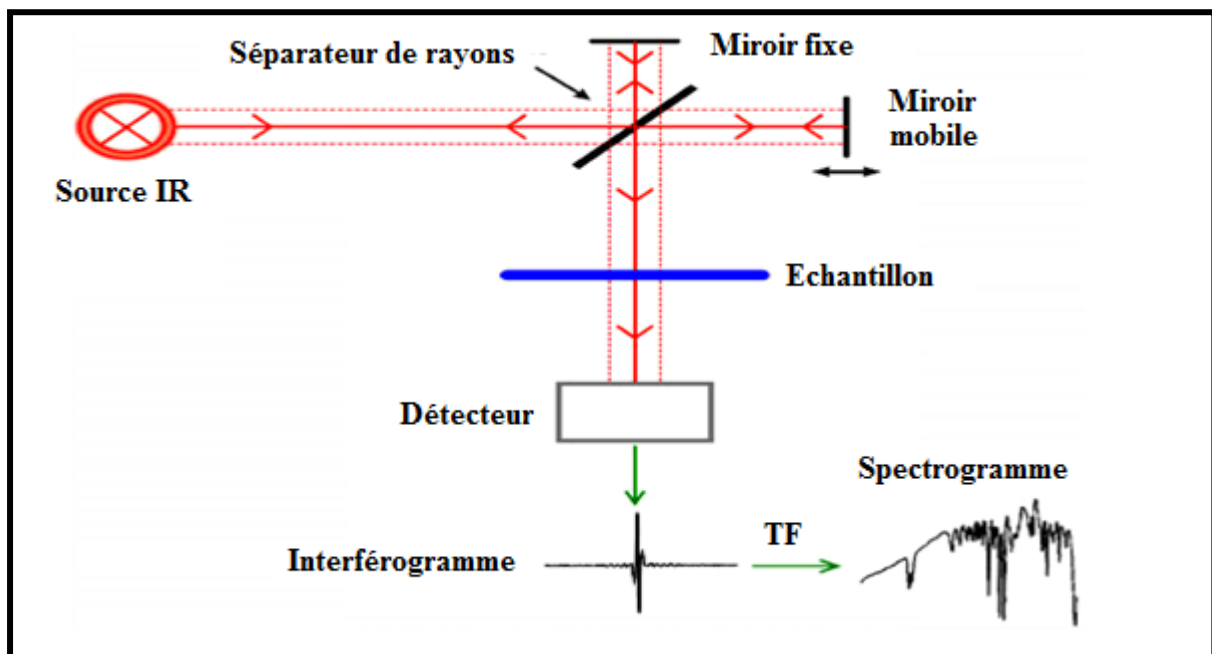


Figure II.13. Schéma de principe de l'analyse par spectroscopie infrarouge en mode transmission[84].

Introduction :

Le présent chapitre est consacré à la caractérisation structurale et optique de système $[\text{SiO}_2/(\text{TiO}_2 \text{ non dopé})]_{\text{S1}}$, élaboré par la voie sol-gel. , l'influence de la température de recuit et de l'épaisseur a été étudié sur les propriétés structurales et optiques de système $[\text{SiO}_2/(\text{TiO}_2 \text{ non dopé})]_{\text{S1}}$ Les différentes techniques de caractérisation utilisées dans cette étude ont été la: la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie Raman, la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectrophotométrie UV-Vis-IR, et la spectroscopie de masse à ionisation secondaire (SIMS).

III.1.Élaboration de système SiO₂/ TiO₂ non dopé :

III.1.1.Les multibicouches du Système (S1)

Les multibicouches du système $[\text{SiO}_2/(\text{TiO}_2 \text{ non dopé})]_{\text{S1}}$ ont été traitées à différentes températures de recuit pendant différents temps d'accumulation, et nombres de bicouches.

III.1.2. Propriétés structurales

III.1.2. 1. Diffraction des rayons X (DRX)

Afin d'étudier les paramètres de dépôts sur la structure des échantillons obtenus par voie sol-gel, nous avons utilisé la diffraction des rayons X (DRX) en incidence rasante en utilisant la radiation $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$). Le balayage a été effectué dans la plage angulaire $10^\circ < 2\theta < 95^\circ$ avec un pas de déplacement $0,05^\circ/\text{s}$ dont l'angle d'incidence est $\theta = 0,5^\circ$.

a. Influence du nombre de bicouches :

La figure III.1. montre les diagrammes de diffraction des rayons X correspondant à 2, 3 et 4 bicouches obtenues à la vitesse de tirage $2,31 \text{ cm.min}^{-1}$ et traitées à 450°C pendant un temps d'accumulation de 4, 6 et 8 heures, respectivement. Cette figure montre la présence des plans (101), (200) et (211) de la phase anatase [85].

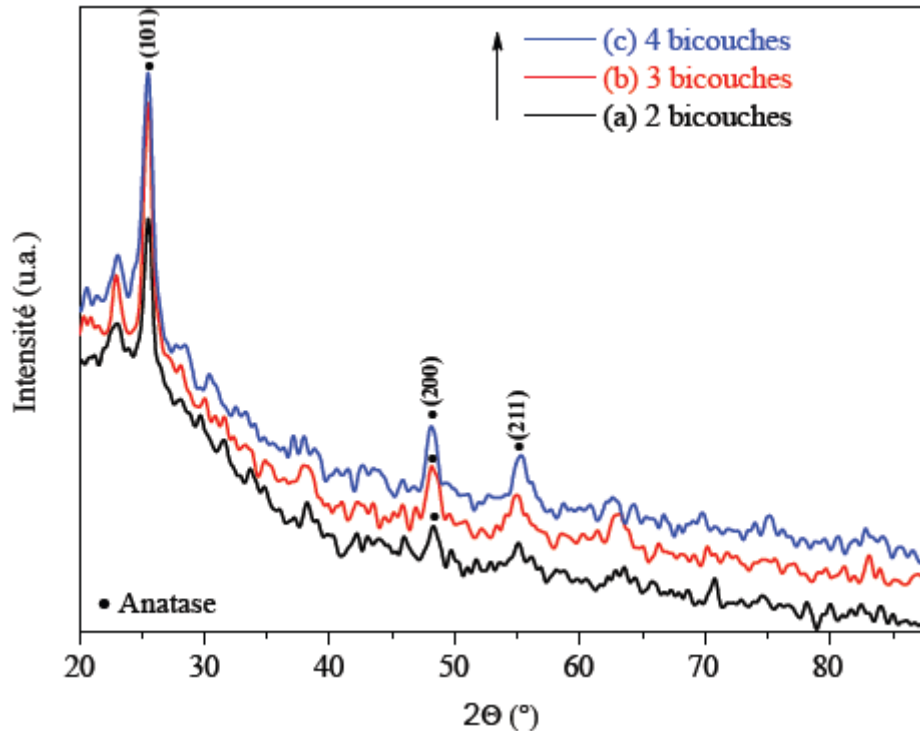


Figure III.1. Diagramme de diffraction des rayons X d'une bicouche $[\text{SiO}_2/(\text{TiO}_2 \text{ non dopé})]_{\text{S1}}$ traitée à 450°C et obtenue à $2.31 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$ pour différents nombre de bicouches : (a) 2 bicouches, (b) 3 bicouches et (c) 4 bicouches

b. Influence de la température de recuit :

La figure III.2. montre les diagrammes de diffraction des rayons X correspondant à une bicouche $[\text{SiO}_2/(\text{TiO}_2 \text{ non dopé})]_{\text{S1}}$ obtenue à la vitesse de tirage $2.31 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$ et traitée à 350°C et à 450°C pendant un temps d'accumulation de 2 heures.

La figure III.2.a montre qu'une bicouche $[\text{SiO}_2/(\text{TiO}_2 \text{ non dopé})]_{\text{S1}}$ traitée à 350°C a une structure amorphe. Mais lorsqu'elle subit un traitement thermique à 450°C (figure III.2. b), nous constatons qu'elle se cristallise selon la phase anatase du dioxyde de titane. Donc, cette température de traitement permet l'obtention d'une structure cristalline, dont nous remarquons la présence de deux raies de diffraction situées à $2\theta(^{\circ})$: 25.50 et 48.05 correspondant, respectivement, aux raies (101) et (200) de la phase anatase de l'oxyde de titane.

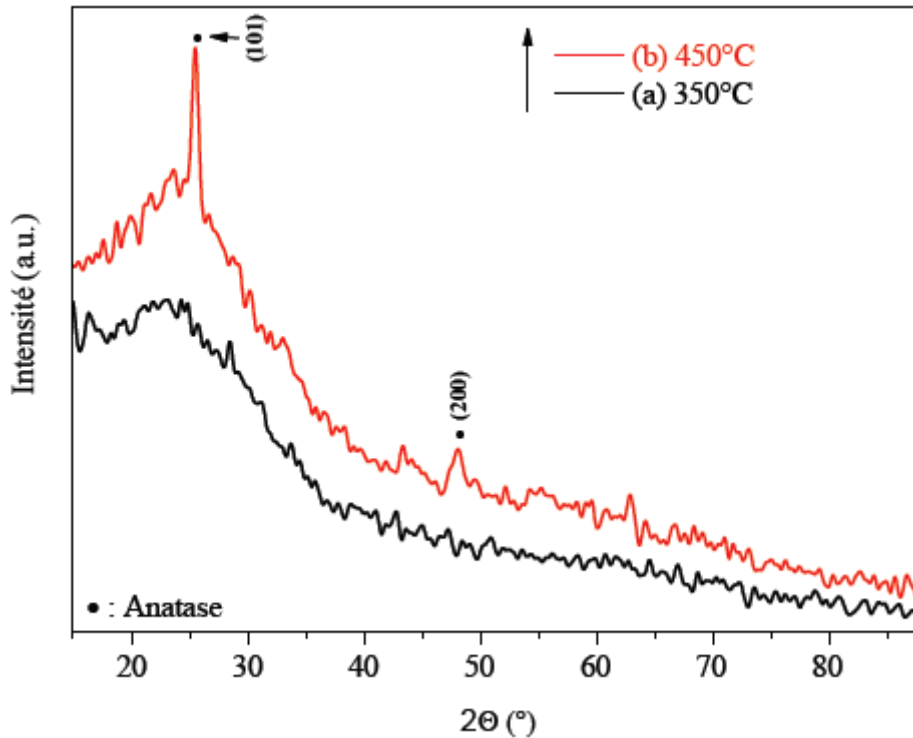


Figure III.2. Diagramme de diffraction des rayons X d'une bicouche [SiO₂/(TiO₂ non dopé)]S1 traitée à 350°C et 450°C et tirée à 2.31 cm.min⁻¹

c. Croissance des cristallites et l'effet de la microdéformation :

La taille des grains (cristallites) des systèmes [SiO₂/(TiO₂ non dopé)]S1 a été calculée à partir des spectres de diffraction (DRX) en utilisant l'équation de Scherrer (Eq. III.1) [86] :

$$D = \frac{0.94 \times \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (\text{III.1})$$

Où :

- D (nm) est la taille apparente des cristallites;
- K = 0,94 est une constante correspondant à la radiation CuKα;
- λ (nm) est la longueur d'onde de la raie Kα du Cuivre (λ=1,54056 Å) ;
- β est la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction;
- θ est l'angle de diffraction.

Les spectres de diffraction des rayons X peuvent, aussi, être exploités pour déterminer les microdéformations (ε) dans nos films. Ces microdéformations (ε) ont été calculées à partir de la formule suivante [87] :

$$\varepsilon = \frac{\beta \cdot \cos \theta}{4} \quad (\text{III.2})$$

III.1.2. 2. Spectroscopie Raman

a. Influence du nombre de bicouches

La figure III.3. illustre les spectres Raman, dans la gamme de 100 à 900 cm^{-1} , des échantillons composés de 2, 3 et 4 bicouches du système $[\text{SiO}_2/(\text{TiO}_2 \text{ non dopé})]_n$ traités à 450°C pendant un temps d'accumulation de 4, 6 et 8 heures, respectivement. Les couches minces étant déposées sur des substrats en verre. Les spectres de la figure III.3. montrent l'influence du nombre de bicouches sur la formation de la phase anatase.

Pour l'échantillon de 2 bicouches, figure III.3. a, le spectre illustre le mode de vibrations symétriques ($A_{1g} + 2 B_{1g} + 3 E_g$) de la phase anatase. Nous observons que le pic le plus intense correspondant à cette phase est situé autour de 143.2 cm^{-1} (E_g). Ce mode est dû aux vibrations O-Ti-O et les autres pics de faibles intensité sont situés autour de: 197.3 cm^{-1} (E_g), 397.5 cm^{-1} (B_{1g}), 516.7 cm^{-1} ($A_{1g} + B_{1g}$) et 637.3 cm^{-1} (E_g).

Par contre, les spectres Raman de 3 (figure III.3. b) et 4 bicouches (figure III.3. c) affichent une augmentation significative de toutes les bandes. Comme nous pouvons le constater, la bande la plus intense est située autour de 143.2 cm^{-1} et les autres bandes de faible intensité sont situées autour de 196, 397, 517 et 638 cm^{-1} . En outre, la valeur de la largeur à mi-hauteur FWHM du pic intense d'anatase (143,2 cm^{-1}) augmente de 16,96 à 18,55 cm^{-1} avec l'augmentation du nombre de bicouches de 3 à 4 ; ce qui provoque la diminution de la taille des grains[88].

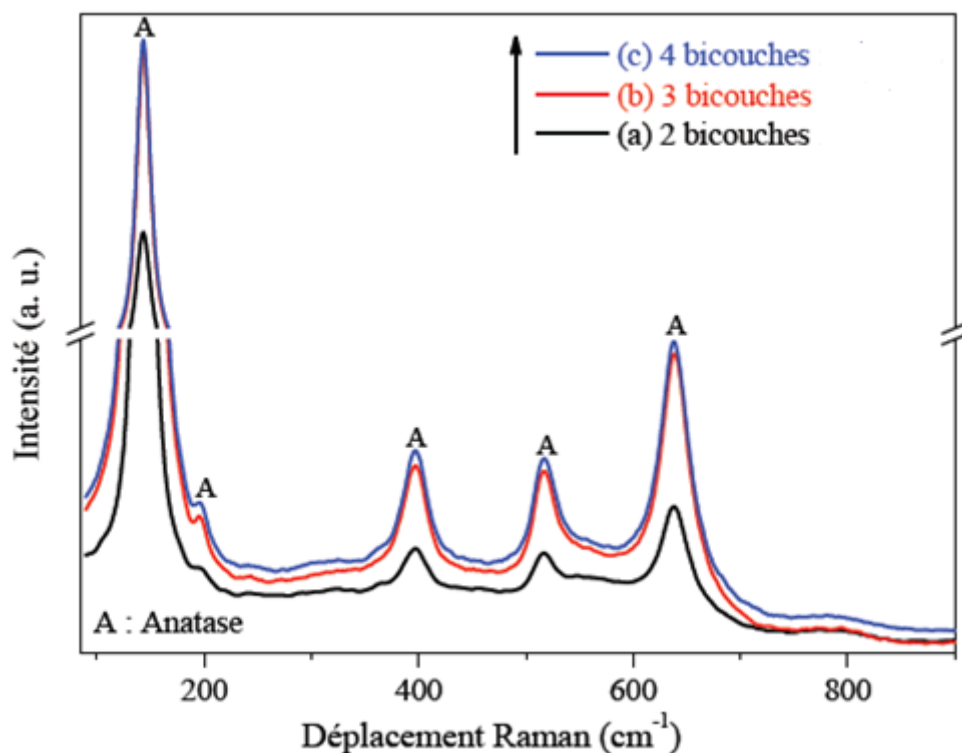


Figure III.3. Spectres Raman du système [SiO₂/(TiO₂ non dopé)]S1 obtenu à 2.31 cm .min⁻¹ et traité à 450°C pour: (a) 2 bicouches, (b) 3 bicouches et (c) 4 bicouches

Cette diminution est attribuée sans doute à l'augmentation des microdéformations (tableau III.1.). Ces résultats sont en bon accord avec ceux des rayons X.

En fonction de	Vit. Tirage (cm.min ⁻¹)	Nomb. bicouches	<i>T^{er} recuit</i> (°C)	β (°)	<i>D</i> (nm)	$\epsilon(\times 10)^{-2}$
Vitesse de tirage	2.31	1	450	0.35	24.31	8.64
Nombre de bicouches	2.31	2	450	0.69	12.33	18.54
		3		0.76	11.19	20.60
		4		0.96	8.86	21.76

Tableau III.1. Tableau illustrant la largeur à mi-hauteur (β), la taille des grains (*D*) et les microdéformations (ϵ) du pic anatase (101) du système [SiO₂/(TiO₂ non dopé)]S1.

b. Influence de la température de recuit :

La figure III.4. illustre les spectres Raman des échantillons composés d'une bicouche [SiO₂/(TiO₂ non dopé)]S1 obtenues à la vitesse de tirage 2.31 cm.min⁻¹, traités à 350°C et 450°C pendant un temps d'accumulation de 2 heures.

Le spectre obtenu pour une bicouche du système $[\text{SiO}_2/(\text{TiO}_2 \text{ non dopé})]_{\text{S1}}$ traitée à 350°C pendant un temps d'accumulation de 2 heures (figure III.4. a) montre que le film est amorphe, alors que celui traité à 450°C (figure III.4. b), indique la présence de la phase anatase du dioxyde de titane. Cette dernière se compose d'une série de cinq bandes de vibration repérées autour de 143.2 cm^{-1} (Eg), 197.3 cm^{-1} (Eg), 397.5 cm^{-1} (B1g), 516.7 cm^{-1} (A1g + B1g) et 637.3 cm^{-1} (Eg). Ce résultat confirme celui obtenu par DRX.

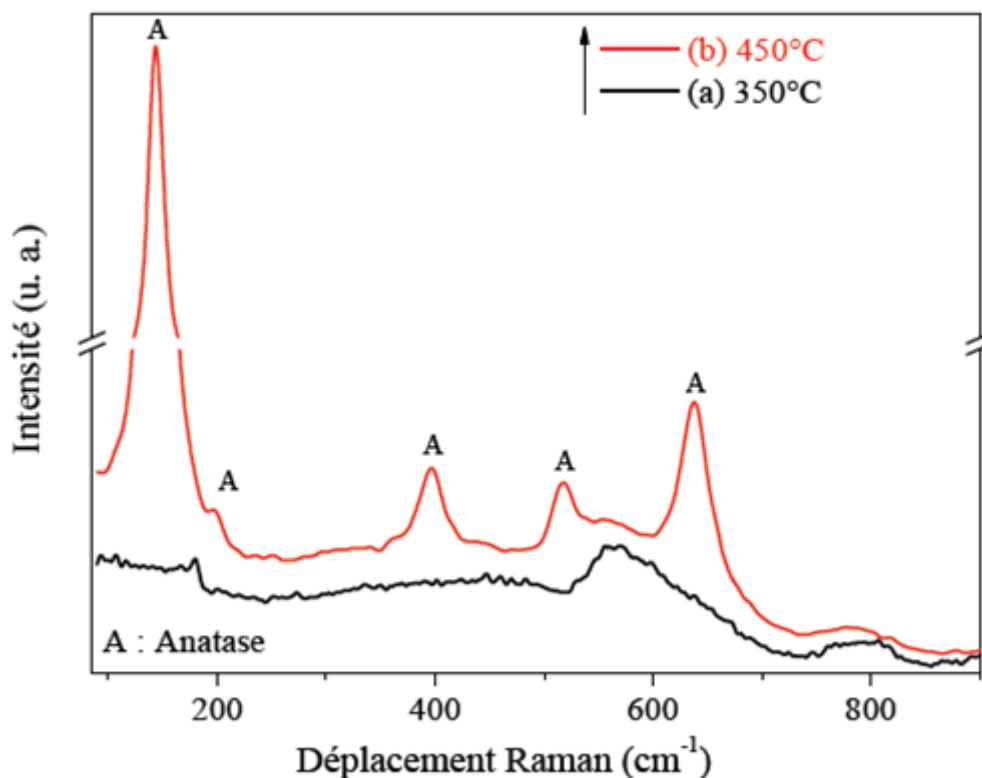


Figure III.4. Spectres Raman d'une bicouche $[\text{SiO}_2/(\text{TiO}_2 \text{ non dopé})]_{\text{S1}}$ obtenus à $2.31 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$ pour: (a) 350°C et (b) 450°C

III.1.2. 3. Microscopie électronique à balayage (MEB) :

Les micrographies MEB de la figure III.5. montrent l'état de surface du système $[\text{SiO}_2/\text{TiO}_2 \text{ non dopé}]_{\text{S1}}$. La figure III.5. illustre la micrographie de 4 bicouches acquises à la vitesse de tirage $2.31 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$ et traitées à 450°C .

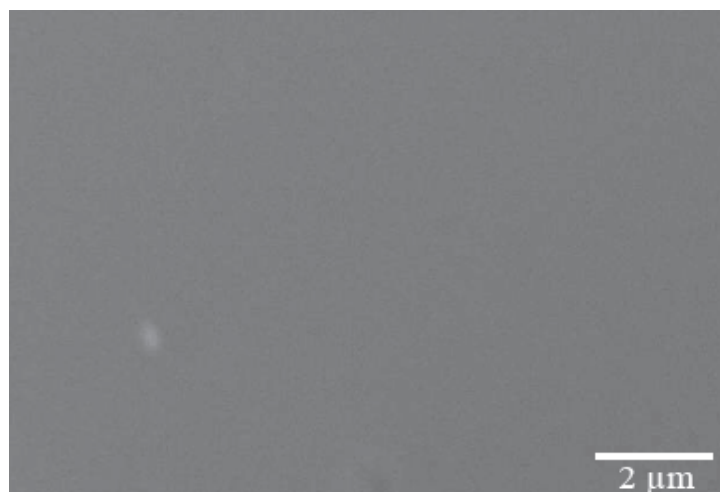
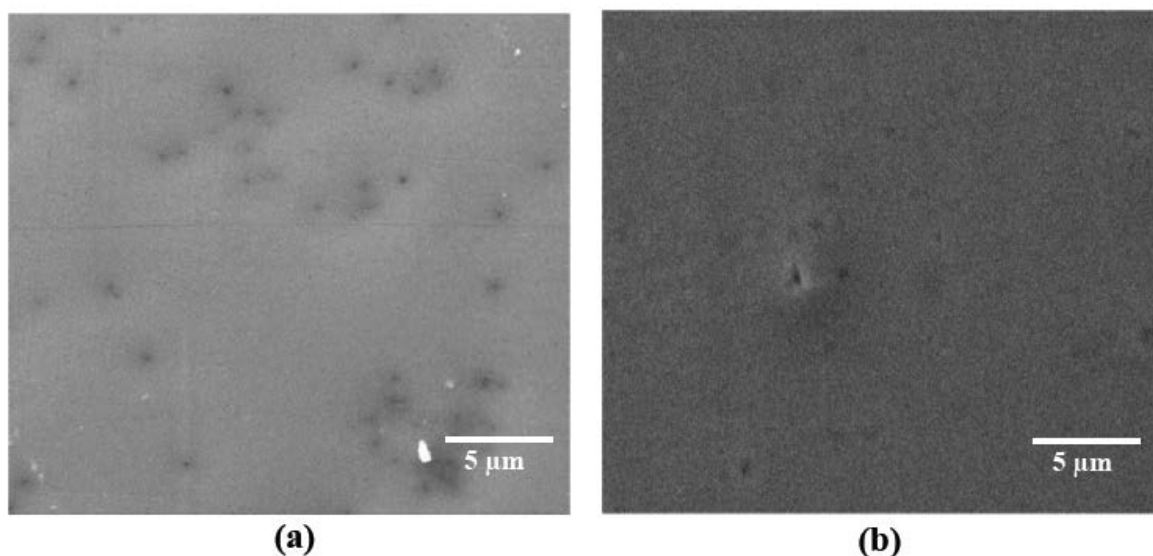


Figure III.5. Micrographies MEB de l'état de surface et la morphologie des multicouches du système [SiO₂/TiO₂ non dopé]S1: 4 bicouches obtenues à 2.31 cm.min⁻¹ et traitées à 450°C

Ces micrographies montrent l'évolution de la morphologie des bicouches déposées sur des substrats en verre. Les bicouches sont homogènes et présentent un état de surface sans craquelure; surtout exempts de fissuration sur toute la surface de l'échantillon.

La figure III.6. montre les micrographies MEB de 1, 2, 3 et 4 bicouches [SiO₂/TiO₂ non dopé]S1, traitées à 450°C pendant un temps d'accumulation de 2, 4, 6 et 8 heures, respectivement, à la vitesse de tirage 2.31 cm. min⁻¹. Ces micrographies décrivent l'aspect de surface en fonction du nombre de bicouches.



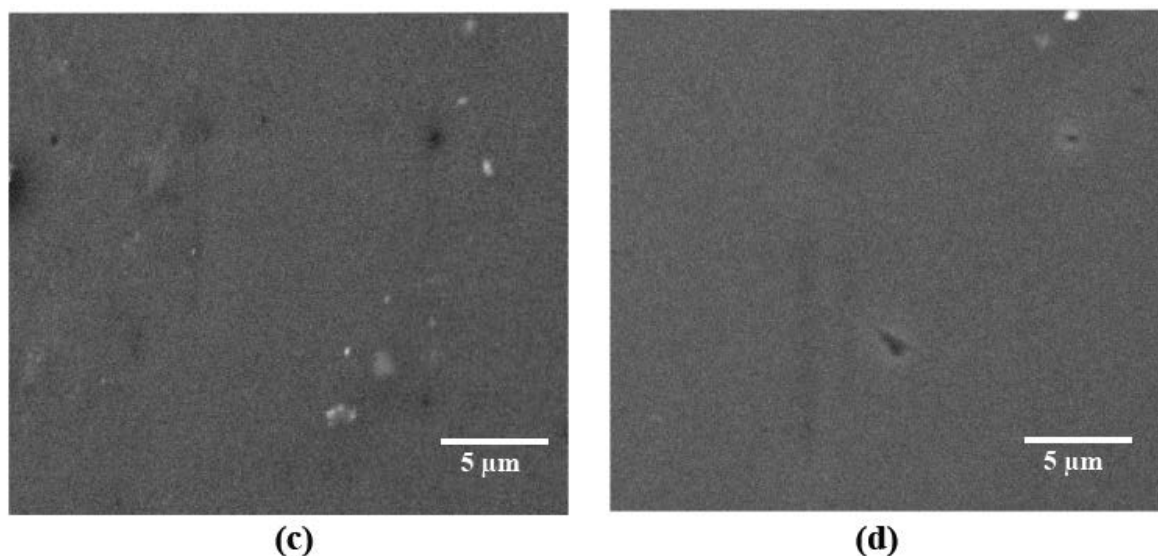


Figure III.6. Micrographies MEB illustrant la morphologie de la surface du système $[\text{SiO}_2/\text{TiO}_2 \text{ non dopé}]S1$ obtenues à 2.31 cm.min^{-1} traitée à 450°C : (a) 1 bicouche , (b) 2 bicouches , (c) 3 bicouches , (d) 4 bicouches

Il est à noter que selon les micrographies représentées dans les figures Figures III.6. a , III.6.b, III.6. c et III.6. d les surfaces des échantillons sont aussi homogènes et exemptes de fissuration , présentant ainsi un état de surfaces sans craquelures . D'après Figures III.6. nous constatons que les films renferment des pores .ils se réduisent en fonction de l'augmentation du nombre de bicouches. Cette réduction est probablement due à la densification des films et le temps de l'accumulation de recuit.

III.1.2. 4. Spectroscopie Infrarouge

a. Influence de la température de recuit

La figure III.7. illustre les spectres infrarouges d'une bicouche $[\text{SiO}_2/(\text{TiO}_2 \text{ non dopé})]S1$, déposées sur des substrats de silicium (111) à la vitesse de tirage 2.31 cm.min^{-1} et ayant subi un recuit à différentes températures: 350°C et 450°C .

Cette figure montre que les bandes situées autour de 1230 cm^{-1} , 1110 cm^{-1} , 822 cm^{-1} , 735 cm^{-1} , 611 cm^{-1} , 569 cm^{-1} et 481 cm^{-1} sont affectés, respectivement, aux vibrations des liaisons Si-CH₃ et/ou Si-OH, Si-O-Si asymétrique, Ti-OH, Si-O-Si symétrique, Ti-O-Ti, O-Ti-O et Ti-O. Il est à noter que l'intensité de la bande située autour de 959 cm^{-1} diminue avec l'augmentation de la température de recuit et elle est attribuée à la bande Si-O-Ti,

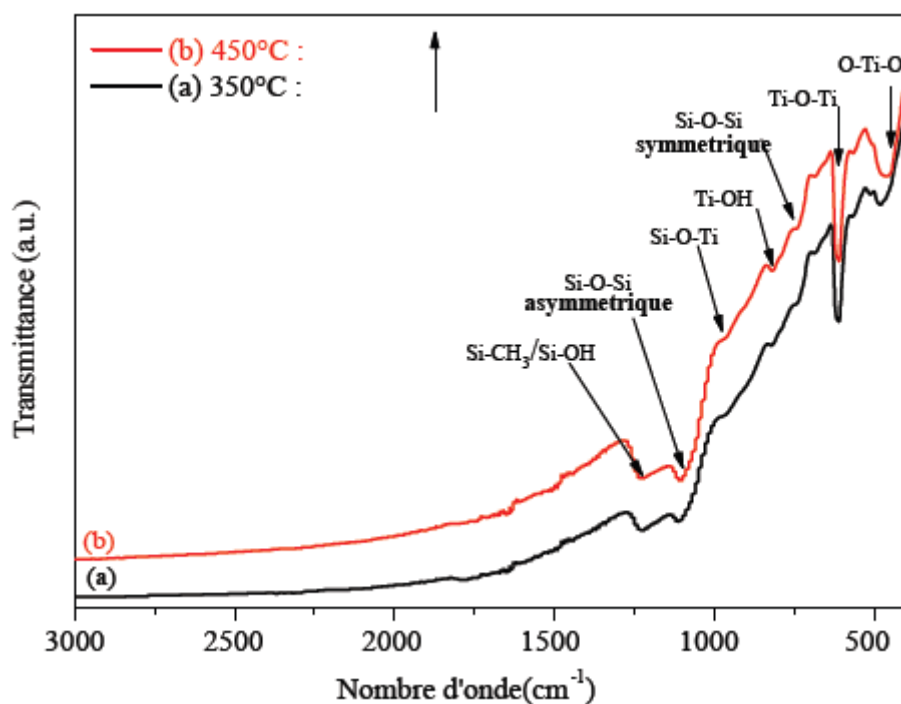


Figure III.7. Spectres IR d'une bicouche $[\text{SiO}_2/(\text{TiO}_2 \text{ non dopé})]_{\text{S1}}$ obtenue à $2.31 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$ et traitée à : (a) 350°C et (b) 450°C

b. Influence du nombre de bicouches

La figure III.8. illustre les spectres infrarouges de différents nombres de bicouche $[\text{SiO}_2/(\text{TiO}_2 \text{ non dopé})]_{\text{S1}}$ déposées sur des substrats en silicium (111). La figure III.8. a représente les spectres infrarouge de 2, 3 et 4 bicouches, acquises à la vitesse de tirage $2.31 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$ et ayant subi un recuit à 450°C .

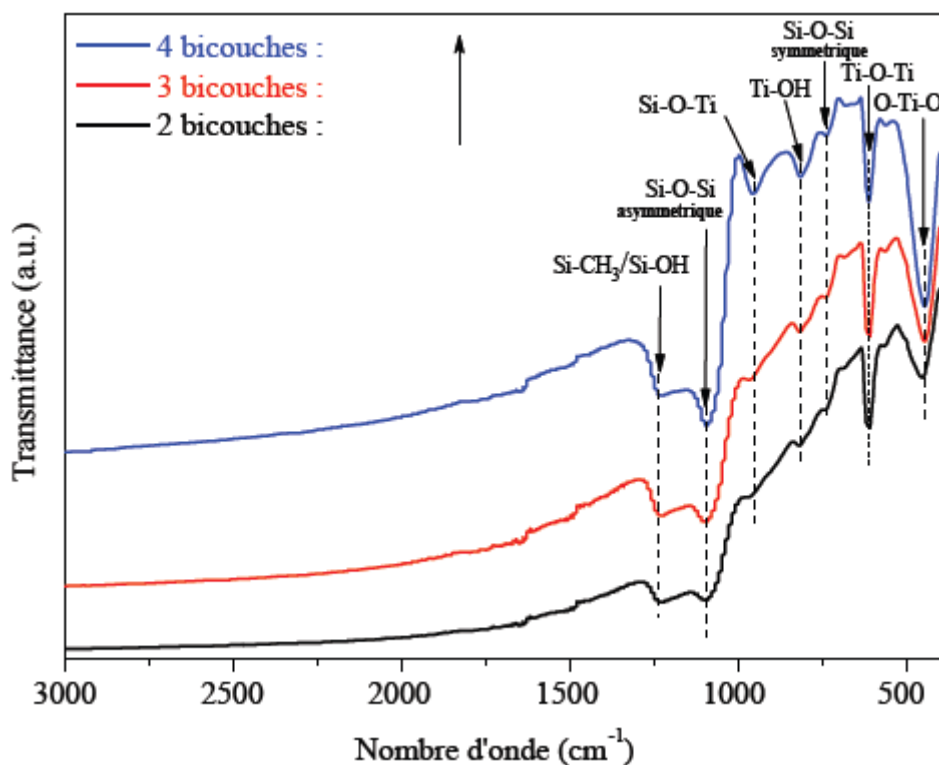


Figure III.8. Spectres IR du système $[\text{SiO}_2/(\text{TiO}_2 \text{ non dopé})]_{\text{S1}}$: 2, 3 et 4 bicouches obtenues à $2.31 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$ et traitées à 450°C

En générale, la figure III.8. exhibe des pics situés autour de 1230, 1100, 959, 818, 739, 610 et 449 cm^{-1} qui sont attribués, respectivement, à la présence des bandes Si-CH₃/Si-OH, Si-O-Si asymétrique, Si-O-Ti, Ti-OH, Si-O-Si symétrique, Ti-O-Ti et O-Ti-O [89-90]. Nous constatons que l'intensité des bandes des différentes vibrations croît avec l'augmentation du nombre de bicouches et ceci quelle que soit la température de recuit.

III.1.2. 5. Spectroscopie de Masse d'ions secondaire (SIMS) :

L'apparition de la bande Si-O-Ti implique la formation de la structure $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$. La présence de cette structure est confirmée par l'analyse SIMS. La figure III.9. illustre la composition élémentaire et le profil en profondeur de l'échantillon composé de 4 bicouches acquises à la vitesse de tirage $2.31 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$.

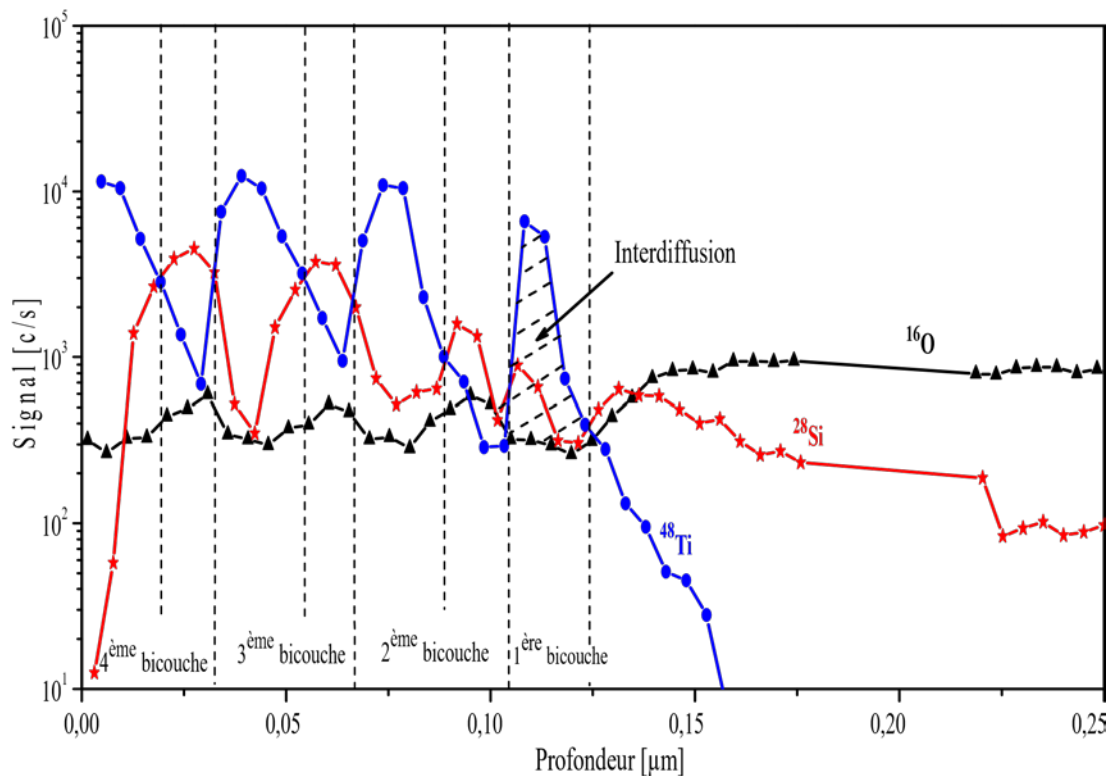


Figure III.9. Profils de profondeur SIMS de 4 bicouches obtenues à 450°C

Le film est constitué des trois principaux éléments: ^{48}Ti , ^{28}Si et ^{16}O . Nous déduisons d'après la figure III.9., que les couches sont homogènes en tenant compte que la largeur à mi-hauteur (FWHM) correspond à l'épaisseur de la couche [91]. L'alternance des couches le long du film est apparente, sauf au niveau de la première bicouche où nous pouvons constater l'interdiffusion d'espèces entre la couche de silice et la couche de titane. Ce phénomène forme ainsi une couche, qui conduit probablement à la formation de la structure $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ sous l'effet de l'augmentation du temps d'accumulation et/ou le nombre de bicouches.

Les épaisseurs des différentes couches déposées de l'échantillon composé de 4 bicouches, obtenu à la vitesse de tirage $2.31 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$ et traité à la température 450°C , sont présentées sur la figure III.10. Nous pouvons conclure que les couches sont homogènes et les épaisseurs de chacune des couches minces de SiO_2 et celles de TiO_2 ont respectivement le même ordre de grandeur.

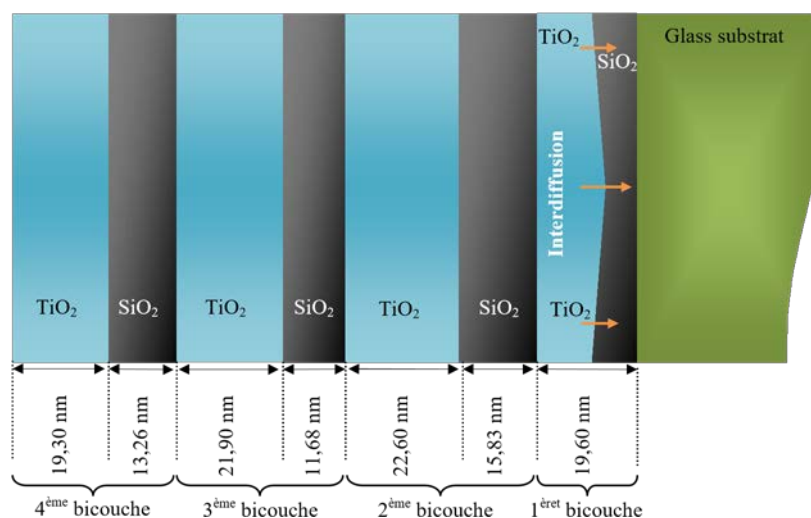


Figure III.10. Schéma représentatif d'un échantillon de 4 bicouches indiquant l'épaisseur de chaque couche

III.1.3. Propriétés optiques

III.1.3.1. Spectrophotométrie UV-Vis-IR

a. Influence de la température de recuit

La figure III.11 affiche les spectres UV-VIS-IR, d'une bicouche du système [SiO₂/(TiO₂ non dopé)]S1 obtenue à la vitesse de tirage 2.31 cm.min⁻¹, traitée à deux température de recuit: 350°C et 450°C pendant un temps d'accumulation de 2 heures. D'après cette figure, nous observons que l'élévation de la température de recuit provoque une diminution de la transmission des films élaborés. Elle est due probablement à la densification des films sous l'effet de la température de traitement.

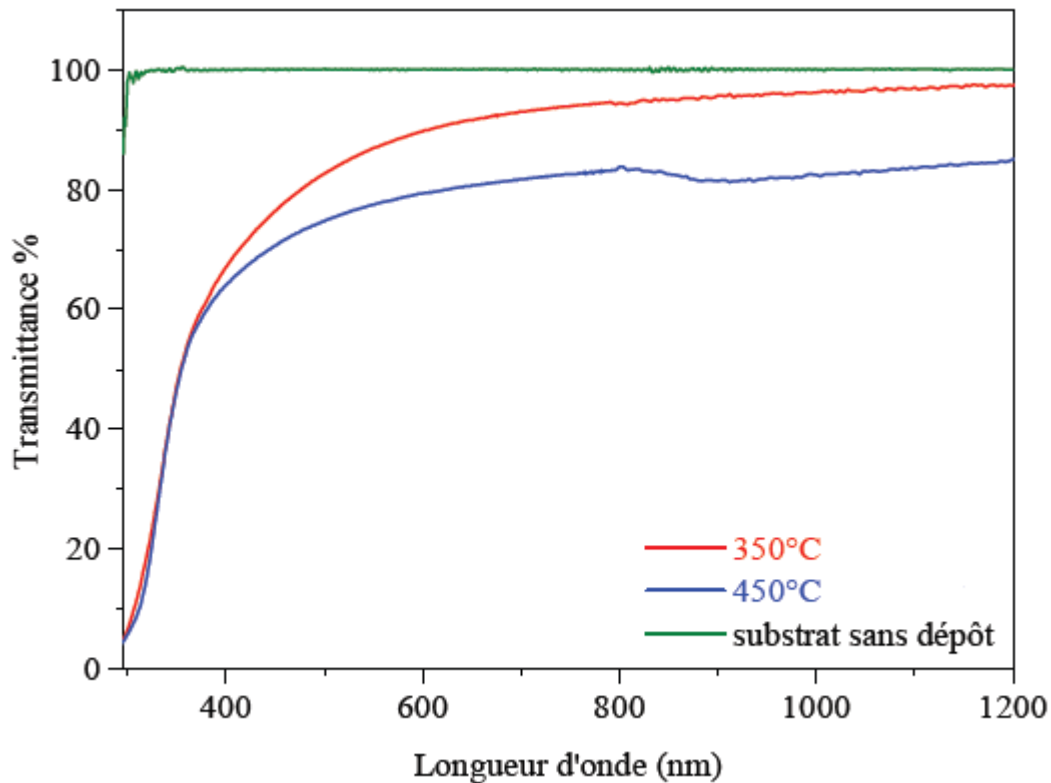


Figure III.11. Spectres de transmission d'une bicouche de $[\text{SiO}_2/(\text{TiO}_2 \text{ non dopé})]_{\text{S1}}$ obtenue à 2.31 cm.min^{-1} et traitée à 350°C et 450°C

b. Influence du nombre de bicouches :

Les spectres UV-Vis-IR montrent que nos films sont transparents dans le domaine visible et opaques dans le domaine de l'ultraviolet quel que soit le nombre de bicouches. La figure III.12. regroupe les spectres de transmission de 2, 3 et 4 bicouches du système $[\text{SiO}_2/(\text{TiO}_2 \text{ non dopé})]_{\text{S1}}$ obtenues à la vitesse de tirage 2.31 cm.min^{-1} et traitées à 450°C pendant 4, 6 et 8 heures, respectivement. Nous observons, que le nombre de bicouches influence sur les propriétés optiques des films réalisés.

Le coefficient de transmission varie de 50% à 95% pour les longueurs d'onde supérieures à 360 nm. On a également constaté la présence de franges d'interférence qui sont dues aux réflexions multiples au niveau des interfaces films/substrat et film/air. La survenue de ces franges signifie que nos films sont suffisamment épais.

L'augmentation du nombre de bicouches conduit à un accroissement du nombre des franges des films ce qui induit le décalage des spectres de transmissions vers les grandes longueurs d'onde.

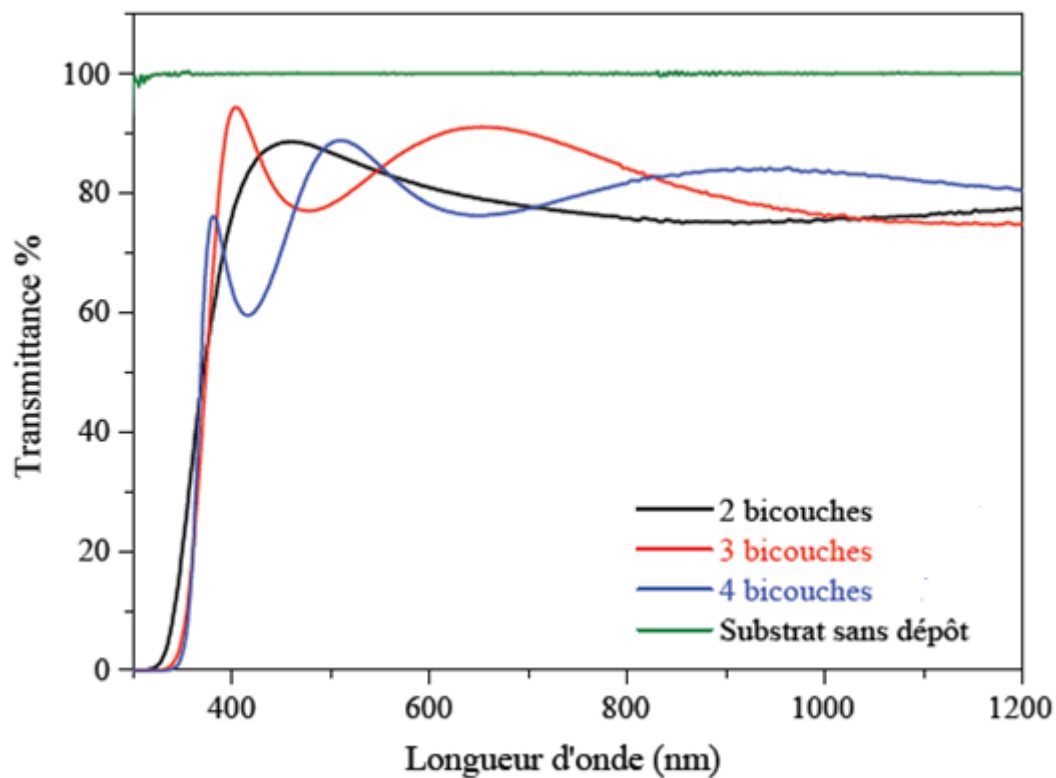


Figure III.12. Spectres de transmission de 2, 3 et 4 bicouches de $[\text{SiO}_2/(\text{TiO}_2 \text{ non dopé})]_{\text{S1}}$ obtenues à $2.31 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$ et traitée à 450°C

CONCLUSION GÉNÉRALE

CONCLUSION GÉNÉRALE

Dans cette étude, l'influence de nombre de bicouches, la température de recuit, le temps de maintien sur les propriétés structurales et optiques de système $[\text{SiO}_2/\text{TiO}_2 \text{ non dopé}]_{\text{S1}}$ réalisé par voie sol-gel ont été étudiés.

L'analyse par la diffraction des rayons X montre que le TiO_2 participant à la formation du système $[\text{SiO}_2/\text{TiO}_2 \text{ non dopé}]_{\text{S1}}$ et montre qu'une bicouche $[\text{SiO}_2/(\text{TiO}_2 \text{ non dopé})]_{\text{S1}}$ traitée à 350°C obtenu à la vitesse de tirage $2.31 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$ a une structure amorphe. Mais lorsqu'elle subit un traitement thermique à 450°C , nous constatons qu'elle se cristallise selon la phase anatase du dioxyde de titane. Donc, cette température de traitement permet l'obtention d'une structure cristalline

La spectroscopie Raman confirme les résultats obtenus par la diffraction des rayons X puisqu'elle montre la présence d'une série de bandes de vibrations correspondant à la cristallisation de la phase anatase.

Le spectre de Raman obtenu pour une bicouche du système $[\text{SiO}_2/(\text{TiO}_2 \text{ non dopé})]_{\text{S1}}$ traitée à 350°C pendant un temps d'accumulation de 2 heures montre que le film est amorphe, alors que celui traité à 450°C , indique la présence de la phase anatase du dioxyde de titane.). Ce résultat confirme celui obtenu par DRX.

les spectres infrarouges montrent que l'intensité des bandes des différentes vibrations croit avec l'augmentation du nombre de bicouches.

Les spectres UV-Vis-IR du système $[\text{SiO}_2/(\text{TiO}_2 \text{ non dopé})]_{\text{S1}}$ illustrent que la largeur de la bande d'arrêt et le coefficient de transmission décroissent en fonction de la température de recuit, du temps de maintien et le nombre de bicouches.

Les micrographies MEB montrent l'évolution de la morphologie des bicouches déposées sur des substrats en verre. Les bicouches sont homogènes et présentent un état de surface sans craquelure; surtout exempts de fissuration sur toute la surface de l'échantillon.

La spectroscopie de Masse d'ions secondaire (SIMS) confirme les résultats obtenus par Les micrographies MEB puisqu'elle montre que les couches sont homogènes et les épaisseurs de chacune des couches minces de SiO_2 et celles de TiO_2 ont respectivement le même ordre de grandeur.

Référence bibliographique

- [1] C. Urlacher, "Chemical and physical aspects of sol- gel process for planar waveguides elaboration : application to zirconia waveguides" et al.. 90, 199 (1997)
- [2] M. Ebelmen, Compt. Rendus Acad. Sci. "Chimie sur une production artificielle de silice diaphane", 21 (1845) 502.
- [3] W. Geffcken, "Correlation between structural and optical properties of SiO₂/TiO₂ multibilayers processed by Sol-gel technique and applied to Bragg reflectors" assigned to Jenaer Glaswerk Schott & Gen., Jena, May 6 (1939).
- [4] E. M. Fishman, "Preparation of Cu/SiO₂ catalysts with and without tartaric acid as template via a sol- gel process" 319 (2007) 111
- [5] Y. J. Kim, D. W. Shin; Journal of Ceramic Processing Research, 3(3) (2002) 186.
- [6] R. A. Higgins, "Properties of Engineering Materials", ELBS, London (1985).
- [7] Y. Pas and A. Heller, J. Mater. Journal of Materials Res. 12 (1997) 2759.
- [8] K. Hara, "Influence of electrolytes on the photovoltaic performance of organic dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ Solar Cells". 70 (2001) 151.
- [9] V. A. Sakha "Metolachlor photocatalytic degradation using TiO₂ photocatalysts " 49 (2004) 195.
- [10] Y. Tachibana, "TiO_{2-x} sputter for high rate deposition of TiO₂ " Vacuum 59 (2000) 836.
- [11] H. A. Macleod "Thin – Film Optical Filters Hilger " Adam Hilger Ltd, second edition, Bristol (1986).
- [12] W.T. Silfvast, "Laser fundamentals", Cambridge University Press, 1996.
- [13] E. Hecht, "Optics", Addison-Wesley, third edition, Chap. 9, 1998.
- [14] C. De Matos, "Etude et conception de modulateurs spatiaux de lumière à base de puits quantiques fonctionnant à 1,55 μm", Thèse de doctorat de l'Institut National de Sciences Appliquées de Rennes, 1998.
- [15] M. Masmoudi, K. Kammoun, « *Traitement des surfaces des métaux* » Projet de fin d'année I École Nationale d'Ingénieurs de Tunis. 2010/2011.
- [16] O. Barrau, « *Étude du frottement et de l'usure d'acier à outils de travail à chaud* ». Thèse de doctorat CROMeP (Albi, France), 2004.

- [17] R. Lévêque, «*Traitements et revêtements de surface des métaux* » ISBN 978-2-10-059862-5- Dunod, Paris, 2013. Stéphane LIEBUS, Thèse de doctorat, Université de Limoge (2003).
- [18] Boudrifa Ouassila. « Mécansime de formation de couche mince de Fer –Nickel obtenu par PDV» .these Magister. Université Frehat Abbas Setif. (2010)
- [19] S. Krishna, «Handbook of thin-film deposition processes and techniques, principles, methods, equipment and applications», Intel Corporation Santa Clara, California, 2^{ème} edition, (2002).
- [20] A. Mahjoub, «*Techniques d'élaboration de couches minces* » cours de Master 1. Université O. E. B. 2010/2011.
- [21] Stéphane LIEBUS, « Conception et réalisation de filtres microondes planaires ...» Thèse de doctorat, Université de Limoge (2003).
- [22] T. T. K. Mark J. Hampden-Smith, «Chemical Vapor Deposition » 1995, 1, 8.
- [23] Konuma M., Film Deposition by Plasma Techniques, Springer-Verlag Ed, (1992).
- [24] Clément Duval, Raymonde Duval, « Dictionnaire de la chimie et de ses applications », Technique et documentation ,1978.
- [25] Shriver Atkins, Trad André Pousse et J. Fisher, « Chimie inorganique», université Deboeck, 1993.
- [26] K. Mouhli, K.Taraft, "élaboration des couches minces de ZnO et de ZnO:Al par le procédé sol-gel", mémoire DEA, université de Bejaia (2010).
- [27] M. S. RABASTE, «Microcavités optiques élaborées par voie sol- gel» , thèse de doctorat, université de CLAUDE BERNARD - LYON 1(2003).
- [28] J. Livage, M. Henry, et C. Sanchez, « *Progress in Solid State Chemistry* » 18, 4, 1988, 259-341.
- [29] Y. Kagaruma, «*Physical Review B*» 38, 14, 1988, 9797.
- [30] M. Sébastien Rabaste, Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard – Lyon I (2003).
- [31] Mohammed Cherif Benachour ,these de Magistère, Univ de Constantine,(2011).
- [32] L. Demilecamps et H. André, Le projet PICADA, Travaux, N° 821Science et industrie (2005) 69-73.
- [33] D. R. Sambandan and D. Ratner, Journal of American Academy of Dermatology 64 (2011) 748-758.

- [34] P.Ngaotrakanwivat, T. Tatsuma, S.Saitoh, Y.Ohko, et al. "Charge-discharge behavior of $TiO_2 - WO_3$ photocatalysis systems with energy storage ability" *Physical Chemistry*, 5 (2003) 3234-3237. .
- [35] Christos SARANTOPOULOS, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique De Toulouse (2007).
- [36] H. Zhang, J. F. Banfield, *Journal of Materials. Chem*, 8 (1998) 2073.
- [37] G. Li Puma and P. L. Yue, *Industrial engineering chemistry research* . 41 (2002) 5594.
- [38] F. Thevenet, O. Guaitella et al.. "Oxidation of acetylene by photocatalysis coupled with dielectric barrier discharge", *Catalysis Today*, 122 (2007) 186.
- [39] H. Lachheb, E. Puzenat, A. Houas, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard and J. M. Herrmann, "Applied Catalysis B": *Environmental* 39 (2002) 75.
- [40] L. Smart, E. Moore, "Introduction à la Chimie du Solide". Ed. Masson, Paris, (1997).
- [41] J. B. Goodenough, "Physical Review", 117 (1960) 1442
- [42] L. Börnstein, "Semiconductors Physics of Non-tetrahedrally Bonded Binary Compounds", 179 (1984) 150.
- [43] L. Castañeda, J. C. Alonso, A. Ortiz, E. Andrade, J. M. Saniger, J. G. Bañuelos, *Materials Chemistry and Physics*, 77 (2002) 944.
- [44] U. Diebold, "Surface science reports", 48 (2003) 53.
- [45] T. D. Corner, K. Heerington, *Journal of American Chemical Society*, 77 (1995) 4708.
- [46] X. Z. Ding, X. H. Lur *Journal of Alloys and Compounds* 248 (1997) 143- Elsevier
- [47] H. Zhang, J. F. Banfield, *Journal of Materials. Chem*, 8 (1998) 2073.
- [48] A. Fujishima, K. Hoshimoto, W. Toshiya, Inc, (1999). Japon.
- [49] M.R.Hoffmann, S.T. Martin, "Environmental applications of semiconductor photocatalysis" *Chem. Rev*; 95 (1995) 69.
- [50] Fujishima A. , Honda K. "Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode" *Nature*, 1972. 238: p. 37-38.
- [51] Fujishima, A., Zhang, X. "TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena ", *Surface Science Reports*, 2008. 63(12): p. 515-582.
- [52] J. M. Hermann, "Applied Catalysis B" *Entropie* 36, 228 (2000) 12.
- [53] C. Jaussaud, O. Paisse and R. Faure, "Photocatalysed degradation of uracil in aqueous titanium dioxide suspensions mechanisms, pH and cadmium chloride effects", *J. of photochemistry and photobiology A*, 2-3 (2000) 157.

- [54] D. Diakit , "Fixation de l' énergie solaire : contribution   l' étude de la synthèse photoassist e de l' ammoniac " Thèse de Doctorat, Dijon, (1985).
- [55] G. N. Schrauzer and T. D. Guth, Journal of American chemical. Chem. Soc., 99 (1997) 7189.
- [56] M. Bathat, J. Mugnier and C. Bovier, Materials. Chemistry. Phys., 32 (1992) 203.
- [57] P. P. Hermann and D. Wildmann, IEEE Journal of Quantum. Electron, 19 (1983) 1735.
- [58] J. Szczyrbowski, G. Br uer, M. Ruske, H. Schilling and A. Zmelty, "New low emmissivity coating on TwinMag sputtered TiO₂ and Si₃N₄ layers, Thin solid films ", 351 (1999) 254-259.
- [59] J. Szczyrbowski, G. Br uer, M. Ruske, J. Bartella, J. Schroeder and A. Zmelty, "Some properties of TiO₂ layers prepared by medium frequency reactive sputtering, Surface and coatings technology", 112 (1999) 261-266.
- [60] T. Maruyama and T. " Nishimoto, Hydrogen evolution over a powdered semiconductor photocatalyst" ,Industrial. Engineering. Chemistry. Res., 30 (1991) 1634.
- [61] T. Y. Tien, H. L. Dtdler and E. F. Gibson, " TiO₂ as an air –to- fuel ratio sensor for automobile exhausts" , American ceramic society bulletin, 54 (1975) 280.
- [62] Y. Ohko, S. Saitoh, T. Tatsuma, and A. Fujishima, Journal. Electrochem. Soc. , 148 (2001) 24- 28.
- [63] B. Oregan, and M. Grätzel, "A low-cost,high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal *TiO₂* films", Nature, 353 (1991) 737–740
- [64] A. Nukui and H. Nakazawa, "Thermal changes in monoclinic tridymite" American Mineralogist, 63 (1978) 1252-1259.
- [65] http://en.wikipedia.org/wiki/Silicon_dioxide#cite_note-Wiberg.26Holleman-11
- [66] J. Szczyrbowski, G. Br uer, M. Ruske, J. Bartella, J. Schroeder and A. Zmelty, "Surface and coatings technology ", 112 (1999) 261-266.
- [67] http://www.quartzpage.de/gen_struct.html
- [68] R. E. Timms, Journal of Chemical Society A, (1971) 1969-1974.
- [69] Katarzyna Raulin-Woznica, Thèse de doctorat, Université des sciences et technologies de Lille (2008)
- [70] Y. Dusausoy, cours de minéralogie : Les silicates (1981).
- [71] H. Sedrati, R. Bensaha, "Correlation between structural and optical properties of *sio₂/TiO₂* multibilayers processed by sol-gel technique and applied to bragg reflectors", MSAIJ, 9(3) (2013) 113-118.
- [72] Hanene Bensouyad,"Etude des nanoparticules de dioxyde de titane élaborées par voies chimiques", Thèse de doctorat, Université Constantine 1 (2011).

- [73] C. Legrand–Buscema, C. Malibert and S. Bach, "Thin Solid Films", 418 (2002) 79.
- [74] K. Raulin-Woznica, Thèse de doctorat, Université des sciences et technologies de Lille (2008).
- [75] G. W. Scherer, *Journal of Non-crystalline Solids*, 121 (1990) 104.
- [76] L. C. Klein, "Sol-gel Optics: Processing and applications", Kluwer academic publishers, London (1994).
- [77] N. Begum, A. S. Bhatti, F. Jabeen, S. Rubini and F. Martelli, "Nanotechnology and Nanomaterials: Nanowires", Chapitre 13, Intech (2010).
- [78] <http://www.cea.fr/technologies/les-microscopes/le-microscope-electronique-a-balayage-meb>
- [79] <http://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/virttxtjml/spectrpy/uv-vis/uvspec.htm>
- [80] http://fr.wikipedia.org/wiki/Spectrom%C3%A9trie_de_masse_%C3%A0_ionisation_secondaire
- [81] J. M. BROWN, "Molecular Spectroscopy", Oxford University Press (1998).
- [82] J. L. MCHALE, "Molecular Spectroscopy", Prentice Hall (1999).
- [83] J. B. Lambert, H. F. Shurvell, D. A. Lightner and R. G. Cooks, "Organic Structural Spectroscopy", Prentice-Hall Inc. (1998).
- [84] <http://mathias.borella.fr/2-1-La-spectroscopie-infrarouge.html>
- [85] H. Bensouyad, D. Adnane, H. Dehdouh, B. Toubal, M. Brahimi, H. Sedrati and R. Bensaha, *Journal of sol-gel science and technology*, 95(3) (2011) 546-552.
- [86] B. D. Cullity "Elements of X-Ray Diffraction", 2nd edition, Addison-Wesley, Reading, MA, (1978) 102.
- [87] S. Prabakar, M. Dhanam, *Journal of Crystal Growth* 285 (2005) 41.
- [88] T. Ohsaka, Temperature dependence of the Raman spectrum in anatase TiO_2 *Journal of the physical society of Japan*, 48 (1980) 1661
- [89] A. N. Murashkevich, A. S. Lavitskayas, T. I. Barannikova, *Journal of Applied Spectroscopy*, 75(5) (2008) 730.
- [90] Z. Jiwei, Y. Tao, Z. Liangying and Y. Xi The optical waveguiding properties of TiO_2 - SiO_2 composite films prepared by the sol-gel process, *Ceram. Int.*, 25 (1999) 667.
- [91] J. Jasieniak, C. Sada, A. Chiasera, M. Ferrari, A. Martucci and P. Mulvaney, *Advanced Functional Materials*, 18 (2008) 3772.

Chapitre I :

Etude

Bibliographique

Chapitre II :

Procédures

Expérimentale

Chapitre III :

Résultats et

discussion

Résumé :

Ce travail est consacré à l'élaboration et la caractérisation de système $[\text{SiO}_2/(\text{TiO}_2 \text{ non dopé})]$, obtenu par voie sol-gel. Lors de cette étude, nous avons mis en évidence l'influence de la température de recuit, le temps de maintien, le nombre de bicouches sur les propriétés optiques et structurales de ce système. Pour cette raison, différentes techniques d'investigation ont été utilisées: DRX, Spectroscopie Raman, FTIR, MEB, SIMS, UV-Vis-IR .

Les résultats obtenus par la diffraction des rayons X et Raman montrent que le système réalisé se cristallise uniquement selon la phase anatase, quels que soient les conditions opératoires. Nous observons une diminution de la taille des grains du système $[\text{SiO}_2/(\text{TiO}_2 \text{ non dopé})]_{S1}$ en fonction de l'élévation de nombre de bicouches.

Les spectres UV-Vis-IR montrent que nos films sont transparents dans le domaine visible et opaque dans le domaine de l'ultraviolet quel que soit le nombre de bicouches. L'augmentation du nombre de bicouches conduit à un accroissement du nombre des franges des films ce qui induit le décalage des spectres de transmissions vers les grandes longueurs d'onde.

Les résultats obtenus par La spectroscopie de Masse d'ions secondaire (SIMS) et Les micrographies MEB montrent que Les bicouches sont homogènes et exemptes de Fissuration

ملخص :

إنّ الهدف الرئيسي من هذا العمل يتمحور حول دراسة خواص وتطوير النظام $[\text{SiO}_2/(\text{TiO}_2 \text{ غير مطعم})]$ والذي أنتج بطريقة sol-gel باستعمال تقنية dip-coating. يتجلى في هذا العمل تأثير درجة الحرارة التلدين وزمن التلدين وعدد الطبقات الثنائية على الخصائص البنيوية والبصرية لهذه الأنظمة. ولهذا السبب، استخدمت تقنيات التحليل المختلفة التالية: إنعراج الأشعة السينية (DRX) والتحليل الطيفي Raman و FTIR و MEB و SIMS و UV-Vis-IR

لقد أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها من DRX و Raman أنّ أنظمتنا تتبلور في بنية anatase فقط، وهذا بغض النظر عن الشروط العملية، مشيرة في الوقت نفسه إلى وجود توافق بين هذه النتائج. من الملاحظ أنّ حجم بلورات النظام $[\text{SiO}_2/(\text{TiO}_2 \text{ غير المطعم})]_{S1}$ يتناقص مع زيادة عدد الطبقات الثنائية. تظهر أطيف الأشعة فوق البنفسجية- الأشعة تحت الحمراء أنّ أفلامنا شفافة في النطاق المرئي opaque et في نطاق الأشعة فوق البنفسجية مهما كان عدد الطبقات .

نلاحظ أيضا أن الزيادة في عدد الطبقات يغير من منحنيات الإرسال إلى أطوال موجية طويلة ويقلل من معامل النقل وتظهر نتائج المسح المجهر الإلكتروني MEB ومطيافية الكتلة الأيونية و SIMS ان أسطح العينات متجانسة وخالية من التشقق.

Abstract:

This work is devoted to the elaboration and characterization of [SiO₂/(TiO₂ undoped)] system, obtained by the sol-gel process. In this study, we have shown the influence of the annealing temperature, holding time, the number of bilayers on the optical and structural properties of this system. For this reason, various investigative techniques were used: XRD, Raman spectroscopy, FTIR, SEM, SIMS, UV-Vis-IR,

The results obtained by X-ray and Raman show that the system crystallizes only in anatase phase whatever is the operating conditions. We observe a decrease of the [SiO₂/(undoped TiO₂)]_{S1} system grain size according to the elevation of number of bilayers.

The spectres UV-Vis-IR show that our films are transparent in visible domain and opaque in the ultraviolet domaine whatever is the number of bilayers.

The increase of the number of film fringes which engenders the slanting of the transmission spectres towards the big wave lengths .

The obtained results by Mass Spectroscopy of Secondary ions (SIMS) and the micrographics MEB Show that bilayers are homogenous and free of fissures.