



MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ «Abbés 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)

Filière : physique.

Spécialité : physique de matériaux

Intitulé :

Préparation et caractérisation des Couches minces de TiO_2 dopées Chrome

Réalisé par :

- *Abdi khawla*
- *Djaballihadda*

Dirigé par : Dr.Bensouici Fayçal

Membres de jury :

DJELLOUL Abdelkader	<i>Pr</i>	<i>U.A.L. Khenchela</i>	<i>Président</i>
BENSOUICI Fayçal	<i>MCA</i>	<i>U.A.L. Khenchela</i>	<i>Encadreur</i>
IAICHE Sabrina	<i>MCA</i>	<i>U.A.L. Khenchela</i>	<i>Examineur</i>

Promotion : 2020 /2021

Remerciements

Nous tenons tout d'abord à remercier **Allah** le tout puissant et philanthrope, qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce e travail.

Ce travail de mémoire a été effectué au sein du Laboratoire des Structures, Propriétés et Interactions Intermoléculaires LASPI2A, Département sciences de la Matière, Khenchela. Dont, nous remercions tous le staff technique et administratif des laboratoires pédagogiques pour leur coopération où ils ont faciliter notre tache.

Nous remercions aussi les membres de jury, monsieur le professeur **DJELLOUL Abdelkader** pour le soutien qui nous apporter.

Nous remercions aussi Mme **Dr.IAICHE Sabrina**, enseignante à l'université Abbas LAGHROUR, khenchela qui à accepté de jugé notre travail.

Nous remercions vifement Monsieur **BOUMAAZA Abdecharif** pour leur soutient, disponibilité, discussion fruiteuse et l'aide que nous a apporté surtout pour la caractérisation FTIR.

Enfin, nous remercions tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce travail.

Dédicaces

Je dédie ce travail à...

Mes chers parents

Abdi khawla

Dédicaces

Je dédie ce travail à...

*A la lumière de mes jours, la source de mes efforts, la flamme de mon cœur,
ma vie et mon bonheur, qui n'a pas cessé de m'encourager de prier pour moi ;*

Maman que j'adore.

*A mon père, mon exemple éternel, mon soutien moral et matériel,
tu représentes pour moi le symbole de la bonté par excellence, ce travail est
le fruit de tes sacrifices que tu as consentis pour mon éducation et ma
formation.*

A mes sœurs à mes frères.

Je vous dédie ce travail avec tous vœux de bonheur, de santé et de réussite.

A toute la famille :«Djaballi».

A toute mes amis et collègues de promotion.

A mon amie, et mon binôme :«khawla».

A tous ceux ou celles qui me sont chers et qui j'ai omis involontairement de Citer.

*A tous qui aime **hadda**et tous que **hadda** aime.*

Djaballi hadda

Table des matières

Table des Matières

Introduction	2
générale	
BIBLIOGRAPHIE	4
Chapitre I : Etude bibliographique	6
I.1. Généralités sur les couches minces	7
I.1.1. Définition	7
I.1.2. Formation des couches minces.....	8
I.1.3. Mécanisme de formation d'une couche mince :.....	9
I.1.3.1. Nucléation	9
I.1.3.2. Coalescence (croissance du nucléé)	10
I.1.3.3. Croissance	11
I.1.4. Bref historique sur l'application des couches minces.....	11
I.1.5. Les différentes techniques de dépôt des couches minces.....	11
I.1.5.1. Dépôt physique en phase vapeur.....	12
➤ Dépôt par évaporation sous vide.....	12
➤ Dépôt par pulvérisation cathodique.....	14
I.1.5.2. Dépôt Chimique.....	14
➤ Spray pyrolyse.....	14
➤ Méthode Sol-gel.....	15
1) Le principe de Sol-gel.....	15
2) voies du procédé Sol-gel.....	16
I.1.6. Mécanismes réactionnels.....	17
a) L'hydrolyse.....	17
b) condensation.....	17
I.1.7. La transition Sol-Gel.....	17
I.1.8. Dépôts des films minces par Sol-gel	18

Table des matières

I.1.8.1. Centrifugation (Spin-coating).....	19
I.1.8.2. Trempage –tirage ou dip-coating.....	19
I.1.9 : Densification des couches minces.....	20
I.1.9.1. le séchage des couches minces.....	20
I.1.9.2. Traitement thermique	21
I.1.10. Les avantages et les limites du procédé sol-gel.....	21
I.2 . Le dioxyde de titane	22
I.2. Les propriétés du dioxyde de titane	22
I.2.1. propriétés cristallographiques.....	22
I.2.1.1.La structure anatase.....	23
I.2.1.2. La structure rutile	24
I.2.1.3.La structure brookite.....	25
I.2.2. Paramètres physiques des différentes structures deTiO ₂	26
I.2.3.Propriétés optique et photonique deTiO ₂	26
I.2.4. Applications du dioxyde de titane.....	27
I.2.4.1 Application photocatalytique du TiO ₂	27
I.2.4.2Application dans les cellules solaires.....	30
I.2.4.3.Application dans l’optique.....	30
I.2.4.4.Application dans les systèmes électro chromes.....	31
I.3.Dopage du dioxyde de titane.....	32
I.3.1. Dopage cationique avec les métaux.....	32
I.3.2. Dopage anionique avec des non métaux.....	32
BIBLIOGRAPHIE Chapitre I.....	33
Chapitre II :Elaboration et caractérisation des couches minces	37
II.1: Introduction.....	38
II.2. Elaboration des couches minces	38
II.2.1. Les éléments chimiques impliqués dans la formation de solutions.....	39
II.2.2. Préparation de la solution.....	40
II.2.2.1. Préparation de la solution de TiO ₂ pur	41
II.2.2.2. Préparation de la solution de TiO ₂ dopé.....	42
II.2.3. Préparation des substrats.....	42
II.2.3.1. Choix des substrats	42
II.2.3.2. Nettoyage des substrats.....	42

Table des matières

II.2.4. Dépôt des couches minces.....	44
II.2.5. Trempage-retrait «Dip-coating».....	44
II.2.6. Traitement thermique des couches minces.....	45
II.2.6.1. Le séchage de la couche déposée.....	45
II.2.6.2. Recuit thermique des couches minces.....	45
II.3. Les techniques de caractérisation.....	47
II.3.1. Spectroscopie UV-Visible.....	47
II.3.2.1. Principe de fonctionnement.....	47
➤ Mesure de l'épaisseur.....	48
II.3.2.2. Energie du gap.....	49
II.3.3. Diffraction des rayons X.....	50
II.3.3.1. Détermination de la taille des grains et des contraintes.....	52
II.3.4. spectroscopie infrarouge à transformée de fourier (FTIR)	53
II.3.4.1. Définition	53
II.3.4.2. L'absorbance.....	54
II.3.5. Spectres de transmittance	54
BIBLIOGRAPHIE Chapitre II.....	55
Chapitre III : Résultats et interprétation.	56
Introduction.....	57
III.1 Etude microstructural (Analyse DRX).....	57
III.2. Propriétés optiques.....	59
III.2.1. Mesure de l'épaisseur.....	60
III.3. Spectroscopie FTIR.....	66
III.4. Test photodégradation.....	69
BIBLIOGRAPHIE Chapitre III.....	73
Conclusion générale.....	75

Liste des figures

Liste des figures

Chapitre I : Etude bibliographique

Titre de la figure	Numéro de page
Figure .I.1: Schéma représentatif des trois modes de croissance.	8
Figure .I .2: Structure des couches minces : (a) théorique, (b) réelle	9
Figure I.3 : Mécanisme de formation de couche mince	10
Figure .I.4. Synoptique des différentes techniques de dépôt des couches minces	12
Figure .I.5 : Dépôt par évaporation thermique	13
Figure .I.6. : Schéma de la technique de pulvérisation spray pyrolyse	15
Figure .I.7: Etapes du procédé sol-gel	16
Figure .I.8 : Procédé Sol-gel.	17
Figure .I.9: Évolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel en fonction du temps	18
Figure .I.10: Dépôt des couches minces par le procédé de centrifugation ou spin-coating	19
Figure .I.11 : Les différentes étapes de la technique dip-coating (trempage-retrait	19
Figure .I.12: Influence du séchage et traitement thermique sur la porosité des couches minces	20
Figure .I.13. Schéma de principe de l'apparition des contraintes lors du séchage.	21
Figure .I.14: Diagramme de phase du système Ti-O	22
Figure .I.15 . La structure cristalline de l'anatase	24
Figure . I.16. La structure cristalline de rutile	25
Figure .I.17 : La structure cristalline du brookite	25
Figure. I.18. Réfléctance du dioxyde de titane	27
Figure .I.19 pectre de la lumière avec la zone d'action du TiO ₂	28
Figure .I.20. Principe de la photocatalyse hétérogène avec le semi-conducteur TiO ₂	29
Figure .I.21. Schéma de propagation d'un rayon lumineux dans un guide d'onde planaire.	31

Liste des figures

Chapitre II : Elaboration et caractérisation des couches minces

Titre de la figure	Numéro de page
Figure II.1 : Préparation de la solution de TiO ₂ pur.	40
Figure II.2 : Préparation de la solution de TiO ₂ dopée à (Cr).	41
Figure II.3 : Les substrats de verre.	42
Figure II.4 : Appareil ultrason et les matériaux utilisé dans le nettoyage des Substrats.	43
Figure II.5 : L'opération de nettoyage et séchage des substrats.	43
Figure II.6 : Le dispositif Dip-coating.	45
Fig.II.7 : Principe du dip-coating et influence de la vitesse de tirage sur l'épaisseur des films.	45
Figure II.8 :Resistances utilisé pour le séchage.	45
Figure II.9 : Four utilisé pour le recuit.	46
Figure II.10 : Différentes étapes de préparation des couches minces d'oxyde de titane dopées chrome.	46
Figure. II.11. Représentation schématique d'un spectrophotomètre UV-VIS-NIR.	47
Fig.II.12. Méthode des franges d'interférence pour la détermination de l'épaisseur d'une couche mince.	49
Figure. II.13: (a) Spectres de transmittance d'un échantillon ITO ; (b) dispositif expérimental UV-3100 PC utilisé pour les mesures UV-Visible.	50
Fig.II.14. Famille de plans cristallins en condition de Bragg.	51
Fig.II.15. Diffractomètre RIGAKU MINIFLEX 600.	52
Fig.II.16. Illustration montrant la définition de β à partir de la courbe de diffraction des rayons X	53

Chapitre III : Résultats et interprétation

Liste des figures

Titre de la figure	Numéro de page
Figure .III.1 diffractogramme DRX des échantillons TiO ₂ pur et Cr/TiO ₂	57
Figure. III.2 : spectres des rayons X obtenus par le logiciel High-scores plus.	59
Figure. III.3 : spectres de transmittance des couches minces TiO ₂ dopées Cr	60
Figure. III.4 : Détermination des maxima et des minima T _M et T _m des spectres des couche de TiO ₂	61
Figure .III.5 : Estimation d'indice de réfraction des couches minces TiO ₂ dopées Cr	62
Figure. III.6 : Courbes montrant l'épaisseur des couches minces d'oxyde de titane avec différents pourcentages de Chrome	63
Figure.III.7 : les courbes des gaps optique des couches minces TiO ₂ dopées Cr	65
Figure.III.8 :montre les spectres d'absorbance FTIR-ATR defilms nano composites Cr /5% TiO ₂ irradiés aux UV après 30,60,90,120,150 min de dégradation UV	66
Figure.III.9 provient de dérivées secondes des spectres FTIR de TiO ₂ pur etTiO ₂ dopé à 1 % en chrome	67
Figure.III.10 représente la partie finger-print	68
Figure.III.11 :Spectresftir, dans la région fingerprint de TiO ₂ dopé et non dopé, et aussi spectres ftir de Cr ₂ O ₃	69
Figure.III.12 :Variation du pic de l'absorbance en fonction du temps	70
Figure III.13 : La dégradation de la rhodamine B en fonction de la durée d'expositioà la lumière UV de Cr=TiO ₂ pour différentes concentrations de Cr	70
FigureIII.14 :Graphes correspondants à la constante de la vitesse de réaction de Cr /T iO ₂ .	71

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Chapitre I : Etude bibliographique

Titre de tableaux	Numéro de page
Tableau I-1 : Comparaison entre la technique d'évaporation thermique et celle d'évaporation par faisceau d'électrons	13
Tableau I.2. Caractéristiques des différentes structures de TiO ₂	26
Tableau 1.3: Indice de réfraction et largeur de la bande interdite des différentes phases de TiO ₂ .	27

Chapitre II : Elaboration et caractérisation des couches minces

Titre de tableaux	Numéro de page
Tableau II.1. Quelques propriétés physiques et chimiques de TTip (Isopropoxyde de titane).	38
Tableau II.2. Quelque propriété physique et chimique de l'éthanol.	39
Tableau II.3. Quelque propriété physique et chimique de HNO ₃	39

Chapitre III : Résultats et interprétation

Titre de tableaux	Numéro de page
Tableau III. 1 : différents paramètres structuraux des couches minces de TiO ₂ pur et TiO ₂ dopé chrome	59
Tableau III.2 : l'épaisseur et l'indice de réfraction et le gap optique de TiO ₂ pur et Cr/TiO ₂	66
Tableau III.3 : Pic d'absorption le bleu de méthylène pour chaque spectre de TiO ₂ dopé Cr	69
Tableau III.4 : vitesse de réaction photocatalyse de différents architecture des échantillons préparé.	72

Liste des Abréviation et symboles

Listes des abréviations et symboles

TiO ₂	di oxyde de titane
PVD	Physical Vapor Deposition (dépôt physique en phase vapeur)
MBE	Epitaxie par jet moléculaire (Epitaxialbeammolecular)
CVD	Dépôt chimique en phase vapeur (Chemicalvapor déposition).
MOCVD	Dépôt chimique en phase vapeur à source organométallique (Métal-organicchemicalvapor déposition).
PECVD	Dépôt chimique en phase vapeur assisté plasma (Plasma enhancedchemicalvapordeposition)
Sol-gel	Solution-gélification
Cr	Chrome
CS	Cubique simple
Å	Angstrom (10 ⁻¹⁰ m).
eV	Electron Volts
l'UV	Ultraviolet
h _e	Energies photonique.
E _g	Energie de la bande interdite (gap).
ρ	Masse du solvant volatil par unite de volume
MEA	Monoéthanolamine.
DEA	Diéthanolamine.
UV	Ultra-Violet.
VIS	Visible.
T	Transmission

Liste des Abréviation et symboles

DRX	Diffraction des rayons X
IR	Infrarouge.
FTIR	Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier
γ	longueurs d'onde
α	Coefficients d'absorption
d	Epaisseur
n	Indice de réfraction
D%	dégradation du MB
C0	concentration initiale de la solution de colorant MB
Ct	concentration de colorant MB
Kapp	vitesse de réaction photocatalyse

Introduction Générale

Introduction Générale

Introduction Générale

L'objectif final dans lequel s'inscrit ce travail de thèse est le développement des couches minces d'oxyde de titane par le procédé sol-gel et l'optimisation des différents paramètres qui contrôlent l'état de la surface permettant une bonne réaction photocatalytique.

Le dioxyde de titane est généralement un semi-conducteur de type n en raison d'un manque d'oxygène [1]. Il existe sous trois formes polymorphes différentes : anatase, rutile et brookite [2]. TiO_2 est le photocatalyseur le plus étudié en raison de la forte photo-activité, son faible coût, une faible toxicité et une bonne stabilité chimique et thermique [3–5]. La différence entre les plans cristallographiques de l'anatase et du rutile induisent un léger écart sur la valeur de la bande interdite « band gap » : 3,2 eV pour l'anatase au lieu de 3,02 eV pour le rutile [6–8]. Le rutile nécessite moins d'énergie pour créer des paires électrons/trous mais avec un moins bon rendement quantique, ce qui rend l'anatase la phase la plus active en photocatalyse. Le TiO_2 peut être conditionné sous des formes très variées, en dépôt sur des substrats solides pour améliorer les propriétés mécaniques ou thermiques (support Al_2O_3 par exemple), en billes massives, ou parfois directement employé sous forme de poudres compactées.

Au cours de ces dernières décennies, il y a eu plusieurs recherches intéressantes en ce qui concerne le dioxyde de titane. La première avancée majeure en 1972 quand Fujishima et Honda ont déclaré la séparation photo électrochimique de l'eau en utilisant une anode de TiO_2 et une contre-électrode de Pt [9]. Ensuite, Frank et Bard ont rapporté la réduction du CN dans l'eau en 1977 [10, 11]. Cela a conduit à une avancée spectaculaire de la recherche dans ce domaine en raison du potentiel de décomposition de l'eau et de la purification de l'air grâce à l'utilisation de l'énergie "libre" solaire [3, 12, 13]. Autres avancées significatives lorsque Wang et al. (1997) ont rapporté que TiO_2 a une excellente surface anti-buée et des capacités d'auto-nettoyage, attribué aux propriétés super-hydrophiles des surfaces de TiO_2 photoexcités [14].

L'utilisation de TiO_2 sous la forme de poudre présente de nombreux problèmes majeurs tels que la nécessité d'étapes de séparation ou de filtration. Pour pallier à tous ces inconvénients, la fabrication des couches minces de TiO_2 photocatalyseurs a été beaucoup plus répandue.

La méthode sol-gel est connue comme une méthode très diversifiée, qui permet d'élaborer différents matériaux d'une grande pureté et homogénéité sous diverses formes (films, gels, poudres, monolithes, . . .). En particulier, elle est utilisée pour la préparation des oxydes métalliques (TiO_2 , ZnO , . . . etc.) sous formes de couches minces pour des applications en photocatalyse. Les processus chimiques font intervenir des précurseurs moléculaires sous forme d'alloxydes métalliques. Leur utilisation se fait le plus souvent à température ambiante ou tout

Introduction Générale

au moins bien inférieure à celle des procédés classiques. La voie sol-gel appartient à la chimie moléculaire basée sur la connaissance des chemins réactionnels. Cependant, le contrôle cinétique des processus de nucléation-croissance est primordial afin d'assurer une production de quantités macroscopiques des matériaux structurés à l'échelle nanométrique ; il permettra le contrôle du procédé de fabrication et d'optimiser les propriétés d'usage du matériau final.

Notre mémoire se compose de trois chapitres :

Le premier chapitre de ce travail est une étude bibliographique sur les propriétés physiques et structurales de l'oxyde de titane, quelques notions générales sur les semi-conducteurs ainsi que les techniques de dépôt de couches minces de TiO_2 .

Le deuxième chapitre concerne la présentation des méthodes d'élaboration des dépôts et de caractérisation utilisées dans ce travail. Il décrit la méthode de dépôt utilisée et l'effet des nanoparticules de Cr sur les propriétés photocatalytiques et structurales du TiO_2 . Il comprend aussi une description détaillée sur le procédé Sol-Gel, et aussi sur les techniques de caractérisation utilisées dans ce travail.

Le chapitre trois présente les résultats obtenus et leur discussion.

Ce manuscrit se termine par une conclusion dans laquelle nous résumons l'essentiel des résultats obtenus et les perspectives.

Introduction Générale

Bibliographie

- [1] A. Wisitsoraat, A. Tuantranont, E. Comini, G. Sberveglieri, W. Wlodarski, Characterization of n-type and p-type semiconductor gas sensors based on NiOx doped TiO₂ thin films, *Thin Solid Films* 517 (2009) 2775–2780.
- [2] N.T. Nolan, M.K. Seery, S.C. Pillai, Spectroscopic Investigation of the Anatase-to- Rutile Transformation of Sol Gel Synthesized TiO₂ Photocatalysts, *Journal of Physical Chemistry C* 113 (2009) 16151–16157.
- [3] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis, *Chemical Reviews* 95 (1995) 69–96.
- [4] Y. Wang, Y. Huang, W. Ho, L. Zhang, Z. Zou, S. Lee, Biomolecule-controlled hydrothermal synthesis of C–N–S-tridoped TiO₂ nanocrystalline photocatalysts for NO removal under simulated solar light irradiation, *Journal of Hazardous Materials* 169 (2009) 77–87.
- [5] C. Su, C.M. Tseng, L.F. Chen, B.H. You, B.C. Hsu, S.S. Chen, Sol–hydrothermal preparation and photocatalysis of titanium dioxide, *Thin Solid Films* 498 (2006) 259–265.
- [6] R. Asahi, Y. Taga, W. Mannstadt, A.J. Freeman, Electronic and optical properties of anatase TiO₂, *Physical Review B : Condensed Matter* 61 (2000) 7459–7465.
- [7] A. Amtout, R. Leonelli, Optical properties of rutile near its fundamental band gap, *Physical Review B : Condensed Matter* 51 (1995) 6842–6851.
- [8] M. Koelsch, S. Cassaignon, C.T. Thanh Minh, J.F. Guillemoles, J.P. Jolivet, Electrochemical comparative study of titania (anatase, brookite and rutile) nanoparticles synthesized in aqueous medium, *Thin Solid Films* 451 (2004) 86–92.
- [9] A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, *Nature* 238 (1972) 37–38
- [10] S.N. Frank, A.J. Bard, Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide ion in aqueous solutions at titanium dioxide powder, *Journal of the American Chemical Society* 99 (1977) 303–304.
- [11] S.N. Frank, A.J. Bard, Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide and sulfite in aqueous solutions at semiconductor powders, *Journal of Physical Chemistry* 81 (1977) 1484–1488.
- [12] M.A. Fox, M.T. Dulay, Heterogeneous Photocatalysis, *Chemical Reviews* 93 (1993) 341–357.
- [13] J. Zhao, T. Wu, K. Wu, K. Oikawa, H. Hidaka, N. Serpone, Photoassisted degradation of dye pollutants. 3. Degradation of the cationic dye rhodamine B in aqueous anionic

Introduction Générale

surfactant/TiO₂ dispersions under visible light irradiation : evidence for the need of substrate adsorption on TiO₂ particles, Environmental Science and Technology 32 (1998) 2394–2400.

[14] R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, Light-induced amphiphilic surfaces, Nature 388 (1997) 431–432

Chapitre I

Etude Bibliographique

Etude bibliographique

I.1. Généralités sur les couches minces

Par principe, une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions, qu'on appelle l'épaisseur, a été fortement réduite, de telle sorte qu'elle s'exprimera en nanomètres. Cette très faible distance entre les deux surfaces limites entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et à l'état de couche mince est en effet liée au fait que, dans l'état massif, on néglige généralement, le rôle des limites dans les propriétés, tandis que, dans une couche mince, ce sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui peuvent être prépondérants. Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible et plus cet effet de bi dimensionnalité sera aggravé, et, qu'inversement, lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil, l'effet de l'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif [1]. Une grande variété de matériau est utilisée pour produire des couches minces. A titre d'exemples, nous pouvons citer:

les métaux, les alliages métalliques, les composés réfractaires (oxydes, nitrures, carbures,...), les composés intermétallique et les polymères. La mise en oeuvre des technologies de fabrication de couches minces a conduit à de nombreuses applications dans des domaines très divers. Aujourd'hui, les couches minces sont utilisées dans une logique de miniaturisation des composants dans de nombreux domaines tels que l'électronique, l'optique (couches réflectrices (miroirs)), la photonique (cellules photovoltaïques), le magnétisme dans ses applications pour les capteurs, les micro-actionneurs ou encore l'enregistrement magnétique (stockage de grande densité), mécaniques (couches résistances à l'usure),...etc.

I.1.1 Définition

Les couches minces sont des nanomatériaux à deux dimensions qui se distinguent par leurs épaisseurs inférieures au micron. Lorsque l'épaisseur est fortement réduite (à l'échelle du nanomètre) les propriétés physiques changent par rapport à celles du massif. Cette divergence est due à l'effet quantique de taille et aux interactions au niveau des interfaces couche-substrat. Aussi la nature du substrat sur lequel est déposée la couche mince a une influence sur les propriétés physiques de celle-ci. En effet, une couche mince déposée sur un substrat en verre (amorphe et isolant) n'a pas les mêmes propriétés que celle déposée sur un substrat en silicium (monocristallin).

I.1. 2 Formation des couches minces

Comme toute transformation de phases, les couches minces sont gouvernées par certains Phénomènes qui constituent les étapes de formation suivantes : La nucléation qui est la production des germes de départ nécessaires pour la formation de la couche. Dans le cas des couches minces, la nucléation est dite hétérogène. Les îlots formés se développent par interaction avec des adatoms à la surface du substrat. Ils vont alors atteindre une certaine taille critique qui va correspondre à une énergie libre de surface maximale. Les îlots continuent à absorber d'autres adatoms et continuent leur croissance sur la surface du substrat.

La coalescence, un atome arrivé sur la surface du substrat transmet une partie de son énergie au réseau cristallin. Le reste de l'énergie incite la migration de l'atome sur la surface. Si la probabilité pour que tous les îlots sur le substrat soient de même orientation est faible, la coalescence produit un dépôt polycristallin, dans le cas contraire une fine couche monocristalline se développe.

Ainsi vient la dernière étape qui est la croissance, au cours de laquelle le film mince prend forme avec une augmentation de l'épaisseur.

Les résultats expérimentaux ont révélé l'existence de trois modes de croissance qui sont schématisés dans la figure **Figure I.1**.

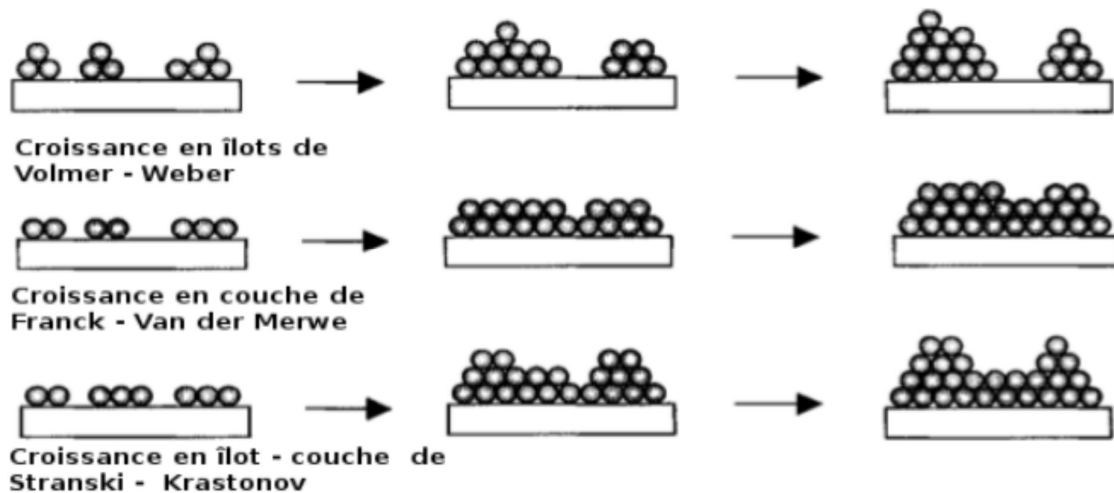


Figure I.1: Schéma représentatif des trois modes de croissance.

Croissance en îlots de Volmer-Weber : Lorsque la liaison entre les espèces de croissance est plus importante que celle entre le substrat et l'espèce la croissance se fait sous forme d'îlots.

Croissance en couche de Franck-Van der Merwe : Ce cas est l'opposée de la croissance en îlots ; les liaisons entre substrat et espèces sont plus importantes que les liaisons espèces espèces : une monocouche complète se forme puis une deuxième ainsi de suite donnant ainsi une croissance couche par couche.

Croissance en îlot-couche de Stranski-Krastonov: C'est une combinaison intermédiaire des deux modes cités précédemment. Un tel système implique la formation de contraintes, qui se développent durant la formation de la couche.

I.1.3. Mécanisme de formation d'une couche mince :

La microstructure des couches minces est extrêmement sensible aux propriétés chimiques et physiques du matériau mis en jeu lors de sa croissance, ainsi que des conditions physiques de dépôt [3].

En particulier, les propriétés des couches minces sont très sensibles à la nature du substrat sur lequel elles sont formées. Cela explique, par exemple, le fait que des couches minces d'un même matériau et d'une même épaisseur peuvent présenter des propriétés physiques différentes sur des substrats de nature différente [2].

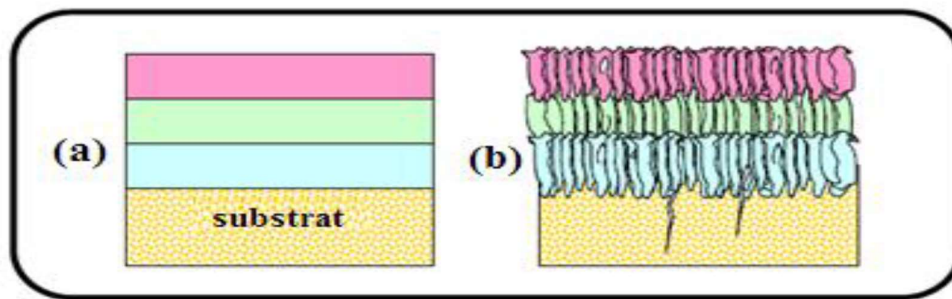


Figure .I .2. Structure des couches minces : (a) théorique, (b) réelle [3].

I .1.3.1.Nucléation :

Lorsque les particules atteignent la surface du substrat, elles perdent leur énergie et sont absorbées par la surface substrat. Ces particules ne sont pas thermodynamiquement stables. Elles se déplacent sur toute la surface du substrat. Dans ce cas, ces particules interagissent entre elles et forment des "clusters" ou "amas" appelés également nuclei. Ces clusters ne sont pas stables et ont tendance à absorber, où ils se déposent dans des conditions spécifiques et entrent en collision avec d'autres espèces qui sont absorbées et commencent à se développer.

Lorsqu'ils atteignent une taille critique, ces clusters deviennent thermodynamiquement stables. On dit que le seuil de nucléation a été franchi. Cette première étape est la nucléation.

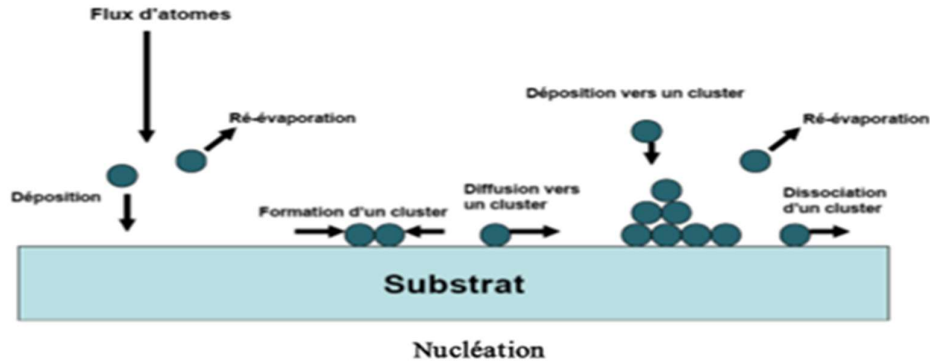


Figure I.3 : Mécanisme de formation de couche mince

I.1.3.2. Coalescence (croissance du nucléé)

Le nombre et la taille des collections continuent de croître grâce au processus de collecte des atomes qui viennent directement ou migrent de la surface aux grappes. Après avoir atteint une taille critique, ces grappes deviennent thermodynamiquement stables et la barrière de germination est franchie. Ensuite, la taille et le nombre de ces clusters commencent à croître jusqu'à atteindre l'intensité maximale de germination. Cette étape dépend de plusieurs facteurs de dépôt tels que l'énergie des espèces, le flux, l'énergie d'activation, l'énergie d'adsorption, la capacité d'adsorption, la diffusion thermique et les substrats (température, topographie et nature chimique). Un îlot peut se développer parallèlement à la surface du substrat grâce à la propagation en surface des espèces absorbées ou perpendiculaire. Grâce à l'influence directe des espèces sur l'îlot. En général, la vitesse de croissance latérale est beaucoup plus élevée que la vitesse de croissance perpendiculaire

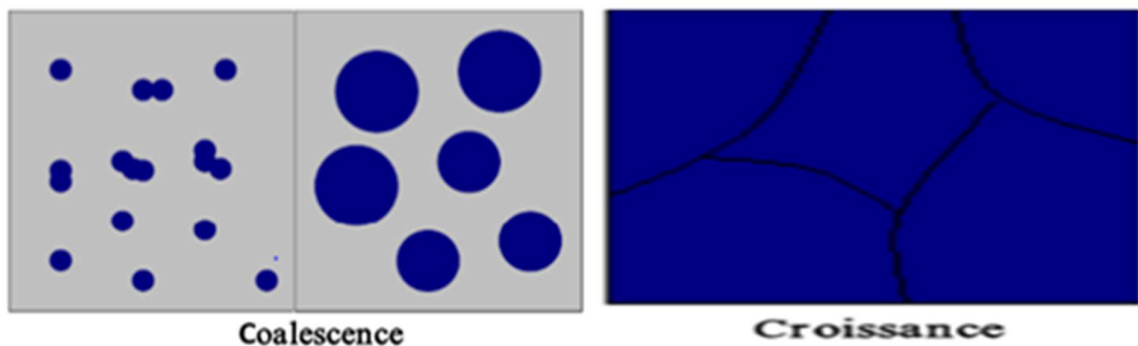


Figure I.3 : Mécanisme de formation de couche mince.

I.1.3.3. Croissance :

Dans la dernière étape, les îlots commencent à se regrouper pour former des agglomérats en réduisant la surface du substrat non recouverte, en d'autres termes, les îlots deviennent des îles, cette agglomération peut être accélérée par l'augmentation de la température du substrat qui augmentera à son tour la mobilité des surfaces des espèces adsorbées et la croissance des îles continue jusqu'à ce que la structure de la couche passe du type discontinu au type poreux. Peu à peu, une couche continue se forme lorsque les trous et les canaux se remplissent.

I.1.4. Bref historique sur l'application des couches minces :

Les couches minces sont utilisées depuis des centaines d'années dans des domaines d'applications variés que l'optique avec les couches réfléchissantes et antireflets, le domaine électrique avec les couches conductrices métalliques, la mécanique avec les couches abrasives ou résistantes à l'usure et la chimie avec les couches protectrices. Les couches minces ont connu un essor industriel important au milieu du 20^{ème} siècle, majoritairement dans les applications optiques, électroniques. Aujourd'hui, les couches minces sont utilisées dans une logique de miniaturisation des composants dans de nombreux domaines tels que l'électronique, l'optique, la photonique, le magnétisme dans ses applications pour les capteurs, les micro-actionneurs ou encore l'enregistrement magnétique (stockage)

I.1.5. Les différentes techniques de dépôt des couches minces :

Il existe nombreuses techniques de dépôt des couches minces qui sont réparties en méthodes chimiques et méthodes physiques. Les méthodes chimiques se scindent en deux avec les dépôts en solution et les dépôts en phase vapeur. Pour les méthodes physiques, on retrouve les techniques de dépôts classiques comme la pulvérisation sous toutes ses formes, l'évaporation, l'ablation laser. La figure I.3 résume le classement de toutes ces méthodes.

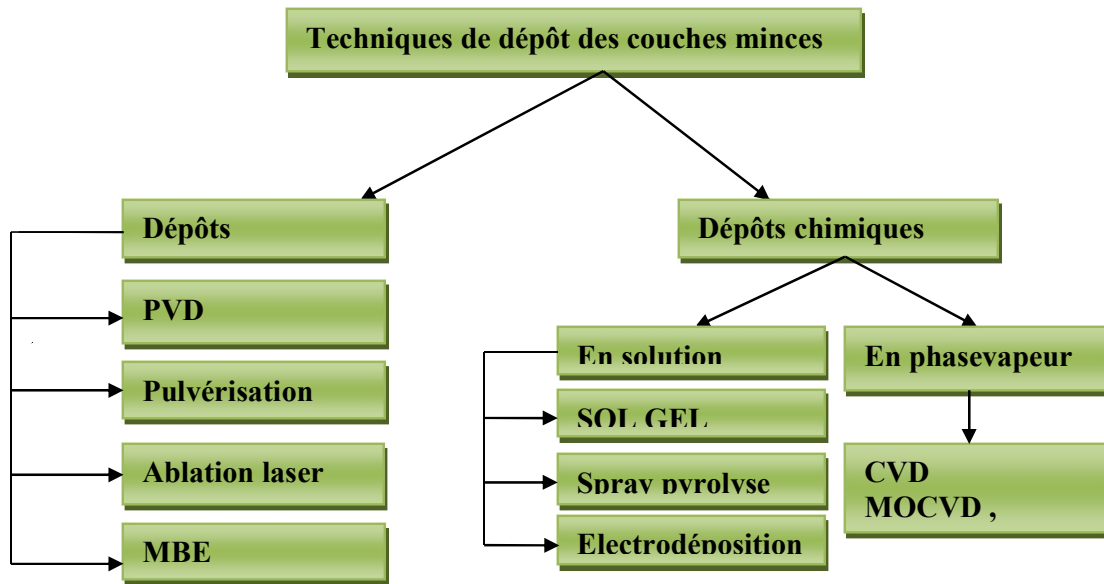


Figure I.4. Synoptique des différentes techniques de dépôt des couches minces

I.1.5.1: Dépôt physique en phase vapeur

Les dépôts physiques en phase vapeur [4] consistent à utiliser des vapeurs du matériau à déposer pour réaliser un dépôt sur un substrat. Le transport des vapeurs de la source au substrat nécessite un vide assez poussé de (10^{-5} à 10^{-10} Pa) afin d'éviter la formation de poudre ou toute forme de pollution.

➤ Dépôt par évaporation sous vide

Cette technique consiste à évaporer le matériau à déposer en le portant à une température suffisante. Dès que la température de liquéfaction est dépassée, il se trouve que la pression du matériau est sensiblement supérieure à celle résiduelle dans l'enceinte. Alors des atomes du matériau s'échappent et se propagent en ligne droite jusqu'à ce qu'ils rencontrent un obstacle. Cette rencontre peut-être le fait, soit d'une surface solide (substrat, paroi de l'enceinte) soit d'un atome ou d'une molécule se déplaçant dans l'espace. Dans le cas de rencontre d'une surface, il y aura séjour de l'atome sur la surface avec échange d'énergie et si la surface est sensiblement plus froide que l'atome il y a condensation définitive.

Méthode de déposition	Matériau déposé	Matériaux déposés typiques	Taux d'impureté	Vitesse de déposition	Température Aboutie	Coût
Thermique	Métal ou matériaux avec point de fusion bas	Au, Ag, Al, Cr, Sn, Sb, Ge, In, Mg, Ga, CdS, PbS, CdSe, NaCl, KCl, AgCl, MgF ₂ , PbCl ₂	Elevé	1~20 Å/s	~1800 °C	Bas
Faisceau d'électrons	Métaux et diélectriques	Zr, W, Ta, Mo, Al ₂ O ₃ , SiO, SiO ₂ , SnO ₂ , TiO ₂ , ZrO ₂ Bas 10~100 Å/s ~3000 °C Elevé	bas	10~100 Å/s	~3000 °C	Elevé

Tableau I-1 : Comparaison entre la technique d'évaporation thermique et celle d'évaporation par faisceau d'électrons [5]

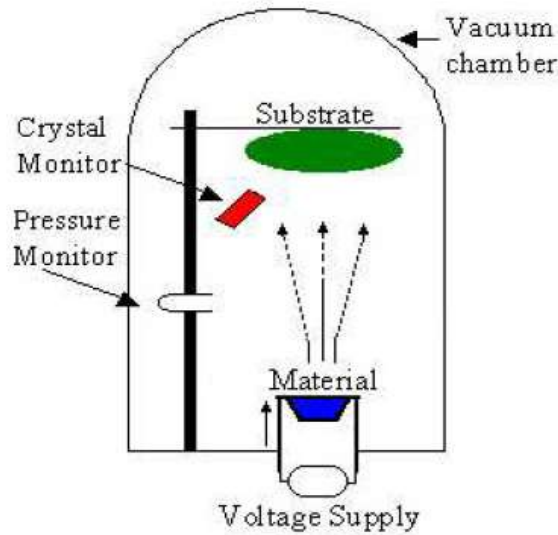


Figure I.5 : Dépôt par évaporation thermique [6] :

➤ Dépôt par pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique [7] est un procédé de dépôt utilisant un plasma froidluminescent dans un gaz sous pression réduite pour vaporiser un solide. La pulvérisation est basée sur l'érosion du matériau par les ions produits par la décharge lumineuse des gaz rares ; les ions Ar^+ sont les plus communément utilisés. Comme le solide à déposer passe en phase vapeur à la suite d'un processus mécanique (transfert d'énergie des ions incidents vers les atomes de surface au moment de la collision) plutôt que par un processus chimique, les matériaux simples ou composés, conducteur ou diélectrique peuvent être déposés par cette technique. Trois éléments essentiels constituent une installation de pulvérisation classique :

- Une enceinte de dépôt équipée pour la pulvérisation.
- Un système de pompage (primaire et secondaire) permettant une pression avant dépôt inférieure ou égale à 10^{-4} Pa.
- Un générateur de courant haute tension continu ou radiofréquence.

Le solide à déposer se présente sous la forme d'un disque de quelques millimètres d'épaisseur, appelé cible ; est soumis à un bombardement par des particules énergétiques. La cible est fixée sur une électrode refroidie par circulation d'eau (la cathode), qui est reliée à la borne négative du générateur. Parallèlement à la cible et à quelques centimètres de celle-ci, se trouve une seconde électrode (l'anode) utilisée en tant que porte substrat et connectée à la masse.

I.1.5.2: Dépôt Chimique**➤ Spray pyrolyse**

La technique du spray pyrolyse peut être utilisée pour la synthèse de couches minces. Cette méthode consiste à projeter une solution vaporisée de deux ou plusieurs composés réactifs à l'aide d'un atomiseur sur un substrat chauffé ce qui permet d'activer thermiquement la réaction chimique entre les composés réactifs de la solution pour former un dépôt solide sur le substrat [8]. La figure (I.5). Représente Schéma de la technique de spray pyrolyse

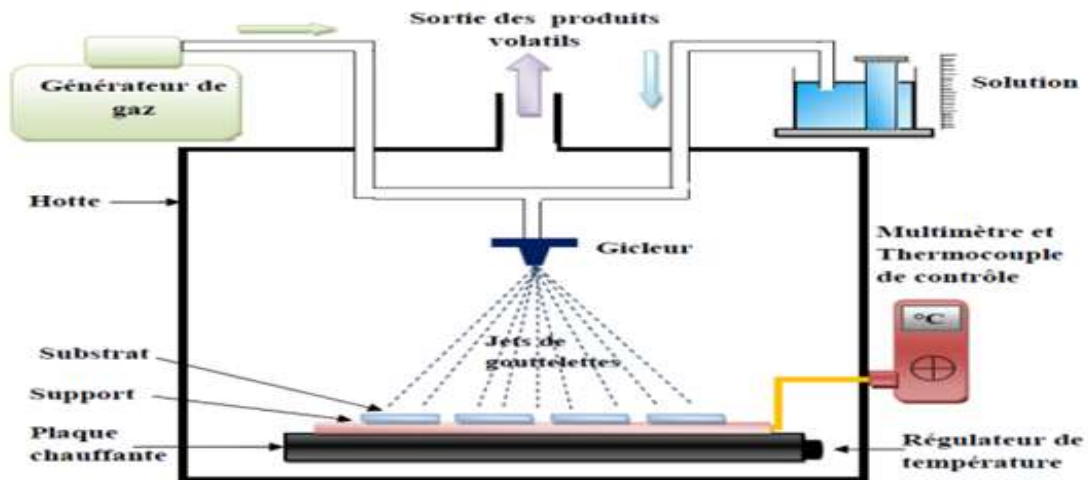


Figure I.6. : Schéma de la technique de pulvérisation spray pyrolyse

➤ **Méthode Sol-gel :**

Dans ce travail, le choix des méthodes d'élaboration des couches minces de TiO_2 c'est porté sur la méthode sol-gel suite aux multiples avantages.

1) Le principe de Sol-gel

La méthode sol-gel est une méthode très intéressante pour fabriquer des matériaux céramiques, des poudres, des fibres et des films minces. L'idée de base du procédé sol-gel est simple : un mélange de précurseurs liquides se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques relativement à basse température. Deux types de méthodes peuvent être mises en œuvre, conduisant soit à des gels colloïdaux, soit à des gels polymériques (figure I.6). Les précurseurs utilisés sont soit des sels inorganiques (chlorures, nitrates, etc....) soit des composés moléculaires (alcoolates, acétates, etc...). Ils sont dissous dans un solvant approprié. La solution obtenue est hydrolysée. On obtient soit une suspension colloïdale de fines particules, soit la formation d'un réseau de type polymère. L'hydrolyse mène à un gel qui après dessiccation conduit à un solide (xérogel). Celui-ci peut être transformé en un matériau pulvérulent, fibre, film ou verre par un traitement thermique approprié.

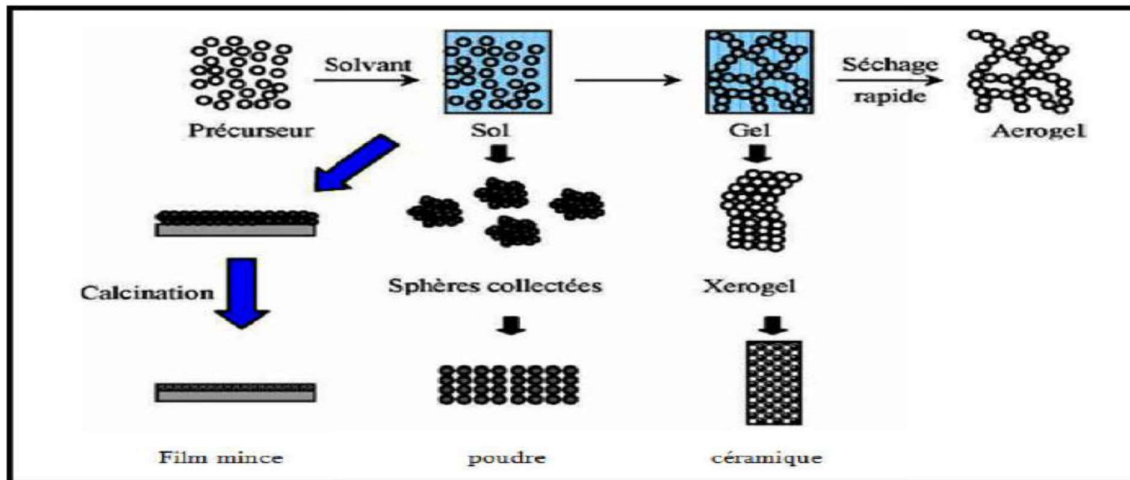


Figure .I.7: Etapes du procédé sol-gel [9].

2) voies du procédé Sol-gel :

Il existe deux voies de synthèse par Sol-gel :

- **Voie inorganique (ou colloïdale) :**

Menée à partir de sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures) en solution aqueuse. Cette voie est peu chère, mais difficile à contrôler ; raison pour laquelle elle est encore peu utilisée. Toutefois c'est la voie privilégiée pour obtenir des matériaux céramiques.

- **Voie métallo-organique (ou polymérique) :**

Elle permet à partir d'alkoxydes métalliques en solution organique, d'obtenir des gels. Cette voie est relativement coûteuse mais permet un contrôle assez facile de la granulométrie. Les précurseurs les plus souvent utilisés dans le procédé Sol-gel sont des alkoxydes métalliques de formule générale $M(OR)_n$ ou M : désigne un métal de valence n et R une chaîne alkyle de type $(-C_n H_{2n+1})$ [10].

Les précurseurs peuvent être d'une très grande pureté et présenter une solubilité élevée dans une grande variété de solvants organiques.

Dans les deux cas la réaction est initiée par hydrolyse, elle donne lieu à la formation

- 1) des groupes $M-OH$, puis intervient la condensation permettant la formation de liaisons $M-O-M$.

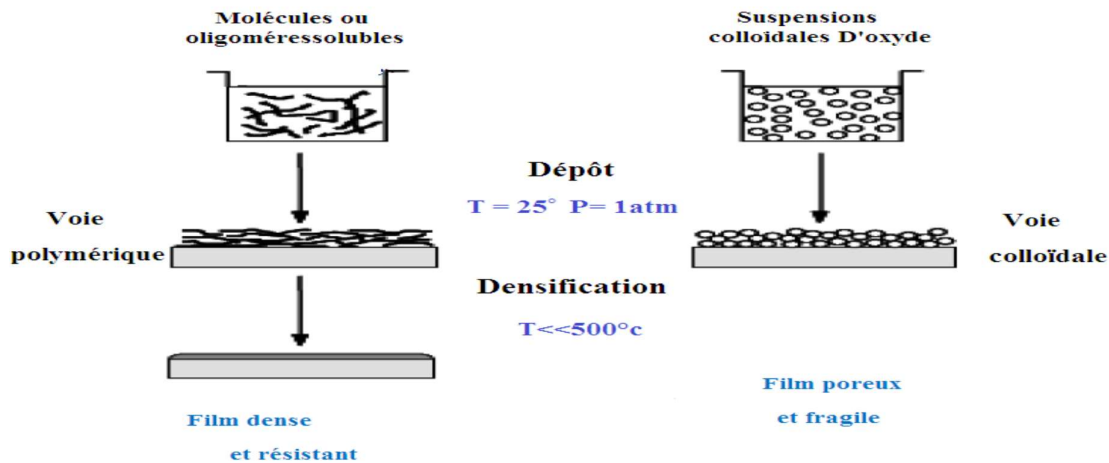


Figure I.8 : Procédé Sol-gel.

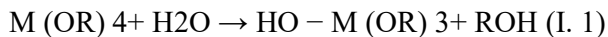
I.1.6 : Mécanismes réactionnels :

Le procédé sol gel repose sur deux réactions :

- l'hydrolyse qui correspond à la réaction d'activation.
- la condensation – polymérisation qui est l'étape de croissance des chaînes. [11].

a) L'hydrolyse

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



Cette réaction est initiée soit par ajout de l'eau ou un mélange alcool/eau à un alcoxyde métallique, soit par changement de PH de la solution ion [12].

b) condensation

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



Lorsque ces deux réactions sont achevées, on obtient un gel. La transformation de la solution en un amas polymérique solide est alors généralement appelée la transition sol-gel [13].

I.1.7 : La transition Sol-Gel :

Au cours de l'avancement des réactions d'hydrolyse et de condensation, des amas polymériques, dont la taille croît avec le temps, sont créés. Lorsque l'un de ces amas atteint une dimension infinie (c'est à dire de façon pratique la taille du récipient), la viscosité devient également infinie : c'est le point de transition Sol-Gel. A partir de cet instant, l'amas

infini (fraction gel) continue à grossir en incorporant les groupements polymériques les plus petits. Lorsque toutes les liaisons ont été utilisées, le gel est formé.

D'un point de vue macroscopique, la transition peut être suivie par le comportement mécanique de la solution. Elle se traduit par la divergence de la viscosité de la solution et d'une croissance de la constante élastique en phase gel G (ou module de Coulomb) [14]. L'évolution de la viscosité d'un sol et celle de son module de Coulomb, sont ainsi présentées schématiquement sur la figure I.8, en fonction du temps : à la formation complète du gel, la viscosité devient infinie, alors que la constante élastique tend vers sa valeur maximale. L'amas solide formé contient des masses liquides emprisonnées. Leurs éliminations se fait par l'évaporation [15].

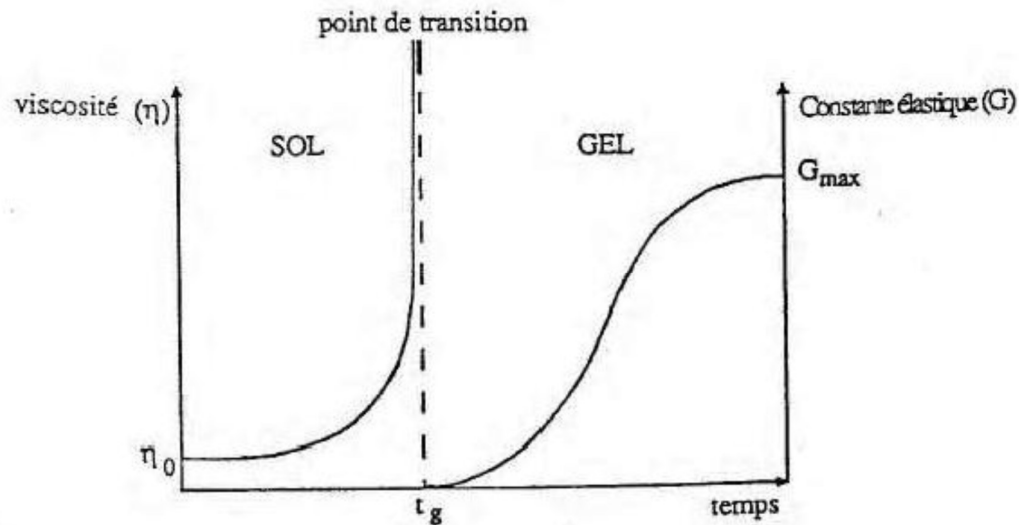


Figure I.9:Évolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel en fonction du temps

I.1.8. Dépôts des films minces par Sol-gel :

Plusieurs techniques peuvent être utilisées pour le dépôt de couches minces sur un substrat donné par voie sol-gel: le spin-coating, le drain-coating, et le dip-coating ayant chacune leurs caractéristiques propres.

Le choix de la méthode de dépôt dépend des caractéristiques des substrats tels que sa géométrie ou sa taille ainsi que les propriétés géométriques qu'on veut donner à la couche mince les deux méthodes présentées ci-dessous sont les plus utilisées.

I.1.8.1. Centrifugation (Spin-coating) :

La technique spin-coating consiste à réaliser, par centrifugation, une couche mince à partir d'une solution déposée en excès sur un substrat. La préparation d'une couche passe donc par quatre étapes essentielles : [16]

Le dépôt de la solution : ce dépôt s'effectue goutte à goutte à l'aide d'une micropipette.
 Le début de la rotation : la phase d'accélération provoque l'écoulement du liquide vers l'extérieur de substrat.

- La rotation à vitesse constante: elle permet l'éjection de l'excès de liquide sous forme de gouttelettes et la diminution de l'épaisseur du film de façon uniforme.
- L'évaporation des solvants volatils : Cette étape élimine les solvants emprisonnés.

Ces 4 étapes de dépôt d'une couche mince sont schématisées sur la figure: I.9

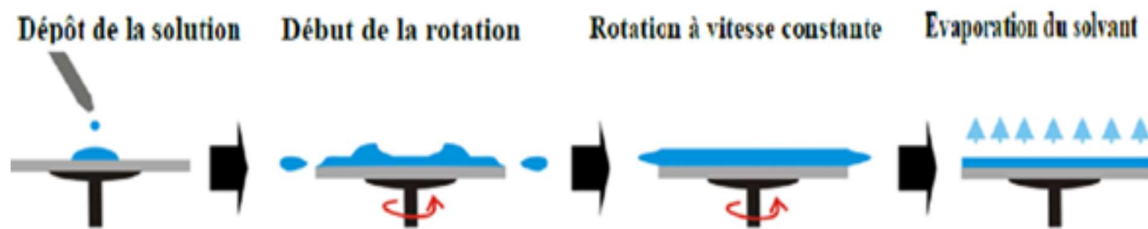


Figure I.10: Dépôt des couches minces par le procédé de centrifugation ou spin-oating.

I.1.8.2. Trempage –tirage ou dip-coating :

Son principe est illustré sur la figure I.10, est consisté à immerger le substrat dans le sol et à le retirer dans des conditions très contrôlées et stables, pour obtenir une couche d'épaisseur régulière. En effet, lors du retrait le liquide va s'écouler sur le substrat. A la fin de l'écoulement, le substrat sera recouvert d'une couche uniforme [17].

En plus, de la facilité la mettre en oeuvre, elle a la particularité de permettre des dépôts en couches sous champ magnétique, ce qui permet d'orienter les nanoparticules magnétiques au sein de la matrice ainsi formée.

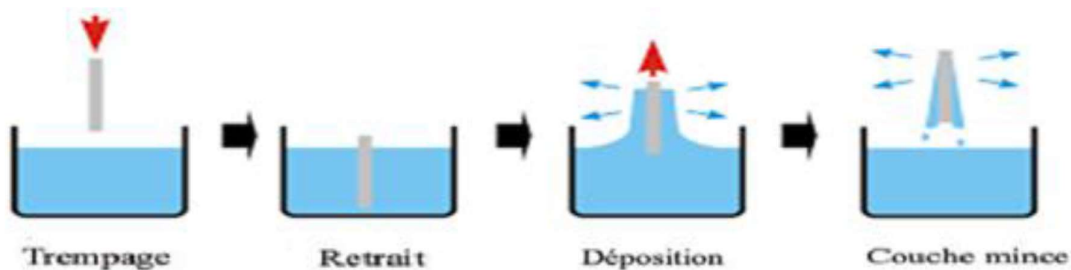


Figure .I.11 :Les différentes étapes de la technique dip-coating (trempage-retrait) [17].

I.1.9 : Densification des couches minces :

Cette étape du dépôt et de la formation des gels est suivie par deux autres opérations : le séchage et le recuit. Le séchage s’effectue à 150°C, il a pour but d’éliminer la quasi-totalité du solvant. Après le séchage, le gel subit un traitement thermique de recuit destiné à le transformer en un film céramique dense.

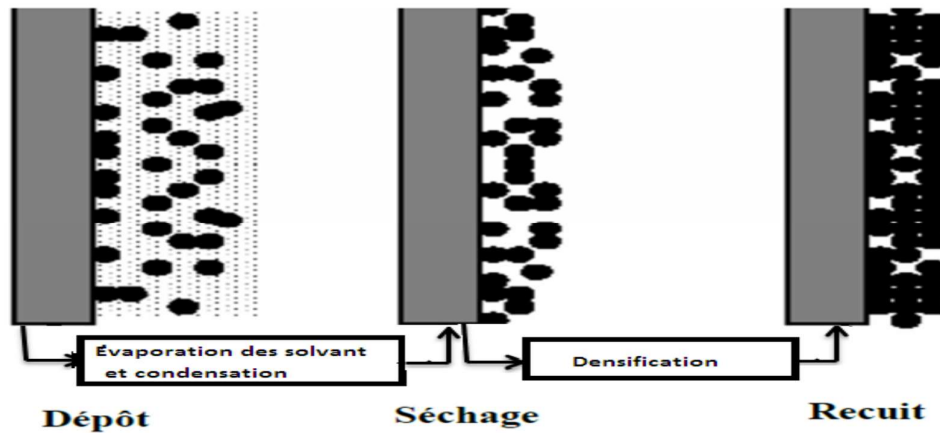


Figure I.12: Influence du séchage et traitement thermique sur la porosité des couches minces

I.1.9.1. le séchage des couches minces :

Le séchage de la couche déposée correspond à la suppression des solvants les plus volatils contenus dans les pores. Cette évaporation s’accompagne d’un effondrement de la structure provenant des forces capillaires p [18] induites à l’interface liquide-vapeur à l’intérieur des pores, comme l’illustre la (figure I.12). Les forces capillaires sont données par la relation suivante [19]

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

Avec:

γ : la tension superficielle du sol.

θ : l’angle de mouillage.

r : le rayon moyen des pores.

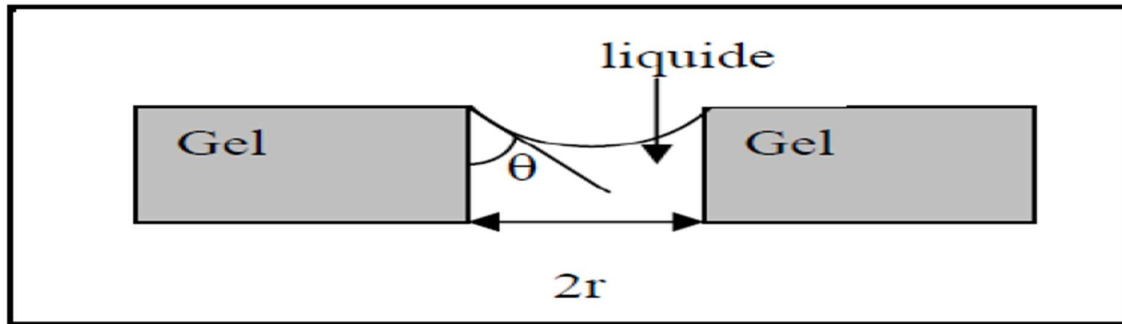


Figure I.13. Schéma de principe de l'apparition des contraintes lors du séchage.

Sachant que la taille des pores est faible (généralement de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres pour les couches minces), ces forces capillaires entraînent des pressions très élevées, estimées de l'ordre de 50 Mpa [20].

I.1.9.2. Traitement thermique :

Traitement thermique est séparé de la phase de séchage ; cette phase est primordiale dans la formation du matériau. Le recuit a deux fonctions principales : l'élimination des espèces organiques présentes dans la solution de départ et la cristallisation et densification du matériau.

I.1.10. Les avantages et les limites du procédé sol-gel

- **Les avantages :** Le procédé sol-gel est souvent préféré aux autres voies traditionnelles pour ses avantages, à savoir [21]:
 - Faible coût énergétique: les gels secs peuvent être obtenus à basse température;
 - Mise en oeuvre simplifiée: la viscosité des sols et des gels permet d'élaborer directement les matériaux sous les formes les plus variées: couches minces, fibres, poudres fines et matériaux massifs;
 - Des matériaux sur mesure: le contrôle des réactions de condensation en utilisant des complexants, des surfactants ou des dispersants, permet d'orienter la polymérisation et d'optimiser les caractéristiques du matériau en fonction de l'application envisagée ;
 - Grande pureté et homogénéité du matériau.
- **Les limites :**
 - Coût élevé des précurseurs ;
 - temps de processus longs ;
 - Manipulation d'une quantité importante de solvants. ;
 - Une étape de recuit est nécessaire et des résidus de carbones et autres composés peuvent persister. Certains précurseurs pouvant être dangereux pour la santé. (pour les matériaux Ultra purs, une étape de purification complexe est nécessaire).

- Faible épaisseur des couches, ainsi on doit effectuer plusieurs étapes de dépôt et de séchage afin d'obtenir une épaisseur de plusieurs centaines de nanomètres, ce qui multiplie les risques de craquelures car les premières couches déposées subissent toutes des séchages successifs.

I.2 . Le dioxyde de titane :

Le dioxyde de titane TiO_2 est un matériau semi- conducteur de type N ayant des propriétés physico-chimiques intéressantes dans plusieurs domaines. En plus de ça, il est très stable chimiquement, non volatil, non toxique, inflammable et il a à la fois un indice de réfraction élevée et constante diélectrique très élevée. Les propriétés de dioxyde de titane dépendent de plusieurs paramètres à savoir la nature de la phase, la structure cristalline et la cristallinité, les propriétés optiques et électriques [22].

I.2. Les propriétés du dioxyde de titane :

I.2.1. propriétés cristallographiques :

L'oxyde de titane sous des conditions de pression et de température, peut se présenter sous différentes formes allotropiques. Il appartient à la grande famille des oxydes (figure I.13), qui sont décrits comme ayant une structure cristalline déformée de type CS, le plus grand oxyde dans cette famille est TiO_2 qui existe sous différentes formes cristallines : le rutile, l'anatase, le brookite et un grand nombre de phases obtenues sous hautes pression [23] ;

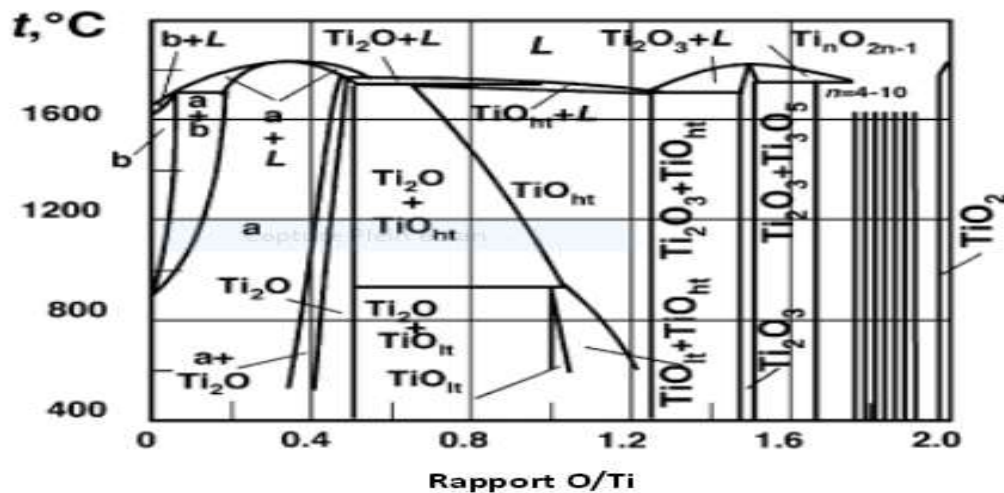


Figure I.14: Diagramme de phase du système Ti-O [24].

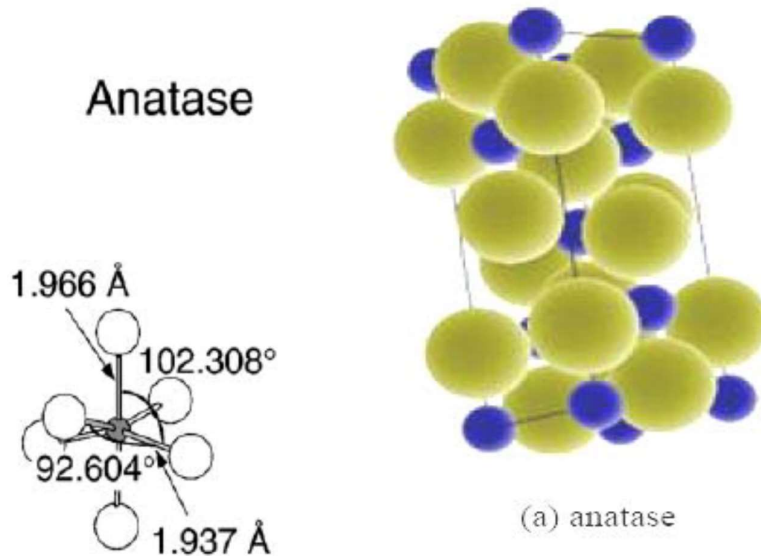
I.2.1.1. La structure anatase :

Le rutile et la brookite aussi bien que l'anatase ont la même chimie, mais ils ont des structures différentes. À températures élevées, aux environs de 800 °C, l'anatase se

transformera en rutile [25]. L'anatase partage plusieurs propriétés avec le rutile telles que la dureté et la densité [26].

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

La phase anatase est surtout utilisée pour sa tonalité bleutée, et sa compatibilité avec les azurants optiques. Elle est également moins abrasive que le rutile. La phase anatase a été peu étudiée, bien qu'elle intéresse beaucoup de chercheurs, à cause de son utilisation en photocatalyse et dans la technologie des cellules solaires. Récemment, des monocristaux d'anatase ont été synthétisés, et leurs études ont montré des propriétés électriques complètement différentes de celles du rutile. Ces observations sont en accord avec l'étude des propriétés électroniques et optiques des films minces d'anatase [27, 28, 29].



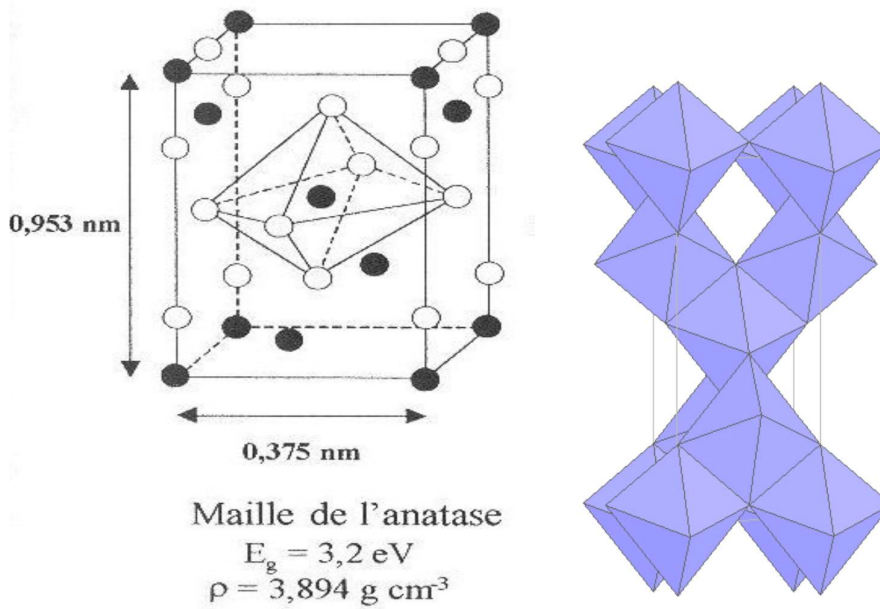
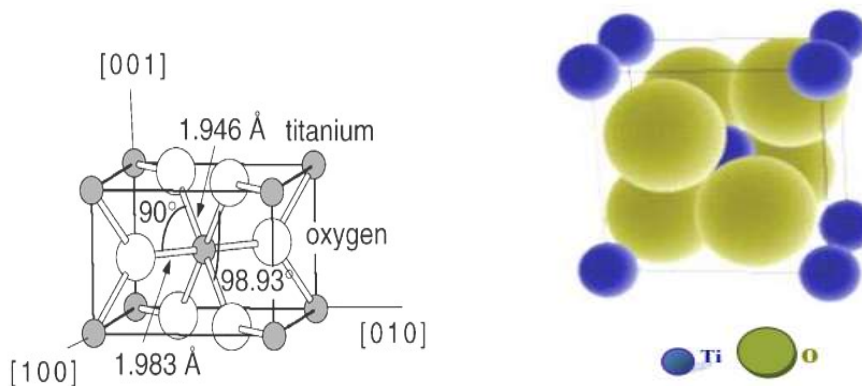


Figure .I .15 . La structure cristalline de l'anatase [30,14].

I.2.1.2. La structure rutile :

Le rutile est la forme la plus stable du dioxyde de titane, et il est produit à haute température Il est synthétisé et commercialisé depuis 1941. Il a un réseau tétraédrique de cations, des octaèdres d'oxygène entourent les cations. L'octaèdre TiO_6 partage une arête commune le long de l'axe $[001]$ et un sommet commun avec un autre octaèdre adjacent. Bien que le rutile soit un isolant, par l'ajout de petites quantités de Ti^{3+} , la conductivité électrique peut être induite via des interactions cation - cation ou Ti^{3+} - anion - Ti^{4+} . La distance inter-ionique moyenne dans le rutile est de 1,959 Å pour la liaison $\text{Ti}-\text{O}$, ainsi que 2,96 Å et 3,57 Å pour les liaisons $\text{Ti}-\text{Ti}$. Cette phase présente des activités photovoltaïques et photo catalytiques intéressantes [31,32,33].



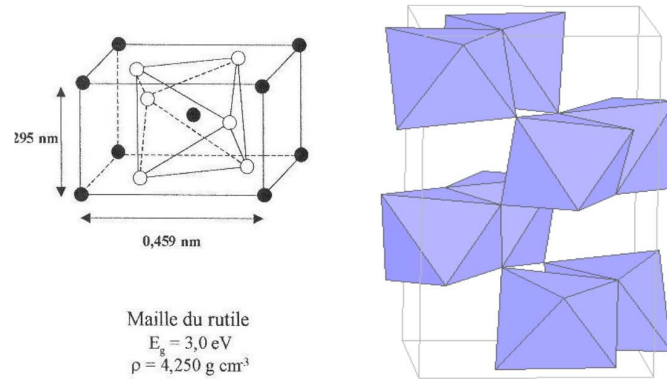


Figure . I .16. La structure cristalline de rutile [30,14].

I.2.1.3.La structure brookite :

Le brookite est orthorhombique avec une structure plus complexe, bien que les distances Ti-O soient similaires à celles des autres structures. Elle se forme à des températures plus basses que celles du rutile. A températures élevées, environ 800°C, le brookite se transforme en rutile. La brookite partage presque les mêmes propriétés que le rutile : la couleur, la dureté et la densité [29,34]. Cette phase a été peu étudiée. De plus, à l'heure actuelle cette phase présente peu d'intérêt aux yeux de la communauté scientifique.

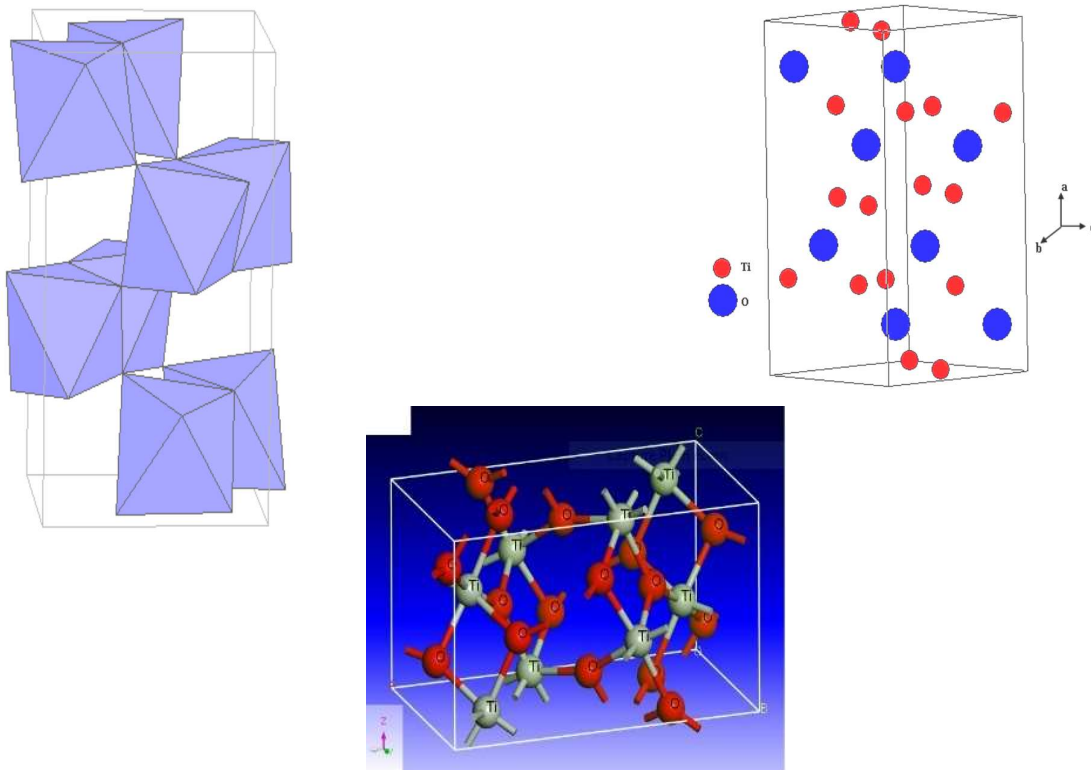


Figure .I .17 : La structure cristalline du brookite.

I.2.2. Paramètres physiques des différentes structures de TiO₂ :

Tableau. I.2. Caractéristiques des différentes structures de TiO₂ [30,35 ,36].

Propriétés	Anatase	Rutile	Brookite
Taille moyenne du cristal	0,14 à 0,17 µm	0,17 à 0,24 µm	/
Sous ton	Bleu	Bleu à crème	Brun foncé au noir verdâtre
masse volumique (g.cm-3)	3,84	4,26	4,17
masse moléculaire relative	79,9	79,9	79,9
Dureté (échelle de Mohs)	5,5 à 6,0	6,0 à 6,5	5,5 à 6,0
liaison Ti–O (Å)	1,917	1,959	1,9
liaison Ti–Ti (Å)	/	2,96	/
Structure	Quadratique	Quadratique	Orthorhombique
paramètres de maille (Å)	a = b = 3,784 c = 9,514	a = b = 4,549 c = 2,959	a = 9,184 b = 5,447 c = 5,145
Densité	3,89	4,27	4,12
Indice de réfraction	2,57	2, 75	2,586
Volume d'espace par unité TiO ₂ (Å ³)	34,1	31,0	32,2

I.2.3. Propriétés optique et photonique de TiO₂

Dans ce paragraphe nous allons intéresser aux propriétés optiques et photoniques. La réponse optique d'un matériau est déterminée par sa structure électronique, elle-même est entièrement liée à la structure cristallographique. Nous avons mentionné précédemment que le TiO₂ cristallise sous trois formes : rutile, brookite et anatase. Le TiO₂ est un matériau semi-conducteur avec une large bande interdite, les gaps du rutile, l'anatase et du brookite sont indirects et ont pour valeur 3,02 eV, 3,23 eV et 3,10 eV respectivement [37]. Avec ces valeurs de gap, les différentes structures du TiO₂ ont des indices de réfraction élevés, qui ont pour valeurs : rutile (2,605-2,903), anatase (2,561-2,488) et brook ite (2,583-2,700).

Tableau 1.3: Indice de réfraction et largeur de la bande interdite des différentes phases de TiO₂.

Phase	Rutile	Anatase	Brook ite
Indice de réfraction	2,605-2,903	2,561-2,488	2,583-2,700
Energie de gap (eV)	3.00	3.23	3.10

Le TiO₂ est un matériau privilégié dans le domaine des cristaux photoniques pour sa large bande interdite et son indice de réfraction 'élevé'. C'est un excellent photo-catalyseur pour la conversion de l'énergie solaire dans le domaine de l'UV. Les cristaux photoniques ont suscité un intérêt étendu pour leurs applications potentielles dans la manipulation de la lumière par des moyens non traditionnels basés sur les concepts photoniques de la structure de bandes [38]. Le gap optique est une autre caractéristique pour distinguer les cristaux photoniques, il s'agit d'une bande de fréquences où la propagation de la lumière est interdite [39]. Les cristaux photoniques à base de TiO₂ peuvent être considérés comme des miroirs pour leurs propriétés de réflexion (multi réflexion de l'onde) et sont de bons guides d'onde avec une faible Perte optique [40]. La qualité d'un guide d'onde dépend de ses pertes optiques.

La réflectance du TiO₂ de l'ultraviolet à l'infrarouge est montrée sur la figure I.17.

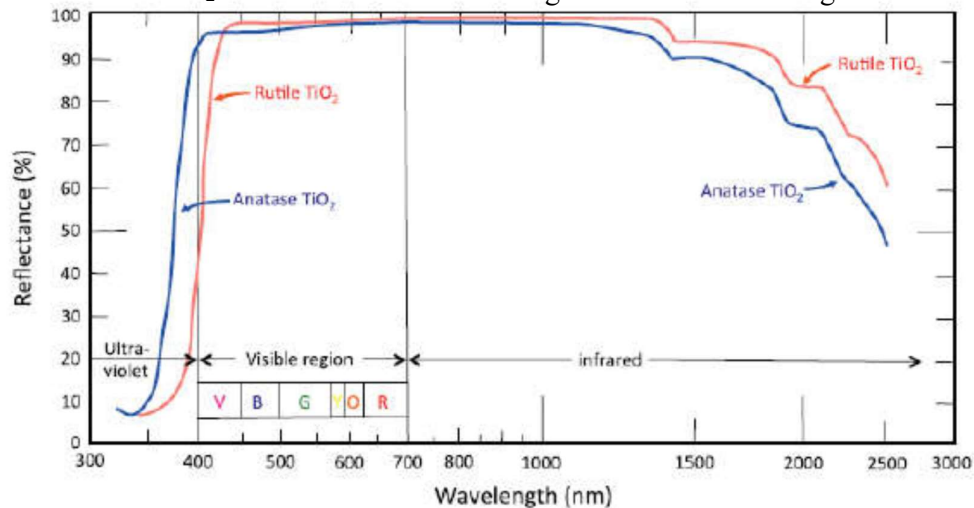


Figure. I.18.Réflectance du dioxyde de titane [29]

I.2.4. Applications du dioxyde de titane :

I.2.4.1 Application photocatalytique du TiO₂:

La définition correcte de la photocatalyse inclut le procédé de photo-sensibilisation par lequel une altération photochimique est réalisée sur une espèce chimique résultant de l'absorption initiale d'une radiation par d'autres espèces chimiques appelées photo-sensibilisateurs. La photocatalyse hétérogène met en jeu des photo-réactions à la surface du catalyseur. La photocatalyse hétérogène est un procédé complexe qui a fait l'objet de

nombreuses études de recherche. Comme pour tout procédé incluant des réactions en phase hétérogène, le procédé photocatalytique peut être divisé en cinq étapes :

1. Transfert des molécules réactives dispersées dans le fluide vers la surface du catalyseur ;
2. Adsorption des molécules réactives sur la surface du catalyseur ;
3. Réaction sur la surface de la phase adsorbée ;
4. Désorption des produits ;
5. Eloignement des produits de l'interface fluide/catalyseur.

Les réactions photocatalytiques avec le TiO₂, sont limitées à des longueurs d'ondes inférieures à 400 nm, c'est-à-dire dans l'ultraviolet UV figure (I .18).

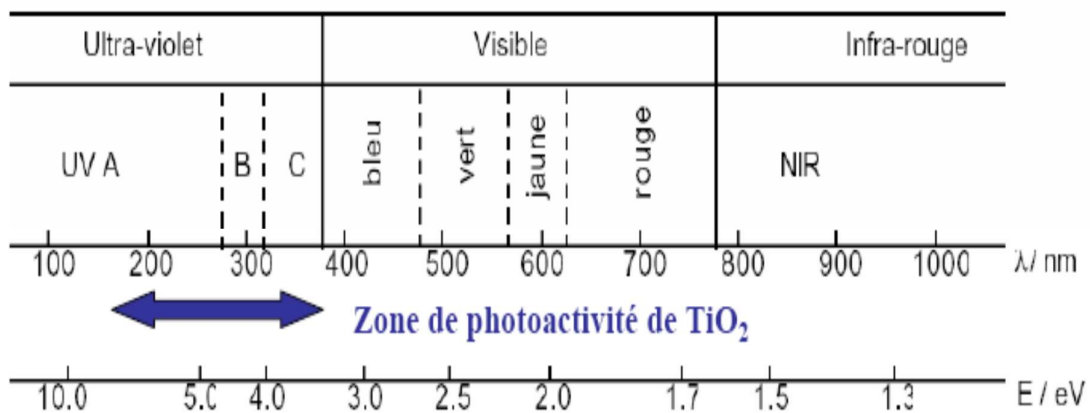


Figure .I.19 spectre de la lumière avec la zone d'action du TiO₂ [41].

Des matériaux pouvant travailler dans le visible sont plus souhaitables en termes d'utilisation de la lumière naturelle. En effet, seulement 5% de la lumière solaire est utilisée dans le cas de l'anatase. Pour cette raison, le dopage de TiO₂ anatase a été étudié pour déplacer son gap dans le visible.

Il a été montré que le dopage par différents métaux de transition comme V, Cr, Mn, Fe et Ni, permet un décalage vers le visible de la bande d'absorption du TiO₂. Ce décalage dépend de la quantité de dopant introduite. L'efficacité dans le décalage est la suivante : V, Cr, Mn, Fe, Ni. Ceci permet d'utiliser la lumière solaire plus efficacement et ce jusqu'à 20% à 30% de mieux [42,43].

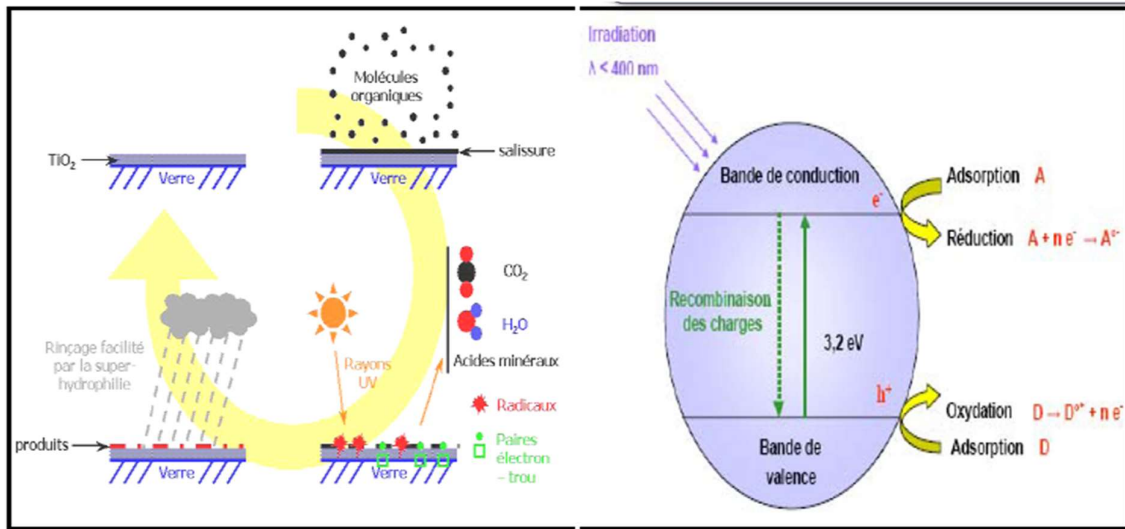
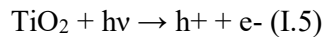


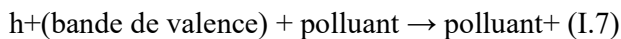
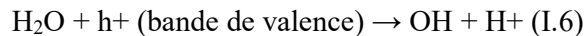
Figure .I .20. Principe de la photocatalyse hétérogène avec le semi-conducteur TiO₂ [44].

- **Mode d'action photo catalytique de TiO₂**

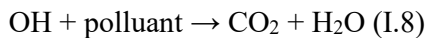
Le processus photo catalytique repose sur l'excitation de TiO₂ par un rayonnement lumineux de longueur d'onde inférieure à 387 nm, ce qui correspond à une énergie supérieure ou égale à la largeur de la bande interdite (3,2 eV) [45] :



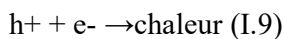
Un électron de la bande de valence est promu à la bande de conduction avec formation d'un trou positif (h⁺). Les trous réagissent avec l'eau et les polluants organiques adsorbés sur la surface de TiO₂, suivant les réactions (I.6) et (I.7) :



Les radicaux hydroxyles formés dans la réaction (I.6) participent également à la dégradation des polluants :



Il faut également considérer la réaction de recombinaison électron-trou dans le volume de la particule ou sur la surface :



La vitesse de formation des paires électron-trou sous l'impact des photons réaction (I.5) dépend de l'intensité de la lumière d'incidence et des propriétés optiques et physiques du photocatalyseur. La vitesse de diffusion des paires et leur taux de recombinaison dépendent de plusieurs facteurs, essentiellement structuraux : La composition allotropique [46], la cristallinité

[47], la taille des cristallites [48], et le taux de dopage ionique [49]. Ces facteurs ont une influence sur l'activité photocatalytique également. D'autre part, l'activité photocatalytique dépend de la nature chimique du polluant et de la complexité chimique de sa molécule [30].

I.2.4.2 Application dans les cellules solaires :

Dans le contexte mondial de développement des énergies renouvelables, la conversion photovoltaïque se positionne comme alternative prometteuse aux énergies fossiles en raison d'une ressource potentiellement inépuisable, par conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique, par exploitation de l'effet photovoltaïque qui apparaît à la jonction d'un semiconducteur. Le semiconducteur remplit donc deux fonctions: d'absorption de l'énergie solaire et séparation des charges électriques par la création d'une paire électron-trou. Pour cela, le semiconducteur doit être de grande pureté et exempt de défaut de réseau, faute de quoi la recombinaison de la paire est immédiate avant même la séparation de l'électron du trou. Le coût de la synthèse de ce type de matériau est donc assez élevé.

La découverte importante de Michael Grätzel [50], est à mettre au compte avec l'utilisation de TiO_2 en photovoltaïque. L'absorption de la lumière ne se fait que par la monocouche de molécules de colorant en contact avec le TiO_2 . Dans le cas d'une surface plane, à peine 1 % de la lumière incidente est absorbé. Pour augmenter l'absorption, la couche de TiO_2 est composée de nanoparticules de TiO_2 . La rugosité de la surface est beaucoup plus importante. Un nombre plus grand de molécules peuvent ainsi être adsorbées sur le TiO_2 tout en étant en contact avec l'électrolyte. Le rendement de conversion η dépasse 7 % sous 75 mW. La stabilité a été testée sur deux mois : la variation du courant délivré est inférieure à 10 % sur cette période. L'inconvénient de cette cellule réside dans la présence d'un électrolyte liquide organique. L'étanchéité de la cellule est l'un des points critiques pour le développement de cette technologie.

I.2.4.3 Application dans 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 [51,52]. Ou pour modifier l'indice de réfraction de la surface des verres [53,54]. Cette technologie est bien établie dans le domaine de l'optique intégrée sur verre.

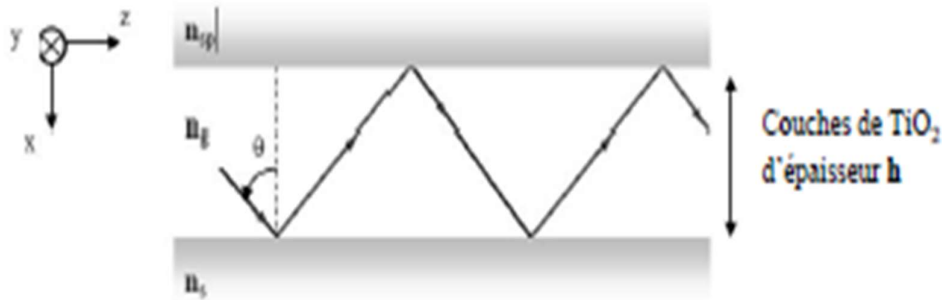


Figure .I .21. Schéma de propagation d'un rayon lumineux dans un guide d'onde planaire.

Où : $n_s > n_g > n_{sp}$

n_s : indice de réfraction de substrat

n_g : indice de réfraction de la structure guidante de TiO_2

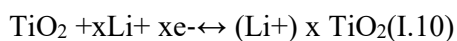
n_{sp} : indice de réfraction de l'air=1

h : épaisseur de la structure guidante

I.2.4.4.Application dans les systèmes électro chromes :

Soumis à un champ électrique, les matériaux électrochromes ont la propriété de changer de couleur, et ce de manière réversible. Ces systèmes permettent donc de moduler la transmission du flux lumineux. En effet, des dispositifs fonctionnant en réflexion équipent déjà les rétroviseurs des voitures haut de gamme. Bientôt des fenêtres intelligentes, permettant de contrôler la luminosité, seront sur le marché [55]. Dans le cas qui nous intéresse, les semi-conducteurs à base d'oxyde de métaux de transition et notamment le dioxyde de titane TiO_2 ,

Cette propriété résulte du changement d'état d'oxydation des cations métalliques qui composent l'oxyde. Selon que la structure de la couche mince de TiO_2 est amorphe ou cristalline, la transmission lumineuse sera modulée soit par absorption soit par réflexion. En fait, la structure des dispositifs électrochromes est complexe. Ils sont formés par la superposition de trois revêtements pris en sandwich entre deux plaques de verre conductrices. La variation de la transmission optique est généralement due à la coloration de la couche électrochrome lors de l'insertion de cations H^+ ou Li^+ [56], ce qui correspond à un oxyde de valence mixte, selon la réaction :



Les matériaux électrochromes possèdent donc une conduction mixte (ionique et électronique). Leurs propriétés dépendent de : la nature de la phase, taux de cristallinité,

teneuren eau... Ces différents paramètres sont contrôlés par les conditions d'élaboration des couchesminces. Vu les avantages de la méthode sol-gel et la souplesse de ses procédés, elle est appropriée à synthétiser ce type de matériaux.

I.3.Dopage du dioxyde de titane

Dans le domaine des semi-conducteurs, le dopage est l'action d'ajouter des impuretés enpetites quantités à une substance pure afin de modifier ses propriétés de conductivité ; Lamodulation de ces propriétés ne dépend pas seulement du type de dopant, mais aussi de saconcentration, de sa distribution dans le réseau de TiO_2 , de la technique et des conditions de préparation. Il existe plusieurs méthodes pour effectuer le dopage d'un matériau : par diffusion et par implantation ionique . Le dioxyde de titane peut être utilisé pur ou dopé avec des métaux ou des oxydes métalliques, et avec des non métaux.

I.3.1. Dopage cationique avec les métaux

Le dopage cationique du TiO_2 consiste à remplacer l'ion Ti^{4+} par un autre atome. Différentsmétaux ont été employés pour doper le dioxyde de titane, par exemple : les métaux de transition ; Fe (III), Cu, V, Ni, Cr, Au, Ag [57]. Ce type de dopage a montré à la fois des effets positifs et négatifs ; Plusieurs auteurs rapportent que ce type de dopage cationique diminue le seuil énergétique du TiO_2 en réduisant la largeur de sa bande interdite et augmente la recombinaison des charges (électrons et trous) [58]. Ces atomes sont utilisés du fait que leurs orbitales incomplètes 4f et 3d, respectivement créent un transfert des électrons du niveau 3d du dopant vers la bande de conduction du TiO_2 . Un autre avantage de ce dopage est la création de nouveaux niveaux d'énergie dans la bande interdite du TiO_2 .

I.3.2.Dopage anionique avec des non métaux

Les atomes non métalliques sont des atomes de substitution sur les sites oxygène tels que :C, N, F, S, Cl.Le point commun entre ces différents dopants est leur pouvoir de diminuer la largeur de labande interdite en introduisant des niveaux localisés proches de la bande de conduction ou labande de valence [59].

Bibliographique

- [1]. Hafdallah, Mémoire de Magister, Université Mentouri-Constantine, (Algérie), 2007
- [2] F. Hanini, Thèse de Doctorat, Université Mentouri-Constantine 1, (Algérie), 2014.
- [3] S. Ismat Shah, D. Glocker, “Handbook of Thin Film Process Technology”, Institute of Physics Publishing Bristol & Philadelphia, (1995).
- [4] R. Schmidt, *Rev. Sci. Instr.*, vol. 61, p. 1200, 1990.
- [5] E. Chen, «Thin film deposition,» *Applied physics 298r*, pp. 14,34, 2004.
- [6] «Physical Vapour Deposition,» 2014. [En ligne]. Available: <http://hist-materialer-ogenergi.wikispaces.com/Physical+Vapour+Deposition>.
- [7] C. VITELARU, CARACTÉRISATION DU PROCÉDÉ PLASMA DE PULVÉRISATION CATHODIQUE, Thèse, Laboratoire de Physique des Gaz et des Plasmas, Orsay, France, 2011.
- [8] : A. Bazine, mémoire de magister, Université des frères’ mentouri – Constantine1, 2017
- [9]. M. GUEMINI, Effets du dopage sur les propriétés de films minces du dioxyde de titane obtenus par le procédé sol-gel, Mémoire de Master, Université Larbi Ben M’Hidi Oum EL Bouaghi, (2013).
- [10]. K. BENYOUCEF, Préparation de catalyseurs nanostructurés à base d’oxydes de (Co, Mo, Ti et Si) par pulvérisation supercritique du sol. Application dans la transformation du cyclohexane, Thèse de Magister, Université M’Hamed BOUGARA-BOUMERDES, (2011).
- [11]. A. R. Benmezdad, Mémoire de Master, Université Mentouri-Constantine, (Algérie), 2012.
- [12]. K. Menasria, Mémoire de Master, Université Larbi Tébessi – Tébessa, (Algérie), 2015.
- [13]. S. Rabaste, Thèse de Doctorat, l’UNIVERSITE CLAUDE BERNARD-LYON 1, (France), 2003.
- [14]. F. Bosc, Thèse de Doctorat, UNIVERSITE MONTPELLIER II, (France), 2004
- [15]. D. Adnane, Mémoire de Magister, Université Mentouri-Constantine, (Algérie), 2005.
- [16]. C. J. Brinker, A. J. Hurd, G. C. Frye, P. R. Shunkand, et C. S. Ashley. *J. Ceram. Soc. Japan*, 99 (1991) 862.
- [17]. C. J. Brinker, A. J. Hurd, P. R. Schunk, G. C. Frye, et C. S. Ashley. *J. Non Cryst. Sol.*, 147 (1992) 424-436.
- [18]. C.J. Brinker, A.J. Hurd, K.J. Ward and U. Mackenzie, *Fundamentals of Sol –gel. Thin films formation*, Wiley, New York. (1988).
- [19]. E.J.A pope and J.D Mackenzie, *J. of non crystalline solids*. 87 (1986) 185.
- [20]. A. Otmani, thèse de doctorat, Lyon (1994).

- [21]. H. Dislich, Sol-gel - science, processes and products, Journal of Non-Crystalline Solids 80(1-3) (1986) 115-121
- [22]. S. H. Jeong, J.H. Park, B. T. Lee«Effects of Mg doping rate on physical properties of Mg and Al Co-doped $Zn_{1-x}Mg_xAl_{0.02}O$ transparent conducting oxide films prepared by rf magnetron sputtering». J. Alloys Compd. 617 (2014) 180–184.
- [23]. A. Das, P. G. Roy, A. Dutta, S. Sen, P. Pramanik, D. Das, A. Banerjee, A«Bhattacharyya, Mg and Al Co-doping of ZnO thin films : Effect on ultraviolet photo conductivity Mater». Sci. Semicond. Process. 54(2016)36–41
- [24]. A. J. Kulandaisamy, J. R. Reddy, P. Srinivasan, K. J. Babu, G. K. Mani, P. Shankar, J. B. B. Rayappan « Room temperature ammonia sensing properties of ZnO thin films grown by spray pyrolysis : Effect of Mg doping», J. Alloys Compd. 688 (2016) 422-429.
- [25]. Y.U. Ahn and al. Mater. Lett, 4578 (2003) 143.
- [26]. A. Fujishima, K. Honda, Nature, 238 (1972) 37.
- [27]. H. Berger, H. Tang, F. Levy. J. Crystal. Growth, 103 (1993) 108.
- [28]. H. Tang, K. Prasad, R. Sanjines, P.E. Schmid, F. Levy. J. App. Phys, 75 (1994) 2042.
- [29]. R. mechiekh, thèse de docteurat, Université Constantine (2007).
- [30]. C. Sarantopoulos, thèse de doctorat, Polytechnique De Toulouse (2007).
- [31]. A. Douayar, «Contribution à l'étude des propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de l'oxyde de zinc (ZnO) dopé (fluor, indium, aluminium et néodyme)».Thèse de doctorat, Université Mohammed V – Agadir, Maroc (2013).
- [32]. A. Toumiat, « Croissance et propriétés optiques des nanostructures de ZnO, thèse de doctorat». Université de Constantine, Algérie (2009).
- [33]. H. Ghorab, «Synthèse, Etude structurale : Acylation d'amines et Oxazolidinones dans l'eau, mémoire de magister». Université de Annaba, Algérie (2011)
- [34]. L. Castaneda, J.C. Alonso, A. Ortiz, E. Andrade, J.M. Saniger, J. G. Bañuelos, Mater. Chem. Physics, 77 (2002) 938.
- [35]. R.C. Weast, Handbook of chemistry and Physics, CRC Press 63 (1982).
- [36]. U. Diebold, Surface Science Reports, 48 (2003) 53
- [37]. S. Shimada, K. Miyazawa, M. Kuwabara, « An easy method for fabricating TiO₂ sol-gel photonic crystals using molds and highly concentrated alkoxide solutions». Jpn. J. Appl.Phys., Vol. 41 (2002), 291-293
- [38] C. Garzella, E. Comini, E. Tempesti, C. Frigeri, G. Sberveglieri, «TiO₂ thin Films by a novel solgel processing for gas sensor applications». Sens. Actuators B-Chem., Vol. 68 (2000), 189-196.

- [39] A. Mahroug, R. Amari, A. Boukhari, B. Deghfel, L. Guerbous, and N. Selmi, «Synthesis, Structural, Morphological, Electronic, Optical and Luminescence Properties of Pure and Manganese-Doped Zinc Oxide Nanostructured Thin Films : Effect of Doping». *J. Nanoelectron. Optoelectron.* 13, 732-742 (2018).
- [40]. TaharTouam, " Low Loss Sol-Gel TiO₂ Thin Films for Waveguiding Applications ", *Coatings* (2013).
- [41]. Mills, S. Lehunte. *Journal of photochemistry and photobiology*, 108 (1997) 1.
- [42]. M. Anpo, P. Tundo, P. Anastas, Eds.; In *Green Chemistry*; Oxford University Press, 2000.
- [43]. L. Zang, W. Macyk, C. Lange, W. F. Maier, C. Antonius, D. Meissner, H. Kisch, *Chem. Eur. J.* 6 (2000) 379.
- [44]. A. Danion, thèse de Doctorat, L'école centrale de Lyon (2004).
- [45]. H. Tang, K. Prasad, R. Sanjines, P. E. Schmid, F. Levy, *J. Appl. Phys.* 75 (1994) 2042.
- [46]. K. M. Schindler, M. Kunst, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 8222.
- [47]. M. Maeda, T. Watanabe, *Surface and Coatings Technology*. 201 (2007) 9309.
- [48]. C. B. Almquist, P. Biswas, *Journal of Catalysis*. 212 (2002) 145.
- [49]. W. Choi, A. Termin, M. R. Hoffmann, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 13669.
- [50]. O. Regan, B. Gratzel, *M. Nature*. 353 (1991) 737.
- [51]. M. Bahtat, J. Mugnier and C. Bovier, *Mater. Chem. Phys.* 32 (1992) 203.
- [52]. P. P. Hermann and D. Wildmann, *IEEE J. Quant. Electron*, 19 (1983) 1735.
- [53]. J. Szczyrbowski, G. Bräuer, 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.
- [54]. J. Szczyrbowski, G. Bräuer, M. Ruske, H. Schilling and A. Zmelty, New low emissivity coating on TwinMag sputtered TiO₂ and Si₃N₄ layers, *Thin solid films*, 351
- [55]. M. A. Aegelter, M. Menning, P. Muller, H. Schmidi, Revêtements fonctionnels déposés sur les verres par des techniques Sol-Gel, functional coating obtained on glass by Sol-Gel process, *Revue du Verre*, 6, (2000).
- [56]. J. LIVAGE, *L'actualité chimique*, 10 (1997) 4.
- [57]. Z. DAAS, Contribution à l'étude des propriétés de films TiO₂, Thèse de Magister, Université Mentouri – Constantine, (2010).
- [58] Adriana Zaleska, Doped -TiO₂: A Review, *Gdansk University of Technology*, 2, 157-164, *Recent Patents on Engineering* November 2008

[59] . F. HANINI, Etude des propriétés physiques de couches minces TiO₂ élaborées par différentes techniques, Thèse de Doctorat, Université Constantine 1, (2014).

Chapitre II

**Elaboration et caractérisation des
Couches minces**

Chapitre II : Elaboration et caractrisation des couche minces

II.1: Introduction:

Dans ce chapitre, nous donnerons des notions générales sur les couches minces, les méthodes d'élaboration et les techniques de utilisées dans la caractérisation des couche. L'élaboration d'une couche mince est une étape décisive, car les propriétés physiques du matériau résultant en dépendent, il est donc important de choisir la méthode d'élaboration la plus appropriée à l'application recherchée et de contrôler au maximum les conditions d'élaboration. Il existe plusieurs méthodes d'élaboration des couches minces, ces dernières peuvent être classées en deux catégories, des méthodes physiques (PVD) et des méthodes chimiques (CVD)

Dans ce travail, la méthode utilisée pour l'élaboration des couches minces de TiO_2 est la voie sol-gel, c'est la technique que nous avons choisi pour la préparation de dioxyde de titane (TiO_2) purs et dopées à chrome (Cr).

II.2. Elaboration des couches minces :

Dans ce chapitre, nous visons d'un part l'élaboration des couches minces d'oxyde de titane(TiO_2) dopé à chrome (Cr), obtenues par la voie Sol-Gel, et d'autre part de décrire les principes des différentes appareillages de caractérisation utilisées au cours de ce travail.

II.2.1. Les éléments chimiques impliqués dans la formation de solutions :

Dans notre travail nous avons utilisé différentes solutions préparée à partir de produits chimiques. Nous allons donner certaines de leurs propriétés physiques et chimiques dans les tableaux suivants (tableau II.1, II.2) [1].

- ❖ **TTiP** : sa décomposition conduit à la formation d'oxyde de titane. Il est utilisé comme un précurseur [1].

Tableau II.1. Quelques propriétés physiques et chimiques de TTiP (Isopropoxyde de titane)

Formule chimique	$\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$
Forme	Liquide
Couleur	Transparent
Densité	$0,96\text{g}/\text{cm}^3$
Refractiveindex (n_d)	1,46
Masse molaire	$284,219\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Chapitre II : Elaboration et caractrisation des couche minces

❖ **Ethanol** : alcool comme un solvant.

Tableau II.2. Quelques propriétés physiques et chimiques de l'éthanol.

Formule chimique	Ti(OCH ₂ CH ₂ CH ₃) ₄
Forme	Liquide
Couleur	Incolore
Masse molaire	46.08g/mol
Densité à 20°C ⁰	0.789g/cm ³
Point d'ébullition	78.3C ⁰

❖ **Acide nitrique** :

Tableau II.3. Quelques propriétés physiques et chimiques de HNO₃

Formule chimique	HNO ₃
Forme	Liquide
Couleur	Incolore
Masse molaire	63.02 g/mol
Densité à 20°C ⁰	1.41 g/cm ³
Point d'ébullition	86 C ⁰

II.2.2. Préparation de la solution :

La solution conduisant au dépôt de couches minces de TiO₂ a été préparée à partir du précurseur d'isopropoxyde de titane : Ti(OCH(CH₃)₂)₄, de l'isopropanol : CH₃CHOHCH₃. Afin de diluer le composé précédent, de l'acide nitrique HNO₃ pour stabiliser l'isopropoxyde de titane en le complexant. Et enfin, on verse de l'éthanol absolu dans la solution pour obtenir un sol moins visqueux. Cette solution est transparente de couleur jaunâtre et légèrement visqueuse. Pour doper la solution par le chrome (0,2% ; 0,4% ; 0,6% ; 0,8% ; 1%) on a utilisé un précurseur adéquat : chlorure d'étain. On peut l'ajouter directement avant l'éthanol absolu.

Le précurseur utilisé dans la préparation des sols de TiO₂, est le Ti(OCH₂CH₂CH₃)₄ (TTIP). Les autres réactifs utilisés sont l'éthanol absolu (99,8%), l'acide (HNO₃, 56%, Stinnes Chemicals-Deutschland) et l'eau distillée. Pour chaque sol, deux solutions, Sa (en référence à l'alcoxyde), Se (en référence à l'eau) et ont été préparées séparément et dans l'ordre, Sa suivie de la préparation de Se. La solution Sa qui contient le mélange de (20 ml) l'éthanol absolu et (4ml) TTIP. La solution Se, qui contient le mélange de (5ml) l'éthanol et (250ul) l'eau distillée,

Chapitre II : Elaboration et caractrisation des couche minces

il va donner solution blanche, On ajoute goutte à goutte acide Nitrique (300ul). Le mélange est agité 1h, il va donner solution transparente. Pendant l'agitation, le bécher est couvert, par un para film, pour éviter toute sorte decontamination et l'évaporation de l'éthanol. Ensuite, laissez-le emballé pendant 24 heures.

II.2.2.1. Préparation de la solution de TiO_2 pur :

Une solution de TiO_2 pur a été préparée à partir de $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$, $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$, d'acide nitrique(HNO_3) et de ethanolabsolute . L'organigramme suivant représentant les différentes étapes de préparations de cette solution (**Figure II.1**)

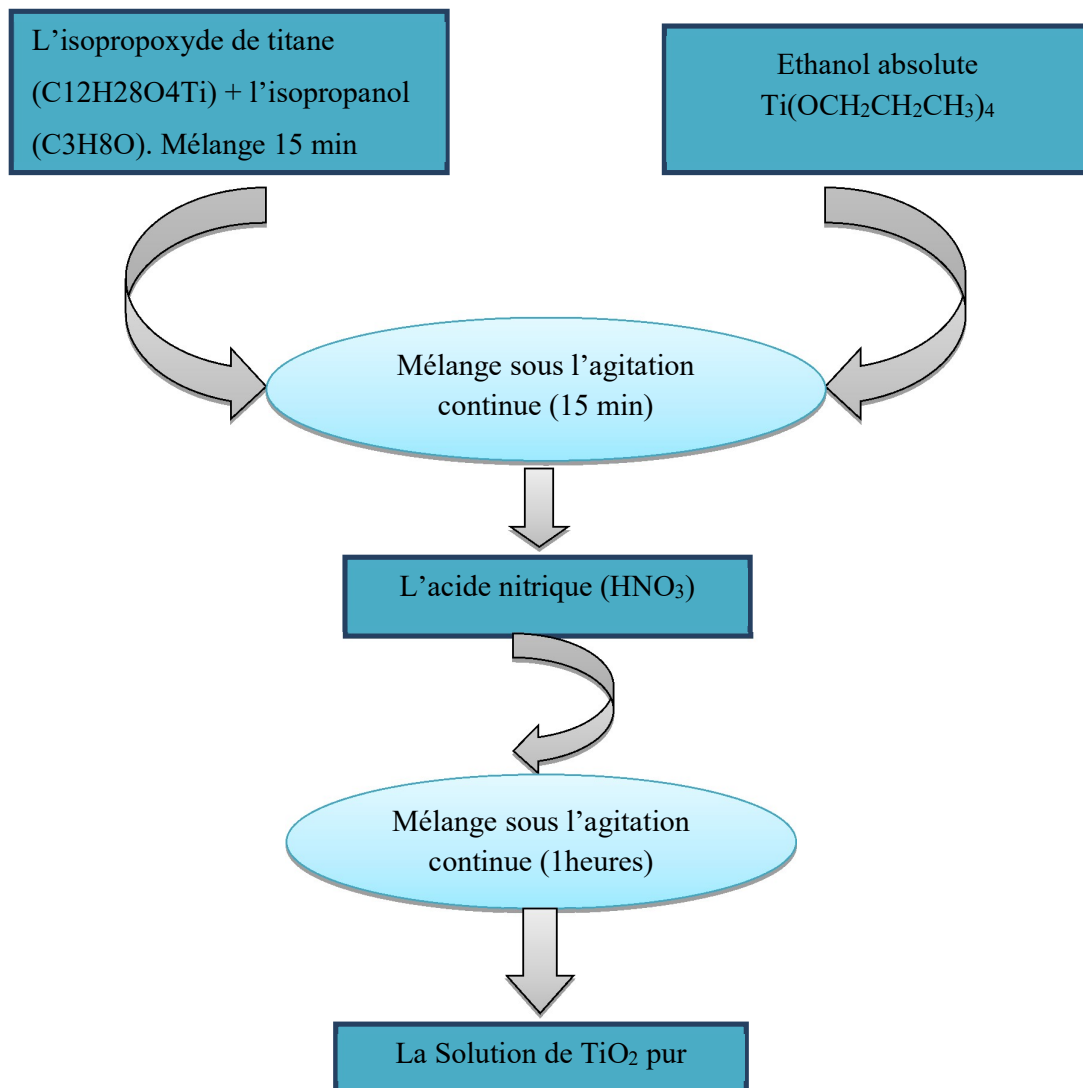


Figure II.1 : Préparation de la solution de TiO_2 pur.

II.2.2.2. Préparation de la solution de TiO_2 dopé :

Chapitre II : Elaboration et caractrisation des couche minces

La solution de TiO_2 dopé d'étain a été préparée à partir de TiO_2 , $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$, HNO_3 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ et le Méthanol (CH_3OH). L'organigramme suivant représente les différentes étapes de préparations de cette solution (Figure II.2).

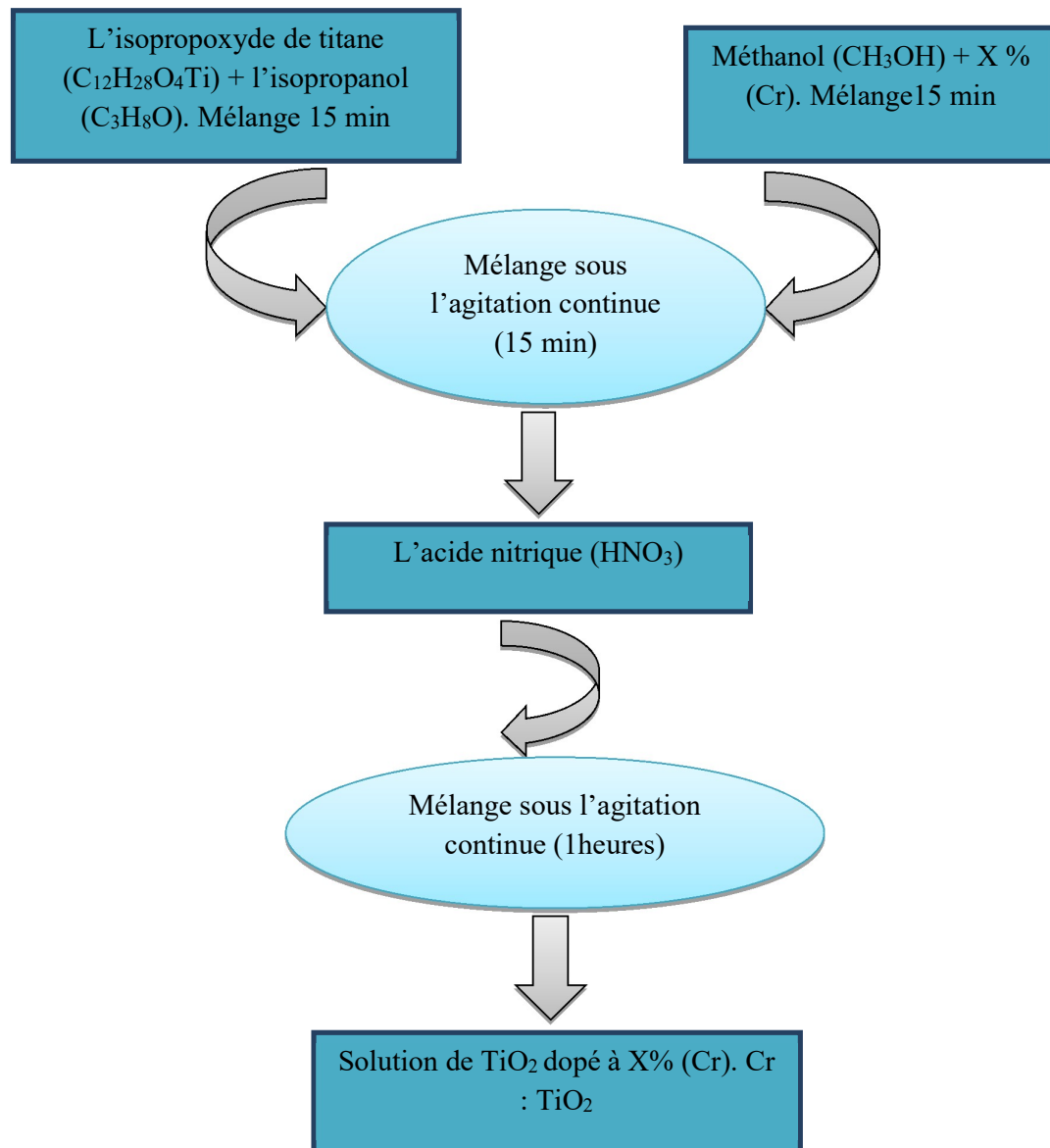


Figure II.2 : Préparation de la solution de TiO_2 dopée à Cr .

II.2.3. Préparation des substrats :

II.2.3.1. Choix des substrats :

La nature chimique, la rugosité et la propreté de la surface du substrat sont des facteurs dont il faut tenir compte pour obtenir des films minces de haute qualité et avec une bonne adhérence. Il faut, bien entendu, que la mouillabilité du sol liquide sur le substrat soit bonne et

Chapitre II : Elaboration et caractirisation des couche minces

que la composition chimique du substrat n'entraîne pas la contamination du film mince déposé. Ceci nous a amené à choisir les substrats en verre dans notre étude. D'autre part, il est bien connu que les substrats en verre s'adaptent bien pour la caractérisation optique de nos films.



Figure II.3 : Les substrats de verre.

II.2.3.2. Nettoyage des substrats :

Le nettoyage des substrats est une étape très importante car la moindre impureté peut engendrer la contamination et/ou le décollement des couches déposées : il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière. Il faut aussi vérifier l'état de la surface du substrat, qui ne doit comporter aucune rayure, ni défaut de planéité [2].

Le nettoyage de la surface du substrat en verre se fait comme suit (Figure II.4) :

- ✓ Immersion dans un bain savonneux sous ultrasons pendant 5 minutes ;
- ✓ Immersion dans l'acétone pendant 5 minutes ;
- ✓ Rinçage à l'eau distillée;
- ✓ Nettoyage avec acide nitric HNO_3
- ✓ Rinçage à l'eau distillée;
- ✓ Lavage dans le méthanol dans un bain à l'Ultrason ensuite ils sont nettoyée dans un bain d'eau distillée ;
- ✓ Séchage à l'aide d'un séchoir et papier joseph.

Chapitre II : Elaboration et caractirisation des couche minces

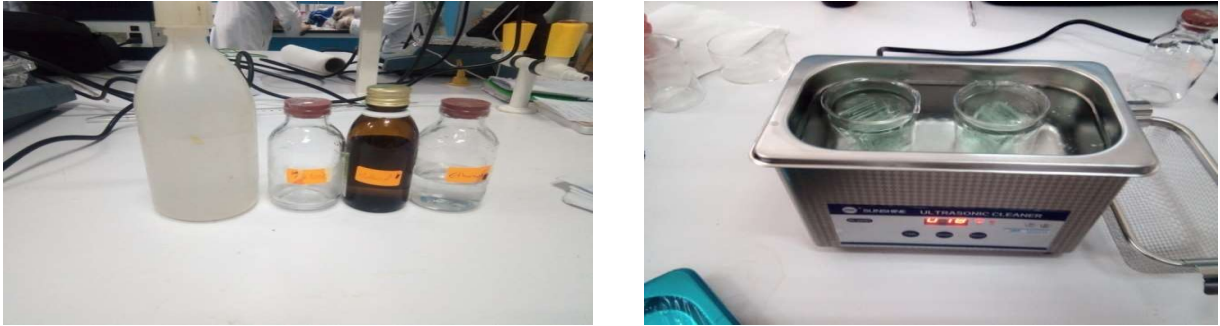


Figure II.4 : Appareil ultrason et les matériaux utilisé dans le nettoyage des Substrats

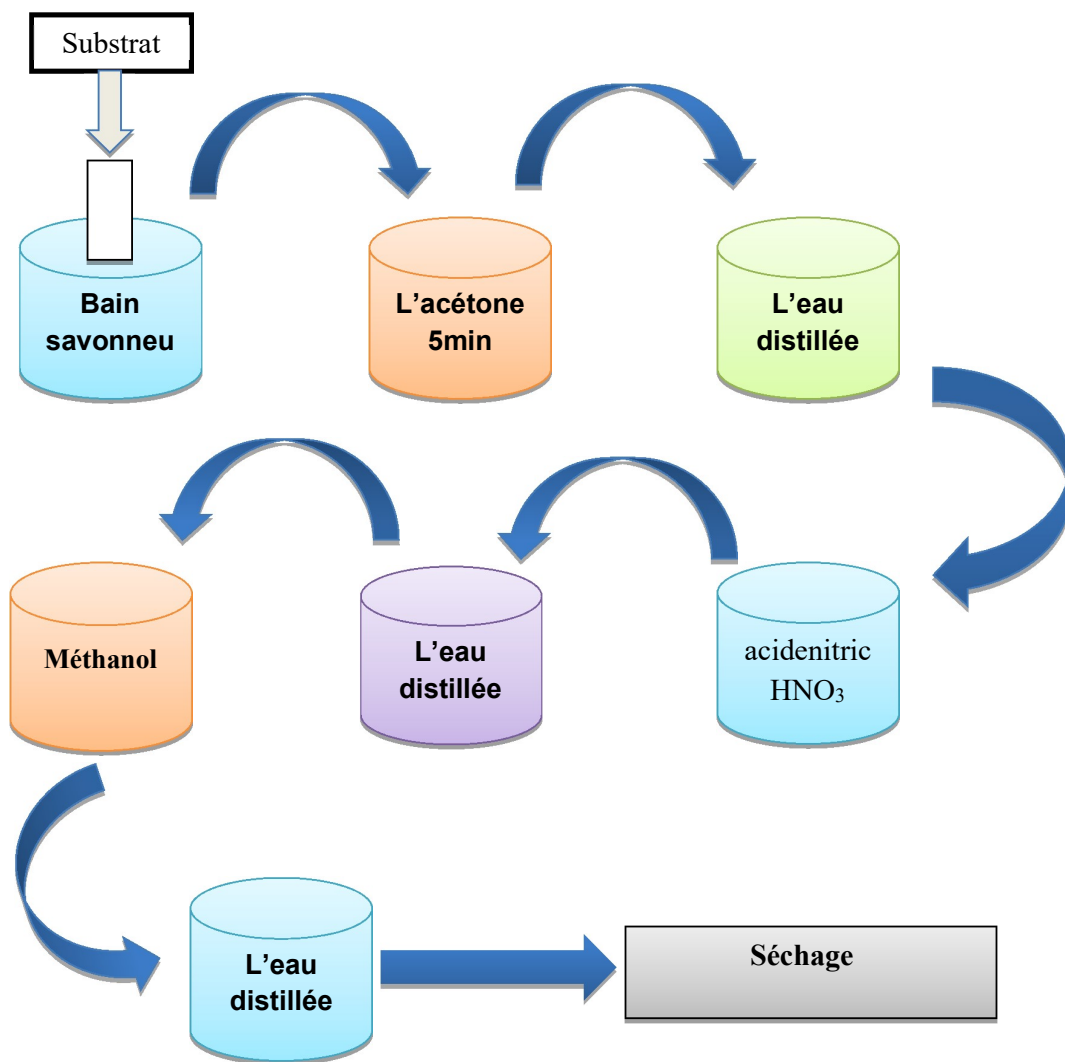


Figure .II.5 : L'opération de nettoyage et séchage des substrats.

Chapitre II : Elaboration et caractirisation des couche minces

II.2.4 . Dépôt des couches minces :

Le dépôt des films minces de TiO_2 sur les substrats de verre par la voie sol-gel, s'effectue au laboratoire d'étude des matériaux et à l'aide d'un montage de Dip-coting présentée sur la figure II.6.

Dans cette technique, quelques gouttes de la solution se distribuent de façon uniforme sur la surface du substrat placé sur le dispositif, puis la rotation du substrat entraine l'étalement du liquide. la durée de rotation est environ 1 minute, puis pour chaque couche on sèche l'échantillon sur une plaque chauffante à une température $150c^\circ$ pendant 10 min.



Figure II .6: Le dispositivedip-coating

II.2.5. Trempage-retrait «Dip-coating»

Cette technique consiste simplement à immerger le substrat dans la solution contenant le « sol » et à le retirer dans des conditions très contrôlées et stables pour obtenir un film d'épaisseur régulière. En effet, lors du retrait le liquide va s'écouler sur le substrat. A la fin de l'écoulement, le substrat sera recouvert d'un film uniforme [3].

Chapitre II : Elaboration et caractrisation des couche minces

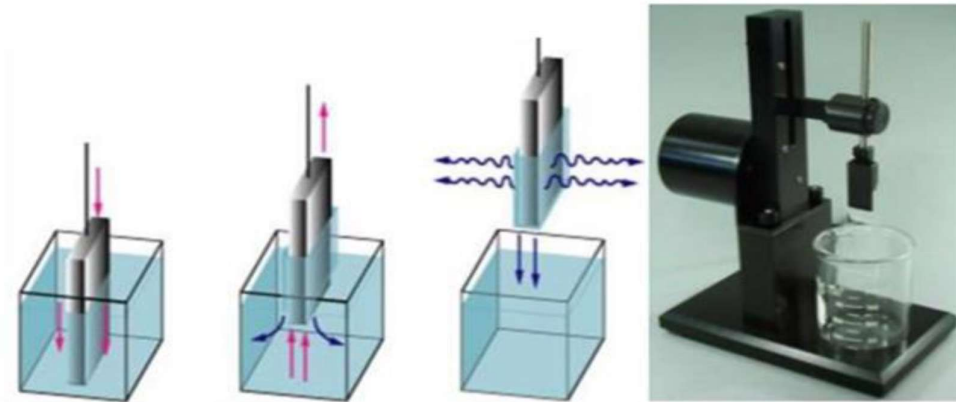


Fig.II.7 :Principe du dip-coating et influence de la vitesse de tirage sur l'épaisseur des films.

II.2.6. Traitement thermique des couches minces

II.2.6.1. Le séchage de la couche déposée

Le processus de séchage des couches minces présentés est une étape très importante afin d'obtenir des matériaux de qualité ;Le séchage s'effectue à la température 150 °C pendant 10min, nous répétons ce processus quatre fois.

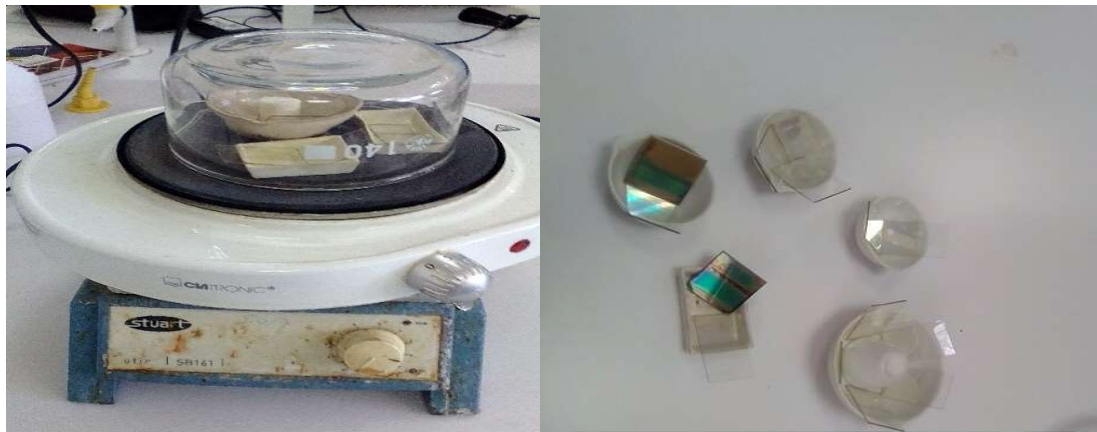


Figure II .8 :Résistances utilisé pour le séchage.

II.2.6.2. Recuit thermique des couches minces

Le traitement thermique opéré après l'élaboration des aérogels monolithiques permet d'éliminer les résidus des précurseurs utilisés dans le sol.Le traitement thermique permet également de densifier le matériau et éventuellement de le cristalliser dans la phase désirée. Dans notre cas, le traitement thermique est réalisé dans un four à atmosphère naturel.

Pour éviter un chauffage rapide qui pourrait modifier les processus de cristallisation du composé, le four est réglé de sorte que la température désirée (450°C) soit atteinte après une

Chapitre II : Elaboration et caractrisation des couche minces

durée de 1h. Une fois la température du four est atteinte, les échantillons y sont restés pendant 4h. Après le recuit, les échantillons ont subi un refroidissement conventionnel.



Figure II.9 : Four utilisé pour le recuit.

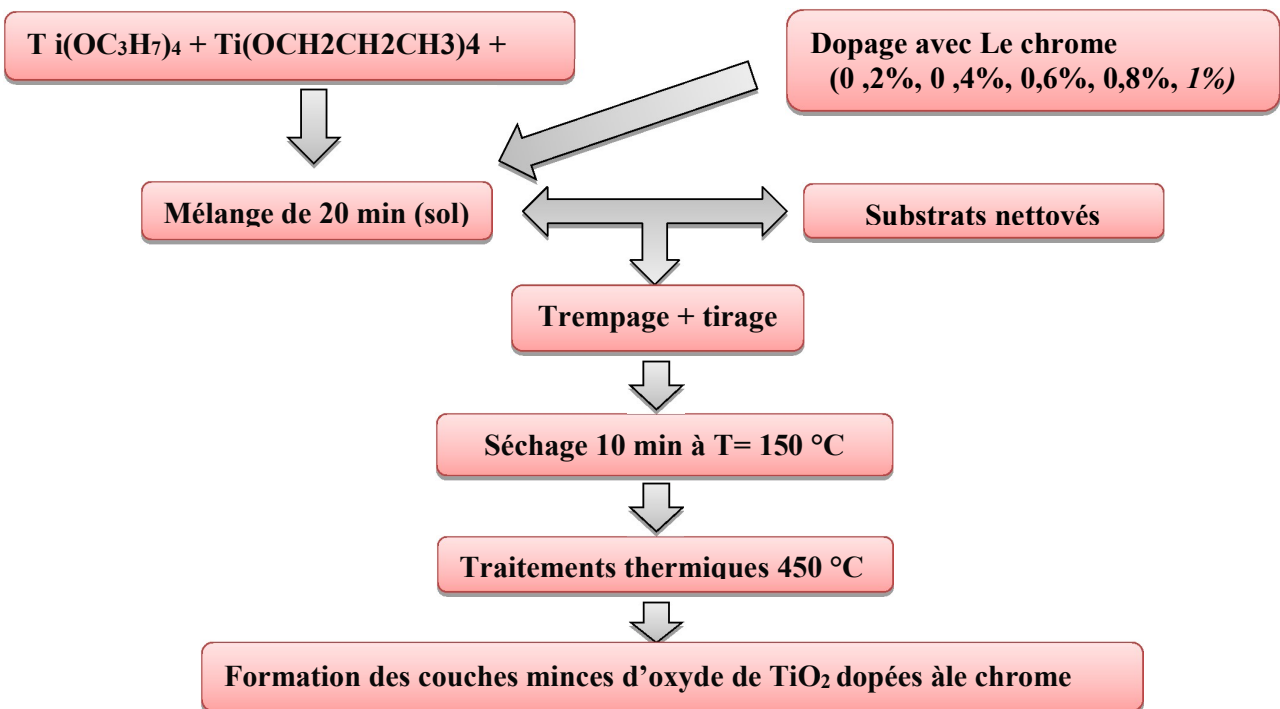


Figure II.10: Différentes étapes de préparation des couches minces d'oxyde de titane dopées chrome.

Chapitre II : Elaboration et caractérisation des couche minces

II.3. Les techniques de caractérisation:

Il existe plusieurs techniques de caractérisation structurales, morphologique et optiques. Dans cette section nous présenterons les différentes techniques que nous avons utilisées pour la caractérisation des couches minces de l'oxyde de titane (TiO_2).

II.3.1. Spectroscopie UV-Visible

La spectrophotométrie UV-Visible repose sur l'interaction du rayonnement électromagnétique et de la matière dans le domaine spectral de l'UV-Visible et proche infrarouge. Cette technique permet la mesure de la transmittance (absorbance) et /ou de la réflectance optique du matériau et la détermination de l'énergie du gap (E_g) des couches minces.

II.3.2.1. Principe de fonctionnement

Les mesures expérimentales sont réalisées grâce à un spectrophotomètre UV-Vis de type UV 3100PC Shimadzu à double faisceau. C'est un système conçu pour l'analyse des revêtements et couches minces, biologie, du verre de haute performance, et des composants à la recherche et à la fabrication.

Le principe du spectrophotomètre est schématisé sur la Figure II.11.

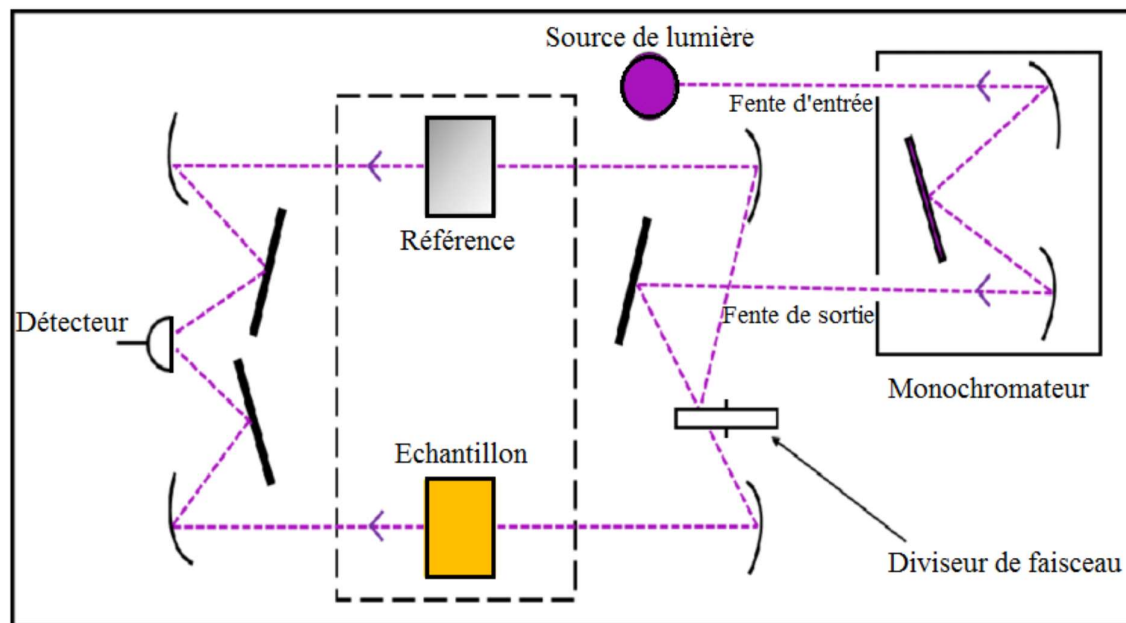


Figure II.11. Représentation schématique d'un spectrophotomètre UV-VIS-NIR.

Nous avons enregistré des courbes représentant la variation relative de la transmittance (%) en fonction de la longueur d'onde (nm) dans le domaine de l'UV-visible. L'exploitation de ces courbes nous permet de déterminer certaines caractéristiques optiques du film analysé: le

Chapitre II : Elaboration et caractérisation des couche minces

seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, la largeur de la queue de bande de valence et l'indice de réfraction.

A partir du spectre de transmission d'une couche, on peut calculer le coefficient d'absorption α et le coefficient d'extinction K du matériau qui la constitue en utilisant la relation de Bouguer-Lambert-Beer, ou souvent appelée tout simplement la loi de Beer [4]

$$T = e^{-\alpha d} \dots\dots\dots (II .1)$$

d : épaisseur de la couche.

α : Coefficient absorption.

➤ Mesure de l'épaisseur

Par spectroscopie de transmission Comme cité auparavant, on peut mesurer l'épaisseur d'un échantillon par la spectroscopie de transmission dans l'intervalle UV visible - IR. L'épaisseur de la couche est déterminée à partir de la relation [5] :

$$d = \frac{\gamma_1 \gamma_2}{2(\gamma_2 n_2 - \gamma_1 n_1)} (II .2)$$

λ_1, λ_2 sont les longueurs d'ondes de deux maxima consécutifs (**figure II-12**), n_1, n_2 sont les indices de réfraction de la couche pour les longueurs d'onde λ_1, λ_2 ces deux indices peuvent être tirés de la relation :

$$n_{1,2} = [N + (N^2 - S^2)] (II .3)$$

S : indice de réfraction du substrat.

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

$$N_{1,2} = 2S \left[\frac{(T_M - T_m)}{T_M * T_m} \right] + \left(\frac{S^2 + 1}{2} \right) (II .4)$$

T_M : la transmission maximale.

T_m : la transmission minimale qui se trouve entre les deux maximales

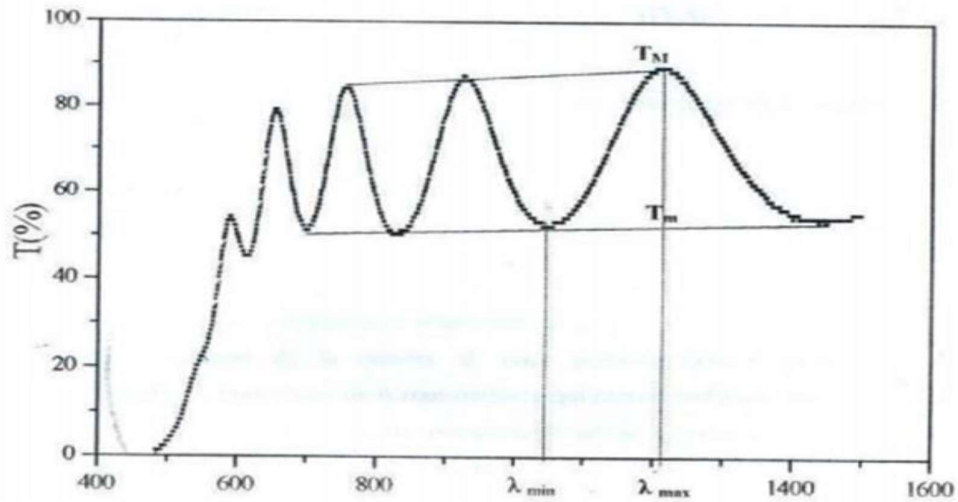


Fig.II.12. Méthode des franges d'interférence pour la détermination de l'épaisseur d'une couche mince.

II.3.2.2. Energie du gap

Pour déterminer la valeur du gap d'un matériau semi-conducteur, plusieurs approches sont possibles, lorsqu'il se présente sous forme d'une couche mince. Souvent, le spectre UV-Visible de l'échantillon est enregistré en mode transmission. Le gap optique est déterminé en appliquant le modèle de Tauc:

$$\alpha h\nu = D(h\nu - E_g)^n \quad (\text{II} .5)$$

Où :

$h\nu$: est l'énergie photonique ;

E_g : est le gap optique ;

D : est une constante ;

Pour un matériau à gap direct $n=1/2$ et pour un semi-conducteur à gap indirect $n=2$ La conversion entre l'énergie du photon est la longueur d'onde est donné par la relation :

$$E = h\nu(\text{eV}) = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1240}{\lambda(\text{nm})} \quad (\text{II} .6)$$

Où :

$h = 6,62 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \text{ kg / s}$

h : constant de Planck.

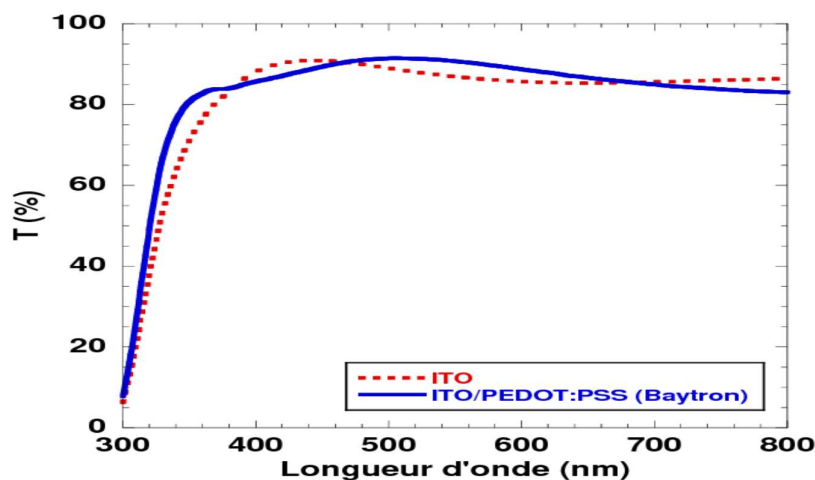


Figure. II.13: (a) Spectres de transmittance d'un échantillon ITO ; (b) dispositif expérimental UV-3100 PC utilisé pour les mesures UV-Visible.

II.3.3. Diffraction des rayons X

La caractérisation structurale des solides cristallins peut être faite par plusieurs moyens et en particulier par la DRX. En plus de la qualité et la nature cristallines des couches, elle permet de mesurer le coefficient de texture, la taille des grains, les paramètres de mailles, et l'évaluation des contraintes. La DRX consiste à diriger un faisceau monochromatique de rayons X sur un matériau polycristallin. Une partie du faisceau est réfléchié par les plans atomiques de certains cristaux. Pour que la diffraction des photons X soit mesurée, l'incidence du faisceau

Chapitre II : Elaboration et caractérisation des couche minces

par rapport aux plans atomiques doit avoir lieu sous un angle particulier. Il faut en effet que les ondes réfléchies soient en phase pour interférer de manière constructive et être ensuite mesurées par le détecteur. Ceci est illustré sur la figure (II.14).

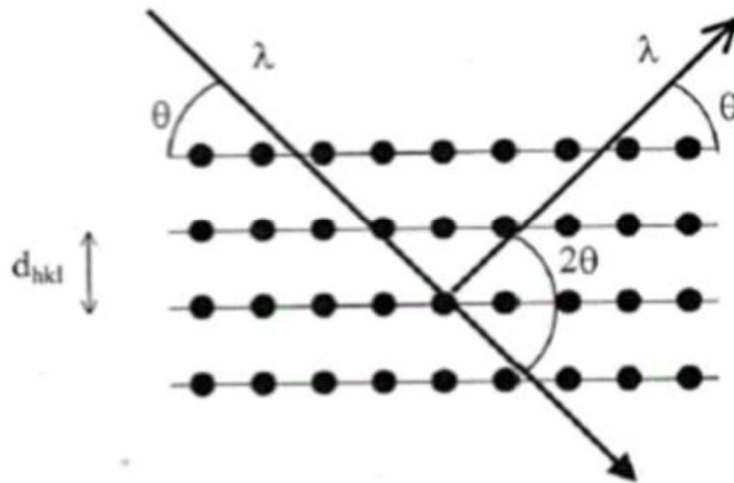


Fig.II.14.Famille de plans cristallins en condition de Bragg.

Les conditions nécessaires à cette interférence constructive sont données par la loi de Bragg [6] :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \dots \dots \dots (II. 7)$$

d_{hkl} est la distance inter-réticulaire séparant les plans définis par les indices de Miller (h, k, et l), θ : l'angle d'incidence et donc aussi de réflexion par rapport à ces plans, n représente l'ordre de diffraction, et enfin λ est la longueur d'onde du rayonnement X.

Le diffractogramme est un enregistrement de l'intensité diffractée en fonction de l'angle 2θ formé avec le faisceau direct.

L'étude de l'état cristallin a été faite de manière systématique sur toutes les couches par DRX à l'aide d'un diffractomètre RIGAKU MINIFLEX 600 (Figure II.18) en configuration de Bragg-Brentano (θ - 2θ). La source des rayons X est une anticathode de cuivre ($\lambda_{CuK\alpha} = 1.5418 \text{ \AA}$). Les diffractogrammes ont été enregistrés dans l'intervalle angulaire de 20 – 80° . La nature des phases présentes dans les échantillons est déterminée par la comparaison des spectres DRX expérimentaux avec ceux de références dans les bases de données (fiches ASTM) [7].

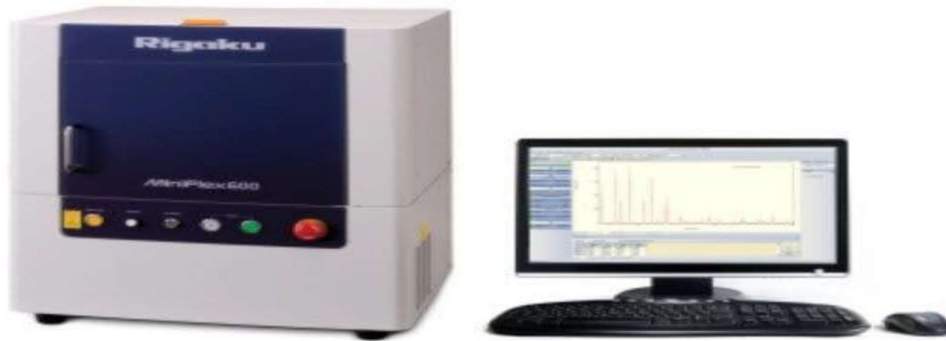


Fig.II.15.Diffractomètre RIGAKU MINIFLEX 600.

II.3.3.1. Détermination de la taille des grains et des contraintes

La taille des grains des différents échantillons a été déduite en premier lieu à partir des spectres de diffraction des rayons X en utilisant la relation de Scherrer [8, 9] :

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta} \dots \dots \dots (II. 8)$$

D : est la taille des grains

λ :est la longueur d'onde du faisceau des rayons X.

θ :est l'angle de diffraction en radian.

β :est la largeur à mi-hauteur en radian (figure. II.16).

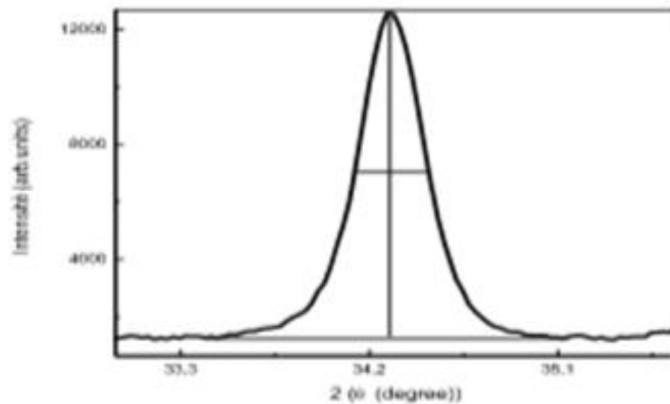


Fig.II.16. Illustration montrant la définition de β à partir de la courbe de diffraction des rayons X.

A partir de la taille de grain on peut calculer la densité de dislocation δ en utilisant la relation suivante [10]

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (\text{II. 9})$$

II.3.4. spectroscopie infrarouge à transformée de fourier (FTIR) :

II.3.4.1. Définition :

La spectroscopie infrarouge dans le domaine de longueur d'onde de l'infrarouge moyen (entre 2,5 et 250000 μm) sonde les vibrations intramoléculaires au sein de molécules sous forme solide, liquide ou gazeuse. Les modes de vibration actifs en infrarouge impliquent des variations de moments dipolaires dynamiques au sein du système étudié dans la gamme d'énergie transmise de nombre d'onde ($4000 \text{ à } 400 \text{ cm}^{-1}$) [11]



Chapitre II : Elaboration et caractirisation des couche minces



Exemple de pastilles produites Spectromètre tir

II.3.4.2.L'absorbance :

L'absorbance mesure la capacité d'un milieu à absorber la lumière qui le traverse .On utilise aussi les termes densité optique, opacité ou extinction selon les domaines avec des expressions mathématiques qui diffèrent légèrement . L'absorbance est une grandeur sans unité définie par le logarithme de base dix du rapport entre l'intensité lumineuse I_0 , à une longueur d'onde , avant traversée du milieu , et l'intensité lumineuse transmise I^1 , ou plus simplement par le logarithme décimal de l'inverse de la transmittance T :

$$A_{\gamma} = \text{Log}_{10} \frac{I_0}{I} = \text{Log}_{10} \frac{1}{T} \text{ (II. 10)}$$

L'absorbance diffère selon la nature de la substance étudiée , selon la longueur d'onde sous laquelle elle est analysée, et selon la concentration de cette substance dans le milieu traversé, Ce milieu peut être solide, liquide ou gazeux, pour autant qu'il soit transparent.

L'absorbance est couramment mesurée par un spectrophotomètre. [11]

Chapitre II : Elaboration et caractérisation des couche minces

Bibliographique

[1] Khemies Châtra «Synthèse et caractérisation de couches minces nanostructures de ZnO/CuO par la technique sol-gel ».Mémoire de Master. Université Mohamed Boudiaf de M'sila.de 30/06/2011

[2] Mohamed Cherif Benachour, "élaboration et caractérisation des couches minces de TiO₂ dopées à l'erbium, à différentes températures et épaisseurs", mémoire de magister, Constantine (2011).

[3]S.Kouidri, « Contribution à l'étude de couches minces d'oxydes transparents conducteurs à base de zinc et cobalt par spray pneumatique », thèse doctorat, Université Mohamed Khider Biskra (2019).

[4] Charles S.Wiliams and Orvillea.Becklund 'A short course for Engineers and Scientists', John Wiley et sons (1972).

[5]D.Mohamed, « Preparation and characterization of Titaniumdioxide and Zinc oxidethin films via Sol-Gel (spin coating) technique for optoelectronic applications», these de doctorat, université de Biskra (2020).

[6]Y.Benkhetta, « L'effet du débit de la solution sur les propriétés des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) déposées par spray ultrasonique», Mémoire de Master, Université de Biskra (2013).

[7]R.Messemeche, « Caractérisation des couches minces d'oxyde de titane (TiO₂) obtenue par sol-gel (spin-coating): L'effet de la concentration de la solution », mémoire de master en physique, Université de Biskra (2016).

[8] I.B. Kherchachi, «Structural, optical and electricalproperties of Sn_xSythin films grown by spray ultrasonic» Journal of Semiconductors, Vol. 37, No. 2 (2016)

[9]R.Messemeche, «Elaboration and characterization of nano-crystallinelayers of transparent titaniumdioxide (Anatase-TiO₂) deposited by a sol-gel (spin coating)process» Journal de Surfaces and Interfaces 19 (2020) 100482.

[10] I.B. Kherchachi, « Influence of solution flow rate on the properties of SnS₂ films prepared by ultrasonic spray», Optik 127 (2016) 4043–4046.

[11] .<http://montp2.fr/claroline/backends/download.php?url=L0Z>

USVIvZmFzY2ljdWxlX0ZUSVJfbWFZdGVYc18wOWMxOC5Wzg5%3D&cidRest=true&cidReq =UMPCT3.

Chapitre III

Résultats et discussions

Introduction

Dans ce chapitre, on va présenter l'essentiel des résultats obtenus par les différentes techniques de caractérisation microstructurale, optique et électronique des films minces d'oxyde de titane TiO_2 pur et dopé chrome, élaborés par la méthode de dipcoating.

On sait que le TiO_2 est un semiconducteur de type n avec une bande interdite de 3.2 eV. Les propriétés structurales et optiques des films minces à base de TiO_2 sont la clé de ces applications. Les films minces à base de TiO_2 sont fortement recommandés dans plusieurs applications, comme par exemple les détecteurs de gaz, les cellules solaires la photocatalyse...

III.1 Etude microstructural (Analyse DRX)

Dans le but d'étudier la structure cristalline des couches minces élaborées, et pour obtenir des informations sur les directions de croissance cristallographiques des couches déposées, la taille de cristallites, la déformation et les paramètres de maille, nous avons procédé à l'enregistrement des diagrammes de diffraction des rayons X (DRX). La figure III.1 représente les diagrammes de DRX de couches minces de TiO_2 non dopé et TiO_2 dopé avec différentes concentrations de Chrome Cr (0.2, 0.4, 0.6, 0.8 et 1% Molaire). On observe d'après les spectres que pour toutes les couches minces, le TiO_2 est moins cristallisé pour TiO_2 pur et la cristallisation s'améliore en fonction du pourcentage de Cr. Ainsi, que les différents pics de diffraction correspondent aux plans (101), (004), (200) et (105) de structure anatase tétragonal polycristallin (Card. JCPDS N° 96-720-6076, 96-720-8217 et 96-900-9087), et aucune autre phase cristalline a été détectée correspond au Ti ou Cr.

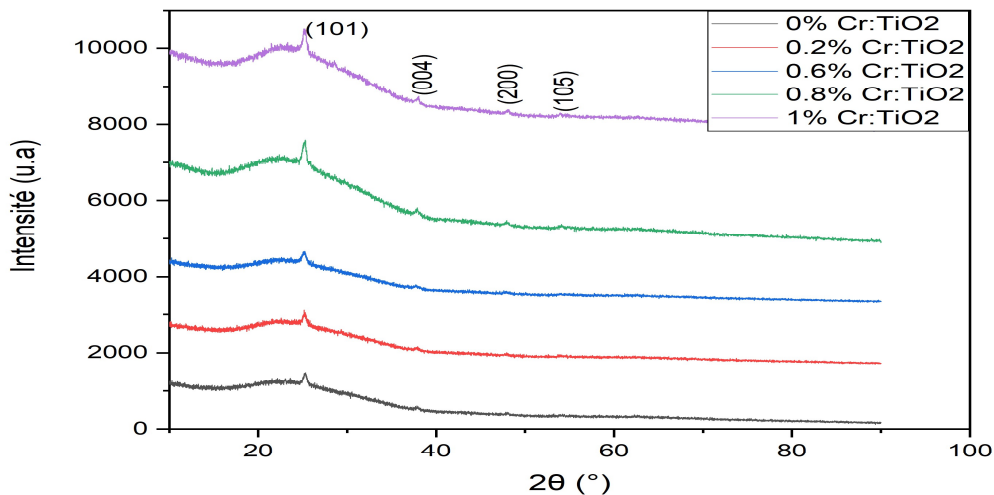
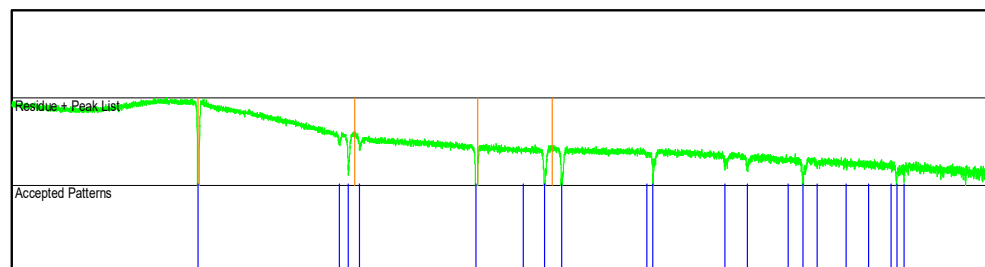
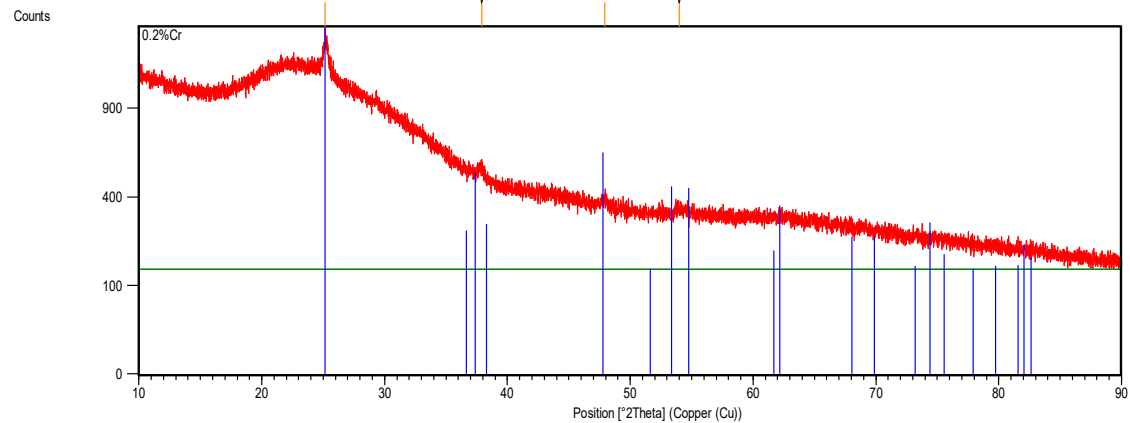
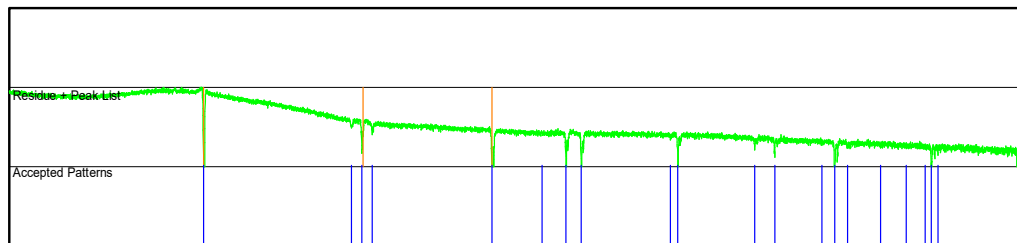
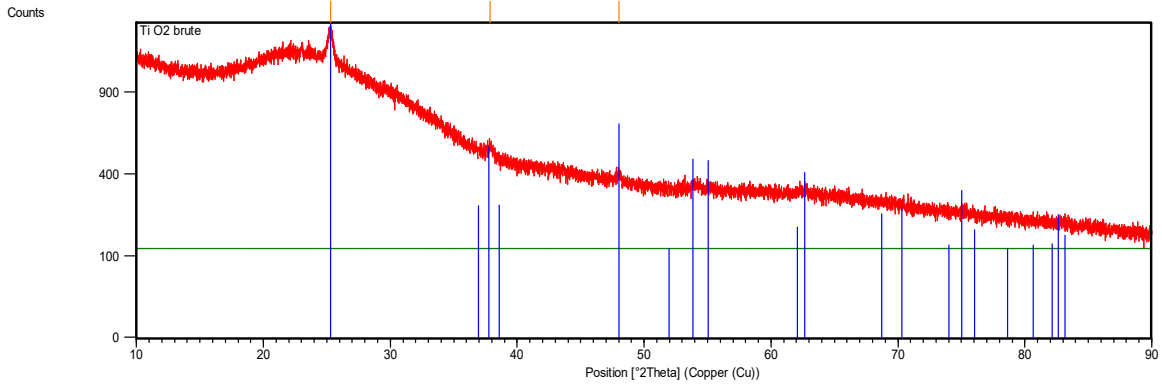


Figure III.1 diffractogramme DRX des échantillons TiO_2 pur et Cr/TiO_2

Les figures ci-dessous montrent l'analyse des spectres des rayons X obtenus par le logiciel High-scores plus. Les résultats et tous les paramètres obtenues sont regroupé dans le tableau

III.1



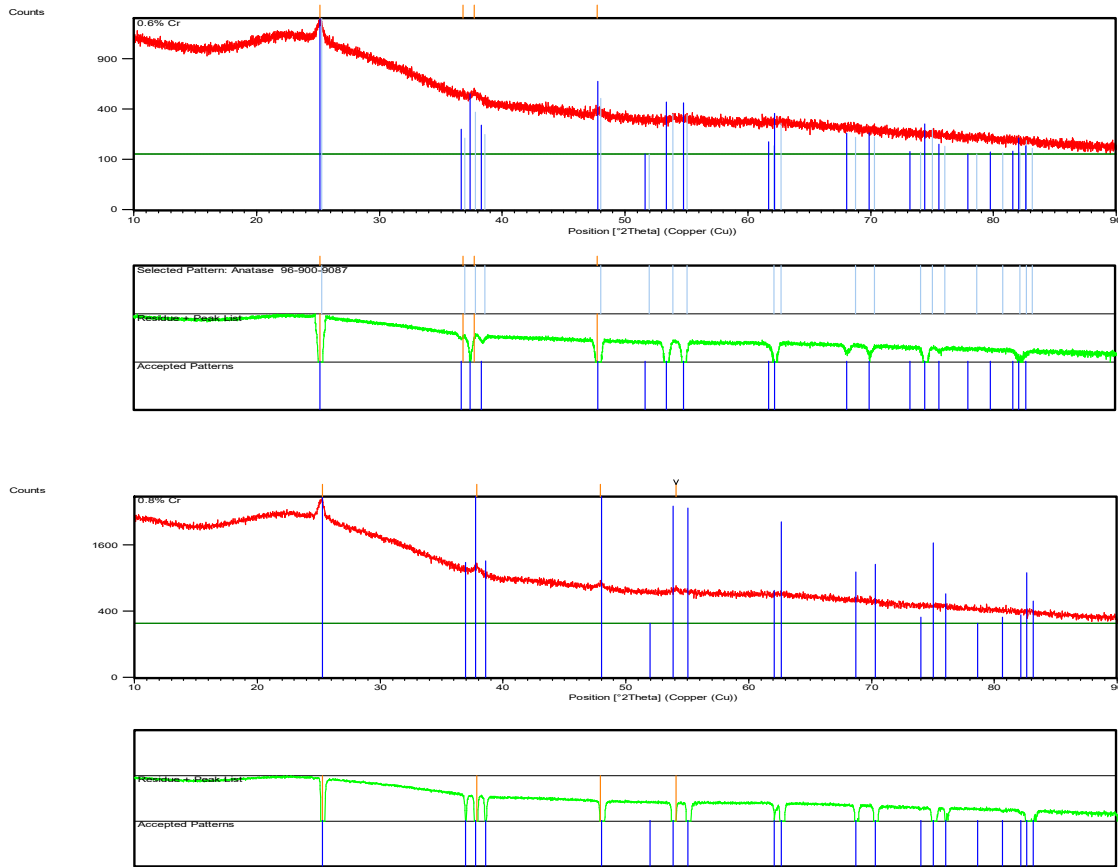


Figure III.2 : spectres des rayons X obtenus par le logiciel High-scores plus.

Composé	Pics	2θ(°)	d _{hkl}	FWHM (°)	Taille de cristallite (Å)	Microstrain (%)
TiO ₂ pur	(101)	25.32	3.52	0.12	879.2	0.20
0.2% Cr	(101)	25.14	3.54	0.27	345.4	0.51
0.6% Cr	(101)	25.17	3.53	1.33	68.14	2.59
0.8% Cr	(101)	25.28	3.52	0.15	683.4	0.26
1% Cr	(101)	25.20	3.53	0.3	308.6	0.57

Tableau III. 1 : différents paramètres structuraux des couches minces de TiO₂ pur et TiO₂ dopé chrome

III.2. Propriétés optiques

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés aux propriétés optiques des couches minces de TiO₂ pour la raisons de déterminer les caractéristiques optiques (indice de réfraction, coefficient d'absorption) permet de remonter à l'épaisseur, à la porosité et à la largeur de la bande interdite.

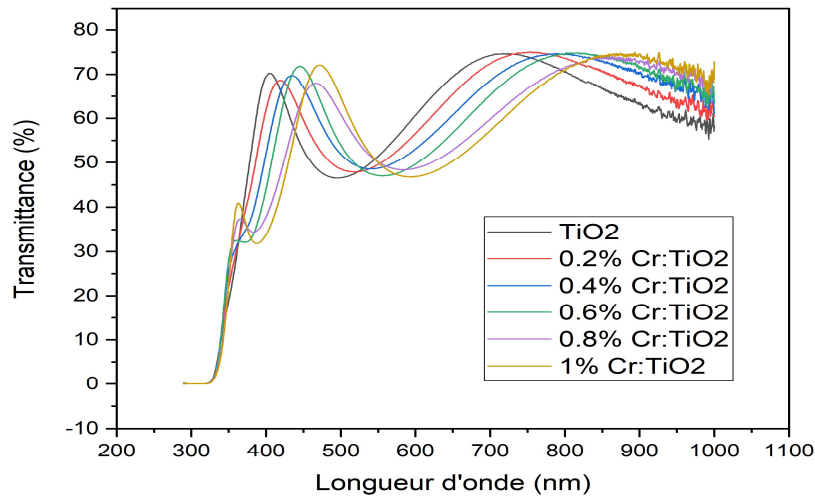


Figure III.3 : spectres de transmittance des couches minces TiO2 dopées Cr

Les spectres sont lissés, ce qui prouve l'homogénéité de la surface. A partir de ces spectres de transmittance on peut déterminer le paramètre optique tel que l'indice de réfraction, L'épaisseur de la couche, ainsi que le gap optique.

III.2.1. Mesure de l'épaisseur :

Dans le cas d'une couche épaisse et lisse, des réflexions multiples de la lumière ont lieu entre la surface inférieure en contact avec le substrat et la surface libre de la couche. Il en résulte dans le spectre de transmission des franges d'interférences avec des minima et des maxima pour des longueurs d'onde données. Soient λ_1 et λ_2 les longueurs d'ondes de deux maxima consécutifs, T_{M_1} et T_{M_2} des transmissions respectives, T_m la transmission du minima qui se trouve entre les deux maxima (figure III.3). L'épaisseur de la couche est déterminée à partir de la relation suivante [1] :

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)} \quad (\text{III.1})$$

Les indices de réfraction n_1 et n_2 de la couche pour les longueurs d'onde λ_1 et λ_2 sont tirés de la relation :

$$n_{1,2} = [N + (N^2 - S^2)^{1/2}]^{1/2} \quad (\text{III.2})$$

S : indice de réfraction du substrat ($s=1.5$, verre ordinaire)

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

$$N_{1,2} = 2S \frac{T_M - T_m}{T_M T_m} + \frac{S^2 + 1}{2} \quad (\text{III.3})$$

Tous ces relations sont programmé avec l'origine pour rendre le calcul plus facile et les résultats obtenues sont présenté sur les figures ci-dessous (figure III.4, 5 et6).

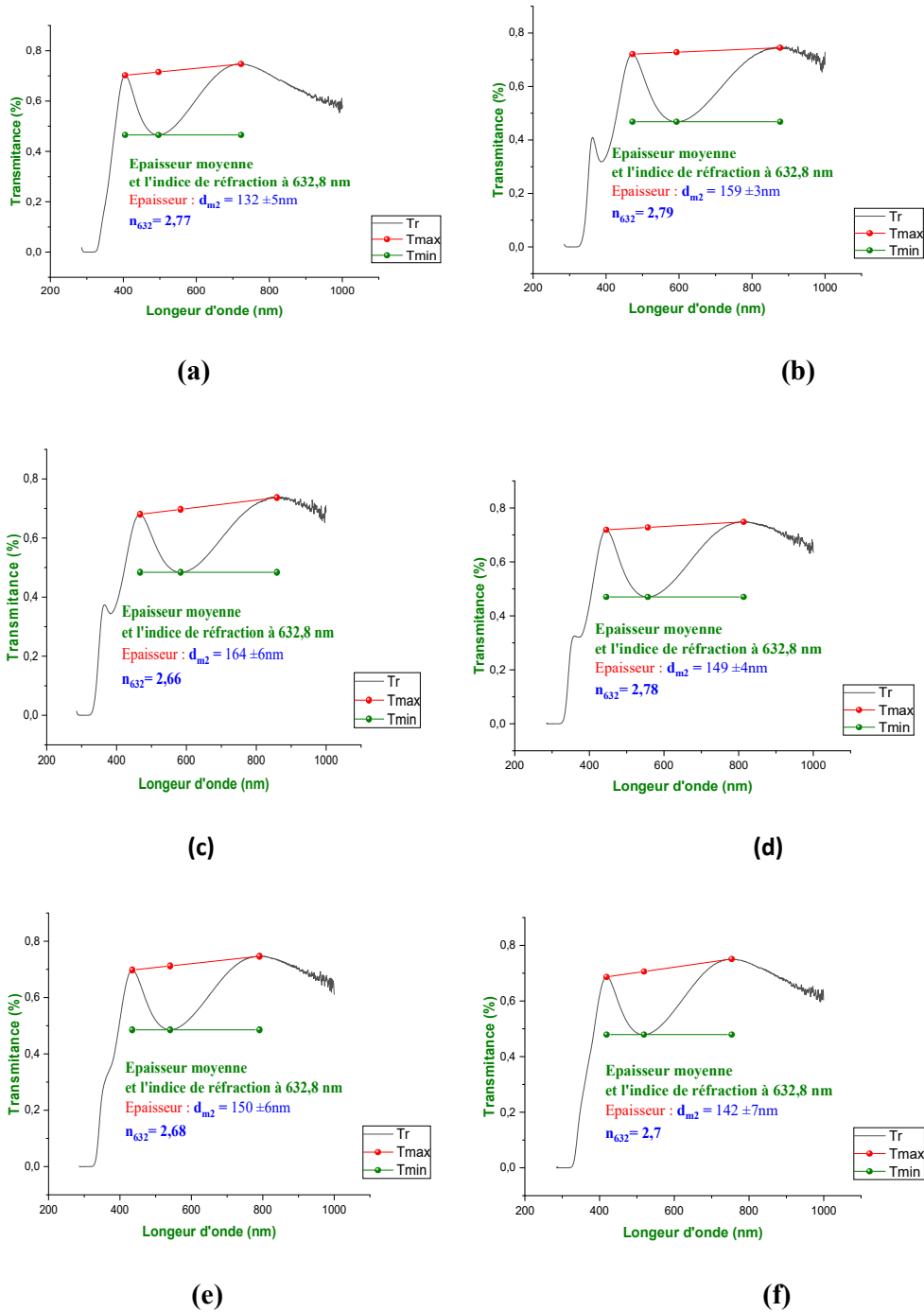
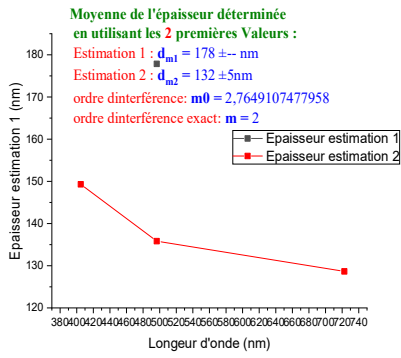
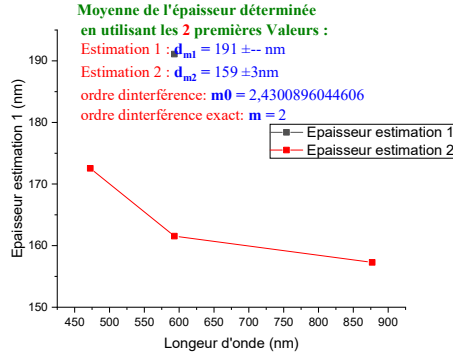


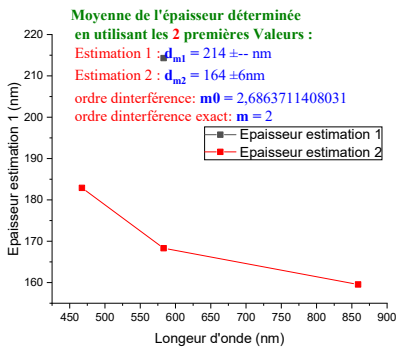
Figure III.4 : Détermination des maxima et des minima TM et Tm des spectres des couche de TiO₂, (a) :TiO₂ pure, (b) :TiO₂ (1%Cr), (c) :TiO₂ (0.8%Cr), (d) : TiO₂ (0.6%Cr), (e) :TiO₂(0.4%Cr), (f) :TiO₂(0.2%Cr).



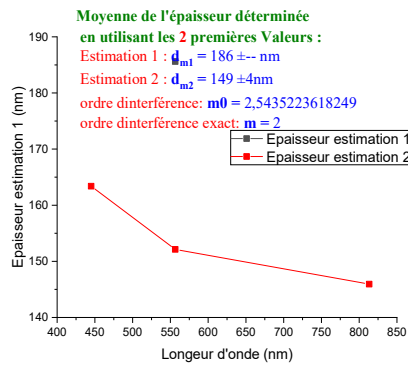
(a)



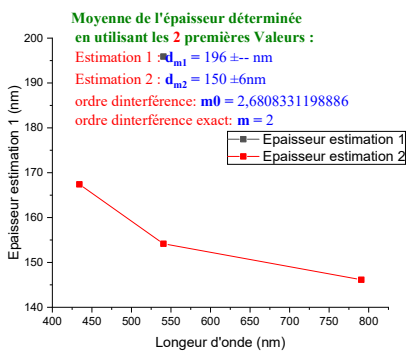
(b)



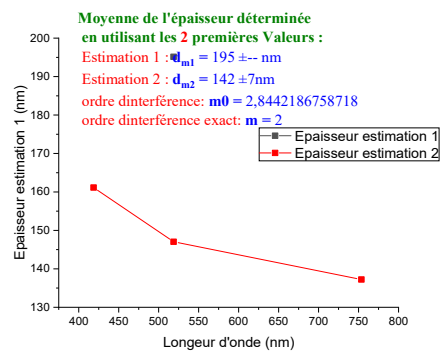
(c)



(d)



(e)



(f)

Figure III.6 : Courbes montrant l'épaisseur des couches minces d'oxyde de titane avec différents pourcentages de Chrome, (a) :TiO₂ pure, (b) :TiO₂ (1%Cr), (c) :TiO₂(0.8%Cr), (d) :TiO₂(0.6%Cr), (e) : TiO₂(0.4%Cr), (f) :TiO₂(0.2%Cr).

Détermination du coefficient d'absorption α :

A partir du spectre de transmission de la couche, on peut calculer les coefficients d'absorption α du matériau qui la constitue en utilisant la relation de Bouguer-Lambert-Beer, ou souvent appelée tout simplement la loi de **Beer**

$$T = e^{-\alpha d} \text{ (III.4)}$$

Une fois l'épaisseur d connue, le coefficient d'absorption α peut être calculé par la formule :

$$\alpha_{coeff} = \frac{1}{d} \ln \frac{1-R}{T} \approx \frac{1}{d} \ln \frac{1}{T} \text{ (III.5)}$$

d : est l'épaisseur du film.

T : étant la transmittance.

Dans la région de forte absorption, les variations de α sont reliées au gap du matériau par la relation de Tauc:

$$(\alpha h\nu) = c(E_g - h\nu)^n \text{ (III.6)}$$

Dans cette formule, **C** est une constante, et **n** est un coefficient qui dépend du type de transition entre la bande de valence et la bande de conduction.

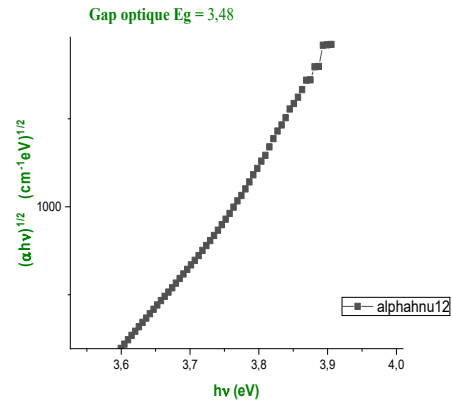
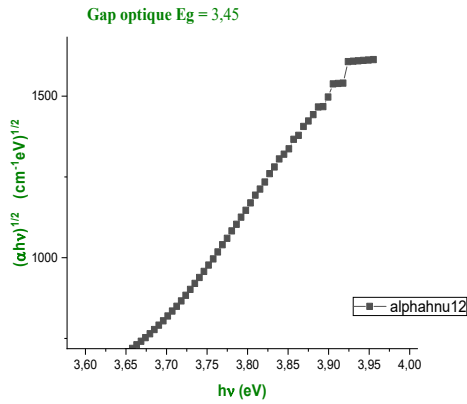
$h\nu$: $1240/\lambda$.

α : est le coefficient d'absorption en cm^{-1} .

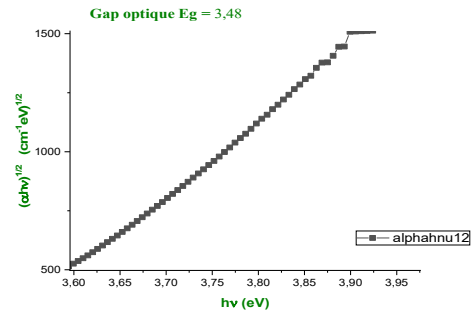
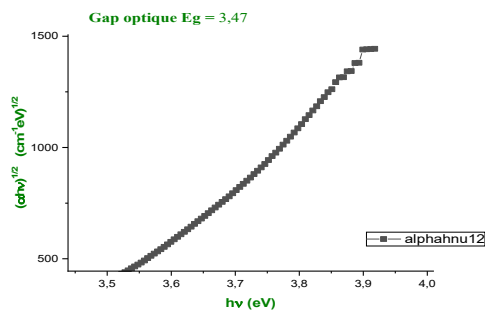
E_g : Le gap optique en(eV)

d: L'épaisseur de la couche en (nm).

Ainsi le tracé de $(\alpha \cdot h\nu)^{1/2}$ en fonction de $(h\nu)$ comme indiqué sur la figure (III.7) selon le modèle de Tauc, donne la valeur de la bande interdite indirecte. L'extrapolation de la partie linéaire du bord d'absorption à $(\alpha \cdot h\nu)^{1/2} = 0$, donne l'énergie de l'écart de la bande est ensuite estimée par le point d'intersection de l'abscisse (énergie photonique). [2]

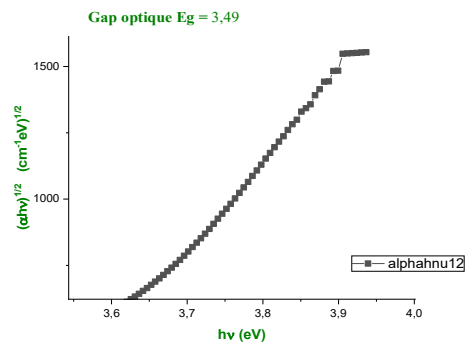
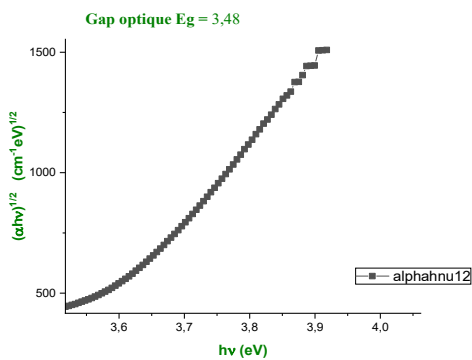


(a) (b)



(c)

(d)



(e)

(f)

Figure(III.7) : les courbes des gaps optique des couches minces TiO_2 dopées Cr, (a): TiO_2 pur, (b) : TiO_2 (1%Cr) ,(c) : TiO_2 (0.8%Cr), (d) : TiO_2 (0.6%Cr), (e) : TiO_2 (0.4%Cr) , (f) : TiO_2 (0.2%Cr).

composés	Epaisseur (nm)	Indice de réfraction à 632(nm)	Gap optique (eV)
TiO ₂ pur	132±5	2.77	3.45
0.2% Cr/TiO ₂	142±7	2.70	3.49
0.4% Cr/TiO ₂	150±6	2.68	3.48
0.6% Cr/TiO ₂	149±4	2.78	3.48
0.8% Cr/TiO ₂	164±6	2.66	3.47
1% Cr/TiO ₂	159±3	2.79	3.48

Tableau III.2: l'épaisseur et l'indice de réfraction et le gap optique de TiO₂ pur et Cr/TiO₂.

Les résultats obtenus dans le tableau (III.2) montrent clairement la croissance du gap optique en fonction des dopants (Cr) est atteinte une valeur maximale (E_g = 3.49) pour (0.2%) /TiO₂. Cette diminution du gap favorise l'absorption de la lumière par photocatalyseur dans le visible.

Le tableau montre également la fluctuation d'indice de réfraction, ainsi que la hauteur de la épaisseur, la valeur maximale a été obtenue (1.64±6) à TiO₂/(0.8%)

III.3.Spectroscopie FTIR

L'oxyde de titane (anatase) a été dopé par du chrome,

Les spectres FTIR représente les spectres relatifs aux produits:

TiO₂ pur, TiO₂ :0.2%Cr, 0.4, 0.6, 0.8 et 1% en chrome.

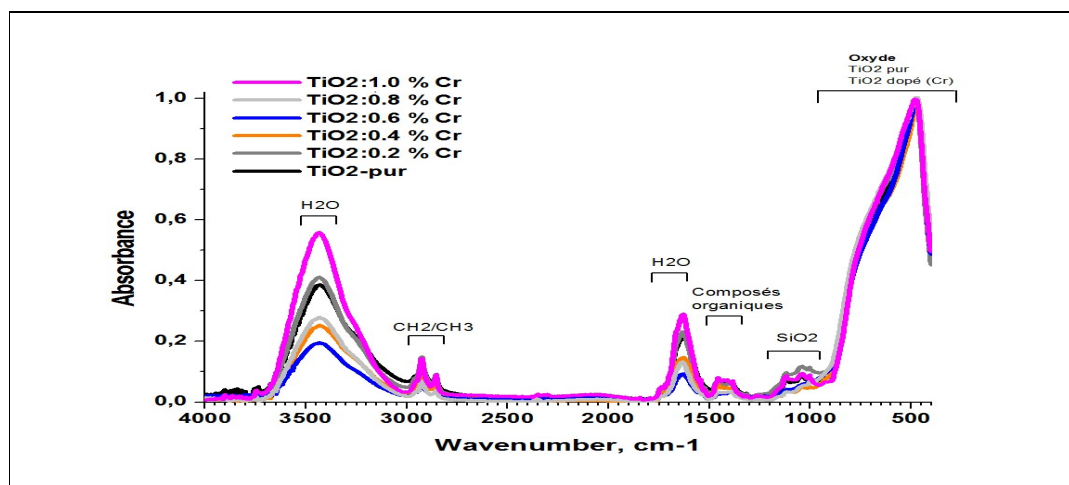


Figure III.8: les spectres d'absorbance FTIR-ATR de films nano composites Cr /5% TiO₂ irradiés aux UV après 30,60,90,120,150 min de dégradation UV.

De manière générale ou globale nous avons un spectre dans la gamme de longueurs d'ondes entre 400 cm^{-1} et 4000 cm^{-1} , toutes les courbes (FTIR) comprennent :

- a) entre 400 cm^{-1} et 930 cm^{-1} nous avons le signal relatif à TiO_2 et TiO_2 dopé
- b) un signale (assez faible) entre 900 cm^{-1} et 1200 cm^{-1} qui correspond à la présence de SiO_2 (quartz) lequel produit provient du grattage de la lame de verre sur lequel nous avons effectuée les dépôts
- c) entre 1400 cm^{-1} et 1500 cm^{-1} , nous avons un qui provient de composés organiques qui sont liés à la technique elle-même (dépôt Sol-gel) [liaison C---H, C---O₂] pour éliminer ces produits, il y aura besoin d'un traitement thermique spécifique (400°C) par exemple.
- d) Vers 1630 cm^{-1} nous avons le signal lié aux vibrations de déformations «bending» de H_2O .
- e) Vers 2800 cm^{-1} et 2980 cm^{-1} nous avons la présence des composés organiques méthyle et méthylène, par leurs vibrations d'élongation «shretching»,
- f) Dans la zone entre 3200 cm^{-1} et 3550 cm^{-1} nous avons le signal relatif à H_2O vibrations d'élongations «shretching». cette figure nous donne les changement (plutôt faibles) des nombre d'ondes

TiO ₂ pur	TiO ₂ /(1%Cr)
460	466
534	542
654	Plutôt signal faible
794	786

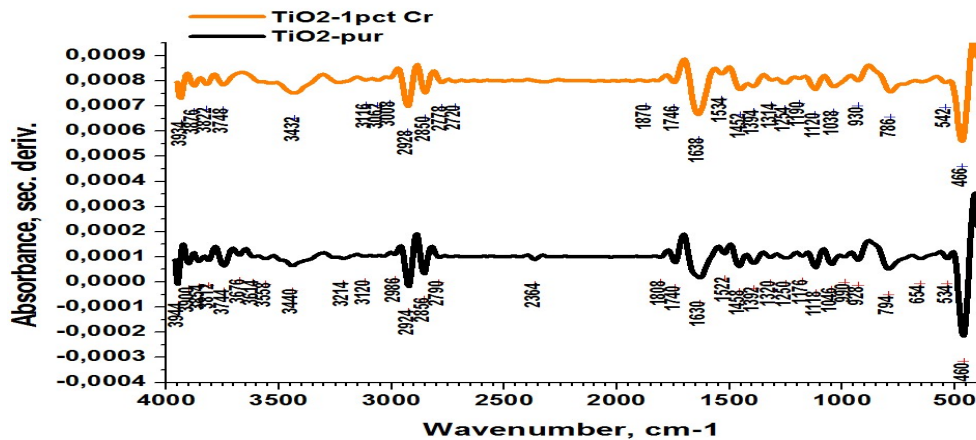


Figure. III.9 La dérivées secondes des spectres FTIR de TiO_2 pur et TiO_2 dopé à 1 % en chrome

nous voulons – injectons du chrome dans TiO₂: comment va-il s’insérer ?

Le dopage a provoquée des changements plutôt faible dans les valeurs des vibrations. Les courbe FTIR des divers oxydes (TiO₂ pur jusqu’à 1% Cr), cette partie ne révèle pas un grand changement dans les spectres carlors de la fusion de Cr avec TiO₂, nous avons :

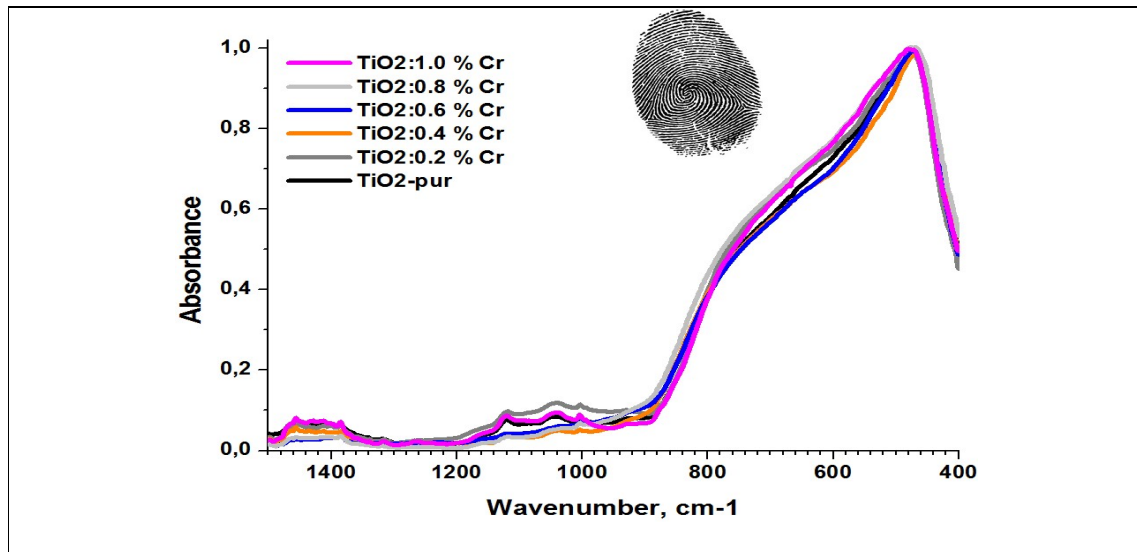


Figure 10.

La figure. III .10 Représente la partie fingerprint

- cas 1 : Cr₂O₃ ainsi, le chrome (Cr) se comporte en présence de TiO₂ comme il se comporte dans la nature avec O₂.
- cas 2 : ou CrO₂ et donc chrome (Cr) a été affectée en présence de TiO₂.

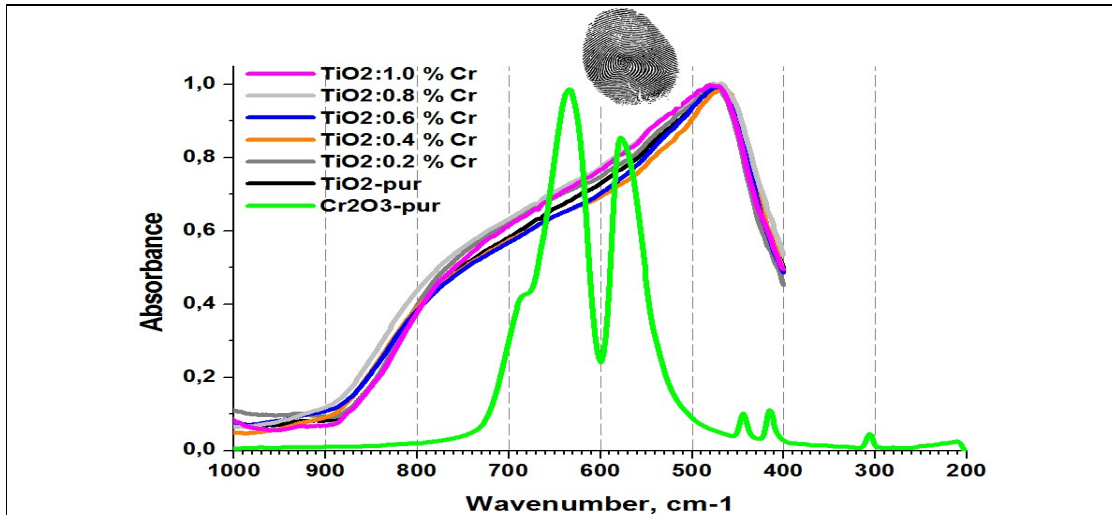


Figure.III.11 : Spectres ftir, dans la région fingerprint de TiO₂ dopé et non dopé, et aussi spectres ftir de Cr₂O₃.

La figure11 comprend les spectres ftir des divers TiO₂ (non dopé et dopé) à et aussi le spectreftir de Cr₂O₃. On constate que les rais ftir du Cr₂O₃, peuvent être englobées dans celle du TiO₂, surtout que les quantités utilisées (de Cr₂O₃) sont faibles (inférieures à 1%).

III.4. Test photodégradation

	TiO ₂ 0 %	TiO ₂ +0,2% Cr	TiO ₂ +0,4% Cr	TiO ₂ +0,6% Cr	TiO ₂ +0,8% Cr	TiO ₂ +1% Cr
0min	1,32	1,33	1,31	1,315	1,32	1,325
30min	0,709	1,111	1	1, 1	1, 31	1,317
60min	0,481	0,926	0,9	0,9	1,29	1,298
90min	0,366	0,848	0,8	0,8	1,25	1,268
120min	0,232	0 ,816	0,72	0,756	1,187	1,25

TableauIII.3: Pic d’absorption le bleu de méthylène pour chaque spectre de TiO₂ dopé Cr

On peut observer que le plus fort pic d’absorption du bleu méthylène est à environ 662nm, donc, tous les mésures sont pris à cette longueur d’onde. L’intensité d’absorption de bleu de méthylène diminue graduellement sous irradiation UV ce qui indique que le bleu de méthylène a été photo dégradé.

La diminution de l'absorbance maximale observée à 662 nm en fonction du temps peut être utilisée pour quantifier le pourcentage de dégradation Absorbance (%) du MB (figure III.12).

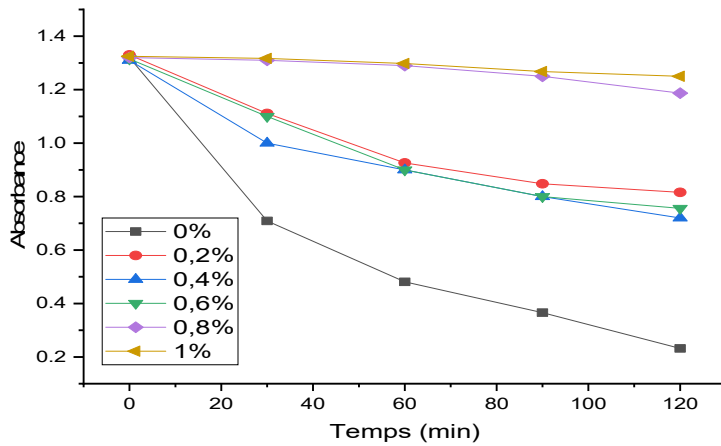


Figure III.12: Variation du pic de l'absorbance en fonction du temps

La figure représente le taux de dégradation du bleu de méthylène en fonction du temps d'irradiation des films TiO_2+Cr pour différentes forme de couches. On observe une dégradation de grande amplitude, autour de 0,2%, obtenue pour les couches 0% Cr (TiO_2 pur). Cependant la couche mince 1%Cr/ TiO_2 présente une faible activité de dégradation autour de 1,28%.

Ces résultats montrent que le phénomène de la photo catalyse Le plus efficace pour l'échantillon TiO_2 pur comme l'absorbance de MB a été atteint en utilisant cet échantillon 0,2% et c'est encore 120min. Alors que le reste des échantillons sont moins efficaces.

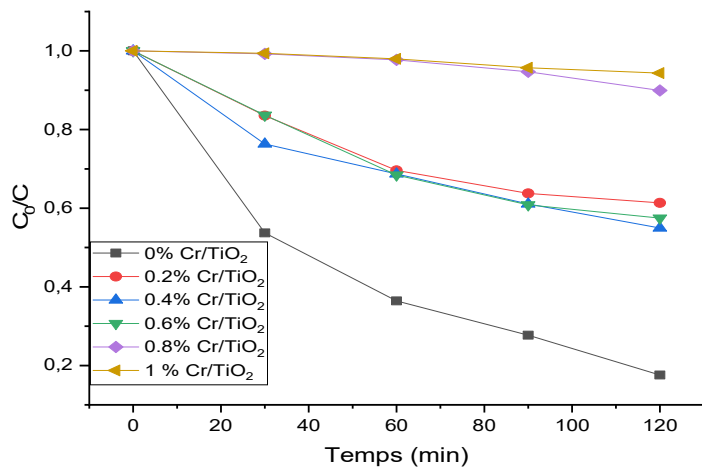


Figure III.13: La dégradation de bleu de methylen en fonction de la durée d'exposition à la lumière UV de Cr= TiO_2 pour différentes concentrations de Cr.

C_0 est la concentration initiale de la solution du colorant BM et C_t est la concentration du colorant MB après un temps (t) d'irradiation par la lumière UVC. Comme le montre la figure III.13 donne l'évolution de la dégradation de (C_0/C) par la jonction Cr/TiO₂ à différentes concentrations en Cr sous la lumière visible. Quand la jonction est obtenue par le mélange direct de Cr et TiO₂, l'efficacité de la dégradation est fortement dépendante de la concentration en Cr. En effet, la vitesse de dégradation de (C_0/C) diminue lorsque la quantité de Cr augmente. La meilleure efficacité est obtenue par la jonction Cr (0%Cr/TiO₂). Lorsque les jonctions sont obtenues par précipitation de Cr en présence de TiO₂, une faible efficacité de dégradation de (C_0/C) est observée dans ce cas, TiO₂ pur est plus efficace que la jonction. La surface de TiO₂ est certainement recouverte d'un film de Cr et le contact entre la solution et TiO₂ est insuffisant pour permettre une formation efficace des radicaux.

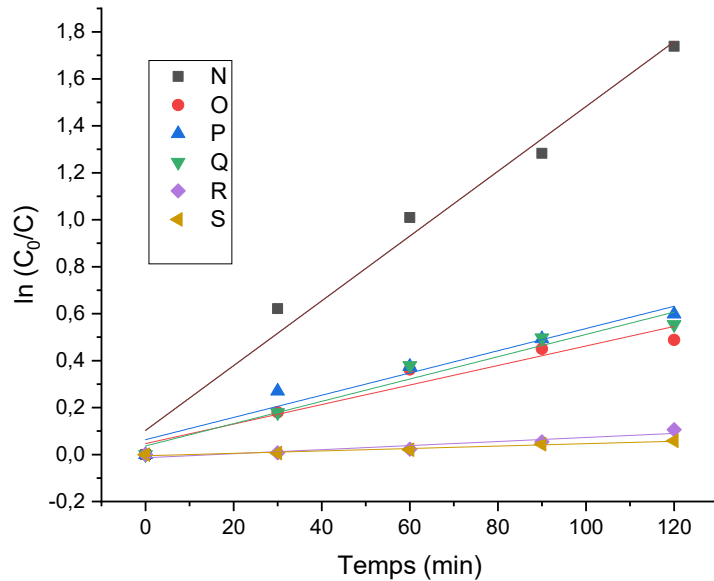


Figure III.14: Graphes correspondants à la constante de la vitesse de réaction de Cr/TiO₂.

La constante de la vitesse de réaction (k) a été calculée en représentant le rapport de la photodégradation de la figure III.14 en fonction de l'équation de pseudo-premier ordre suivante: [3]

$$\ln(C_0=C_t) = K_{app} t \tag{III.7}$$

où C_0 est la concentration initiale de la solution du colorant BM et C_t est la concentration du colorant BM après un temps (t) d'irradiation par la lumière UV. Comme le montre la figure indique que la réaction photo catalytique pour tous les films est une réaction de premier ordre.

Tableau III.4 : vitesse de réaction photocatalyse de différents échantillons préparé TiO₂ pur et dopée chrome.

Point	TiO ₂ pur	0.2%Cr/Ti	0.4%Cr/Ti	0.6%Cr/Ti	0.8%Cr/Ti	1%Cr/Ti
Kapp (min ⁻¹)	0,0138	0,00416	0,00473	0,00475	0,00086	0,00051

D'après le tableau III.4 : nous remarquons que les couches minces de Cr (%) + TiO₂ montre la réaction la plus rapide et la plus efficace que les autres dépôts.

Bibliographique

[1] R.swanepoel, «determination of the thickness and optical constants of amorphoussilicon, »
Journal of physics E:Scientific Instruments,vol.16,p.1214,1983.

[2]ZahriIbtissam et Frechen Souad « Synthèse et caractérisation des couche mince par vois sol
gel $\text{TiO}_2 / \text{Zno}$ ».Mémoirede Master, Université Abbés Laghrour de Khenchela .2019

[3]Fogler HS, Elements of chemical reaction engineering. Prentice Hall, 4th ed. 2005.

Conclusion générale

Conclusion Générale

Conclusion générale

Le travail présenté dans ce mémoire avait pour objectif l'étude des propriétés physiques et optiques de couches minces de TiO_2 pur et dopé par chrome, préparées par le procédé sol-gel, en vue d'améliorer leur efficacité photocatalytique.

Pour ce faire nous avons synthétisé des couches minces nanocristallines de TiO_2 pur et dopé avec de chrome dans les proportions : 0.2%, 0.4% , 0.6%, 0.8%, 1%.

Les propriétés structurales ont été déterminés à l'aide de la technique de diffraction des rayons X (DRX), qui nous a permis d'identifier la structure de nos films minces d'une part et de calculer la taille des grains de celles-ci d'autre part.

La spectroscopie FTIR montre la présence des liaisons Ti-O engagées dans une chaîne $-\text{[Ti - O - Ti - O - Ti - O]}-$ et la présence de la liaison isolée Ti - O .

Le dopage avec le chrome a été la cause de l'effet de taille observé ; on a relevé une diminution de la taille des grains puis une augmentation.

Cette augmentation trouve son explication dans une probable transformation anatase-rutile.

Après détermination du gap E_g , qui décroît avec la concentration en Cr, on a conclu que le dopage par Cr augmente l'absorption dans le spectre visible et rend le matériau électriquement plus conducteur, ceci d'une part et d'autre part l'effet de taille n'a pas d'influence sur le gap du matériau.

La caractérisation par spectrophotométrie infrarouge a permis de mettre en évidence toutes les liaisons chimiques existantes dans les nanopoudres de TiO_2 pures et dopées par le chrome, et la non existence de pics liés le chrome, ce qui confirme que celui-ci ne contribue pas à la formation de phase le faisant intervenir.

L'application choisie dans cette étude étant la photocatalyse nous nous sommes intéressés à la dégradation du bleu de méthylène (BM) par les poudres synthétisées par solgel.

Le résultat attendu était l'augmentation de l'efficacité photocatalytique en fonction de la concentration de dopage en Cr, ce qui n'a pas été obtenue à l'aide de nos couches minces et reste le TiO_2 pur plus efficace en couches minces.

Résumé

Etude photocatalytique des poudres nanométriques de TiO_2 pure et dopées par Cr préparées par sol-gel

Le travail de ce mémoire a été consacré à la synthèse et la caractérisation de couches minces de dioxyde de titane (TiO_2) pure et dopées à la chrome (Cr) avec les concentrations : 0.2% ,0.4% , 0.6% ,0.8% et 1%. La méthode d'élaboration est la technique sol-gel (trempage, revêtement).

Notre étude s'est basée sur l'investigation de l'effet du dopage sur les caractéristiques structurales, optiques et photocatalytiques des couches obtenues.

Pour cela, nous avons utilisé la diffraction des rayons X (DRX), la spectrophotométrie infrarouge (FTIR) et UV-Visible comme techniques expérimentales d'investigation.

L'objectif de ce travail était l'amélioration de l'efficacité photocatalytique de TiO_2 , pour cela nous avons étudié la dégradation du bleu de méthylène (BM) par les films que nous avons synthétisés et que la chrome n'a pas amélioré le rendement photocatalytique.

Mots clés : TiO_2 ; Sol-gel ; Dopage à la chrome ; Nanopoudres ; Photocatalyse

Summary

Photocatalytic study of nanopowders of pure TiO_2 and doped with Cr prepared by sol-gel (dip-coating).

The work of this dissertation has been devoted to the synthesis and characterization of nanofilms of titanium dioxide (TiO_2) pure and doped with chromium (Cr) with concentrations: 0.2% ,0.4% , 0.6% ,0.8% et 1%. The elaboration method is the sol-gel technique.

Our study was based on the investigation of the effect of doping on the structural, optical and photocatalytic characteristics of the obtained thin films.

For this, we have used X-ray diffraction (XRD), spectrophotometry: infrared (FTIR) and UV-Visible as experimental techniques of investigation.

The aims of this work was to improve the photocatalytic efficiency of TiO_2 , for this we studied the degradation of methylene blue (BM) by the films that we synthesized and that chromium did not improve the yield photocatalytic.

Keywords: TiO_2 ; Sol-gel ; chromium doping ; Nanopowders ; Photocatalysis.

ملخص

دراسة التحفيز الضوئي للمساحيق ثاني أكسيد التيتانيوم النانو مترية النقية والمطعمة بالكروم المعدة بطريقة سول-جال كرس عمل هذه المذكرة لإعداد ودراسة ثاني أكسيد التيتانيوم الطبقات الرقيقة النقي والمطعم بالكروم بتركيز : 0.2 بالمئة , 0.4 , 0.6 , 0.8 و 1 بالمئة . طريقة الأعداد هي تقنية سول-جال .

استتدت دراستنا على معاينة تأثير و التطعيم على الخصائص البنيوية و البصرية و التحفيز الضوئي للطبقات الرقيقة اللتي تم الحصول عليها .

لهذا , استخدمنا حيود الأشعة السينية, قياس الطيف الضوئي : الأشعة تحت الحمراء و الأشعة فوق البنفسجية - المرئية كتنقيات تجريبية للمعاينة .

كان الهدف من هذا العمل هو تحسين كفاءة التحفيز الضوئي ل TiO_2 ، لذلك قمنا بدراسة تحلل الميثيلين الأزرق (BM) بواسطة الأغشية التي قمنا بتصنيعها وأن الكروم لم يحسن المحصول الضوئي.الكلمات المفتاحية : ثاني أكسيد التيتانيوم , سول-جال , التطعيم بالكروم , المساحيق النانو مترية , التحفيز الضوئي .