

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Abderrahmane Mira de Béjaïa



Faculté des Sciences Exactes
Département de Physique

Mémoire

En Vue de l'Obtention du Diplôme de Master en Physique

Spécialité : Physique des Matériaux et Nano-composites.

Thème

Élaboration des couches minces de TiO_2 , TiO_2 dopé Ag, et nanocomposites Ag/ TiO_2 par voie sol-gel. Caractérisations structurales et optiques.

Réalisé par :

M^r AIT BRAHAM Jugurtha
M^r YAICI Sofiane

Soutenu devant le jury composé de :

<i>M^r</i> L. HAMMICHE	Président
<i>M^r</i> D. DJOUADI	Examineur
<i>M^r</i> A. CHELOUCHE	Rapporteur
<i>M^r</i> F. BOUDJOUAN	invité

02 Juillet 2016

Remerciements

*Tout d'abord, louange à « **ALLAH** » : le tout puissant, le très miséricordieux qui nous a donné la santé, la force, le courage et l'opportunité de mener ce travail à terme.*

*Nous tenons à remercier **Mr A. CHELOUCHE** d'avoir accepté d'être notre encadrant et de nous avoir soutenue et orienté avec beaucoup de sympathie et de gentillesse ce qui nous a permis de mener à terme ce projet.*

*Nous tenons à remercier **Mr F. BOUDJOUAN** également d'avoir accepté de nous Co-encadrer et de nous guider lors de notre pratique avec beaucoup de sérieux et de sympathie.*

Nos sincères considérations et remerciements sont également exprimés aux membres du jury :

***Mr L. HAMMICHE** pour nous avoir fait l'honneur et le plaisir de présider ce jury.*

*Mr **D. DJOUADI** d'avoir accepté de faire partie du jury et de donner de son temps pour examiner ce travail. Nous sommes très honorées de leur présence dans ce jury.*

Ainsi que au personnel du laboratoire (LGE) et à tous nos enseignants durant notre scolarité.

Merci à tous.

J.AIT BRAHAM & S.YAICI

Table des matières

Liste des figures	iii
Liste des tableaux	v
Introduction Générale	1
1 Généralités sur le TiO_2	3
1.1 Propriétés structurales	4
1.1.1 La phase rutile	4
1.1.2 La phase anatase	5
1.1.3 La phase brookite	6
1.2 Propriétés optique et photonique de TiO_2	7
1.3 Dopage du dioxyde de titane	7
1.4 Nanocomposites à matrices métalliques MMNC (Ag/TiO_2)	8
1.4.1 Définition	8
1.4.2 Effet de la taille	9
1.5 Domaines d'applications de TiO_2 en couches minces	10
2 Élaboration et caractérisations des couches minces de TiO_2	11
2.1 Méthodes d'élaboration des couches minces de TiO_2	12
2.1.1 Méthode sol-gel	12
2.1.1.1 Hydrolyse	13
2.1.1.2 Condensation	13
2.1.1.3 Alcoxolation	13
2.1.1.4 Oxolation	14
2.2 Techniques de dépôt	15
2.2.1 Dip-coating ou trempage-retrait	15
2.3 Synthèse de couches minces de TiO_2	16
2.3.1 Introduction	16
2.3.2 Couches minces	17
2.3.2.1 Définition	17

2.3.2.2	Formation des couches minces	17
2.4	Protocole expérimental	18
2.4.1	Synthèse de couches minces de TiO₂ pur	18
2.4.2	Synthèse de couches minces de TiO₂ dopé argent	21
2.5	Synthèse de nanoparticule d'argent	22
2.6	Synthèse de Nanocomposites TiO₂/Ag (50 %-50 %)	22
2.7	Techniques de caractérisation	22
2.7.1	Diffraction des rayons X (DRX)	22
2.7.2	Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier	24
2.7.3	Spectrophotométrie UV-Visible	25
2.7.4	Profilomètre	25
3	Résultats et discussion	27
3.1	Effet du stabilisant sur les propriétés des couches minces de TiO₂	28
3.1.1	Effet du stabilisant sur la structure cristalline des couches minces de TiO₂	28
3.1.2	Effet des stabilisants sur les propriétés optiques des couches minces de TiO₂	30
3.2	Effet du dopage sur les propriétés des couches minces de TiO₂	35
3.2.1	Effet du dopage sur les propriétés structurales :	35
3.2.2	Effet du dopage Ag sur les propriétés optiques des couches de TiO₂	38
3.3	Propriétés structurale et optiques des nanoparticules d'argent	41
3.3.1	Propriétés optiques des nanoparticules d'argent	42
3.4	Propriétés structurale et optiques des nanocomposites Ag/ TiO₂ avec les stabilisants HCl et MEA	42
3.4.1	Epaisseur de nanocomposites Ag/ TiO₂	43
3.4.2	Etude des Propriétés optiques des nanocomposites Ag/ TiO₂	43
	Conclusion Générale et perspectives	48
	Bibliographie	50
	Annexe	53

Table des figures

1.1	Les différentes structures de TiO_2 (a) rutile, (b) anatase et (c) brookite (Ti en gris et O en violet)	4
1.2	Maille élémentaire de TiO_2 rutile (Ti en bleu, O en rouge).	5
1.3	Maille élémentaire de TiO_2 anatase (Ti en bleu, O en rouge).	6
1.4	Maille élémentaire de TiO_2 brookite (Ti en rouge, O en gris).	6
2.1	Techniques de dépôt des couches minces.	12
2.2	Exemple de réaction d'alcoxolation.	14
2.3	Exemple de réaction d'oxolation.	14
2.4	Schéma général de la technique trempage-retrait.	15
2.5	Schéma des changements structuraux du film déposé par dip-coating[18].	17
2.6	Schéma représentatif des trois modes de croissance	18
2.7	Dip Coater utilisé pour le dépôt des films.	20
2.8	Réflexion sur les plans réticulaires (hkl).	23
2.9	Diffractomètre Bragg-Brentano	24
2.10	Schéma d'un dispositif IR à double faisceau	24
2.11	Schéma d'un dispositif UV-Visible mono-faisceau	25
2.12	Profilomètre Dektak 150.	26
3.1	Diffractogramme DRX des couches minces de TiO_2 avec différents stabilisants. . .	29
3.2	Épaisseur du film mince de TiO_2 obtenu avec du HCl.	30
3.3	Spectres de transmission optique des couches de TiO_2 déposée à partir du sol préparé par différents stabilisants : (rouge) Acide acétique, (noir) HCl, (vert) MEA.	31
3.4	Spectres d'absorption optique des couches de TiO_2 déposée à partir du sol préparé par différents stabilisants : (noir) Acide acétique, (Rouge) HCl, (vert) MEA.	31
3.5	Tracé de la dérivée de la transmission par rapport l'énergie des couches minces de TiO_2 préparé par différents stabilisants.	33
3.6	spectres IR des couches minces TiO_2 préparées par différents stabilisants.	34
3.7	Diffractogrammes DRX des couches minces de TiO_2 pur et dopé 5% Ag obtenu avec du HCl et MEA comme stabilisant. (a) TiO_2 pur (HCl), (b) TiO_2 dopé avec 5% Ag (HCl), (c) TiO_2 dopé 5% Ag (MEA), (d) TiO_2 pur (MEA).	35

3.8	Epaisseur du film mince de TiO_2 5% Ag obtenus avec du HCl.	37
3.9	Epaisseur du film mince de TiO_2 5% Ag obtenus avec du MEA.	37
3.10	Spectres de transmission optique des couches de TiO_2 déposée à partir du sol préparé par HCl et MEA. (a) TiO_2 5% Ag (HCl), (b) TiO_2 pur (HCl), (c) TiO_2 pur (MEA), (d) TiO_2 5% Ag (MEA).	38
3.11	Spectres d'Absorption optique des couches de TiO_2 déposée à partir du sol préparé par HCl et MEA. (a) TiO_2 5% Ag (MEA), (b) TiO_2 pur (MEA), (c) TiO_2 pur (HCl), (d) TiO_2 5% (HCl).	39
3.12	Spectres d'Absorption optique des couches de TiO_2 déposée à partir du sol préparé par HCl et MEA. (a) TiO_2 5% Ag (HCl), (b) TiO_2 5% Ag (MEA), (c) TiO_2 pur (HCl), (d) TiO_2 pur (MEA).	41
3.13	Spectres d'absorption optique des nanoparticules Ag	42
3.14	Epaisseur des Ag/ TiO_2 obtenus avec du (HCl).	43
3.15	Epaisseur des Ag/ TiO_2 obtenus avec du (MEA).	44
3.16	Transmissions optiques de couches déposées en utilisant le HCl et le MEA comme stabilisants. (a) Ag/ TiO_2 (HCl), (b) TiO_2 : Ag 5% (HCl), (c) TiO_2 pur (HCl), (d) Ag/ TiO_2 (MEA), (e) TiO_2 pur (MEA), (f) TiO_2 : Ag 5% (MEA).	44
3.17	Absorption optiques de couches déposées en utilisant le HCl et le MEA comme stabilisants, (a) Ag/ TiO_2 (MEA), (b) TiO_2 pur (MEA), (c) TiO_2 : Ag 5% (MEA), (d) TiO_2 pur (HCl), (e) TiO_2 : Ag 5% (HCl), (f) Ag/ TiO_2 (HCl).	45
3.18	Spectres IR des couches minces TiO_2 /Ag (MEA, HCl) : (a) Ag/ TiO_2 (MEA), (b) Ag/ TiO_2 (HCl)	47

Liste des tableaux

1.1	Indice de réfraction et largeur de la bande interdite des différentes phases de TiO_2 .	7
3.1	Effet des stabilisants sur la taille des cristallites.	30
3.2	L'énergie de gap "Eg" en fonction des stabilisants.	32
3.3	Indices de réfractons, épaisseurs, porosités et l'épaisseur mesurée des films minces élaborés.	33
3.4	Indices de réfraction, épaisseur, porosité des films minces de TiO_2 :Ag 5% en utilisant le MEA comme stabilisants	40
3.5	L'énergie de gap « Eg » TiO_2 pur et dopé Ag 5% (MEA, HCl)	40
3.6	Gaps Ag / TiO_2 , TiO_2 5% Ag et TiO_2 pur avec différentes stabilisant	46

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Grace à la nanoscience, une nouvelle génération de matériaux a émergé; celle des « nanomatériaux » ayant des propriétés physiques très intéressantes. La maîtrise de ces nanomatériaux a donné naissance à la nanotechnologie.

Les couches minces font partie de cette nouvelle génération de matériaux, auxquels de nouvelles propriétés sont associées. Les applications des couches minces dans le domaine technologique sont diverses et variées telles que dans les revêtements de composants électroniques et dans les cellules photovoltaïques [1].

Le dioxyde de titane (TiO_2) est un matériau non toxique, avec une grande stabilité chimique et mécanique. De plus, le TiO_2 possède d'excellentes propriétés ce qui lui a valu un grand intérêt de la part de la communauté scientifique. Il possède aussi un indice de réfraction élevé et une grande transmission optique dans le domaine de la lumière visible. De ce fait, il est utilisé dans différents domaines d'applications tels que la photo-catalyse, les capteurs de gaz, les revêtements antireflets, les guides d'ondes optiques [1].

Il existe de nombreuses techniques de dépôt de couches minces qui sont réparties en méthodes physiques (évaporation sous vide, ablation laser, MBE, pulvérisation cathodique) et en méthodes chimiques (spray pyrolyse, CVD, sol-gel). Parmi ces techniques, le procédé sol gel est une méthode relativement récente comparée à d'autres méthodes; elle permet de produire des matériaux d'oxydes (verres, céramiques, ...). Ses avantages inhérents ont fait d'elle une méthode très populaire. En effet, sa simplicité, son utilisation à basse températures, le coût modéré des précurseurs a fait d'elle une méthode adéquate pour l'élaboration de matériaux amorphes ou cristallins. De plus, l'utilisation de réactifs chimiques très purs et des sols de faibles viscosités permettent d'assurer respectivement la pureté et l'homogénéité des matériaux élaborés.

Le procédé sol-gel offre aussi la possibilité d'obtenir de nombreux types d'oxydes avec différents degrés de dopage, car l'incorporation des différents constituants se fait dans la solution. Dans notre étude nous nous sommes intéressés aux couches minces du dioxyde de titane (TiO_2) pur et dopé Argent préparées par la voie sol-gel.

Les effets des stabilisants et du dopage sur les propriétés morphologiques, structurales et optiques des couches minces de TiO_2 et des nanocomposites Ag/TiO_2 ont été étudiés.

Ce document est constitué de trois chapitres. Le premier chapitre comportera une synthèse bibliographique sur les propriétés structurales, optiques et photoniques du dioxyde de titane (TiO_2) et ses applications dans les domaines technologiques ainsi que la notion de nanocomposites et particulièrement le nanocomposite Ag/TiO_2 .

Dans le deuxième chapitre on introduira la notion de couches minces et un aperçu sur la méthode sol-gel ainsi que les étapes de formation des couches minces par dip-coating, suivie des protocoles expérimentaux utilisés dans notre étude et enfin les différentes techniques de caractérisations utilisées. Finalement, le troisième chapitre portera sur la discussion des résultats obtenus à partir des analyses faites sur les échantillons préparés.

On terminera par une conclusion générale basée sur les résultats essentiels constatés lors des interprétations ainsi que quelques perspectives.

1

Généralités sur le TiO₂

Chapitre I : Généralités sur le TiO_2

Introduction

Le dioxyde de titane (TiO_2) a fait l'objet de nombreuses et profondes recherches et cela est dû à ses propriétés chimiques et physiques (conductivité électrique, la photosensibilité, l'activité photocatalytique et la stabilité chimique dans les milieux acides et aqueux). De ce fait, le TiO_2 a une large gamme d'applications dans divers domaines technologiques, tels que les cellules solaires, les capteurs chimiques, les cellules photoélectrochimiques, les dispositifs de photocatalyse et électroniques [1].

Cette première partie sera divisée en deux sections : la première section sera consacrée aux propriétés structurales et la seconde aux propriétés optiques et photoniques.

1.1 Propriétés structurales

Le TiO_2 cristallise sous plusieurs structures cristallines dont trois formes allotropiques principales : anatase, rutile et brookite [2, 3] pour lesquelles d'importants travaux théoriques et expérimentaux ont été effectués, notamment pour les deux premières phases (figure 1.1).

Néanmoins, sous des conditions de températures et de pressions particulières, quatre autres formes sont obtenues : columbite, baddeleyite, fluorite et pyrite [2].

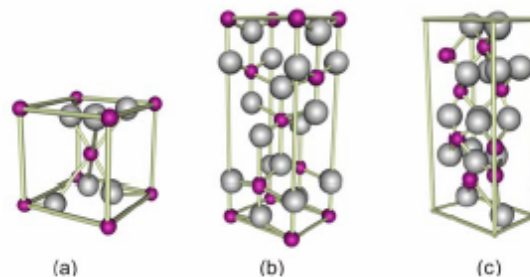


FIGURE 1.1 – Les différentes structures de TiO_2 (a) rutile, (b) anatase et (c) brookite (Ti en gris et O en violet)

1.1.1 La phase rutile

La maille élémentaire du rutile (figure 1.2) est de symétrie tétragonale appartenant au groupe d'espace $P4_2/mnm$. Chaque atome de titane de cette structure se trouve au centre d'un octaèdre formé d'atomes d'oxygène légèrement distordu avec quatre liaisons équatoriales Ti–O courtes

(1,945 Å) et deux liaisons apicales plus longues (1,979 Å)[4]. L'enchaînement de ces octaèdres se fait par des arrêtes ou bien par des sommets. Quant aux atomes d'oxygène, ils sont tous liés à trois atomes de titane (deux liaisons courtes et une liaison longue). Les paramètres de maille mesurés par diffraction de neutrons à 15 K sont les suivants : $a = b = 4,587\text{Å}$, $c = 2,954\text{Å}$ et paramètre interne $x^1 = 0,305$, $c/a = 0,644$ [2].

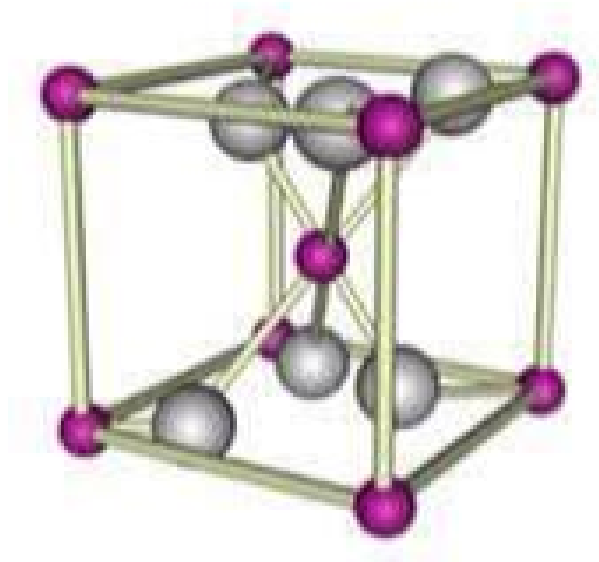


FIGURE 1.2 – Maille élémentaire de TiO_2 rutile (Ti en bleu, O en rouge).

1.1.2 La phase anatase

La maille élémentaire de l'anatase (figure 1.3) est de symétrie tétragonale appartenant au groupe d'espace $I4_1/amd$. A la différence du rutile, les distances interatomiques sont légèrement raccourcies ce qui donne une structure plus complexe (dues à l'arrangement moléculaire de TiO_2). Les distances dans le cristal sont légèrement raccourcies par rapport à la phase rutile : Quatre liaisons quasi-équatoriales² courtes (1,933 Å) et deux liaisons apicales longues (1,978 Å) pour chaque atome de titane. Les atomes d'oxygène sont trivalents avec deux liaisons courtes et une liaison longue. A partir d'une température de 820 °C, l'anatase se transforme en rutile de façon irréversible. Cette température diffère pour le cas des couches minces et dépend de la méthode de synthèse utilisée. Les paramètres cristallins mesurés par diffraction de neutrons à 15 K sont les suivants [1] : $a = b = 3,782\text{Å}$, $c = 9,502\text{Å}$ et $c/a = 2,512$.

1. Paramètre de maille obtenu avec la diffraction à neutrons porté à 300 K.

2. Liaisons issues d'atomes au voisinage d'un atome doublement lié

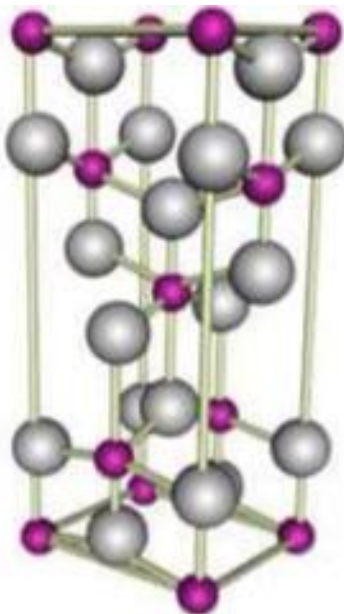


FIGURE 1.3 – Maille élémentaire de TiO_2 anatase (Ti en bleu, O en rouge).

1.1.3 La phase brookite

C'est une phase de structure orthorhombique appartenant au groupe d'espace $Pbca$ [3]. Contrairement aux phases rutile et anatase, peu d'études ont été effectuées sur les propriétés de la phase brookite vue que c'est une phase métastable et qu'il est difficile de l'obtenir en laboratoire. Néanmoins, nous la retrouvons parfois comme phase secondaire. La maille élémentaire de cette phase est représentée sur la figure 1.4.

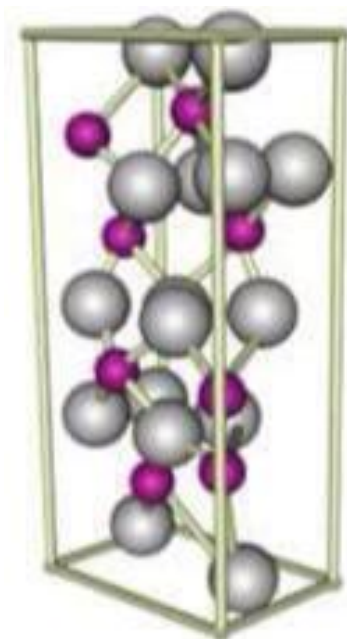


FIGURE 1.4 – Maille élémentaire de TiO_2 brookite (Ti en rouge, O en gris).

1.2 Propriétés optique et photonique de TiO_2

Dans ce paragraphe nous allons nous intéresser aux propriétés optiques et photoniques. La réponse optique d'un matériau est déterminée par sa structure électronique, elle-même entièrement liée à la structure cristallographique. Nous avons mentionné précédemment que le TiO_2 cristallise sous trois formes : rutile, brookite et anatase.

Le TiO_2 est un matériau semi-conducteur avec une large bande interdite, les gaps du rutile, l'anatase et de la brookite sont indirects et ont pour valeur 3,02 eV, 3,23 eV et 3,10 eV respectivement [5]. Avec ces valeurs de gap, les différentes structures du TiO_2 ont des indices de réfraction élevés, qui ont pour valeurs : rutile (2,605-2,903), anatase (2,561-2,488) et brookite (2,583-2,700).

Tableau 1.1 : Indice de réfraction et largeur de la bande interdite des différentes phases de TiO_2 .

Phase	Rutile	Anatase	Brookite
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

Tableau 1.1 – Indice de réfraction et largeur de la bande interdite des différentes phases de TiO_2

Le TiO_2 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 [6]. 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 [6]. 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 [7].

Les cristaux photoniques à base de TiO_2 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 [8]. La qualité d'un guide d'onde dépend de ses pertes optiques.

1.3 Dopage du dioxyde de titane

Plusieurs études ont été menées sur le dopage des couches minces de TiO_2 les atomes d'argent [9, 10]. Le changement des propriétés de TiO_2 suite à son dopage n'est pas seulement dû au type du dopant, mais aussi à sa concentration, à sa distribution dans le réseau de TiO_2 , à la technique et aux conditions de préparation.

Le dopage du TiO_2 peut se faire avec des métaux ou bien avec des oxydes métalliques. Le dopage

cationique³ diminue le seuil énergétique du TiO₂ en réduisant la largeur de sa bande interdite [9]. Parmi les effets du dopage sur les couches minces de TiO₂, on peut citer le changement de structure et de morphologie. Par exemple la transformation de la structure anatase à la structure rutile, la transformation de la structure brookite à la structure rutile et l'apparition de nouvelles phases, le changement de structure donne lieu à l'amélioration des propriétés électriques, magnétiques et l'augmentation de la photoactivité des couches minces de TiO₂. Selon une étude réalisée par Bensouici et al. [10] sur le dopage des couches minces de TiO₂ avec de l'argent, ils ont constaté que :

- Le dopage des couches mince de TiO₂ avec de l'argent fait diminuer la température de transformation de ces phases.
- Les paramètres de maille restent fixes après le dopage ce qui signifie que l'argents ne se dissout pas dans le réseau cristallin du TiO₂.
- Il se trouve que le TiO₂ dopé à 5% Ag a une plus grande activité photocatalytique. En d'autres termes, l'argent limite la zone d'exposition du TiO₂ à la lumière UV ainsi il diminue la photocatalyse.
- Il est observé que les métaux nobles améliorent l'absorption de la lumière visible qui permet l'excitation des électrons de surface par la résonance plasmonique.

1.4 Nanocomposites à matrices métalliques MMNC (Ag/TiO₂)

1.4.1 Définition

Un matériau est dit composite lorsque ce dernier est constitué d'au moins deux phases différentes généralement non miscibles. Ainsi, il combine en termes d'avantages les propriétés de ses constituants tout en minimisant leurs inconvénients. Un nanocomposite est défini comme étant un composite dont au moins l'une de ces phases (inorganiques ou organiques) a une dimension nanométrique [11]. Ils sont constitués généralement d'un matériau solide inorganique (la matrice) contenant une phase organique nanométrique (le renfort), ou vice versa [12]. Les nanocomposites peuvent être classés selon la matrice hôte en trois catégories :

- Nanocomposites à matrice céramique CMNC.

3. Le dopage de l'oxyde de TiO₂ avec des métaux de transition telle que fer (III), Zirconium, cérium, manganèse, chrome et cobalt, tungstène, argent

- Nanocomposites à matrice métalliques MMNC.
- Nanocomposites à matrice polymère PMNC.

Les propriétés (mécaniques, électriques, optiques, électrochimiques, catalytiques et structurales) des nanocomposites peuvent être différentes de celles des phases qui les constituent⁴.

Les interfaces entre les phases d'un nanocomposite jouent un rôle important dans l'amélioration des propriétés de ces derniers. De ce fait, les propriétés particulières des matériaux nanocomposites résultent souvent de l'interaction de ses phases au niveau des interfaces [12].

Dans cette étude nous allons nous intéresser au nanocomposites à matrice oxyde-métallique⁵ (TiO₂) qui fera l'objet d'une application dans le second chapitre.

Dans les nanocomposites à matrice métallique, la matrice est un métal (Al, Ti, Cu, Fe, W, Ag, ou ces alliages), et la phase additive peut être des oxydes, des carbures, des nitrures. Les renforts les plus utilisés sont les nanoparticules et les fibres [12].

L'élaboration des (MMNC) est relativement compliquée, et cela est dû à la difficulté de la maîtrise de quelques paramètres tels que la cohésion renfort/matrice. L'optimisation d'élaboration se fait avec l'ajout du renfort à l'état liquide, et en contrôlant la température afin d'éviter la dégradation du renfort ou de possibles réactions entre la matrice et le renfort.

Il existe différentes méthodes pour la préparation des nanocomposites à matrice métalliques (MMNC) et parmi ces méthodes utilisées on peut citer [13] :

- La Pulvérisation pyrolyse.
- L'infiltration de la phase nanométrique dans le métal fusionné.
- La solidification rapide.
- Les techniques de vapeur (PVD, CVD).
- Les techniques d'électrodéposition.
- Les méthodes chimiques (colloïdales et sol-gel).

Nous avons choisi le procédé sol-gel pour ses avantages : simplicité ; faible température ; versatile ; haute homogénéité chimique ; contrôle rigoureux de la stœchiométrie ; produit de haute pureté [13].

1.4.2 Effet de la taille

L'incorporation des nanoparticules dans une matrice métallique présente plusieurs avantages par rapport aux charges micrométriques classiques, du fait de la nature nanométrique du renfort. Les propriétés physiques et chimiques de ce dernier sont différentes de celles du massif correspondant et cela est dû à l'effet quantique de taille [14].

L'une des conséquences de l'effet quantique de taille du point de vue géométrique est l'augmen-

4. Les propriétés du nano-composites peuvent être meilleures que la somme des propriétés des phases qui les constituent.

5. Dioxyde de Titane

tation du rapport des atomes de surface sur celle du volume. A mesure que la taille des particules diminue la proportion d'atomes en surface augmente par rapport aux atomes en volume [15].

Lorsque le renfort est de l'ordre du nanomètre, la structure électronique est modifiée. Il y aura passage de la structure de bandes du massif à une structure comprenant des niveaux électroniques discrets. Ainsi le gap devient plus grand que celui du massif correspondant au fur à mesure que la taille diminue [15].

La taille du renfort rend l'utilisation des nanocomposites intéressante pour de nombreuses applications qui nécessitent la transparence du matériau, un bon aspect de surface et une bonne tenue en température.

1.5 Domaines d'applications de TiO_2 en couches minces

Les nombreuses propriétés physiques et chimiques des couches minces de TiO_2 leur confèrent une large gamme d'applications dans divers domaines technologiques, tels que dans la purification de l'eau et de l'air, les surfaces autonettoyantes, le traitement de surface, lithographie photocatalytique et photochromisme [16].

Les couches minces de TiO_2 sont aussi utilisées dans les revêtements anti-réflexion [17], qui sont fondés sur les effets d'interférence entre la lumière qui est réfléchi à la fois par l'interface supérieure et inférieure d'un film mince⁶.

L'indice de réfraction du film mince et ceux des milieux environnants régissent les rapports relatifs entre la transmission et la réflexion de la lumière.

Les couches minces de TiO_2 sont utilisées comme étant des revêtements, miroirs métalliques avec réflexion, miroirs anti-réfléchissants pour les lasers et aussi comme filtres séparateurs de lumière qui peuvent être obtenus par empilement de couches avec des différents indices optiques appropriés sur un substrat en verre [17].

L'indice de réfraction élevé des couches minces de TiO_2 font d'elles un bon matériau pour l'optique intégrée. En les déposants sur un substrat avec un indice de réfraction plus petit, ils feront de bon guide d'onde, ainsi ils sont utilisés dans le domaine de l'opto-électronique, photovoltaïque et comme amplificateurs optiques [5]. Le guidage d'onde par des couches minces de TiO_2 est fortement lié à la qualité de cette dernière⁷[6].

6. Le même effet donne lieu à différentes couleurs d'un film d'huile sur l'eau

7. La qualité du guidage d'onde est lié à l'indice optique et ce dernier est fortement lié à sa morphologie.

2

Élaboration et caractérisations des couches minces de TiO₂

Chapitre II : Élaboration et caractérisations des couches minces de TiO_2

2.1 Méthodes d'élaboration des couches minces de TiO_2

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

- Les méthodes physiques.
- Les méthodes chimiques.

La figure 2.1 représente l'intégralité de ces méthodes d'élaboration.

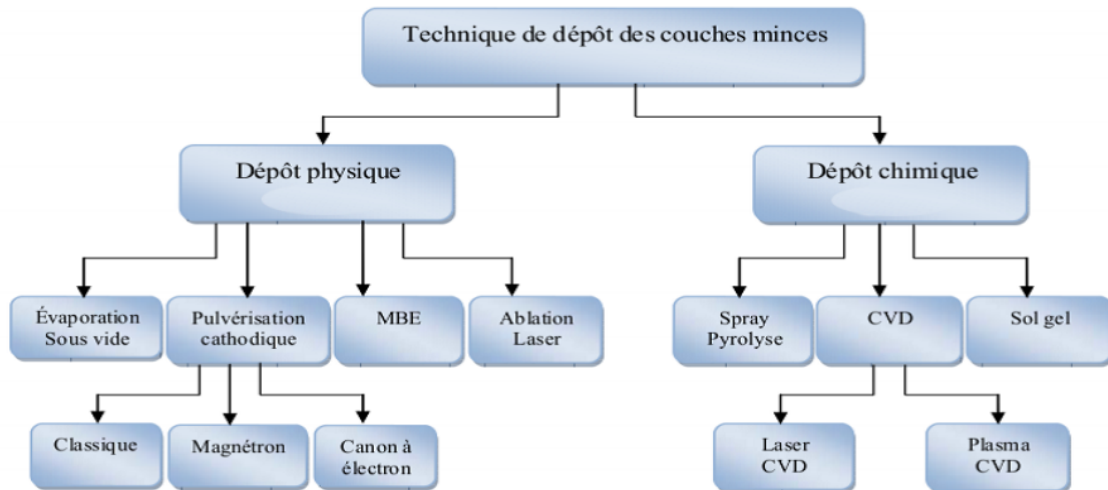


FIGURE 2.1 – Techniques de dépôt des couches minces.

2.1.1 Méthode sol-gel

La méthode sol gel permet la fabrication de plusieurs types de matériaux céramiques, verres, organiques ou bien hybrides organiques-inorganiques. Le principe de cette méthode est le passage d'une solution à base de précurseur, de composés métalliques ou de métalloïdes en phase liquides vers un solide. Ce passage de l'état sol¹ vers l'état gel² se fait par un ensemble de réactions chimiques souvent à une température ambiante, d'où le nom de chimie douce.

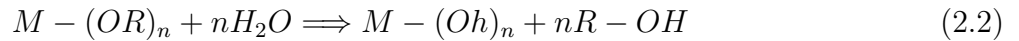
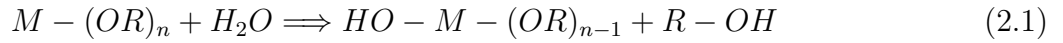
Cette réaction est un enchainement de réactions d'hydrolyse et de condensation.

1. Abréviation de solution.

2. Abréviation de gélification.

2.1.1.1 Hydrolyse

L'hydrolyse ou étape d'activation est une réaction de substitution de nucléophile³. Dans une solution contenant déjà un précurseur, cette réaction est initiée par l'introduction de l'eau ou bien d'un mélange eau/alcool à cette solution. D'une façon générale, cette réaction est définie par la formation de M-OH sur le précurseur [18, 19].



L'étape d'hydrolyse étant très lente, elle est facilitée par l'ajout d'un catalyseur qui peut être un acide ou bien une base, de nature organique ou inorganique.

2.1.1.2 Condensation

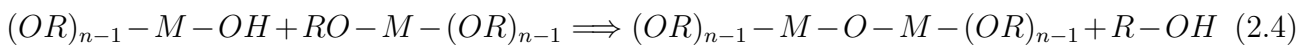
La condensation ou étape de propagation, commence généralement dès la formation des groupements hydroxo, avant même que la réaction d'hydrolyse ne soit complètement terminée. Cependant, il est toujours possible d'influencer l'hydrolyse en variant les différents paramètres tels que : la nature du catalyseur, son pH et son taux d'hydrolyse noté W, h, r ou bien R_w défini par l'équation suivante :

$$R_w = \frac{[H_2O]}{[M(OR)_n]} \quad (2.3)$$

Les deux alcoxydes peuvent interagir entre eux lorsqu'ils sont partiellement ou totalement hydrolysés. Cette interaction se fait suivant des réactions de substitution nucléophile (les ligands hydroxyles (-OH) sont de bons groupes nucléophiles), afin de permettre la croissance des chaînes par formation de ponts M-O-M en éliminant l'eau (H₂O) ou l'alcool (ROH) via une réaction d'Oxolation ou d'alcoxolation :

2.1.1.3 Alcoxolation

C'est une réaction qui se fait entre un alcoxyde métallique partiellement hydrolysé et un autre non hydrolysé suivant la réaction :



3. Composé attiré par les espèces de charge positive.

La figure 2.2 représente un exemple de réaction d'alcoxylation entre un alcoxyde hydrolysé de type $M(OR)_3(OH)$ et un autre non hydrolysé de type $M(OR)_4$.

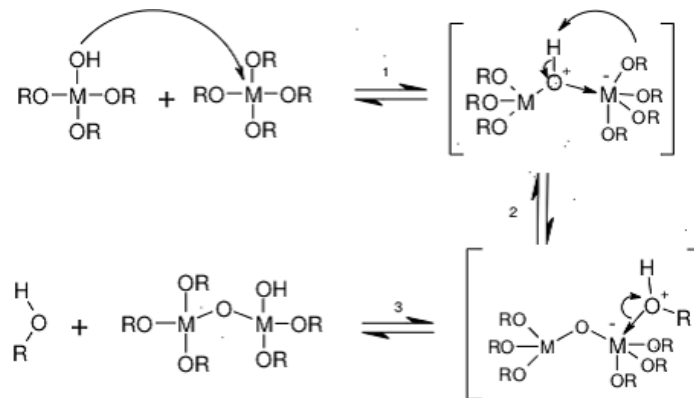
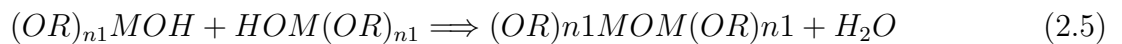


FIGURE 2.2 – Exemple de réaction d'alcoxylation.

2.1.1.4 Oxolation

C'est une réaction de déshydratation car à la différence de l'alcoxylation, elle se produit entre deux alcoxydes métalliques partiellement hydrolysés et s'accompagne par l'élimination d'une molécule d'eau.



La figure 2.3 montre l'exemple de deux alcoxydes hydrolysés :

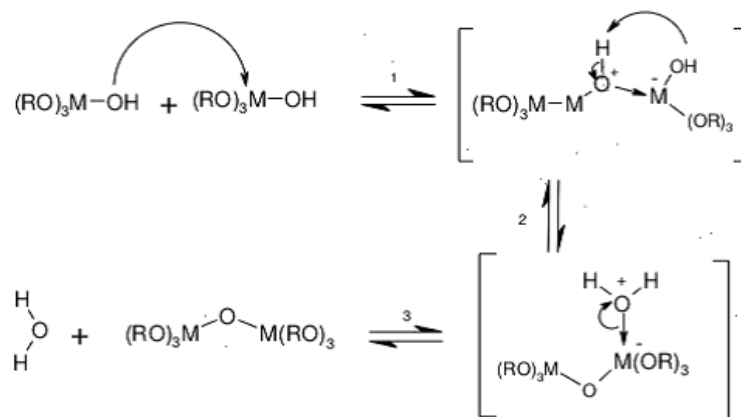


FIGURE 2.3 – Exemple de réaction d'oxolation.

2.2 Techniques de dépôt

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

2.2.1 Dip-coating ou trempage-retrait

La méthode dip-coating (figure 2.4) consiste à tremper puis retirer un substrat avec une vitesse bien précise et constante afin d'obtenir des films d'épaisseur uniforme. Afin d'éviter toute présence de poussières dans les dépôts, le dispositif dip-coating est généralement installé dans une salle blanche. Cette méthode est plus simple à mettre en œuvre et très répondeuse pour le dépôt de films minces sur les substrats. L'un de ses principaux avantages est que les supports utilisés peuvent présenter des géométries variées et complexes.

Les épaisseurs des films sont contrôlées par la viscosité de la solution, sa densité (concentration), la tension d'interface liquide-vapeur, la gravité et la vitesse de retrait.

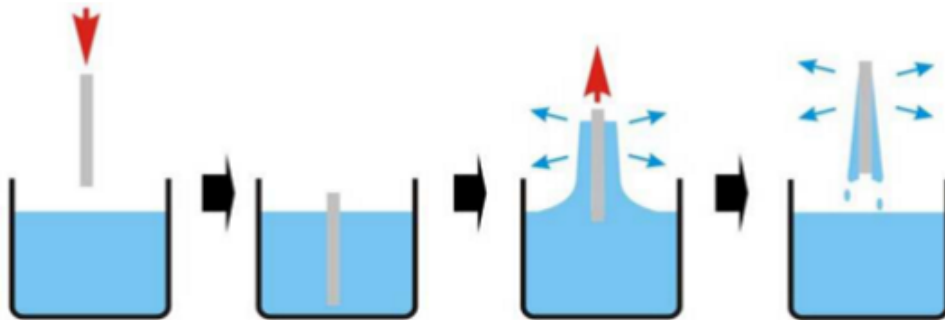


FIGURE 2.4 – Schéma général de la technique trempage-retrait.

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

de tirage et la force de pesanteur g [20] .

$$h = C_1 \left(\frac{\eta U_0}{\rho g} \right)^{1/2} \quad (2.6)$$

Où C_1 est une constante égale à 0,8 pour les liquides Newtoniens. En effet, dans la plupart des systèmes sol-gel, les vitesses de tirages sont lentes et l'équilibre est alors défini par le rapport entre la force de tirage et la tension superficielle selon la relation (2.7) de Landau-Levitch suivante [20] :

$$h = 0.94 \frac{(\eta U_0)^{2/3}}{\gamma_{LV}^{1/6} (\rho g)^{1/2}} \quad (2.7)$$

Avec : η viscosité de la solution, U_0 la vitesse de retrait ($m.s^{-1}$). γ_{LV} La tension superficielle liquide /vapeur, ρ la masse volumique du milieu ($kg.m^{-3}$) , et g la gravité ($m.s^{-2}$). Le drainage se fait lors de l'étape du retrait dû au fait que le liquide s'écoule le long du substrat, à la fin de cet écoulement le substrat sera recouvert d'un film uniforme et poreux.

Ce procédé se devise en cinq étapes : l'immersion, le début du tirage, le dépôt, l'écoulement par gravitation (drainage) et l'évaporation.

La figure 2.5 montre les changements structuraux du film déposé par dip-coating. Ces changements sont produits par le drainage de la solution, l'évaporation des solvants, la condensation et les forces capillaires. Tous ces phénomènes physico-chimiques se produisent simultanément. L'épaisseur du film augmente donc avec la vitesse de tirage et la viscosité du sol, et diminue avec la tension d'interface. Cette dernière dépend de la température et de l'humidité. L'épaisseur peut donc être modifiée en jouant sur ces paramètres.

2.3 Synthèse de couches minces de TiO₂

2.3.1 Introduction

On peut définir un nanomatériau comme un solide ayant au moins une de ses dimensions spatiales à l'échelle nanométrique, ce qui a permis de les classer en quatre types :

- **0D** (point quantique, nanoparticules).
- **1D** (nanotiges, nanofils).
- **2D** (couches minces).
- **3D** (matériaux ayant chacune des trois directions inférieures à 100 nanomètre).

Dans le cas de notre étude on s'est intéressé aux couches minces de TiO₂ qui sont des nanomatériaux à 2 dimensions, et que l'autre direction (appelée aussi épaisseur) est à l'échelle nanométrique. On parlera également des méthodes d'élaboration et de caractérisations de couches

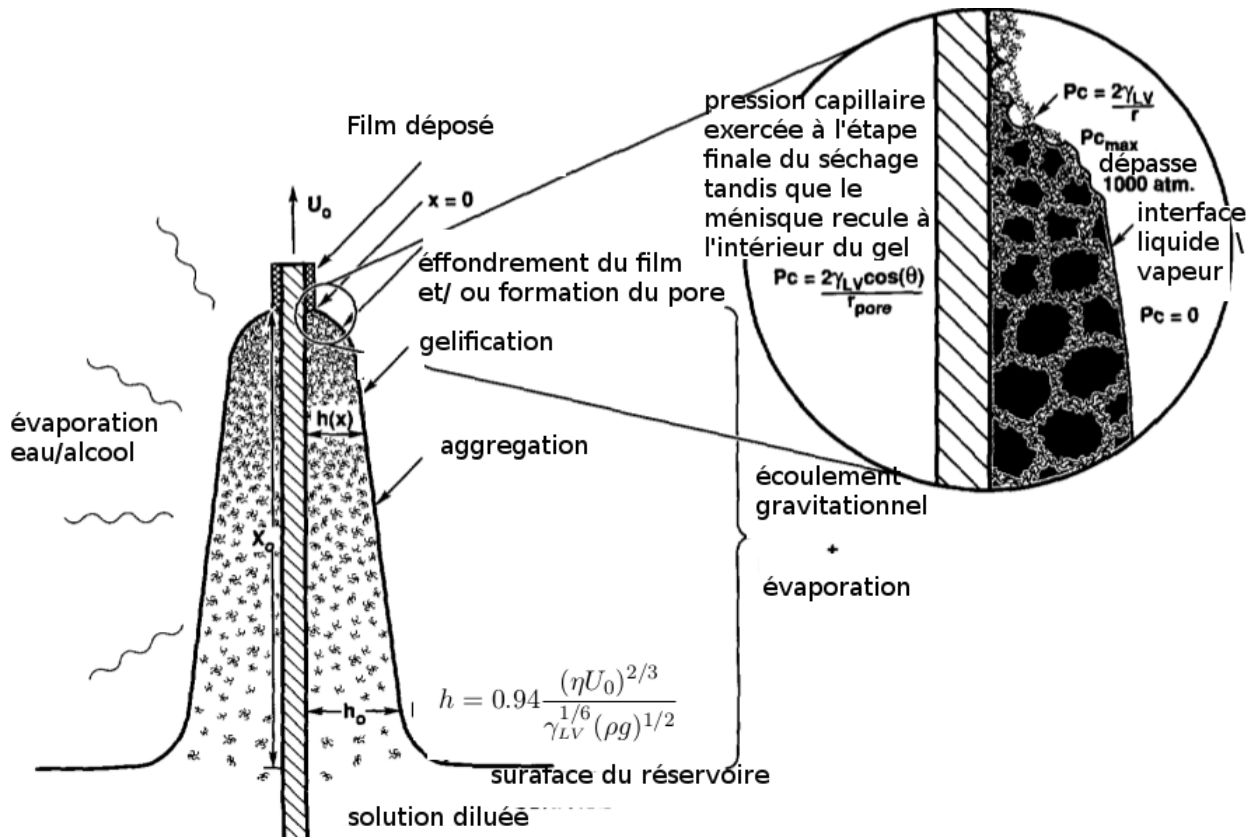


FIGURE 2.5 – Schéma des changements structuraux du film déposé par dip-coating [18].

minces qui ont fait le succès de ces dernières.

2.3.2 Couches minces

2.3.2.1 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 différence 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).

2.3.2.2 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 de 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 2.6 .

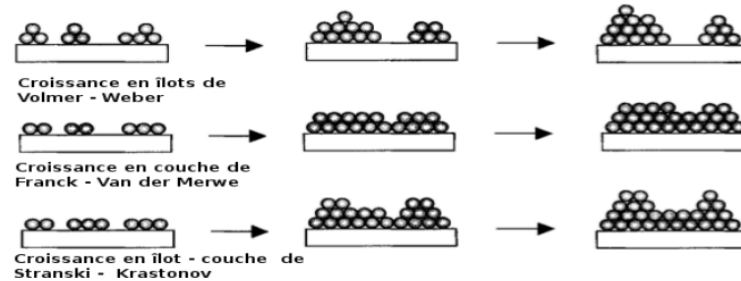


FIGURE 2.6 – Schéma représentatif des trois modes de croissance .

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'opposé 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.

2.4 Protocole expérimental

2.4.1 Synthèse de couches minces de TiO_2 pur

Dans cette section nous allons exposer les différents protocoles suivis pour la synthèse de couches minces TiO_2 pure ainsi que les étapes de leur dépôt. Afin d'étudier les effets du stabilisant

sur les couches minces de TiO₂, on a préparé 4 solutions avec 3 différents stabilisants tels que le MEA, le HCl et l'acide acétique.

Protocoles avec le MEA

Protocole1 : Dans un bécher on met 3.06 ml de (TTiP)⁴ puis on rajoute 20 ml d'éthanol à l'aide d'une pipette afin d'éviter que la solution devienne blanchâtre. Puis on a rajouté 0.18 ml d'eau distillée (H_2O) et ensuite 0.62 ml du stabilisant (MEA)⁵. La préparation se fait sous agitation magnétique à une température de 75 -80° C durant 110mn.

Protocole2 : Dans un bécher on met 3.06 ml de (TTiP) puis on lui rajoute 20 ml d'éthanol à l'aide d'une pipette afin d'éviter que la solution devienne blanchâtre. Ensuite, on rajoute 4 ml de MEA sous agitation magnétique à une température de 75 -80 ° C durant 110mn. On a remarqué le sol préparé par le protocole n°2 est plus stable et donc il sera utilisé pour le dépôt, le pH de la solution est de 12.66.

Protocole avec HCl

Dans un premier bécher on fait dissoudre 3.06 ml de TTiP dans 15 ml d'éthanol, puis à l'aide d'une pipette on ajoute sous agitation magnétique à une température ambiante 0.02 ml de HCl. Dans un second bécher on procède à l'ionisation de l'eau, afin de le mélanger avec le titane vu qu'ils ne sont pas miscibles. On fait un mélange, sous agitation magnétique, de 5 ml d'éthanol avec 0.25 ml d'eau distillée (H_2O), puis à l'aide d'une pipette on rajoute 0.08 de HCl. Ensuite, on mélange le contenu du second bécher avec le premier sous agitation à température ambiante, on laisse le mélange ainsi durant 1h30 min. Le pH de la solution obtenue est égal à 2.12.

Protocole avec l'acide acétique

Dans un premier bécher on fait dissoudre 1 ml de TTiP dans 10 ml d'éthanol, puis à l'aide d'une pipette on ajoute, sous agitation magnétique à température ambiante, 0.04 ml d'acide acétique.

Dans un second bécher on procède à l'ionisation de l'eau, en faisant mélanger 5 ml d'éthanol absolu avec 0.2 ml d'eau distillée (H_2O). Puis à l'aide d'une pipette on ajoute 0.4 ml d'acide acétique.

Ensuite on mélange sous agitation magnétique à température ambiante durant 1H30 min le contenu du second bécher avec le premier en évitant que la solution devienne blanchâtre.

4. Titanium tetraisopropoxide

5. Éthanolamine C_2H_7NO

Dépôt

Pour les solutions préparées avec le HCl, MEA, Acide acétique, le dépôt se fait à l'aide du dip-coater sur un substrat en verre. Le dip-coater utilisé est de marque "KSV Dip Coater" de l'industrie "KSV Instruments", et est présenté sur la figure 2.7 Il est manipulé à l'aide d'un ordinateur qui nous permet d'enregistrer la séquence de dépôt. Lors du dépôt nous avons choisi

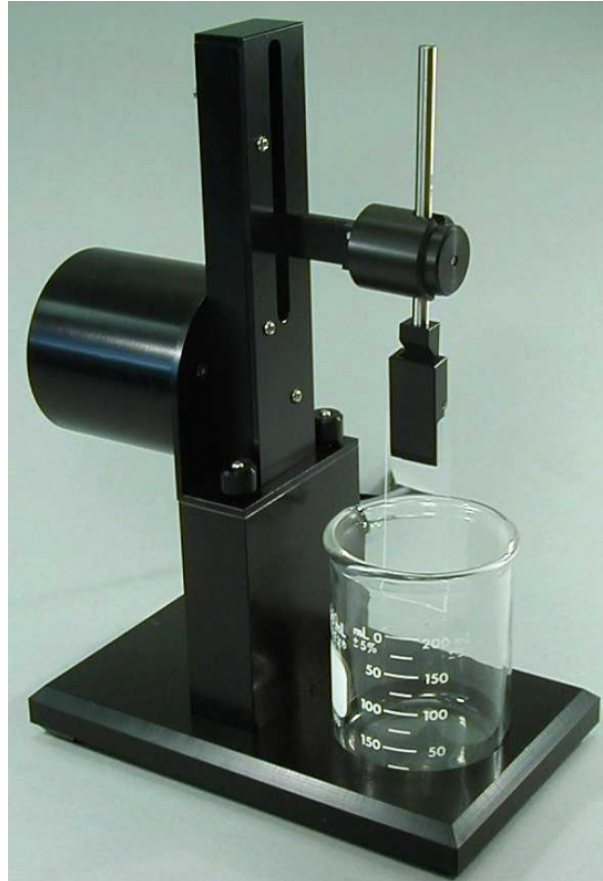


FIGURE 2.7 – Dip Coater utilisé pour le dépôt des films.

la séquence suivante :

ligne 1 : {1 -22 70 60}

ligne 2 : {1 5 20 5}.

Ces chiffres représentent respectivement :

La première ligne concerne l'étape du trempage, elle est constituée du numéro de la séquence qui est le premier chiffre (1), la profondeur d'immersion du substrat (22 mm), la vitesse de trempage (70 mm/min) et le temps d'immersion en seconde.

Pour la seconde ligne, elle concerne l'étape du retrait, elle est constituée du numéro de la séquence qui est le premier chiffre (1), la position au-dessus de laquelle se positionnera le substrat une fois retiré par rapport à la surface de la solution (5 mm), la vitesse de retrait qui est de (20 mm/min), le temps de drainage (5 s).

Pour chaque sol nous avons déposé 5 couches selon les étapes citées dans la section précédente, le séchage se fait dans un four à $300\text{ }^\circ\text{C}$ durant 5 mn entre le dépôt de chaque couche, et enfin on passe à l'étape du recuit qui se fait dans un four à $500\text{ }^\circ\text{C}$ durant 60mn.

2.4.2 Synthèse de couches minces de TiO_2 dopé argent

– **TiO_2 dopé argent (5 %)** : Dans le cadre de l'étude de l'influence du dopage sur les propriétés structurales et optiques des couches minces de TiO_2 , nous avons élaboré 3 différents sols avec différent protocoles. Le dopage de couches minces de TiO_2 se fait à l'aide des nitrates d'argent AgNO_3 avec une concentration atomique de 5%

– **Protocole N°1 avec l'acide nitrique HNO_3** : Dans un premier bécher on fait dissoudre, sous agitation magnétique à température ambiante, 3.06 ml de TTiP dans 10 ml d'éthanol, puis à l'aide d'une pipette on ajoute 0.02 ml de HCl.

Dans un second bécher on mélange, sous agitation magnétique à température ambiante, 10 ml d'éthanol avec 0.08 ml d'HCl. Ensuite, on rajoute 0.136 g d' AgNO_3 au mélange précédent puis, 0.1ml d'acide nitrique. Enfin, on mélange le contenu du second bécher avec le premier en évitant que la solution devienne blanchâtre et tout cela sous agitation à température ambiante, on laisse le mélange ainsi durant 1h30 min.

– **Protocole N°2 : TiO_2 à 5% Ag avec de l'ammoniaque** : Le protocole est similaire à celui avec l'acide nitrique sauf qu'au lieu d'ajouter l'acide nitrique on rajoute 0.1 ml d'ammoniaque.

– **Protocole N°3 : TiO_2 à 5% Ag** : Dans un premier bécher on fait dissoudre, sous agitation magnétique à température ambiante, 3.06 ml de TTiP dans 10 ml d'éthanol, puis à l'aide d'une pipette on ajoute 0.2 ml de HCl.

Dans un second bécher on procède à la complexation des AgNO_3 comme suit : on mélange 0.136 g d' AgNO_3 avec 0.20 ml d'acide nitrique, puis 5 ml d'éthanol, suivi de l'ajout de 0.25 ml d'eau distillé. L'expérience se fait sous agitation à $60\text{ }^\circ\text{C}$ durant 15 mn.

Ensuite on mélange, sous agitation magnétique durant 90 mn, le contenu du second bécher avec le première en évitant que la solution devienne blanchâtre.

– **Protocole N°4 : TiO_2 à 5% Ag (MEA)** : Dans un premier bécher on met 3.06 ml de (TTiP) puis on lui rajoute 20 ml d'éthanol à l'aide d'une pipette afin d'éviter que la solution devienne blanchâtre. Ensuite, on rajoute 4 ml de MEA, puis on rajoute 0.136 g d' AgNO_3 au mélange, sous agitation magnétique à une température de $75\text{ }^\circ\text{C}$ durant 90 mn.

Le sols ainsi obtenus sont utilisés pour le dépôt des couches minces sur substrats en verre par la technique de trempage retrait décrite précédemment.

2.5 Synthèse de nanoparticule d'argent

Les nanoparticules d'argent (NPs Ag) sont obtenues à partir d'une solution aqueuse en utilisant le (PVP)⁶ comme agent protecteur. Les nitrates d'argent (AgNO₃) sont utilisées comme précurseur et sont dissoutes dans l'acétone où on a dissout préalablement le PVP, afin d'obtenir un colloïde d'argent de concentration 250 mg/dm³. On a rajouté à la solution finale l'acide ascorbique avec un rapport molaire égale à : $\text{AgNO}_3/\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6 = 1.2$

Le mélange obtenu est laissé sous agitation pendant 1h.

2.6 Synthèse de Nanocomposites TiO₂/Ag (50 %-50 %)

- **Protocole N°1** Dans une fiole on mélange, sous agitation magnétique, 3.06 ml du colloïde des nanoparticules d'argent avec 3.06 ml du sol de TiO₂ pur obtenu avec le HCl.
- **Protocole N°2** Dans une fiole on mélange, sous agitation magnétique, 3.06 ml du colloïde des nanoparticules d'argent avec 3.06 ml du sol de TiO₂ pur obtenu avec le MEA. Le sol ainsi obtenu est utilisé pour le dépôt des couches minces nanocomposites d'Ag/TiO₂ sur un substrat en verre suivant la méthode citée dans la section précédente.

2.7 Techniques de caractérisation

Il existe plusieurs techniques de caractérisation structurales, morphologique et optiques Dans cette section on ne citera que celles utilisées dans de notre travail en essayant d'être exhaustif et en donnant le principe de fonctionnement de chaque appareil.

2.7.1 Diffraction des rayons X (DRX)

Pour voir un objet de taille d il faut un rayonnement de longueur d'onde λ tel que : $\lambda < d$. Donc pour observer la structure de la matière il nous faut un rayonnement de l'ordre de $\lambda = 1\text{\AA}$, La longueur d'onde des rayons X ont cet ordre de grandeur. Les rayons X sont des ondes électromagnétiques, qui interagissent avec le nuage électronique des atomes. Parmi toutes les interactions possibles, il y a la "diffusion cohérente". Lorsque les rayons X frappent un morceau de matière, ils seront diffusés par chacun des atomes de la cible. Ces rayons X diffusés interfèrent entre eux. Si les atomes sont ordonnés, i.e. placés à des intervalles réguliers (suivant une, deux voir les trois directions spatiales), alors ces interférences vont être constructives dans certaines directions (i.e. les ondes s'additionnent), destructives dans d'autres (i.e. les ondes s'annulent). Ces interférences d'ondes diffusées forment le phénomène de diffraction. Donc, pour certains

6. Poly vinyl pyrrolidone

angles de déviation du faisceau, on détecte des pics de diffraction. Ces angles de déviation sont caractéristiques de l'organisation des atomes dans la maille cristalline. Dans les autres directions, on ne détecte pas de rayons X, c'est la ligne de fond du signal. Si l'on calcule les directions dans lesquelles on a un signal, on s'aperçoit que l'on obtient une loi très simple : si l'on trace des plans imaginaires parallèles passant par les atomes, et si l'on appelle d la distance entre ces plans (ou "distance interréticulaire"), alors les interférences sont constructives si :

$$2 \cdot d \cdot \sin(\theta) = n \cdot \lambda \quad (2.8)$$

Avec :

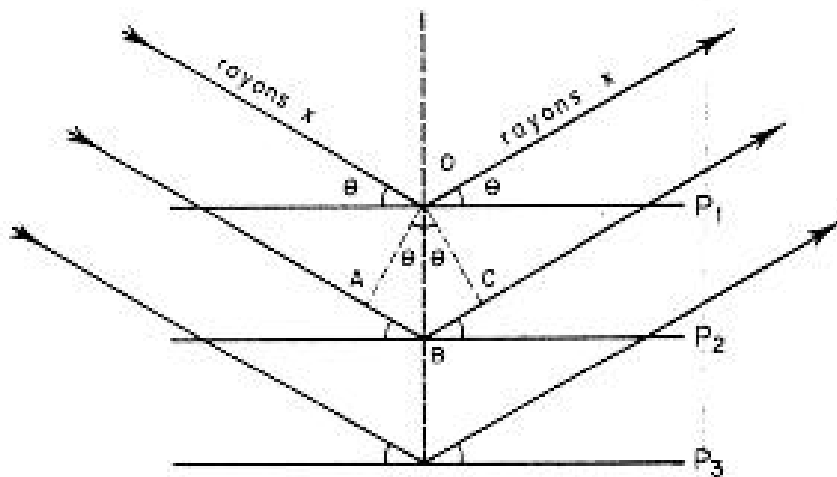
d : distance interréticulaire,

θ : moitié de la déviation,

n : nombre entier naturel appelé "ordre de diffraction" généralement on le prend comme étant égal à 1 (les autres ordres étant négligeables),

λ : longueur d'onde des rayons X.

Par la loi de Bragg (relation 2.8), on peut donc associer chaque pic à un plan atomique imaginaire. On sait que ces plans peuvent être désignés par des indices de Miler (hkl). On peut donc associer ces indices (hkl) aux pics de diffraction. Le dispositif utilisé dans notre étude est de type Bragg-Brentano. Nous donnons sur les figures 2.8 et 2.9 une représentation de la réflexion sur les plans atomique, et une image du diffractomètre Bragg-Brentano, respectivement.



— Schéma de diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires. P₁, P₂, P₃, etc., sont les plans de cette famille ; θ est l'angle de Bragg.

FIGURE 2.8 – Réflexion sur les plans réticulaires (hkl).



FIGURE 2.9 – Diffractomètre Bragg-Brentano

2.7.2 Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier

La spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une méthode de caractérisation basée sur le phénomène d'oscillation de liaisons chimiques. Chaque liaison ayant une fréquence de résonance (fréquence d'oscillation propre), interagit avec l'onde électromagnétique incidente de même fréquence (absorption de l'onde) et se met à vibrer.

La majorité des liaisons chimiques ont des fréquences de résonance dans la région IR. Nous distinguons par ailleurs deux modes de vibration des liaisons chimiques :

- Vibrations d'élongation ou de valence : vibration suivant l'axe de la liaison.
- Vibrations de déformation : vibration perpendiculaire à l'axe de la liaison.

La figure 2.10 présente un schéma simplifié du principe d'un spectromètre IR. L'instrument est

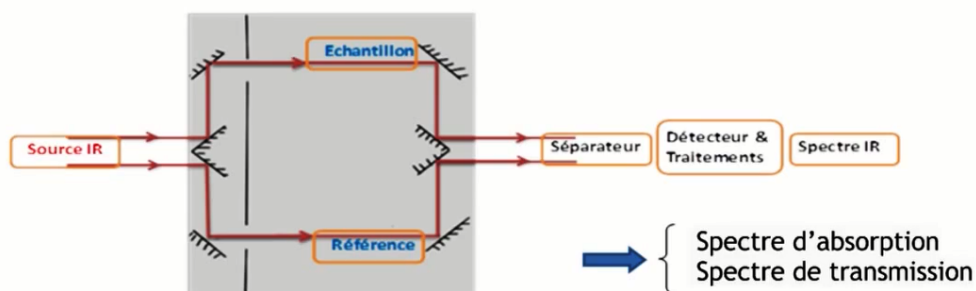


FIGURE 2.10 – Schéma d'un dispositif IR à double faisceau

composé de :

- une source de radiation.
- un jeu de miroirs qui permet d'orienter les faisceaux vers l'échantillon ainsi que la référence.
- une série de miroirs pour réflexion des ondes traversant l'échantillon.

- un séparateur des rayonnements issus de la référence et de l'échantillon.
- un système de détecteurs.

Etant donné que la transmission (T) et l'absorption (A) sont reliées par la relation $A = \log T$, le signal de sortie peut être exprimé par l'une d'entre elles. T : transmission, A : absorption.

2.7.3 Spectrophotométrie UV-Visible

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

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

A partir des spectres UV-Visible il est possible de déterminer la valeur de la largeur de la bande interdite (le gap) et les indices optiques. La figure 2.11 est un schéma représentatif du fonctionnement de l'appareil.

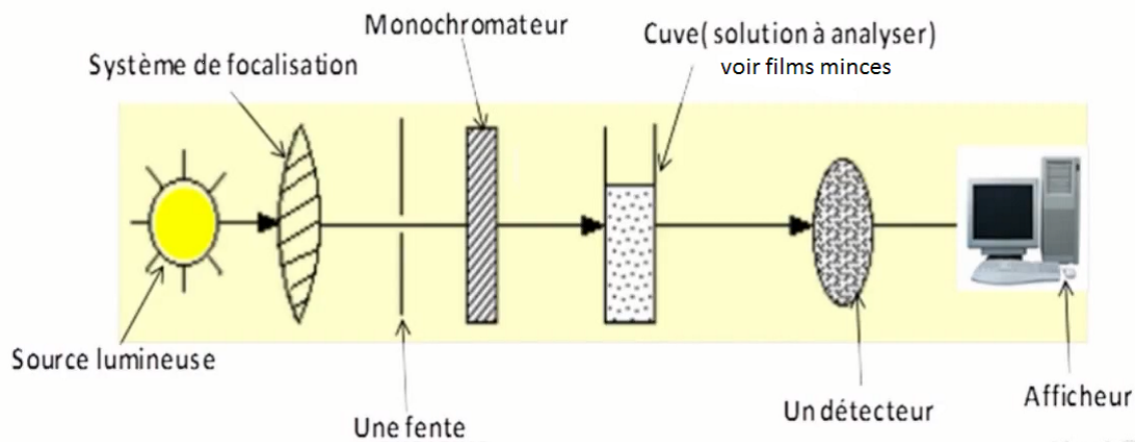


FIGURE 2.11 – Schéma d'un dispositif UV-Visible mono-faisceau

2.7.4 Profilomètre

Le principe de fonctionnement d'un Profilomètre mécanique est basé sur le contact physique entre une pointe en diamant et la surface étudiée. Grâce au capteur solidaire de la pointe se déplaçant horizontalement (axe X), il est possible de mesurer la position verticale Y afin d'établir le profil $Y=f(X)$ de la surface. Ainsi, le profil obtenu permet de mesurer l'épaisseur de la couche mince et sa rugosité. Le Profilomètre utilisé dans notre travail est de type mécanique Dektak 150 qui est représenté dans la figure 2.12.

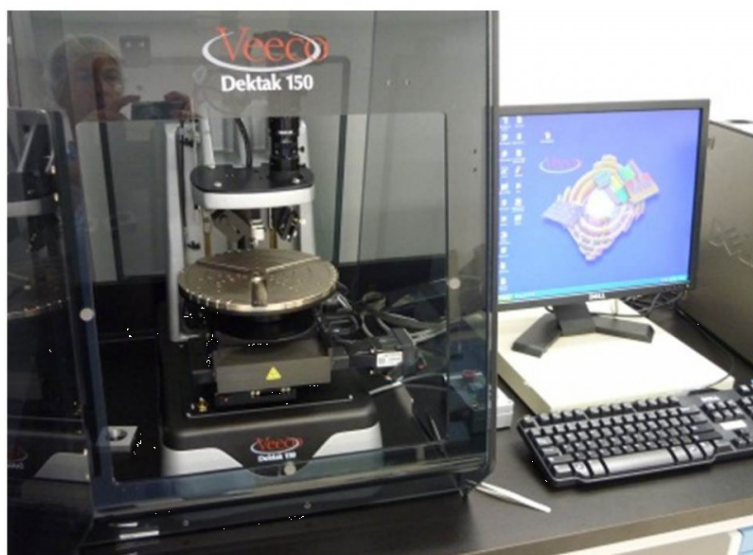


FIGURE 2.12 – Profilomètre Dektak 150.

3

Résultats et discussion

Chapitre III : Résultats et discussion

Introduction

Dans la littérature nous avons pu trouver plusieurs études mené sur l'effet des stabilisants tel que le HCl et l'acide acétique [21, 22]. A notre connaissance l'étude de l'effet du MEA sur les propriétés structurales et optiques des couches minces de TiO₂ élaborées par voie sol-gel n'a jamais été réalisé.

Ce chapitre sera dédié à la présentation et interprétation de l'essentiel de nos résultats, Il s'agira d'étudier l'effet du stabilisant et du dopage avec de l'argent sur les propriétés structurales, morphologique et optiques des couches minces du TiO₂, préparées par voie Sol-gel et déposées par la technique dip-coating.

3.1 Effet du stabilisant sur les propriétés des couches minces de TiO₂

3.1.1 Effet du stabilisant sur la structure cristalline des couches minces de TiO₂

Afin d'étudier l'influence des stabilisants sur les propriétés structurales nous avons analysé les spectres DRX des couches minces de TiO₂ déposées sur verre, en utilisant des couches minces obtenues avec différents stabilisants (MEA, HCl, Acide acétique) qui sont représentées sur la figure 3.1.

On constate la présence d'un seul pic (101) du TiO₂ de structure tétragonal de type anatase pour les trois couches minces. On note aussi l'absence de phases additionnelles. Les paramètres de maille sont les suivants :

Avec du HCl

$a = b = 3,7830\text{Å}$, $c = 9.5100\text{Å}$ et $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$ (Fiche ASTM N° :00-004-0477) voir annexe.

Avec du MEA

$a = b = 3,7830\text{Å}$, $c = 9.5100\text{Å}$ et $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$ (Fiche ASTM N° :00-004-0477) voir annexe.

On remarque que les stabilisants influe sur les paramètres de maille de ces couches minces.

Du fait de la présence d'un seul pic (101) situé autour de l'angle 25.3° on peut déduire que les

phases obtenues ont une direction préférentielle(101).

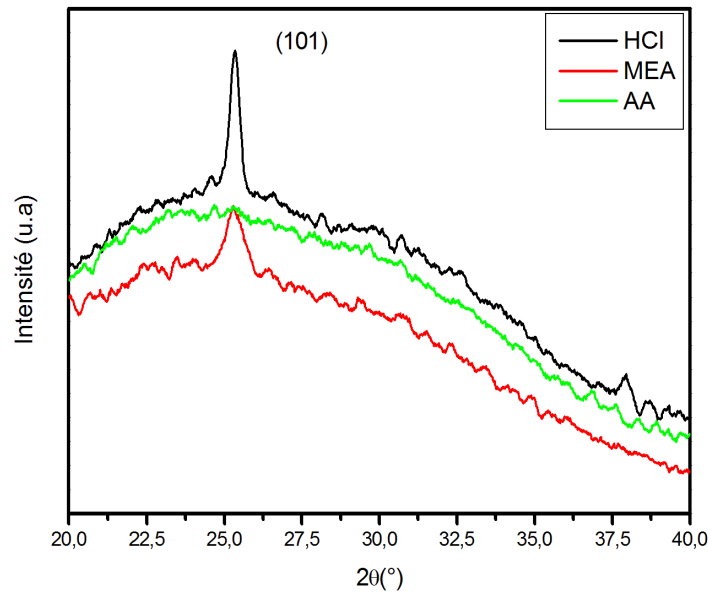


FIGURE 3.1 – Diffractogramme DRX des couches minces de TiO_2 avec différents stabilisants.

On remarque aussi que l'intensité du pic (101) pour le spectre du TiO_2 avec du HCl est maximale, ce qui indique une meilleure qualité cristalline de ces couches mince.

On constate aussi que le protocole utilisant le MEA comme stabilisant nous donne un pic (101) avec une intensité moins élevée que celle du HCl, ainsi que l'absence de pic pour le protocole utilisant l'acide acétique qui peut être expliqué par le fait que nous avons obtenu une phase amorphe ou bien que l'intensité du pic est faible de façon à ce qu'il est noyé dans la bosse du verre .

Ainsi on peut conclure que les films minces obtenus avec du HCl ont la meilleure qualité cristalline.

Afin de calculer la taille des cristallites, nous avons utilisé la loi de Scherrer donnée par l'équation 3.1. Le calcul est fait pour les différentes couches minces obtenues avec différents stabilisants.

$$D = \frac{0.94\lambda}{B(2\theta) \cos(\theta)} \quad (3.1)$$

Avec : $K = 0.94$, λ est longueur d'onde utilisé par la source des RX dans notre cas c'est le cuivre $\lambda = 1.54 \text{ nm}$, β est l'intensité à mi-hauteur (FWHM), et θ est l'angle de diffraction.

Les résultats obtenus pour les deux différents stabilisants sont rapporté dans le tableau 3.1

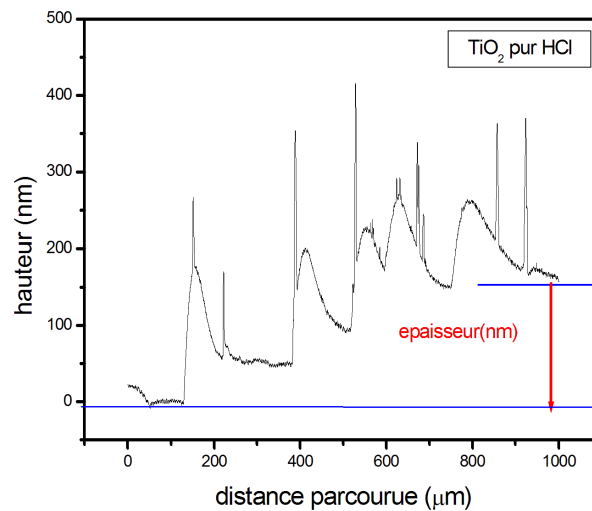
On constate que la taille moyenne des cristallites des films minces obtenus avec le MEA ont une plus petite taille que celle obtenues avec le HCl. Les résultats obtenus sont en accord avec

Stabilisants	MEA	HCl
Taille des cristallites (nm)	13.4	24.2

Tableau 3.1 – Effet des stabilisants sur la taille des cristallites.

la littérature [23, 24].

À l'aide du Profilomètre Dektak 150 nous avons mesuré l'épaisseur de la couche mince déposée à partir du sol préparé avec HCl comme stabilisant. Les résultats de cette mesure sont présentés dans la figure 3.2. L'épaisseur obtenue est de 169 nm.

FIGURE 3.2 – Épaisseur du film mince de TiO₂ obtenu avec du HCl.

3.1.2 Effet des stabilisants sur les propriétés optiques des couches minces de TiO₂

Afin d'étudier l'influence des stabilisants sur les propriétés optiques des couches minces de TiO₂, on a mesuré la transmission et l'absorption.

Les figures 3.3 et 3.4 représentent les spectres de transmission et d'absorption optique des films de TiO₂ élaborés avec différents stabilisants. Les mesures ont été effectuées avec un spectrophotomètre UV de type Safas UmC2, dans le domaine UV-visible et IR, correspondant à la gamme de longueurs d'ondes : 200 - 1050 nm.

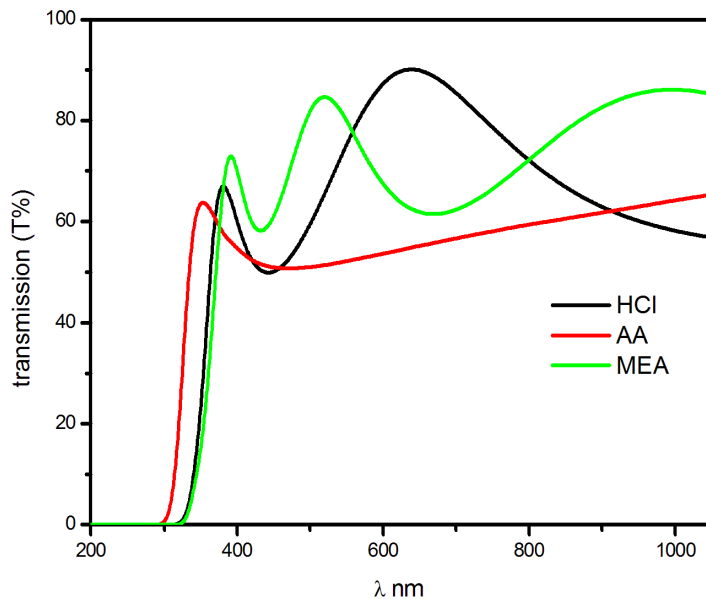


FIGURE 3.3 – Spectres de transmission optique des couches de TiO_2 déposée à partir du sol préparé par différents stabilisants : (rouge) Acide acétique, (noir) HCl, (vert) MEA.

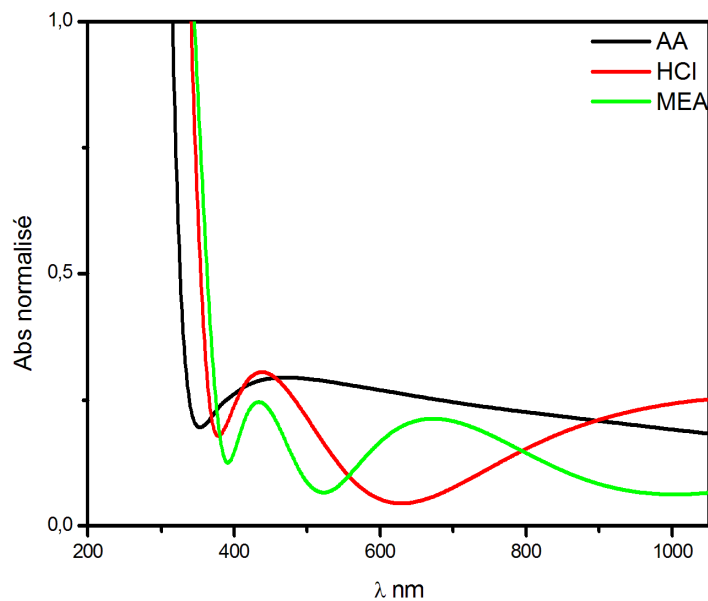


FIGURE 3.4 – Spectres d'absorption optique des couches de TiO_2 déposée à partir du sol préparé par différents stabilisants : (noir) Acide acétique, (Rouge) HCl, (vert) MEA.

D'après les spectres de transmission on peut observer une région de forte transmission entre 62% et 90.1% dans les régions spectrales 350-600 (nm) et 630 -980 (nm).

On remarque que les films minces obtenus avec du HCl atteignent une transmission maximale avec une valeur de 90.1% dans le domaine du visible (639 nm), et dans la gamme IR (993 nm) le spectre des films minces obtenus avec le MEA atteignent une transmission de 86%.

Nous avons observé des ondulations dans la gamme du visible et proche IR pour les couches minces obtenus avec le HCl et le MEA. Ces ondulations sont de type Fabry perot, elles sont dues aux réflexions multiples sur les deux interfaces du film. Ce qui indique que ces couches minces préparés sont lisses (moins rugueuses), homogènes et épaisses¹.

De la figure 3.4 on peut observer une forte absorption dans la région des longueurs d'onde inférieures à 400 nm (absorption fondamentale), qui sont dues à la transition électronique inter-bande.

On a déterminé la valeur du gap optique de nos couches minces à partir de la dérivée première de la transmission par rapport à l'énergie ($h\nu$). les valeurs de $dT/d(h\nu)$ ont pu être calculées et tracées à partir du logiciel Origin. Ces résultats sont regroupés dans la figure 3.5

Les valeurs minimales des différentes courbes représentent les énergies de gap. Le tableau 3.2 donne les valeurs de l'énergie du gap en fonction des différents stabilisants.

Stabilisants	MEA	HCl	Acide acétique
Energie du gap (eV)	3.36	3.45	3.80

Tableau 3.2 – L'énergie de gap "Eg" en fonction des stabilisants.

On constate que le choix du stabilisant influe sur les énergies de gap optique, ainsi on obtient des différentes Eg pour les films minces. L'énergie de gap de ces films minces élaboré est différente de celles trouvé dans la littérature pour la phase anatase qui est de 3.23 eV [5].

On a calculé, respectivement, à l'aide des équations (3.3 et 3.4)[25] les indices de réfraction et les épaisseurs théoriques de nos couches minces de TiO₂ pur, et pour cela nous avons en premier lieu calculé les transmissions des premiers minima (TB) pour les deux surfaces déposées (car nous avons utilisé la technique dip-coating), des différents échantillons à partir des spectres de transmissions (Figure 3.3), en suite on a déduit à partir de l'équation 3.2 les minima d'une seul couche, pour les différent échantillons.

$$T_S = \frac{2T_B}{1 + T_B} \quad (3.2)$$

Une fois ces valeurs calculées, on les a injectés dans l'équation suivante :

$$n = \left[\sqrt{n_0 n_2} \left(\frac{1 + \sqrt{1 - T_{min}}}{\sqrt{T_{min}}} \right) \right] \quad (3.3)$$

1. Ces couches minces peuvent faire des bons guides d'onde.

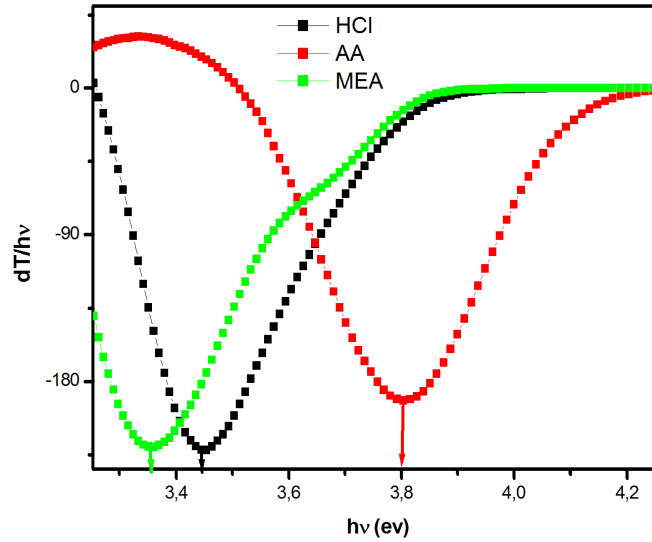


FIGURE 3.5 – Tracé de la dérivée de la transmission par rapport l'énergie des couches minces de TiO_2 préparé par différents stabilisants.

Avec $n_0=1$ (indice de réfraction de l'air), $n_2= 1.515$ (indice de réfraction du verre), n l'indice de réfraction des différents couches minces élaborés et $T_{min} =T_S$.

Afin de calculer l'épaisseur, il suffit d'injecter les différents indices de réfraction calculés au préalable dans l'équation suivante :

$$d = \frac{1}{4n}(2m + 1)\lambda_{min} \quad (3.4)$$

Avec " d " l'épaisseur des couches minces (en nm), $m= (0, 1, 2,3,..)$ correspond à l'ordre des minima (figure 3.5) et λ est la longueur d'onde correspondante à T min (en nm).

La porosité des couches minces élaborées est calculée à partir de l'équation [26] (3.5)

$$Porosité = \left(1 - \frac{n^2 - 1}{n_d^2 - 1}\right) \times 100(\%) \quad (3.5)$$

Avec $n=$ indice de réfraction de la couche minces,et n_d indice de réfraction de la phase anatase qui égale à 2.52 Les valeurs calculées sont reportées sur le tableau 3.3 : Le tableau montre que

Stabilisant	M	T_B	T_S	n	λ	d_c	Porosité (%)	d_m
MEA	1	0.6147	0,7613	2,0990	668	238,60	36,29	X
HCl	1	0.4985	0,6653	2,3819	443	232.48	12,64	169±51

Tableau 3.3 – Indices de réfractons, épaisseurs, porosités et l'épaisseur mesurée des films minces élaborés.

l'indice de réfraction dépend fortement du stabilisant. Il est de 2.0990 pour la couche déposée avec le sol préparé avec le MEA et de 2.3819 pour celle obtenue avec le HCl. Ces valeurs sont en accord avec l'étude réalisée par M. Sreemany et al[27].

Le tableau montre aussi que l'épaisseur mesurée par le Profilomètre est différente de celle calculée 3.4. Cette différence peut être expliquée par la non homogénéité de l'épaisseur de la couche déposée en raison de l'effet de drainage.

Caractérisation par FTIR

Pour vérifier la formation des liaisons chimiques correspondantes à la phase anatase de TiO_2 , nous avons caractérisé ces couches minces par FTIR. Les spectres FTIR des couches minces de TiO_2 déposées à partir des sols avec différents stabilisants sont représentés dans la figure 3.6. Il faut noter que durant la mesure, nous avons pris le substrat en verre comme référence, l'analyse FTIR nous confirme la présence de liaison chimique Ti-O ce qui indique la formation du TiO_2 . On remarque sur la figure 3.6 l'apparition d'une bande large entre 400 cm^{-1} et 1000 cm^{-1} qui

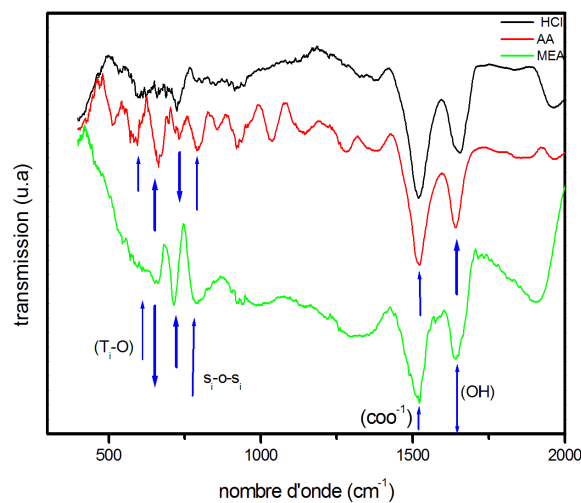


FIGURE 3.6 – spectres IR des couches minces TiO_2 préparées par différents stabilisants.

est associée aux vibrations de déformation des liaisons (TiO) [28, 29, 30]. La bande centrée à 780 cm^{-1} attribuée aux vibrations des liaisons Si O Si du substrat [29]. On note aussi une bande centrée à 1637 cm^{-1} associée aux vibrations du groupe OH [30] et une bande centrée à 1525 cm^{-1} associée aux vibrations du groupe (COO^{-1}) [31]. L'analyse FTIR nous confirme la présence de liaison chimique Ti-O ce qui indique la formation du TiO_2 .

Dans l'étude que nous avons menée sur l'influence des stabilisants sur les propriétés structurales et optique, nous avons remarqué que les couches minces obtenues avec le HCl et le MEA ont

une meilleure transmission dans le domaine UV-Visible ainsi qu'un indice de réfraction élevé avec une bonne qualité cristalline. Cette étude nous a permis de choisir les stabilisants à utiliser dans la suite de notre travail qui est le dopage de couches minces de TiO_2 avec de l'Ag ainsi que l'élaboration de nanocomposites Ag/ TiO_2 .

3.2 Effet du dopage sur les propriétés des couches minces de TiO_2

3.2.1 Effet du dopage sur les propriétés structurales :

Afin d'étudier l'influence du dopage avec de l'argent sur les propriétés structurales nous avons caractérisé les couches de TiO_2 dopé 5% Ag par DRX. Ces couches ont été préparées en utilisant le MEA et HCl comme stabilisants.

La figure 3.7 représente le diffractogramme (DRX) des couches minces de TiO_2 pur et dopé 5% Ag obtenues avec avec deux différents stabilisants (HCl et MEA).

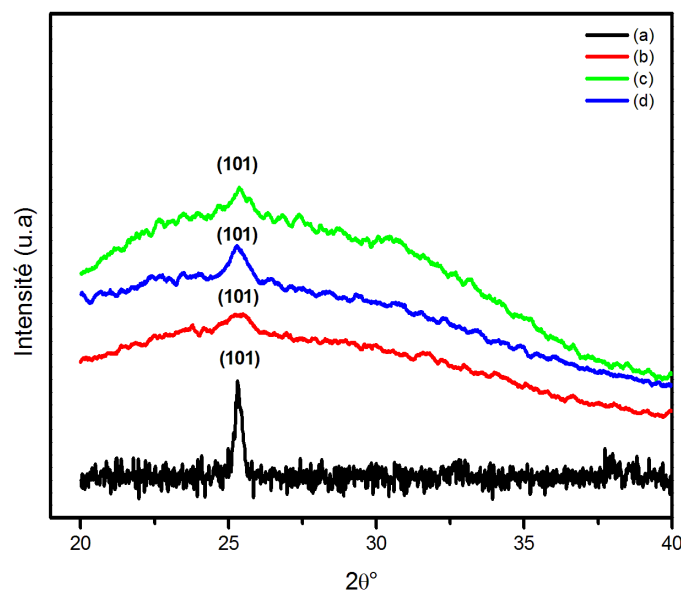


FIGURE 3.7 – Diffractogrammes DRX des couches minces de TiO_2 pur et dopé 5% Ag obtenu avec du HCl et MEA comme stabilisant. (a) TiO_2 pur (HCl), (b) TiO_2 dopé avec 5% Ag (HCl), (c) TiO_2 dopé 5% Ag (MEA), (d) TiO_2 pur (MEA).

TiO₂ 5% Ag (stabilisant : HCl)

On constate la présence du pic (101) du TiO₂ anatase à 25.43° de structure tétragonale. On note aussi l'absence de phases additionnelles.

Les paramètres de maille sont les suivants :

$a = b = 3,7300 \text{ \AA}$, $c = 9,3700 \text{ \AA}$ et $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$ (Fiche ASTM N° :00-001-0562) voir annexe.

On remarque que l'intensité du pic du TiO₂ dopé 5% Ag est moins élevée que celle du TiO₂ pur ce qui indique une légère dégradation de qualité cristalline suite au dopage avec Ag.

La taille moyenne des cristallites calculée par la relation 3.1 est de 7.9 nm. Il est clair que le dopage Ag réduit considérablement la taille des cristallites.

TiO₂ 5% Ag (stabilisant : MEA)

On constate la présence du pic (101) du TiO₂ situé autour de l'angle 25.28° de structure tétragonale de type anatase (Fiche ASTM N° :00-021-1272) voir annexe.

On remarque que l'intensité du pic du TiO₂ dopé 5% Ag est moins élevée que celui du TiO₂ pur ce qui indique une dégradation de qualité cristalline suite au dopage. Aussi, le pic du TiO₂ se décale vers les petits angles, ce qui est dû au atome d'argent qui se place en insertion dans les mailles du réseau cristallin.

La taille moyenne des cristallites calculée par la relation de Scherrer est de 14.1 nm ; soit une légère augmentation par rapport à celles formant la couche non dopée.

On constate que les phases obtenues sont de type anatase pour les couches minces dopées avec une direction préférentielle (101), ainsi que la taille des cristallites des couches minces dopées 5% Ag obtenues avec le MEA sont plus grandes que celles avec le HCl.

Mesure de l'épaisseur de la couche mince de TiO₂ 5% Ag

À l'aide du Profilomètre Dektak 150 on a pu mesurer l'épaisseur des couches minces de TiO₂ dopé 5% Ag obtenues avec du HCl et MEA (Figure 3.8) et 3.9.

L'épaisseur est la différence entre le niveau de surface du substrat zéro et celui de la partie homogène du dépôt, les pics figurant sur la figure 3.9 dans la zone prise comme niveau zéro et celle qui est homogène sont dus aux impuretés présentes sur le substrat et ceux situés entre les deux zones (surface du substrat et surface déposée) sont dus aux effets des bords.

Nous avons effectué les mesures par Profilométrie pour les couches minces TiO₂ dopé 5% Ag obtenues avec du HCl et MEA.

L'épaisseur mesurée est de 180 nm pour les couches minces dopées 5% Ag obtenues avec du HCl ce qui présente une augmentation de l'épaisseur de cette couche, et de 125 nm pour celle obtenue

avec du MEA

On constate que l'épaisseur des couches minces dopé 5% Ag (HCl) sont plus épaisses que celles obtenues avec du MEA.

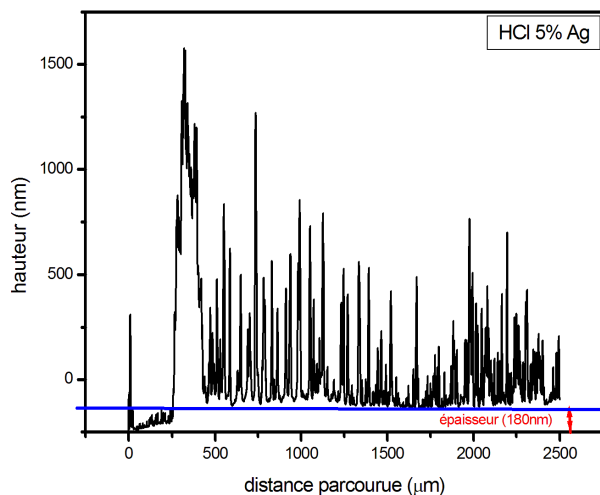


FIGURE 3.8 – Epaisseur du film mince de TiO_2 5% Ag obtenus avec du HCl.

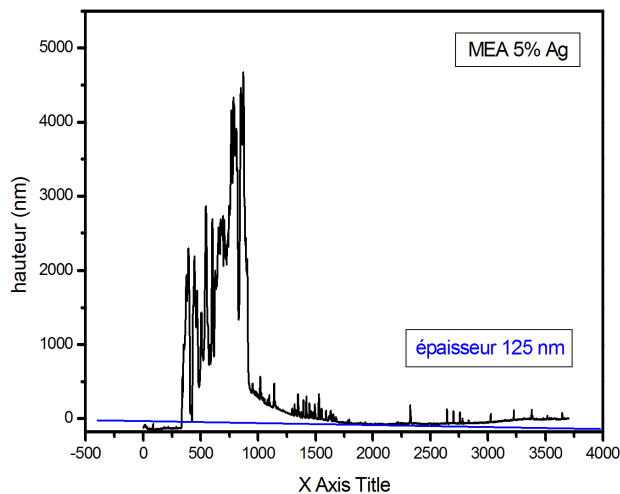


FIGURE 3.9 – Epaisseur du film mince de TiO_2 5% Ag obtenus avec du MEA.

3.2.2 Effet du dopage Ag sur les propriétés optiques des couches de TiO_2

Afin d'étudier l'influence du dopage Ag sur les propriétés optiques des couches minces de TiO_2 , on a mesuré la transmission et l'absorption. Les figures 3.10 et 3.11 représentent respectivement les spectres de transmission et d'absorption optiques dans la gamme 200-1050 nm des films de TiO_2 élaborés avec deux différents stabilisants (HCl, MEA).

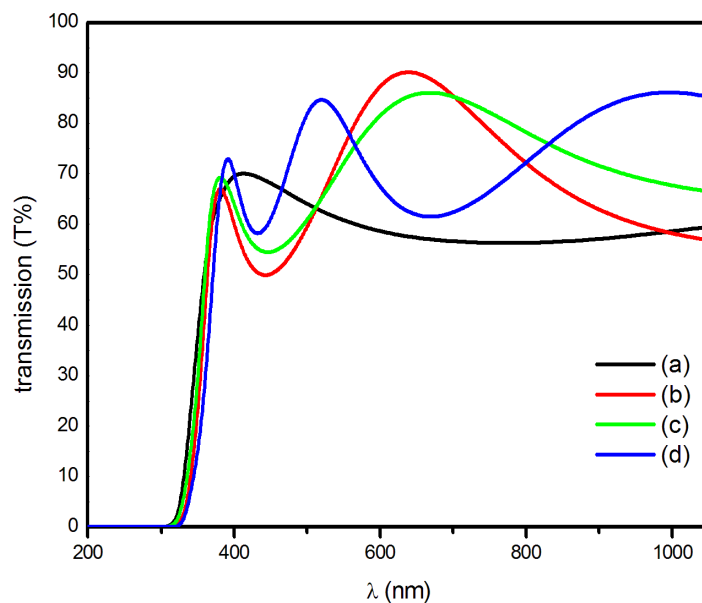


FIGURE 3.10 – Spectres de transmission optique des couches de TiO_2 déposée à partir du sol préparé par HCl et MEA. (a) TiO_2 5% Ag (HCl), (b) TiO_2 pur (HCl), (c) TiO_2 pur (MEA), (d) TiO_2 5% Ag (MEA).

Stabilisant (HCl)

On peut observer une région de transmission allant de 70% et 59% dans les régions spectrales 350-1000 (nm), avec une transmission maximale de 70% correspondant à une longueur d'onde $\lambda=412$ (nm). Aussi, le dopage Ag réduit la transmission. Il est aussi remarquable que le spectre de transmission des couches minces TiO_2 dopé 5% Ag ne présente pas d'ondulation ce qui est probablement due à la faible épaisseur. Il est probable que l'ajout des nitrates d'argent réduit la viscosité du sol et/ou les couches ne sont pas lisses (grande rugosité 33 nm).

La figure 3.11 montre une forte absorption dans la région des longueurs d'onde inférieures à 400 nm (absorption fondamentale) pour les deux couches minces pur et dopé 5% Ag, qui sont dues

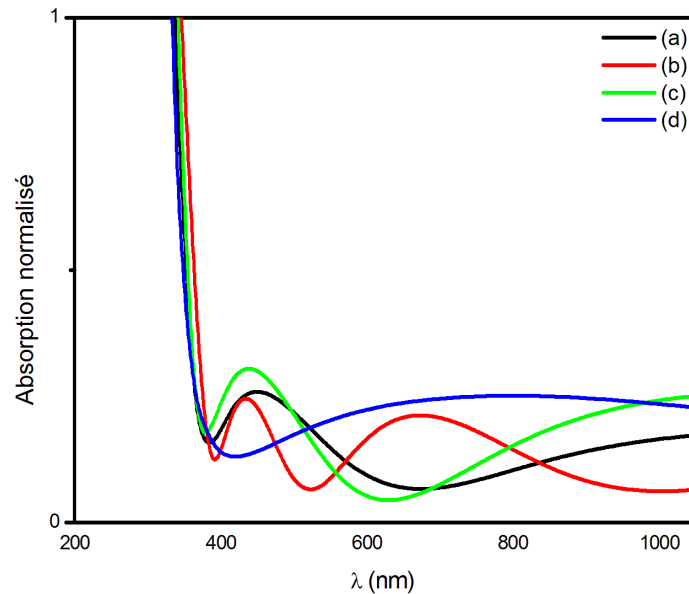


FIGURE 3.11 – Spectres d’Absorption optique des couches de TiO_2 déposée à partir du sol préparé par HCl et MEA. (a) TiO_2 5% Ag (MEA), (b) TiO_2 pur (MEA), (c) TiO_2 pur (HCl), (d) TiO_2 5% (HCl).

à la transition électronique inter-bande (de la bande de valence vers la bande de conduction).

La comparaison entre les spectres d’absorption des couches de TiO_2 pur et dopée avec 5% argent, montre un léger décalage du seuil d’absorption de la couche dopée Ag vers les grandes longueurs d’onde.

On n’a pas pu calculer les indices de réfraction, épaisseurs et la porosité pour les couches minces dopées 5% Ag on utilisant le HCl comme stabilisant, vue que son spectre de transmission ne présente aucun minima.

Stabilisant (MEA)

D’après les spectres de transmission on peut observer une région de forte transmission entre 85.49 % et 54.30% dans les régions spectrales 443-1000 (nm), avec une transmission maximale de 85.49% correspondant à une longueur d’onde $\lambda=659.019$ (nm).

Le résultat montre que le spectre de transmission des couches minces TiO_2 dopé 5% Ag présente des ondulations ce qui indique que ces couches minces préparées sont lisses (moins rugueuses), homogènes et épaisses. D’après la figure 3.11 (b) on peut observer une forte absorption dans la région des longueurs d’onde inférieures à 400 nm (absorption fondamentale) pour les deux couches minces pur et dopé 5% Ag, qui sont dues à la transition électronique inter-bande (de la

bande de valence vers la bande de conduction)

Les spectres d'absorption 3.11 montrent que le dopage Ag engendre un léger décalage du seuil d'absorption vers les petites longueurs d'onde ce qui peut être expliqué par la faible épaisseur ou par l'augmentation du gap.

On a calculé, les indices de réfraction et les épaisseurs théoriques de nos couches minces de TiO_2 dopé 5 % Ag (MEA) en suivant la méthode citée dans le début du chapitre 3.

Echantillon	M	T_B	T_S	n	λ	d_c	Porosité (%)	d_m
MEA	1	0,54	0,70	2,26	446	147	22.98	125±51

Tableau 3.4 – Indices de réfraction, épaisseur, porosité des films minces de TiO_2 :Ag 5% en utilisant le MEA comme stabilisants .

On remarque que le dopage avec Ag fait augmenter l'indice de réfraction et la porosité des couches minces de TiO_2

La différence entre l'épaisseur calculée et celle mesurée peut être expliquée par la non homogénéité de l'épaisseur de la couche déposée en raison de l'effet de drainage.

Nous avons pu déterminer les valeurs des gaps des échantillons étudiés à partir de la dérivée de la transmission par rapport l'énergie des couches minces de TiO_2 pur et dopé 5% Ag obtenu avec du HCl et MEA comme stabilisant, en suivant les mêmes étapes citées dans la section précédente (Figure 3.4) Le tableau 3.5 représente les valeurs du gap « E_g » des différentes couches minces purs et dopées 5% Ag obtenus avec le (HCl, MEA) comme stabilisants.

Echantillon	Pur (HCl)	Dopé 5% Ag (HCl)	Pur (MEA)	Dopé 5 % Ag(MEA)
Energie du gap (eV)	3.45	3.55	3.36	3.48

Tableau 3.5 – L'énergie de gap « E_g » TiO_2 pur et dopé Ag 5% (MEA, HCl) .

Caractérisation par FTIR

La figure 3.12 représente les spectres FTIR des couches minces TiO_2 pur et TiO_2 :Ag 5% obtenue en utilisant le MEA et le HCl comme stabilisant. Tous les spectres montrent l'existence d'une bande large entre 400 cm^{-1} et 1000 cm^{-1} associée aux vibrations de déformation des liaisons (TiO) [28, 29, 31], une bande centrée à 1637 cm^{-1} associée aux vibrations du groupe OH [30] ainsi qu'une bande centrée à 1525 cm^{-1} associée aux vibrations du groupe (COO^{-1}) [31], l'analyse

FTIR confirme la présence de liaison chimique Ti-O ce qui indique la formation du TiO_2 .

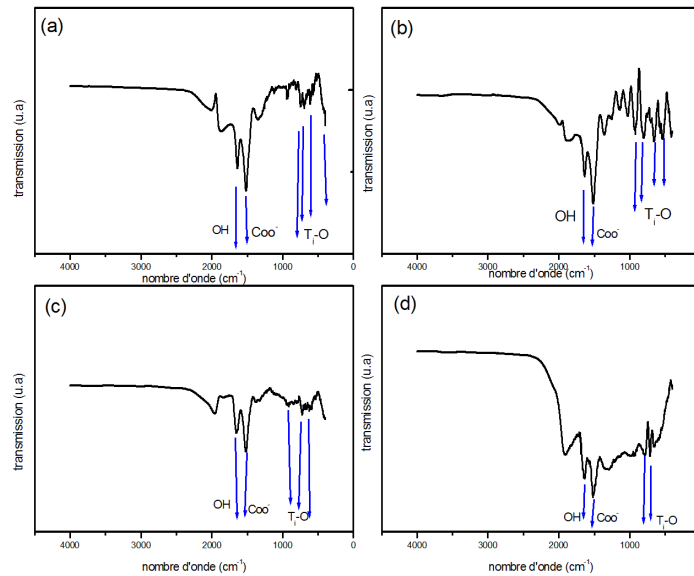


FIGURE 3.12 – Spectres d’Absorption optique des couches de TiO_2 déposée à partir du sol préparé par HCl et MEA. (a) TiO_2 5% Ag (HCl), (b) TiO_2 5% Ag (MEA), (c) TiO_2 pur (HCl), (d) TiO_2 pur (MEA).

3.3 Propriétés structurale et optiques des nanoparticules d’argent

Introduction

Afin d’étudier l’influence du renfort sur les propriétés structurales et optiques des nanocomposites, nous avons synthétisé des nanoparticules d’argent par voie sol-gel. Dans cette section nous allons nous intéresser aux propriétés structurales et optiques des nanoparticules d’argent.

3.3.1 Propriétés optiques des nanoparticules d'argent

La figure 3.13 représente le spectre d'absorption des nanoparticules d'argent dans le domaine UV-visible et IR, correspondant à la gamme de longueurs d'ondes : 200 - 1050 nm. On remarque une absorption croissante à partir de la longueur d'onde de 331 nm jusqu'à atteindre la valeur maximale à 430 nm puis elle décroît. cette absorption est due à la réponse des plasmons de surface à l'excitation électromagnétique [23] .

Le Spectres d'absorption optique est similaire à ceux rapportés dans la littérature [23] ce qui nous confirme que nous avons à faire à des nanoparticules d'argent.

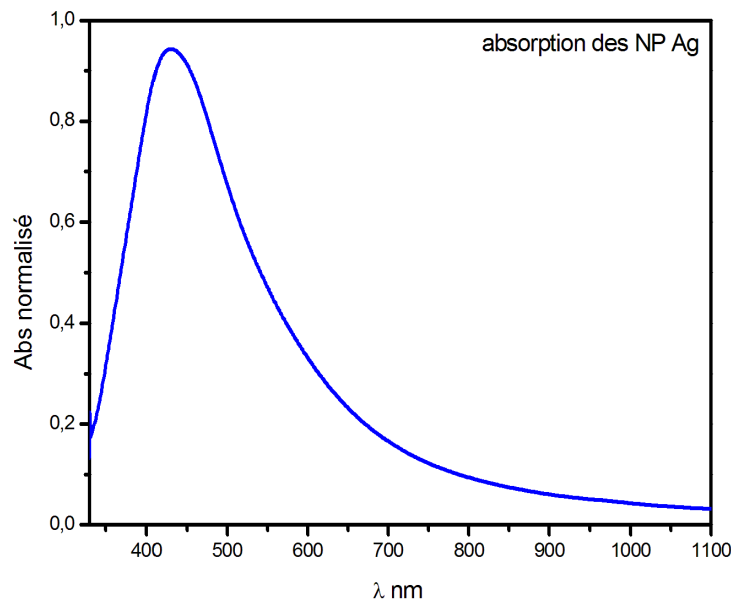


FIGURE 3.13 – Spectres d'absorption optique des nanoparticules Ag

3.4 Propriétés structurale et optiques des nanocomposites Ag/TiO₂ avec les stabilisants HCl et MEA

Afin d'étudier les propriétés structurales nous avons analysé les diffractogrammes (DRX) des nanocomposites Ag/TiO₂ obtenus avec différents stabilisants (MEA, HCl).

Pour des raisons techniques nous n'avons pas pu réaliser des analyse par (DRX) de ce fait on ne pourra pas discuter les propriétés structurales.

3.4.1 Epaisseur de nanocomposites Ag/TiO₂

Afin d'avoir l'épaisseur nous avons effectué les mesures par Profilomètre pour les nanocomposites Ag/TiO₂ obtenu avec du (HCl et MEA), les résultats sont présentés dans les figures 3.14 et 3.15. On remarque que l'épaisseur des nanocomposites élaborés avec du HCl et MEA ont la même épaisseur (100nm).

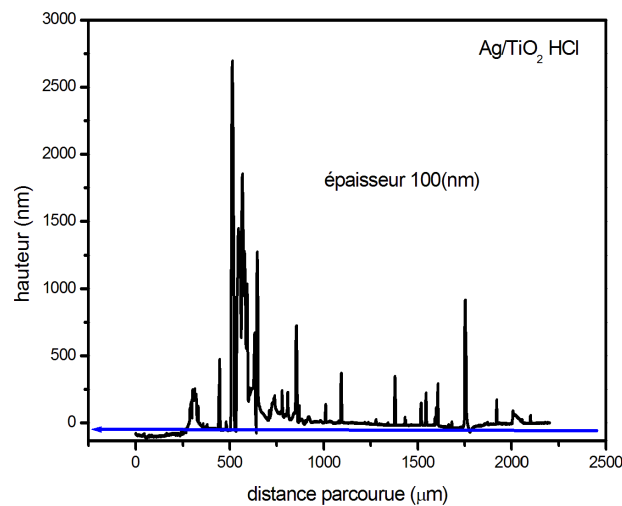


FIGURE 3.14 – Epaisseur des Ag/TiO₂ obtenus avec du (HCl).

3.4.2 Etude des Propriétés optiques des nanocomposites Ag/TiO₂

Afin d'étudier les propriétés optiques des nanocomposites Ag/TiO₂ on a mesuré la transmission et l'absorption.

Les figures 3.16 et 3.17 représentent les spectres de comparaison de transmission et d'absorption des différents échantillons élaborés dans notre étude en utilisant le (MEA, HCl) comme stabilisant. Les mesures ont été effectuées avec un spectro-photomètre UV de type Safas UmC2, dans le domaine UV-visible et IR, correspondant à la gamme de longueurs d'ondes : 200 - 1050 nm.

Stabilisant : HCl

Les spectres de transmission et d'absorption optique des couches de TiO₂, TiO₂ dopé Ag et nanocomposite Ag/TiO₂ obtenues en utilisant le HCl comme stabilisant sont représentés res-

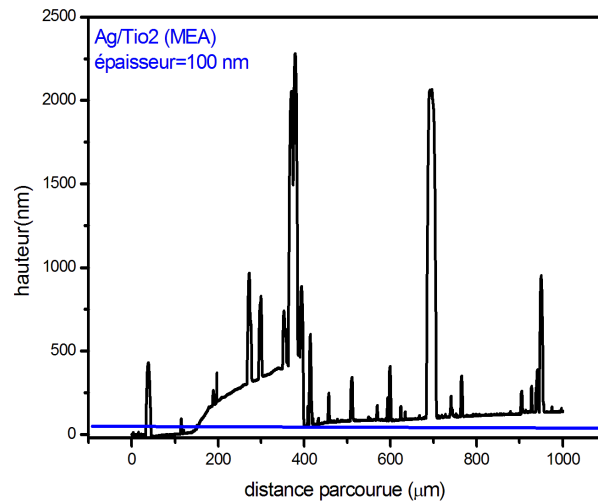


FIGURE 3.15 – Épaisseur des Ag/TiO₂ obtenus avec du (MEA).

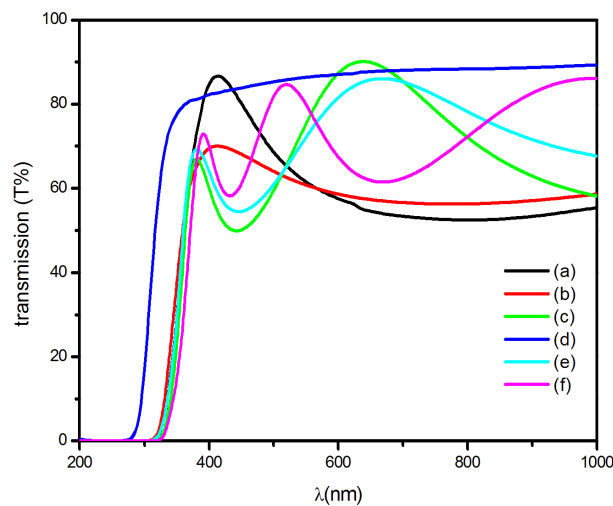


FIGURE 3.16 – Transmissions optiques de couches déposées en utilisant le HCl et le MEA comme stabilisants. (a) Ag/TiO₂ (HCl), (b) TiO₂ : Ag 5% (HCl), (c) TiO₂ pur (HCl), (d) Ag/TiO₂ (MEA), (e) TiO₂ pur (MEA), (f) TiO₂ : Ag 5% (MEA).

pectivement sur Les figures 3.16 et 3.17. On peut observer sur le spectre du nanocomposite une région de forte transmission entre 86.64 % et 56 % dans les régions spectrales 360 -550 (nm), avec une transmission maximale de 86.64 % correspondant à une longueur d'onde $\lambda = 414$ (nm). L'absence d'ondulation peut indiquer une forte porosité et une faible épaisseur. On constate que le dopage avec de l'argent ou bien avec des nanoparticules d'Ag augmente la transmission dans le domaine UV- visible.

La figure 3.17 une forte absorption dans la région des longueurs d'onde inférieures à 400 nm

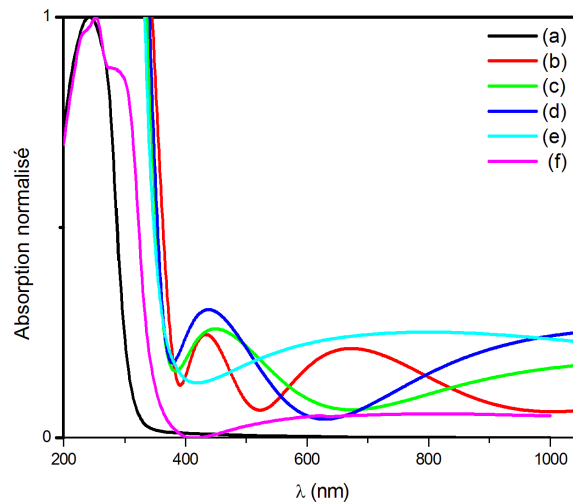


FIGURE 3.17 – Absorption optiques de couches déposées en utilisant le HCl et le MEA comme stabilisants, (a) Ag/TiO₂ (MEA), (b) TiO₂ pur (MEA), (c) TiO₂ : Ag 5% (MEA), (d) TiO₂ pur (HCl), (e) TiO₂ : Ag 5% (HCl), (f) Ag/TiO₂ (HCl).

(absorption fondamentale) due à la transition électronique inter-bande et un décalage du seuil d'absorption de Ag/TiO₂ vers les petites longueurs d'onde.

Stabilisant : MEA

D'après les spectres de transmission du Ag /TiO₂ on peut observer une région de forte transmission entre 80.9 % et 89.24% dans les régions spectrales 374 -996 (nm), avec une transmission maximal de 89.24 % correspondant à une longueur d'onde $\lambda = 996$ (nm).

On remarque que le spectre de transmission des Ag/TiO₂ ne présente pas d'ondulation Ce qui peut indiquer que ces nanocomposites peuvent être non homogènes ou bien que leur épaisseur est inférieure à 100 nm, et cela peut être dû à la diminution de la viscosité.

On remarque que la transmission des nanocomposites Ag/TiO₂ obtenus avec le MEA comme stabilisant est nettement meilleure que celles des couches minces TiO₂ pures et dopées (HCl). On remarque que le dopage avec de l'argent ou bien avec des nanoparticules d'Ag augmente la transmission dans le domaine du visible. En conclusion l'analyse UV-visible nous montre que les nanocomposites Ag/TiO₂ obtenus avec du MEA présentent une meilleure transmission comparés aux autres échantillons étudiés.

D'après la figure 3.17 on peut observer une forte absorption dans la région des longueurs d'onde inférieures à 400 nm (absorption fondamentale), qui sont dues à la transition électronique inter-bande, on constate que le taux d'absorption des nanocomposites Ag/TiO₂ est moins élevé que celui des couches minces pur est dopé 5 % Ag. On remarque que le spectre d'absorption des

nanocomposites possède un épaulement ce qui peut indiquer une mauvaise dispersion de taille (différente taille des cristallites).

On remarque que le dopage avec des nanoparticules d'argent réduit le taux d'absorption des nanocomposites Ag/TiO₂

Nous avons pu déterminer les valeurs des gaps des échantillons étudiés à partir de la dérivée de la transmission par rapport l'énergie des couches minces de TiO₂ pur, dopé 5% Ag et Ag/TiO₂ obtenu avec du HCl et MEA comme stabilisant, en suivant les mêmes étapes citées dans la section précédente (Figure 3.5). Le tableau 3.6 représente les différentes valeurs des gaps des échantillons élaboré avec le stabilisant MEA et HCL :

Echantillon	TiO ₂	TiO ₂ 5% Ag	Ag/ TiO ₂
(MEA) Eg (eV)	3.36	3.48	4.02
(HCl) Eg (eV)	3.45	3.55	3.48

Tableau 3.6 – Gaps Ag /TiO₂, TiO₂ 5% Ag et TiO₂ pur avec différentes stabilisant .

La valeur du gap optique du nanocomposites Ag/TiO₂ obtenu avec du HCl est de 3.48 (eV), On remarque que le gap des nanocomposites est inférieure à celui des couches minces dopé 5% Ag (HCl).La valeur du gap optique du nanocomposites Ag/TiO₂ est de 4.02 (eV). On remarque que le gap des nanocomposites est supérieur à celui des couches minces pur et dopé 5% Ag.

On remarque que la valeur de l'énergie de gap du nanocomposites Ag/TiO₂ obtenus avec du MEA est plus élevée comparés aux autres échantillons étudiés. On constate que le dopage avec des nanoparticules d'argent augmente l'énergie du gap.

Caractérisation par FTIR

La figure 3.18 représente les spectres FTIR des couches de nanocomposite Ag/TiO₂ déposée en utilisant le sol préparé avec du HCl et du MEA comme stabilisants. On remarque la présence d'une bande large entre 400 cm^{-1} et 1000 cm^{-1} due aux vibrations de déformation des liaisons (TiO) [28, 29, 31], une bande centrée à 1637 cm^{-1} attribuée aux vibrations du groupe OH [30] et deux bandes centrées à 1525 cm^{-1} et 1350 cm^{-1} associées aux vibrations du groupe (COO^{-1}) [31], la présence de liaison chimique Ti-O indique la formation du TiO₂.

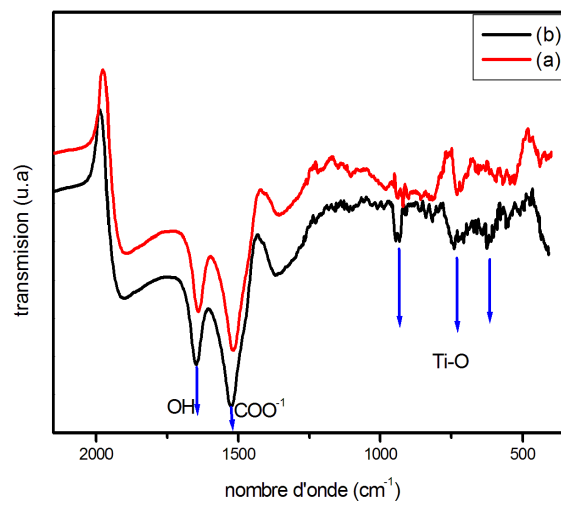


FIGURE 3.18 – Spectres IR des couches minces TiO₂ /Ag (MEA, HCl) : (a) Ag/TiO₂ (MEA), (b) Ag/TiO₂ (HCl) .

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

Conclusion Générale

L'objectif de ce travail était d'étudier l'effet des différents stabilisants (HCl, MEA, acide acétique) et du dopage 5% Ag sur les couches minces de TiO₂ ainsi que l'effet du renfort (nanoparticules d'argent) sur les propriétés optiques et structurales des couches minces de TiO₂ élaborées par voie sol-gel et déposées par dip-coating.

L'étude a été réalisée en trois parties. La première avait pour but d'étudier l'influence des stabilisants HCl, MEA et acide acétique. La deuxième était d'investiguer l'effet du dopage 5% Ag sur les couches minces de TiO₂ obtenues avec les stabilisants HCl et MEA. La troisième était consacrée aux nanocomposites Ag/TiO₂ obtenus à partir des sols préparés par les stabilisants HCl et MEA.

A l'issue de l'étude de l'influence des stabilisants sur les propriétés structurales et optiques, nous avons pu constater que les couches minces obtenues avec les stabilisants HCl et MEA présentent une structure de TiO₂ de type anatase avec une orientation préférentielle suivant le plan (101), une bonne qualité cristalline ainsi qu'une bonne transmission dans le domaine UV-Visible et un indice de réfraction élevé ce qui nous a poussé à les utiliser dans la suite de notre étude.

L'analyse (DRX) a révélé que les couches minces de TiO₂ dopées 5% Ag (HCl et MEA) présentent une structure tétragonale de type anatase, avec une orientation préférentielle suivant le plan (101). L'analyse UV a montré que les spectres d'absorption des couches minces de TiO₂ dopée avec 5% argent obtenu avec le HCl comme stabilisant ont un léger décalage du seuil d'absorption par rapport au pur et un décalage vers les petites longueurs d'onde pour celle obtenue avec le MEA comme stabilisants. On a constaté que le dopage avec de l'Argent fait augmenter l'indice de réfraction, le gap « E_g » et la porosité. L'analyse FTIR nous confirme la présence de liaison chimique Ti-O ce qui indique la formation du TiO₂.

L'analyse UV-visible a montré que les nanocomposites Ag/TiO₂ obtenus avec du MEA présente une meilleure transmission comparés aux autres échantillons étudiés, l'analyse FTIR nous confirme la présence des liaisons chimiques Ti-O ce qui indique la présence du TiO₂ dans ces nanocomposites.

Le dopage avec de l'argent ou bien avec des nanoparticules d'Ag (NPs Ag) augmente la transmission dans le domaine du visible et l'énergie de gap. On a constaté que la transmission et la valeur de l'énergie de gap du nanocomposites Ag/TiO₂ obtenus avec du MEA comme stabilisant est plus élevée comparés aux autres échantillons étudiés.

En conclusion on peut confirmer que le choix du stabilisant ainsi que le dopage peut engendrer des modifications sur les propriétés structurales et optiques.

perspectives

La maîtrise acquise au cours de ce travail d'initiation à la recherche concernant la réalisation de couches minces TiO₂ pures et dopées 5% Ag ainsi que des nanocomposites Ag/TiO₂ (50%-50%), permet de comprendre les paramètres influençant sur la qualité de couches minces déposées.

- L'utilisation du MEA comme stabilisant pour l'élaboration de couches minces dopées et des nanocomposites a donné des résultats intéressants, l'autre aspect à étudier est la variation du taux de dopage ainsi que l'utilisation d'autres métaux nobles comme source de dopage.
- L'étude de l'influence des sources de TiO₂ sur les propriétés des couches minces de TiO₂.
- un suivi temporel de la viscosité permettra l'obtention de couches minces avec de meilleures propriétés.
- L'autre point qui serait utile et d'étudier l'influence de la nature du substrat sur les propriétés des couche minces de TiO₂ (exemple : quartz).

Bibliographie

- [1] Ulrike diebold , " *The Surface Science of Titanium Dioxide .* ", science reports 48 (2003).
- [2] J. Muscat, V. Swamy et N. M. Harrison, " *First-principles calculations of the phase stability.* "
- [3] A. Khataee et G. A. Mansoori, " *Nanostructured Titanium Dioxide Materials Properties, Preparation and Applications* ", World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd,(1997) .
- [4] H. PERRON, " *Simulation par la théorie de la fonctionnelle de la densité de l'interaction de l'ion uranyle avec les surfaces de TiO_2 et de $NiFe_2O_4$.* ", Thèse de Doctorat, Université Paris sud (orsay),(2007).
- [5] Pradis Simon, " *SYNTHESE DE NANOPARTICULES D'OXYDES DE TITANE PAR PYROLYSE LASER E TUDE DES PROPRIETES OPTIQUES ET DE LA STRUCTURE ELECTRONIQUE* ", Thèse de Doctorat, Université Paris sud (orsay),(2011).
- [6] Xiuzhen Zheng, and Sugang Meng, " *Titanium Dioxide Photonic Crystals with Enhanced Photocatalytic Activity : Matching Photonic Band Gaps of TiO_2 to the Absorption Peaks of Dyes* ", The Journal of Physical Chemistry, (2009).
- [7] T. Sato, K. Miura, N. Ishino, Y. Ohteram, T. Tamamura,et S. Kawakami, ". *Photonic crystals for the visible range fabricated by autocloning technique and their application* ", Optical and Quantum Electronics, 34(1-3) : (2002), 63-70.
- [8] Tahar Touam, " *Low Loss Sol-Gel TiO_2 Thin Films for Waveguiding Applications* ", Coatings (2013).

-
- [9] F. Bensouici, T. Souier, A.A. Dakhel, A. Iratni, R. Tala-Ighil, et M. Bououdina, " *Synthesis, characterization and photocatalytic behavior of Ag doped TiO₂ thin film*", Superlattices and Microstructures/ Vol.85 (2015).
- [10] Yongsong Cao, Huihua Tan, Tianyu Shi, Tao Tang, and Jianqiang Li, " *Preparation of Ag-doped TiO₂ nanoparticles for photocatalytic degradation of acetamiprid in water* ", Journal of Chemical Technology and Biotechnology 83 :546–552 (2008).
- [11] Yamashita H, Harada M, Misaka J, Takeuchi M, and Al, " *Application of ion beam techniques for preparation of metal ion-implanted TiO₂ thin film photocatalyst available under visible light irradiation : metal ion-implantation and ionized cluster beam method* ", J. Synchrotron Radiat ; 8,569(2001).
- [12] Ajayan P.M, Schadler L.S, and Braun, P.V, " *Nanocomposite Science and Technology*, p. 112, Wiley : New York, NY, USA, (2003).
- [13] G. Cao, " *Nanostructures and Nanomaterials : Synthesis, properties and applications* ", Imperial College Presse, UK, (2004).
- [14] M. Kuno " *Introduction to Nanoscience and Nanotechnology : a Workbook* ", (2005).
- [15] Ren Sh. Y, " *Electronic States in Crystals of Finite Size : Quantum Confinement of Bloch Waves*", (2005).
- [16] A. Fujishima, Xintong Zhang, Donald A. Tryk, " *TiO₂ photocatalysis and related surface Phenomena* ", Surface Science Reports, 63(12) :515 - 582, (2008).
- [17] " *The surface science of titanium dioxide* ", surface science reports 48(2003)53-229 page 59, (2003).
- [18] C. J. Brinker, et G. W. Sherer, " *Sol-Gel Science : The Physics and Chemistry of Sol-Gel processing* ", Academic press, INC, USA. (1990).
- [19] H. Kozuka, et S. Sakka, " *Handbook of Sol-Gel Science and Technology Processing, Characterization and Applications* ", Springer (2005).

-
- [20] C. J. Brinker, G. C. Frye, A. J. Hurd et C. S. Ashley. *"Thin Solid Films "*,201 (1991),97-108.
- [21] Xiuzhen Zheng, Mehdi Alzamani, Ali Shokuhfara , Ebrahim Eghdama ,and Sadegh Mastalib, *" Influence of catalyst on structural and morphological properties of TiO₂ nano-structured films prepared by sol-gel on glass."*, Materials International (2013) ;23(1) :77–84
- [22] JOSEF MATOUŠEK, LILIANA RODRIGUEZ PAEZ, *" PREPARATION OF TiO₂ SOL-GEL LAYERS ON GLASS "*, Department of Glass and Ceramics, Institute of Chemical Technology Prague Technická 5, 16628 Prague, Czech Republic ; (2003)
- [23] P. Malliga 1, J. Pandiarajan 2, N. Prithivikumaran 2 and K. Neyvasagam 3, *" Influence of Film Thickness on Structural and Optical Properties of Sol – Gel Spin Coated TiO₂ Thin Film"*, IOSR Journal of Applied Physics (IOSR-JAP) e-ISSN : 2278-4861. Volume 6, Issue 1 Ver. I(Jan. 2014), PP 22-28
- [24] M. Sreemany and S. Sen, *" Influence of calcination ambient and film thickness on the optical and structural properties of sol-gel TiO₂ thin films"*, Materials Research Bulletin, 42(1), (2007),177 - 189.
- [25] M. Sreemany and S. Sen, *" TiO₂ A simple spectrophotometric method for determination of the optical constants and band gap energy of multiple layer TiO₂ thin films "*, Mate. Chem. ans Phys., 83 (2004) 169-177.
- [26] R. BENSABA and R. MECHIAKH, *" Analysis of Optical and Structural Properties of Sol-Gel TiO₂ Thin Films "*, M. J. CONDENSED MATER Volume7, number 1 1 January 2006 .
- [27] S. Musie, *" Chemical and microstructural properties of TiO₂ synthesized by sol-gel procedure."* Materials Science and Engineering B47 (1997) 33-40.
- [28] A. Larbot *" Porous texture of a titanium oxide gel : evolution as a function of medium used "*, Journal of Non-Crystalline Solids 147-148 (1992) 157-161 North-Holland.

- [29] S. Vives and C. Meunier ” *Influence of the synthesis route on sol-gel SiO₂ -TiO₂ (1 :1) xerogels and powders* ”, *Ceramics International*, 34(1) : (2008), 37-44.
- [30] Radim Beranek and Horst Kisch* ” *Tuning the Optical and Photoelectrochemical Properties of Surface-Modified TiO₂* ”, Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, Egerlandstr.1, D-91058 Erlangen, Germany (2008)
- [31] Nicholas Nolan, Suresh Pillai, and Michael Seery, ” *Spectroscopic Investigation of the Anatase-to- Rutile Transformation of Sol-Gel Synthesised TiO₂ Photocatalysts* ”, *Journal of Physical Chemistry C*, 113, 2009, pp.
- [32] X.F. Lei, X.X. Xue, and H. Yang, ” *Preparation and characterization of Ag-doped TiO₂ nanomaterials and their photocatalytic reduction of Cr(VI) under visible light*”, *Applied Surface Science* 321 (2014) 396–403.

Annexe