



# Mémoire de fin d'études

Présenté en vue de l'obtention  
Du Diplôme de : Licence

Filière : CHIMIE  
Option : Chimie Analytique

## Thème

Dioxyde de titane : synthèse, propriété et  
application

*Préparé Par:*  
GHELLAB ELKHANSA  
KHADRAOUI AFAF

*Soutenu le : 09/06/2015*

**Devant le jury :**

Président : S Boudjemaa.

Rapporteur : M.R Khelladi

Examineur : S.Sghir

M.A.A

M.C.A

M.A.A

Université Mohamed el Bachir Elibrahimi B.B.A

Université Mohamed el Bachir Elibrahimi B.B.A

Université Mohamed el Bachir Elibrahimi B.B.A

*Année Universitaire : 2014/2015*

## ***REMERCIEMENT:***

Nos remerciements vont en premier lieu à Allah le tout Puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'il nous a données durant toute cette longue année.

Ensuite, Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude à notre encadreur Mr : **M.R Khalladi**, qui nous a dirigé le long de ce travail ; qui a été pour nous un guide efficace; et qui ne nous jamais privé de leur aide et de leurs conseils.

Nous tenons à remercier tous qui nous ont aidés de loin ou de près dans la réalisation de ce travail.

Nous remercions l'ensemble des membres du jury :  
Monsieur: **S . Boudjemaa** et Madame : **S . Sghir**

Nous remercions nos parents pour l'éducation qu'ils nous ont offert et l'amour qu'ils nous portent.

## Sommaire

<b>Introduction.....</b>	<b>01</b>
--------------------------	-----------

<b>Références .....</b>	<b>03</b>
-------------------------	-----------

### **Chapitre I : Aspects théoriques et définitions**

#### **I.1. Généralités sur les semi-conducteurs**

I.1.1. Définition d'un semi-conducteur.....	04
---	----

I.1.2. La conductivité électrique d'un semi-conducteur.....	05
---	----

I.1.3. Types des semi-conducteurs .....	06
---	----

I.1.3.1. Semi-conducteur intrinsèque.....	06
---	----

I.1.3.2. Semi-conducteur extrinsèque.....	06
---	----

I.1.4. Notion de bande d'énergie.....	07
---------------------------------------	----

I.1.5. L'électrochimie des semi-conducteurs.....	07
--	----

I.1.5.1. Interface semi-conducteur et électrolyte.....	08
--	----

I.1.5.2. Couche d'accumulation, de déplétion et d'inversion .....	09
---	----

I.1.5.3. Détermination des bandes plates.....	10
---	----

#### **I.2. L'oxyde de titane**

I.2.1. Propriétés de l'oxyde de titane.....	11
---	----

I.2.1.1 Structures cristallines.....	11
--------------------------------------	----

I.2.1.2 Propriétés optique.....	14
---------------------------------	----

I.2.1.3 Propriétés électriques.....	16
-------------------------------------	----

I.2.1.4 Propriétés mécaniques.....	17
------------------------------------	----

I.2.1.5 Photo activité de l'oxyde de titane .....	18
---	----

<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>19</b>
---	-----------

### **Chapitre II : Méthodes d'élaborations de l'oxyde de titane**

#### **II.1. Les différentes méthodes de préparation de couche de TiO<sub>2</sub>**

II.1.1. Dépôt chimique en phase vapeur.....	20
---	----

II.1.2. Dépôt physique en phase vapeur .....	20
--	----

II.1.3. La pyrolyse .....	21
---------------------------	----

II.1.4. La méthode Sol-gel .....	22
----------------------------------	----

II.1.5. La méthode de précipitation .....	24
---	----

II.1.6. Synthèse électrochimique (électrodéposition) de l'oxyde de titane.....	25
--	----

<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>27</b>
---	-----------



# ***Introduction***

## Introduction

Un matériau désigne toute matière utilisée pour réaliser un objet au sens large. Ce dernier est souvent une pièce d'un sous-ensemble. C'est donc une matière de base sélectionnée en raison de propriétés particulières et mise en œuvre en vue d'un usage spécifique. La nature chimique, la forme physique, l'état de surface des différentes matières premières, qui sont à la base des matériaux[1].

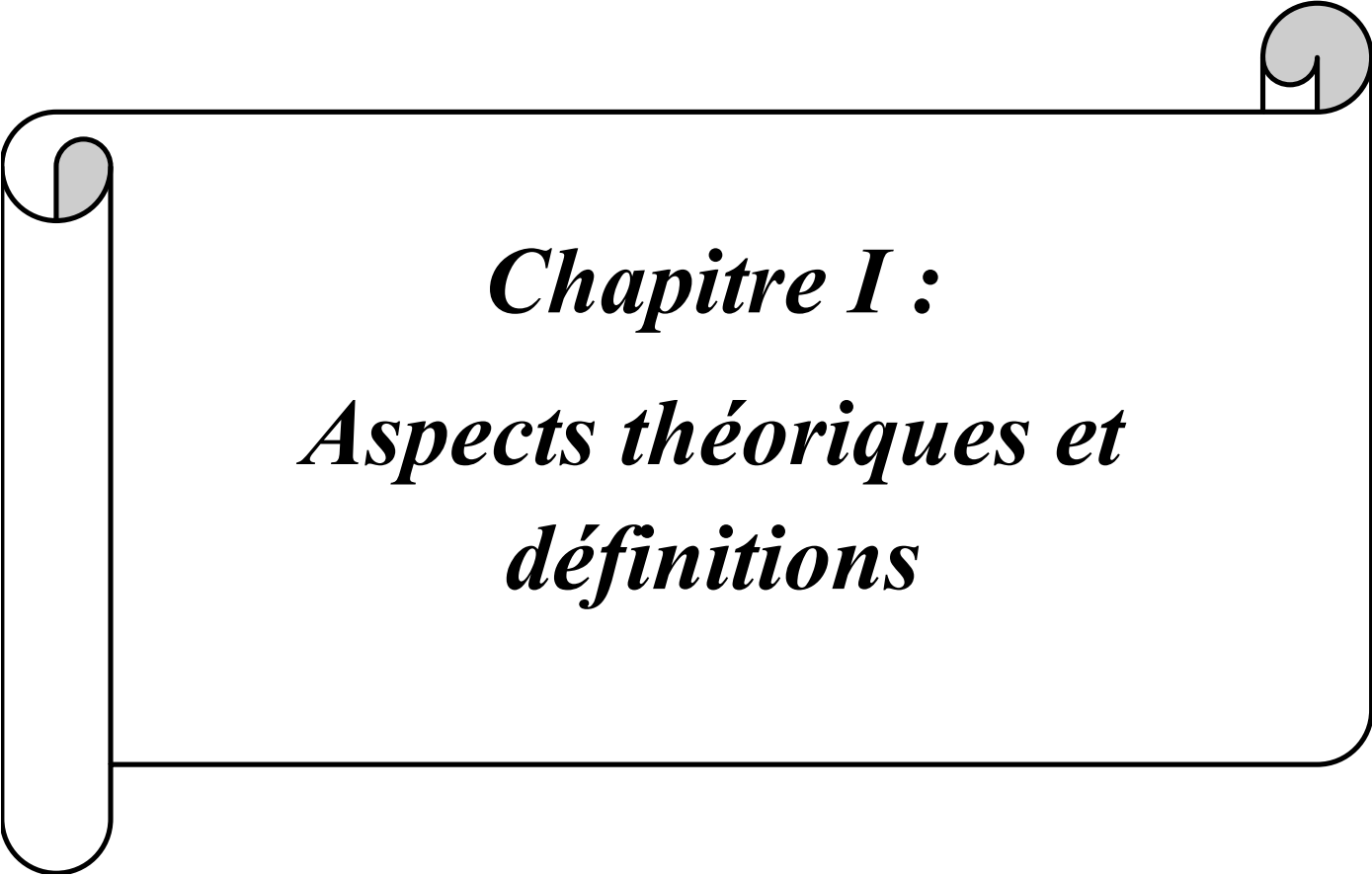
La classification de matériaux en solides, liquides, semi-solides, etc., est primitive et parfois non valable. En effet, en rhéologie, il est possible d'observer un comportement de type liquide dans un matériau solide et un comportement de type solide dans un matériau liquide (viscoélasticité, seuil d'écoulement). Il ne faut pas confondre le matériel qui est un objet façonné ou fabriqué par l'homme et les matériaux qui servent à fabriquer cet objet.

Au cours de ces dernières années, le dioxyde de titane a été le sujet de nombreuses recherches, parce que c'est un matériau bon marché, non toxique et qui a une grande stabilité chimique et mécanique. En plus, il possède aussi un indice de réfraction élevé et une grande transmittance dans le domaine de la lumière visible ce qui en fait un composé fort attractif dans plus d'un domaine d'applications optiques[2]. Mais sur le plan électronique, par contre, c'est d'abord un composé instable. Selon le point de vue, il pourrait être un modeste semi-conducteur ou unisolant.

L'intérêt accru de ce matériau est dû en partie à ses propriétés photocatalytiques uniques. En effet, depuis la découverte, en 1971 par Fujishima et Honda, de la photo décomposition de l'eau sur des électrodes de  $\text{TiO}_2$ , la recherche notamment dans ce domaine a connu un essor considérable. Or la photocatalyse repose sur l'excitation du photocatalyseur par un rayonnement lumineux d'énergie au moins égale à celle de la bande interdite, seulement le dioxyde de titane n'est actif que pour des longueurs d'onde inférieures à 390 nm, ce qui incite donc à privilégier les sources lumineuses émettant dans l'ultraviolet. Sur la totalité de la lumière émise par le soleil, le  $\text{TiO}_2$  n'en absorbe qu'une petite fraction d'environ 5 %, d'où l'idée de réduire sa bande interdite en le dopant par différents éléments métalliques ou non-métalliques[3].

La présente manuscrite est constituée de trois chapitres:

Nous présentons dans le premier chapitre une généralité sur le semi-conducteur ; définition et les deux types : semi-conducteur intrinsèque et semi-conducteur extrinsèque et les différentes propriétés caractéristiques du dioxyde de titane



***Chapitre I :***  
***Aspects théoriques et***  
***définitions***

## I-1 Généralité sur le semi-conducteur

### I-1-1 Définition d'un semi-conducteur

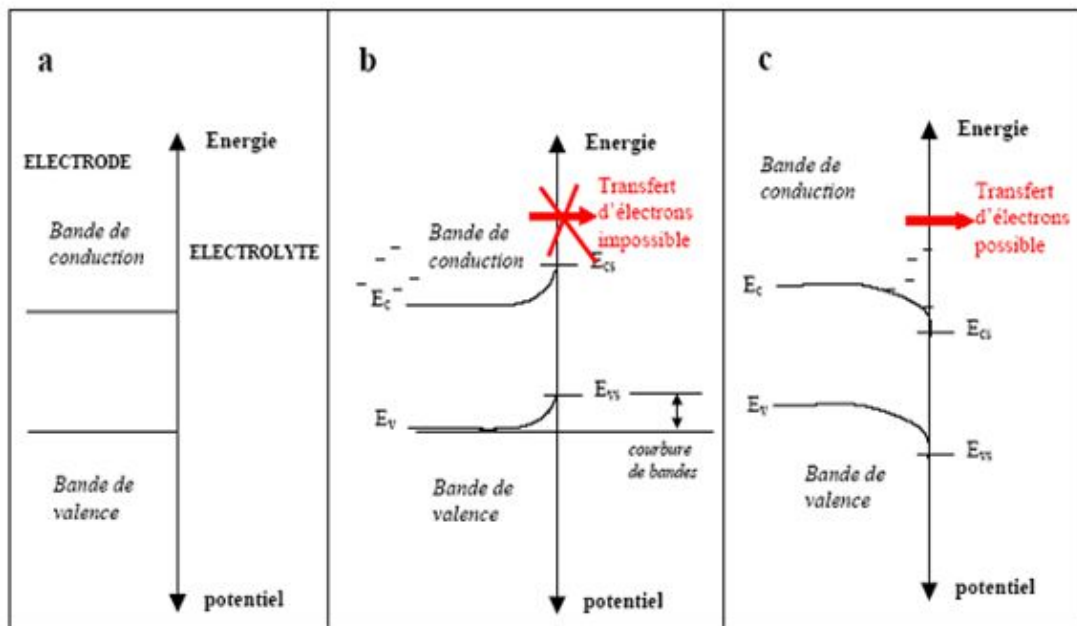
Le semi-conducteur est un matériau à l'état solide ou liquide qui conduit l'électricité à température ambiante mais moins aisément qu'un métal conducteur. Aux basses températures, les semi-conducteurs purs se conduisent comme des isolants ; à des températures élevées ou en présence de lumière ou d'impuretés la conductivité des semi-conducteurs s'accroît fortement pouvant même devenir comparable à celle des métaux

*Tableau (I-1-1) : Positions des bandes de différents semi-conducteurs aux propriétés photocatalytiques en solution aqueuse pH=1 [1].*

Semi-conducteur	B.V. (V)	B.C. (V)	Gap (eV)	$\lambda$ (nm)
TiO <sub>2</sub> anatase	+3.1	-0.1	3.2	387
SnO <sub>2</sub>	+4.1	+0.3	3.9	318
ZnO	+3.0	-0.2	3.2	387
ZnS	+1.4	-2.3	3.7	335
WO <sub>3</sub>	+3.0	+0.2	2.8	443
CdS	+2.1	-0.4	2.5	496
CdSe	+1.6	-0.1	1.7	723
GaAs	+1.0	-0.4	1.4	886
GaP	+1.3	-1.0	2.3	539

Parmi la liste des semi-conducteurs cités dans le tableau I-1, TiO<sub>2</sub> s'avère le plus approprié pour la plupart des applications environnementales courantes. Comme on peut voir sur le graphique de la figure I-1, ces dix dernières années, le nombre de travaux sur TiO<sub>2</sub> photo catalyseur a fortement augmenté. En effet, il est biologiquement et chimiquement inerte, résiste à la corrosion chimique et est très peu cher. D'autre part, le TiO<sub>2</sub> présente un avantage spécial car il utilise une partie de la lumière solaire, ceci étant d'une séparation énergétique appropriée entre la B.V. et la B.C. L'oxyde de zinc, ZnO, semble tout aussi utilisable que le TiO<sub>2</sub>, mais il ne résiste pas aux solutions acides. D'autres semi-conducteurs absorbent quand eux une grande partie du spectre de la

lumière solaire mais sont dégradés durant leur utilisation au cours des cycles photocatalytiques



**Figure (I-1-1):** Situations énergétiques possibles d'un semi-conducteur de type n. Situations de bande plates(a) ; Situation d'appauvrissement(b) ; Situation d'accumulation(c)[2].

### I-1-2 la conductivité électrique d'un semi-conducteur

Dans un semi-conducteur pour les électrons périphériques d'un atome sont mis-en Commun avec les atomes voisins pour établir des liaisons covalentes qui assurent la Cohésion du cristal. Ces électrons périphériques dits électrons de valence ne sont pas libre Pour transporter le courant électrique. Pour produire des électrons de conduction on expose Les électrons périphériques à la température ou la lumière afin de rompre les liaisons Covalentes, les électrons sont alors mobiles. Les défauts ainsi créés appelés "trous" ou "Lacunes" participent au flux électrique. On dit que ces trous sont des porteurs D'électricité positive. Ces lacunes expliquent l'augmentation de la conductivité électrique Des semi-conducteurs avec la température ou sous la lumière.



### **I-1-3 Types de semi-conducteurs**

#### **I-1-3-1 Semi-conducteur intrinsèque**

C'est un cristal pur ; si on prend par exemple le silicium ou le germanium, tous les atomes sont arrangés selon une configuration géométrique symétrique où chaque atome est lié à quatre autres atomes. A la température de zéro absolu tous les électrons sont dans la bande de valence et la barrière de potentiel de la bande interdite est maximale. Lorsqu'on augmente la température la barrière de potentiel diminue et un certain nombre d'électrons de la bande de valence auront assez d'énergie pour passer à la bande de conduction. Dans le semi-conducteur intrinsèque le niveau de fermi se trouve au milieu de la bande interdite<sup>3</sup>].

#### **I-1-3-2 Semi-conducteur extrinsèque**

Un semi-conducteur est dit dopé ou extrinsèque lorsqu'on substitue dans le cristal certains atomes (un cristal de silicium par exemple) par d'autres atomes (appelés aussi Impuretés) d'un autre élément. Les densités de dopage sont de l'ordre de  $10^{15}$  à  $10^{17}$  atomes /  $cm^2$ . Le dopage est un autre moyen d'augmenter la conductivité électrique du semi-conducteur. On distingue deux types de semi-conducteurs extrinsèques :

- Les semi-conducteurs du type n qui sont formés par l'introduction d'impuretés Pentavalentes dans un cristal de silicium par exemple. Quatre des cinq électrons de l'impureté vont participer à des liaisons covalentes alors que le cinquième sera libre. Le niveau de fermi d'un semi-conducteur dopé n se trouve près de la bande de conduction.
- Les semi-conducteurs de type p qui sont formés par l'introduction d'impuretés trivalentes dans un cristal de silicium par exemple. Par conséquent il y aura un certain nombre de liaisons covalentes qui manqueraient un électron, ce manque d'électron qu'on appelle trou va pouvoir se déplacer librement à l'intérieur de la structure cristalline. Le niveau de fermi d'un semi-conducteur dopé p se trouve près de la bande de valence.

Lorsque deux semi-conducteurs de types différents p et n sont adjacents ils forment une zone de contact appelée jonction n-p. Des séries de jonction de ce type sont utilisées pour fabriquer des transistors, des démodulateurs et des cellules solaires.

### I-1-4 Notion de bande d'énergie

Si on considère un solide qui consiste en la combinaison d'un très grand nombre d'atomes et en vertu du principe d'exclusion de Pauli, tous les niveaux d'énergie devraient être différents. En conséquence il serait difficile de visualiser tous ces niveaux d'énergie. Ce handicap a contribué à introduire le concept de bande d'énergie qui est par définition un ensemble de niveaux d'énergie. On distingue trois types de bandes d'énergie (figure I-4): La bande de valence (BV) qui contient les niveaux d'énergie les plus bas. La bande de conduction (BC) qui contient les niveaux d'énergie les plus élevés. Et la bande interdite (BI) appelé aussi gap qui ne contient aucun niveau d'énergie et sert de frontière entre la bande de valence et la bande de conduction

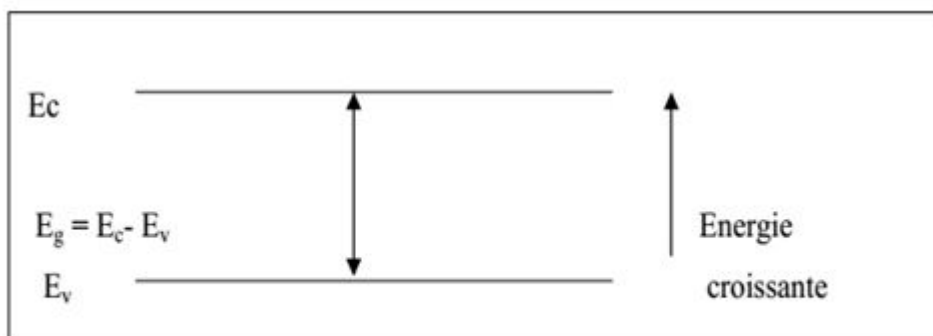


Figure (I-1-4) : Structure des bandes d'énergies dans un cristal.

### I-1-5 L'électrochimie des semi-conducteurs [4-5].

La naissance de l'électrochimie des semi-conducteurs en tant que nouvelle branche de l'électrochimie est due à deux principaux facteurs. Premièrement, le nombre de réactions électrochimiques intervenant à la surface de contact électrolyte-électrode s'effectuent, de fait, sur une surface présentant des propriétés semi-conductrices avec toutes les particularités inhérentes aux matériaux de ce genre. La mise en évidence du mécanisme de ces réactions et la conduite de ces processus ne deviennent possible qu'à condition d'une étude électrochimique des semi-conducteurs. Deuxièmement, dans la technique même de fabrication de matériaux semi-conducteurs utilisés dans les appareils radiotechniques et les piles solaires...etc., un rôle important qui revient à des phénomènes qui sont électrochimiques de par leur nature. On notera notamment l'attaque chimique et l'attaque anodique des semi-conducteurs, la déposition de minces couches de métal sur la surface des semi-conducteurs.

#### I-1-5-1 Interface semi-conducteur et électrolyte

La structure admise à l'heure actuelle pour l'interface métal | électrolyte, est décrite de la façon suivante : en l'absence d'interactions spécifiques fortes avec la surface de l'électrode, les ions excédentaires (cations et anions) n'ont la possibilité de s'approcher de la surface de l'électrode (sous l'influence du champ électrique interrassiale) que jusqu'à une distance de l'ordre de quelques angströms, leurs centres venant ainsi se placer sur une surface parallèle à celle de l'électrode, formant ainsi une couche que l'on appelle couche de Helmholtz (ou couche compacte) dont l'épaisseur est de l'ordre de 3 à 4 angströms. Si tous les ions excédentaires restaient localisés dans cette couche, on aurait l'équivalent d'un condensateur à plaques parallèles caractérisé par la capacité  $C = q^{el} / \Delta\Phi$ . D'autre part, les ions accumulés près de l'électrode se trouvent soumis à l'agitation thermique, il s'établit une couche de répartition des ions non adsorbés correspondant à une charge d'espace de densité décroissante en fonction de la distance au plan Helmholtz. Cette couche est appelée couche diffuse de Guy-Chapman qui peut s'étendre sur plusieurs dizaines d'angströms. Dans celle-ci le potentiel électrique varie en obéissant à la loi de Poisson. L'ensemble couche compacte et couche diffuse constitue la double couche électrochimique.

Dans le cas d'une interface semi-conducteur électrolyte où la densité des porteurs de charge dans le semi-conducteur est beaucoup plus faible que dans un métal, la charge se répartit dans une couche de plusieurs dizaines d'angströms d'épaisseur appelée par les physiciens du solide, couche de charge d'espace (analogue à la couche ionique diffuse).

En effet, la couche de charge d'espace étant équivalente à une capacité  $C_{SC}$  en série avec la capacité de la couche de Helmholtz  $C_H$ , et la charge dans les deux couches étant la même en valeur absolue, on peut écrire donc

$$\frac{\Delta\phi_{SC}}{\Delta\phi_H} = \frac{C_H}{C_{SC}} \quad (I-1)$$

La capacité différentielle globale d'une interface semi-conducteur | électrolyte, seule accessible expérimentalement est exprimé en fonction par la relation

$$\frac{1}{C_d} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{SC}} \quad (I-2)$$

### I-1-5-2 Couche d'accumulation, de déplétion et d'inversion

Pour bien comprendre la structure de l'interface semi-conducteur électrolyte et les différentes couches qui peuvent exister dans notre système il nous faut d'abord pour simplification, étudier les différents types de régions chargées dans un semi-conducteur dans les systèmes triphasés semi-conducteur isolant métal, où tout transfert de charges peut être négligé

Si les niveaux de fermi sont égaux dans le semi-conducteur et le métal, aucune de deux phases n'est chargée. L'absence de régions chargées dans le semi-conducteur entraîne l'absence de champ électrique. Les niveaux d'énergie sont donc constants, et cette situation est dite débandes plates

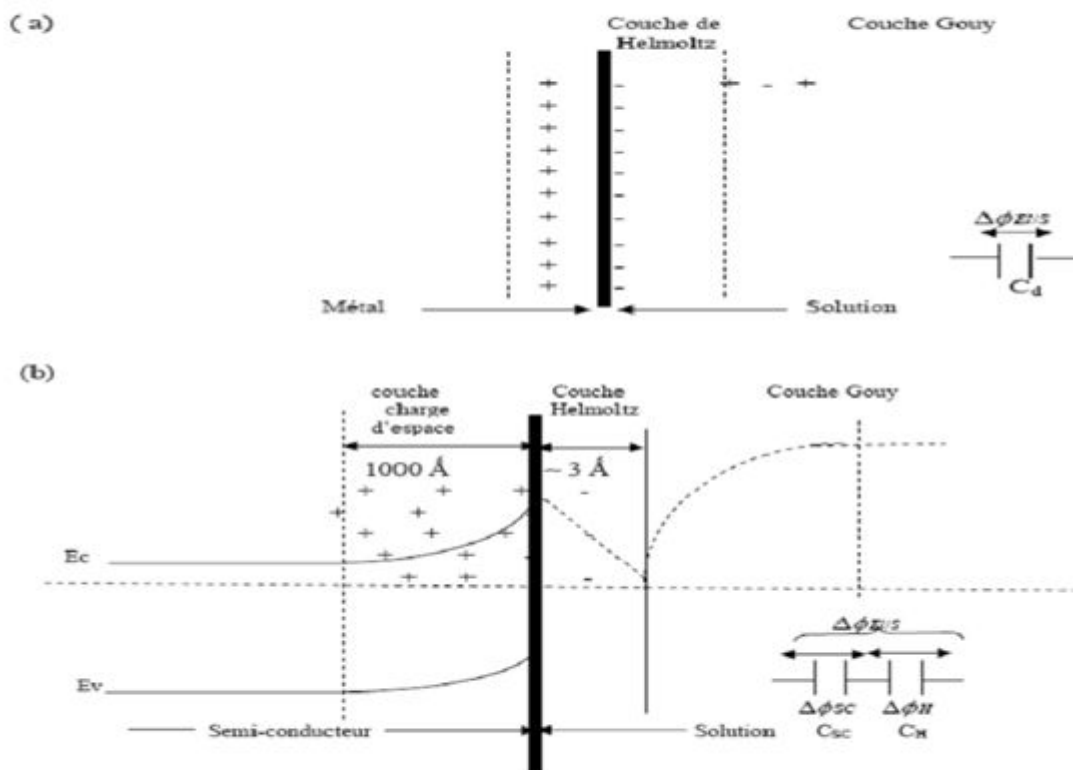


Figure (I-1-5) : Structure de l'interface : (a)métal / solution

(b) semi-conducteur / solution

### **I-1-5-2 Couche d'accumulation, de déplétion et d'inversion**

Pour bien comprendre la structure de l'interface semi-conducteur électrolyte et les différentes couches qui peuvent exister dans notre système il nous faut d'abord pour simplification, étudier les différents types de régions chargées dans un semi-conducteur dans les systèmes triphasés semi-conducteur isolant métal, où tout transfert de charges peut être négligé

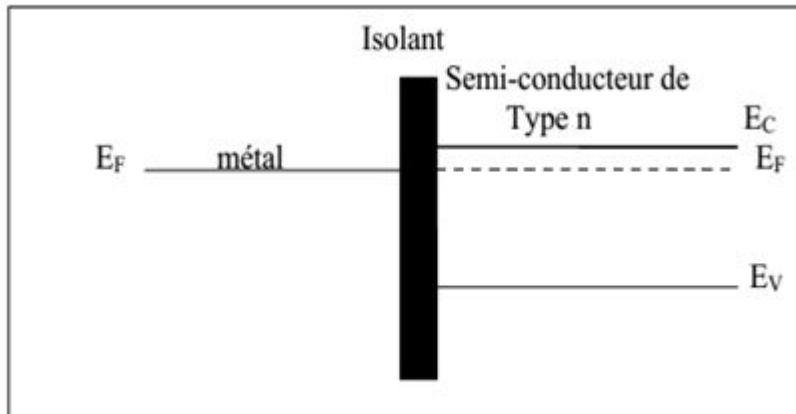
Si les niveaux de fermi sont égaux dans le semi-conducteur et le métal, aucune de deux phases n'est chargée. L'absence de régions chargées dans le semi-conducteur entraîne l'absence de champ électrique. Les niveaux d'énergie sont donc constants, et cette situation est dite bandes plates

Considérons maintenant, par exemple un semi-conducteur de type n, dans un des systèmes triphasés décrits ci-dessus. Si on charge le métal positivement en abaissant son niveau de fermi par rapport à celui de semi-conducteur, nous allons créer dans le semi-conducteur une région de charges négatives. Pour ce faire nous transportons des électrons qui sont les porteurs majoritaires du sein du cristal vers la surface où ils vont s'accumuler. Nous appellerons couche d'accumulation la région de l'interphase dans laquelle il y a accumulation des porteurs majoritaires. Cette accumulation de charges traduit par une courbure de bandes vers le bas pour un semi-conducteur de type n, et vers le haut pour un semi-conducteur de type p. Il faut aussi noter qu'il ne peut y avoir de transferts de charges à travers l'isolant et par conséquent le niveau de fermi dans le semi-conducteur reste constant.

### **I-1-5-3 Détermination des bandes plates**

Le potentiel de bandes plates apparaît ainsi comme la donnée expérimentale qui permet d'établir les diagrammes de niveaux d'énergie électroniques, pour chaque semi-conducteur au contact d'une solution donnée ; connaissant  $V_{BP}$ , on sait alors que le semi-conducteur se trouve en état de déplétion de porteur majoritaire pour  $V > V_{BP}$  pour un semi-conducteur de type n ou pour  $V < V_{BP}$  pour un semi-conducteur de type p. La méthode expérimentale généralement adoptée pour effectuer la détermination du potentiel des bandes plates repose sur l'étude des variations de la capacité différentielle de la couche de charge d'espace,  $C_{SC}$  en fonction du potentiel  $V$ . Cette capacité obéit en effet dans le domaine de  $V$

qui correspond à la situation de déplétion de semi-conducteur en surface à une relation simple appelée relation de Mot-Schottky donnée par la forme suivant



*Figure (I-1-5-2) : interface métal | isolant | semi-conducteur non chargée.*

Considérons maintenant, par exemple un semi-conducteur de type n, dans un des systèmes triphasés décrits ci-dessus. Si on charge le métal positivement en abaissant son niveau de Fermi par rapport à celui de semi-conducteur, nous allons créer dans le semi-conducteur une région de charges négatives. Pour ce faire nous transportons des électrons qui sont les porteurs majoritaires du sein du cristal vers la surface où ils vont s'accumuler. Nous appellerons couche d'accumulation la région de l'interphase dans laquelle il y a accumulation des porteurs majoritaires. Cette accumulation de charges traduit par une courbure de bandes vers le bas pour un semi-conducteur de type n, et vers le haut pour un semi-conducteur de type p. Il faut aussi noter qu'il ne peut y avoir de transferts de charges à travers l'isolant et par conséquent le niveau de Fermi dans le semi-conducteur reste constant.

### **I-1-5-3 Détermination des bandes plates**

Le potentiel de bandes plates apparaît ainsi comme la donnée expérimentale qui permet d'établir les diagrammes de niveaux d'énergie électroniques, pour chaque semi-conducteur au contact d'une solution donnée ; connaissant  $V_{BP}$ , on sait alors que le semi-conducteur se trouve en état de déplétion de porteur majoritaire pour  $V > V_{BP}$  pour un semi-conducteur de type n ou pour  $V < V_{BP}$  pour un semi-conducteur de type p. La méthode expérimentale généralement adoptée pour effectuer la détermination du potentiel des bandes plates repose sur l'étude des variations de la capacité différentielle de la couche de charge

d'espace,  $C_{SC}$  en fonction du potentiel  $V$ . Cette capacité obéit en effet dans le domaine de  $V$  qui correspond à la situation de déplétion de semi-conducteur en surface à une relation simple appelée relation de Mot-Schottky donnée par la forme suivant

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = a(V - V_{BP} - \frac{k_B T}{q_e}) \quad (I-3)$$

Le graphe correspond à la relation précédente doit être une portion linéaire, dans le domaine de déplétion dont l'extrapolation à :  $1 / C_{SC} = 0$  fournit la valeur de  $V_{BP}$ . La pente de la droite de mot-Schottky est positive pour un semi-conducteur de type n, et négative pour un semi-conducteur de type p. D'autre part, en connaissant la constante diélectrique  $\epsilon$  du semi-conducteur ( $\epsilon_0$  est la permittivité du vide), cette relation permet de déterminer expérimentalement la valeur de cette concentration caractéristique du dopage du semi-conducteur utilisé :

## **I-2 Les propriétés de dioxyde de titane**

### **I-2-1 Structure cristalline**

#### **I-2-1-a Structure cristalline de L'anatase**

Le rutile et le brookite aussi bien que l'anatase ont des structures différentes. L'anatase est stable jusqu'à environ 800 °C, puis il se transformera automatiquement en rutile [6]. Plusieurs propriétés sont identiques pour l'anatase et le rutile tel que la dureté et la densité [7]. L'anatase se cristallise sous la structure tétraédrique allongée avec des octaèdres d'oxygène irrégulier, mais les distances moyennes Ti-O (1,917 Å) sont sensiblement égales aux autres côtés et à celles du rutile. Cette structure est stable à des températures plus basses contrairement aux celles de la formation du rutile et du brookite. La phase anatase est largement utilisée pour sa compatibilité avec les azurants optiques. Ils sont également moins abrasifs que les rutiles.

Suivant notre recherche bibliographique cette phase été peu étudiée, qui ne reflète pas leur intérêt dans des domaines intéressants tels que la photo catalyse et la technologie des cellules solaires. Parmi les travaux récents, des monocristaux d'anatase ont été synthétisés, et leurs analyses ont montrées 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 [8].

$$a = \frac{2}{\varepsilon \varepsilon_0 q_e n_0} \text{ ou } a = -\frac{2}{\varepsilon \varepsilon_0 q_e p_0} \quad (I-4)$$

## I-2 Les propriétés de dioxyde de titane

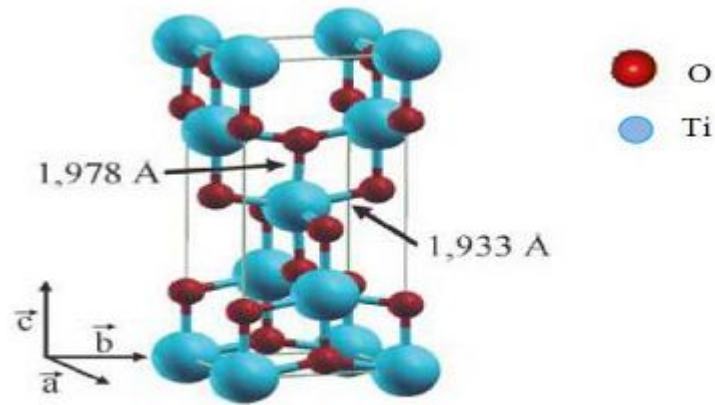
### I-2-1 Structure cristalline

#### I-2-1-a Structure cristalline de L'anatase

Le rutile et le brookite aussi bien que l'anatase ont des structures différentes. L'anatase est stable jusqu'à environ 800 °C, puis il se transformera automatiquement en rutile [6]. Plusieurs propriétés sont identiques pour l'anatase et le rutile tel que la dureté et la densité [7]. L'anatase se cristallise sous la structure tétraédrique allongée avec des octaèdres d'oxygène irrégulier, mais les distances moyennes Ti-O (1,917 Å) sont sensiblement égales aux autres côtés et à celles du rutile. Cette structure est stable à des températures plus basses contrairement aux celles de la formation du rutile et du brookite. La phase anatase est largement utilisée pour sa compatibilité avec les azurants optiques. Ils sont également moins abrasifs que les rutilés.

Suivant notre recherche bibliographique cette phase a été peu étudiée, qui ne reflète pas leur intérêt dans des domaines intéressants tels que la photo catalyse et la technologie des cellules solaires. Parmi les travaux récents, des monocristaux d'anatase ont été synthétisés, et leurs analyses ont montrées 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 [8].

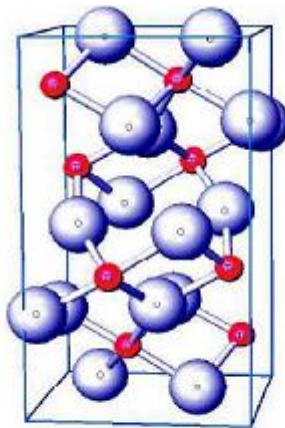




*Figure (I-2-1-a) : structure cristalline de l'anatase*

### I-2-1-b Structure cristalline de brookite

La phase de la brookite est orthorhombique d'une structure plus complexe, cependant les distances Ti-O soient similaires aux celles des autres structures. La brookite montre une stabilité à des températures plus basses que celles du rutile. A température élevée, environ 800 °C, la brookite se transforme en rutile. La brookite et le rutile montrent presque les mêmes propriétés, telles que : la couleur, la dureté et la densité ; jusqu'à l'année 2002, cette phase n'est pas largement étudiée [9].



*Figure (I-2-1-b) : structure cristalline brookite*

### I-2-1-c Structure cristalline de rutile

La structure la plus stable du dioxyde de titane est le rutile, qu'il se 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  $\text{TiO}_6$  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  $Ti^{3+}$ , sa 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 Ti–O, et de 2,96 Å et 3,57 Å pour les liaisons Ti–Ti. Cette phase présente des activités photovoltaïque et photo–catalytique intéressantes [10].

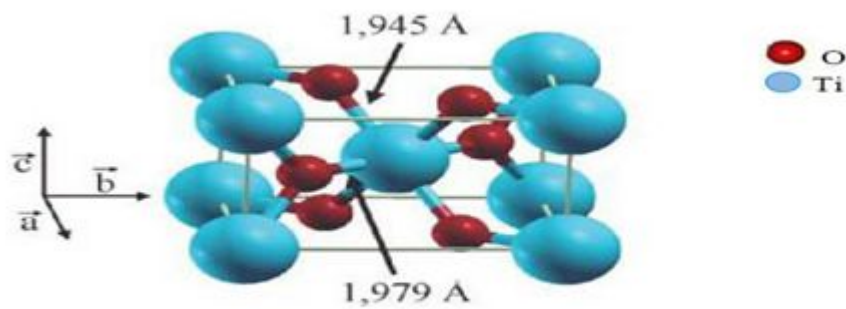


Figure (I-2-1-c) : structure cristalline rutile.

Tableau 1 : Dimensions de cellules [11].

	Rutile	Anatase	Brook ite
système	Quadratique	quadratique	orthorhombique
a (nm)	0.4584	0.3733	0.5436
b (nm)	0.4584	0.3733	0.9166
C (nm)	0.2953	0.9370	0.5135
c/a	0.644	2.510	0.944
V(A <sup>3</sup> )	62.40	136.30	257.40

## I-2-2 Caractéristiques optiques



*Figure (I-2-2) : chauma microscope optique.*

La plupart des techniques d'élaboration des couches minces ont été utilisées pour préparer des films de  $\text{TiO}_2$  de qualité supérieur pour des applications optiques

Sol-gel (spin coating,...), évaporation sous faisceau d'électron, pulvérisation réactive, CVD (PECVD, MOCVD....),...

Les points communs des films élaborés pour les applications optiques est leur haute densité et leur faible cristallinité.

Ces films peuvent être obtenus à basses températures, ils sont transparents dans un large domaine de longueur d'ondes et ne présentent pas de pertes optiques.

L'utilisation de sources moléculaires organométalliques conduit à une contamination importante en carbone, les indices optiques (n, k) et donc la qualité optique s'en trouve modifie.

Pour éviter cette contamination ; il faut employer des gaz réactifs comme l'oxygène (source d'oxygène) effectué un dépôt à haute température. Les différentes variétés de dioxyde de titane ont un indice de réfraction  $n$  élevé dans le visible. Il résulte, par relation de causalité donnée par la relation de Kramer Koning, d'une forte absorption dans l'UV. La relation empirique de Gladstone-Dale relie  $n$  à la densité massique  $\rho$  du  $\text{TiO}_2$  selon l'équation

$$n=1+0.4\rho \quad (\text{I-5})$$

La variété rutile possède ainsi un indice de réfraction  $n$  proche de 2,66 plus élevé que celui de la variété anatase ( $n \sim 2.54$ ). Cette dépendance vis-à-vis de la densité massique est liée à la densité de sites d'absorption qui est plus importante dans les variétés denses. De par son indice de diffusion élevé dans le visible, le dioxyde de titane est le pigment blanc le plus utilisé. Avec une production annuelle de 4,5 à 5 millions de tonnes, le marché se divise en trois secteurs d'activité : pigments de peinture (59%), charges de papiers (13%), résines et fibres de plastique (20%). Grâce à son absorption importante dans l'UV, le dioxyde de titane est aussi abondamment utilisé dans les crèmes solaires comme absorbeur UV.

**Tableau 2 :** Indice de réfraction [11].

	$n_s$	$n_m$	$n_p$
$\alpha\text{-TiO}_2$ (rutile)	2.9080	-	2.6210
$\beta\text{-TiO}_2$ (anatase)	2.4880	-	2.5610
$\gamma\text{-TiO}_2$ (brook ita)	2.7004	2.5843	2.5831
$\text{TiO}_2$ (rutile)	2.9467	-	2.6506
$\text{TiO}_2$ (anatase)	2.5688	-	2.6584
$\text{TiO}_2$ (brook ita)	2.8090	-	2.6770

### I-2-3 Caractéristiques électriques [11].

Les propriétés électriques des couches minces de  $\text{TiO}_2$  sont d'un intérêt considérable mais nous avons trouvé une différence entre les valeurs de la conductivité rapportées dans la littérature et nos valeurs ceci peut être attribuée aux facteurs suivants :

- L'existence d'impuretés.
- L'existence des pores résiduels dans les couches (les couches ne sont pas uniformes).

Nous avons déterminé ici les propriétés électriques de nos couches de TiO<sub>2</sub>, la microstructure des couches joue un rôle important sur les propriétés électriques d'un oxyde semi-conducteur puisque la hauteur des barrières de potentiel qui existent entre les grains dépend essentiellement de la morphologie du matériau départ utilisée et des condition de synthèse. Le transport dans les couches minces de TiO<sub>2</sub> dépend de la présence de défaut essentiellement les lacunes d'oxygène et le Ti en interstitiels ces deux défauts sont responsables de l'augmentation des porteurs libres et par conséquent celle de la conductivité.

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

	Fréquence(HZ)	Température(K)	Constante diélectrique
Rutile, perpendiculaire à l'axe optique	10 <sup>8</sup>	290-295	86
Rutile, parallèle à l'axe optique	-	290-295	170
Rutile, perpendiculaire à l'axe c	10 <sup>4</sup>	298	160
Rutile, le long de l'axe c	10 <sup>7</sup>	303	100

Constante diélectrique (80-100) est plus élevé

Résistivité volumique :à 25 °C (Ohm Cm) :10<sup>13</sup> – 10<sup>18</sup>

Le dioxyde de titane ayant une faible conductivité électrique

#### **I-2-4 Caractéristiques mécaniques [11]**

- Module de traction (Gap) : 250-300
- La dureté : Sur l'échelle minéralogique (Mohas).

*Tableau 4 : Module d'élasticité normale.*

*f* Résistance à la traction (MPA) 800-1000

*f* Résistance à la compression (MPA) 350.

### I-2-5 Photo activité de l'oxyde de titane

L'oxyde de titane est caractérisé par la présence du phénomène de photo activité [12]. Quand ce dernier est illuminé par des photons d'énergie égale ou supérieure à la largeur de la bande interdite ( $h\nu \geq E_g$ ), il y a absorption de ces photons et création dans la masse du solide de paires électron-trou qui se dissocient en électrons libres dans la bande de conduction et en trous dans la bande de valence. Ces électrons libres peuvent être utilisés directement pour créer l'électricité dans une cellule solaire photovoltaïque [13], ou provoquer des réactions chimiques ou ce qu'on appelle la photo catalyse [14]. Mentionnant encore un autre phénomène particulier qui a été découvert récemment c'est la superhydrophilicité qui a été mise en évidence sur  $\text{TiO}_2$ . Peu de matériaux ont un angle de contact inférieur à 10 degrés, avec comme exception quelques matériaux adsorbant l'eau et qui ont été activés par des tensioactifs ou d'autres agents amphiphiles. Lorsque l'angle de contact devient proche de zéro, la surface du matériau ne retient plus l'eau et on parle de "super-hydrophile". Cependant, ces surfaces ne conservent pas ce caractère hydrophile très longtemps. Or quand la surface du  $\text{TiO}_2$  est exposée à un rayonnement UV, l'angle de contact avec l'eau diminue graduellement. Après une exposition suffisamment longue à la lumière, la surface devient "super-hydrophile". Ce caractère particulier peut être obtenu pendant un ou deux jours. Ce type de photo catalyseur est le seul connu possédant une propriété super hydrophile semi permanente. Cette propriété est utilisée pour réaliser des miroirs antibuée que l'on peut utiliser par exemple dans des salles de bain. Une découverte importante est mise au compte de l'équipe de Michael Graetzel, avec l'utilisation de  $\text{TiO}_2$  en photovoltaïque.

## Références bibliographiques

- [1] ParraCardona, S. P. Coupling of photocatalytic and biological processes as a contribution to the detoxification of water: catalytic and technological aspects. These, EPFL, 2001
- [2] Mendibide Christophe, thèse de doctorat, l'Ecole doctorale Matériaux de Lyon, (2003) france
- [3] Youcef Hamed ; circuits électronique OPU (1993)
- [4] l'Andropov ; électrochimie théorique édition Mir. Moscou (1975)
- [5] Bernard Trompillon ; électrochimie analytique et réaction en solution ; édition Masson ; (1993) france
- [6] Y.U. Ahn and al, Mater. Lett., 4578 (2003) 143.
- [7] A. Fujishima, K. Honda, Nature. 238 (1972) 37.
- [8] H. Berger, H. Tang, F. Levy. J. Crystal. Growth. (1993) .
- [9] L. Castaneda, J.C. Alonso, A. Ortiz, E. Andrade, J.M. Saniger, J. G. Bañuelos, Mater. Chem. Physics. 77 (2002) 938.
- [10] A. Fujishima, K. Honda, Nature. 238 (1972) 37
- [11] U. Diebold, , Surface science reports. (2003) .
- [12] o.carp ; c.lhuis man ; A .Relles Progress in solide state chemistry(2004)
- [13] C Longo ; M.Adepaoli ; J. Brazza. Cham. Soc ; 14{2003} 889
- [14] AI.kontos ; A.G .kontos ; D.Stsouleris ; G.D.Valchos ; P .Fabras. Thiun. Solide films (2007)

E(Gpa), (rutile)	Densité ( $\text{kg m}^{-3}$ )
244.0	4000
245.5	4100
273.0	4200
284.2	4250

*Tableau 5: Coefficient de compressibilité*

$\beta, 10^{-11} \text{ m}^2/\text{N}$ , rutile	Pression, $p, 10^{11} \text{ m}^2/\text{NPa}$	Température(k)
0.59	125	273

*Tableau 6 : Résistance électrique, (rutile)*

Température(K)	Résistivité ( $\Omega\text{m}$ )
773	$3 \times 10^5$
1073	$1.2 \times 10^2$
1473	$8.50 \times 10^2$

*f* Résistance à la traction (MPa) 800-1000

*f* Résistance à la compression (MPa) 350.

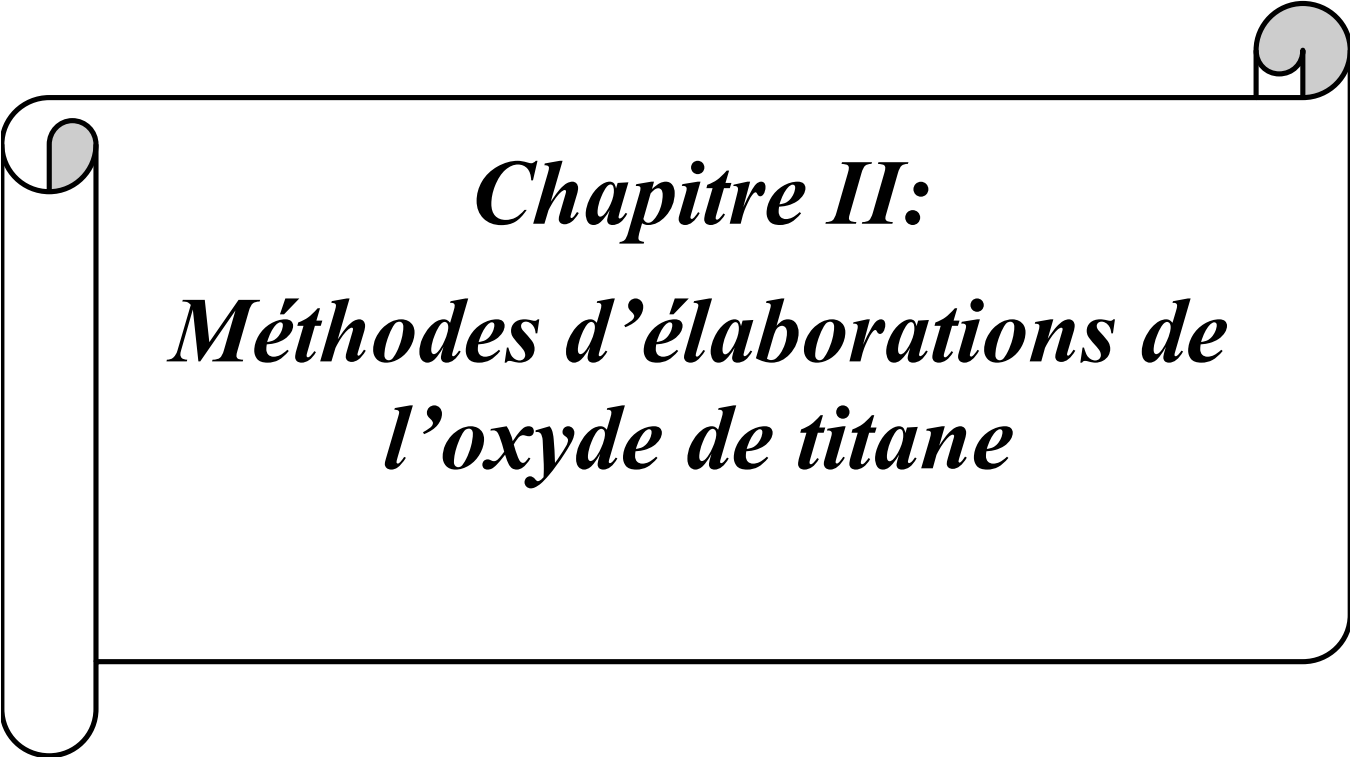


### I-2-5 Photo activité de l'oxyde de titane

L'oxyde de titane est caractérisé par la présence du phénomène de photo activité [12] Quand ce dernier est illuminé par des photons d'énergie égale ou supérieure à la Largeur de la bande interdite ( $h\nu \geq E_g$ ), il y a absorption de ces photons et création dans la Masse du solide de paires électron-trou qui se dissocient en électrons libres dans la bande De conduction et en trous dans la bande de valence. Ces électrons libres peuvent être Utilisés directement pour créer l'électricité dans une cellule solaire photovoltaïque [13], ou Provoquer des réactions chimiques ou ce qu'on appelle la photo catalyse [14].Mentionnant Encore un autre phénomène particulier qui a été découvert récemment c'est la Superhydro philicité qui a été mis en évidence sur  $TiO_2$ . Peu de matériaux ont un angle de contact inférieur 10 degrés, avec comme exception quelques matériaux adsorbant lieu et qui ont été activés par des tensioactifs ou d'autres agents amphiphiles. Lorsque l'angle de contact devient proche de zéro, la surface du matériau ne retient plus lieu et on parle de "super-hydrophile". Cependant, ces surfaces ne conservent pas ce caractère hydrophile très longtemps. Or quand la surface du  $TiO_2$  est exposé un rayonnement UV, l'angle de contact avec lieu diminue graduellement. Après une exposition suffisamment longue la lumière, la surface devient "super-hydrophile". Caractère particulier peut Ittre obtenu pendant un ou deux jours. Ce type de photo catalyseur est le seul connu possédant une propriété super hydrophile semi permanente. Cette propriété est utilisée pour réaliser des miroirs antibuée que lion peut utiliser par exemple dans des salles de bain Une découverte importante est mettre au compte de l'équipe de Michael Graetzel, avec l'utilisation de  $TiO_2$  en photovoltaïque .

## Références bibliographiques

- [1] ParraCardona, S. P. Coupling of photocatalytic and biological processes as a contribution to the detoxification of water: catalytic and technological aspects. These, EPFL, 2001
- [2] Mendibide Christophe, thèse de doctorat, l'Ecole doctorale Matériaux de Lyon, (2003) france
- [3] Youcef Hamed ; circuits électronique OPU (1993)
- [4] l'Andropov ; électrochimie théorique édition Mir. Moscou (1975)
- [5] Bernard Trompillon ; électrochimie analytique et réaction en solution ; édition Masson ; (1993) france
- [6] Y.U. Ahn and al, Mater. Lett., 4578 (2003) 143.
- [7] A. Fujishima, K. Honda, Nature. 238 (1972) 37.
- [8] H. Berger, H. Tang, F. Levy. J. Crystal. Growth. (1993) .
- [9] L. Castaneda, J.C. Alonso, A. Ortiz, E. Andrade, J.M. Saniger, J. G. Bañuelos, Mater. Chem. Physics. 77 (2002) 938.
- [10] A. Fujishima, K. Honda, Nature. 238 (1972) 37
- [11] U. Diebold, , Surface science reports. (2003) .
- [12] o.carp ; c.lhuis man ; A .Relles Progress in solide state chemistry(2004)
- [13] C Longo ; M.Adepaoli ; J. Brazza. Cham. Soc ; 14{2003} 889
- [14] Al.kontos ; A.G .kontos ; D.Stsouleris ; G.D.Valchos ; P .Fabras. Thiun. Solide films (2007)



***Chapitre II:***  
***Méthodes d'élaborations de***  
***l'oxyde de titane***

## II-1 Les différentes méthodes de préparation de couche de dioxyde de titane

### II-1-1 Dépôt chimique en phase vapeur

Dans l'industrie céramique le procédé de dépôt chimique à partir d'une phase gazeuse consiste à mettre en contact un ou plusieurs composés volatils précurseurs du matériau à déposer, soit avec la surface à recouvrir soit avec un autre gaz au voisinage de cette surface de façon à provoquer directement sur le substrat une réaction chimique donnant au moins un produit solide définie stable. Ce procédé nécessite systématiquement un apport d'énergie pour activer la réaction chimique et favoriser l'adhérence du dépôt. Ainsi, on peut produire des films minces de l'oxyde de titane de cette technique [1].

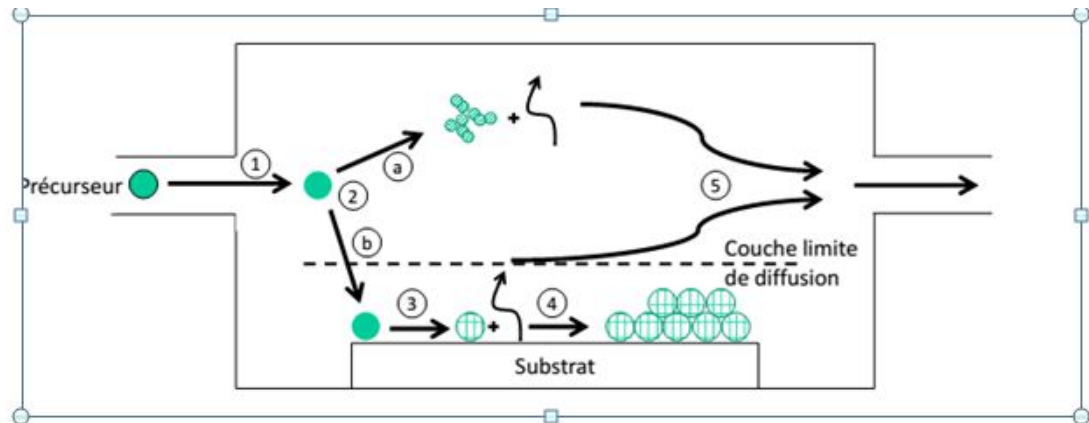


Figure (II-1-1) : Illustration schématique des principales étapes au cours du dépôt chimique en phase vapeur, inspirée de [2].

### II-1-2 Dépôt physique en phase vapeur

C'est une autre technique de dépôt des films minces. Les films sont formés à partir de la phase gazeuse mais sans transformation chimique de précurseur. Seules les substances qui sont stables dans la phase gazeuse peuvent être dirigées vers le substrat.

Généralement la technique PVD utilise l'évaporation thermique dans laquelle l'élément s'est évaporé dans un creuset et déposé sur un substrat. On utilise beaucoup cette technique pour obtenir des couches minces de l'oxyde de titane [3].

### II-1-3 La pyrolyse

On peut également obtenir les couches de l'oxyde de titane par la technique de dépôt par SPD [4] qui est très proche de celui de CVD, mais ici la solution qui contient des composés réactifs est vaporisée puis projeté à l'aide d'un atomiseur sur un substrat chauffé.

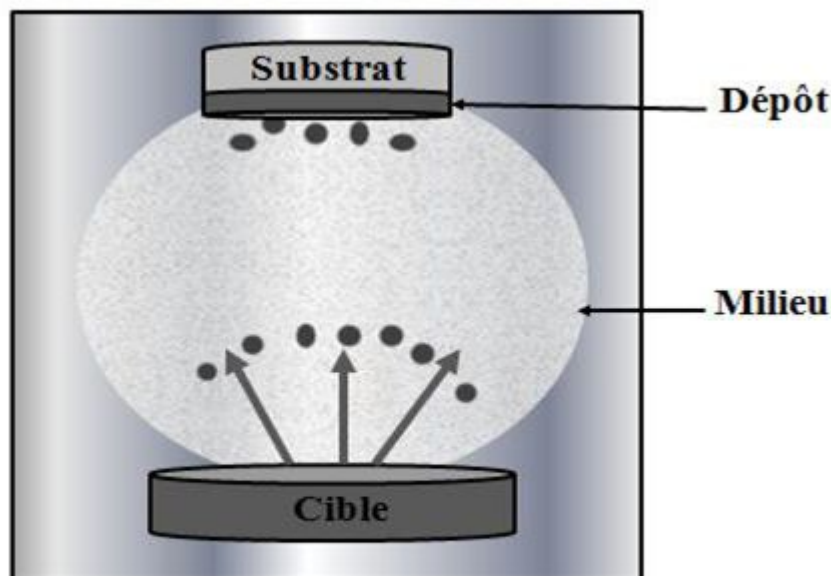
La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique. Ainsi, l'expérience peut être réalisée à l'air libre au contraire du procédé CVD qui demande le vide.

Il y a d'autres méthodes pour la réalisation des couches minces de l'oxyde de titane qui sont basées sur une déposition à la phase vapeur. On cite, le sputtering, l'épitanie moléculaire, l'implantation ionique ...etc.

### **II-1-3 La pyrolyse**

On peut également obtenir les couches de l'oxyde de titane par la technique de dépôt par SPD [4] qui est très proche de celui de CVD, mais ici la solution qui contient des composés réactifs est vaporisée puis projeté à l'aide d'un atomiseur sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique. Ainsi, l'expérience peut être réalisée à l'air libre au contraire du procédé CVD qui demande le vide.

Il y a d'autres méthodes pour la réalisation des couches minces de l'oxyde de titane qui sont basées sur une déposition à la phase vapeur. On cite, le sputtering, l'épitanie moléculaire, l'implantation ionique ...etc.



*Figure(II-1-2) : principe du procédé PVD*

### II-1-3 La pyrolyse

On peut également obtenir les couches de l'oxyde de titane par la technique de dépôt par SPD [4] qui est très proche de celui de CVD, mais ici la solution qui contient des composés réactifs est vaporisée puis projeté à l'aide d'un atomiseur sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique. Ainsi, l'expérience peut être réalisée à l'air libre au contraire du procédé CVD qui demande le vide.

Il y a d'autres méthodes pour la réalisation des couches minces de l'oxyde de titane qui sont basées sur une déposition à la phase vapeur. On cite, le sputtering, l'épitaxie moléculaire, l'implantation ionique ...etc.

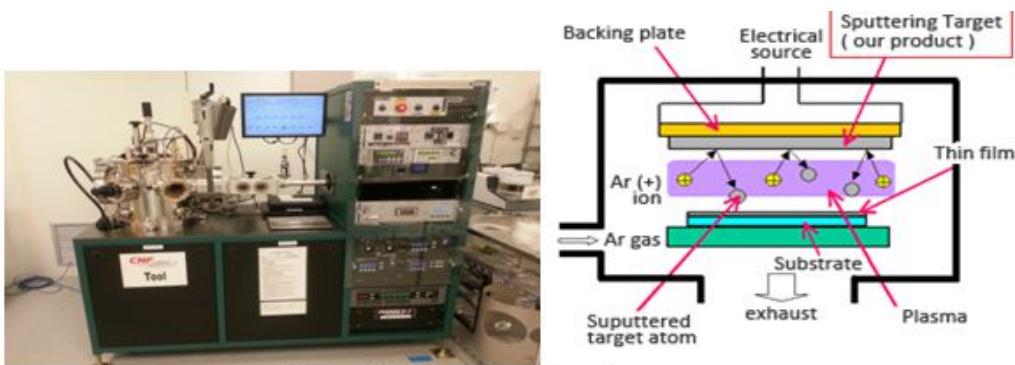


Figure (II-1-3) : la machine de sputtering

### II-1-4 La méthode sol gel

Parmi les méthodes de dépôt de films sol-gel, seules trois méthodes permettent de réaliser des films d'épaisseur contrôlée. Les techniques utilisées sont le "spin-coating", le "dip-coating" et le "meniscus-coating". Cette dernière est moins connue et permet le dépôt de couches sur des substrats plats de taille industrielle.

Le principe de base du procédé sol-gel (correspondant à l'abréviation de solution

gélification ») est le suivant : Une solution à base de précurseurs en phase liquide, se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques de type polymérisation à température ambiante. Le processus sol-gel comprend trois étapes :

- 1) Préparation de la solution de déposition.
- 2) formation des couches minces par la méthode de trempage ou bien par la méthode de tournette.
- 3) Traitement thermique [5].

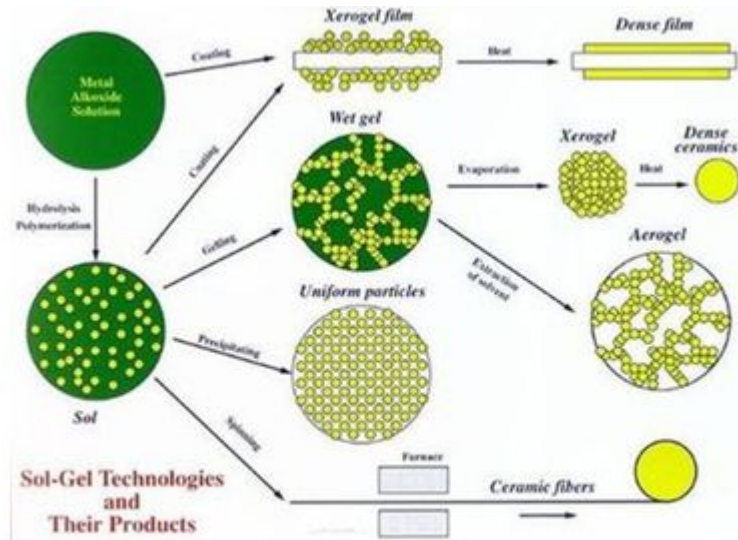


Figure (II-1-4) : principe de méthode de Sol-Gel.

### II -1-4- a Spin coating

Cette méthode consiste à déposer par centrifugation une solution déposée en excès sur un substrat. Elle a l'avantage d'être facilement mise en œuvre, pour des investissements modérés. Elle donne d'excellents résultats sur les substrats plans dont les dimensions sont de l'ordre du  $\text{cm}^2$  mais la porosité des couches obtenues est considérablement plus élevée.

Cette méthode de dépôt peut être décomposée en quatre phases, qui sont schématisées :

1. Le dépôt de la solution.
- 2 Le début de la rotation : la phase d'accélération provoque l'écoulement du liquide vers l'extérieur de substrat.
- 3 La rotation à vitesse constante permet l'éjection de l'excès de liquide sous forme de gouttelettes et la diminution de l'épaisseur du film de façon uniforme.
- 4 L'évaporation des solvants les plus volatils qui accentue la diminution de l'épaisseur du film déposé.

En contrôlant les paramètres de rotation, il est possible de calculer l'épaisseur du film déposé : Meyerhofer a publié un modèle tenant en compte les paramètres entrant en jeu lors du dépôt l'épaisseur (h) est alors donnée par la relation suivante :

$$h = c ((3e)/2\rho w^2)^{1/3}$$

Avec :

c : une constante

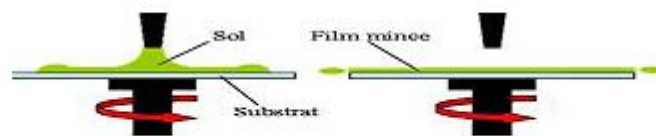
e : la vitesse d'évaporation.

$\eta$  : la viscosité de la solution.

$\omega$  : la vitesse de rotation.

$\rho$ : la densité de la solution.

Il est alors possible pour une solution dont la viscosité est connue, de maîtriser l'épaisseur des films en fixant la vitesse de rotation [6].



*Figure (II-1-4-a) : Principe de la technique de spin-coating.*

#### II -1-4-b Dip-coating

C'est la méthode plus utilisée, elle paraît comme étant la plus économique pour déposer des couches sur des grandes surfaces, des deux côtés du substrat et en une seule opération. Dans cette méthode, et avec le dispositif de trempage, un substrat en verre, soigneusement lavé et substrat dans une solution contenant le précurseur. Séché, est trempé dans une solution de déposition. [7] principe de la méthode et de plonger le Après chaque trempage, le substrat est séché et recuit sous air ou sous atmosphère d'oxygène, ces deux opérations (trempage et recuit) sont répétés plusieurs fois pour obtenir des couches minces avec une épaisseur convenable [8] l'épaisseur de la couche mince obtenue peut être calculé avec la relation suivante :

$$h = c (v_0 \eta / \rho g)^{1/3}$$

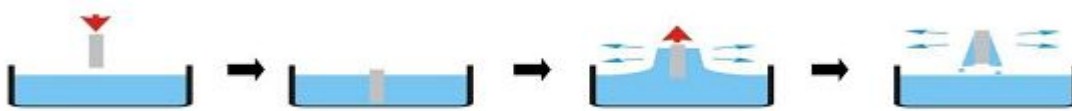
Où  $v_0$  est la vitesse de tirage.

$\rho$  La densité de solution.

$g$  la constante de gravité.

$c$ 'est une constante qui est égale à 0.8 pour les liquides considérés comme newtoniens.[9].





*Figure ( II-1-4-b ) : Principe de la technique de dip-coating[10].*

#### **II-1-4-1 Les avantages de la méthode sol-gel**

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

- 1) Faible coût énergétique.
- 2) Simplicité des équipements et facilité de mise en œuvre du matériau.
- 3) Conduire à des matériaux très purs, homogènes et stœchiométriques.

#### **II-1-5 La méthode de précipitation**

Cette méthode implique la précipitation des hydroxydes par l'addition d'une solution basique à la matière première suivie par la calcination pour cristalliser l'oxyde. A l'aide de cette méthode on peut réaliser des films minces de l'oxyde de titane dont l'anatase, à partir des chlorures et des sulfates.

*Figure (II-1-5) : Domaine de précipitation du rutile (R) et de l'anatase (A) en fonction de la molarité en HCl ou HNO<sub>3</sub> et de la température des solutions aqueuses [2].*

#### **II-1-6 Synthèse électrochimique de l'oxyde de titane**

La synthèse électrochimique figure parmi les techniques utilisées pour former des films minces de l'oxyde de titane de haute qualité. Ainsi les différents paramètres variables (la densité de courant, le potentiel, le pH, la température et les concentrations des constituants de départ) de l'électrolyse peuvent nous permettre de contrôler facilement les caractéristiques des films réalisés. Mentionnant enfin que l'électrodéposition des films de l'oxyde de titane a été réalisée à l'aide de plusieurs précurseurs de titane. Dans ce travail nous avons opté pour cette méthode quant à la réalisation des films de l'oxyde de titane. Nous allons citer quelques travaux de différents auteurs dans ce domaine.

L'élaboration des couches de l'oxyde de titane électro chimiquement a été réalisé à partir des chlorures tel  $TiCl_3$  comme précurseur dans un milieu acide [11] ou à partir de  $TiCl_4$  comme produit de départ à une température relativement basse (environ  $0^\circ C$ ) en présence de peroxyde d'hydrogène ou  $KNO_3$  comme des agents oxydants [12] et parfois par l'ajout d'un surfactant tel CTAB qui facilite l'adsorption des ions de  $NO_3^-$  et donc leur réduction, avec formation des couches plus épaisses[13].

D'autres auteurs ont pu préparer des couches minces de l'oxyde de titane, sur une plaque d'alumine, à partir de  $(NH_4)[TiO(C_2O_4)_2]$  hydrolysé, suivi par une électrolyse pulsée de  $TiCl_3$ [14] ; ou à partir d'une solution aqueuse contenant un mélange de  $(NH_4)[TiO(C_2O_4)_2]$  et  $(COOH)_2$ [15]. Ces couches préparées ont démontré une haute activité catalytique pour la décomposition d'éthanol.

D'autre part, l'électrodéposition de l'oxyde de titane peut se faire d'une façon simple en utilisant un fils ou une plaque de titane comme anode sacrificielle dans un bain qui contient un électrolyte dissout généralement dans l'acétone ou dans l'acétonurie [16].

La préparation des couches minces de l'oxyde de titane est possible à partir d'un précurseur organique à savoir l'alkoxyde de titane. Ainsi, d'une façon similaire à la méthode sol-gel certains auteurs [17] à partir de l'isopropoxyde de titane  $Ti(OPr)_4$ , dissout dans l'isopropanol, et dans un bain électrolytique de perchlorate de lithium  $LiClO_4$ , ont pu déposer de l'oxyde de titane sur un verre conducteur ITO Récemment, on a pu préparer des couches de l'oxyde de titane, en dissolvant l'oxosulfate de titane  $TiOSO_4$  préparé en trois étapes selon certains auteurs [18] dans une solution qui contient l'eau oxygénée  $H_2O_2$  et le nitrate de potassium  $KNO_3$  sous une température relativement basse (inférieur à  $10^\circ C$ ), on applique un potentiel approprié (environ -1.1 V), pour avoir un film de notre oxyde.

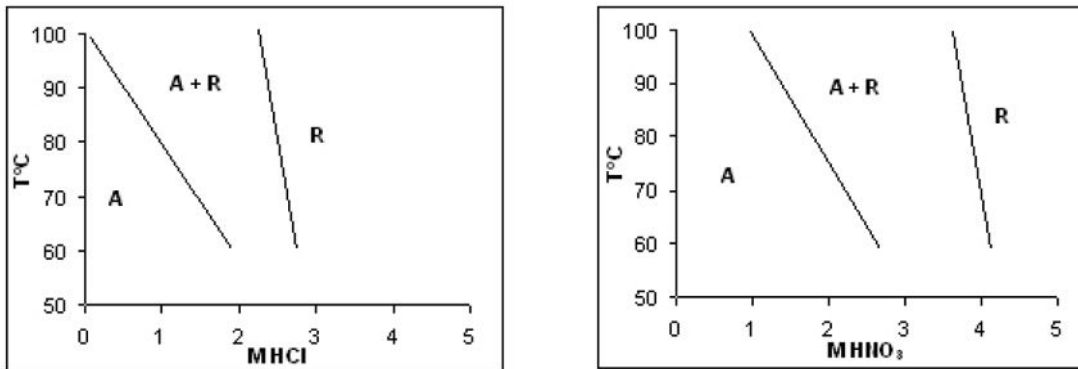
Signalons enfin, que les films obtenus électro chimiquement par différentes méthodes ont la forme d'un gel amorphe dont la formule chimique générale est

$TiO(OH)_{2.x} H_2O$ , donc nécessitant toujours un recuit final approprié pour aboutir à la structure cristalline finale de l'oxyde de titane désirée, selon bien sûr la température et le

temps

de

recuit.



**Figure (II-1-5) :** Domaine de précipitation du rutile (R) et de l'anatase (A) en fonction de la molarité en HCl ou HNO<sub>3</sub> et de la température des solutions aqueuses [2].

### II-1-6 Synthèse électrochimique de l'oxyde de titane

La synthèse électrochimique figure parmi les techniques utilisées pour former des films minces de l'oxyde de titane de haute qualité. Ainsi les différents paramètres variables (la densité de courant, le potentiel, le pH, la température et les concentrations des constituants de départ) de l'électrolyse peuvent nous permettre de contrôler facilement les caractéristiques des films réalisés. Mentionnant enfin que l'électrodéposition des films de l'oxyde de titane a été réalisée à l'aide de plusieurs précurseurs de titane. Dans ce travail nous avons opté pour cette méthode quant à la réalisation des films de l'oxyde de titane. Nous allons citer quelques travaux de différents auteurs dans ce domaine.

L'élaboration des couches de l'oxyde de titane électrochimiquement a été réalisée à partir des chlorures tel TiCl<sub>3</sub> comme précurseur dans un milieu acide [11] ou à partir de TiCl<sub>4</sub> comme produit de départ à une température relativement basse (environ 0°C) en présence de peroxyde d'hydrogène ou KNO<sub>3</sub> comme des agents oxydants [12] et parfois par l'ajout d'un surfactant tel CTAB qui facilite l'adsorption des ions de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> et donc leur réduction, avec formation des couches plus épaisses[13].

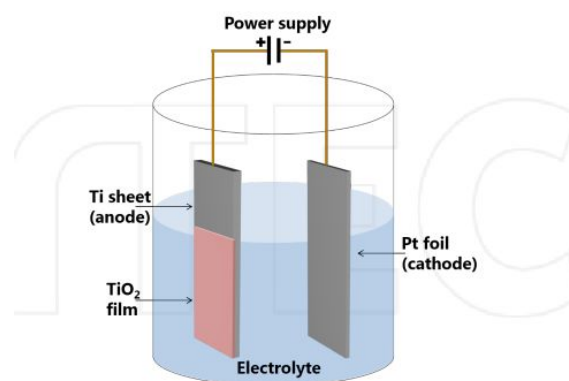
D'autres auteurs ont pu préparer des couches minces de l'oxyde de titane, sur une plaque d'alumine, à partir de (NH)<sub>4</sub>[TiO(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] hydrolysé, suivi par une électrolyse pulsée de TiCl<sub>3</sub>[14] ; ou à partir d'une solution aqueuse contenant un mélange de (NH)<sub>4</sub>[TiO(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] et (COOH)<sub>2</sub>[15]. Ces couches préparées ont démontré une haute activité catalytique pour la décomposition d'éthanol.

D'autre part, l'électrodéposition de l'oxyde de titane peut se faire d'une façon simple en utilisant un fil ou une plaque de titane comme anode sacrificielle dans un bain qui contient un électrolyte dissout généralement dans l'acétone ou dans l'acétonurie [16].

La préparation des couches minces de l'oxyde de titane est possible à partir d'un précurseur organique à savoir l'alkoxyde de titane. Ainsi, d'une façon similaire à la méthode sol-gel certains auteurs [17] à partir de l'isopropoxyde de titane  $Ti(OPr)_4$ , dissout dans l'isopropanol, et dans un bain électrolytique de perchlorate de lithium  $LiClO_4$ , ont pu déposer de l'oxyde de titane sur un verre conducteur ITO. Récemment, on a pu préparer des couches de l'oxyde de titane, en dissolvant l'oxosulfate de titane  $TiOSO_4$  préparé en trois étapes selon certains auteurs [18] dans une solution qui contient l'eau oxygénée  $H_2O_2$  et le nitrate de potassium  $KNO_3$  sous une température relativement basse (inférieur à  $10^\circ C$ ), on applique un potentiel approprié (environ  $-1.1 V$ ), pour avoir un film de notre oxyde.

Signalons enfin, que les films obtenus électrochimiquement par différentes méthodes ont la forme d'un gel amorphe dont la formule chimique générale est

$TiO(OH)_{2,x} H_2O$ , donc nécessitant toujours un recuit final approprié pour aboutir à la structure cristalline finale de l'oxyde de titane désirée, selon bien sûr la température et le temps de recuit.



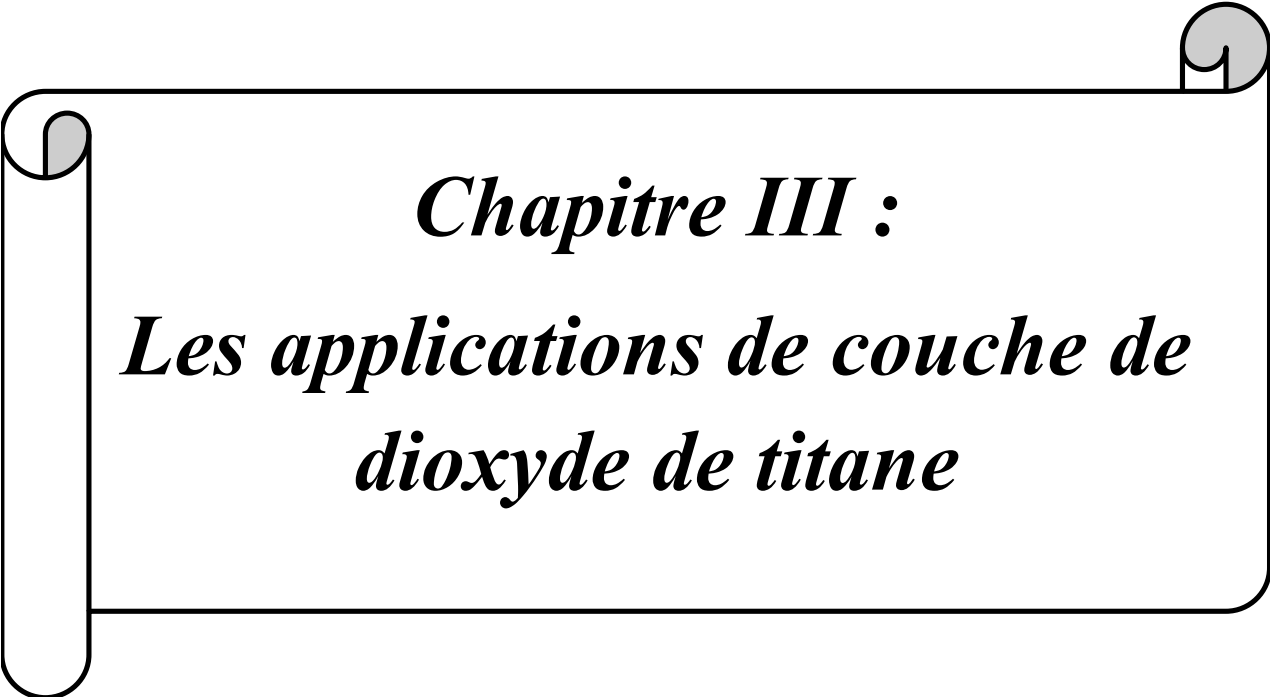
**Figure (II-1-6) :** Schéma représente l'électrochimie qui utilise de produit  $TiO_2$  films avec anodisation de Ti

## Références bibliographiques

- [1] S.Mathur, V. Sivakov, H. Shen, S. Barth, C. Cavelius, A. Nilsson, P. Kuhn, Thin Solid Films 502 (2006) 88.
- [2] K. L. Choy, Progress in Materials Science, vol. 48, pp. 57-170, 2003.
- [3] R. Van de Crol, A. Goossens, J. Schoonman, J. Electrochemical Society (1997) .
- [4] L. Kavan, M. Grätzel, J. Electrochemical Acta 40 (1995) 652.
- [5] J Kardoud préparation par électrochimie et CVD ultrasonore de couche de Tio<sub>2</sub> en vue de la depollution de l'eau étude cristallographique et électrochimique mémoire magister.université mentouri constantine 2005.
- [6] M. ATTALLAH, Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de silicium, obtenues par voie sol-gel. , MEMOIRE DE MAGISTER, UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE. 2010.
- [7] R. MECHIAKH, R. BENSABAHA .Ceramics Laboratory, Department of Physics, Faculté of Science, Mentouri Université of Constantine. 2006.
- [8] R. AZOUANI, Elaboration de nouveaux nanomatériaux photo catalytiques actifs sous rayonnement visible, la thèse de doctorat, UNIVERSITE PARIS . 2009.
- [9] G.W. Sherer, J. of Am. Ceram. Soc. 73 (1990) 3.
- [10] Z.DAAS . Contribution à l'étude des propriétés de films TiO<sub>2</sub>. Mémoire magistère.université mentouri –constantine 2010.
- [11] Ladislav Kavan, Brian O'Regan, Andreas Kay and Michael Grätzel, Electroanal. Chem.,(1993).
- [12] I. Zhitomirsky, Nanostructured Materials 4 (1997) 521.
- [13] Hyeon-Ju Ana, Song-Rim Jang, R.Vittal, Jiwon Lee, Kang-Jin Kim, Electrochimica Acta, 50 (2005) 2713.
- [14] Y. Matsumoto, y. Ishikawa, M. Nishida, J. PhysChem. B, 104 (2000) 4204
- [15] Yoshie Ishikawa, Yasumichi Matsumoto, Electrochimica Acta, 46 (2001) 2819.
- [16] K. Kamada, M. Mukai, Y. Matsumoto, Electrochem. Acta, 47 (2002) 3309.

[17] RonenShacham, David Avnir, DanielMandler, Journal of Sol-Gel Science and Technology, (2004) .

[18] S. Karuppuchamy, K. Nonomura, T. Yoshida, T. Sugiura, H. Minoura, Solid StateIonics, (2002) .



***Chapitre III :***  
***Les applications de couche de***  
***dioxyde de titane***

### **III-1 Applications des couches de dioxyde de titane**

Comme tous les oxydes de métaux de transitions, le dioxyde de titane présente de nombreuses applications pouvant être classées en quatre catégories relatives à ses propriétés optiques, photo catalytiques, électriques et ses propriétés d'hydrophobicité.

Étant facilement réductible, le dioxyde de titane occupe une place privilégiée parmi ces oxydes. Donc dans les applications on se contente surtout de ses utilisations dans les systèmes photo catalytiques, les phénomènes "super-hydrophile", les cellules solaires à colorant, les guides d'ondes et les systèmes électro.

#### **III-1-1 Systèmes photo catalytiques**

Sous l'influence des travaux de Fujii Hima et Honda [1], durant les années 70, sur le comportement photo-électrochimique d'oxydes métalliques à large bande gap et après les travaux de Frank et Bard [2] portant sur la décomposition de cyanure dans l'eau, la technologie photo catalytique a connu vraiment un grand essor.

Depuis ces dernières années, la recherche sur la photo catalyse est devenue un domaine très étudié, avec le souci grandissant de la protection de l'environnement, plus particulièrement l'eau et l'air.  $\text{TiO}_2$  dans les deux structures anatase et rutile est très utilisé en photo catalyse hétérogène car il est très stable, non toxique, efficace, peu coûteux et ne libère pas de métaux lourds, ce qui permet son utilisation à l'échelle industrielle.

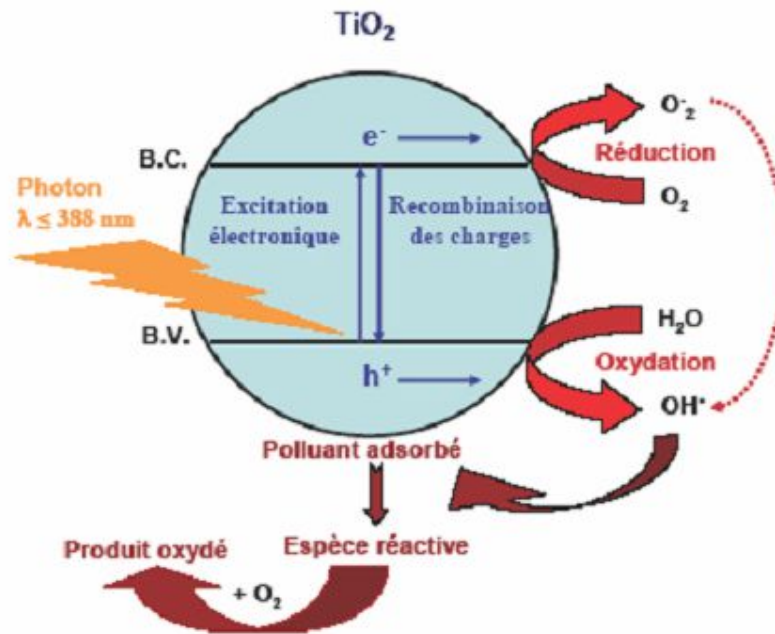
Dans le domaine de la photochimie, le dioxyde de titane permet l'initiation de réactions telles que la photolyse de l'eau, la photo-oxydation d'oxyde d'azote [3] et la purification d'effluents liquides et gazeux [4-5]. Ces phénomènes sont basés sur l'opération photo catalytique qui est initiée par l'absorption de photons par le matériau semi-conducteur (C'est la seule différence avec un procédé de catalyse hétérogène classique activé par élévation thermique). L'absorption d'un photon d'énergie supérieure à la largeur de la bande interdite séparant la bande de valence de la bande de conduction du matériau induit la promotion d'un électron de valence à la bande de conduction et la formation d'un trou positif sur la bande de valence. La formation de paires électron/trou ( $e^- / h^+$ ) à la surface du semi-conducteur est à l'origine de son activité photo catalytique où ces paires réagissent avec les molécules adsorbées en surface du grain de  $\text{TiO}_2$ . Les électrons générés par l'excitation lumineuse peuvent réduire un accepteur d'électrons (oxydant) et les trous peuvent oxyder un donneur d'électrons (réducteur), ce que permet l'initiation des réactions d'oxydoréduction



menant à la formation d'espèces radicalaires très réactives comme les groupes hydroxyles et les super oxydes [6-7]. Donc ces espèces avec l'oxydation directe par les trous et la réduction par les électrons libres de la bande de conduction sont responsables de l'élimination des polluants. La Figure III-1 résume les phénomènes se produisant lors de l'excitation lumineuse d'un semi-conducteur, en l'occurrence  $\text{TiO}_2$ .

L'anatase et le rutile sont utilisés en photo catalyse, l'anatase restant la forme la plus active pour cette application. Certains auteurs ont suggéré que cette augmentation de l'activité photo catalytique était liée au niveau de fermi un peu plus élevé, à une capacité d'adsorption de l'oxygène plus faible et à un plus fort degré d'hydroxylation (nombre d'ions hydroxyles adsorbés en surface) de l'anatase par rapport au rutile [8]. D'autres auteurs ont suggéré que la taille des grains de l'anatase est petite par rapport au rutile, donc une surface spécifique grande [9]. De plus, des études ont montré que l'activité de mélanges rutile/anatase était parfois supérieure à des photos catalyseurs purs rutile ou anatase [3].

En l'absence d'accepteur et de donneur d'électrons appropriés, on assiste alors à la recombinaison trou/électron. Cette réaction est très rapide, de l'ordre de la picoseconde, ce qui explique l'importance de l'eau et de l'oxygène dans le processus Photo catalytique. La recombinaison trou/électron est donc le facteur qui limite l'efficacité de cette méthode car il a été montré que la probabilité de recombinaison est d'environ 99,9%, alors pour s'affranchir de ce problème on a recours à utiliser des dopants qui fonctionnent comme accepteurs des électrons [10]. Des matériaux pouvant fonctionnés 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  $\text{TiO}_2$  anatase a été étudié pour déplacer son gap dans le visible [11]. Toutefois, il apparaît qu'elle n'est industriellement rentable qu'à partir du moment où le catalyseur est supporté, en évitant ainsi des étapes supplémentaires pour la récupération de la photo catalyseur dans le traitement d'effluents liquides, car l'utilisation du  $\text{TiO}_2$  en suspension dans l'eau pose deux problèmes majeurs : la séparation du catalyseur de l'eau traitée et le recyclage du  $\text{TiO}_2$ . En effet, le coût induit par la séparation et la filtration rend le procédé difficilement rentable à grande échelle



*Figure III-1-1 : Représentation de la création des porteurs excités dans une particule de semi-conducteur.*

### III-1-2 Les phénomènes " super-hydrophile"

Il existe un phénomène appelé "super-hydrophile" qui a été mis en évidence sur  $\text{TiO}_2$ . Lorsque l'angle de contact devient proche de zéro, la surface du matériau ne retient plus l'eau et on parle de "super-hydrophile". Cependant, ces surfaces ne conservent pas ce caractère hydrophile très longtemps. Or, quand la surface du  $\text{TiO}_2$  est exposée à un rayonnement UV, l'angle de contact avec l'eau diminue graduellement.

Après une exposition suffisamment longue à la lumière, la surface devient "super-hydrophile". Ce caractère particulier peut être obtenu pendant un ou deux jours. Ce type de photo catalyseur est le seul connu possédant une propriété super hydrophile semi permanente.

Sh Song et[12] l'interprètent le phénomène par la rugosité de la surface, car cela induit à la création des petits trous entre les nanoparticules, ce qui conduit les gouttes de l'eau à se répandre sur la surface, vu aux effets des phénomènes capillaires.

Tandis que M.Takeuchi et[13] la suggèrent qu'il s'agit de la présence des vacants d'oxygène (dans leur travail les sites d'oxygène non occupés sont créés par bombardement ionique) qui agissent comme des centres de recombinaison réduisant l'élément de titane de l'état  $\text{Ti}^{+4}$  à l'état  $\text{Ti}^{+3}$  ce résultat est compatible avec les travaux de Sunil Dutta Sharma et

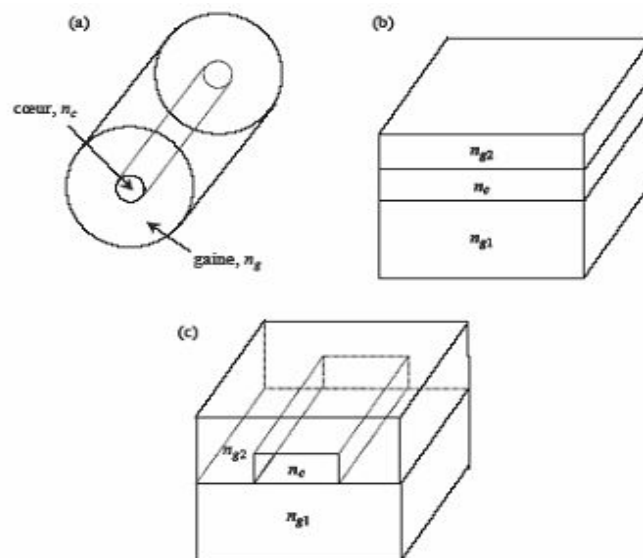
[14] dans certaines conditions, on peut améliorer le phénomène "super-hydrophile" par l'exploitation de ces paramètres et en même temps sans oublier l'effet photo catalytique et les groupes hydroxyles (sous illumination UV) et surtout les dopants.

### III-1-3 Les guides d'ondes

L'optique intégrée, et plus particulièrement la fabrication de guides d'ondes actifs, constitue l'un des plus grands champs d'application des couches minces (surtout dopées terre rare). Le fort confinement de la lumière dans les guides permet d'atteindre de fortes intensités lumineuses et d'accroître ainsi l'efficacité d'interaction entre les ions actifs et les photons de pompe.

Le principe du guidage optique est de contraindre un champ électromagnétique à se propager dans une direction bien précise tout en gardant ce champ confiné dans un espace restreint [15]. Pour cela, on utilise le fait qu'il peut y avoir réflexion totale du champ électromagnétique à l'interface entre deux milieux d'indices différents. Par exemple, dans une fibre optique la lumière se propage dans le cœur de la fibre d'indice  $n_c$ . Ce milieu de cœur est entouré d'un autre milieu que l'on appelle gaine (d'indice  $n_g < n_c$ ) de telle sorte que la lumière soit en condition de réflexion totale à l'interface entre les deux milieux (Fig.III-3-a).

Ce concept a été transposé à l'optique intégrée : on obtient un confinement du champ dans une direction avec un guide plan (Figure III-3-b) et dans deux directions avec un guide confiné (figure III-3-c).



**Figure III-1-3 :** Schéma d'une fibre optique(a), d'un guide plan (b) et d'un guide confiné (c).

### III-1-4 Les cellules électro chromes

Depuis quelques décennies, les œuvres architecturales intègrent des baies vitrées en grand nombre et sur des surfaces toujours plus importantes. Des exemples de constructions contemporaines, telles que la pyramide du Louvre, l'arche de la défense, la grande bibliothèque de France ou, plus couramment, les façades des grands immeubles reflètent bien cette évolution. Ces grandes interfaces entre l'homme et son environnement sont esthétiques et pratiques mais ne permettent pas de gérer les apports solaires. A une époque où l'économie d'énergie est un mot d'ordre général, il convient de réguler les échanges énergétiques ayant lieu à cette interface en verre entre l'habitat et l'extérieur.

Il convient donc de développer des dispositifs dynamiques, dont la sélectivité optique pourra être modulée à volonté par l'utilisateur en fonction des conditions climatiques où les dispositifs électro chromes [16] s'avèrent être les plus efficaces en terme d'économie d'énergie.

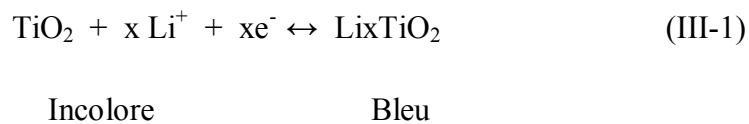
Un matériau électro chrome a la possibilité de moduler sa réponse optique en transmission ou en réflexion sous l'action d'un courant ou d'un potentiel électrique. Les dispositifs électro chrome sont constitués d'un empilement de couches minces dont la structure s'apparente à celle d'un accumulateur électrochimique. Cet empilement est composé de cinq couches minces (Figure III-4) :

- 1) TCE: une électrode conductrice électronique transparente.
- 2) EC : Une couche électro chrome, à conduction mixte (électronique et ionique), à base d'un oxyde métallique comme le  $TiO_2$ .
- 3) CI : Un conducteur ionique, isolant électronique.
- 4) CE : Une couche électro chrome à conduction mixte, appelée contre électrode ou couche accumulatrice d'ions.
- 5) TCE : une électrode conductrice électronique transparente.

Lorsqu'on applique un potentiel électrique aux bornes de cet empilement, les électrons migrent d'une couche électro chrome à l'autre via les couches conductrices transparentes et le circuit électrique extérieur.

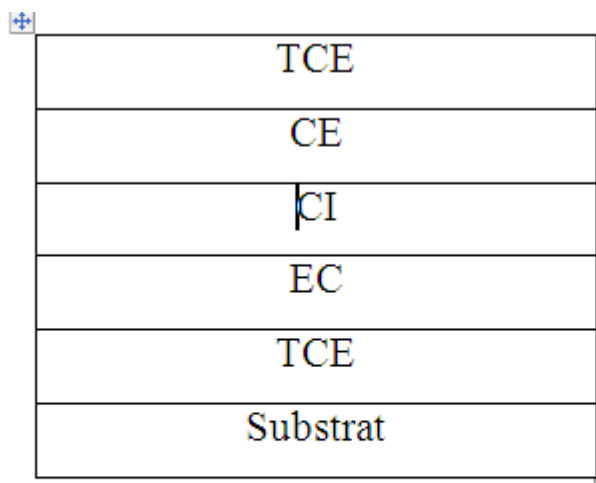
Les ions mobiles ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{H}^+$  ou  $\text{Na}^+$ ) sont insérés dans une des couches électro chrome lors de l'assemblage du dispositif et migrent, sous l'influence du potentiel appliqué, d'une couche électro chrome à l'autre via le conducteur ionique menant à la coloration de la couche (la décoloration dans le cas de la désinsertion). Donc, la variation de la réponse optique est fonction de l'état de charge et modifiable réversiblement en fonction de la tension appliquée.

La réaction d'oxydo - réduction, expliquant le mécanisme de coloration/décoloration, s'écrit selon l'équation suivante [17]



Les propriétés des matériaux électro chromes dépendent des paramètres suivants [18]: nombre des sites d'insertions actifs, l'épaisseur du film (électrode), la porosité, la taille des grains, la nature de la phase (l'anatase pour le  $\text{TiO}_2$ ), le taux de cristallinité et même le teneur en eau. Ces différents paramètres sont contrôlés par les conditions d'élaboration des matériaux.

Les systèmes électro chromes ont la particularité, dans l'état coloré, de conserver leur coloration lorsqu'aucune sollicitation électrique n'est fournie. Cet effet mémoire constitue un avantage majeur par rapport à d'autres dispositifs qui nécessitent une alimentation électrique permanente (dispositifs à cristaux liquides).



*Figure III-1-4 : Schéma d'un dispositif électro chrome.*

### III-1-5 Les cellules solaires à colorant

Depuis les travaux de Grätzel en 1980 [19], le domaine des cellules solaires à colorant (DSCs) a attiré un grand intérêt, résultant de leur faible prix de revient, la compatibilité avec l'environnement et la haute efficacité photovoltaïque en comparaison avec les cellules solaires de silicium [20].

L'absorption de la lumière est assurée par une monocouche de colorant adsorbé chimiquement à la surface du semi-conducteur. Après avoir été excité par l'absorption d'un photon de lumière, un colorant de propriétés bien choisies, généralement un complexe organique [21], peut transférer un électron au semi-conducteur (injection). Le champ régnant au sein du matériau permet l'extraction de cet électron. La charge positive est transférée au colorant du médiateur (redox) présent dans la solution dont est remplie la cellule (interception) et est par son intermédiaire acheminée à la contre-électrode. Par ce dernier transfert d'électron, qui voit le médiateur retourner à l'état réduit, le circuit est bouclé (Figure III-5).

La phase anatase de  $\text{TiO}_2$ , dont la structure nanocristalline, poreuse et la taille de grains la plus petite constitue la meilleure photo-électrode dans les matériaux DSCs, car cette structure possède une surface spécifique importante, ce qui permet d'adsorber une grande quantité du colorant [22].

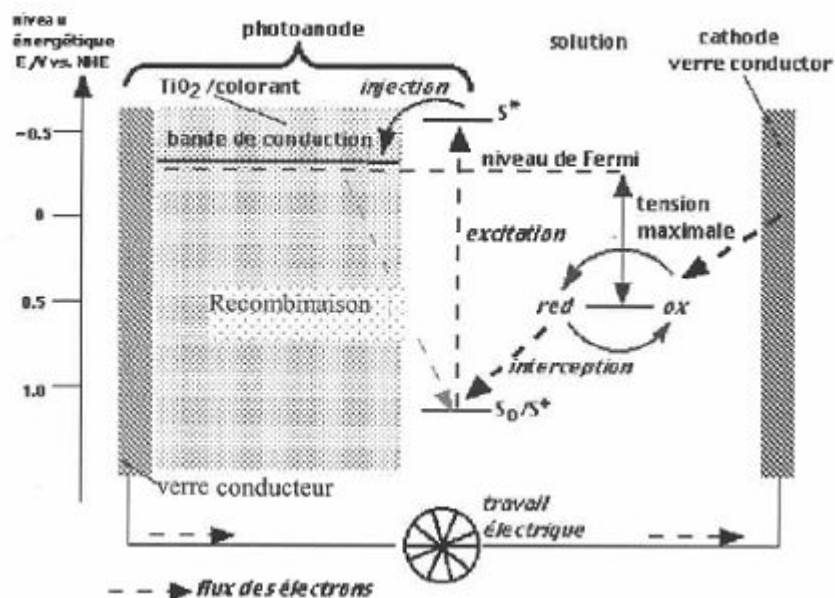


Figure III-1-5 : Schéma énergétique de la cellule solaire à color.

## Références bibliographiques

- [1] A. Fujishima, K. Konda, Nature, 37 (1972) 238.
- [2] S. N Frank, A. J. Bard, J. Phys. Chem. 81 (1977) 1484.
- [3] Y. Liu, H-q. Wang, Z-b. Wu, Journal of Environmental Sciences, (2007)
- [4] M.O. Abou-Helal, W.T. Seeber, Applied Surface Science 195 (2002) 53.
- [5] F. Bosc, D. Edwards, N. Keller, V. Keller, A. Ayrat, Thin Solid Films,(2006) .
- [6] J. Yu , H. Yu , C.H. Ao , S.C. Lee , J. C. Yu , W. Ho, Thin Solid Films, (2006) .
- [7] W. Jiang, Y. Wang, L. Gu, Journal of Non-Crystalline Solids, (2007) .
- [8] R. I. Bickley, T. Gonzalez-Carreno, J. S. Lees, L. Palmisano, R. J. D. Tilley, Journal of Solid State Chemistry, (1991) .
- [9] T. Yamaki, T. Sumita, S. Yamamoto, A. Miyashita, Journal of Crystal Growth, (2002) .
- [10] Sunil Dutta Sharma, Davinder Singh, K.K. Saini, ChanderKant, Vikash Sharma, S.C. Jain, C.P. Sharma, Applied Catalysis A: General (2006) .
- [11] Hong Shen , Lan Mi , Peng Xu , Weidian Shen , Pei-Nan Wang, Applied Surface Science, (2007) .
- [12] Shu Song, Liqiang Jing , Shudan Li, Honggang Fu , Yunbo Luan, Materials Letters, (2008).
- [13] M. Takeuchi, Y. Onozaki, Y. Matsumura, H. Uchida, T. Kuji, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, (2003) .
- [14] Sunil Dutta Sharma , Davinder Singh, K.K. Saini, ChanderKant, Vikash Sharma, S.C. Jain, C.P. Sharma, Applied Catalysis A: General, (2006) .
- [15] Bahtat A., Bouderbala M., Bahtat M., Bouazaoui M., Mugnier J., Druetta M., Thin Solid Films, (1998) .
- [16] Amita Verma, A. Basu, A.K. Bakhshi, S.A. Agnihotry, Solid State Ionics, (2005) 2285.
- [17] Amita Verma, S.A. Agnihotry, Electrochimica Acta (2007) .

[18] Amita Verma, M. Kar, S.A. Agnihotry, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, (2007)

[19] B. O'Regan, M. Gratzel, *Nature*, (1991) .

[20] H. Natsuhara, K. Matsumoto, N. Yoshida, T. Itoh ,S. Nonomura, M. Fukawa, K. Sato, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, (2006) .

[21] Bao-Qi Liu, Xiao-Peng Zhao, Wei Luo, *Dyes and Pigments*, (2008) .

[22] Xiao Tang, Jueshi Qian, Zhi Wang, Hua Wang, Qing Feng ,Gaobin Liua, *Journal of Colloid and Interface Science*, (2009) .





# *Conclusion*

## **Conclusion**

L'utilisation des matériaux en couche minces dans les composants à semi-conducteurs nécessite la maîtrise des paramètres de dépôt (composition, concentration, température, pH,.....), car les propriétés structurale, optique et électrique dépendent fortement de la méthode d'élaboration.

L'étude bibliographique préalable nous a permis de préciser les propriétés des couches minces du dioxyde de titane, ainsi pour les méthodes d'élaboration des nanomatériaux soit physique et chimique. Les propriétés du dioxyde de titane en forme nanostructure en permis l'utilisation dans la nanotechnologie, tel que le domaine de l'optique, électronique et optoélectronique.

En perspective, nous nous proposons de faire des études expérimentales sur la déposition électrochimique des couches minces de  $\text{TiO}_2$ .

**Résumé :**

Dans ce travail, nous rendons est d'approfondir les connaissances sur les propriétés et les applications de couche mince de dioxyde de titane. Nous avons tous d'abord essayé de faire une étude bibliographique sur le semi-conducteur et la propriété de dioxyde de titane (cristallin, optique, électrique, mécanique.). Ensuite l'étude sera consacrée aux méthodes de l'élaboration de l'oxyde de titane. (Méthode physique et méthode chimique). En parallèle nous avons étudié les applications (Systèmes photo catalytiques, les phénomènes " super-hydrophile", les guides d'ondes, les cellules électrochromes, les cellules solaires à colorant)

**Mots clés :** couche mince,  $\text{TiO}_2$ , application, méthode de l'élaboration.

**Abstract:**

In this work, we return is to look further into knowledge on the properties and the applications of thin layer of dioxide of titanium. We have first of all tried to make a bibliographical study on the semiconductor and the property of dioxide of titanium (crystalline, optical, electric, technique.). Consequently, the study will be devoted to the methods of the development of titanium oxide. (physical Method and parallel method chimique). En us before study the catalytic photo applications (Systèmes the phenomena " super-hydrophile", the guides of waves, the cells electro chromium's, the solar cells with dye)

**Key words:** couche mince,  $\text{TiO}_2$ , application, method of the development