



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



Département des Sciences de la Matière

N° de série :.....

Mémoire de fin d'études

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

Filière : Physique

Spécialité : Physique des Matériaux

Intitulé :

Synthèse et caractérisation des couche mince

Fe / TiO₂ par vois sol gel

Réalisé par : - : ZAHRI Ibtissam
- FERCHANI Souad

Membres de jury :

Boumaza Charif Pr. Président

IAICHE Sabrina MAA Examineur

Dirigé par : M. Bensouici Fayçal

Présenté le : 29/06/2019

Remerciements

*Nos remerciements vont en premier lieu à **Alfah**, le tout puissant pour la volonté, le courage, la santé et la patience qu'il nous a donné durant toutes ces années d'études.*

*On tient infiniment d'abord à remercier monsieur **Fayçal Bensouici**, qui m'a fait l'honneur d'être mon encadreur.*

*Madame **Sabrina ALH**, qui nous a accompagnés dans la préparation de ce travail avec une grande assiduité.*

*Nous n'oublierons pas le professeur **A. Boumaza**, qui a tendu la main pour nous aider dans ce travail.*

*On n'oublie pas de remercier chaleureusement **nos parents**, ainsi que **nos frères** qui nous ont toujours soutenues affectivement et moralement.*

*Nos remerciements vont également à nos **collègues**; à nos **amis** sans exception, et à tous ceux et celles qui ont contribué de près ou de loin, par leurs conseils, leurs suggestions et par leurs encouragements à la réalisation de ce travail.*

dédicaces

On dédie ce travail :

À mon père **Abd Elkazim** et ma mère **Aticha** pour leurs

Affection et Amour

***À mes frères **Aticham, Islam (Bidjad)**, mes sœurs **Sabah**
et **Amira*****

On n'oublie pas mon chère **Ahmed Amin** ;

À toutes ma familles

À mes collègues, À mes amis

À tous les étudiants de science de la matière

À tous ceux et celles qu'on aime de près comme de loin

Et à tous ceux qui me soutenu

Abtissam

On dédie ce travail :

À mon père *salahet* ma mère *khadoma* pour leurs

Affection et Amour

À mes frères *Khaled, Maamar, Aze, Hamza, Adil,*

Rabah. Et aussi leurs enfants: Nour alhouda et

Mohamed, Maryma albatoul mes sœurs *Kenza et*

Madiha;

À toutes mes familles

À mes collègues, À mes amis

À tous les étudiants de science de la matière

À tous ceux et celles qu'on aime de près comme de loin

Et à tous ceux qui me soutenu

Souad

Sommaire

Introduction générale.....	1
BIBLIOGRAPHIE.....	
Chapitre I : Etude Bibliographique.....	4
I.1-Présentation du dioxyde de titane (TiO ₂).....	5
I.1.1-Présentation générale du dioxyde de titane à différentes échelles	5
I.1.1.a- Le dioxyde de titane macroscopique.....	5
I.1.1.b- Le dioxyde de titane nanométrique.....	5
I.2-Le dioxyde de titane en couche mince	7
I.2.1 .Application de TiO ₂ en couche mince	7
I.2.2.Effet de dopage sur les propriétés physique de TiO ₂	7
I.3-Formes cristallines de TiO ₂	8
I.3.1-La structure anatase.....	8
I.3.2-La structure rutile.....	10
I.3.3-La structure brookite.....	10
I.4- Méthodes de dépôt des couches minces.....	11
I.4.1- Dépôts Chimiques en phase vapeur (CVD).....	12
I.4.2- Dépôts physiques en phase vapeur (PVD).....	12
I.4.3- Spray pyrolyse.....	13
I.5 -La voie sol-gel.....	13
I.5.1-Méthode sol-gel	13
I.5.2- Le processus sol gel.....	13
I.5.3- le procédé de dépôt dans trois étapes.....	14
I.5.4- Description des étapes réalisation des films.....	14
I.5.4.1- Spin-Coating ou centrifugation.....	15
I.5.4.2-Méniscaux–Coating ou l’enduction laminaire.....	16
I.5.4.3- Dip–Coating ou méthode de trempage retrait.....	16
a- Le dépôt de films par Dip–Coating.....	17
I.6-photocatalyse.....	20
I.6.1-Introduction.....	20
I.6.1.1 -qu'est-ce que les photo-catalyseurs.....	20
I.6.1.2-mécanisme.....	22

I.6.2-TiO ₂ photocatalyseur	22.
BIBLIOGRAPHIE.....	
Chapitre II : Procédure expérimentale et technique de caractérisation.....	28
II.1.Introduction.....	29
II.2-Elaboration des couches minces.....	29
II.2.1-Préparation de la solution de dépôt.....	30
II. 2.2 Nettoyage des substrats.....	31
II. 2.3 Dépôt des couches minces.....	32
II. 2.4 Le dispositif d'élaboration par la méthode de trempage-tirage.....	32
II. 2.5. Séchage et recuit des couches minces.....	34
II. 2.5.1. Le séchage des couches minces.....	34
II. 2.5.2. Le recuit des couches minces.....	34
II. 3. Les techniques de caractérisation.....	35
II. 3.1. La spectroscopie UV-visible.....	35
II.3.1.1. Principe.....	35
II. 3.1.1.1. Transmittance-Absorbance.....	35
a- Transmittance.....	35
b- Absorbance.....	35
c) Loi de Lambert-Beer.....	36
II. 3.2. Spectroscopie à transformée de Fourier (FTIR).....	36
II. 3.2.1. Principe.....	37
II.3.3. Mouillabilité de surface.....	37
II.3.3.1.Principe général de la mouillabilité.....	38
II.3.3.1.1.Rappel sur la thermodynamique des surfaces.....	38
II.3.3.2. Méthode de la goutte posée.....	39
BIBLIOGRAPHIE.....	
Chapitre III : Résultats et interprétation.....	43
III.1- Propriétés Optiques.....	43
III.1.1.Analyse des spectres UV- visible.....	43
III.1.1.1. Mesure de l'épaisseur.....	45
III.2 : Analyses par spectroscopie infrarouge FTIR.....	53
III.3.Test de mouillabilité.....	54

III.4-Teste photocatalytique.....	56
BIBLIOGRAPHIE.....	
Conclusion générale.....	

Liste des figures

Chapitre I : générale d'oxyde de titane

Figure I.1. Dioxyde de titane (15nm) observé par Microscopie Electronique à Balayage.....	6
Figure I.2 Les trois phases de l'élément dioxyde de titane.....	8
Figure .I.3. La structure cristalline de l'anatase.....	9
Figure .I.4- La structure cristalline de rutile.....	10
Figure .I.5 . La structure cristalline de la brookite.....	11
Figure I.6 Techniques de dépôt des couches minces.....	11
Figure I.7 Schéma de principe de dépôt en phase vapeur chimique (CVD). Réacteur à parois chaudes.....	12
Figure I.8 Schéma expérimental du procédé spray pyrolyse.....	13
Figure I-9 Les étapes de base du mécanisme sol-gel.....	14
Figure I.10 Dépôt de couches minces par le procédé de centrifugation ou spin-coating.....	16
Figure I.11 Dépôt de couches minces par Meniscus-Coating ou l'enduction laminaire.....	16
Figure I.12 Principe de la technique de dip-coating.....	18
Figure I.13 Formation de la couche par la technique de dip-coating, tous les phénomènes sont simultanés.....	19
Figure I.14 Aspect physique du dépôt du film par "dip-coating".....	19
Figure(I.15) : Rôle de la chlorophylle dans la photocatalyse.....	21
Figure (I.16): Le rôle du dioxyde de titane dans la photocatalyse.....	21
Figure(I.17) : Schéma présentant le principe de la photocatalyse	22
Figure(I.18) : Énergies de bord de bande de semi-conducteurs typiques.....	24
Chapitre. II Procédure expérimentale et technique de caractérisation	
Figure II .1 méthode de préparation de la solution par agitation magnétique.....	30
Figure II .2 : Différentes étapes de préparation des couches minces de TiO2.....	31

Figure II.3 : nettoyage de substrat dans un bain ultra-son.....	32
Figure II.4 : four utilisé pour traitement thermique.....	32
Figure II.5 : Dispositif de dépôt des couches minces par dip-coating.....	33
Figure II.6 :Les différentes étapes de la formation d'une couche mince par la méthode de trempage- tirage.....	34
Figure II.7 :spectroScan 80D UV-visible Spectrophotométrie.....	35
Figure II.8 : Spectromètre à transformée de Fourier, FTIR_ Perkin-Elmer.....	37
Figure II-9 : Mouillage d'un solide par un liquide – Représentation de Young ...	39
Figure II-10 : un bêcher prêt pour la photocatalyse.....	39

Chapitre III : Résultats et interprétation

Figure III.1 : Spectres de transmission des couches minces de TiO ₂ pur1 et TiO ₂ pur2.....	43
Figure III.2 : Spectres de transmission des couches minces de TiO ₂ dopées à Différentes pourcentages de fer.....	44
Figure III.3 : spectres de transmittance des couches minces TiO ₂ dopées Fe.....	45
Figure III.4 : Détermination des maximas et des minimas T _M et T _m des spectres des couche de TiO ₂	46
Figure III.5 : Estimation d'indice de réfraction des couches minces TiO ₂ dopées Fe.....	48
Figure III.6 : Courbes montrant l'épaisseur des couches minces d'oxyde de titane avec différents pourcentages de fer.....	49
Figure(III.7) : les courbes des gaps optique des couches minces TiO ₂ dopées Fe....	51
Figure.III.8 : spectre infrarouge des couches minces TiO ₂ pur et Fe/TiO ₂	54
Figure III.9 : Angle de contact avec l'eau des films minces de TiO ₂ et Fe/TiO ₂	55
Figure III.10 : spectres d'absorption UV-vis d'une solution de bleu de méthylène...	57
Figure III.11 : variation du pic de l'absorbance en fonction du temps d'irradiation.	58

Figure III.12 : Normalisation de taux de dégradation en fonction de temps pour différentes concentration de TiO_2/Fe	58
Figure III.13 : graphe corresponds à la constante de la vitesse de réaction Fe/TiO_2 .	59
Figure III.14 : Variation de K_{app} en fonction de concentration de dopant (Fe) dans les couches minces de TiO_2	59

Liste des tableaux

Chapitre I : générale d'oxyde de titane

Tableau I.1 Les caractéristiques du dioxyde de titane l'état macroscopique.....	5
---	---

Chapitre III : Résultats et interprétation

Tableau III.1 : le gap optique de TiO_2 pur et Fe/TiO_2	52
Tableau III.2 : ongle de contact correspond ou couche Fe/TiO_2	55
Tableau III.3: Pic d'absorption le plus élevé pour le bleu de méthylène pour chaque spectre de TiO_2 pur et Fe/TiO_2	57

Introduction général

Introduction générale :

Le travail présenté dans ce mémoire, a été réalisé au sein de l'université Abbes Laghrour khenchela, faculté des sciences et technologies. Le principal objectif de ce travail consiste à déposer des couches minces de dioxyde de titane dopé fer par la technique dip-coating pour application photocatalyse.

En effet, les films minces d'oxyde de titane (TiO_2) possèdent de grandes potentialités technologiques grâce à leurs propriétés spécifiques (grande stabilité chimique, indice de réfraction élevé, constante diélectrique élevée, transparence optique dans le visible [1]). Ces caractéristiques permettent l'utilisation des films TiO_2 dans les composants optiques et optoélectroniques, détecteurs, photo-catalyseurs, guides d'ondes, amplificateurs optiques intégrés, et dans la fabrication des microcavités optiques à miroirs de Bragg (SiO_2 - TiO_2)[2]. TiO_2 s'avère être également un bon candidat pour la fabrication des structures photoniques pour la lumière visible [3]. Le dioxyde de titane cristallin (TiO_2) existe sous trois formes différentes: anatase, rutile et brookite. Parmi ces phases, l'anatase est sans doute la phase la plus active du point de vue photo-catalytique [4]. Toutefois, cette activité se restreint à l'utilisation des rayonnements ultraviolets qui représentent 3 à 5% de la lumière solaire atteignant la terre.

C'est au début des années 80 seulement que la deuxième génération de photocatalyseur actif à la fois dans l'UV (290-380 nm) et dans le visible (380-700 nm) commence à voir le jour. Cela n'a été rendu possible que grâce à l'effet du dopage qui déplace la bande d'absorption du TiO_2 vers les grandes longueurs d'ondes «Redshift», en introduisant des niveaux d'impuretés et de défauts dans la structure électronique de la bande interdite, dont la nature, disons-le, est primordiale. Cependant, les performances des couches minces d'une manière générale, et celles de TiO_2 en particulier, dans ces domaines d'application sont le plus souvent dictées par la nécessité d'un indice de réfraction de plus en plus élevé, un coefficient d'absorption le plus bas possible et une surface plus polie.

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 [5].

Ce travail a pour objet d'élaborer et de caractériser des couches minces d'oxyde de titane par voie sol gel dopées des ions de fer (Fe^{3+}), et de découvrir les propriétés de surface de ce photocatalyseur avec l'analyse des propriétés structurales et morphologiques par différentes techniques de caractérisation tel que: FTIR, UV-Vis et tests : mouillabilité, photocatalytique.

Le manuscrit est structuré selon trois chapitres, une introduction et une conclusion générale.

Le premier chapitre est consacré à une description générale d'oxyde de titane, de l'état de l'art de ses principales propriétés telles que sa structure cristalline, sa structure de bandes électroniques, ses caractéristiques optiques, ou encore électriques. Enfin, nous terminons ce chapitre par la présentation des différents domaines d'applications de l'oxyde de titane en couches minces.

Dans le deuxième chapitre nous allons détaillée des méthodes de préparation des couches minces d'oxyde de titane dopé fer par différentes concentrations (0, 0.2,...,1), on a utilisé la technique sol-gel. Ainsi que les différentes techniques utilisées pour la caractérisation de ces couches minces.

La troisième chapitre s'intéresse à la discussion et l'analyse des résultats obtenus de (UV-visible, FTIR et tests : mouillabilité, photocatalytique).

BIBLIOGRAPHIE :

- [1] N . J. Kim, Y. Hoon La, S. H. Im, B. K.Ryu «Optical and structural properties of Fe–TiO₂ thin films prepared by sol–gel dip coating» © 2010 Elsevier B.V. Division of Materials Science and Engineering, Pusan National University, Busan 609-735, South Korea.
- [2] J. Charrier, Y.Boucher, M. Gadonna «Miroirs de Bragg et microcavités en silicium poreux :effet de l’oxydation» JNOG 2008, Oct 2008, Lannion, France.
- [3] tel.archives-ouvertes.fr/tel-01278476/document.
- [4] Zahia *Daas* «Contribution à l’étude des propriétés de films TiO₂» Thèse de Magister en Physique, Université Mentouri – Constantine.
- [5] A.B.J , Y.S «Elaboration des couches minces de TiO₂,TiO₂ dopé Ag, et nanocomposites Ag/TiO₂ par voie sol-gel.Characterisations structurales et optiques.» Thèse de Master, Université de Béjaia.

Chapitre I :

Etude Bibliographique

I.1-Présentation du dioxyde de titane (TiO₂)

Le titane est l'élément chimique de numéro atomique 22, de symbole Ti. Sa masse molaire est de 47,86g/mol

Les compositions chimiques et les morphologies microstructurales du titane et de ses alliages sont extrêmement variées. Ils présentent ainsi une grande variété de propriétés telles que la résistance à la corrosion, à l'érosion et au feu, la biocompatibilité, ainsi que d'excellentes performances mécaniques, comparables à celles de l'acier, notamment la ductilité, la résistance et la ténacité. Le développement de leurs applications dans les secteurs de l'aéronautique, de l'aérospatial et de la chimie est justifié par la précision, la légèreté et la flexibilité des pièces formées [1]. Leur réaction avec l'oxygène peut former le fameux matériau : le dioxyde de titane de formule chimique TiO₂ avec des propriétés exceptionnelles qui lui offrent une large gamme d'applications dans notre vie quotidienne.

I.1.1-Présentation générale du dioxyde de titane à différentes échelles :

I.1.1.a- Le dioxyde de titane macroscopique :

Le dioxyde de titane TiO₂ est le meilleur des pigments blancs. L'indice de réfraction du rutile à $\lambda = 590$ nm est de $n=2,70$ et celui de l'anatase est de $n= 2,55$. Le TiO₂ présente, pour le spectre de la lumière visible, un coefficient de diffusion élevé sans zone d'absorption, 96 % de la lumière incidente est réfléchi. Le tableau (I.1) regroupe les caractéristiques du dioxyde de titane à l'état macroscopique [2].

I.1.1.b- Le dioxyde de titane nanométrique:

On distingue depuis quelques temps une forme de dioxyde de titane TiO₂, nanométrique (figure I.1). Le dioxyde de titane est dit « ultrafin ». Le diamètre de ces particules est inférieur à 100 nanomètres, et bien souvent il n'excède pas les quelques dizaines de nanomètres.

Général	
Formule Chimique	Dioxyde de titane
Apparence	Solide (poudre) blanc, très lumineux
Odeur	Inodore
Propriétés physico-chimiques	

Formule brute	TiO ₂		
Masse molaire g.mol⁻¹	79 ,890 g.mol ⁻¹		
Masse volumique	3,9 à 4,3 g.cm ³		
Solubilité	Insoluble dans l'eau /solvants organiques		
T° de fusion	1855°c		
T° d'ébullition	2755°c		
Stabilité	Très stable		
Combustible	Non combustible		
Flammable	Inflammable		
Cristallographie			
Phase cristalline	Rutile	Anatase	Brookite
Système cristallin	Quadratique	Quadratique	Orthorhombique
Densité	4.24	3.89	4.12
Volume d'espace par unité TiO₂ (Å³)	31.0	34.1	32.2

Tableau I.1 : Les caractéristiques du dioxyde de titane l'état macroscopique.

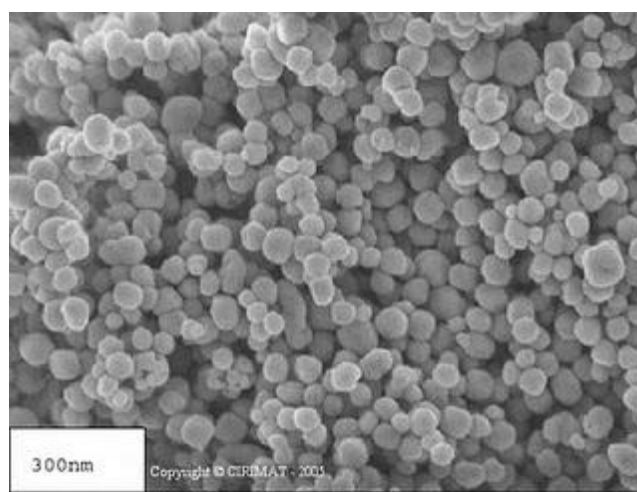


Figure I.1. Dioxyde de titane (15nm) observé par Microscopie Electronique à Balayage (MEB).

I.2-Le dioxyde de titane en couche mince :

I.2.1 .Application de TiO₂ en couche mince :

Les nombreuses propriétés physiques et chimiques des couches minces de TiO₂ leurs 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 photo-catalytique et photochromisme [3].

Les couches minces de TiO₂ sont aussi utilisées dans les revêtements anti-réflexion [4], 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 mince.

Les couches minces de TiO₂ 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 [4].

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. L'indice de réfraction élevée des couches minces de TiO₂ 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'optoélectronique, photovoltaïque et comme applicateurs optiques [5]. Le guidage d'onde par des couches minces de TiO₂ est fortement lié à la qualité de cette dernière [6].

I.2.2.Effet de dopage sur les propriétés physique de TiO₂ :

Le dioxyde de titane TiO₂ peut être utilisé pur ou dopé avec des métaux ou des oxydes métalliques. Il a été montré dans certains cas que le dopage donne lieu à une augmentation de sa photo-activité et améliore ses propriétés électriques et magnétiques. Les paramètres déterminants pouvant influencer les propriétés des matériaux dopés sont: la méthode de synthèse, la concentration et la nature du dopant, le traitement thermique.

Les impuretés dans les poudres de TiO₂ peuvent jouer un rôle bénéfique sur l'activité photocatalytique, quand leur concentration est maîtrisée. L'activité photocatalytique des poudres de TiO₂ élaborées par la technique sol-gel et dopées par des cations de valence faible, Fe⁺³, Co⁺², Ni⁺² et élevée, Mo⁺⁵, Nb⁺⁵, W⁺⁶, pour améliorer l'activité photocatalytique du TiO₂ [7].

I.3-Formes cristallines de TiO₂:

Le TiO₂ existe sous différentes formes cristallines : le rutile, l'anatase, la brookite, plus rarement la variété bronze (TiO₂-B) et des phases obtenues sous haute-pression. Seuls les phases rutile et anatase jouent un rôle dans les applications de TiO₂ [8]. Leurs structures sont présentées sur les figures (I.2).

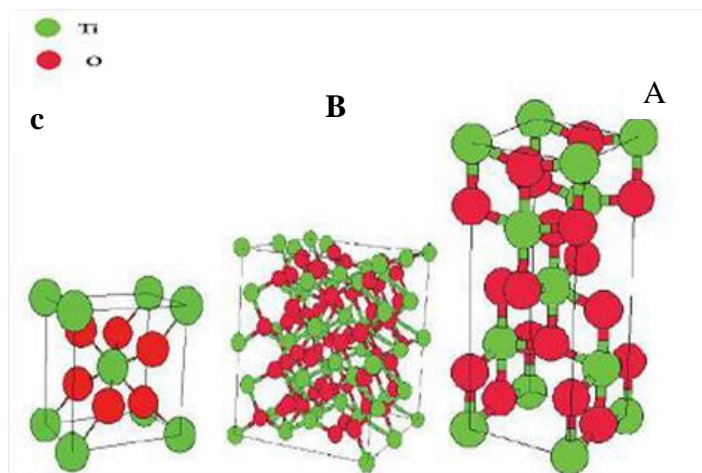


Figure I.2-Les trois phases de l'élément dioxyde de titane [9].

A : l'anatase.

B : brookite.

C : le rutile.

I.3.1-La structure anatase :

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

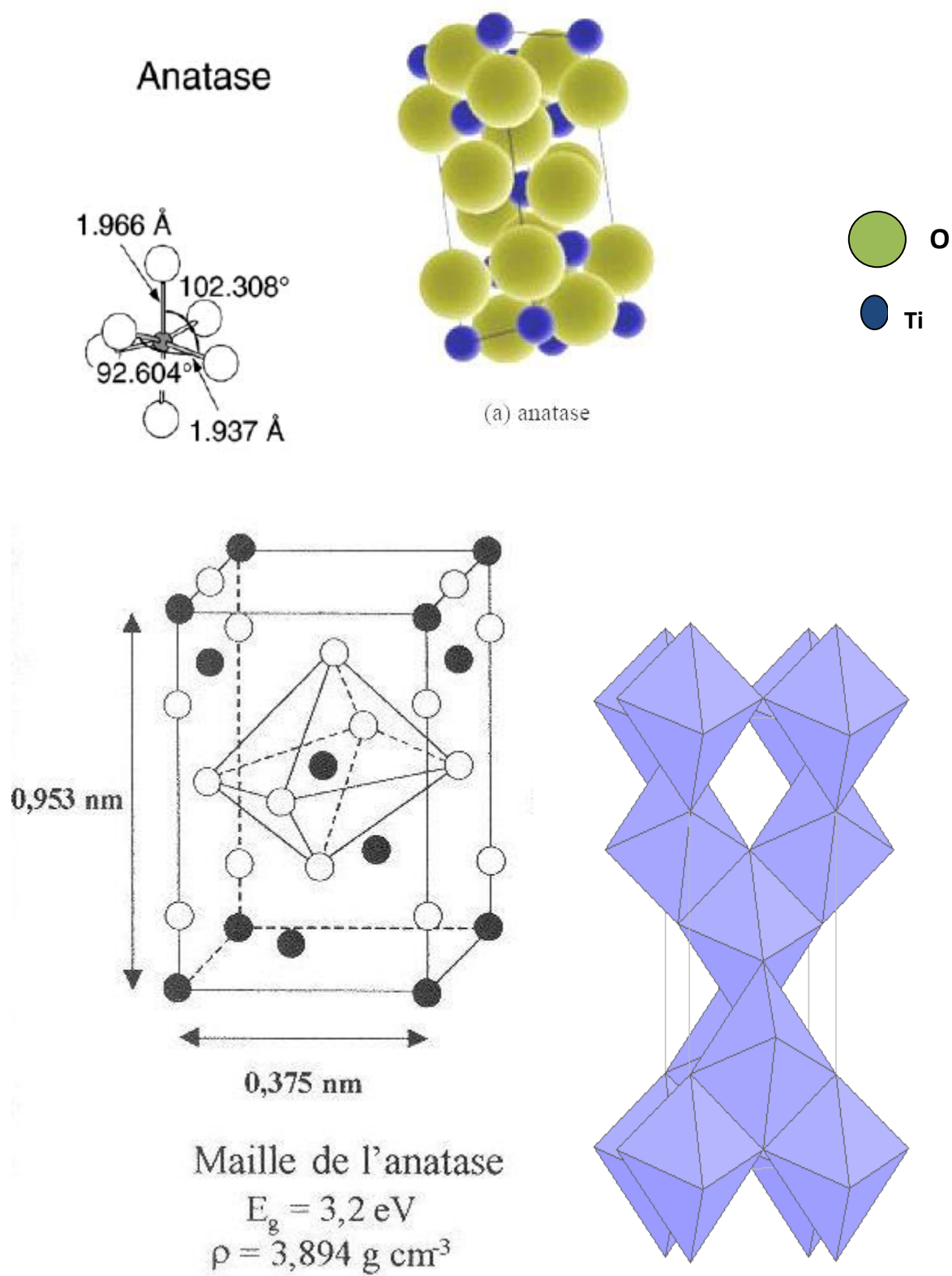


Figure .I.3. La structure cristalline de l'anatase. [10]

I.3.2-La structure rutile :

Le rutile est la forme la plus stable du dioxyde de titane, et il est produit à haute température. Il est synthétisé et commercialisé depuis 1941 [11].

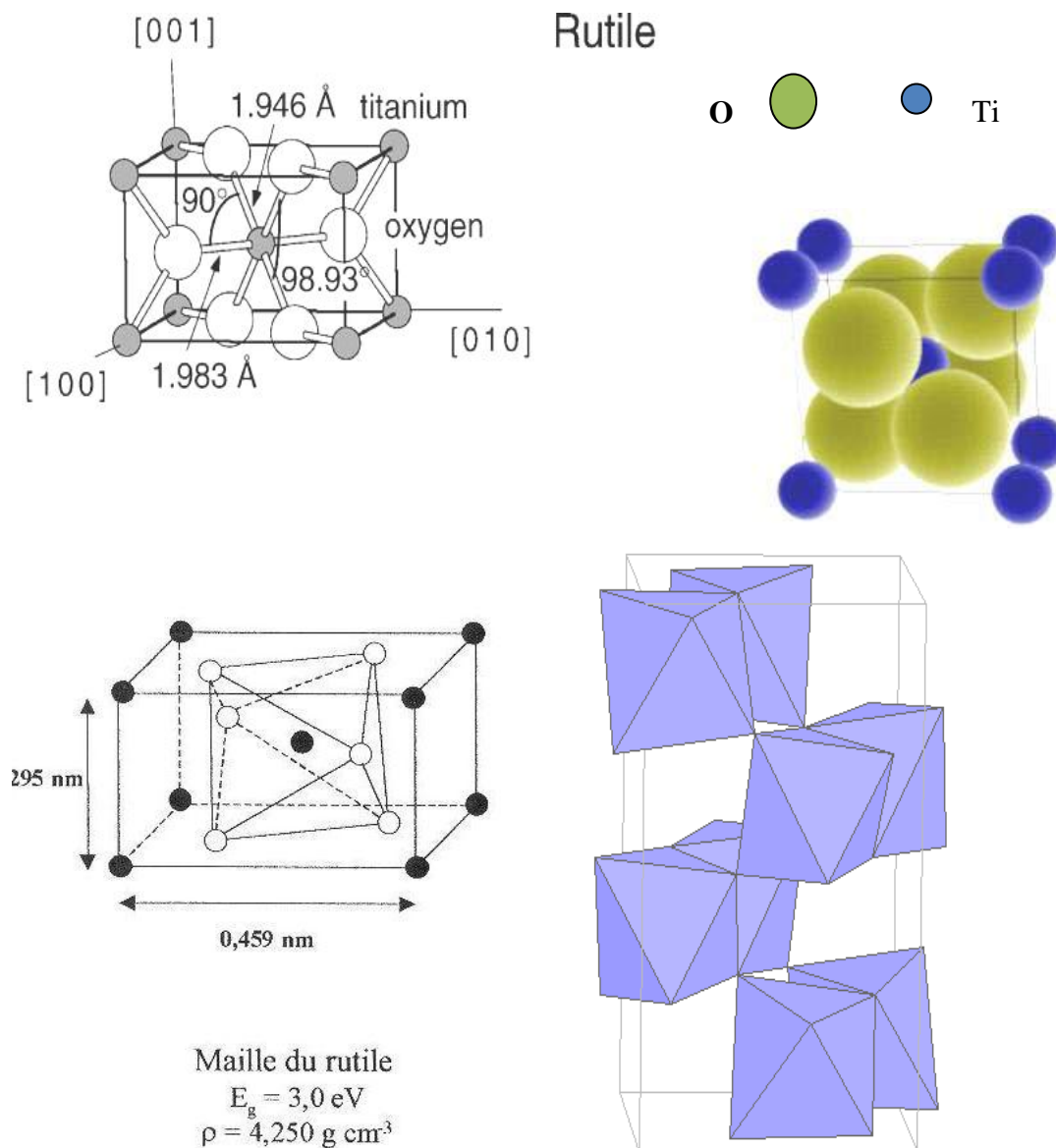


Figure .I.4- La structure cristalline de rutile. [10]

I.3.3-La structure brookite :

La brookite est orthorhombique avec une structure plus complexe, bien que les distances Ti–O soient similaires à celles des autres structures. Elle se forme à des températures plus basses que celles du rutile. A températures élevées, environ 800°C, la brookite se transforme en rutile. [12]

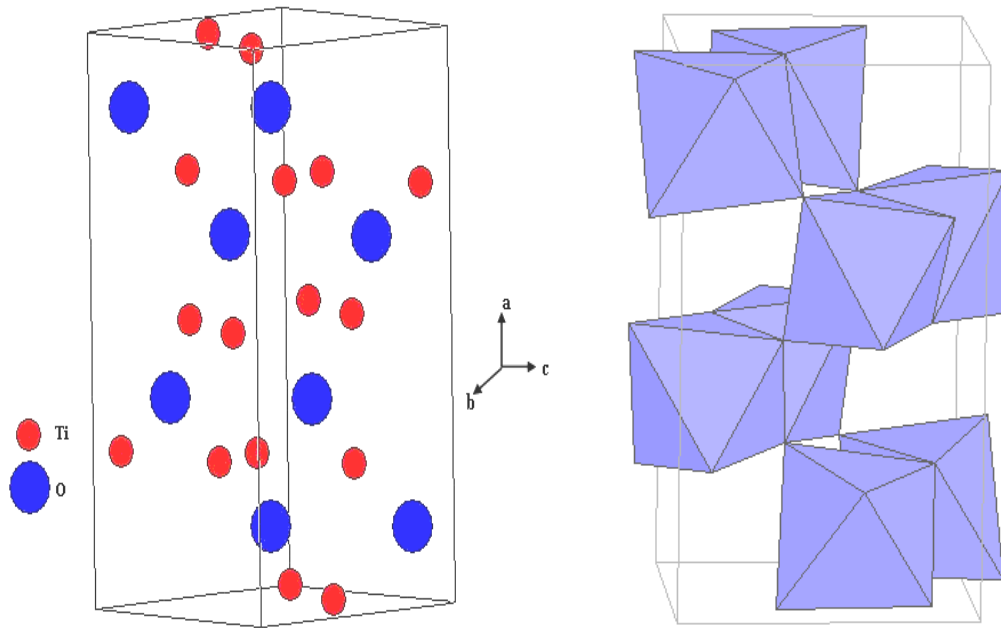
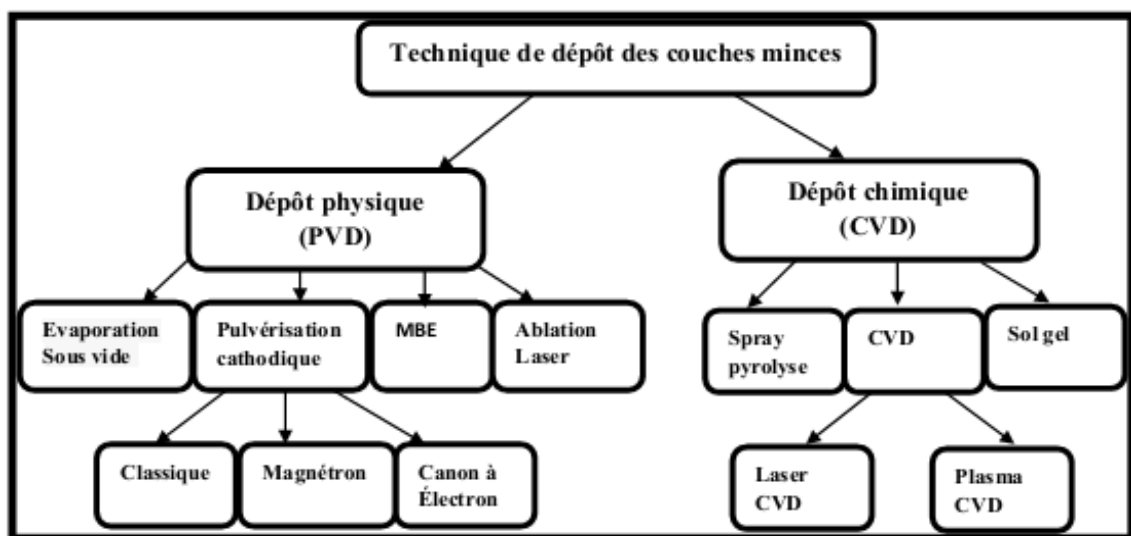


Figure I.5 . La structure cristalline de la brookite[10].

I.4- Méthodes de dépôt des couches mince :

La méthode de préparation des couches minces est d’une grande importance car elle a une grande influence sur les propriétés physiques des couches [13]. Le choix de la méthode appropriée pour préparer la couche dépend de plusieurs propriétés : Nature de l’application, et le type, Le coût de préparation, sa facilité et sa rapidité, ainsi que le type de matériaux utilisés pour la préparation [14].

En général, les méthodes de préparation peuvent être divisées en deux types principaux:



Figure(I.6)- Techniques de dépôt des couches minces [15].

I.4.1- Dépôts chimiques en phase vapeur (CVD) :

La déposition par les techniques de dépôt chimique en phase vapeur est réalisée grâce à une réaction chimique initiée par des précurseurs gazeux. La réaction est activée par la température du substrat qui fournit l'énergie d'activation nécessaire pour déclencher la réaction chimique les principaux paramètres à contrôler lors des dépôts CVD sont : la nature et la température du substrat, la composition chimique des produits de départ, le ou les flux de gaz, la pression totale et la géométrie de la chambre de réaction. Ces procédés permet d'obtenir des films cristallisés sans avoir recours à un recuit avec des épaisseurs très variables aussi bien sur substrats isolants que conducteurs possédant en plus une excellente adhérence.

Les principales faiblesses associées à ces techniques sont la déformation du substrat Due au gradient thermique et la diffusion d'impuretés provenant du substrat chauffé. [16]

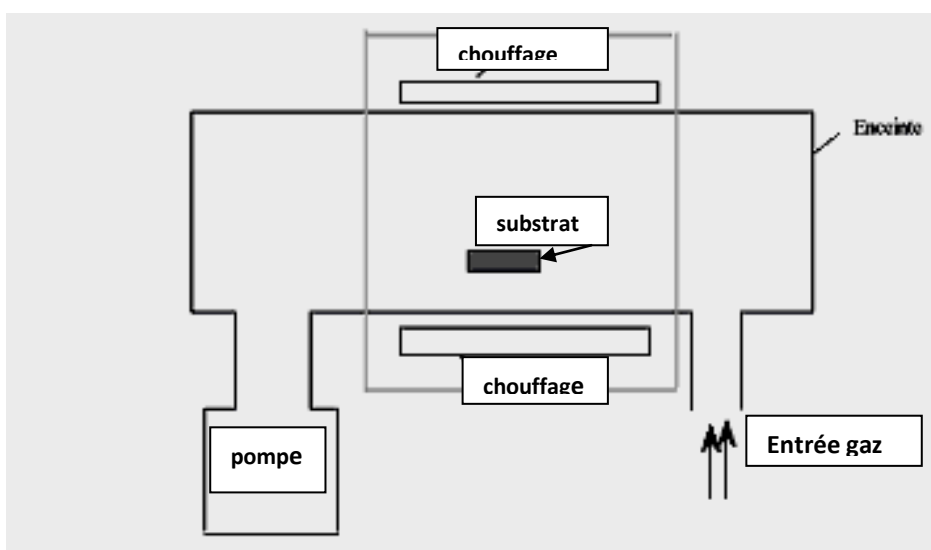


Figure (I.7) : Schéma de principe de dépôt en phase vapeur chimique (CVD).
Réacteur à parois chaudes.

I.4.2- Dépôts physiques en phase vapeur (PVD) :

Les procédés de dépôts physiques en phase vapeur regroupent différentes techniques (L'évaporation, l'ablation laser et la pulvérisation sous toutes ses formes). Toutes ces Techniques reposent sur le même principe dont le processus comporte trois étapes Fondamentales: [16]

- la vaporisation des espèces à déposer,
- le transport de ces espèces en phases vapeur de la source vers le substrat,
- la condensation de ces mêmes espèces à la surface du substrat et la croissance du film.

I.4.3- Spray pyrolyse:

Une solution de deux ou plusieurs composés réactifs est vaporisée puis projetée à l'aide d'un atomiseur sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation thermique de la réaction chimique entre les composés réactifs et le substrat. L'expérience peut être réalisée soit à l'air, soit sous atmosphère contrôlée [17].

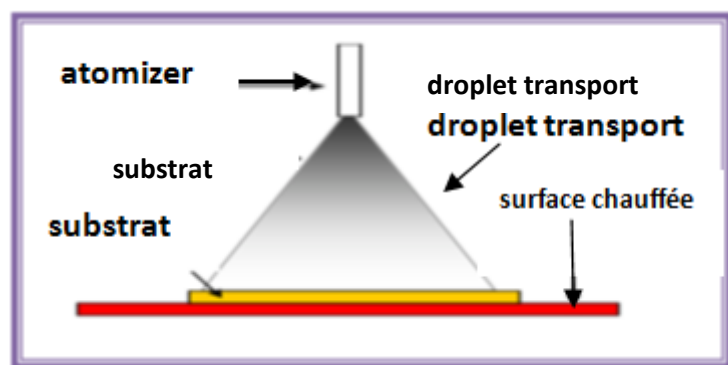


Figure (I.8) Schéma expérimental du procédé spray pyrolyse. [18]

I.5 -La voie sol-gel :**I.5.1-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 sol vers l'état gel se fait par un ensemble de réactions chimiques souvent à une température ambiante, d'où le nom de chimie douce. Cette réaction est un enchaînement de réactions d'hydrolyse et de condensation [19].

I.5.2- Le processus sol gel :

Le sol gel est appelé précipitation d'une solution chimique, La méthode de composition chimique appropriée qui peut être utilisée pour générer des molécules, du rang de nano par condensation, dépôt et traitement hydrothermal montré sur la figure (1-9)[20].

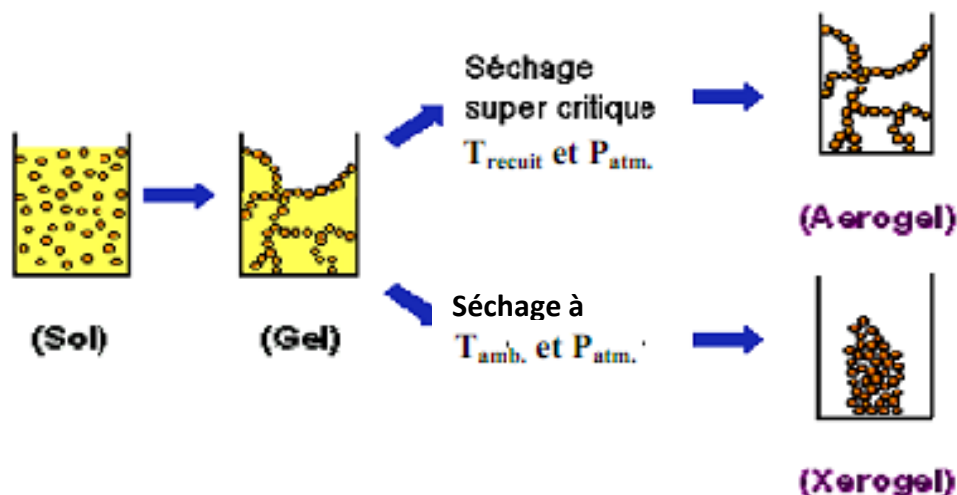


Figure (I-9) :Les étapes de base du mécanisme sol-ge [20].

La méthode Sol Gel est largement utilisée en science des matériaux et en chimie. Le processus est contrôlé par plusieurs facteurs, tels que la nature de la substance dissoute [21], traitement thermique [22], et la possibilité d'ajouter des impuretés [23].

La chimie de base du sol gel est un processus complexe due à une activité chimique différente du réseau configuré divers composés. Généralement, le processus de transmission du système passe de l'état liquide 'sol' à l'état solide 'gel'. [24].

I.5.3- le procédé de dépôt dans trois étapes :

- * Préparation de la solution de placement.
- * Former des couches minces.
- * Traitement thermique. [25]

I.5.4- Description des étapes de réalisation des films :

Le procédé sol-gel est une méthode bien adaptée à la préparation de films minces (de quelques nanomètres à plusieurs centaines de nanomètres). 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 [26].

I.5.4.1- Spin-Coating ou centrifugation :

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 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 sur La figure I.10 :

- ✓ Le dépôt de la solution.
- ✓ Le début de la rotation : la phase d'accélération provoque l'écoulement du liquide vers l'extérieur de substrat.
- ✓ 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.
- ✓ 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 [27] 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 :

$$h = c \left(\frac{3\eta e}{2\rho\omega^2} \right)^{1/3} \dots\dots\dots(1)$$

Avec :

c : une constante

e : la vitesse d'évaporation,

η : la viscosité de la solution

ω : la vitesse de rotation

ρ : 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.

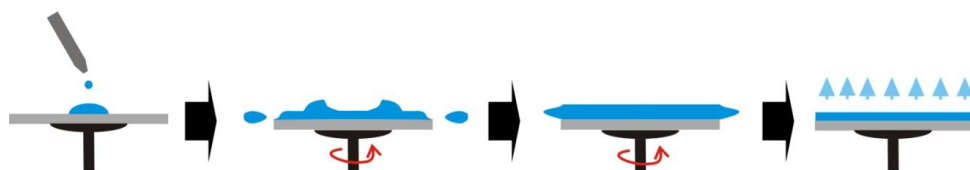


Figure (I.10): Dépôt de couches minces par le procédé de centrifugation ou spin-coating [28].

I.5.4.2- Meniscus-Coating ou l'enduction laminaire :

On fait défiler le substrat sur un rouleau dont la moitié baigne dans la solution [29] (Fig.I.11). Ce procédé permet de traiter des grandes surfaces, ce qui conduit à son utilisation dans l'industrie.

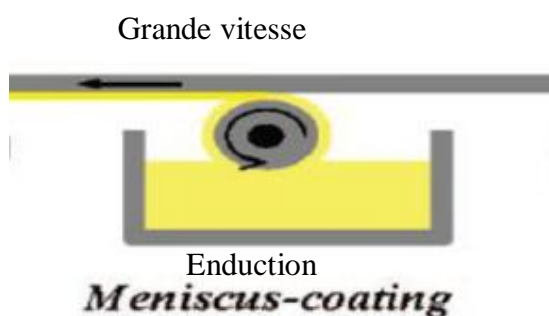


Figure (I.11): Dépôt de couches minces par Meniscus-Coating ou l'enduction laminaire

I.5.4.3- Dip-Coating ou méthode de trempage-retrait :[30]

Cette technique présente de nombreux avantages. Parmi les plus significatifs soulignons- la Haute qualité optique, le contrôle de la composition et de la microstructure du matériau utilisé dans des applications diverses. Parmi celles-ci, citons les couches optiques et protectrices, les cellules solaires, les systèmes photo-catalytiques, les systèmes électro-chromes, les capteurs et les guides d'onde.

Le procédé sol-gel offre la possibilité d'introduire des dopants (ZnO, Cds ...) sous la forme de composés solubles de type organométallique ou de sels inorganiques, et ceci d'une

manière très homogène sans phénomène d'agrégation. Elle demande moins d'équipement et elle est donc moins coûteuse.

Les températures généralement utilisées dans ce procédé sont plus basses que celles utilisées dans les méthodes classiques.

a- Le dépôt de films par Dip-Coating :[30]

Cette méthode (Fig.I.12) consiste à tremper le substrat dans la solution et à le retirer à une vitesse constante. Ce système permet de réaliser des films de haute qualité. Le dispositif utilisé est composé d'un béccher contenant la solution à déposer; le câble relié à un moteur est utilisé pour introduire le substrat dans la solution et le retirer à une vitesse constante.

Pour déposer des couches minces en utilisant la méthode Sol-Gel. La transition Sol-Gel se produit lors du tirage, à l'intérieur même de la couche. Le liquide déposé à la surface du substrat subit une évolution rapide, les précurseurs sont concentrés dans la couche par drainage du solvant (Il redescend dans la solution) et par évaporation. Cette augmentation de la concentration augmente la cinétique de la polycondensation et donc la formation de l'oxyde. La figure (I.13) présente les changements de structures qui se produisent à l'intérieur du film lors de la Remontée. Tous ces phénomènes sont simultanés à l'intérieur de la couche. Différents paramètres influent sur l'épaisseur des couches. Certains sont liés à la solution utilisée : la viscosité, la densité et la tension de surface du sol. D'autres sont des paramètres extérieurs: la température, la pression, le degré hygrométrique mais surtout la vitesse de tirage. Certains de ces paramètres sont contrôlables et permettent un ajustement de l'épaisseur des couches déposées.

Les variations de concentration se traduisent par de grandes variations de l'épaisseur, par contre les changements de la vitesse de tirage permettent un ajustement plus précis. Plus la vitesse est grande, plus l'épaisseur déposée est importante. De même, plus la concentration est importante, plus la couche déposée est épaisse. L'épaisseur du film déposé, notée h , est donnée par la relation :

$$h=c \left(\frac{v_0 \eta}{\rho g} \right)^{1/3} \dots\dots\dots(2)$$

v_0 : est la vitesse de tirage.

ρ : la densité.

g : la constante de gravité.

c : est une constante qui est égale à 0.8 pour les liquides considérés comme newtoniens.

Quand la vitesse de tirage du substrat et la viscosité sont faibles, la relation précédente est modifiée afin de tenir compte de la tension de surface γ on obtient alors :

$$h = 0.94 \frac{(\eta v_0)^{2/3}}{\gamma^{1/6} \sqrt{\rho \phi}} \dots\dots\dots(3)$$

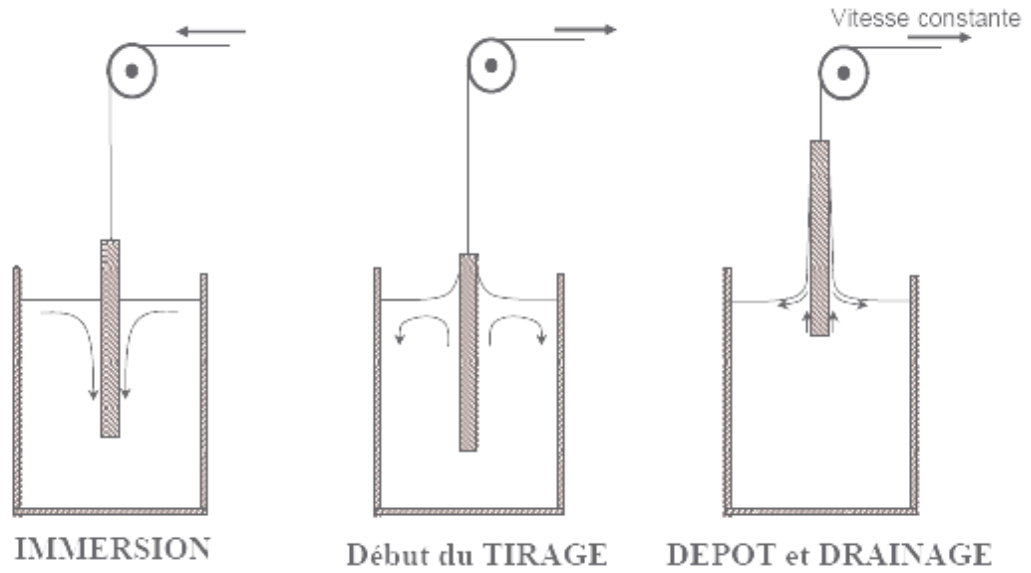


Figure (I.12).Principe de la technique de dip-coating.

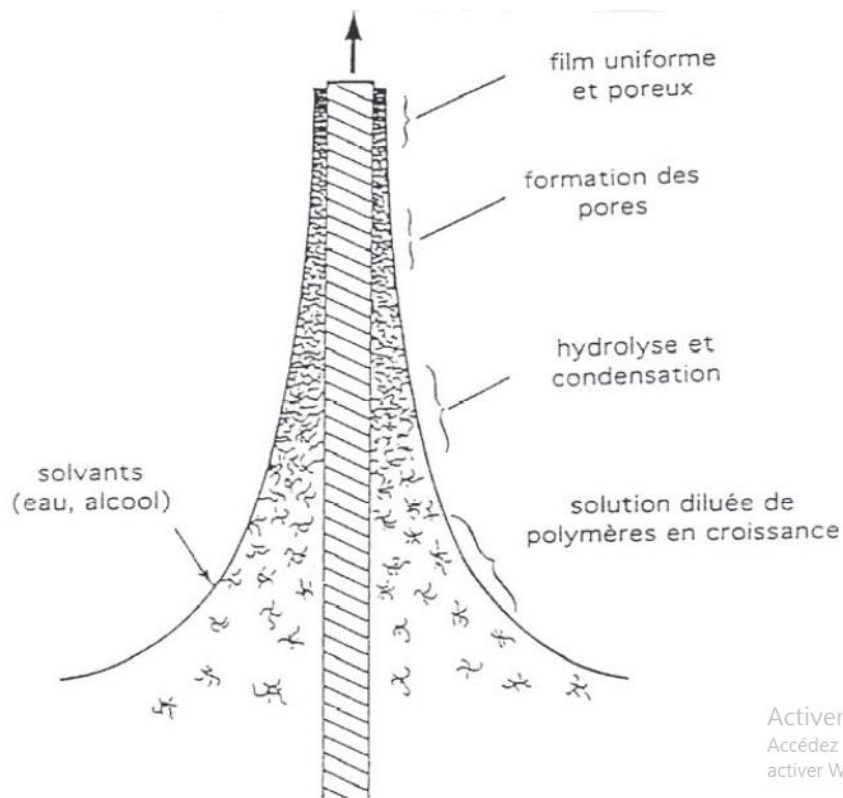


Figure (I.13). Formation de la couche par la technique de dip-coating, tous les phénomènes sont simultanés.

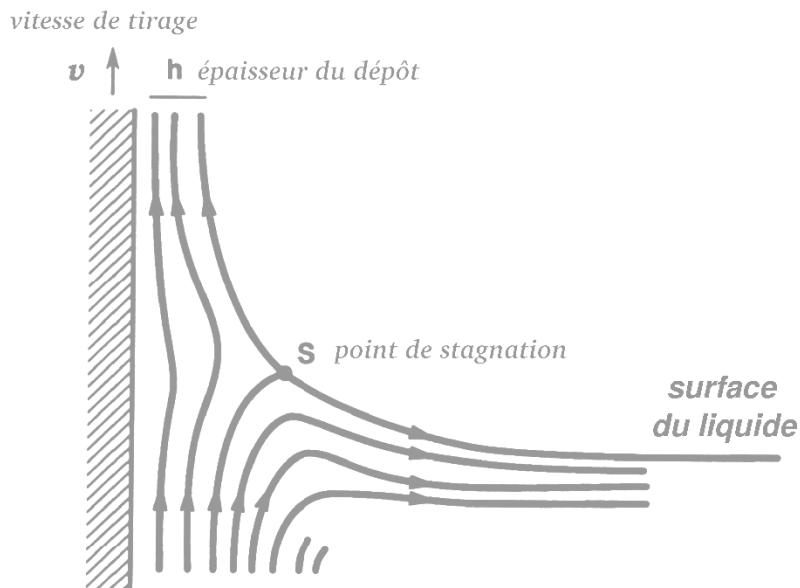


Figure. (I.14). Aspect physique du dépôt du film par "dip-coating".

I.6-photocatalyse

I.6.1-Introduction :

La contamination de l'environnement, qui se développe partout dans le monde ou dans notre vie quotidienne est un grave problème de société à ne pas négliger. Des exemples d'une telle contamination peuvent être énumérés à l'infini comme suit:

- **pollution de l'eau** causée par les déchets industriels et ménagers.
- **maladies respiratoires** causées par les polluants atmosphériques
- **contamination de l'air** ambiant par des composés organiques provenant de matériaux de construction récemment mis au point.

solution pour la contamination de l'environnement :

- le fait que l'utilisation de l'énergie pour éliminer cette contamination environnementale augmente les émissions de CO₂ entraînant un réchauffement de la planète plus poussé, nous conduit toutefois à un dilemme à ne pas utiliser l'énergie pour atteindre notre objectif de lutte contre la pollution.
- nous avons besoin d'une nouvelle méthode capable d'harmoniser en douceur l'environnement contaminé afin de restaurer les conditions d'origine en utilisant de l'énergie naturelle.
- une solution à ce problème est, **photo-catalyseur**.

I.6.1.1 -QU'EST-CE QUE LES PHOTO-CATALYSEURS ?

Les catalyseur: sont une substance qui rend une réaction chimique plus probable en réduisant l'énergie d'activation nécessaire au démarrage. un catalyseur accélère une réaction chimique ou la fait se produire à une température inférieure une fois la réaction terminée, le catalyseur n'est pas épuisé.

La photocatalyse :

signifie que la lumière est impliquée dans le travail d'un catalyseur. en d'autres termes, la lumière fournit l'énergie qui permet au catalyseur de fonctionner.

Cette idée dérive de la nature, On sait que le papier chlorophylle est un photocatalyseur parce qu'une fois que les photons tombent dessus, il est capable d'absorber le dioxyde de carbone et utiliser de l'eau avec la libération d'oxygène. Ce processus (photocatalyseur) est

réalisé en utilisant de la chlorophylle et de la lumière pour produire des matériaux inoffensifs comme le montre la figure ci-dessous.



Figure(I.15) : Rôle de la chlorophylle dans la photocatalyse

Le catalyseur industriel donne un composé oxydant très puissant qui rompt les liaisons de la matière organique toxique et des bactéries lorsqu’il est exposé au soleil ou à la lumière ordinaire et le convertit en dioxyde de carbone et en eau, comme indiqué sur la Fig.

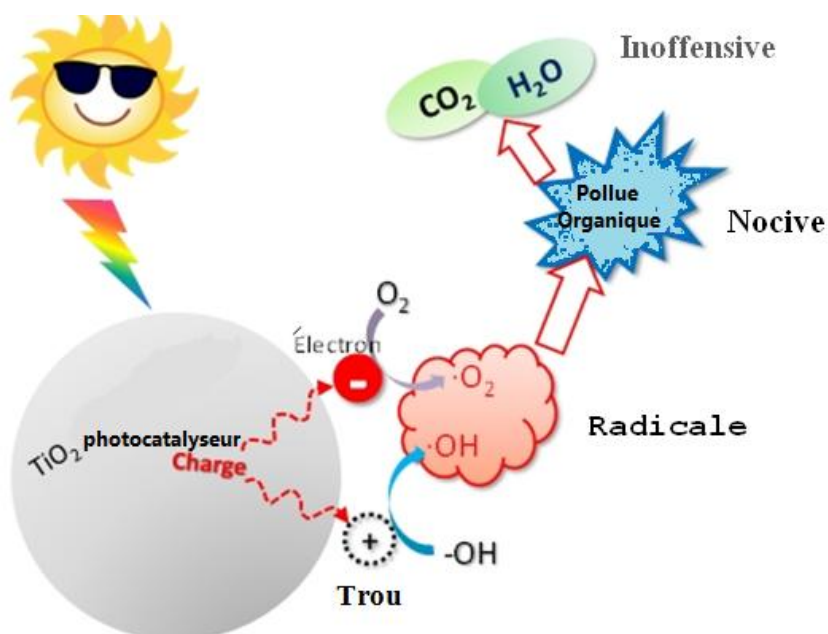


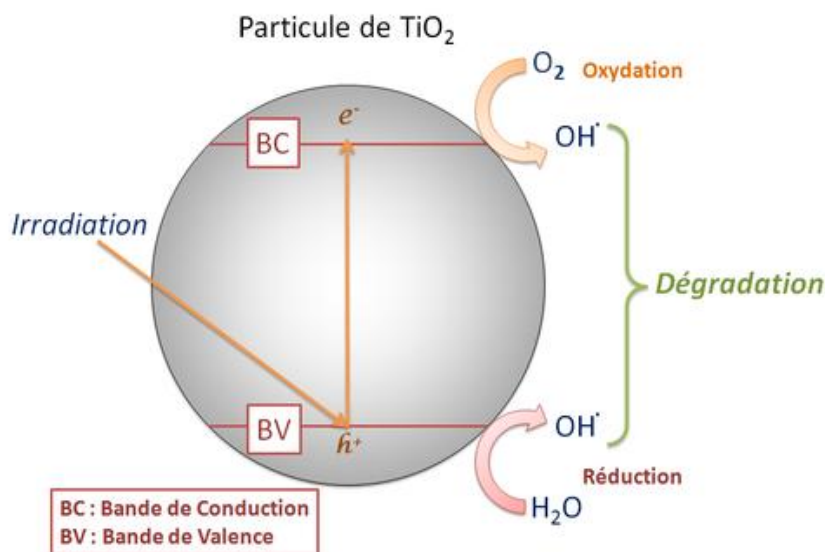
Figure (I.16): Le rôle du dioxyde de titane dans la photocatalyse

Les réaction optiques se produisent en présence de semi-conducteurs car ce sont des photocatalyseurs et parce qu'ils ont un gap énergétique, l'énergie de la bande interdite de

TiO_2 ($E_g=3.2$ eV), Cette énergie est équivalente à un photon d'une longueur d'onde de 388nm.

I.6.1.2-MECANISME :

Pour les plus scientifiques, voici des données plus détaillées sur la photocatalyse :



Figure(I.17) : Schéma présentant le principe de la photocatalyse [33].

La photocatalyse est en fait « l'absorption d'un photon, dont l'énergie est supérieure au gap entre la bande de valence et la bande de conduction, qui va former une paire électron-trou dans le semi-conducteur. ». Un électron est donc émis au niveau de la bande de conduction et entraîne la formation d'un trou sur la bande de valence. Cet ensemble, appelé en chimie une « paire » électron-trou va permettre la formation de radicaux libres. Ces radicaux libres ont deux possibilités : ils peuvent réagir avec des composés présents autour d'eux, ou se recombiner autrement. Dans tous les cas, la particule initiale est modifiée, dégradée [33].

I.6.2-TiO₂ photocatalyseur :

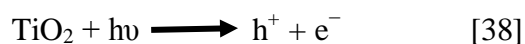
Le dioxyde de titane est l'un des matériaux de base de la vie quotidienne. Il a été largement utilisé comme pigment blanc dans les peintures, les cosmétiques et les produits alimentaires. Le TiO_2 existe sous trois modifications cristallines: le rutile, l'anatase et la brookite. En règle générale, le dioxyde de titane est un matériau semi-conducteur qui peut être activé chimiquement par la lumière [34]. La photoactivité de TiO_2 qui est connue pour en 60 ans fait

l'objet d'une enquête approfondie. Pendant longtemps, le problème était considérable, notamment en ce qui concerne son application en tant que pigment. Sous l'influence de la lumière, le matériau a tendance à décomposer les matériaux organiques. Cet effet conduit au phénomène bien connu de «peinture au chaux», dans lequel les composants organiques de la peinture sont décomposés à la suite de processus photocatalytiques [35].

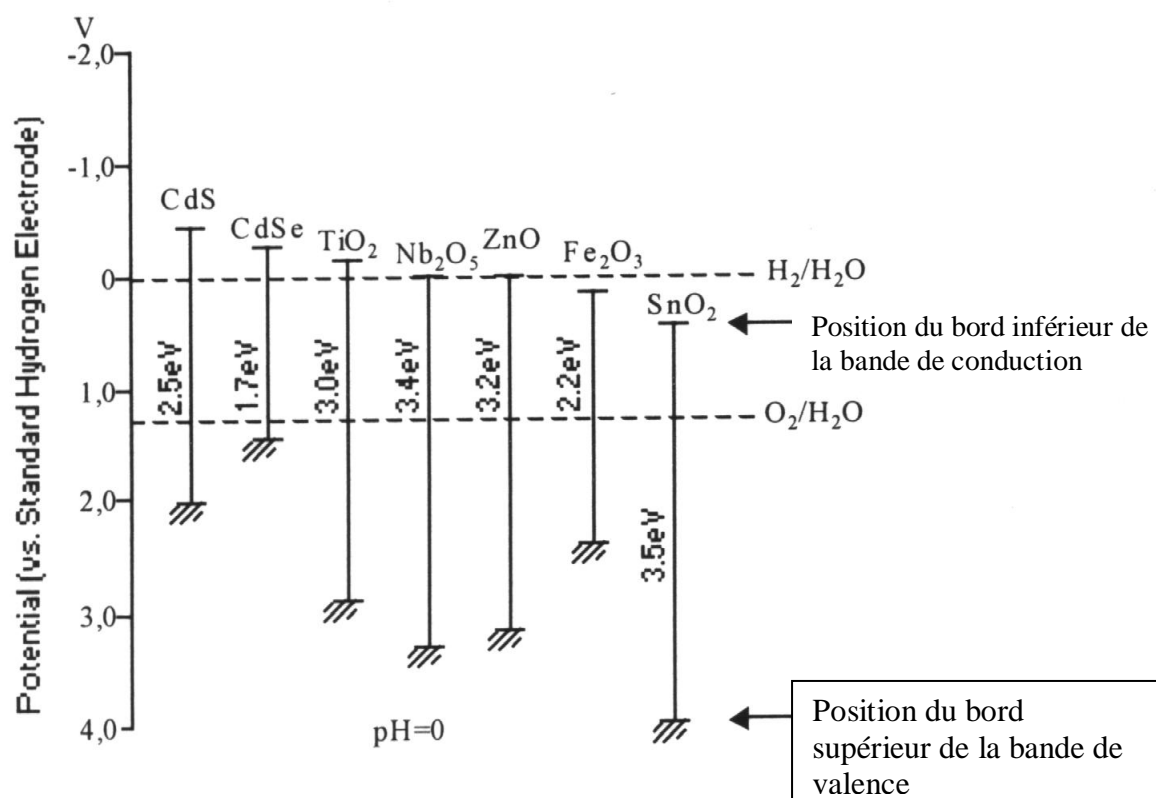
Par rapport au rutile et à la brookite, l'anatase montre la photoactivité la plus élevée. Par conséquent, le TiO_2 utilisé dans les produits industriels est presque exclusivement du type rutile. Dans ce qui suit, TiO_2 désigne toujours la modification de l'anatase [36].

En 1972, Fujishima et Honda ont découvert le fractionnement photocatalytique de l'eau sur des électrodes de TiO_2 [37]. Cet événement a marqué le début d'une nouvelle ère dans la photocatalyse hétérogène. Bien que le TiO_2 n'absorbe que 5% de la lumière solaire atteignant la surface de la Terre, il s'agit du semi-conducteur le mieux étudié dans le domaine de la conversion chimique et du stockage de l'énergie solaire. Ces dernières années, la photocatalyse à semi-conducteurs utilisant du TiO_2 a été appliquée à d'importants problèmes d'intérêt environnemental, tels que la détoxification de l'eau et de l'air[34].

TiO_2 est un semi-conducteur avec une énergie de bande interdite, $E_g = 3,2$ eV. Si ce matériau est irradié avec des photons d'une énergie $> 3,2$ eV (longueur d'onde $\lambda < 388$ nm), la bande interdite est dépassée et un électron est promu de la valence à la bande de conduction. Par conséquent, le processus principal est la génération de porteuse de charge [38].



La capacité d'un semi-conducteur à subir un transfert d'électrons photo-induit en particules adsorbées est régi par les positions d'énergie de bande du semi-conducteur et par les potentiels redox des adsorbats [39]. Il est thermodynamiquement nécessaire que le niveau de potentiel pertinent de l'espèce accepteur soit inférieur à la bande de conduction du semi conducteur. Autrement, le niveau potentiel du donneur doit être supérieur à la position de la bande de valence du semi-conducteur pour pouvoir donner un électron au trou vide. Les positions en bordure de bande de plusieurs semi-conducteurs sont présentées à la (figure(I.18)).



Figure(I.18) : Énergies de bord de bande de semi-conducteurs typiques.

L'oxydation photocatalytique hétérogène avec TiO₂ répond aux exigences suivantes, ce qui pourrait la rendre compétitive par rapport à d'autres procédés oxydant des contaminants: [40]

- Un matériau à faible coût est utilisé comme photocatalyseur.
- La réaction est assez rapide dans des conditions de fonctionnement douces (température ambiante, pression atmosphérique).
- Un large spectre de contaminants organiques peut être converti en eau et en CO₂.
- Aucun réactif chimique ne doit être utilisé et aucune réaction secondaire n'est produite.

Référence :

- [1] Y. Combres «Propriétés du titane et de ses alliages» Ti : techniques de l'ingénierie, 10 mars 2010.
- [2] Hanene Bensouyad, « élaboration et caractérisation des couches minces nanostructurées d'oxyde de titane (TiO₂) dopées et non dopées avec le ZrO₂ et le ZnO obtenues par voie sol-gel ». Thèse de doctorat, Mentouri-Constantin, 26/06/2011.
- [3] FUJISHIMA, A., ZHANG, X., & TRYK, D. (2008). «TiO₂ photocatalysis and related Surface phenomena. Surface Science Reports», 63(12), 515–582 doi : 10.1016/j.surfrep.2008.10.001.
- [4] U. Diebold " The surface science of titanium dioxide ", surface science reports 48(2003)53-229 pages 59, (2003).
- [5] Pradis Simon, " synthèse de nanoparticules d'oxydes de titane par pyrolyse laser etude des propriétés optiques et de la structure électronique ", thèse de doctorat, université Paris Sud (Orsay), 2011.
- [6] Zheng, X., Meng, S., Chen, J., Wang, J., Xian, J., Shao, Y., ... Li, D. (2013). « Titanium Dioxide Photonic Crystals with Enhanced Photocatalytic Activity: Matching Photonic Band Gaps of TiO₂ to the Absorption Peaks of Dyes ». The Journal of Physical Chemistry. 2013
- [7] M. Sana « Etude des nanoparticules de dioxyde de titane élaborées par voies chimiques » Thèse de doctorat, université Constantine 1, 12/06/2014.
- [8] B. Salima «Etude des propriétés électroniques et photoniques des couches minces à base d'oxydes nanostructures». Thèse de doctorat. 2014.
- [9] زنو ايمان « د دراسة الخصائص البنوية و الضوئية للأفلام الرقيقة لـ TiO₂ المحضرة بطريقة الـsol-gel », مذكرة ماستر, جامعة قاصدي مرباح ورقلة, 25 / 05 / 2016 .
- [10] Sarantopoulos, «photo-catalyseurs a base de TiO₂ préparés par infiltration chimique en phase vapeur (CVI) sur supports micro-fibreux» Thèse de Doctorat, Polytechnique de Toulouse, (2007).
- [11] S. Fatima «Préparation et caractérisation de couches minces d'oxyde de Zinc (ZnO) et de couple d'oxydes», diplôme de magister, université Constantine 1, 2014.
- [12] d. Zahia « contribution à l'étude des propriétés de films TiO₂ », diplôme de Magister, Université Mentouri – Constantine, 2010.

[13] : فريال كاظم « دراسة الصفات الضوئية والكهربائية لأغشية الرقيقة S_nO_2 المحضرة بطريقة التبخير والترسيب الحراري » أطروحة ماجستير كلية التربية الجامعية المستنصرية, 2000.

[14] K.L.chopra ****Thin films phénomène**** Me Graw-Hill New York,(1969).

[15] K. R.MURALI, S. KUMARESAN, Chalcogenide Lettres 6-1(2009)17 – 22.

[16] S. RAHMANE. «Élaboration et caractérisation de couches minces par spray pyrolyse et pulvérisation magnétron» thèse de doctorat, Université Mohamed Kheider – Biskra, 18/12 / 2008.

[17] Attallah Mourad, "Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de silicium, obtenues par voie sol-gel". Thèse de Magister, Université Mentouri-Constantine 08 / 03 /2010.

[18] H. Moualkia, « Elaboration et caractérisation de couches minces de sulfure de cadmium (CdS) », Thèse de doctorat, Université Constantine, 2010.

[19] Ait braham jugurtha , Yaici sofiane, « Elaboration des couches minces de TiO_2 , TiO_2 dopée Ag, et nanocomposites Ag/ TiO_2 par voie sol-gel. Caractérisations structurales et optiques.» thèse de Master, Université Abderrahmane Mira de Béjaia.

[20]: سماحي ايمان , «تأثير المعالجة الحرارية على طبقات رقيقة من TiO_2 المرسبة على مساند من الزجاج».مذكرة ماستر. جامعة قاصدي مرباح ورقلة . 2014/06/11.

[21] Kyprianidou-Leodidou T., Caseri W. and Suter W.U. -Size Variation of PbS Particles in High-Refractive-Index Nanocomposites. J. Phys. Chem. 1994, 98(36), 8992-8997.

[22] Wang C.C., Zhang Z. and Ying J.Y. –Photocatalytique decomposition of halogenated organics over nanocrystalline Titania. Nanostruct.Mater. 1997, 9(1-8), 583-586.

[23] Gacoin T., Mailer L. and Boilot J.P. -Sol-gel transition in CdS colloids. Chem. Mater. 1997, 7(6), 859-860.

[24] Schmidt H. -Chemistry of material preparation by the sol-gel process. J. Non-Cryst. Solids. 1988, 100(1-3), 51-64.

[25] K. Kamli,"Elaboration et caractérisations physico-chimique des couches minces de sulfure d'étain par spray ultrasonique: Effet des sources d'étain",Mémoire de magister, Université Biskra,2013.

[26] L.C. Klein, ***Sol-gel Optics: Processing and applications***, Kluwer academic publishers, London (1994).

- [27] D. Meyerhofer, J. of Appl. Phys.p 49, 3993, (1978).
- [28] Richard Voo, M.Mariatti and LC Sim «Properties of epoxy nanocomposite thin films prepared by spin coating technique»SAG, Journal of Plastic Film and Sheeting 2011.
- [29] M. Sébastien rabaste, «Microcavités optiques élaborées par voie sol-gel : applications aux ions terre rare d'Eu³⁺ et aux nanocristaux semiconducteurs de CdSe» du diplôme de doctorat. universite clude bernard - lyon 1. 15/10/2003.
- [30] heider dehdouh,« Propriétés physico-chimiques des couches minces de l'oxyde de titane. Effet de la concentration», diplôme de magister, université mentouri-Constantine.20/10/2009.
- [31] <https://mawdoo3.com/كيف-تحدث-عملية-البناء-الضوئي/>.
- [32] <http://www.moha.recherche.usherbrooke.ca/>.
- [33] F. MEDJALDI, Préparation et caractérisation de couches minces d'oxyde de titane(TiO₂) et du couple d'oxydes (TiO₂/SnO₂), Thèse de Magister, Université Mentouri-Constantine, (2012).
- [34] D.Suryaman «titanium dioxide suspension photocatalysis in a tubular photoreactor and titanium dioxide reuse on the removal of phenol»TUBULAR JAI VOL.4, NO.2, 2008 .
- [35] F.L.toma, GH.bertrand,D.klein,M.cathy,B.sylvie«development of photocatalytic active tio₂ surfaces by thermal spraying of nanopowders»Hindawi publishing corporation,jornal of nanomaterials ,2008.france.
- [36] F.Dachill, P.Y.Simons, rustum roy, «pressure-temperature studies of anatase,brookite, rutile and TiO₂-II»the American mineralogist. vol. 53. November-December 1968, Université d'État de Pennsylvanie.
- [37] A. Fujishima, K. Honda: „Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode“; Nature 238 (1972) 37.
- [38] D. Davis¹, Divya.CR «reduction of air pollution from vehicles using titanium dioxide»IRJET,kerala,India,2015.
- [39] L. Linsebigler , Guangquan. Lu , John T. Yate «photocatalysis on tio₂ surfaces principles mechanisms and selected results»chemical reviews, 95 ,university de Pittsburgh, Pennsylvania 5260.
- [40] Y.Ohama, N.Kashino «international RILEM Symposium on environment-conscious Materials and systems for sustainable development» RILEM Publication S.A.R.L, Koriyama, Japan,2004.

Chapitre II

**Procédure expérimentale et
technique de caractérisation**

II.1-Introduction :

Nous décrirons dans un premier temps le protocole expérimental permettant l'élaboration des couches minces de TiO_2 dopées au fer. La méthode d'élaboration utilisée est la méthode sol gel (trempage-tirage). Nous présenterons ensuite les différentes techniques d'investigations que nous avons utilisées pour la caractérisation des couches minces obtenues.

Dans une étude précédente, nous avons trouvé que les couches minces de TiO_2 dopée Fe ont un rendement négatif, et cela est expliqué par la diffusion de (Na^+) dans les couche de TiO_2 dopées Fe pendant le traitement thermique. Nous savons que le Fe^{3+} va créer des lacunes d'oxygène (oxygen vacancy) ce que favorise la diffusion de Na^+ dans nos couche Fe/TiO_2 à partir des substrats en verre soda-calcique (SLG).

Pour cela nous avons joué sur l'architecture des couches et on a préparés nos couches mince come suivant : **03** couches TiO_2 pure (qui peut être jouer le rôle d'une barrière de diffusion) et en suite on a déposé **03** couches minces de Fe/TiO_2 .

II.2-Elaboration des couches minces :

Le dépôt par voie chimique (sol-gel) nécessite:

- 1- Préparation de la solution d'immersion: milieu de formation de la couche.
- 2- Substrat : le support de la couche.

Le liquide dans lequel le substrat est immergé est un mélange de plusieurs composés chimiques à différentes concentrations, qui permet d'obtenir un liquide transparent de couleur jaunâtre.

Les substrats utilisés dans ce travail sont des lames de verre.

Elle comporte les étapes suivantes :

- Préparation chimique da la solution de déposition.
- Solution de dopage.
- Nettoyage des substrats.
- Dépôt des couches minces.
- Traitement thermique (séchage et recuit).

Chapitre II : Procédure expérimentale et technique de caractérisation

II.2.1-Préparation de la solution de déposition :

La solution de départ est constituée en général par un précurseur, un solvant (en général un alcool), parfois un catalyseur (acide ou basique) et de l'eau. Chaque composé est dosé de façon très précise, car les propriétés du gel est dépendent. La nature du matériau souhaité impose le précurseur. Le choix du solvant et du catalyseur est alors dicté par les propriétés chimiques du précurseur, ce dernier étant le compose central de la solution.

Les alkoxydes ou les sels métalliques peuvent être utilisé comme précurseurs pour l'élaboration de sols d'oxydes métallique. Dans notre cas de TiO_2 , l'alkoxyde de départ utiliser est le tetraethy-n-isoproxide IV $[\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4]=0.45 \text{ mol/L}$, la procédure de préparation inclut la dissolution d'alkoxyde dans l'éthanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) comme solvant et l'acide nitrique (HNO_3) comme catalyseur, suivi de l'ajout d'eau distillé permettant de contrôler les réactions de polymérisation. Cette solution est transparente de couleur jaunâtre et légèrement visqueuse et elle reste stable plus de six mois, stockée à la température ambiante en vase clos. Pour doper la solution avec élément fer sous forme de poudre, (0%, 0.2%, 0.4% et 0.6%,0.8%,1%), on a utilisé un précurseur adéquat ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).



Figure II .1 : Méthode de préparation de la solution par agitation magnétique.

L'organigramme qui représente les différences étapes de préparation de la solution de dopage est représenté sur la figure II.2.

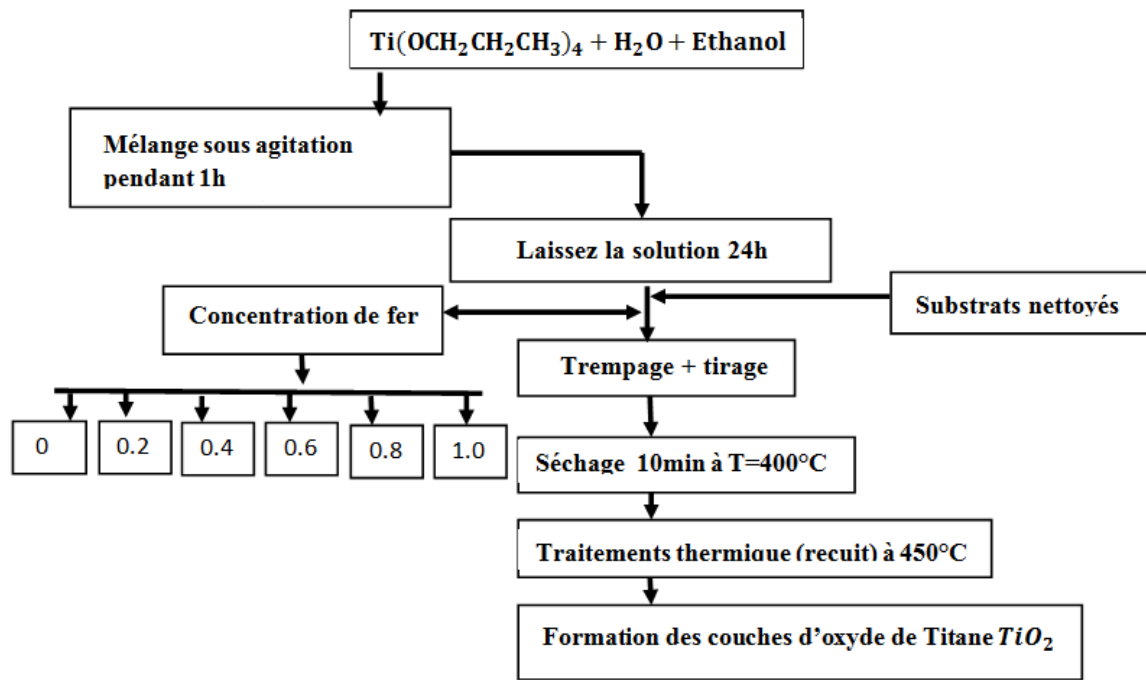


Figure II .2 : Différentes étapes de préparation des couches minces de TiO_2 .

II.2.2 Nettoyage des substrats :

Le fait de nettoyer les substrats avant chaque dépôt permet d'améliorer l'adhérence entre la couche à déposée et son support et joue un rôle très important sur la qualité des couches. Cependant, l'obtention d'une bonne adhérence ne dépend pas uniquement de cette étape. La phase du nettoyage ex-situ a pour but d'éliminer toutes les particules solides (grains de poussière ou d'abrasif) qui se trouvent en surface. Pour cela il est nécessaire d'utiliser un solvant (alcool) qui dissout les contaminants sans attaquer le substrat.

Le procédé du nettoyage de la surface de substrat est comme suit :

Les étapes suivantes se font sous bain ultra-son

1. Rinçage à L'eau distillé (10 min) ;
2. Nettoyage avec l'acétone (15 min) ;
3. Rinçage à L'eau distillé (10 min) ;
4. Nettoyage avec acide (15 min) ;
5. Rinçage à L'eau distillé (10 min) ;
6. Nettoyage avec l'éthanol (15 min) ;
7. Séchage.



Figure II. 3 : nettoyage de substrat dans un bain ultra-son.

II.2.3. Dépôt des couches minces :

Le dépôt des couches a été fait par un Dip-coater (figure II.5). Nous les retirons de celle-ci avec une vitesse de tirage contrôlée ($1\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$) dont le temps d'immersion a été de 60 s et la couche mince se forme sur le substrat.

Après avoir déposé les films par le procédé Dip-coating, les couches minces passent par le traitement thermique (séchage et recuit). Pour cela, on a utilisé un four CARBOLITE type BLF 1800 (figure II.4).



Figure II.4 : Four utilisé pour traitement thermique.

II.2.4 : Le dispositif d'élaboration par la méthode de trempage-tirage :

Dans cette partie, nous présentons la technique permettant l'élaboration des couches minces, ainsi que les différentes techniques de caractérisation. Le dépôt des couches minces de TiO_2 sur un substrat de verre par la voie sol-gel est réalisé grâce à un dispositif de trempage-tirage conçu et réalisé par notre équipe (**figure II.4 de Dip-coating**).

Chapitre II : Procédure expérimentale et technique de caractérisation

L'échantillon est soigneusement disposé au-dessus de la solution. Il est fixé par une pincette et descend à une vitesse constante; une fois le substrat immergé dans la solution, on le laisse une minute pour stabiliser et homogénéiser dans la solution. Ensuite, nous le remontons à une vitesse constante. La stabilité de la solution est primordiale pour éviter la formation de traces sur l'échantillon, traces qui sont généralement dues à la présence de petites vaguelettes. Nous laissons notre échantillon immobile hors de la solution pour permettre l'évaporation des solvants les plus volatils. La **figure II.6** illustre les différentes étapes de la formation d'une couche mince par trempage-retrait.



Figure II.5 : Dispositif de dépôt des couches minces par dip-coating.

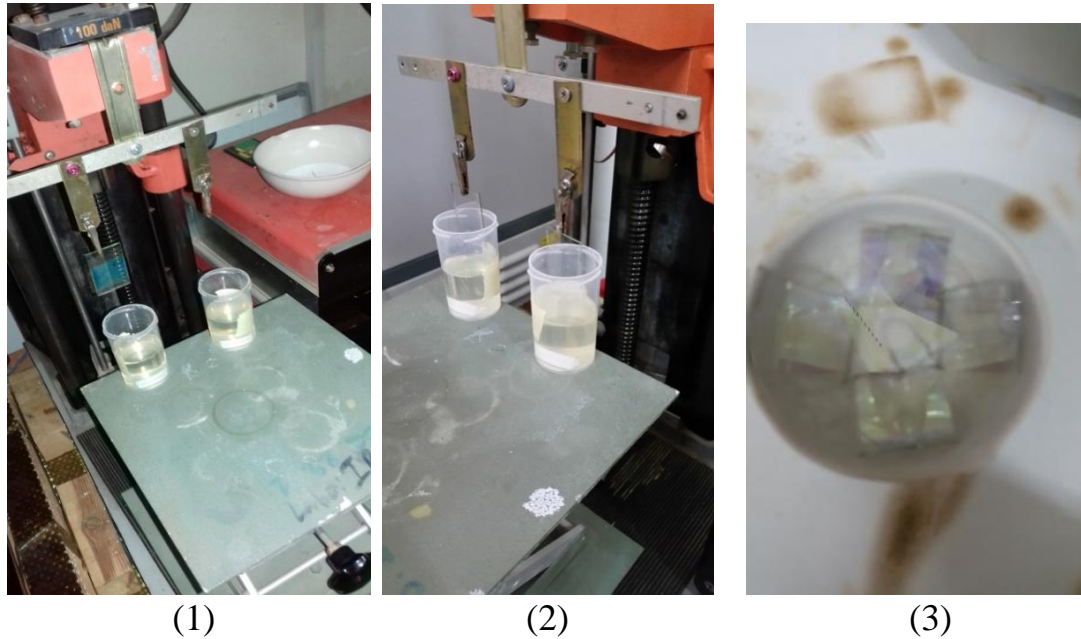


Figure II.6: Les différentes étapes de la formation d'une couche mince par la méthode de trempage- tirage : le substrat est situé au-dessus du récipient contenant la solution (1), puis il est immergé dans le liquide (2). Après avoir attendu une minute, la stabilisation de la surface de la solution, il est procédé à la remontée du substrat (3) séchage des substrats dans un four pendant 10 min.

II.2.5 : Séchage et recuit des couches minces :

II.2.5.1 : Le séchage des couches minces :

Le séchage de la couche mince déposée est une étape très importante dans la réalisation de matériaux de qualité; elle correspond à l'évaporation des solvants résiduels par diffusion à travers les pores. Le séchage s'effectue à 400°C, il a pour but d'éliminer la quasi-totalité du solvant.

II.2.5.2 : Le recuit des couches minces :

Le traitement thermique ou le recuit est séparé de la phase de séchage ; cette phase est primordiale dans la formation du matériau. Le recuit a deux fonctions principales : l'élimination des espèces organiques présentes dans la solution de départ et la densification du matériau. C'est uniquement après ce recuit que l'on peut obtenir le matériau désiré. Les recuits peuvent être réalisés sur une large gamme de température et sur des durées variables.

II.3 : Les techniques de caractérisation :

II.3.1 : La spectroscopie UV-visible :

UV-visible a été utilisée pour les dépôts de TiO_2 et pour les substrats. Les spectres de transmission optique UV-visible ont été enregistrés au Laboratoire des Structures, Propriétés et Interactions Inter Atomique (**LASPI²A**) à l'universitaire de khenchela, sur un SpectroScan 80D spectrophotomètre uv-visible dans la gamme spectrale 190-1100 nm.



Figure II.7. SpectroScan 80D UV-visible Spectrophotométrie.

II.3.1.1 : Principe :

Quel que soit l'état (solide, liquide ou gazeux), les atomes d'une molécule ont une certaine mobilité les uns par rapport aux autres : ils sont dotés de mouvements de vibrations qui modifient légèrement et périodiquement la longueur et l'orientation des liaisons.

C'est une technique d'analyse très utilisée pour le suivi des polymérisations anioniques. En effet, elle permet de mesurer la concentration en monomère et/ou en espèces actives au cours de la polymérisation [1].

II.3.1.1. 1 : Transmittance-Absorbance :

a) Transmittance :

Considérons un faisceau d'intensité I_0 . Il traverse un milieu absorbant d'épaisseur L et ressort avec une intensité I . La transmittance d'un milieu est le rapport :

$$T = \frac{I}{I_0} \dots\dots\dots(1)$$

L'intensité d'une radiation est une énergie qui s'exprime en **watt/m²**. T dépend de nombreux paramètres : l'épaisseur, la longueur d'onde de la radiation traversant le milieu et la nature du milieu.

b) Absorbance

L'absorbance est la grandeur :

$$A = \log T^{-1} \dots\dots\dots(2)$$

Chapitre II : Procédure expérimentale et technique de caractérisation

Elle n'a pas d'unité.

c) Loi de Lambert-Beer :

Lorsqu'un milieu transparent de longueur L absorbe une radiation, l'intensité varie selon la loi de Lambert-Beer :

$$I = I_0 e^{-\epsilon L} \dots\dots\dots(3)$$

ϵ : est un coefficient d'extinction qui dépend de la longueur d'onde et du milieu traversé

II.3.1.1.2 :Schéma général de l'appareil :

Un spectrophotomètre est un appareil qui comporte [2] :

- Une source de radiations polychromatique.
- Un monochromateur capable d'extraire une radiation monochromatique.
- L'échantillon à tester.
- Un photo-détecteur



Le photodétecteur permet de mesurer l'intensité de radiation. On mesure l'intensité I_0 avant le milieu à tester, puis l'intensité I après le milieu à tester.

La spectroscopie UV-Visible permet ainsi d'accéder qualitativement à des renseignements quant à la nature des liaisons présentes au sein de l'échantillon (via l'ordre de grandeur de λ_{\max} et ϵ_{\max}) mais également de déterminer quantitativement la concentration d'espèces absorbant dans ce domaine spectral (via la loi de Beer-Lambert). Non destructive et rapide, cette spectroscopie est largement répandue en travaux pratiques de chimie ainsi qu'en analyse chimique ou biochimique [3].

II.3.2. Spectroscopie à transformée de Fourier (FTIR) :

Nos spectres IR ont été enregistrés à l'université Abbes Laghrour de kenchela au niveau du laboratoire (LASPI²A) sur un spectromètre à transformée de fourier FTIR Perkin elmer (figure II.8). Les spectres ont été enregistrés en mode absorbance.

Le spectromètre FTIR Perkin-Elmer Frontier mesure le facteur de transmission et le facteur de réflexion dans la plage de longueurs d'onde de 2,5 à 44 microns. Mesure

Chapitre II : Procédure expérimentale et technique de caractérisation

l'émissivité thermique hémisphérique d'échantillons opaques. L'instrument est équipé d'un accessoire de réflectance à angle d'incidence PYKE de **10** degrés [4].

II.3.2.1 : Principe :

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} ($2.5 - 25\ \mu\text{m}$) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. Pour une géométrie donnée on peut déterminer les modes de vibration actifs en infrarouge grâce à la Théorie des Groupes. La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse [5].



Figure II.8. Spectromètre à transformée de Fourier, FTIR_ Perkin-Elmer.

II.3.3 : Mouillabilité de surface :

La caractérisation de la mouillabilité est une technique largement utilisée pour étudier les propriétés de surface des matériaux. Elle est définie par l'angle de contact, représenté par l'angle θ sur la Figure (II-10), qui traduit l'affinité entre une surface et un liquide. Cette

Chapitre II : Procédure expérimentale et technique de caractérisation

mesure permet de déterminer des grandeurs intrinsèques au matériau comme son énergie superficielle [6].

II.3.3.1 : Principe général de la mouillabilité :

II.3.3.1.1 : Rappel sur la thermodynamique des surfaces :

La thermodynamique considère que les interactions interatomiques et intermoléculaires constituent la base de la mouillabilité, ou autrement dit l'adhésion solide-liquide. C'est actuellement le modèle le plus utilisé dans l'approche des phénomènes de mouillabilité.

D'une manière générale, la thermodynamique considère que l'adhésion solide-liquide est assurée à l'échelle moléculaire grâce à des interactions de Van der Waals et des interactions acido-basiques à courte distance [7]. Dans un liquide, un atome situé en surface subit non seulement des attractions fortes de la part des molécules situées à l'intérieur du liquide mais aussi des attractions plus faibles de la part des molécules gazeuses avoisinantes. L'ensemble de ces interactions se traduit par une tension superficielle notée γ_L . Ainsi, pour augmenter la surface d'un liquide d'une quantité dS , il faudra fournir un travail $dW = \gamma_L dS$. Grâce à la grande mobilité des atomes dans un liquide, ce dernier atteint quasi instantanément une nouvelle position d'équilibre lorsque la surface augmente.

On définit pour un solide une valeur similaire à la tension de surface pour un liquide, qui est l'énergie libre superficielle γ_S . Elle correspond au travail réversible qu'il faut fournir pour augmenter l'aire d'une surface solide d'une quantité égale à l'unité. Cette énergie résulte, comme dans le cas du liquide, du déséquilibre des liaisons atomiques libres en surface auquel viennent s'ajouter les perturbations dues aux espèces susceptibles de s'adsorber.

Lorsque deux phases sont en contact, les molécules de chaque phase se trouvent attirées par les molécules de leur propre phase ainsi que par les molécules de la phase adjacente. Ces interactions engendrent ainsi au niveau de l'interface une énergie libre notée γ_{SL} dans le cas d'une interaction solide-liquide, qui est différente de γ_S et de γ_L .

II.3.3.2 : Méthode de la goutte posée :

Lorsqu'une goutte de liquide est déposée sur une surface solide, elle adopte une configuration particulière reflétant les interactions qui se produisent entre la surface solide et le liquide.[8]

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \dots \dots \dots (4)$$

Chapitre II : Procédure expérimentale et technique de caractérisation

Où γ_{SV} est l'énergie libre superficielle du solide en présence de la vapeur du liquide, γ_{LV} la tension superficielle du liquide en présence de sa vapeur, γ_{SL} l'énergie libre interfaciale entre le liquide et le solide et θ l'angle de contact du liquide sur le solide.

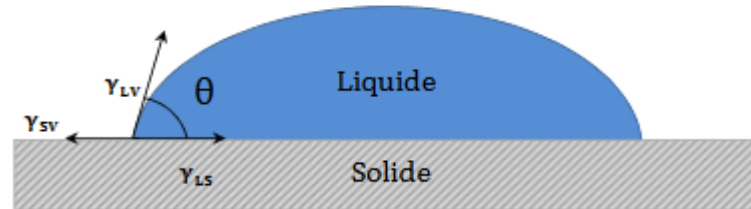


Figure II-9: Mouillage d'un solide par un liquide – Représentation de Young [9]

II.3.4 :Le réacteur

Le réacteur photochimique utilisé est réalisé à UR-MPE. Il se compose par :

- Une boîte en bois ouverte,
- un agitateur à barreaux magnétique,
- un bûcher.

Nous prenons 4 échantillons sont immergés dans la solution polluée qui contient 35ml de telle façon que la surface de dépôt soit dirigée vers la lampe UVC.



Figure II-10: un bûcher prêt pour la photocatalyse.

Pour l'étude de la photocatalyse de bleu de méthylène, il s'agit d'une lampe germicide Philips (G15T8/15W) qui émet majoritairement à 254 nm, la distance entre la lampe et le bûcher est fixée à 7 cm. La concentration a été déterminée, en mesurant l'absorbance (densité optique), de la solution de MB pendant des intervalles de temps bien déterminés.

Chapitre II : Procédure expérimentale et technique de caractérisation

L'absorbance est déterminée par la loi de Beer-Lambert. Soit une radiation monochromatique, de longueur d'onde fixe traversant un échantillon d'épaisseur 1 cm (**figure II.10**), une partie de ce rayonnement sera absorbée, par l'échantillon et une partie sera transmise.

D'après Bouguer, Lambert et Beer les relations qui existent entre I_0 et I ; l'intensité d'une lumière monochromatique traversant un milieu où elle est absorbée, décroît de façon exponentielle :

$$I = I_0 \exp(-klc) \dots \dots \dots (5)$$

I_0 : L'intensité de la lumière incidente.

I : l'intensité après passage à travers la cuve contenant la solution (intensité transmise).

l : est la distance traversée par la lumière (épaisseur de la cuve) (en cm).

c : est la concentration la solution en mol/L

k : est une constante caractéristique de l'échantillon.

Cette équation peut se réécrire :

$$\log \frac{I}{I_0} = \frac{klc}{2,3} = \epsilon lc \dots \dots \dots (6)$$

Avec :

$\text{Log}(I/I_0)$ est appelé absorbance (A)

$\frac{I}{I_0} = T$ est la transmission (%)

On obtient alors la relation connue sous le nom de loi de Beer-Lambert :

$$A = -\log T = \epsilon lc \dots \dots \dots (7)$$

Avec :

A : l'absorbance

ϵ : Le coefficient d'absorption molaire en $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$

BIBLIOGRAPHIE :

- [1] S. QUINEBECHE «Suivi cinétique des polymérisations et copolymérisations anioniques de monomères éthyléniques par spectroscopies IR et UV-visible in situ» thèse de doctorat, l'université bordeaux-1,2007.
- [2] F. Denat « Spectroscopie UV-Visible» ICMUB UMR 5260, 9, av. alain savary
- [3] Antoine Eloi «Introduction à la spectroscopie UV-Visible» édité par Nicolas Lévy (Responsable Editorial de CultureSciences-Chimie). Publié le 15/09/2012
- [4] Jean-Pierre MONCHAU «mesure d'émissivité pour la thermographie infrarouge appliquée au diagnostic quantitatif des structures». Thèse de doctorat, Université Paris-Est, 2013.
- [5] F.Bouanaka,«Spectroscopie d'émission optique (SEO) par analyseur optique multicanaux d'un plasma basse pression», Diplôme de Magister, 2008
- [6] B.Z.fatma-zohra «Etude des mélanges PVDF/PMMA et de leurs nanocomposites PVDF/PMMA/ Maghnite en vue d'application comme revêtement» thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif-1, 2015.
- [7] M.Houmard «Revêtements sol-gel TiO₂-SiO₂ naturellement super-hydrophiles visant à développer des surfaces à nettoyabilité accrue» thèse de doctorat de l'université, Grenoble, 2009.
- [8] Nadine, SAAD. « Caractérisation par ondes acoustiques des surfaces fonctionnalisées JURY» Thèse de doctorat, l'Université Libanaise de Beyrouth, 2012
- [9] Abdelmounaïm Safer « Introduction à la chimie de surface » Université de Oran, 2016

Chapitre III

Résultats et interprétation

Introduction

Dans ce chapitre nous allons présenter et discuter les résultats obtenues par différents techniques de caractérisations tel que : UV-Visible, La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, test de mouillabilité et test photocatalytique pour voir le pouvoir de dégradation des polluants organique (comme modèle : le bleu de méthylène). Rappelons que ce travail de mémoire concerne l'élaboration et la caractérisation des dépôts d'oxydes TiO_2 dopé Fer déposés par voie sol/gel on utilisons la technique trempage-tirage (en anglais : dip-coating).

III.1- Propriétés Optiques :

III.1.1 Spectroscopie UV- Visible :

Dans cette partie, nous étudierons l'effet du dopage par les ions de fer (Fe^{3+}) sur les propriétés optique du TiO_2 , pour lequel plusieurs échantillons ont été préparés :

Dans un premier temps, nous avons préparé deux séries de couches minces de TiO_2 pur, une série de 3 couches (TiO_2 pur1) et une série de 6 couches (TiO_2 pur2) pour voir la variation de l'allure du spectre de transmittance en fonction de l'épaisseur (3 et 6 couches).

La figure III.1 montre la variation de la transmittance en fonction de l'épaisseur. Nous remarquons que le taux de transmittance reste inchangé dans le visible et varie entre 55 et 80% ce que nous laisse conclure que notre matériaux est transparent dans le visible et opaque dans l'ultra violet ($\lambda < 380$ nm). Nous remarquons aussi l'augmentation du nombre des franges d'interférence en fonction de l'épaisseur ce que justifie l'utilisation de ces spectres pour déterminer l'épaisseur et les différent paramètres optiques à partir du spectre de transmittance.

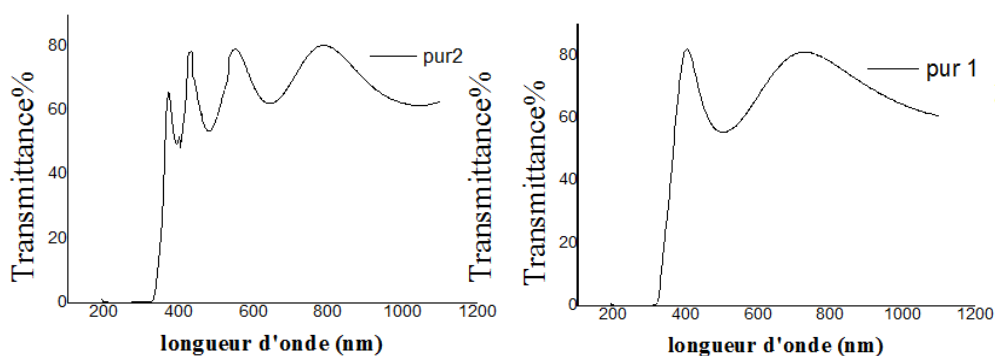


Figure III.1 : Spectres de transmission des couches minces de TiO_2 pur1 et TiO_2 pur2.

Une deuxième série des couches minces de TiO_2 dopées Fer (1%,0.8%,0.6%,0.4%,0.2%) est élaboré dans le but de voir l'influence du dopant Fe^{3+} sur les différentes propriétés. Cette

série contient trois couches de TiO_2 pur placées sur le substrat et au-dessus trois couches Fe/TiO_2 dans le but de stopper la diffusion de Na^+ dans les lacunes d'oxygène créées par les dopants Fe^{3+} .

La figure III.2 montre les spectres de transmission des couches minces de TiO_2 dopées par le Fer séché à 400°C et recuit à 450°C en fonction de la longueur d'onde. Les courbes montrent l'influence de la teneur du dopant sur les propriétés optiques des couches minces de TiO_2 . L'allure générale des spectres est presque identique, ils sont composés de deux régions :

- Une région caractérisée par une forte absorption située à $\lambda < 380$ nm, cette absorption est due à la transition électronique inter bande, ce qui justifie son utilisation pour la détermination du gap optique des films.
- Une région d'une grande transmittance, elle est de l'ordre de 60 à 90 % pour l'ensemble des films sur une large gamme de longueur d'onde de 380 à 800 nm. Cette transparence élevée est l'une des propriétés qui explique l'intérêt porté aux couches minces de TiO_2 dopées.

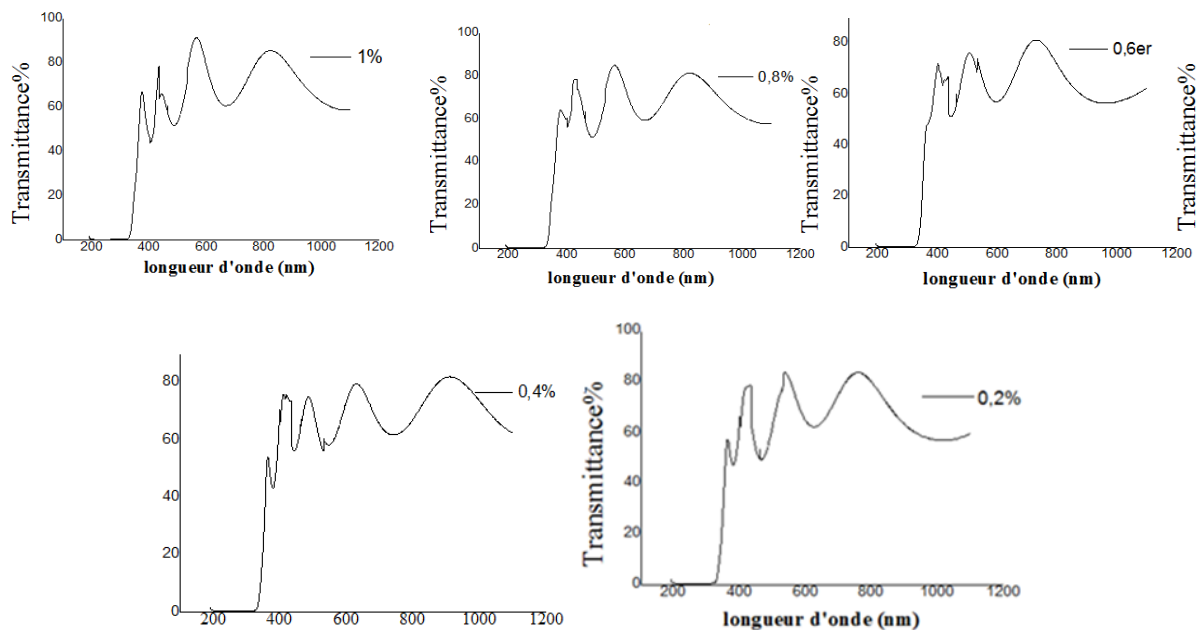


Figure III.2 : Spectres de transmission des couches minces de TiO_2 dopées à différentes pourcentages de fer.

De plus, la superposition des spectres de transmittance illustré sur la figure III.3 montre clairement un léger décalage du bord d'absorption en fonction des dopants vers les longueurs d'onde du visible qui est évident qu'il va rétrécir la bande interdite.

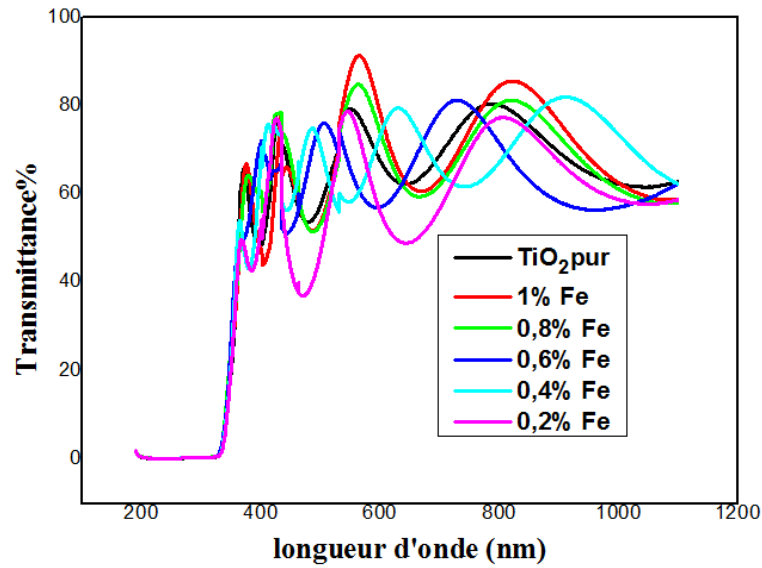


Figure III.3 : spectres de transmittance des couches minces TiO₂ dopées Fe.

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

III.1.1.1. Mesure de l'épaisseur :

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

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

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

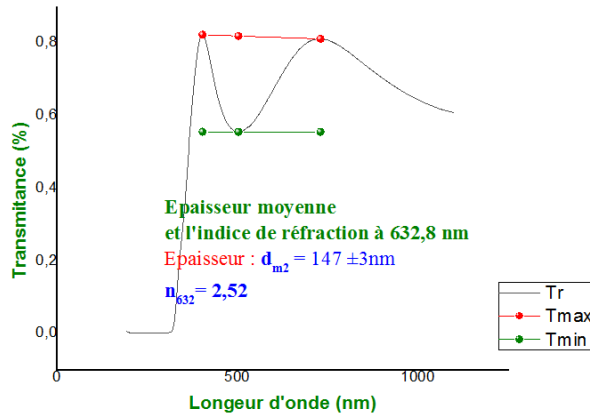
$$n_{1,2} = [N + (N^2 - S^2)^{1/2}]^{1/2} \dots\dots\dots (2).$$

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

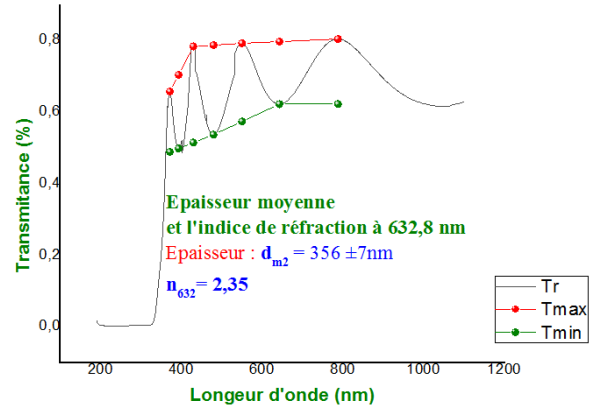
$N_{1,2}$ peut être calculé par la relation :

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

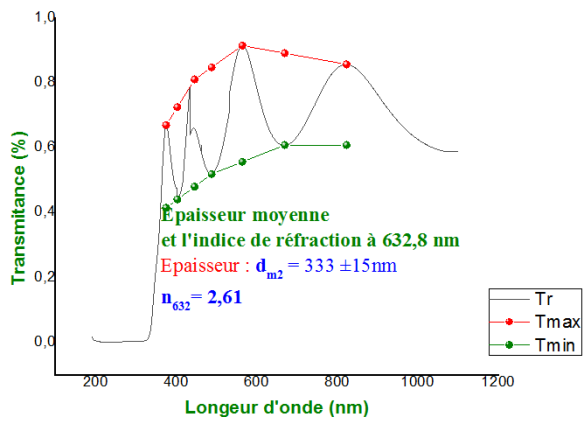
Tous ces relations sont programmé avec l’origine pour rendre le calcul plus facile et les résultats obtenues sont présenté sur les figures ci-dessous (figure III.4, 5 et6).



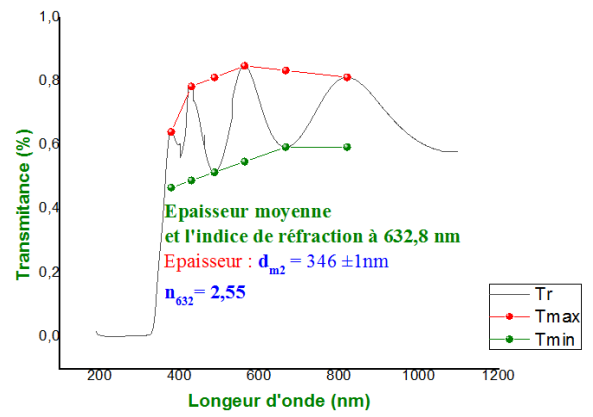
(a)



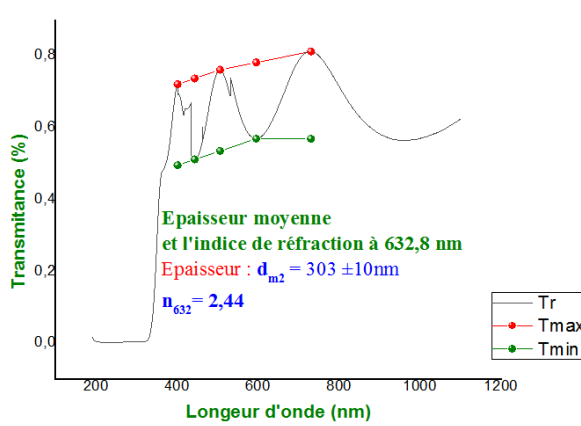
(B)



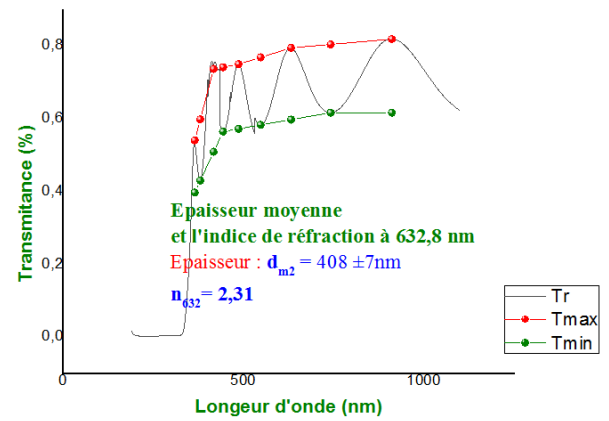
(C)



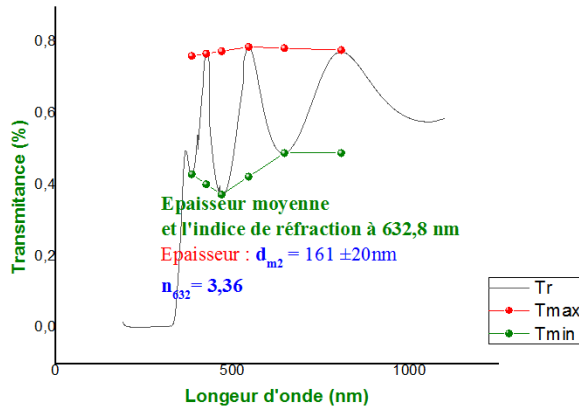
(D)



(E)

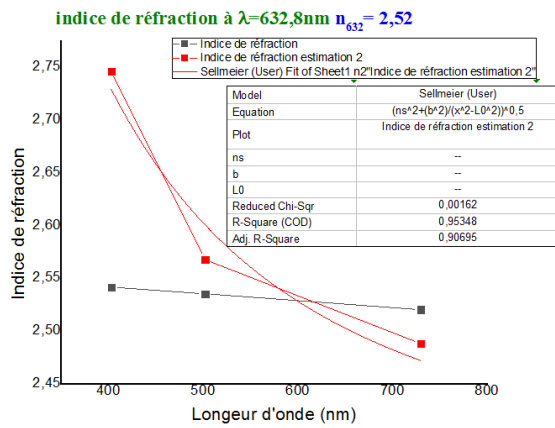


(F)

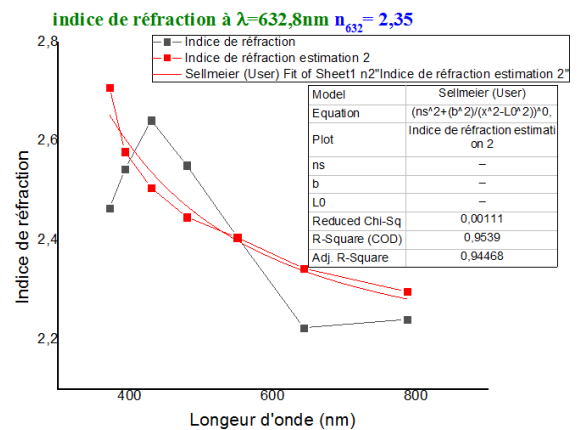


(G)

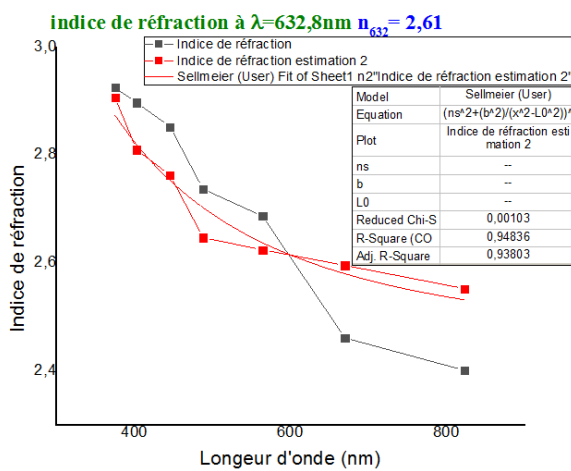
Figure III.4 : Détermination des maxima et des minima T_M et T_m des spectres des couche de TiO_2 , **(a)** : TiO_2 pure1, **(B)** : TiO_2 pure2, **(C)** : TiO_2 (1% fer), **(D)** : TiO_2 (0.8% fer), **(E)** : TiO_2 (0.6% fer), **(F)** : TiO_2 (0.4% fer), **(G)** : TiO_2 (0.2% fer).



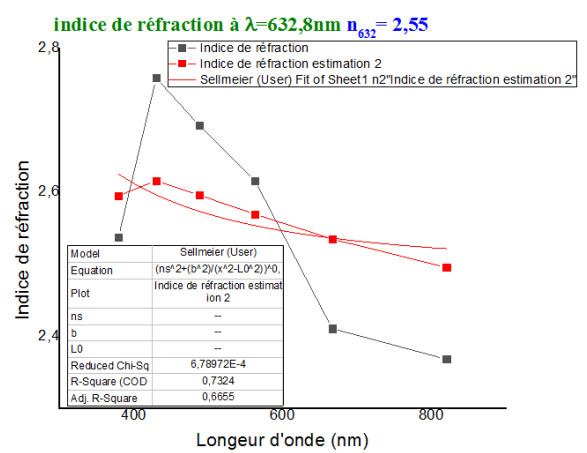
(A)



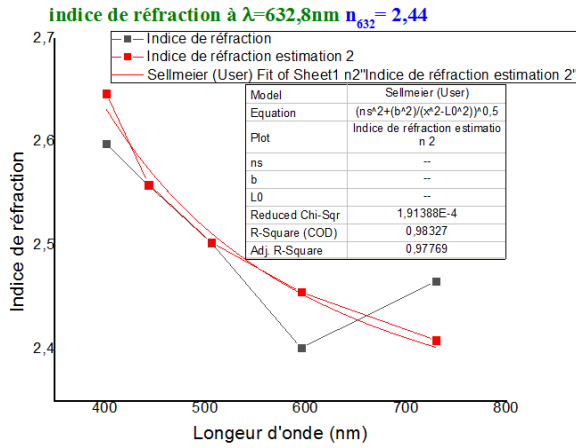
(B)



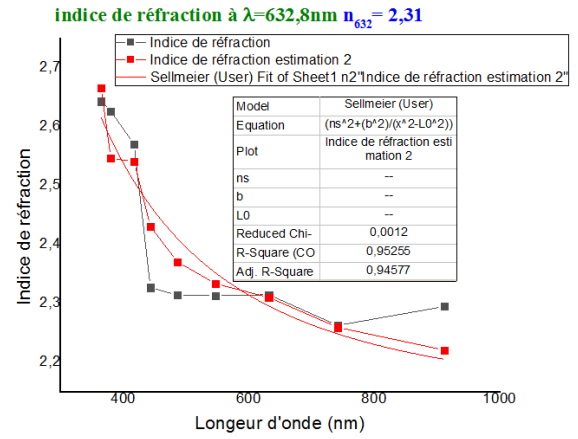
(C)



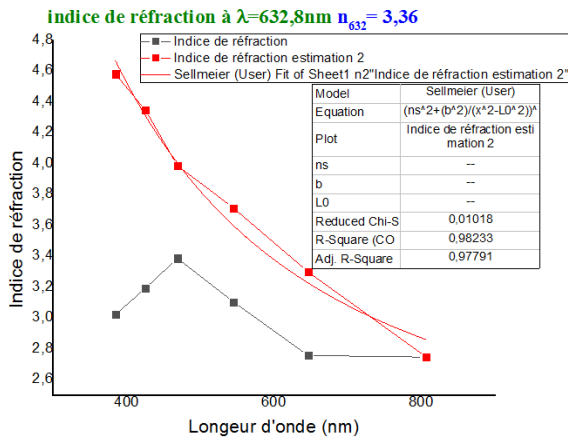
(D)



(E)

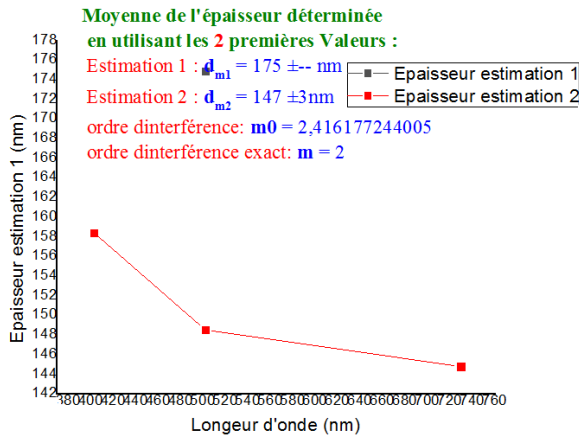


(F)

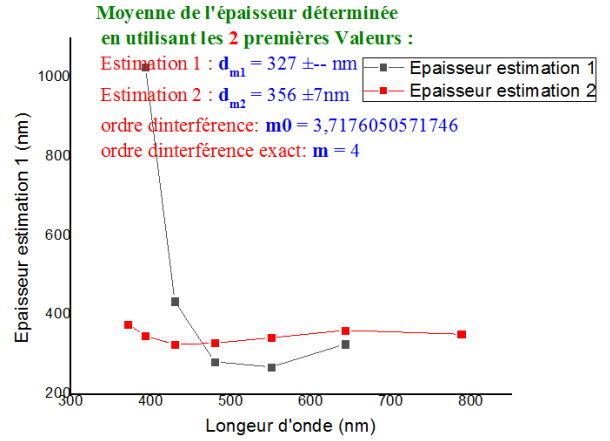


(G)

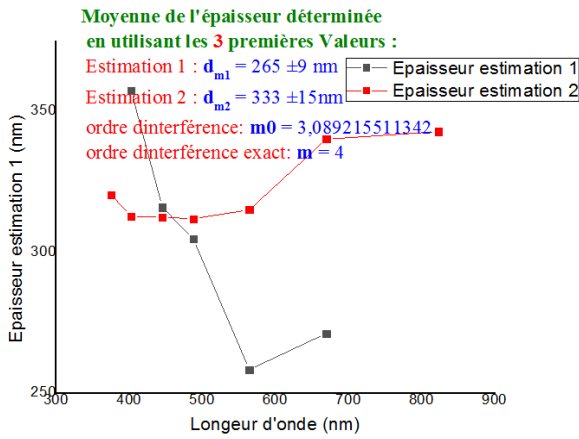
Figure III.5 : Estimation d'indice de réfraction des couches minces TiO_2 dopées Fe, (a) : TiO_2 pure 1, (B) : TiO_2 pure 2, (c) : TiO_2 (1% fer), (D) : TiO_2 (0.8% fer), (E) : TiO_2 (0.6% fer), (F) : TiO_2 (0.4% fer), (G) : TiO_2 (0.2% fer).



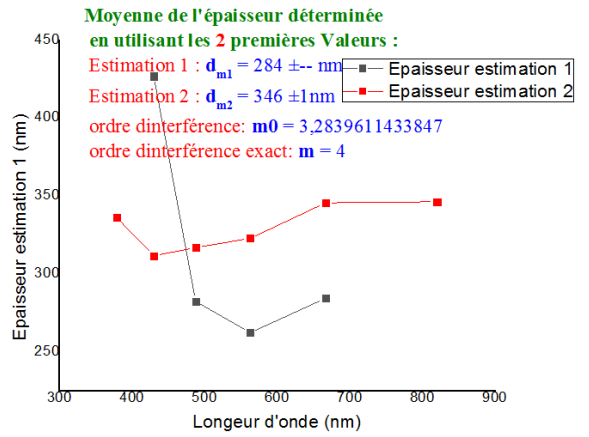
(a)



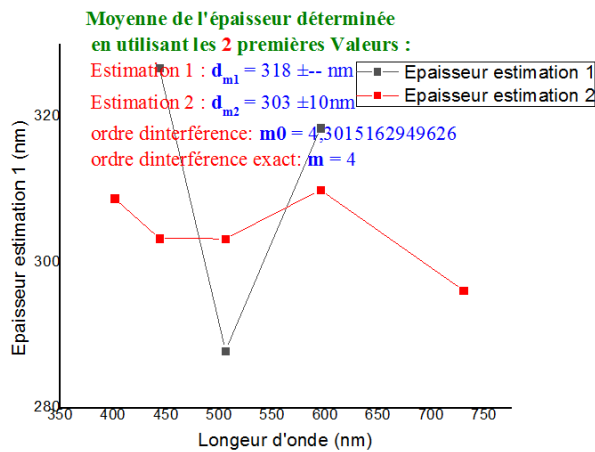
(b)



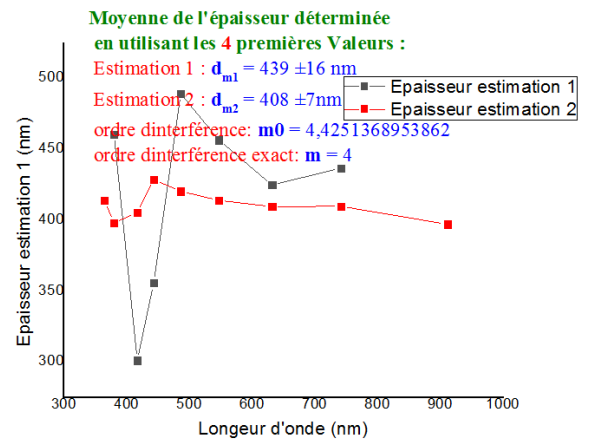
(c)



(D)



(E)



(F)

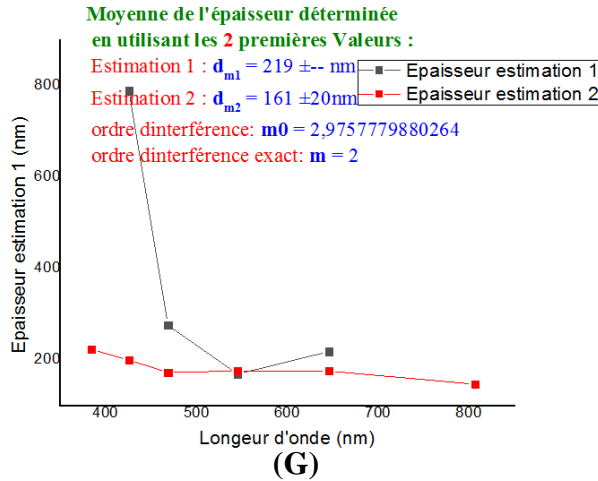


Figure III.6 : Courbes montrant l'épaisseur des couches minces d'oxyde de titane avec différents pourcentages de fer, **(a)** :TiO₂ pure 1, **(B)** :TiO₂ pure 2,**(c)** :TiO₂(1% fer), **(D)** :TiO₂(0.8% fer) , **(E)** : TiO₂(0.6% fer), **(F)** :TiO₂(0.4% fer), **(G)** : TiO₂(0.2% fer).

Détermination du coefficient d'absorption α :

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

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

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

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

Où

d : est l'épaisseur du film.

T : étant la transmittance.

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

$$(\alpha h\nu) = c(Eg - h\nu)^n \dots\dots\dots(6).$$

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

Est :

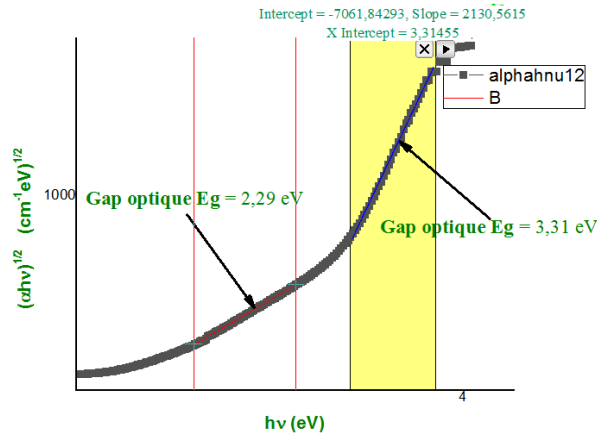
h ν : $1240/\lambda$.

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

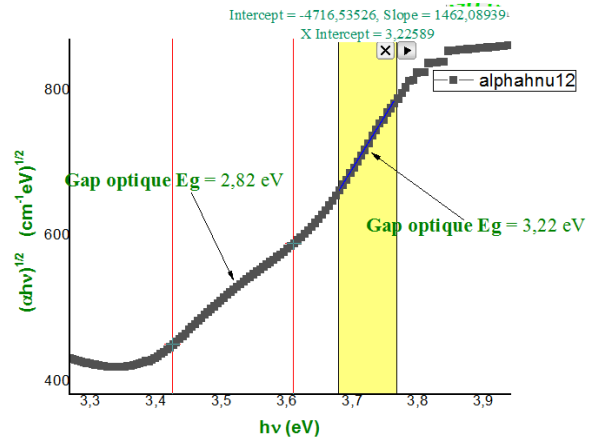
Eg : Le gap optique en(eV).

d : L'épaisseur de la couche en(nm).

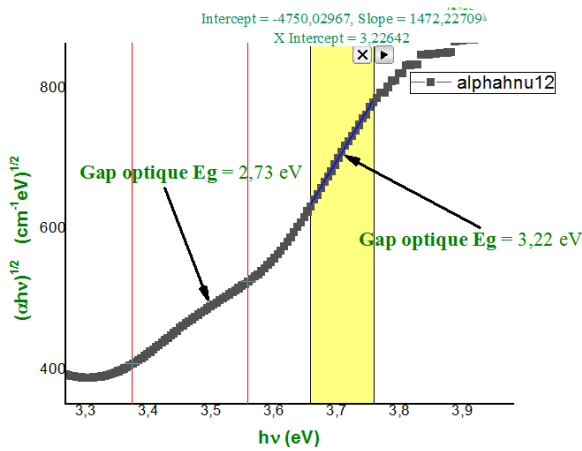
Ainsi le tracé de $(\alpha \cdot hv)^{1/2}$ en fonction de (hv) comme indiqué sur la figure (III.7) selon le modèle de Tauc, donne la valeur de la bande interdit indirecte. L'extrapolation de la partie linéaire du bord d'absorption à $(\alpha \cdot hv)^{1/2} = 0$, donne l'énergie de l'écart de la bande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



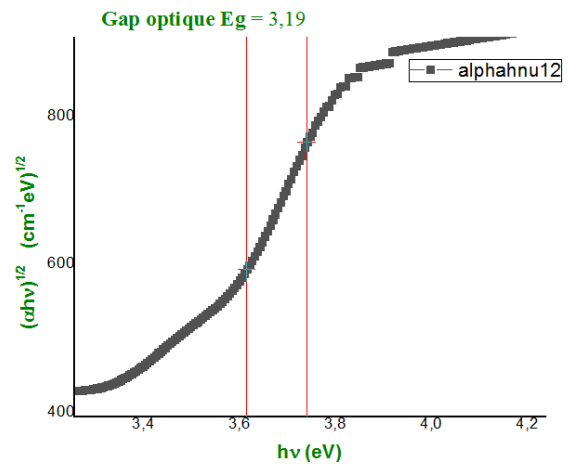
(a)



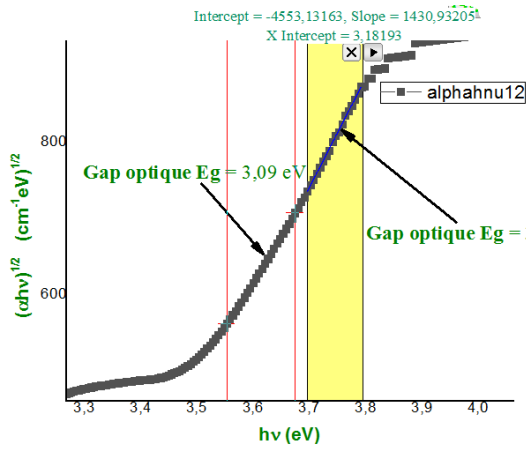
(B)



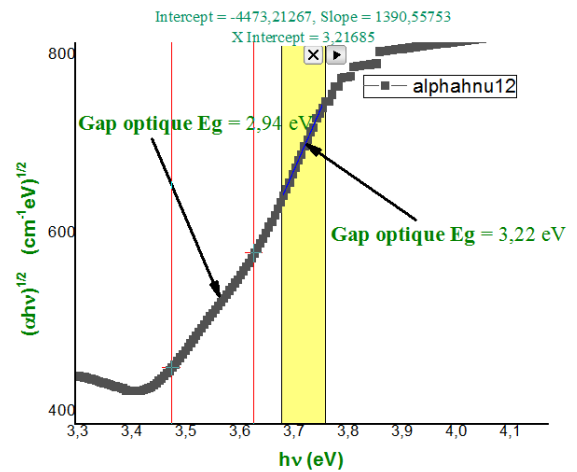
(C)



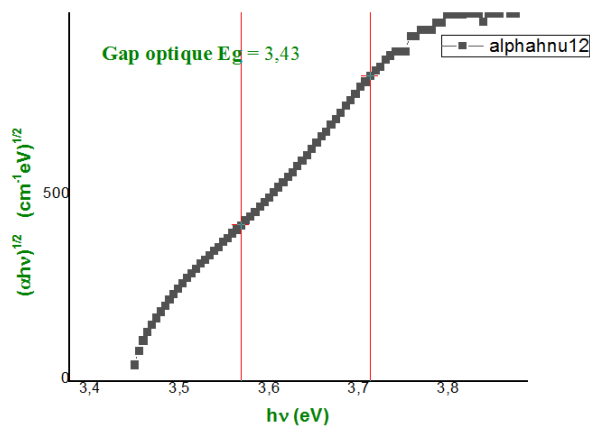
(D)



(E)



(F)



(G)

Figure(III.7) : les courbes des gaps optique des couches minces TiO₂ dopées Fe, (a):TiO₂pur1, (B) :TiO₂ pur 2,(c) :TiO₂(1%fer), (D) : TiO₂(0.8%fer), (E) : TiO₂(0.6%fer) , (F) :TiO₂(0.4%fer), (G) : TiO₂(0.2%fer).

C (%)	TiO ₂ pur 1	TiO ₂ pur2	(1%)Fe	(0.8%)Fe	(0.6%)Fe	(0.4%)Fe	(0.2%)Fe
E_g (ev)	3.31	3.22	3.22	3.19	3.18	3.22	3.22

Tableau III.1 : le gap optique de TiO₂ pur et Fe/TiO₂.

Les résultants obtenus dans le tableau(III.1) montrent clairement la diminution du gap optique en fonction des dopants (Fe) est atteint une valeur minimal ($E_g = 3.18eV$) pour (0.6%)/TiO₂. Cette diminution du gap favorise l'absorption de la lumière par photocataliseur dans le visible.

III.2 :Analyses par spectroscopie infrarouge FTIR

La plus part des fréquences de vibration des liaisons chimiques se trouvent dans le domaine Infra Rouge (IR) du rayonnement électromagnétique. Ainsi si on irradie une molécule par une onde électromagnétique dans ce domaine, il y aura une absorption de l'énergie incidente à chaque fois que la fréquence de celle-ci sera égale à une des fréquences de vibration de la liaison.

Les spectres de transmission pour l'IR sont obtenus par un balayage systématique, le nombre d'onde variant de 400 à 4000 cm⁻¹, et chaque fréquence absorbée caractérise un mode de vibration d'un type de liaison. Nous utiliserons cette propriété pour suivre l'évolution des liaisons Ti – O dans les couches minces, que nous voulons caractérisés.

En effet de manière générale le domaine haute fréquence correspond aux vibrations de l'eau et des molécules organiques, alors que les molécules organométalliques vibrent dans le domaine des basses fréquences.

Dans notre cas, nous intéressons aux vibrations des liaisons simples Ti – O et éventuellement des liaisons doubles Ti = O, nous devons donc considérer les basses fréquences. C'est dans la bande spectrale [400–800 cm⁻¹], que nous trouvons les vibrations de ces liaisons. En effet ce domaine a été attribué par Devitt et al [2] aux fréquences d'élongation (stretching) ν_{Ti-O} de la chaîne $-[Ti - O - Ti - O - Ti - O]-$.

D'après la littérature [3–4], les domaines des fréquences sont scindés en deux domaines : Le domaine [550–653 cm⁻¹] des fréquences d'élongation de la liaison Ti – O isolée. f

Le domaine [436–496 cm⁻¹] des fréquences d'élongation de la liaison Ti – O engagées dans une chaîne polymère $-[Ti - O - Ti - O - Ti - O]-$.

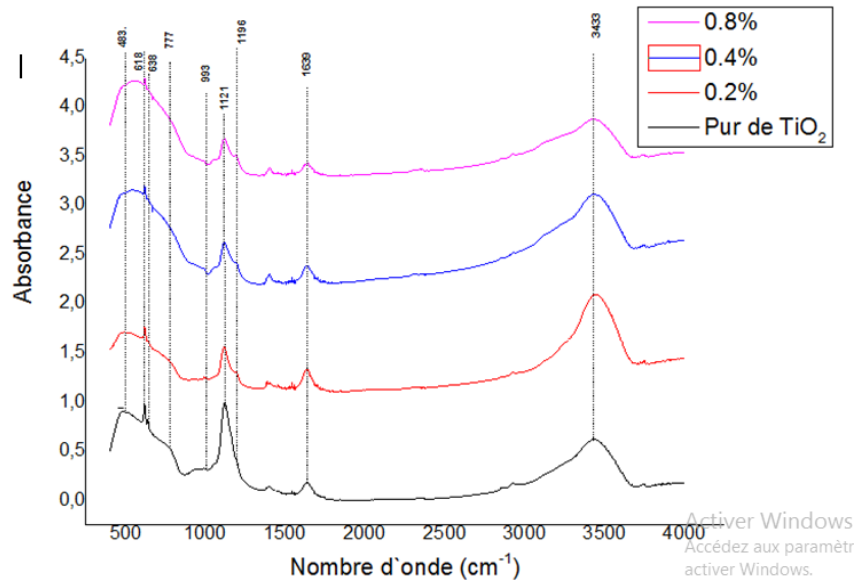


Figure III.8 : spectre infrarouge des couches minces TiO_2 pur et Fe/TiO_2 .

La figure III.8 présente les résultats de spectroscopie infrarouge des couches minces de TiO_2 obtenues pour différentes concentrations de dopage par Fe^{3+} . Bien que ces spectres ont été obtenus que dans le domaine classique des entre 400 et 4000 cm^{-1} . Les pics qui se situent à 483 cm^{-1} correspondent à la présence des liaisons Ti–O engagées dans une chaîne $-\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}-\text{O}-$ et par contre le pic à 618 et 638 cm^{-1} correspond à la présence de la liaison isolée Ti–O. En fonction de l'augmentation de concentration de dopant Fe^{3+} , nous constatons que l'intensité des pics d'absorbance diminue, ceci implique que le nombre des liaisons Ti–O–Ti diminue aussi ce qui va influencer sur la qualité cristalline de nos échantillons.

III.3. Test de mouillabilité :

Un appareil Digi-Drop équipé d'une caméra USB est utilisé pour mesurer l'angle de contact de l'eau sur les couches minces de TiO_2 et Fe/TiO_2 préparées. Le logiciel Visio Drop permet de numériser le contour de la goutte par traitement d'image. La figure (III.9) montre la forme typique d'une goutte de 3 μl sur les couches minces de TiO_2 dopé au TiO_2 et Fe sélectionnées et les résultats des mesures sont présentés dans le tableau(III.2) On peut noter que tous les films présentent un caractère hydrophile. D'après le tableau(III.2), le film mince de TiO_2 non dopé a un caractère hydrophile (avec un angle de contact de 21,7 °), tandis que les films minces de TiO_2 dopé au Fe présentent un caractère super-hydrophile (avec moins de 10,0°), tandis que le TiO_2 dopé au 0.6%Fe révèle un angle de contact minimal avec 5,2°. Il est confirmé que les ions Fe^{3+} remplaceront Ti^{4+} , donc pour la compensation de charge, des lacunes en oxygène seront générées [5,6]. Les lacunes d'oxygène produites sont probablement

favorables à l'adsorption d'eau [7]. La dissociation de l'eau a lieu exclusivement sur les sites de défauts associés aux lacunes en oxygène pour former des hydroxyles de surface à coordination unique ou à double coordination, ce qui entraîne la formation d'une surface hautement hydrophile [8]. De plus, les tests sont effectués sous illumination par la lumière visible et non sous ultraviolets (pas de photo-induction des films) et cette propriété unique (super-hydrophile) de la surface revêtue est fortement recommandée essentiellement en autonettoyant et en antibuée sur divers matériaux de construction sous lumière visible.

Cependant, il convient de souligner que l'angle de contact avec la surface dépend de plusieurs paramètres, tels que la rugosité de la surface, la nature du matériau, la composition chimique, la microstructure, la topographie de la surface et l'énergie libre de la surface [9-11].

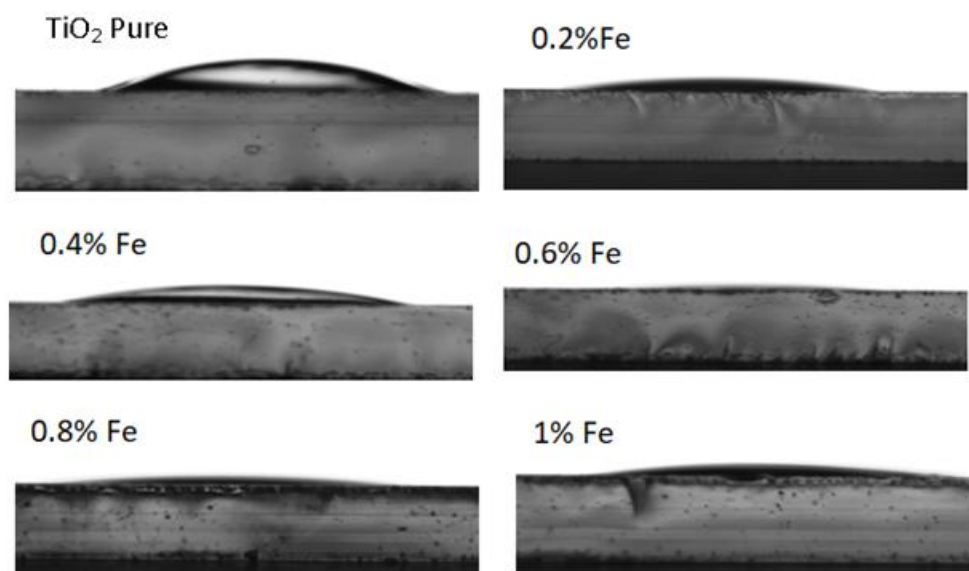


Figure III.9 : Angle de contact avec l'eau des films minces de TiO_2 et Fe/TiO_2 .

Tableau III.2 : angle de contact correspond ou couche Fe/TiO_2 .

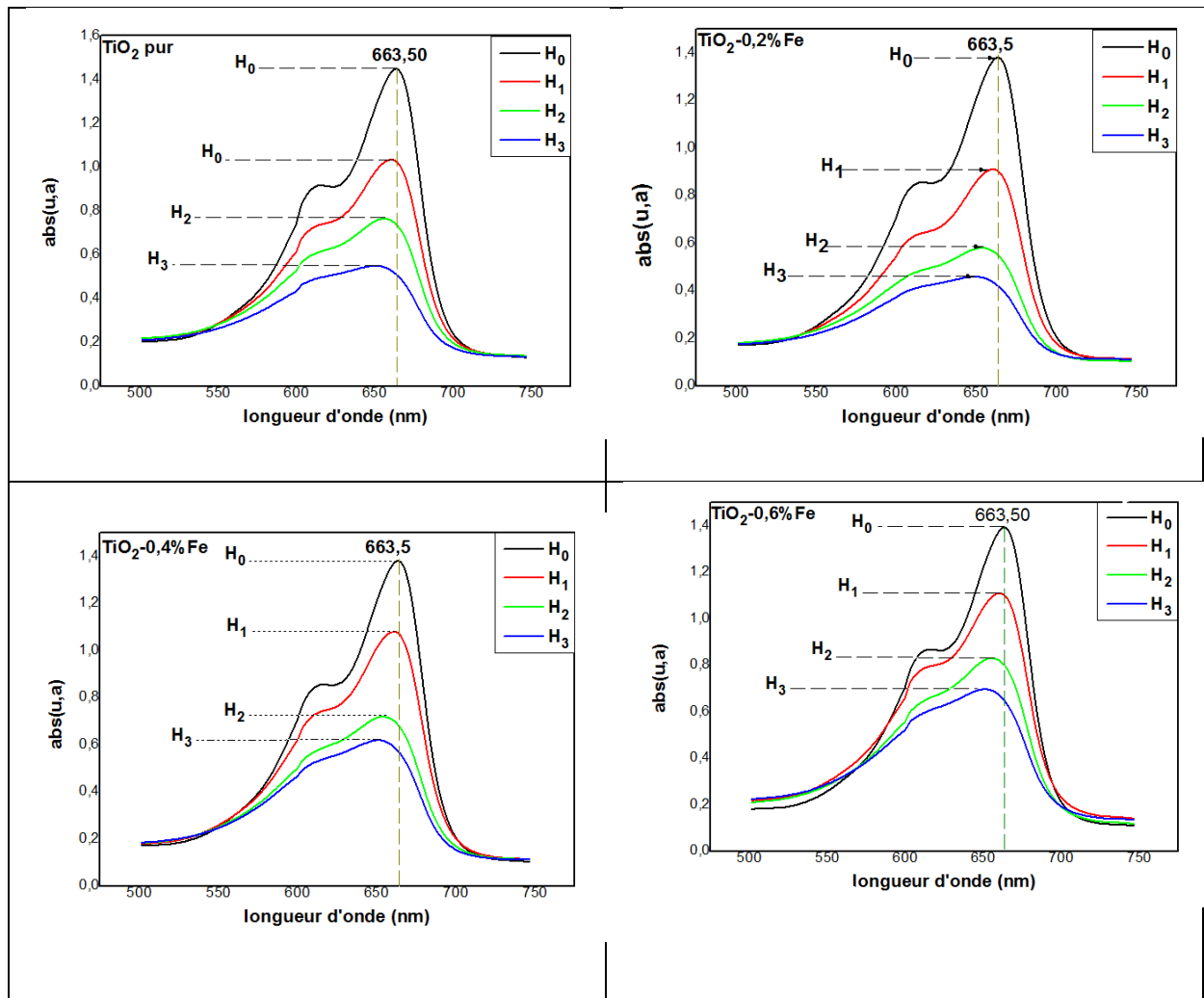
Solution solide	Contact angle (°)
Pure TiO_2	21.7
0.2%	9.4
0.4%	10.0
0.6%	5.2
0.8%	7.1
1.0%	6.7

III.4-Teste photocatalytique :

Afin de comparer l'efficacité photo-catalytique des films minces de Fe/TiO₂, le bleu de méthylène a été utilisé comme indicateur photocatalytique.

A des intervalles de temps donnés, une quantité de la solution de bleu de méthylène est prélevés pour analyser le maximum d'absorption à 663.5nm en utilisant un spectrophotomètre afin de quantifié le rendement photocatalytique. Les spectres d'absorption d'une solution de bleu de méthylène enregistrés en présence du film de TiO₂ en fonction du temps d'irradiation UV sont présentés figure(III.10)

On constate une diminution continue de l'absorbance de la solution du bleu de méthylène en fonction du temps d'irradiation UV.



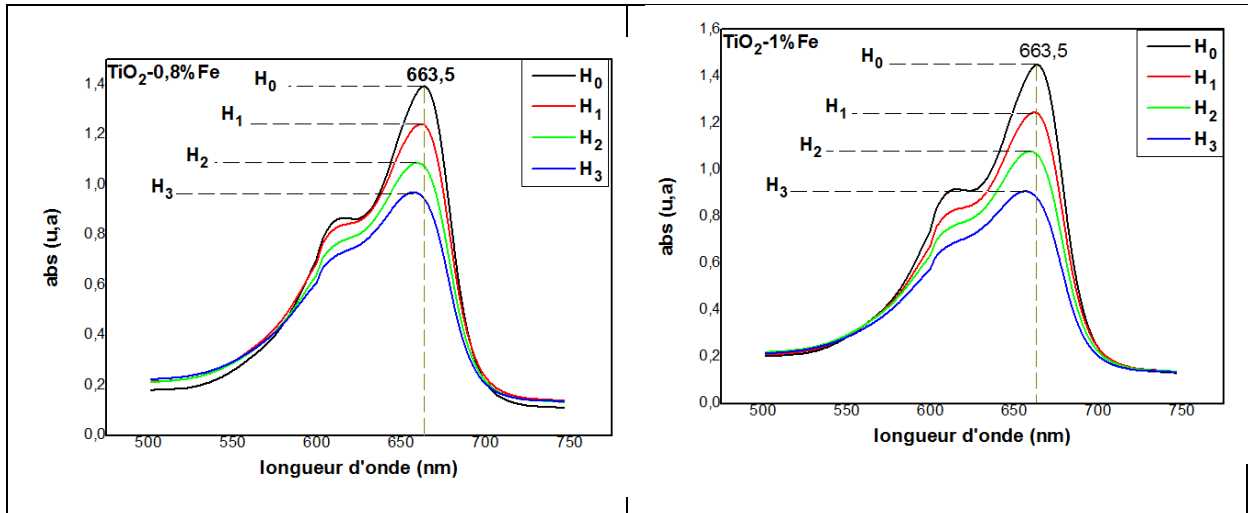


Figure III.10 : spectres d’absorption UV-vis d’une solution de bleu de méthylène.

On peut observer que le plus fort pic d’absorption du bleu de méthylène est à environ 663.5nm. l’intensité d’absorbance du bleu de méthylène diminue graduellement sous irradiation UV, ce qui indique que le bleu de méthylène a été photo dégradé. En outre, l’absorbance de solution de bleu de méthylène photo dégradée de film mince de 0.2%Fe/TiO₂ est la plus basse ce qui montre l’efficacité de dopage par le Fer (figure III.10).

Le taux de dégradation a été mesuré à l’aide de l’équation suivante :

$$\eta\% = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \dots \dots \dots (7)$$

Où **C₀** et **C_t** sont les concentrations de colorant **BM** a des temps **t = 0** et **t**, respectivement.

	TiO ₂ pure	TiO ₂ /0.2%Fer	TiO ₂ /0.4%Fe	TiO ₂ /0.6%Fe	TiO ₂ /0.8%Fe	TiO ₂ /1%Fe
H₀	1.448	1.381	1.381	1.394	1.391	1.448
H₁	0.999	0.910	1.080	1.110	1.242	1.245
H₂	0.764	0.580	0.719	0.831	1.088	1.078
H₃	0.549	0.459	0.619	0.697	0.970	0.908

Tableau III.3 : Pic d'absorption le plus élevé pour le bleu de méthylène pour chaque spectre de TiO₂ pur et Fe/TiO₂.

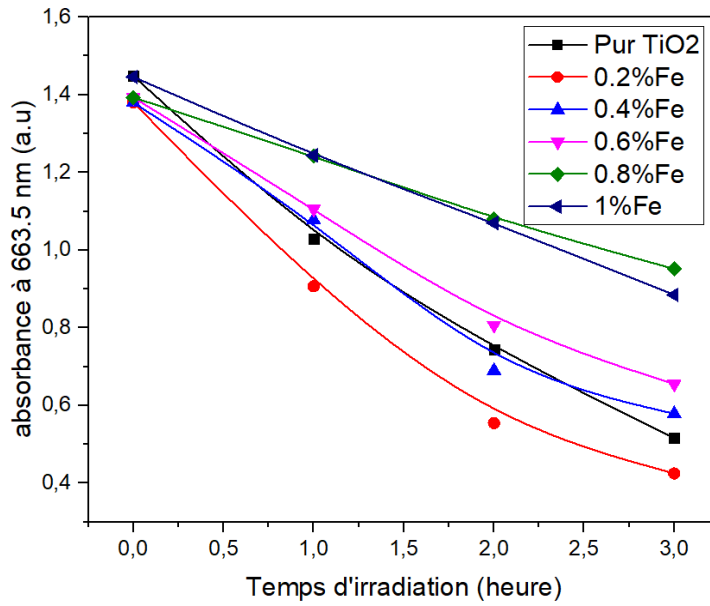


Figure III.11 : variation du pic de l'absorbance en fonction du temps d'irradiation.

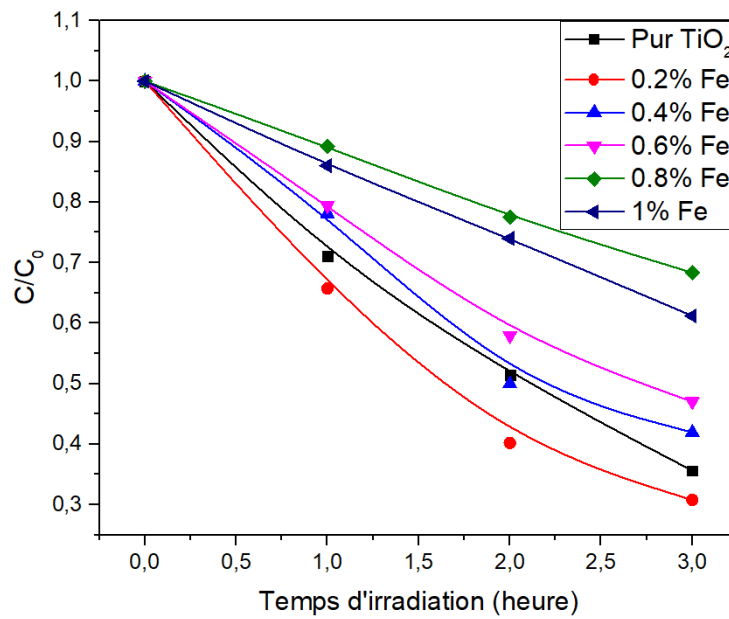


Figure III.12 : Normalisation de taux de dégradation en fonction de temps pour différentes concentration de TiO₂/Fe.

D'après la figure(III.12), Nous remarquons que la dégradation photocatalytique suit la cinétique de Langmuir-Hinshelwood, la constant de réaction K_{app} peut ce calcules à partir de l'équation suivante :

$$-\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = K_{app}t \dots\dots\dots(8)$$

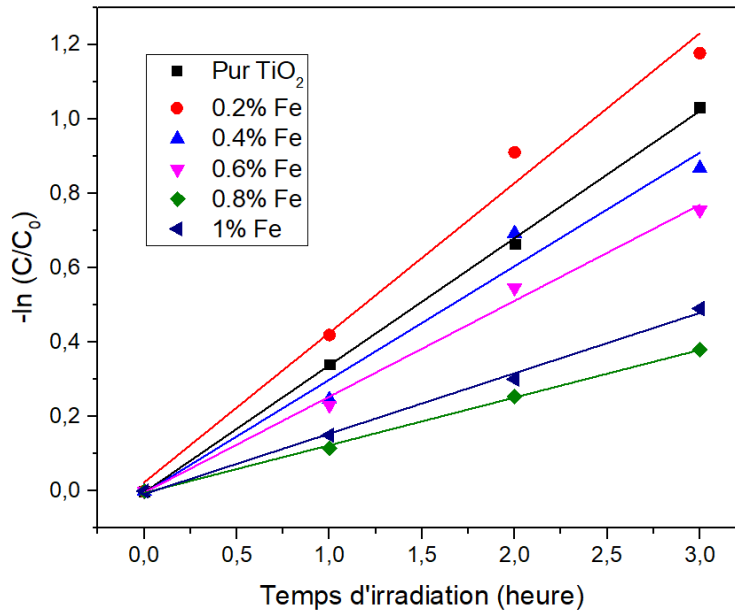


Figure III.13 : graphe correspond à la constante de la vitesse de réaction Fe/TiO₂.

Le tableau suivant montre les valeurs de K_{app} après un ajustement linéaire fait par le logiciel « origine » ;

Equation	$y = a + b \cdot x$					
Plot	TiO2 Pur	0.2% Fe	0.4% Fe	0.6% Fe	0.8% Fe	1% Fe
Weight	No Weighting					
Intercept	$-0,00366 \pm 0,01119$	$0,02342 \pm 0,05979$	$-0,0056 \pm 0,06568$	$-0,00404 \pm 0,02609$	$-0,00479 \pm 0,00613$	$-0,00789 \pm 0,01273$
Slope (K_{app})	$0,34194 \pm 0,00598$	$0,40244 \pm 0,03196$	$0,30518 \pm 0,03511$	$0,25789 \pm 0,01394$	$0,12817 \pm 0,00327$	$0,16236 \pm 0,00681$
Residual Sum of Squares	3,57848E-4	0,01021	0,01233	0,00194	1,0721E-4	4,63097E-4
Pearson's r	0,99969	0,99375	0,98702	0,99709	0,99935	0,99825
R-Square(COD)	0,99939	0,98755	0,97421	0,99419	0,9987	0,9965
Adj. R-Square	0,99908	0,98132	0,96132	0,99128	0,99804	0,99475

Pour voir réellement la variation de K_{app} en fonction du pourcentage de dopant, nous avons tracé l'histogramme suivant (figure III.14).

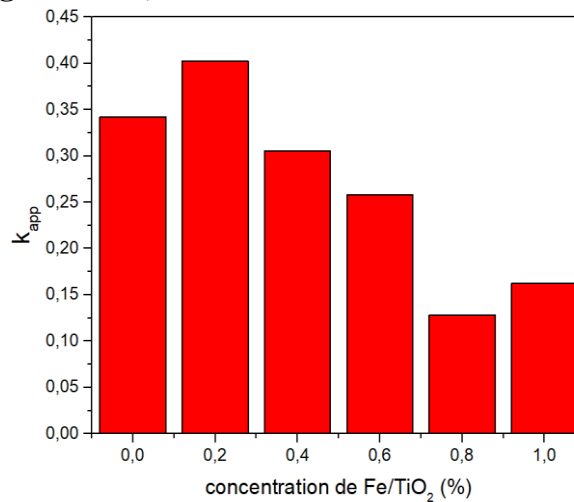


Figure III.14 : Variation de K_{app} en fonction de concentration de dopant (Fe) dans les couches minces de TiO₂.

Comme nous le savons, TiO_2 est un semi-conducteur et la lumière UV peut exciter les paires électron-trou.

Les radicaux générés sont les espèces avec un électron libre non apparié et sont le produit de la réaction des molécules adsorbées telles que O_2 ou H_2O avec les porteurs de charge. Les électrons et les trous peuvent se recombiner ou migrer vers la surface et initier la génération de radicaux. Les équations suivantes résument les différentes réactions survenues à partir du moment où le photon est absorbé par l'oxyde de titane jusqu'à ce que les porteurs atteignent la surface du catalyseur et lancent les réactions photocatalytiques.[12,13] .



D'après ces équations, nous remarquons que le principe de la réaction photocatalyse est basé sur la création des paires de charges électron/trous. Donc, la durée de vie de ces paires électron/trous et la création des défauts ponctuels comme les lacunes d'oxygène qui jouent un rôle important sur le rendement photocatalytique ont été l'objectif de ce travail. Le dopage par des ions de fer (Fe^{3+}) avec 3 coordinances qui doit être insérés en substitution à la place des ions de titane (Ti^{4+}) va créer une lacune d'oxygène et un électron libre ce qui va augmenter la durée de vie des paires électron/trous. Comme nous avons dit précédemment (cf .chapitre2), que la diffusion des ions de sodium (Na^+) va jouer le rôle de centre de recombinaison des e^-/h^+ et va jouer un rôle négatif sur le rendement photocatalytique.

D'après la figure(III.14), nous remarquons que le rendement a été amélioré pour les couches minces de 0.2% Fe/ TiO_2 et les ions de Fe^{3+} ont joué leur rôle et la nouvelle architecture des couches minces (3 couche dopée sur 3 couche non dopée) a amélioré le rendement photocatalyse avec succès.

BIBLIOGRAPHIE :

- [1] R. Swanepoel, «determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon, » *Journal of physics E:Scientific Instruments*, vol.16, p.1214, 1983.
- [2] Mc. Devitt and al, *Spectrochimica. Act.* 20 (1964) 799.
- [3] A. Larbot, Laaziz, J. Marignan, J.F. Quinson, *J. of Non-Crystalline Solids* 147 (1992) 157. 117
- [4] K. Chhor, J.F. Bocquet, C. Pommier, *Mater Chem Phys*, 32 (1992) 249. [112] J. D'Ans, P. Ten Bruggengate, A. Eucken, G. Joos, W.A. Roth, *Landolt-Börnstein* 6 II/8, Springer Verlag, Berlin (1965) 145.
- [5] B. Bharti, S. Kumar, H.-N. Lee, R. Kumar, *Scientific reports* 6 (2016) 32355.
- [6] J. Moser, M. Grätzel, R. Gallay, *Helvetica chimica acta* 70 (1987) 1596-1604.
- [7] M.A. Henderson, *Langmuir* 12 (1996) 5093-5098.
- [8] T. Watanabe, S. Fukayama, M. Miyauchi, A. Fujishima, K. Hashimoto, *Journal of sol-gel science and technology* 19 (2000) 71-76.
- [9] G. Kenanakis, E. Stratakis, K. Vlachou, D. Vernardou, E. Koudoumas, N. Katsarakis, *Applied Surface Science* 254 (2008) 5695-5699.
- [10] M. Shaban, M. Zayed, H. Hamdy, *RSC Advances* 7 (2017) 617-631.
- [11] N. Tarwal, P. Patil, *Applied Surface Science* 256 (2010) 7451-7456.
- [12] Rauf, M.A., M.A. Meetani, and S. Hisaindee, An overview on the photocatalytic degradation of AZO dyes in the presence of TiO₂ doped with selective transition metals. *Desalination*, 2011. **276**(1): p. 13-27.
- [13] Cheng, M., et al., «Hydroxyl radicals based advanced oxidation processes (AOPs) for remediation of soils contaminated with organic compounds: A review. *Chemical Engineering » Journal*, 2016. **284**: p. 582-598.

Conclusion générale

Conclusion générale :

Le travail présenté dans ce mémoire a porté sur l'élaboration et la caractérisation des films minces de TiO_2 dopé de fer (Fe^{3+}) déposées sur des substrats en verre. Les couches minces de dioxyde de titane TiO_2 ont été préparées par le procédé trempage-tirage de la méthode Sol-Gel. La solution de dépôt est homogène, stable dans le temps et de couleur transparente. Les paramètres retenus pour suivre l'évolution des propriétés structurales et optiques de ces couches minces d'oxyde de titane sont les concentrations de l'élément dopant. Pour cela on a élaboré la solution de TiO_2 dopée avec différentes teneur de Fe^{3+} (0.2%, 0.4%, 0.6%, 0.8% et 1%). Les échantillons obtenus sont recuits à une température de 450 °C.

L'analyse par diffraction X des couches minces élaborées montre que les couches minces de TiO_2 non dopée et dopée Fe cristallisent dans la structure anatase.

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

Les spectres de transmission des couches minces d'oxyde de titane indiquent que les films minces d'oxyde de titane sont transparents dans le visible et opaques dans l'UV. Le calcul de l'indice de réfraction, l'épaisseur et le gap optique des couches minces de TiO_2 dopées Fe à partir des spectres de transmittance. On peut conclure que le gap optique des couches minces d'oxyde de titane (TiO_2) est affecté par le type du dopant. Les valeurs de la bande interdite des couches minces de TiO_2 dopées diminuent de 3,32 eV à 2,22 eV.

Le test de la mouillabilité des couches minces de TiO_2 été réalisé sous irradiation Visible pour voir l'effet du dopant sur la mouillabilité des surfaces. Nous observons que les couches de TiO_2 dopée Fe est super hydrophile.

Le test photocatalytique sur le bleu de méthylène montre l'efficacité de dopage et nous avons observé que les échantillons 0,2%Fe augmentent l'efficacité photo catalytique ce que montre bien l'efficacité de cette nouvelle architecture des couches minces (3couche dopées sur 3 couches non dopées de TiO_2).

Résumé

Des couches minces de dioxyde de titane TiO_2 dopée par Fe^{3+} ont été déposées avec succès par la technique sol-gel (dip-coating) sur des substrats en verre et est recuit à 450°C . Nous avons mis en évidence l'influence, du taux de dopant sur les propriétés optiques, structurales et morphologiques des couches minces. L'analyse avec la spectroscopie infrarouge FTIR montre la présence des liaisons $\text{Ti}-\text{O}$ engagées dans une chaîne $-\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}-\text{O}-$ et la présence de la liaison $\text{Ti}-\text{O}$ isolée. Les couches minces élaborées présentent une bonne transmission optique environ 87% dans le visible. Aussi, le dopage par Fe^{3+} a diminué le gap optique. Le test de mouillabilité des couches minces de Fe/TiO_2 montre le caractère superhydrophile des surfaces comparatives à TiO_2 pur qui est hydrophile. Le meilleur rendement photocatalytique est obtenu pour les échantillons 02% Fe/TiO_2 ce qui prouve l'efficacité du dopage par Fe^{3+} .

Les Mots Clés : couches minces, dioxyde, photocatalytique, TiO_2 , substrats, dopage Fe.

ملخص

تم ترسيب طبقات رقيقة من ثاني أكسيد التيتانيوم TiO_2 المطعمة بالحديد بنجاح بواسطة تقنية sol-gel (غمس ; الطلاء) على الركائز الزجاجية وتصلبها على درجة حرارة 450 درجة مئوية. لقد أظهرنا تأثير مستوى المطعم على الخصائص البصرية والهيكلية والمورفولوجية للأغشية الرقيقة. يوضح التحليل باستخدام التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء (FTIR) وجود روابط $Ti - O$ المشاركة في سلسلة $[Ti - O - Ti - O - Ti]$ ووجود رابطة $Ti - O$ المعزولة. تتمتع الطبقات الرقيقة المطورة بنقل بصري جيد بنحو 87% في الصورة المرئية. أيضا ، Fe^{3+} المنشطات يقلل من الفجوة البصرية. يُظهر اختبار قابلية التبلل للأغشية الرقيقة Fe / TiO_2 الطابع الفائق السطحي للأسطح مقارنةً بالـ TiO_2 النقي المحب للماء. يتم الحصول على أفضل إنتاج حفاز ضوئي لعينات $0.2\%Fe / TiO_2$ ، مما يثبت فعالية Fe^{3+} المنشطات.

الكلمات المفتاحية: طبقات رقيقة، ثاني أكسيد ، حفاز ضوئي، TiO_2 ، ركائز. التطعيم بالحديد.

Abstract

Thin layers of Fe³⁺ doped TiO₂ titanium dioxide were successfully deposited by the sol-gel (dip-coating) technique on glass substrates and annealed at 450 ° C. We have demonstrated the influence of the dopant level on the optical, structural and morphological properties of thin films. The analysis with FTIR infrared spectroscopy shows the presence of Ti - O bonds involved in a chain - [Ti - O - Ti - O - Ti - O] - and the presence of the isolated Ti - O bond. Thin layers developed have good optical transmission about 87% in the visible. Also, Fe³⁺ doping decreases the optical gap. The wettability test of the Fe / TiO₂ thin films shows the superhydrophilic character of the surfaces compared to pure TiO₂ which is hydrophilic. The best photocatalytic yield is obtained for the 0.2% Fe / TiO₂ samples, which proves the effectiveness of Fe³⁺ doping.

Keywords: thin layers, dioxide, photocatalytic, TiO₂, substrates. Fe Doping.