



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET
POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET
DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE ABBES LAGHROUR KHENCHELA
FACULTE 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 :

*Préparation et caractérisation des
couches minces mixtes $\text{SnO}_2 / \text{TiO}_2$ par
voie sol-gel*

Dirigé par : M. BENSOUICI Fayçal

Réalisé par :

- KEZIZ Soumia
- ZEDIRA Zineb

Membres de jury :

- | | |
|-----------------------------|-----------|
| • Prof. DJELLOUL Abdelkader | Président |
| • Dr. IAICHE Sabrina | Examineur |

Présenté le : /09/ 2020

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

A mes très chers parents qui m'ont toujours soutenu,

aimé et encouragé,

A mes chers frères et sœurs

A Mon binôme Zedira zineb

A toute ma famille et belle famille

A tous ceux qui me sont chers.

Soumia

Dédicace

Je dédie ce travail

A ALLAH: Louange et Gloire à DIEU le tout puissant qui m'a permis de mener à bien ce travail

A ma mère: Ma douce et tendre mère, Quoi que je fasse, je ne pourrais te rendre ce que tu as fait pour moi. Si je suis arrivée là, C'est bien grâce à toi. Je ne serai jamais devenu la personne que je suis aujourd'hui sans elle. Que dieu te donne longue vie et te protège.

A mon père: Qui nous a quittés avant de voir aboutir le fruit de ses prières et de ses sacrifices, merci de m'avoir transmis ta volonté de fer, et la rage de vaincre, ta mémoire restera à jamais gravée dans mon cœur.

A mes très chères sœurs et frères: Hadjer, Kawther, Baraa, Adnane, Abdelrahmen, qui étant à mes côtés dans les Meilleurs moments comme dans les mauvais, je ne peux exprimer à travers ses lignes tous mes sentiments d'amour et de tendresse envers vous.

Mon mari Mouldi...tes sacrifices, ton soutien moral, ta gentillesse sans égal, ta profond attachement m'ont permis de réussir mes études.

A mes yeux mes enfants: Meriem Assil et Youcef je suis désolé pour tous le temps quand je n'étais pas avec vous, mais après tout ce sacrifice je suis fier d'être vos maman

A toutes mes camarades de promotion,

Enfin, je dédie ce travail à mon binôme et amie KEZIZ Soumia qui m'a encouragé quand j'étais au plus bas de mon moral, qui s'est battue à ma place quand je n'avais plus la force... tout le mérite te revient ma très chère amie.

Zineb

Remerciements

*En préambule à ce mémoire nous remercions **ALLAH** qui nous a aidé et nous a donné la patience et le courage durant ces longues années d'étude.*

*Le professeur **Djelloul Abdelkader**, Vous nous avez fait l'honneur de présider le jury de cette thèse. Veuillez trouver ici le témoignage de notre profond respect et de notre sincère reconnaissance.*

*Madame **Sabrina IAICHE**, Vous nous avez fait l'honneur d'examiner et de juger ce travail et nous avons eu la chance d'être vos étudiantes. Veuillez trouver ici le témoignage de notre profond respect.*

*Nous remercions notre promoteur de thèse **MR. Dr ; BEN SOUCI Fayçal** d'avoir accepté d'encadrer notre travail et pour l'orientation, la confiance, la patience qui ont constitué un apport considérable sans lequel ce travail n'aurait pas pu être mené au bon port.*

*Ce travail a été réalisé au niveau du laboratoire de l'université abbes laghrour de la wilaya de Khenchela, Nous remercions **MADAM. GASSMI Meriem** et tout le personnel pour nous avoir accueillis au sein de leur laboratoire.*

Enfin, un immense merci à, mes parents nos camarades de promotion, nos amies et nos collègues de travail pour les encouragements et soutiens inaltérables, sans qui ce travail de thèse n'aurait pas été possible.

Merci à tous et à toutes.

Table des matières

Liste des tableaux.....	I
Liste des figures.....	II
Introduction générale.....	1
Références.....	4

Chapitre I :Etude bibliographique

I.1.Les oxydes transparents conducteurs (TCO)	5
I.2.Le dioxyde de titane.....	7
I.2.1. Structures cristallines	7
I.2.1.1. La phase rutile.....	8
I.2.1.2.La phase Anatase.....	9
I.2.1.3.La phase brookite	9
I.2.2.Les caractéristiques optiques et électroniques	11
I.2.3 Les applications du TiO ₂	11
I.3.Le dioxyde d'étain	13
I.3.1.Structure cristallographique	13
I.3.2.Propriétés physico-chimiques	14
I.3.3.Propriétés électroniques (Structure électronique de bande).....	14
I.3.4.Propriétés électriques	15
I.3.5.Propriétés optique	16
I.3.6.Rôle du traitement thermique sur les propriétés du SnO ₂	16
I.3.7.Les applications de l'oxyde d'étain.....	17
I.4.Couches minces.....	20
I.4.1.Définition d'une couche mince.....	20
I.4.2.Les étapes de formation d'une couche mince.....	20
I.5.Méthodes de dépôt des couches minces.....	21
I.6.Dépôt de couches minces par voie sol-gel	22
I.6.1.Introduction.....	22
I.6.2.Principe du procédé sol-gel.....	22
I.6.3.Précurseurs	24
I.6.4.Mécanismes réactionnels	25
a) L'hydrolyse	25
b) la condensation.....	25

I.6.5. Paramètres influençant la cinétique des réactions chimiques	25
I.6.6. Transition sol-gel	26
I.6.7. Les principales techniques de dépôt de couches minces par voie sol-gel	27
I.6.7.1. Centrifugation ou spin-coating[48]	27
I.6.7.2. Dip-Coating (ou trempage-tirage) [50]	28
I.6.8. Les avantages et les inconvénients du procédé sol gel.....	30
I.7. La photocatalyse hétérogène	31
I.7.1. Définition	31
I.7.2. Les semi-conducteurs actifs en photocatalyse hétérogène	31
I.7.3. Principe et mécanisme de la photocatalyse hétérogène	33
I.7.4. Cinétique de la photocatalyse hétérogène	37
I.7.5. Paramètres affectant l'activité photocatalytique	39
I.7.6. Les avantages et les inconvénients de la photocatalyse hétérogène.....	40
Références	42

Chapitre II : Procédures expérimentales et méthodes de caractérisation

II.1. Élaboration des couches minces mixtes SnO ₂ /TiO ₂	49
II.1.1. Procédure de nettoyage des substrats.....	49
II.1.2. Préparation des solutions	50
II.1.3. Dépôt des couches minces mixtes élaborées à partir de sol par la technique «Dip- Coating»	51
II.1.4. Séchage et recuit des couches minces.....	55
II.1.4.1. Séchage des couches minces SnO ₂ /TiO ₂	55
II.1.4.2. Le recuit des couches minces.....	56
II.2. Techniques de caractérisation.....	56
II.2.1. Caractérisations Structurales.....	56
II.2.1.1. La diffraction des rayons X (DRX)	56
II.2.2. Caractérisation optique	60
II.2.2.1. Spectroscopie UV Visible.....	60
II.2.3. Spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier:	62
II.2.4. Test photocatalytique.....	64
Références	66

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1 Analyse structurale par diffraction de rayon X « DRX »	68
III.1.1 Microstructure de SnO ₂	68
III.1.2 Détermination de la taille des cristallites.....	69
III.1.3 microstructure de TiO ₂	70

Table des matières

III.2 Propriétés Optiques	71
III.2.1 Spectroscopie UV- Visible.....	71
III.3. Test photocatalytique	74
Conclusion générale.....	79

Liste des tableaux

Chapitre I : Etude bibliographique

Tableau I.1: Comparaison des propriétés physiques et thermodynamiques des différentes phases du dioxyde de titane.	10
Tableau I.2: Comparaison des propriétés optiques et électroniques des différentes phases du dioxyde de titane.	11
Tableau I.3: Les données physico-chimiques essentielles de l'oxyde d'étain.	14
Tableau I.4: Effet de la température de recuit sur les propriétés des couches minces de dioxyde d'étain non dopé préparé par la technique de pyrolyse par spray sur les propriétés cristallographiques et optiques	17
Tableau I.5: Liste des semi-conducteurs utilisés en photocatalyse.....	33

Chapitre II : Procédures expérimentales et méthodes de caractérisation

Tableau II.1: Différents produits chimiques utilisés pour l'élaboration des couches minces mixtes SnO ₂ /TiO ₂ par sol-gel.....	50
Tableau II.2: Conditions expérimentales de dépôt des couches minces mixtes SnO ₂ /TiO ₂	53
Tableau II.3 : Caractéristiques physico-chimiques du Bleu de méthylène.....	64

Chapitre III : Résultats et discussion

Tableau III.1 : La taille des cristallites de différentes couches minces SnO ₂ élaborées à différentes température de séchage.	70
Tableau III.2: Gap optique des différentes multicouches SnO ₂ /TiO ₂	73
Tableau III.3 : Pic d'absorption le plus élevé pour le bleu de méthylène pour chaque spectre de SnO ₂ /TiO ₂	76
Tableau III.4 : Pourcentage de dégradation de bleu de méthylène.....	77
Tableau III.5: Constantes de vitesse obtenues à partir du modèle de premier ordre.....	78

Liste des figures

Chapitre I : Etude bibliographique

Figure I.1: La transparence des matériaux dans le domaine du visible 6

Figure I.2: Evolution de la résistivité des films minces de SnO₂, ZnO et In₂O₃ déposés sur substrat de verre 6

Figure I.3: Limites de réaction des transitions de phase dans le TiO₂ 8

Figure I.4: Structure de la phase rutile du TiO₂ 8

Figure I.5: Structure de la phase anatase du TiO₂ 9

Figure I.6: Structure de la phase brookite du TiO₂ 10

Figure I.7: Spectre de réflectance du TiO₂ 11

Figure I.8: maille élémentaire du réseau de l'oxyde d'étain 13

Figure I.9: La structure électronique des bandes de SnO₂ 15

Figure I.10: Transmittance, réflectance et absorbance du SnO₂ d'après 16

Figure I.11: Principe de la réaction du CO avec une surface de SnO₂ 19

Figure I.12: Diagramme des étapes du procédé de fabrication des couches minces 21

Figure I.13: Présentation des principaux procédés de dépôt de couches minces 21

Figure I.14: Principe du procédé sol-gel : (a) films à partir d'un sol colloïdal ; (b) poudre à partir d'un sol colloïdal transformé en gel 24

Figure I.15: Evolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel 27

Figure I. 16: Dépôt de couches minces par le procédé de centrifugation ou spin-coating. 28

Figure I.17: Les étapes de la technique dip-coating 29

Figure I.18: Schéma du processus de revêtement par immersion en régime permanent, montrant les étapes séquentielles du développement structural résultant de drainage accompagné d'une évaporation du solvant, de réactions de condensation continues et d'un effondrement capillaire. 29

Figure I. 19: Comparaison du spectre solaire et du spectre d'adsorption du TiO₂ 33

Figure I.20: Principe général de la photocatalyse hétérogène 35

Figure I.21: Recombinaison des charges photo induites 36

Figure I.22: Piégeage des électrons en surface ou en profondeur. 36

Figure I.23 : Vitesse de la dégradation photocatalytique en fonction de la concentration de polluant en équilibre 38

Figure I.24: Influence de la température sur la vitesse de la réaction photocatalytique. 39

Chapitre II : Procédures expérimentales et méthodes de caractérisation

Figure II.1: Procédure de nettoyage des substrats dans un bain à ultrasons. 50

Figure II .2 : Méthode de préparation de la solution par agitation magnétique. a) TiO ₂ , b) SnO ₂ ,c)Solution de SnO ₂ agitée à l'aide d'un agitateur.	51
Figure II.3 : Dispositif de dépôt des couches minces par dip-coating.	52
Figure II.4: Différentes étapes de préparation des couches minces d'oxyde de titane	54
Figure II.5: Différentes étapes de préparation des couches minces d'oxyde d'étain.	55
Figure II.6 : Four utilisé pour traitement thermique.	56
Figure II.7: Principe de la loi de Bragg	57
Figure II.8: Géométrie de détection du diffractomètre.	58
Figure II.9 : Représentation des largeurs intégrale (notée β) et à mi-hauteur FWHM (notée 2ω ou H) d'un profil de raie.	59
Figure II.10 : SpectroScan 80D UV-visible Spectrophotométrie.	60
Figure II.11 : Représentation schématique du spectrophotomètre UV Visible	61
Figure II.12 : Schéma de principe d'un spectromètre IR à transformée de Fourier avec un montage de Michelson	63
Figure II.13 : Structure chimique de bleu de méthylène.....	64
Figure II.14 : Montage utilisé.	65

Chapitre III: Résultats et discussions

Figure III.1 : Spectres de diffraction des RX des couches minces SnO ₂ déposées à différentes températures de séchages (100°C, 200°C, 300°C et 400°C).....	69
Figure III.2 : Spectre DRX des couches minces TiO ₂ sur substrat de silicium en fonction de la température de recuit.	71
Figure III.3 : Spectres de transmission optique des films minces mixtes SnO ₂ /TiO ₂ en fonction de la longueur d'onde.....	72
Figure III.4 : Variation de $dT/d\lambda$ en fonction de longueur d'onde.	73
Figure III.5 : Présentation de gap global des couches minces mixtes SnO ₂ /TiO ₂	74
Figure III.6 : Dégradation de bleu de méthylène après 4h de nous multicouches.	75
Figure III.7 : Spectres d'absorption UV-vis d'une solution de bleu de méthylène.	76
Figure III. 8: Le taux de dégradation en fonction du temps pour les déférentes multicouches.	77
Figure III. 9: Graphe correspond à la constante de la vitesse de réaction.	78

*Introduction
générale*

Introduction générale

Les couches minces solides représentent une classe de matériaux qui suscite un intérêt tant du point de vue fondamental que technologique de plus en plus grandissant depuis le début des années 80. Elles peuvent être élaborées à partir de matériaux conducteurs, isolants, semi-conducteurs et polymères. L'épaisseur des films déposés sur des substrats peut varier d'un plan atomique (quelques Angströms) à plusieurs micromètres. Des efforts importants ont été accomplis dans le domaine des couches minces d'oxydes conductrices transparentes (OTC). L'existence de la double propriété, des OTC : conductivité électrique et transparence dans le visible, fait d'eux des candidats idéaux pour des applications en optoélectronique, en photovoltaïque ou encore en fenêtres électro-chromiques [1].

Durant ces dix dernières années, le nombre de travaux sur le TiO_2 et le SnO_2 a fortement augmenté. Le choix de ces deux oxydes, TiO_2 et SnO_2 , est en rapport avec le fait que ces oxydes s'avèrent les plus appropriés pour la plupart des applications environnementales courantes.

Le dioxyde de titane est le semi-conducteur qui présente les meilleures performances photocatalytiques et qui a fait l'objet d'études intensives du fait de son accessibilité, de son coût modéré, de sa non-toxicité et de sa stabilité chimique. 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.

Le dioxyde d'étain (SnO_2) connu sous le nom de cassitérite à l'état naturel, cristallise selon la structure tétragonale type rutile est un important semi-conducteur de type n possédant une large bande interdite. Le dioxyde d'étain (SnO_2), est un matériau qui appartient à la famille des oxydes transparents et conducteurs (OTC), est le premier conducteur transparent abondamment commercialisé. La non-toxicité et l'abondance sur la Terre de ses composants font de lui un candidat idéal comme contact électrique transparent pour des applications électroniques, optiques et catalytiques. En effet, ce type de matériau permet de faire un compromis entre une transparence dans le visible et une bonne conductivité électrique, mais il est aussi connu pour sa réflectivité dans l'infrarouge et ses applications aux capteurs de gaz.

Les oxydes mixtes suscitent depuis longtemps un grand intérêt technologique et industriel. Grâce à leurs propriétés diversifiées et aussi à leur stabilité thermique, ces oxydes mixtes peuvent être utilisés soit comme supports soit directement comme catalyseurs (Ex. :

TiO₂-SnO₂) domaine qui nous intéresse plus particulièrement. Les couples d'oxyde TiO₂/SnO₂ attirent beaucoup d'attention. Une approche efficace pour réaliser la séparation (électron-trou) photo-générées est l'accouplement de deux oxydes avec des bandes de conduction et de valence appropriée. Un tel couple d'oxydes peut augmenter l'efficacité photo-catalytique en réduisant sensiblement la vitesse de recombinaison des paires électron-trou [2].

Le domaine des couches minces par voie sol-gel offre des perspectives intéressantes comparées aux procédés de traitement classiques (traitement sous vide), car il apporte une alternative pour un certain nombre d'applications. D'autre part, la technologie sol-gel peut être combinée avec succès avec d'autres méthodes de dépôt des films minces.

Dans le cadre de ce travail nous nous sommes plus particulièrement intéressés à sol-gel. Les nombreux avantages offerts par ce procédé (disponibilité du dispositif de déposition au niveau du Laboratoire de l'université Abbes Laghrour kenchela, simplicité, moindre coût, bonne homogénéité des films fabriqués) justifient largement le choix de cette méthode.

L'objectif principal de ce mémoire consiste à l'élaboration des multicouches SnO₂/TiO₂ par la méthode Sol-Gel et l'effet de l'ordre de la position des couches minces d'oxyde de titane (TiO₂) et des couches minces d'oxyde de l'étain (SnO₂) sur la microstructure et de l'étude de l'activité de ces catalyseurs dans la technique photocatalytique avec l'analyse des propriétés optiques des multicouches par UV-Vis.

En plus de l'introduction, de la conclusion et des références bibliographiques, le contenu du manuscrit est présenté sous forme de trois chapitres.

Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique sur les TCO d'une manière générale, et la description des deux matériaux étudiés dans leurs aspects fondamentaux, à savoir les structures du réseau cristallin, principales propriétés physico-chimiques et diverses applications technologiques. Puis on présente le procédé sol gel comme technique d'élaboration (chimie douce) des couches minces oxydes. L'application de ce procédé à la préparation de ce type des films est alors présentée. A la fin de ce chapitre on décrit les principes de base de la photocatalyse hétérogène et les paramètres physico-chimiques influençant l'efficacité photocatalytique lors de la dégradation des polluants.

Introduction générale

Dans le deuxième chapitre nous présenterons la technique utilisée pour le dépôt de couches minces SnO₂ ainsi que les différentes étapes expérimentales suivies. Enfin nous citons les différentes techniques utilisées pour la caractérisation de nos films minces.

Le troisième chapitre s'intéresse à la discussion et l'analyse des résultats obtenus de (XRD, UV visible, test photocatalytique).

Références

- [1] FARIDA, Melle MEDJALDI. Préparation et caractérisation de couches minces d'oxyde de titane (TiO_2) et du couple d'oxydes ($\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$). 2012. Mémoire de Magister, Université Mentouri-Constantine.
- [2] LOUALI Sabrina. Élaboration et étude des propriétés physiques du couple d'oxydes $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ en couches minces. 2016. Mémoire de master. Université Larbi Tebessi – Tébessa.

Chapitre I :
Etude
Bibliographique

Le but de ce chapitre est de présenter d'abord une étude bibliographique sur les oxydes transparents conducteurs (TCO) et ensuite les propriétés et les applications du dioxyde d'étain SnO_2 et de l'oxyde de titane TiO_2 en couche mince, puis nous présentons une définition simple et les étapes de formation des couches minces, les méthodes d'élaboration les plus couramment utilisées, et aussi des notions sur la technique de déposition Sol-Gel utilisée dans le cadre de ce travail pour élaborer nos multicouches $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$. Enfin, nous avons essayé de donner un aperçu général sur la technique de la photocatalyse hétérogène et les facteurs principaux qui influent sur l'activité photocatalytique.

I.1. Les oxydes transparents conducteurs (TCO)

L'histoire des oxydes transparents conducteurs (TCO) a débuté en 1907, lors de la découverte de l'oxyde de cadmium (CdO) sous forme de couche mince par KAL BAEDEKER, due à une faible bande interdite, la transparence optique de la couche mince de CdO est faible empêchant son utilisation dans une application pratique, l'utilisation pratique des TCO a commencé lors de la découverte d'oxyde d'indium dopé avec l'étain en 1954 par G. Ruppert. En 1960, il s'est avéré, que les couches minces de composés binaires tels que ZnO , SnO_2 , In_2O_3 et leurs alliages sont également de bons TCO. Avant 1980, composés ternaires tels que Cd_2SnO_4 , CdSnO_3 et CdIn_2O_4 ont été développés ainsi que des oxydes multi-composés de ZnO , CdO , SnO_2 et In_2O_3 la plupart de ces matériaux TCO sont des semi-conducteurs de type n [1].

Pour qu'un matériau soit transparent dans le domaine du spectre visible, il ne doit pas absorber la lumière dans la région allant de 380 à 750 nm ; autrement dit, il doit posséder un gap optique supérieur à 3,1 eV (exemple, le verre). La plupart de ces matériaux présentent donc un caractère isolant. D'autre part, les métaux qui sont des matériaux très conducteurs, réfléchissent une grande partie du spectre électromagnétique, dont la partie du visible, ce qui est dû aux électrons libres. La coexistence de la transparence (qui nécessite une faible densité de porteurs et un fort gap) et de la conductivité (qui nécessite au contraire une forte densité de porteurs et un faible gap) semble donc impossible et inattendue (Figure I.1). Pourtant, un petit nombre d'oxydes, les TCO, possèdent à la fois une grande transparence dans le visible et une conductivité électrique élevée, mais leur existence nécessite certaines conditions [2].

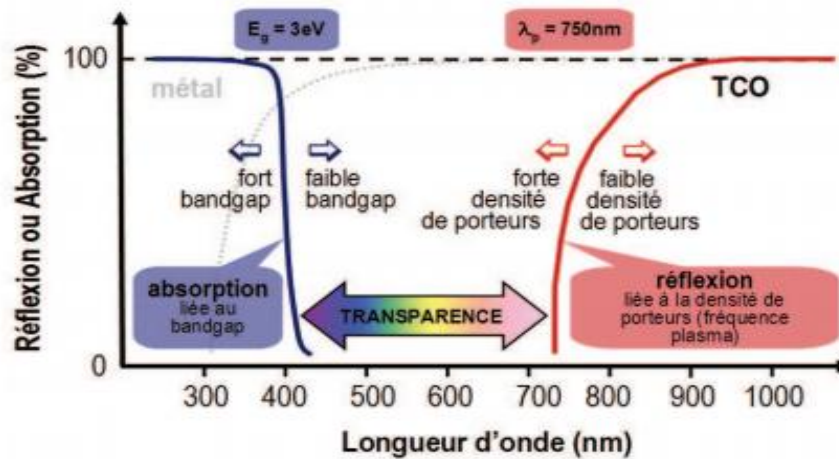


Figure I.1: La transparence des matériaux dans le domaine du visible [2].

La conductivité est limitée pour les forts dopages par la baisse de la mobilité des porteurs et une saturation de l'oxyde en éléments dopants. L'évolution de la résistivité des trois principaux TCO au cours des dernières décennies est reportée sur la Figure(I.2). La plupart des valeurs de résistivité se situe dans la gamme 10^{-4} – $10^{-3}\Omega\cdot\text{cm}$, ce qui est l'ordre de grandeur de la résistivité des TCO fonctionnels intégrés au sein de dispositifs de nos jours [3].

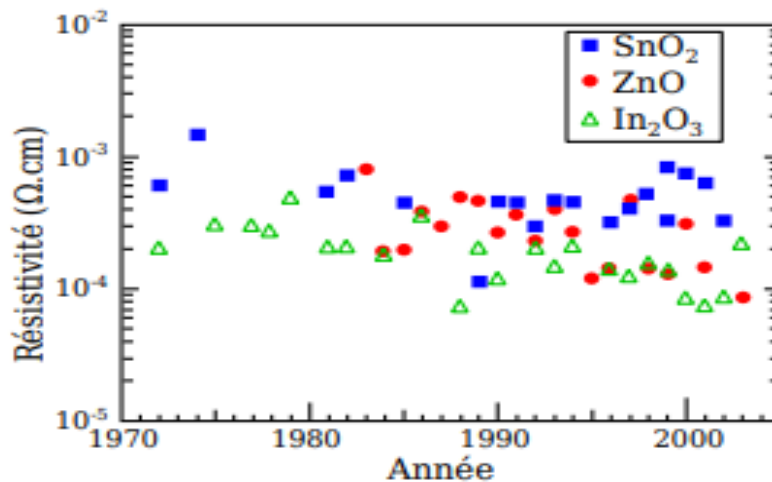


Figure I.2: Evolution de la résistivité des films minces de SnO_2 , ZnO et In_2O_3 déposés sur substrat de verre [3].

Les TCO de type n sont déjà largement industrialisés et utilisés en tant qu'électrodes transparentes dans de nombreuses applications comme les écrans plats, les panneaux photovoltaïques, les dégivreurs de vitres dans les automobiles, les dissipateurs d'électricité statique des photocopieurs, les écrans tactiles, les vitrages "intelligents" ou toutes autres applications optoélectroniques [2].

I.2. Le dioxyde de titane

L'oxyde de titane est le neuvième élément le plus abondant sur la terre, ce qui en fait une des raisons de son utilisation. Si on peut le trouver naturellement sous sa forme oxydée dans des minerais comme l'ilménite (FeTiO_3), la pérovskite (CaTiO_3) ou encore la titanite (CaTiSiO_5) [4]. L'oxyde de titane est largement produit dans le monde, avec un volume de vente annuel supérieur à 3,5 millions de tonnes et une consommation mondiale augmentant d'environ 2% par an [5]. Ce matériau semi-conducteur, de la famille des oxydes de métaux de transition, est largement utilisé comme photocatalyseur du fait de son importante absorbance de la lumière, dans la gamme des UV [4].

I.2.1. Structures cristallines

Le dioxyde de titane (TiO_2) est un semi-conducteur possédant trois polymorphes : l'anatase (quadratique), le rutile (quadratique) et le brookite (orthorhombique) [6]. En plus de ces polymorphes naturels, d'autres phases sont obtenues sous haute pression à partir de la forme rutile, comme le $\text{TiO}_2(\text{II})$ qui est de structure plattnerite et le $\text{TiO}_2(\text{H})$ de structure hollandite. Parmi toutes ces formes cristallines, les trois premières sont les plus courantes, surtout l'anatase et le rutile pour lesquelles de nombreux travaux, aussi bien expérimentaux que théoriques ont été menés. L'insuffisance de travaux sur la brookite est due à son élaboration difficile aux conditions de laboratoire [7].

A des pressions élevées, le TiO_2 possède un diagramme de phase riche avec plusieurs séquences de transformations de phases, dont la dernière phase accessible à des pressions de 60 GPa est la cotunnite. Ce matériau serait en outre l'oxyde le plus dur (dureté de 38 GPa à 157 ± 2 K) découvert à ce jour.

A haute pression, le rutile et l'anatase se transforment en structure columbite ou $\text{TiO}_2\text{-II}$ (à des pressions de 4-8 GPa et environ 10 GPa respectivement). De plus la phase columbite se transforme en structure baddeleyite entre 12 et 17 GPa [8].

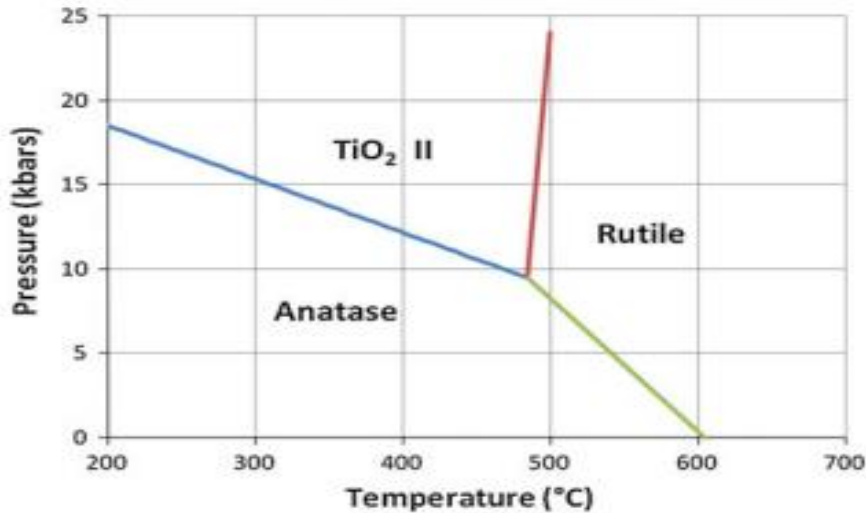


Figure I.3: Limites de réaction des transitions de phase dans le TiO₂ [9]

I.2.1.1. La phase rutile

Le rutile est la forme la plus abondante et cristallise dans le réseau de Bravais quadratique [10]. Le groupe d'espace de la phase rutile est $P4_2/mnm$ dans laquelle le titane occupe le site $2a$ et l'oxygène le site $4f^3$. Le rutile est la forme la plus stable du TiO₂. C'est la forme principalement rencontrée dans le milieu naturel parfois avec des teintes rouges dues à la présence d'impuretés (Fe, Nb, Ta Sn, Cr et V). Dans le rutile, les octaèdres TiO₆ sont ordonnés parallèlement à l'axe c . Chaque octaèdre partage une arête avec son voisin dans cette chaîne. Chaque chaîne est reliée à quatre chaînes voisines par mise en commun de sommets ménageant ainsi des tunnels à section carrée [11].



Figure I.4: Structure de la phase rutile du TiO₂ [11].

I.2.1.2. La phase Anatase

La phase anatase est plus complexe que celle de la phase rutile [12]. L'anatase cristallise dans le groupe d'espace $I4_1/amd$, avec le titane occupant le site 4a et l'oxygène le site $8e^2$. La structure de l'anatase résulte d'un arrangement tridimensionnel d'octaèdres TiO_6 reliés entre eux par les arêtes pour former une chaîne en zigzag selon l'axe [100]. L'association des chaînes par mise en commun de sommet (selon l'axe [010]) constitue des feuilletts dans le plan (001). Enfin, les couches s'associent selon l'axe [001] par mise en commun d'arêtes pour former un réseau tridimensionnel [11]. L'anatase partage plusieurs propriétés avec le rutile, en particulier la dureté et la densité. La structure anatase disparaît totalement à une température supérieure à $700^\circ C$ suite à une transformation de phases irréversible anatase–rutile. Cette transformation peut avoir lieu à des températures inférieures ou supérieures à $700^\circ C$ suivant le type et le pourcentage d'impuretés que contient la matrice du TiO_2 et aussi les conditions expérimentales [12]. Seuls le rutile et l'anatase jouent un rôle dans les applications photocatalytiques [10].

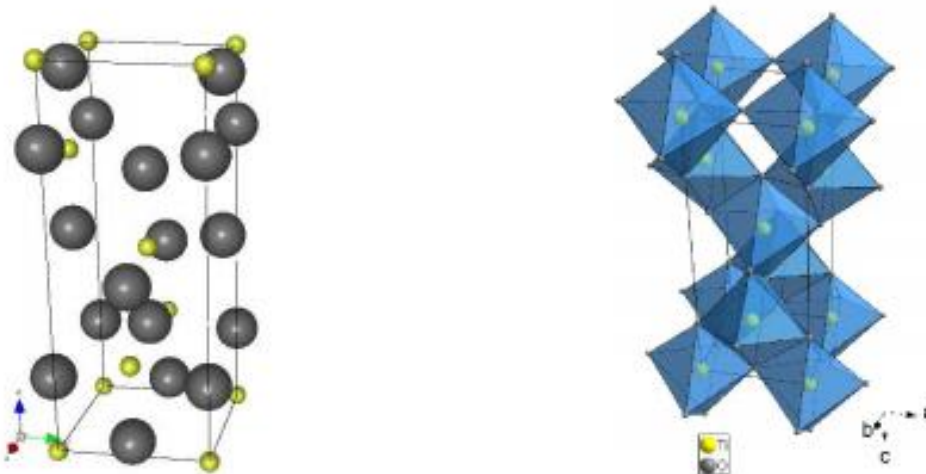


Figure I.5: Structure de la phase anatase du TiO_2 [11].

I.2.1.3. La phase brookite

La brookite cristallise dans le groupe d'espace $Pbca$, avec le titane et l'oxygène sur le site $8e$. La structure de type brookite résulte d'un arrangement tridimensionnel d'octaèdres déformés reliés entre eux par des arêtes et des sommets. Les octaèdres TiO_6 forment, par mise en commun d'arêtes, une chaîne d'octaèdres en zigzag selon l'axe [001]. Ces chaînes partageant des arêtes selon [010], constituent une couche de doubles chaînes dans le plan (100). Ces couches s'associent selon l'axe [100] par mise en commun de sommets [11]. La

brookite est une structure plus complexe. Elle se forme à des températures plus basses que celles du rutile. À la température élevée, environ 800 °C, la brookite se transforme en rutile. La brookite partage presque les mêmes propriétés que le rutile, telle que : la couleur, la dureté et la densité [12]. Elle est moins abondante et largement moins attractive en photocatalyse [10].

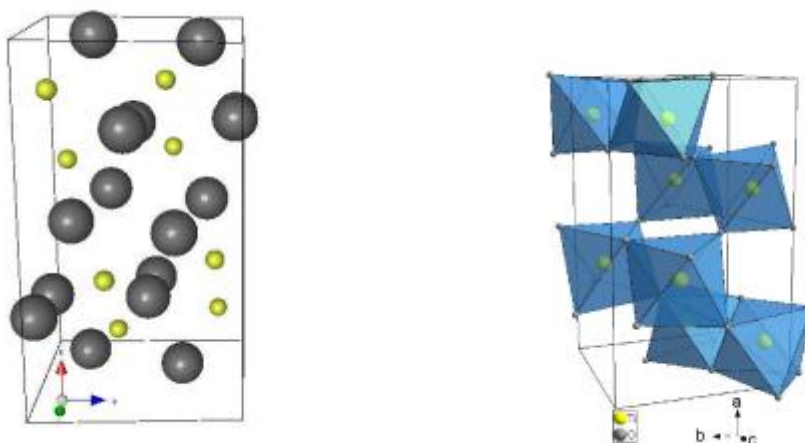


Figure I.6: Structure de la phase brookite du TiO₂ [11].

Tableau I.1: Comparaison des propriétés physiques et thermodynamiques des différentes phases du dioxyde de titane [13, 14].

Nom	Dioxyde de Titane, Oxyde de Titane(IV), Titania		
Formule chimique	TiO ₂		
Masse molaire	79,890		
Apparence	Solide blanc		
Phase cristalline	Rutile	Anatase	Broukrite
Système cristallin	Quadratique P	Quadratique I	Orthorhombique
a(Å)	4.594	3.785	9.184
B(Å)	4.594	3.785	5.447
c(Å)	2.958	9.514	5.143
Volume d'espace par unité TiO ₂ (°A ³)	31.0	34.1	32.2
d (Ti ⁴⁺ -O ²⁻) (A°)	1.95-1.99	1.93-1.98	1.86-2.04
Coordinance	[Ti ⁴⁺]=6	[Ti ⁴⁺]=6	[Ti ⁴⁺]=6
Compacité	0.705	0.645	0.655

I.2.2. Les caractéristiques optiques et électroniques

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

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

Phase	Rutile	Anatase	Brookite
Densité [13]	3,89	4,27	4,12
Energie du gap (eV) [15]	3	3,20	3,14
Module d'Youn (GPa) [15]	243	194	199-245
Mobilité des porteurs de charge [12]	moins mobiles	plus mobiles	-
Indice de réfraction [16]	2,61-2,89	2,48-2,56	2,58-2,70
Constante diélectrique [17]	110	55	78

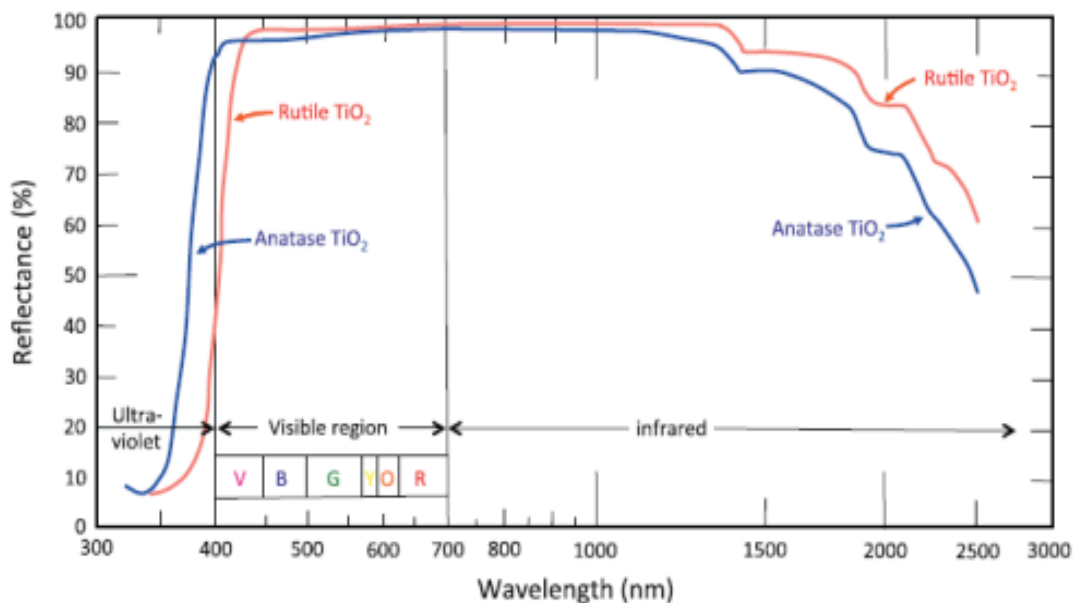


Figure I.7: Spectre de réflectance du TiO₂ [17].

I.2.3 Les applications du TiO₂

Le dioxyde de titane est un matériau qui a un large domaine d'application qu'il soit en poudre (céramique), ou en couche mince. Le TiO₂ est utilisé principalement pour ses trois raisons : sa couleur comme pigment ; ses propriétés photocatalytique ; sa nature semi-conductrice.

Comme pigment, le TiO_2 donne des revêtements blancs avec des sous-tons adéquats. Pour cela les propriétés requises sont : des tailles et des formes bien appropriées pour une réflexion maximale de la lumière (maximum de réflexion pour taille = moitié de la longueur d'onde incidente soit 150-300 nanomètres) ; une grande différence d'indice de réfraction entre le pigment et le milieu (le blanc n'absorbe pas dans le visible et va réfléchir toutes les longueurs d'onde) ; le TiO_2 doit être traité pour permettre une bonne compatibilité avec le milieu de dispersion (pour éviter l'oxydation du milieu par action des UV sur le TiO_2 , ce dernier est enrobé d'une couche mince d'oxyde, généralement de SiO_2).

Comme pigment nous connaissons le blanc de titane ou le Pigment White 6 (PW6) ou CI 77891. Comme agent de polissage doux le TiO_2 est utilisé dans des dentifrices. C'est aussi un additif alimentaire connu sous le code E171. Son rôle est d'améliorer la couleur blanche de certains aliments, comme les produits laitiers et les bonbons.

Pour ses propriétés photocatalytiques il est utilisé dans des verres autonettoyants, des filtres dépolluants (il permet la décomposition des oxydes d'azote des gaz d'échappement) et dans la purification d'air et de l'eau.

Par rapport à sa nature semi-conductrice il faut savoir qu'en dessous de 20 nm sa capacité d'absorption est doublée. Il est donc utilisé dans les emballages alimentaires (incorporé dans l'emballage, il absorbe les UV protégeant les aliments). Il est utilisé dans des crèmes solaires et autres produits cosmétiques pour la protection des personnes. Il est aussi utilisé dans la protection des matériaux (ralentissement de leur destruction).

En couche mince, il est utilisé pour colorer et améliorer les miroirs réfléchissants. En multicouches (alternance de couches de fort et de faible indice), il est utilisé dans les réflecteurs optiques, les filtres optiques, les cellules solaires.

Au niveau de la toxicité, le TiO_2 a longtemps été considéré, études scientifiques à l'appui, comme n'entraînant pas de risque pour la santé et l'environnement [18].

Plus de 55 % de l'oxyde de titane produit dans le monde, entre dans la composition de peintures. Une grande partie est utilisée dans la fabrication de revêtements décoratifs (murs, boiseries) et le reste dans celle de revêtements industriels (voitures, appareils ménagers, machine-outils). L'oxyde de titane est aussi très utilisé dans l'industrie des matières plastiques, où il est employé pour la coloration de multiples pièces moulées et extrudées (menuiserie plastique, flacons de shampooing, jouets) [19].

I.3. Le dioxyde d'étain

L'oxyde d'étain ou « oxyde stannique » se trouve à l'état naturel sous forme de cassitérite minérale. La cassitérite est un oxyde de couleur variable, allant du jaunâtre au noir, elle est connue et exploitée depuis les temps les plus anciens. Son nom (du grec kassiteros, "étain") lui a été donné par le minéralogiste français Beudant en 1832. Cependant, la cassitérite est connue depuis plus de 5000 ans. Elle est caractérisée par un éclat adamantin. Elle peut être transparente ou translucide. De clivage imparfait, elle est dure et lourde. L'oxyde d'étain est relativement réfractaire et fond à 1620 °C [20].

I.3.1. Structure cristallographique

Le dioxyde d'étain (SnO_2), cassitérite, est le principal minerai d'étain. Il cristallise dans une structure de type rutile. Le SnO_2 peut cristalliser exceptionnellement sous forme orthorhombique, dans certaines conditions spéciales de pressions élevées. La maille élémentaire est quadratique ($a = b = 0,4737 \text{ nm}$ et $c = 0,3186 \text{ nm}$) et contient six atomes : deux atomes d'étain et quatre atomes d'oxygène. Chaque atome d'étain est le centre d'un octaèdre presque régulier formé par six atomes d'oxygène, tandis que chaque atome d'oxygène est entouré par trois atomes d'étain situés aux sommets d'un triangle isocèle. L'oxygène est en position 4f (groupe d'espace $P4_2/mnm$) [21] donnée par $(u ; u ; 0)$, $(1-u, 1-u ; 0)$, $(1/2+u ; 1/2-u ; 1/2)$ et $(1/2-u ; 1/2+u ; 1/2)$ avec $u = 0,31$. L'étain occupe la position 2a, $(1/2 ; 1/2 ; 1/2)$ et $(0 ; 0 ; 0)$ [22]. Les rayons ioniques du cation Sn^{4+} et de l'anion O^{2-} ont pour valeurs respectivement 0,071 et 0,14 nm. L'étude des propriétés de ces composés a gagné récemment un intérêt croissant [21].

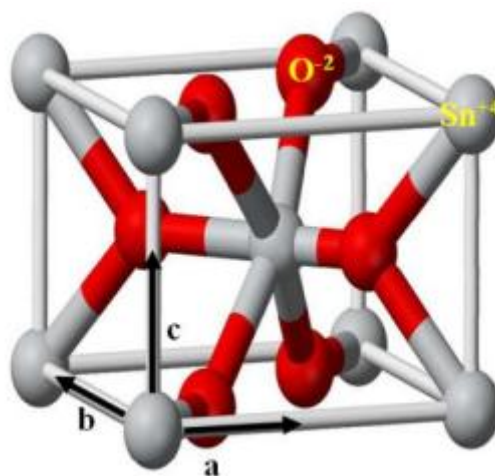


Figure I.8: maille élémentaire du réseau de l'oxyde d'étain [23].

I.3.2. Propriétés physico-chimiques

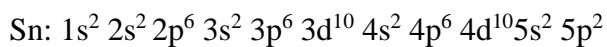
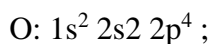
Dans le tableau I.3, nous avons regroupé les données physico-chimiques essentielles de l'oxyde d'étain [21,24]:

Tableau I.3: Les données physico-chimiques essentielles de l'oxyde d'étain.

Propriétés	Valeur
Formule moléculaire	SnO ₂
Masse molaire	150.71 g/mol
Apparence	poudre blanche
Densité	6,95 g/cm ³
Point de fusion	1630 °C
Point d'ébullition	1800-1900 °C
Solubilité dans l'eau	Insoluble
Résistivité à l'état pur	3.10 ⁸ Ω.cm
Indice de réfraction	2,093
Masse volumique	6,915 g.cm ⁻³
Température de Debye	760 °C

I.3.3. Propriétés électroniques (Structure électronique de bande)

Les structures électroniques de bande de l'oxygène et d'étain sont :



Les ions Sn⁴⁺ ont 10 électrons dans leur couche externe d qui est 4d¹⁰ et les couches internes sont toutes remplies. Dans ces ions, le niveau d'énergie le plus bas et complètement vide est un niveau s et doit vraisemblablement contribuer au bas de la bande de conduction. A cause du champ électrique du cristal, les niveaux des actions non équivalents se séparent en Γ1+ et Γ4+ mais par des considérations de symétrie et par des mesures optiques, il a déjà été supposé que dans le SnO₂, l'état Γ1+ est au-dessous de l'état Γ4+ Figure (I.9). Pour positionner le niveau du minimum de la bande de conduction, J. L. Jacquemin, en 1974, a fait un calcul par la méthode KKR (Korringa Kohn-Rostoker) pour la position du minimum de la

bande de conduction dans la première zone de Brillouin et confirmait les travaux d'Arai qu'il avait déjà supposé en 1964 que ce minimum se trouvait en $k = 0$. Pour le niveau d'énergie du haut de la bande de valence plusieurs auteurs affirment que le haut de la bande de valence serait du au niveau p de l'ion O^{2-} puisque la couche $2p^6$ est pleine [25].

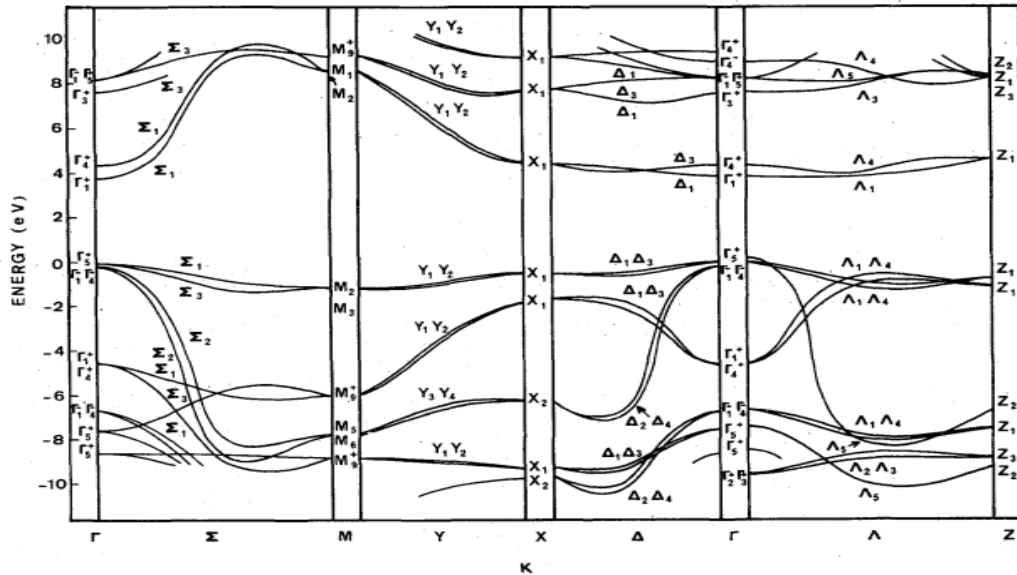


Figure I.9: La structure électronique des bandes de SnO₂ [26].

Il est intéressant à dire que le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au point Γ ($k = 0$). Ainsi c'est un semi-conducteur de gap direct. Ce qui veut dire que les électrons de valence peuvent être excités à la bande de conduction sans dissipation des énergies sous forme des phonons.

I.3.4. Propriétés électriques

Rappelons qu'à température ambiante l'oxyde d'étain(SnO_2) est un matériau semi-conducteur avec un gap de 3.6 eV à est pratiquement isolant (SnO_2), mais une fois dopé il devient un bon conducteur.

La résistivité de ce semi-conducteur de type n ainsi créé, diminue lorsque la concentration de porteurs (électrons) augmente. La concentration des porteurs de charges de l'oxyde d'étain performant est comprise entre $10^{19} - 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. Après dopage à l'antimoine, la densité des porteurs de charge augmente $18 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, $2.65 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, $10 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. SnO_2 présente généralement une résistivité électrique $\rho \approx 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$. Cette faible résistivité électrique est due à une importante concentration de porteurs. La conductivité électrique de ce matériau, dépend de la mobilité des porteurs [27].

I.3.5. Propriétés optique

- **Gap optique E_g**

C'est un semi-conducteur à large bande interdite (gap). On relève d'après la bibliographie, une grande dispersion de l'énergie de cette bande interdite qui varie suivant le mode de préparation et le taux du dopage (3.6- 4.22) eV. La valeur moyenne expérimentale est de 3,6 eV. Le gap du dioxyde d'étain est du type direct.

- **La transmittance**

L'oxyde d'étain présente une forte absorption dans le domaine de l'ultraviolet et une forte réflexion dans le domaine de l'infrarouge. Cependant, dans toute la gamme spectrale du visible, les couches minces d'oxyde d'étain présentent une forte transmission.

La transmission optique des couches minces du dioxyde d'étain est importante dans le spectre du 400 nm (hautes < 800 nm, et décroît pour les faibles longueurs d'ondes λ < visible 400 énergies). L'indice de réfraction du dioxyde d'étain, varie en fonction des conditions d'élaboration, (1.997- 2.093). L'indice de réfraction des films SnO_2 obtenus par sol- gel, augmente à (1.8-1.9) [27].

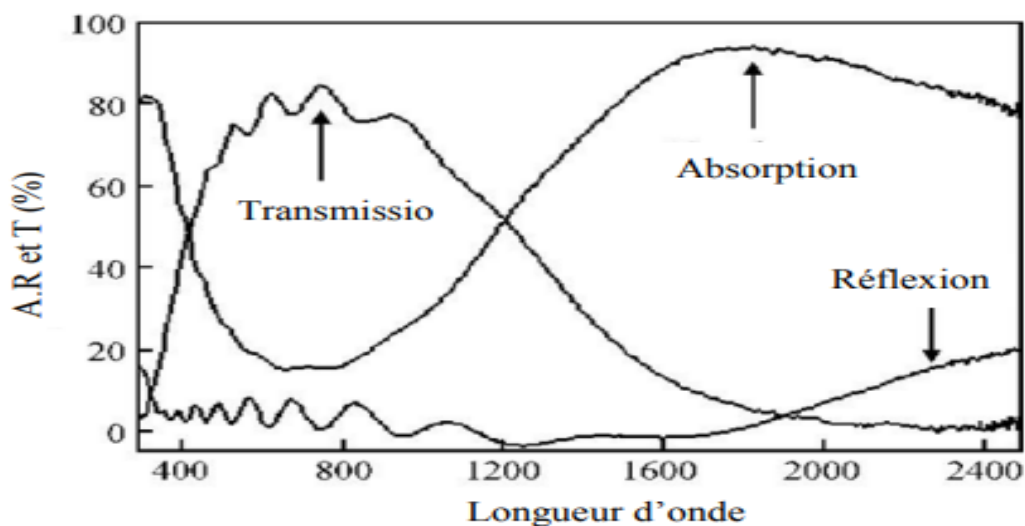


Figure I.10: Transmittance, reflectance et absorbance du SnO_2 d'après [25].

I.3.6. Rôle du traitement thermique sur les propriétés du SnO_2

Le taux de cristallinité, la résistivité et le taux de transmission des couches de SnO_2 sont influencés par la température de recuit. L'augmentation de la température de recuit permet de

faire croître le taux de cristallisation des couches minces de SnO₂ et diminue leurs résistivités. L'augmentation de la température de recuit fait diminuer l'épaisseur du film et fait croître la taille des grains. L'énergie de gap semble indépendante de la température de recuit contrairement au taux de transmission qui devient meilleur à des températures élevées. Patil et al résumant dans le tableau suivant l'effet du recuit sur les différents paramètres : épaisseur, taille des grains, énergie de gap et taux de transmission [28].

Tableau I.4: Effet de la température de recuit sur les propriétés des couches minces de dioxyde d'étain non dopé préparé par la technique de pyrolyse par spray sur les propriétés cristallographiques et optiques [28].

Température de recuit	Epaisseur (µm)	Taille des grains (Å)	Energie de gap (eV)	Taux de transmission (%) à 650 nm
300 °C	0,95	39	3,62	73
350 °C	0,90	42	3,84	78
400 °C	0,78	55	3,86	79
450 °C	0,59	59	3,87	82
500 °C	0,40	65	3,85	85

I.3.7. Les applications de l'oxyde d'étain

Les propriétés de dioxyde d'étain évoquées précédemment permettent d'envisager l'emploi de ce matériau dans de nombreuses applications. Dans ce qui suit, on va présenter les principales utilisations de ce matériau.

- **Electrodes**

L'oxyde d'étain peut être utilisé comme anode dans le processus électrochimique d'oxydation de composés organique comme exemple le phénol [29].

- **Piles au lithium**

Le lithium dépit lomtemps utilisé du fait de sa forte densité en énergie et ses capacités de stockage énergétique. Le composé au lithium constitue la cathode et l'anode est composée de carbone graphite. Afin de limiter l'utilisation de ce dernier et ceci pour diminuer l'encombrement lié au carbone tout en augmentent les capacités énergétiques des piles, les

recherches sont tournées vers l'association du lithium avec de nombres comme l'oxyde d'étain. Ces association peuvent se fait sous forme d'un composé mixte ou bien sous forme de multicouches [29].

- **Vitrage à isolation thermique**

Les oxydes métalliques peuvent être utilisés pour la réalisation de vitrages à isolation renforcée. En effet, leur forte transmission optique dans le visible (90%) et les propriétés de réflexion dans l'infrarouge permettent de réaliser des vitres de forte transparence mais présentant une barrière thermique en réfléchissant le rayonnement infrarouge soit pour limiter les échanges thermiques avec l'extérieur. Généralement utilisées pour la réflexion de la chaleur, les couches fines métalliques (par exemple, des couches d'argent de 10 à 15 nm) peuvent être substituées par des couches d'oxyde d'étain dopé au fluor dont le nombre de porteurs de charge sera suffisant. De plus, il sera préféré à d'autres oxydes métalliques (comme l'ITO) du fait de son faible coût de production malgré des performances optiques moindres [30].

- **Les capteurs chimiques**

SnO_2 est très utilisé comme matériau de base des capteurs à gaz. Il présente une sensibilité élevée à la détection de gaz inflammables (CH_4 , H_2) ou toxiques (CO , H_2S). Le premier brevet a été déposé en 1962 par Tagushi. Son exploitation a conduit à l'apparition du premier capteur semi-conducteur commercial en 1968 (société Figaro) destiné à la détection des fuites de gaz domestiques. En outre, le dopage de SnO_2 par un élément approprié permet d'améliorer certaines de ses performances. Son imprégnation par du platine et du ruthénium diminue la sensibilité du capteur aux variations de température et d'humidité. L'addition de palladium améliore la détection de CH_4 à 400-450°C et permet la détection de CO à basse température (50°C) tout en améliorant la sensibilité et la sélectivité. On peut enfin citer l'utilisation d'un oxyde mixte tel que CrOX/SnO_2 pour une meilleure détection du monoxyde d'azote [31].

Globalement, le mécanisme de détection du CO avec le SnO_2 peut être résumé dans la Figure I.11. Celui-ci s'appuie sur le principe d'une catalyse hétérogène (sur le modèle de recombinaison Eley-Rideal) [32].

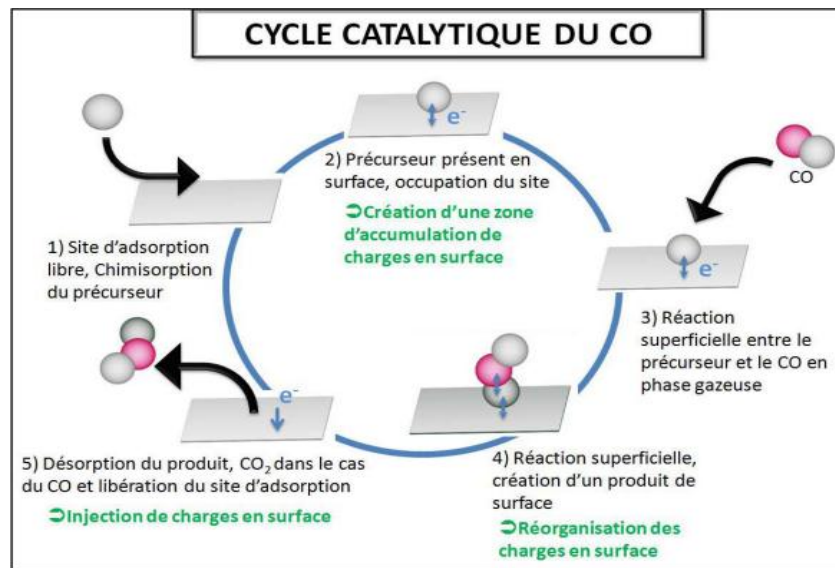


Figure I.11: Principe de la réaction du CO avec une surface de SnO₂.

▪ L'application catalytique

Les systèmes à base de SnO₂ peuvent être utilisés en catalyse hétérogène. Les plus anciens et les plus brevetés sont les catalyseurs à base d'oxyde mixte de vanadium et d'étain pour l'oxydation de composés aromatiques dans la synthèse d'acides organiques et anhydrides d'acides. Plus récemment, des oxydes mixtes Sb-Sn ont été employés dans l'oxydation sélective et l'ammoxydation du propylène en acroléine, acide acrylique et acrylonitrile. Il est également actif dans la réaction d'oxydation de CO à des températures inférieures à 150°C. Enfin, le dioxyde d'étain dopé ou non présente des propriétés intéressantes en catalyse de réduction des NO_x. Teraoka et all. ont en effet montré son activité et sa stabilité dans la réduction sélective du NO par les hydrocarbures à 400°C en présence d'un excès d'oxygène.

▪ L'application photovoltaïque

Les oxydes métalliques sont utilisés pour séparer les électrons et les trous formés sous l'effet d'une irradiation dans la photopile, ces oxydes jouent alors le rôle d'un conducteur d'électrons vers les électrodes. Pour pouvoir être utilisé dans ce type d'application, les couches doivent posséder une transmission optique très élevée associée à la conductibilité électrique la plus forte possible on parlera des couches transparent conductrice. L'oxyde d'étain pourrait être utilisé dans une photopile pour les trois propriétés suivantes [29] :

- Couche conductrice
- Couche barrière de protection chimique et couche antireflet /anti couleur.

I.4.Couches minces

I.4.1.Définition d'une couche mince

Une couche mince est une fine pellicule d'un matériau déposée sur un autre matériau, appelé « substrat ». Le but de la couche mince est de donner des propriétés particulières à la surface de la pièce tout en bénéficiant des propriétés massives du substrat (en général : tenue mécanique), par exemple :

- **Conductivité électrique:** métallisation de la surface, par exemple ; pour observer un échantillon isolant au microscope électronique à balayage.
- **Optique:** tain du miroir, traitement anti-reflet des objectifs d'appareil photo, nickelage des casques de pompiers pour réfléchir la chaleur (infrarouges), dorure de leur visière pour éviter l'éblouissement.
- **Economique** : élaboration des composants électroniques avec peu d'étape technologique.

Les caractéristiques des films sont influencées généralement par les conditions de la préparation telle que la méthode de la déposition, le type de substrat, la température du substrat, la température du recuit, le temps de dépôt, la concentration de la solution, le dopage et l'épaisseur du film déposé [33].

I.4.2.Les étapes de formation d'une couche mince

Le processus de dépôt d'une couche mince s'effectue en trois étapes [34] :

- Synthèse ou création de la ou des espèces à déposer.
- Transport de ces espèces de la source vers le substrat.
- Dépôt sur le substrat et croissance de la couche.

Selon le processus suivi, ces étapes peuvent être complètement séparées les unes des autres ou bien superposées. La figure I.12 illustre, de façon générale, les étapes des procédés entrant dans l'élaboration des couches minces.

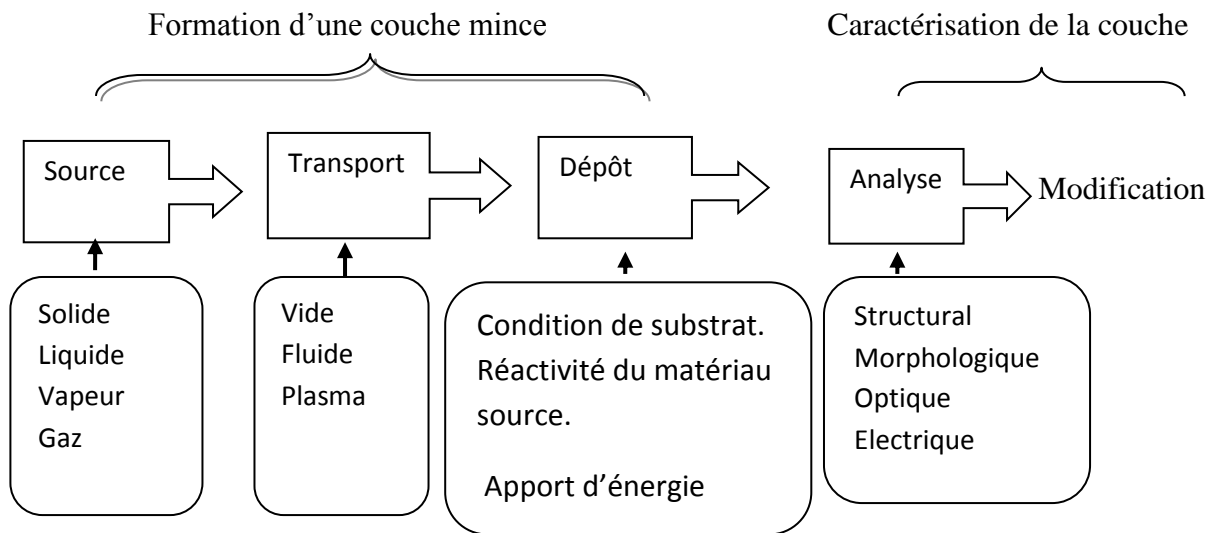


Figure I.12: Diagramme des étapes du procédé de fabrication des couches minces [34].

I.5.Méthodes de dépôt des couches minces

Le dépôt des couches minces sur différents substrats est une étape essentielle dans la majorité des domaines de la fabrication technologique moderne de matériaux qui peuvent être semi-conducteurs, métaux, isolants, oxydes. Il existe plusieurs techniques d'élaboration de couches minces solides qui traditionnellement sont réparties en deux grandes méthodes : méthodes physiques et méthodes chimiques [24] (figure I.13) :

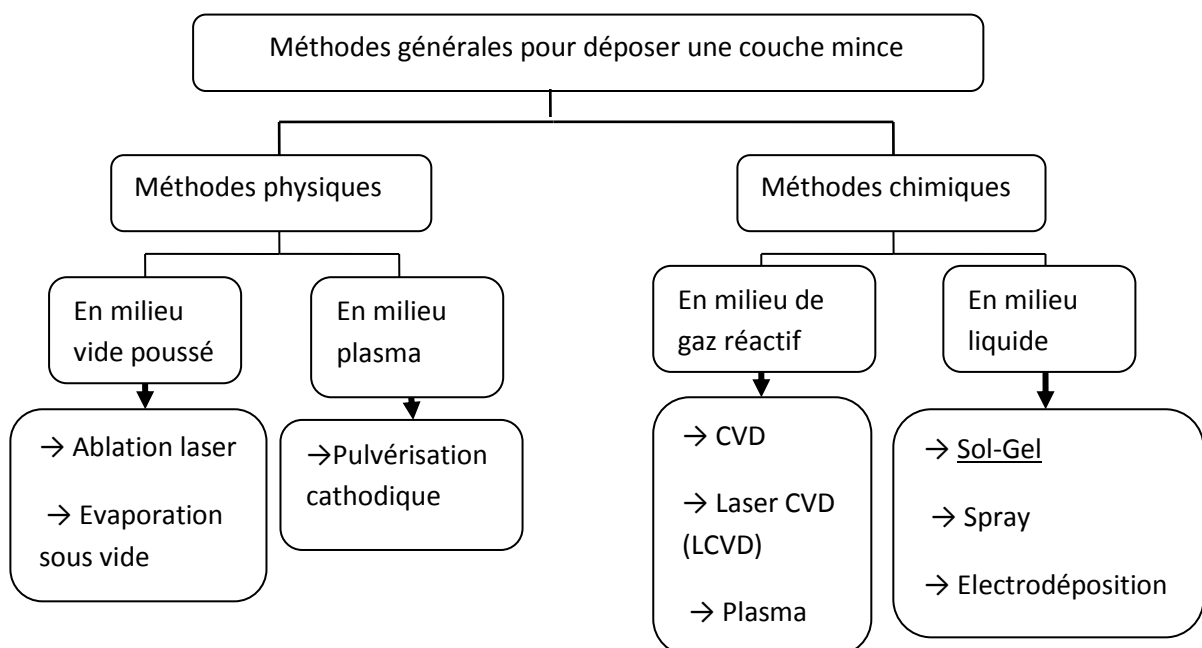


Figure I.13: Présentation des principaux procédés de dépôt de couches minces [24].

Dans le cadre de ce travail de mémoire, la méthode de dépôt choisie pour la croissance de nos couches minces est le procédé Sol-Gel.

I.6.Dépôt de couches minces par voie sol-gel

I.6.1.Introduction

La méthode sol-gel est une méthode de synthèse de verre, de céramiques ou de matériaux hybrides à partir de précurseurs en solution. C'est une technique de « chimie douce » qui permet de réaliser des poudres ou des gels en plus des couches minces à partir d'empilement des nanoparticules d'oxydes métalliques. L'appellation sol-gel est une contraction des termes « solution-gélification ». Le système est en état liquide avant sa conversion en gel en fonction des paramètres de synthèse ainsi que le degré d'avancement de la réaction.

La première polymérisation sol-gel a été réalisée par Ebelmen en 1845 en la décrivant par « la conversion en verre solide de l'acide silicique exposé à l'air humide ». Ceci avait constitué la première mise en forme par le procédé sol-gel qui n'a été repris par l'industrie qu'en 1930 par la firme allemande Schott Glaswerke pour la fabrication de récipients en verre puis de rétroviseurs. Le premier brevet sol-gel a été déposé en 1939[35].

La méthode sol-gel permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (monolithes, films minces, fibres, poudres). Cette grande diversité, tant de matériaux que de mise en forme, a rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques comme l'optique, l'électronique, les biomatériaux[36]. L'intérêt majeur de ce procédé réside dans le fait que la synthèse a lieu en milieu liquide offrant ainsi la possibilité de maîtriser l'homogénéité, la stœchiométrie, la structure cristalline ainsi que la taille des composés synthétisés[37].

I.6.2.Principe du procédé sol-gel

Le procédé sol-gel est un processus de simple polymérisation analogue à la polymérisation organique. En partant de précurseurs moléculaires en solution, on aboutit à un réseau d'oxyde via des réactions d'hydrolyse-condensation donnant ainsi naissance à des matériaux vitreux sans passer par l'étape de fusion des matières premières à haute température. Entre la solution et le solide final, on passe par des étapes intermédiaires

constituées de colloïdes qui forment des sols ou des gels, d'où le nom de procédé « sol-gel ». Ces réactions s'effectuent en majorité à température ambiante ou modérée.

Les principaux termes employés lorsque l'on étudie la chimie du sol-gel :

- Un sol : est une dispersion stable de particules colloïdales (1-1000 nm) au sein d'un liquide. Ces colloïdes sont animés d'un mouvement brownien qui les maintient en suspension et sont principalement soumis aux forces d'interaction de Van der Waals et électrostatiques.

- Un gel : correspond à un réseau tridimensionnel interconnecté au sein duquel le solvant est piégé dans des pores. Si le réseau est constitué de particules colloïdales, on parle de « gel colloïdal » tandis que s'il est constitué de macromolécules, on parle de « gel polymérique ».

Le séchage du gel polymérique peut être réalisé soit en conditions atmosphériques, conduisant à un « xérogel » après évaporation du solvant, soit en conditions supercritiques. On a alors extraction du solvant et l'on obtient un « aérogel », généralement moins dense que le xérogel. Après le séchage, on obtient le matériau final grâce à un traitement thermique donnant lieu à la densification du gel : c'est le frittage [38].

la figure ci-après (Fig. I.14) résume le principe de la technique sol-gel et montre les divers matériaux dérivés de cette technique.

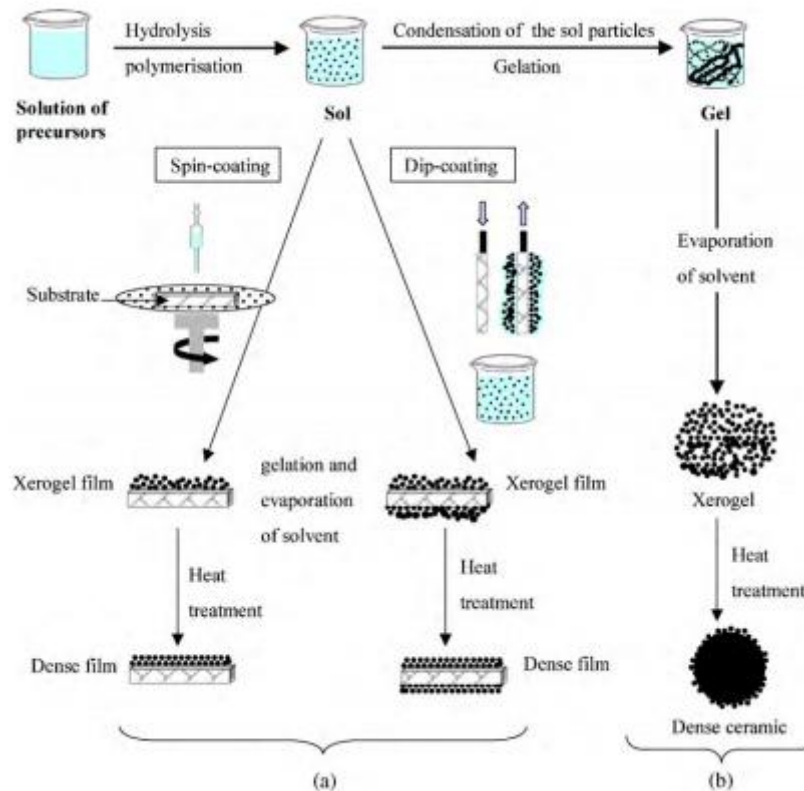


Figure I.14: Principe du procédé sol-gel : (a) films à partir d'un sol colloïdal ; (b) poudre à partir d'un sol colloïdal transformé en gel [39].

I.6.3. Précurseurs

Les précurseurs constituant 'le sol' peuvent être de deux natures :

Les précurseurs inorganiques: souvent des sels inorganiques tels que les nitrates, les sulfates, les chlorures, ou encore les acétates. Ils requièrent une élimination supplémentaire des anions inorganiques après réaction sol-gel [40].

Les précurseurs métal-organiques : les précurseurs métal-organiques les plus couramment utilisés sont les alkoxydes métalliques de la formule générale $M(OR)_n$ où M désigne un métal de valence n et R une chaîne d'alkyle de type (C_nH_{2n+1}) , dispersés dans un solvant organique (généralement l'alcool parent de l'alkoxyde)[12]. Ils peuvent être d'une très grande pureté et présenter une solubilité élevée dans une grande variété de solvants organiques [41].

I.6.4. Mécanismes réactionnels

Le procédé sol gel repose sur deux réactions [42] : l'hydrolyse et la condensation.

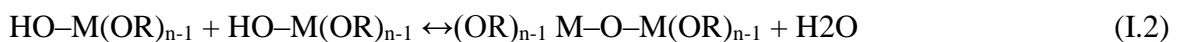
a) L'hydrolyse

C'est une réaction chimique où un groupement hydroxyle (OH)⁻ se lie à une molécule M(OR)_n de l'alkoxyde métallique pour former une liaison HO-M(OR)_{n-1}.



b) la condensation

Durant cette phase, les groupements actifs HO-M(OR)_{n-1} générés au cours de la réaction d'hydrolyse réagissent soit entre eux en donnant une molécule d'eau, soit avec une molécule de l'alkoxyde M(OR)_n en donnant une molécule d'alcool, formant ainsi une liaison M(OR)_{n-1}-O-M(OR)_{n-1} selon les réactions :



Dans la majorité des alkoxydes métalliques, les réactions d'hydrolyse mènent rapidement à la condensation des particules d'oxydes et d'hydroxydes insolubles, ce qui fait que la solution ne peut pas être utilisée pour déposer des couches minces. Pour éviter cette condensation des solutions non hydrolysées, l'hydrolyse se produit soit grâce à l'atmosphère humidifiée ou soit en y ajoutant l'eau sous la forme d'une solution alcoolique.

I.6.5. Paramètres influençant la cinétique des réactions chimiques

Afin de déplacer l'équilibre de la réaction, les réactions d'hydrolyse et de condensation peuvent être modifiées en fonction de différents paramètres tels que : la concentration des précurseurs, la température, le choix des solvants, les catalyseurs et le pH du sol.

La température : Elle intervient dans toute réaction chimique, et elle a une influence sur les vitesses d'hydrolyse et de condensation dès la préparation du sol puis pendant le vieillissement ou le stockage du celui-ci. En général, plus elle est élevée, plus les réactions sont rapides [43].

Le choix de l'alcoxyde et de sa concentration : Le choix de l'alcoxyde, se fait en fonction du type d'échantillon que l'on veut élaborer sa concentration dans le sol, est surtout importante lors de la condensation; en effet, plus elle est faible, plus les molécules aptes à se lier sont éloignées les unes des autres, ce qui retarde les réactions [44].

Le solvant : Les alcoxydes ne sont pas miscibles dans l'eau, il est donc nécessaire de mélanger les précurseurs, l'eau et éventuellement le catalyseur, dans un solvant commun. Il est alors préférable d'utiliser l'alcool correspondant au ligand -OR de l'alcoxyde, ceci afin d'éviter d'éventuelles réactions entre les différents composants susceptibles de modifier les cinétiques de réactions. Le sol de départ est donc généralement une solution alcoolique [45].

Le pH du sol (choix du catalyseur): le pH joue un rôle important dans l'évolution des réactions pendant les mécanismes mis en jeu lors de la gélification, en effet, les ions H_3O^+ et OH^- n'ont pas la même influence sur les deux types de réaction: le cation H_3O^+ , attiré par l'oxygène, facilite la substitution des groupes OR par OH^- (hydrolyse), tandis que l'anion OH^- , attiré par le métal M électro-négatif, privilégie la formation de liaison M-O-M (condensation).

En résumé, on peut dire qu'un milieu acide favorise l'hydrolyse, alors qu'un milieu basique accélère la condensation. La catalyse agit donc, directement sur la forme du matériau élaboré.

Ce facteur interviendra également de façon importante sur la porosité du matériau final, ce qui conditionnera partiellement les propriétés physiques [44].

I.6.6. Transition sol-gel

Au cours de la polymérisation il y a création d'amas polymériques dont la taille croît avec le temps, lorsque l'un de ces amas atteint une dimension infinie c'est-à-dire la taille du récipient la viscosité devient également infinie c'est le point de transition sol gel. Ce point est illustré sur la figure I-15.

A partir de ce point l'amas continue à évoluer en incorporant les groupements polymériques plus petit. Une fois que toutes les liaisons ont été utilisées, le gel est formé.

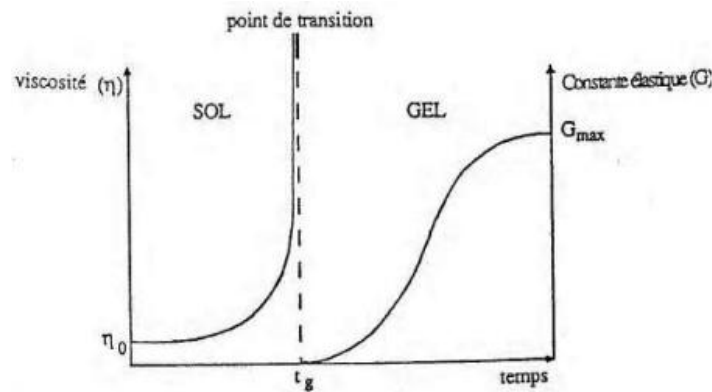


Figure I.15: Evolution de la viscosité de la solution et du constant élastique du gel [46].

Le point t_g correspond au temps au bout duquel la transition sol gel est atteinte. La figure traduit le comportement mécanique de la solution car elle présente l'évolution de la viscosité du sol et celle de son module de coulomb G (constante élastique) en fonction du temps. Une fois que le gel est complètement formé, la viscosité devient infinie et la constante G tend vers sa valeur minimale [46].

I.6.7. Les principales techniques de dépôt de couches minces par voie sol-gel

Plusieurs méthodes ont été développées pour le dépôt des couches sur un substrat donné. Ayant chacune leurs caractéristiques propres, le choix de la méthode de dépôt dépend des caractéristiques du substrat telle que sa géométrie ou sa taille. Les deux méthodes présentées ci-dessous sont les plus souvent utilisées [47].

I.6.7.1. Centrifugation ou spin-coating [48]

Cette méthode consiste à déposer par centrifugation un excès de liquide sur un substrat. Cette technique 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 . Cette méthode de dépôt peut être décomposée en quatre phases schématisées sur la Figure I.16.

- Un excès de liquide est distribué sur la surface pendant l'étape de dépôt.
- 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.

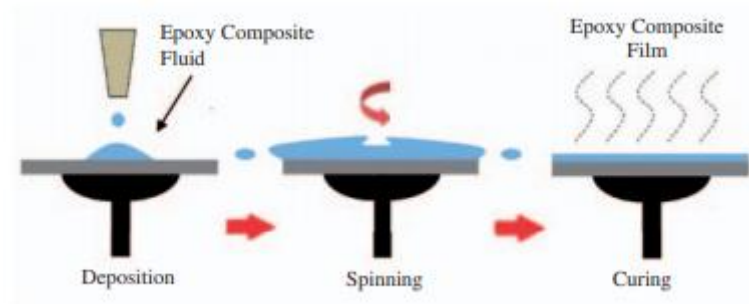


Figure I. 16 : Dépôt de couches minces par le procédé de centrifugation ou spin-coating [49].

L'épaisseur de la couche déposée dépend de différents paramètres, elle est donnée par la relation :

$$h = A. \left(\frac{3\eta e}{2\rho\omega^2}\right)^{1/3} \tag{I.4}$$

Avec : A : une constante sans unité.

η : La viscosité de la solution en $kg. m^{-1}. s^{-1}$

ω : La vitesse de rotation du substrat en $rad. s^{-1}$.

ρ : La densité de sol en $kg. m^{-3}$.

e : Le taux d'évaporation, dans la plupart des applications e est proportionnel à la racine carrée de la vitesse de rotation.

Contrairement au dip-coating, l'épaisseur du film diminue lorsque la vitesse de rotation augmente.

I.6.7.2.Dip-Coating (ou trempage-tirage) [50]

C'est la technique employée durant ce travail. Cette méthode consiste à immerger le substrat dans le sol et à le retirer dans des conditions très contrôlées et stables, pour obtenir une couche d'épaisseur régulière. En effet, lors du retrait le liquide va s'écouler sur le substrat. A la fin de l'écoulement, le substrat sera recouvert d'une couche uniforme et poreuse. Les différentes étapes de cette technique sont représentées sur la figure suivante :

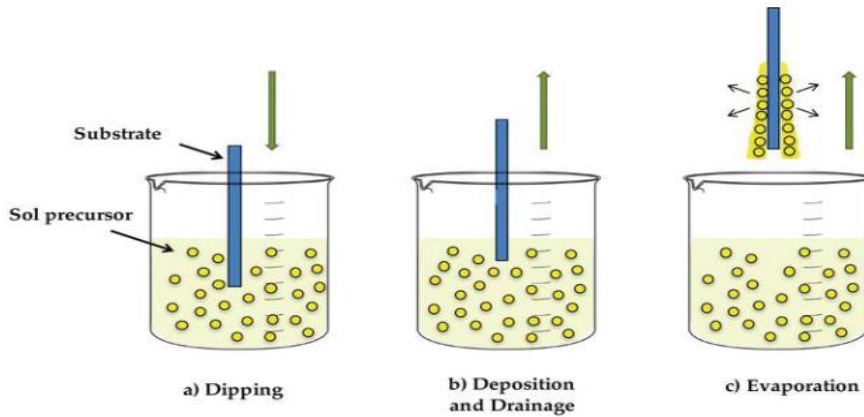


Figure I.17: Les étapes de la technique dip-coating [51]

La figure suivante (Figure I.18) montre les changements structuraux du film déposé par dip-coating, changements produit par le drainage de la solution, l'évaporation des solvants, la condensation et les forces capillaires. Tous ces phénomènes physico-chimiques se produisent simultanément.

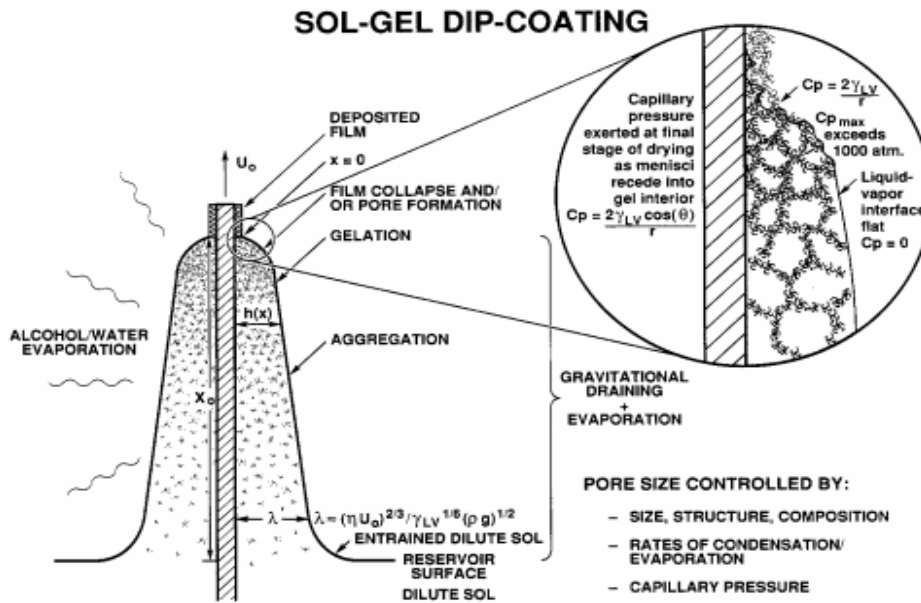


Figure I.18: Schéma du processus de revêtement par immersion en régime permanent, montrant les étapes séquentielles du développement structurel résultant de drainage accompagné d'une évaporation du solvant, de réactions de condensation continues et d'un effondrement capillaire [52].

L'épaisseur du film augmente avec la vitesse de tirage. Elle est fonction de la compétition de quatre forces principales :

- la force de tirage,
- la force de pesanteur,
- la résultante des forces de tension superficielle dans la concavité du ménisque,
- le gradient de tension de surface.

Cependant, quand la viscosité η du liquide et la vitesse de tirage v_0 sont suffisamment élevées pour minimiser la courbure du ménisque, l'épaisseur déposée h est celle qui équilibre la force de tirage et la force de pesanteur g :

$$h = C \sqrt{\frac{\eta v_0}{\rho g}} \epsilon \quad (I.5)$$

Où ρ est la masse volumique et C une constante égale à 0,8 pour les liquides Newtoniens. En fait, dans la plupart des systèmes sol-gel, les vitesses de tirages sont lentes et l'équilibre est modulé par le rapport entre la force de tirage et la tension superficielle γ_{LV} selon la loi :

$$h = 0,94 \cdot \frac{(\eta v_0)^{2/3}}{\gamma_{LV}^{1/6} (\rho g)^{1/2}} \quad (I.6)$$

I.6.8. Les avantages et les inconvénients du procédé sol gel

De nombreux avantages sont apportés par cette méthode [53]:

- ✓ Une meilleure homogénéité chimique du système.
- ✓ Possibilité de réaliser des couches minces d'oxydes minéraux à basse température sur des supports sensibles de chaleur.
- ✓ Possibilité des matériaux hybrides organo-minéraux (véritables nanocomposites dans lesquels les espèces minérales et organiques sont mélangées à l'échelle moléculaire) sous forme de couches minces ou monolithique avec des propriétés spécifiques.
- ✓ Dépôt de couches minces sur les deux faces du support en une seule opération.
- ✓ Réalisation de dépôts multi-composants en une seule opération.

Malgré ses avantages, la technique sol-gel présente les inconvénients suivants [53]:

- ✓ Maîtrise délicate du procédé.

- ✓ Un très grand retrait du gel lors du traitement thermique.
- ✓ Coût des précurseurs relativement élevé.
- ✓ faible épaisseur des couches, ainsi on doit effectuer plusieurs étapes de dépôt et de séchage afin d'obtenir une épaisseur de plusieurs centaines de nanomètres [47].

I.7.La photocatalyse hétérogène

I.7.1.Définition

La photocatalyse hétérogène est définie comme étant un processus dans lequel un catalyseur (un semi-conducteur) est activé par l'absorption de photons (rayonnement lumineux) générant des agents oxydants capables de dégrader des molécules organiques. Elle est dite hétérogène si le photocatalyseur est dans un état physique différent de celui des polluants, il ne doit être ni consommé ni altéré. D'après l'IUPAC (Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée), la photocatalyse est le domaine de la catalyse qui fait intervenir la lumière comme moyen d'activation du catalyseur. Plus généralement, il est possible de définir le concept de photocatalyse à travers les réactions chimiques dites photocatalytiques induites par l'absorption de photons (énergie lumineuse) par un photocatalyseur [54].

L'intérêt initial pour la photocatalyse hétérogène a commencé lorsque Fujishima et Honda ont découvert en 1972 la décomposition photochimique de l'eau en hydrogène et en oxygène en utilisant des électrodes de TiO_2 ; la recherche sur la photocatalyse hétérogène a commencé à se développer rapidement. Les travaux de recherche se sont concentrés sur le stockage de l'énergie, et ces dernières années les applications visaient de le nettoyage de l'environnement. Plus tard, d'autres des applications de cette technique ont été mise en œuvre dans les nombreux domaines tel que traitement de l'eau, applications industrielles et sanitaires [55].

I.7.2.Les semi-conducteurs actifs en photocatalyse hétérogène

En raison de leur résistance à la photo-corrosion, les oxydes métalliques possédant une structure électronique à bande interdite large sont très utilisés pour la photocatalyse. La stabilité et le non toxicité sont des critères importants pour le bon choix d'un photocatalyseur.

Les semi-conducteurs doivent être judicieusement choisis en fonction de la valeur de la largeur de leur bande interdite mais aussi par rapport à la position énergétique de leurs bandes de conduction et de valence. Les oxydes des métaux de transition, des semi-conducteurs TiO_2 ,

ZnO, SrTiO₃, CeO₂, SnO₂, ZrO₂, Sm₂O₃, Fe₂O₃, Bi₂O₃, Sb₂O₃, WO₃ et MoO₃, et des calcogènes CdS, CdSe, CdTe, ZnS, ZnSe, PbS et HgS absorbent des rayonnements lumineux d'énergies comprises entre 2,2 et 3,8 eV. De ce fait et du fait qu'ils sont semi-conducteurs, ils sont capables de restituer l'énergie sous forme de paires électron (e⁻BV)/trou (h⁺ BC). L'efficacité de ces oxydes de transition vis-à-vis d'un grand nombre de réactions chimiques [56]. Toutefois, beaucoup d'auteurs présentent le dioxyde de titane comme la substance la plus efficace pour la dégradation photocatalytique et cela grâce à une grande stabilité chimique en solution aqueuse, une activité photocatalytique importante, un aspect non toxique, un coût relativement faible et une disponibilité dans le commerce. De plus, il possède un potentiel redox élevé de la bande de valence (+3.1eV), favorisant ainsi les transferts d'électrons c'est - à-dire l'oxydation des molécules adsorbés vers le semi-conducteur et un potentiel de bande de conduction légèrement négatif (-0.1eV) (Tableau2), permettant la réduction de l'oxygène. Il existe sous différentes formes cristallines dont les plus connues sont : anatase, rutile, Brookite, mais seules les deux premières ont une activité photocatalytique. Les auteurs expliquent que le SnO₂ de gap 3.87eV est difficilement activé par l'énergie solaire et que les photocatalyseurs CdS et Fe₂O₃ de gap moins importants ont plus de chance de recombinaison électron-trous.

Le choix de photocatalyseur pour la dégradation photocatalytique s'est porté généralement sur le dioxyde de titane. Son inconvénient majeur est la largeur de sa bande interdite (3,2 eV) qui exige une excitation par une longueur d'onde inférieure à 400 nm. La quantité de lumière recueillie par qui absorbe dans la région des UV ne représente qu'une faible partie du spectre solaire, environ 5% [29] comme présenté dans la figure (I. 19). Ceci limite significativement l'utilisation de la lumière solaire comme source d'irradiation (ou d'activation) en photocatalyse.

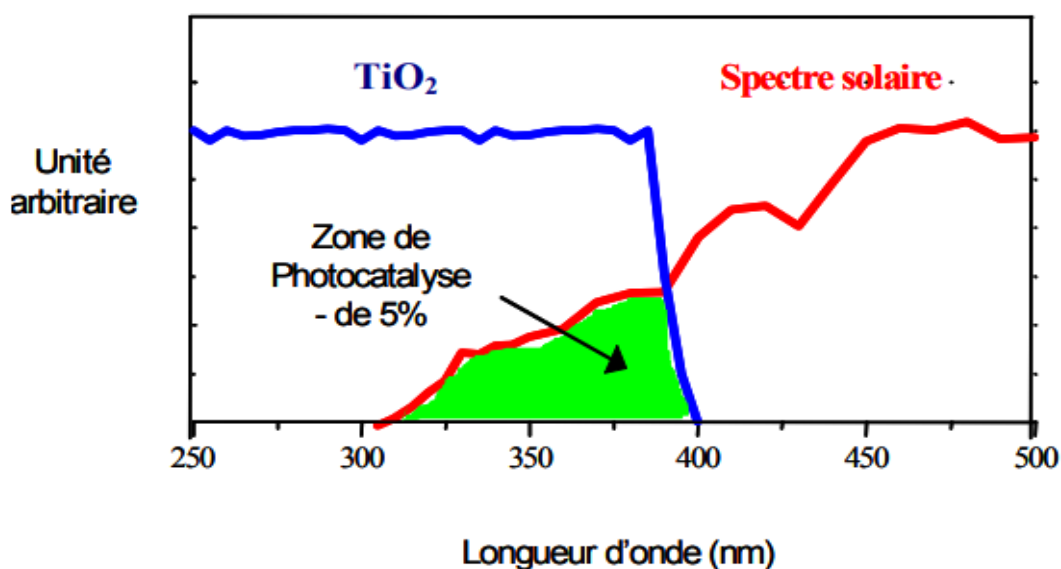


Figure I. 19: Comparaison du spectre solaire et du spectre d'adsorption du TiO_2 [57].

Le Tableau suivant résume les valeurs des potentiels de bande de conduction (B.C) et de valence (B.V), les valeurs de bande interdite(E_g) et longueur d'onde(λ) d'excitation des principaux semi-conducteurs.

Tableau I.5: Liste des semi-conducteurs utilisés en photocatalyse [58].

Semi-conducteur	BV $E^\circ(\text{V/ESH})$	BC $E^\circ(\text{V/ESH})$	$E_g(\text{eV})$	λ (nm)
TiO_2	+3.1	-0.1	3.2	387
SnO_2	+4.1	+0.3	3.9	318
ZnO	+3.0	-0.2	3.2	387
ZnS	+1.4	-2.3	3.7	335
WO_3	+3.0	+0.2	2.8	443
CdS	+2.1	-0.4	2.5	496
CdSe	+1.6	-0.1	1.7	729
GaAs	+1.0	-0.4	1.4	886
GaP	+1.3	-1.0	2.3	539

I.7.3.Principe et mécanisme de la photocatalyse hétérogène

Le principe de la photocatalyse hétérogène consiste à éclairer un semi-conducteur (phase solide) avec une source de lumière. Ce qui entraîne une réaction physico-chimique qui

détruit la plupart des polluants non biodégradables présents dans l'eau [59]. La photocatalyse est un processus qui se produit à la surface du catalyseur et peut être décomposée en 5 étapes successives [60] :

- Transfert des réactifs de la phase fluide à la surface du solide activée par la lumière : la diffusion des molécules vers la surface est due au gradient de concentration à l'interface solide/fluide.
- Adsorption du réactif à la surface du photocatalyseur : elle peut être classée en deux familles : la physisorption qui met en jeu des liaisons du type Van der Waals et la chimisorption qui met en jeu des énergies de liaison importantes.
- Réaction de la molécule adsorbée : c'est l'étape la plus importante dans laquelle réside la réaction photocatalytique. Lorsque le semi-conducteur est irradié par des photons dont l'énergie est supérieure ou équivalente à son gap d'énergie, un électron e^- peut passer de la bande de valence vers la bande de conduction en créant une lacune ou trou h^+ dans la bande de valence. Il y a alors création d'une paire électron-trou (e^-/h^+) :



Ces paires e^-/h^+ peuvent se recombiner ou se séparer, migrer jusqu'à la surface et réagir avec d'autres molécules adsorbées susceptibles de donner ou d'accepter les électrons afin de créer des espèces intermédiaires appelées radicaux libres. Les électrons peuvent réagir avec l'oxygène pour former les superoxydes, les hydroperoxydes et les peroxydes d'hydrogène qui se décomposent par la suite en hydroxyle selon les réactions suivantes :



Les trous réagissent avec des réducteurs donnant lieu à des radicaux oxydants très puissants OH^{\bullet} qui sont capables d'oxyder les molécules organiques présentes jusqu'à minéralisation totale en CO_2 et H_2O selon les réactions suivantes :



- Désorption des produits de réaction : les sites actifs doivent être régénérés après le rejet de H₂O et CO₂.
- Transfert des produits vers la phase fluide : les produits diffusent vers le fluide.

La figure I.20 résume les phénomènes se produisant lors de l'acte photocatalytique.

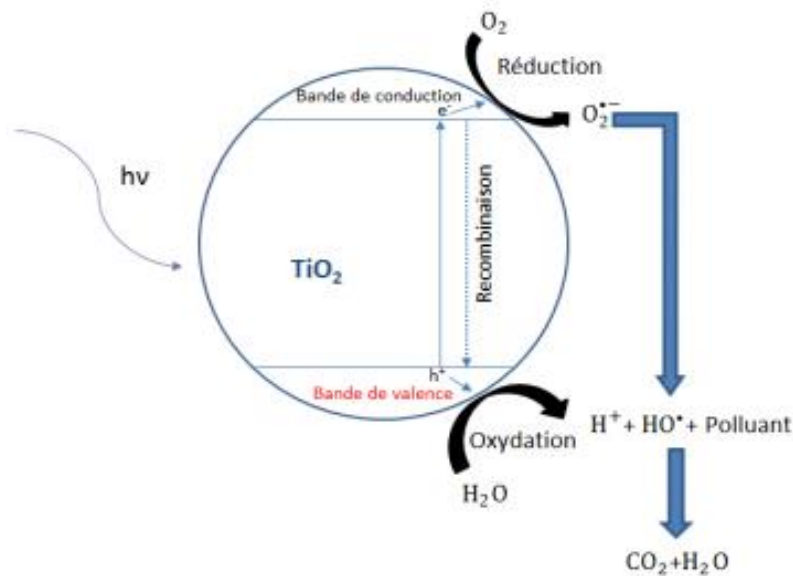
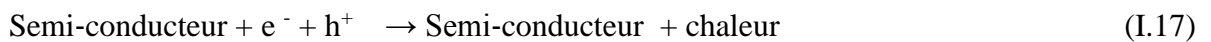


Figure I.20: Principe général de la photocatalyse hétérogène [60].

La durée de vie des paires (e⁻ /h⁺) est très courte. En l'absence d'accepteur et de donneur d'électrons appropriés, la recombinaison des charges peut se produire dans le volume du matériau ou à sa surface comme illustré sur la figure en engendrant de la chaleur selon la réaction [60].



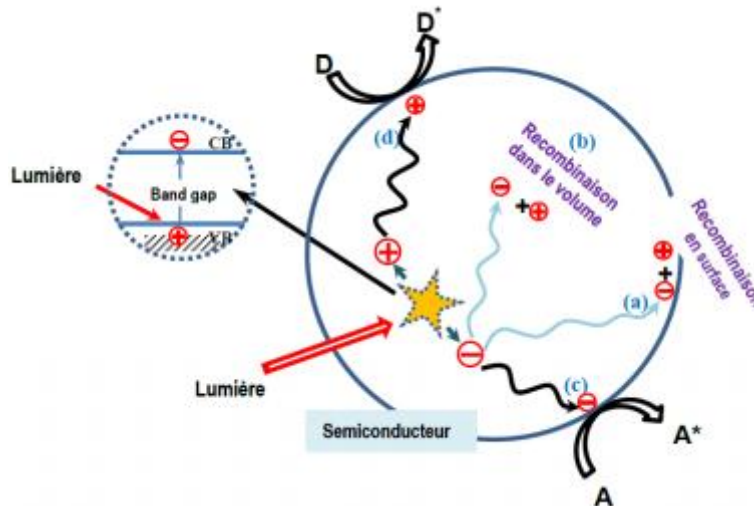


Figure I.21: Recombinaison des charges photo induites [61].

Cette recombinaison de la paire e^-/h^+ peut être évitée par le piégeage des charges via des états électroniques associés à des irrégularités à la surface ou dans la masse du photocatalyseur qui peuvent apparaître lors de sa préparation. Pour que le piégeage soit effectif, sa vitesse doit être supérieure à la vitesse de recombinaison de la paire e^-/h^+ . Le niveau d'énergie de ces pièges diffère de celui du semi-conducteur : il se situe à l'intérieur de sa bande interdite (figure I.22). En présence de H_2O , le piégeage de h^+ conduit à la formation de $H-HO^{\bullet+}$ et, par la suite, produit un radical hydroxyle et un proton.

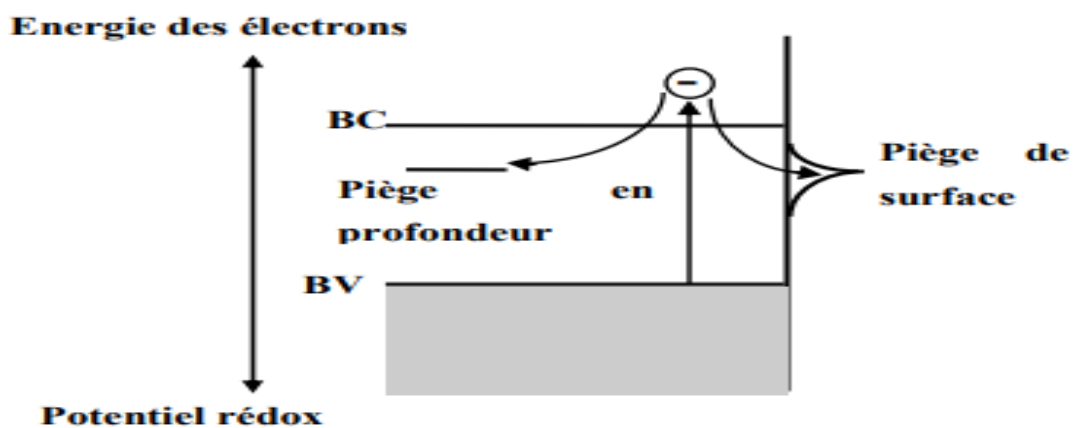


Figure I.22: Piégeage des électrons en surface ou en profondeur [62].

Dans le cas de TiO_2 comme photocatalyseur, les électrons peuvent être piégés par des cations Ti^{4+} , formant ainsi des sites Ti^{3+} . Aussi dans de nombreuses réactions photocatalytiques, l'oxygène piège les électrons et conduit à la formation des anions superoxydes $O_2^{\bullet-}$.

I.7.4. Cinétique de la photocatalyse hétérogène

Le modèle de Langmuir-Hinshelwood reste le modèle le plus répandu en photocatalyse hétérogène et permet de modéliser les données expérimentales obtenues lors de la dégradation photocatalytique du polluant sur le semi-conducteur.

Les hypothèses sur lesquelles est fondé ce modèle sont les suivantes :

- L'adsorption est limitée à la première couche.
- Un site d'adsorption est destiné pour chaque molécule adsorbée (Adsorption localisée).
- L'énergie d'adsorption est identique pour tous les sites d'adsorption et indépendante du taux de recouvrement de la surface.
- Les molécules sont indispensables.
- Les liaisons latérales sont nulles.

Si ces hypothèses sont vérifiées, la vitesse d'adsorption est proportionnelle à la quantité de substrat adsorbée à la surface du catalyseur (q_e), ou au taux de recouvrement de la surface par le substrat (θ) :

$$r = -\frac{dc}{dt} = K_{ads}\theta = K_{ads} \frac{q_e}{q_{max}} \quad (I.18)$$

Or θ représente le rapport du nombre de sites d'adsorption effectivement occupés par des adsorbats N_i au nombre de sites total N_0 .

On suppose que la vitesse d'adsorption de l'espèce 'i' considérée est proportionnelle à sa concentration en solution et à la fraction de sites d'adsorption non occupés. Il vient :

$$r_{ads} = k_{ads}(1 - \theta_i)C_i \quad (I.19)$$

Inversement, la vitesse de désorption est proportionnelle à la fraction de sites occupés :

$$V_{des} = k_{des}\theta_i \quad (I.20)$$

A l'équilibre, les deux vitesses sont égales :

$$k_{ads}(1 - \theta_i) C_i = k_{des}\theta_i \quad (I.21)$$

$$\text{Soit : } \theta_i = \frac{KC_i}{1 + KC_i} \quad (I.22)$$

$$\text{Avec : } K = \frac{K_{ads}}{K_{des}}$$

Il vient donc directement l'expression suivante de la vitesse initiale r_{LH} (Langmuir-Hinshelwood) et qui est considérée identique à la vitesse de dégradation photocatalytique :

$$r_{LH} = k \frac{KC_i}{1 + KC_i} \quad (I.23)$$

Avec k est la constante apparente de vitesse du processus de photodégradation ($\text{mmol/m}^2/\text{s}$).

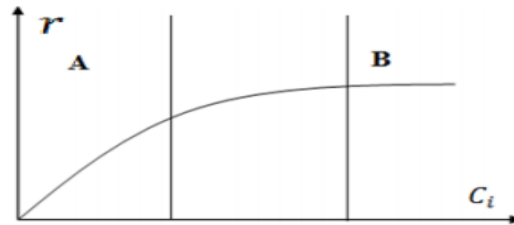


Figure I.23 : Vitesse de la dégradation photocatalytique en fonction de la concentration de polluant en équilibre.

On peut analyser dans cette figure 2 parties essentielles :

Partie A où $C_i < 10^{-3} \text{ M}$:

$KC_i \ll 1$, on a $r_{LH} = kKC_i$. L'équation obéit à une loi de cinétique de premier ordre de type $r = -\frac{dC}{dt} = kC$ avec k la constante cinétique de la réaction et C_t la concentration du réactif à l'instant t . En séparant les variables et en intégrant entre $t = 0$ et t , on obtient:

$$\int_0^t \frac{1}{C} dC = -k \int_0^t dt = -kt \quad (I.24)$$

Comme la primitive $\int \frac{1}{x} = \ln|x|$, on aura finalement :

$$\ln C_t - \ln C_0 = \ln \left(\frac{C_0}{C_t} \right) = kt \quad (I.25)$$

Partie B où $C_i \gg 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$:

Dans cette partie on peut considérer que le catalyseur est saturé. On a donc $KC_i \gg 1$.

$$\text{De ce fait : } C = -kt + C_0 \quad (I.26)$$

La vitesse est constante et indépendante de la concentration initiale du réactif. La variation de la concentration du réactif suit une droite de pente négative. Donc on est dans un système cinétique d'ordre zéro [63].

I.7.5. Paramètres affectant l'activité photocatalytique

En plus de la concentration initiale en réactants, la vitesse de la réaction est influencée par plusieurs facteurs tels que :

Température : Les réactions photocatalytiques ne requièrent pas d'énergie thermique, seule une activation photonique est nécessaire. La photocatalyse fait cependant intervenir divers phénomènes fortement influencés par la température tels que les réactions chimiques et l'adsorption- désorption à la surface du catalyseur. Lorsque la température du milieu réactionnel augmente, les réactions chimiques sont accélérées, mais il est également noté que la quantité de polluants adsorbés à la surface du catalyseur diminue car l'adsorption est un phénomène exothermique. Précisent que de petites modifications de température entre 20 et 70°C n'ont pas vraiment d'impact sur la réaction de photocatalyse. Les variations de la cinétique du phénomène d'adsorption-désorption sont compensées par celles de l'énergie d'activation. Quand la température dépasse 80°C, l'adsorption des polluants est défavorisée, elle devient l'étape limitante de la réaction. A l'inverse, lorsque la température est inférieure à 0°C (entre -40 et 0°C), le processus de désorption devient alors le phénomène limitant et implique une diminution de l'activité photocatalytique [64].

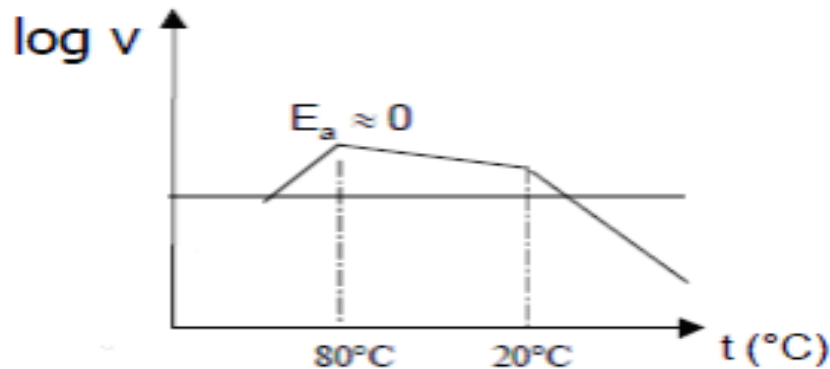


Figure I.24: Influence de la température sur la vitesse de la réaction photocatalytique.

PH : la valeur de pH influe sur la vitesse de la réaction. Dans le cas de TiO₂ comme photocatalyseur, la surface est chargée comme suit [65] :



Il existe un pH appelé point de charge nulle (pH_{pzc}) pour lequel la charge de surface est nulle.

Lorsque le pH est supérieur au pH_{pzc} les interactions avec les donneurs et les accepteurs d'électron cationiques sont favorisées. A l'inverse, pour un pH inférieur à pH_{pzc} ceux sont les interactions avec les espèces anioniques qui sont privilégiées. En plus d'influencer la charge de la surface du catalyseur, le pH a un effet très important sur la forme chimique et l'adsorption des contaminants. En fonction du pH du milieu réactionnel, les composés organiques sont présents sous différentes formes ioniques. Il y a des interactions d'attraction ou de répulsion entre les polluants ionisés et les charges de surface du catalyseur [64].

Nature du photocatalyseur : les propriétés de photocatalyseur peuvent influencer la vitesse de la réaction. Ces propriétés sont essentiellement sa structure cristalline, sa morphologie, la taille de ses grains et sa surface spécifique [60].

Flux lumineux : La vitesse d'une réaction photocatalytique (r) est proportionnelle au flux de rayonnement Φ . Ceci confirme la nature photo-induite de l'activation du processus catalytique, avec la participation des charges électriques photo induites créent (électrons et trous) au mécanisme de la réaction. Cependant, au delà d'une certaine valeur, estimée être de l'ordre de 25 mW/cm^2 dans les expériences de laboratoire, la vitesse de réaction devient proportionnelle à $\Phi^{1/2}$. La puissance optimale de lumière correspond au domaine où r est proportionnel à Φ [66].

Longueur d'onde : Les variations de la vitesse de la réaction photocatalytique en fonction de la longueur d'onde suivent la même allure que le spectre d'absorption du catalyseur (I.A.8B), avec le seuil fixé par l'énergie de sa bande interdite. Pour TiO_2 présentant le gap d'énergie de 3,2 eV, il $\leq 400 \text{ nm}$, autrement dit la longueur d'onde du proche UV (UV.A). En outre, $\lambda \leq \lambda_{nécessite}$ importe de vérifier que les réactifs n'absorbent pas la radiation à cette longueur d'onde pour ne conserver que l'action photocatalytique du catalyseur au cours du processus catalytique hétérogène, c'est-à-dire pour éviter toute réaction aussi bien homogène que photochimique dans la phase adsorbée [65].

I.7.6. Les avantages et les inconvénients de la photocatalyse hétérogène

Elle présente de nombreux avantages par rapport aux technologies habituellement parmi lesquelles on peut citer [67] :

- ✓ C'est une technologie destructive et non sélective
- ✓ Elle fonctionne à température et pression ambiante
- ✓ Catalyseur utilisé non toxique, actif sous différentes formes physiques, bon marché
- ✓ Elle est efficace pour de faibles concentrations en polluants
- ✓ Minéralisation totale possible: formation de H₂O et CO₂ et autres espèces
- ✓ Elle nécessite une faible consommation d'énergie.
- ✓ L'avantage le plus important de la photocatalyse hétérogène est sa capacité de minéraliser une très large gamme de composés organiques dans l'eau et l'air.

Les avantages de la photocatalyse sont entravés par quelques inconvénients comme indiqué précédemment [60] :

- ✓ Le photocatalyseur est seulement activé par irradiation UV, ce qui limite l'efficacité de cette technologie dans le visible et pour les applications intérieures.
- ✓ La recombinaison de charges photo générées entre le moment de leur formation et leur diffusion à la surface du semi-conducteur, peut également diminuer l'efficacité du processus.

Références

- [1] KHAN, Afzal. Synthèse de Cuprates de Strontium (SrCu_2O) par MOCVD comme couche mince d'oxyde transparent conducteur de type P. 2011. Thèse de doctorat. Grenoble.
- [2] LALANNE, Maëva. Etude de phases delafossite $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$: vers de nouveaux TCO de type p. 2010. Thèse de doctorat. Université de Toulouse, Université Toulouse III.
- [3] Germain REY, Etude d'oxydes métalliques nanostructurés (ZnO , SnO_2) pour applications photovoltaïques, notamment oxydes transparents conducteurs et cellules solaires à colorant, Thèse de Doctorat, Université de Grenoble, 2012.
- [4] MESSAI Youcef , Synthèse et caractérisation de nanoparticules semi-conductrices à large bande interdite pour l'étude de leurs propriétés photophysique, photochimique et antibactérienne 2018 UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA, THESE de doctorat.
- [5] AZOUANI, Rabah. Elaboration de nouveaux nanomatériaux photocatalytiques actifs sous rayonnement visible. 2009. Thèse de doctorat.
- [6] YOUSSEF, Laurène. Développement par procédé plasma de couches minces de type TiO_2 dopé à l'azote pour la production d'hydrogène par photo-électrolyse de l'eau sous lumière solaire. 2018. Thèse de doctorat.
- [7] Mohamed ATOUI, Elaboration et caractérisation de couches minces de dioxyde de titane par procédé sol-gel pour des applications en photonique, 2017 UNIVERSITE BADJI MOKHTAR ANNABA-, Thèse de doctorat.
- [8] SIMON, Pardis. Synthèse de nanoparticules d'oxydes de titane par pyrolyse laser-Etude des propriétés optiques et de la structure électronique. 2011. Thèse de doctorat. Paris 11.
- [9] HANAOR, Dorian AH et SORRELL, Charles C. Review of the anatase to rutile phase transformation. Journal of Materials science, 2011, vol. 46, no 4, p. 855-874.
- [10] ELLOUZI, Imane. Synthèses et caractérisations de nanoparticules de TiO_2 dopées au fer: évaluation de leurs activités photocatalytiques. 2016.
- [11] PATTIER, Bruno. Etude de gels d'oxyde de titane entrant dans la fabrication de cellules photovoltaïques. 2010. Thèse de doctorat. Le Mans.

- [12] BOUACHIBA, Yacine. Contribution à l'élaboration de l'oxyde de titane par le procédé sol-gel: Effet du dopage et des conditions expérimentales. 2014. Thèse de doctorat. Université de Constantine 1.
- [13] LEDRA, M., MC, A., DE MILA, C. U., *et al.* Etude des propriétés électroniques et photoniques des couches minces à base d'oxydes nanostructurés. 2014.
- [14] MAHMOUDI, Sana. Etude des nanoparticules de dioxyde de titane élaborées par voies chimiques. 2014.
- [15] AMRAOUI, Rabie. Calculs des propriétés structurales, électroniques et optiques de l'oxyde de titane TiO₂ dans sa phase rutile dopé par le nickel ou le cérium. 2019. Thèse de doctorat.
- [16] BENSOUYAD, Hanene. Elaboration 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. 2011.
- [17] BOUHADOUN, Sarah. Synthèse de nanoparticules de dioxyde de titane par pyrolyse laser et leur application en photocatalyse. 2015. Thèse de doctorat.
- [18] CRISBASAN, Andreea. Etude de croissances de nanostructures de TiO₂ en réacteur MOCVD en présence de catalyseurs métalliques. Valorisation des nanostructures de TiO₂. 2017. Thèse de doctorat.
- [19] GRESSIER, Séverine. Développement de méthodes d'analyses d'impuretés métalliques présentes dans le dioxyde de titane et ses co-produits. 1998. Thèse de doctorat. Lille 1.
- [20] HAMD, Wael. Elaboration par voie sol-gel et étude microstructurale de gels et de couches minces de SnO₂. Magister, université de limoges, Le, 2009, vol. 14.
- [21] NOM, Qualité. *Mr.* Elaziouti Abdelkader. 2014. Thèse de doctorat. Université des Sciences et de la Technologie d'Oran.
- [22] GAIDI, Mounir. Films minces de SnO₂ dopés au platine ou au palladium et utilisés pour la détection des gaz polluants: analyses in-situ des corrélations entre la réponse électrique et le comportement des agrégats métalliques. 1999. Thèse de doctorat. Grenoble INPG.

- [23] RAHAL, Achour. Optimisation des conditions opératoires des couches minces de SnO₂ élaborées par ultra son. 2017. Thèse de doctorat. Université Mohamed Khider-Biskra.
- [24] KHECHBA, Mourad et BOUABELLOU, Abderrehmane. Elaboration et étude des couches minces d'oxyde d'étain. 2018. Thèse de doctorat. جامعة الإخوة منتوري قسنطينة.
- [25]HAOUA, Atmane BEN. Caractérisation des couches minces de SnO₂ élaboré par spray ultrasonique utilisées dans les cellules solaires. Ouargla: Université Kasdi Merbah, 2016.
- [26] J. L. Jacquemin, Journal de physique, Colloque C3, Supplément au n°4, Tome 35, page C3-255, Avril (1974).
- [27] SEFARDJELLA, Hocine. Propriétés opto-électriques des films minces du dioxyde d'étain. 2015. Thèse de doctorat. Thèse de doctorat à Université20 aout 1955-Skikda, Algérie.
- [28] LAGHRIB, Souad. Synthèse des films minces de: SnO₂, SnO₂: in par deux procédés physique et chimique et étude de leur caractérisation. 2018. Thèse de doctorat.
- [29] HAYA, Soumia et HALIMI, Ouahiba. Elaboration des nanostructures de semi-conducteur SnO₂ dopé au Strontium et étude de leurs propriétés structurales, optiques et photocatalytiques. 2018. Thèse de doctorat. جامعة الإخوة منتوري قسنطينة.
- [30]Salah Yahiaoui, L'effet de la molarité des différentes sources d'étain sur les propriétés des couches minces d'oxyde d'étain SnO₂ élaborées par Spray Ultrasonique, Mémoire de Magister, Université Mohamed Kheider -Biskra, 2014.
- [31] SERGENT, Nicolas. Dioxyde d'étain: Synthèse, Caractérisation et Etude des Interactions avec Différents Gaz Polluants-Application à la Catalyse DeNOx. 2003. Thèse de doctorat. Université Jean Monnet-Saint-Etienne.
- [32] TROPIS, Cyril. Analyse et optimisation des performances d'un capteur de gaz à base de SnO₂ nanoparticulaire: application à la détection de CO et CO₂. 2009. Thèse de doctorat. Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier.
- [33] BENRAMACHE, Said. Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium. 2012. Thèse de doctorat. Université Mohamed Khider-Biskra.

- [34] HERISSI, L. Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxydes métalliques destinées à des applications optoélectroniques. 2016. Thèse de doctorat. Université Larbi ben M'hidi-Oum El Bouaghi-Algérie.
- [35] LABIDI, Sana. Elaboration des nanoparticules d'oxyde de zirconium par voie sol-gel: mise en forme et application pour la synthèse de biodiesel. 2015. Thèse de doctorat.
- [36] RABASTE, Sebastien. Microcavités optiques élaborées par voie sol-gel: applications aux ions terre rare d'Eu³⁺ et aux nanocristaux semiconducteurs de CdSe. 2003. Thèse de doctorat. Université Claude Bernard-Lyon I.
- [37] PUJOL, Guillaume. Elaboration par voie sol-gel de nouvelles barrières thermiques architecturées présentant des propriétés contre l'infiltration des oxydes CMAS (Ca, Mg, Al, Si)-Etude de la réparabilité de systèmes endommagés. 2014. Thèse de doctorat. Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier.
- [38] CHIBANE, Loundja. Etude et élaboration du bisulfure de molybdène et du trioxyde de molybdène en couches minces en vue d'application photovoltaïque. 2017. Thèse de doctorat. Université Mouloud Mammeri.
- [39] ZNAIDI, Lamia. Sol-gel-deposited ZnO thin films: A review. *Materials Science and Engineering: B*, 2010, vol. 174, no 1-3, p. 18-30.
- [40] HOUMARD, Manuel. Revêtements sol-gel TiO₂-SiO₂ naturellement super-hydrophiles visant à développer des surfaces à nettoyabilité accrue. 2009. Thèse de doctorat.
- [41] GHAZZAL, Mohamed Nawfal. Développement et validation d'un test pour déterminer les propriétés photocatalytiques de surfaces autonettoyantes: application aux couches minces de TiO₂. 2008. Thèse de doctorat. Université Paul Verlaine-Metz.
- [42] MECHIAKH, Raouf. Etude des propriétés structurales et optiques des couches minces de TiO₂, obtenues par voie sol-gel sur différents substrats. 2007.
- [43] JAUBERT, Olivier. Revêtements hybrides multifonctionnels élaborés par voie sol-gel pour la protection d'alliages d'aluminium pour l'aéronautique (AA2024-T3). 2012. Thèse de doctorat. Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier.
- [44] HEMISSI, Melia. Synthèse des couches de TiO₂ et SnO₂ et caractérisation de leurs propriétés optiques. 2018. Thèse de doctorat.

- [45] MYA, Omar Ben. Synthèse et Caractérisation de la pérovskite $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$. 2015. Thèse de doctorat.
- [46] MAACHE, Mostefa. Elaboration de films Minces d'oxydes Semiconducteurs Par Voie sol-Gel. 2014. Thèse de doctorat. Université Mohamed Khider Biskra.
- [47] MAHROUG, Abdelhafid. Etude des couches minces d'Oxyde de Zinc dopé Aluminium et Cobalt élaborées par la technique sol gel-spin coating. 2015.
- [48] MOUKHTARI, Riad. Contribution à L'étude et La Conception Des Cavités à Cristaux Magneto Photoniques. 2018. Thèse de doctorat. Université de M'sila.
- [49] VOO, Richard, MARIATTI, M., et SIM, L. C. Properties of epoxy nanocomposite thin films prepared by spin coating technique. *Journal of Plastic Film & Sheeting*, 2011, vol. 27, no 4, p. 331-346.
- [50] DESFOURS, Caroline. Elaboration et caractérisation de films ultraporeux de silice par voie sol-gel _ Application à des systèmes de biodétection et de microchauffage. 2009. Thèse de doctorat.
- [51] VARELA, Ana Isabel Gómez, AYMERICH, María, GARCÍA, Daniel Nieto, *et al.* Sol-Gel Glass Coating Synthesis for Different Applications: Active Gradient-Index Materials, Microlens Arrays and Biocompatible Channels. *Recent Applications in Sol-Gel Synthesis*, 2017, p. 231.
- [52] BAHUGUNA, Gaurav et MISHRA, Neeraj Kumar. Thin Film Coating. *Research Journal of Chemical*, 2016, vol. 6, no 7, p. 65-72.
- [53] ATHEBA, Grah Patrick. Review of deposit and doping methods in solar photocatalysis for the treatment of wastewater. *Journal of Water Science & Environment Technologies*, vol. 2, no 2.
- [54] FESSI, Nidhal. Intensification de la dégradation de polluants organiques par photocatalyse dans des émulsions de Pickering. 2018. Thèse de doctorat.
- [55] AL-RASHEED, Radwan A. Water treatment by heterogeneous photocatalysis an overview. In : 4th SWCC acquired Experience Symposium held in Jeddah. 2005. p. 1-14.

[56] NOM, Qualité. Mr. Elaziouti Abdelkader. 2014. Thèse de doctorat. Université des Sciences et de la Technologie d'Oran.

[57] ATHEBA, Grah Patrick. Traitement des eaux par action combinée de la photocatalyse solaire et de l'adsorption sur charbon actif: conception et réalisation du procédé. 2009. Thèse de doctorat.

[58] CHEBLI, Derradji. Traitement des eaux usées industrielles: Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique. 2018. Thèse de doctorat.

[59] SAIB, Faouzi. Synthèse et caractérisation des oxydes semi-conducteurs appliqués à la photocatalyse et production d'hydrogène. 2019. Thèse de doctorat. UNIVERSITE DE BOUIRA.

[60] SAYAH, Imane. Etude de revêtements photocatalytiques à base de dioxyde de titane nanostructuré élaborés par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive. 2014. Thèse de doctorat. Belfort-Montbéliard.

[61] MADIDI, Fatima Zahra. Élaboration de revêtements nanocomposites avec des propriétés superhydrophobes, semi-conductrices et photocatalytiques. 2016. Thèse de doctorat. Université du Québec à Chicoutimi.

[62] HADDOU, Ménana. Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène: procédés Fenton, photo-Fenton et photocatalyse. 2010. Thèse de doctorat. Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier.

[63] KASSIR, Mounir. Modification contrôlée des propriétés cristallochimiques et physico-chimique de matériaux nanostructurés à base de TiO_2 pour la maîtrise des propriétés photocatalytiques. 2013. Thèse de doctorat. Université de Lorraine.

[64] HATAT-FRAILE, Mélisa Marie. Etude des méthodes d'élaboration et de la mise en oeuvre de photocatalyseurs pour le traitement de la micro pollution bio-réfractaire dans l'eau. Université de Montpellier, Montpellier, France, 2013.

[65] BOUNA, Lahcen. Fonctionnalisation des minéraux argileux d'origine marocaine par TiO_2 en vue de l'élimination par photocatalyse de micropolluants organiques des milieux aqueux. 2012. Thèse de doctorat.

[66] HERRMANN, Jean-Marie. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis today*, 1999, vol. 53, no 1, p. 115-129.

[67] HELALI, Sihem. Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UV-A/UV-B). 2012. Thèse de doctorat.

Chapitre II :

*Procédures expérimentales et
méthodes de caractérisation*

Chapitre II : Procédures expérimentales et méthodes de caractérisation

Dans ce chapitre, nous décrivons les différentes étapes du procédé d'élaboration des échantillons ainsi que les différentes techniques expérimentales mises en œuvre pour leur caractérisation.

II.1.Élaboration des couches minces mixtes SnO₂/TiO₂

Comme indiqué dans le premier chapitre, les performances photocatalytiques à base d'oxydes métalliques dépend de la forme et la taille des grains et de la porosité. Ces caractéristiques sont liées aux conditions d'élaboration et de la technique de dépôt des couches minces. Nous choisissons la méthode Sol-gel dip coating technique pour l'élaboration de nos couches car elle permet de modifier la structure et les propriétés de surface des nanoparticules [1].

II.1.1.Procédure de nettoyage des substrats

La préparation des substrats est une étape essentielle dans notre travail, cette étape nous permet l'obtention des couche minces propres et sans des impuretés et aussi avec une bonne structure morphologique. La propriété et l'état de surface des substrats est très importante car elle détermine les qualités d'ancrage, d'adhérence et d'homogénéité des couches déposées. Il faut bien nettoyer les substrats par-ce-que la présence des impuretés peut nous causer des erreurs soit dans la résistivité soit dans le rendement. C'est pourquoi l'étape de préparation des substrats ne doit pas être négligée.

Les substrats choisis pour notre étude sont des lames en verre rectangulaires de surface 7.5×2.5 cm². Ils sont de faible coût et caractérisés par un indice de réfraction égal à 1,513 pour une longueur d'onde de 632.8 nm. Cependant, leur utilisation est limitée par la température de ramollissement de ce type de verre qui est de 500°C.

- Les substrats sont coupés à l'aide d'un stylo à pointe en diamant.
- Lavage au bac à ultrason pendant 10 min dans un bicher rempli d'acétone.
- Rinçage à l'eau distillée pendant 10 min.
- Nettoyage dans un bicher rempli de méthanol dans un bac à ultrason pendant 10 min. pour éliminer les traces de graisses et d'impuretés collées à la surface du substrat.
- Rinçage à l'eau distillée pendant 10 min.
- Lavage au bac à ultrason pendant 10 min dans un bicher rempli d'éthanol.
- Séchage avec un papier joseph.



Figure II.1: Procédure de nettoyage des substrats dans un bain à ultrasons.

II.1.2. Préparation des solutions

Pour préparer la solution de dioxyde d'étain SnO_2 et la solution de TiO_2 on a utilisé les produits chimiques suivants (tableau II.1) :

Tableau II.1: Différents produits chimiques utilisés pour l'élaboration des couches minces mixtes $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ par sol-gel.

Produit	Formule	Pureté (%)
Tétra isopropoxyde de titane (TTIP)	$\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$	97
Chlorure d'étain (II) dihydraté	$\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	99
Ethanol absolu	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\geq 99,99$
Acide nitrique	HNO_3	65

Chapitre II : Procédures expérimentales et méthodes de caractérisation

Solution 01 : pour la préparation de TiO_2

L'alkoxyde de départ utiliser est le Isopropoxyde de titane IV $[\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4]=0.4$ mol/L, la procédure de préparation inclut la dissolution d'alkoxyde dans l'éthanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) comme solvant, suivi de l'ajout d'eau distillé, et en fin on ajoute l'acide nitrique (HNO_3) comme catalyseur. Le mélange a été agité vigoureusement pendant (1h). Cette solution est transparente de couleur jaunâtre et légèrement visqueuse.

Solution 02 : pour la préparation de SnO_2

Dans une première étape, 25mmol du précurseur commercial ($\text{SnCl}_2+2\text{H}_2\text{O}$) est mélangé avec 100ml éthanol absolu($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) suivi par une agitation magnétique à 80°C pendant 2heures jusqu'à obtenir une solution transparente. Cette solution est laissée pendent 24h.



a

b

c

Figure II .2 : Méthode de préparation de la solution par agitation magnétique. a) TiO_2 , b) SnO_2 ,c)Solution de SnO_2 agitée à l'aide d'un agitateur.

II.1.3.Dépôt des couches minces mixtes élaborées à partir de sol par la technique «Dip-Coating»

Le substrat est plongé dans la solution préalablement préparée, il est laissé pendant quelques secondes et ensuite il est retiré vers le haut avec une vitesse bien contrôlée et lente pour avoir des couches épaisses. La stabilité de la surface est très importante pour éviter la formation de stries sur le substrat. Les stries sont généralement dues à la présence de petites vaguelettes à la surface du liquide. On laisse le substrat recouvert à nouveau maintenu immobile hors de la solution pour permettre l'évaporation des solvants les plus volatils.

Chapitre II : Procédures expérimentales et méthodes de caractérisation

Une procédure monocouche (un trempage-tirage) et multicouche (plusieurs trempages tirages) est adoptée afin d'obtenir un dépôt final (de 01 couche à 04 couches). Après le dépôt de chaque (mono)couche, l'échantillon est séché à 400°C pendant 15 min. A la fin du dépôt, l'échantillon est traité thermiquement.

La figure II.3 illustre les différentes étapes de la formation d'une couche minces par trempage-retrait.



Figure II.3 : Dispositif de dépôt des couches minces par dip-coating.

Les conditions expérimentales de dépôt des couches minces mixtes $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ pour toutes les séries sont résumées ci-dessous (tableau II.2).

Chapitre II : Procédures expérimentales et méthodes de caractérisation

Tableau II.2: Conditions expérimentales de dépôt des couches minces mixtes SnO₂/TiO₂.

Séries	Série 1	Série 2	Série 3	Série 4
		SnO ₂ TiO ₂ SnO ₂ TiO ₂	TiO ₂ SnO ₂ TiO ₂ SnO ₂	2 SnO ₂ 2 TiO ₂
Nombre de couches	4	4	4	4
Vitesse de tirage mm.s ⁻¹	5	5	5	5
Temps d'émersion s	30	30	30	30
Température de séchage (°C)	400	400	400	400
Temps de séchage (min)	15	15	15	15
Température de recuit (°C)	500	500	500	500
Temps de recuit (heures)	2h	2h	2h	2h

Les solutions appropriées à subir une transformation Sol-Gel à TiO₂ et SnO₂ ont été préparées selon les protocoles décrits aux figures II.4 et 5 respectivement.

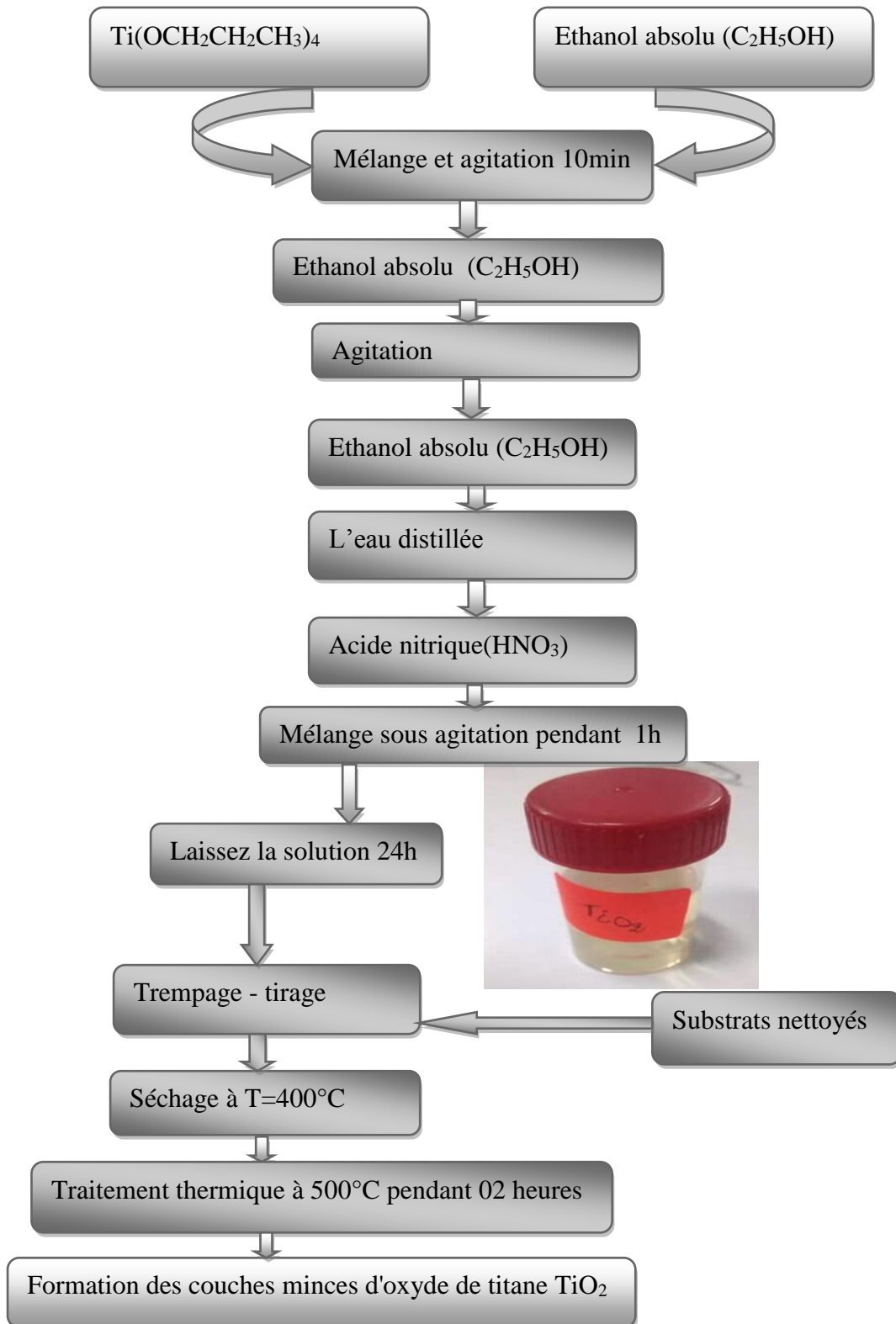


Figure II.4: Différentes étapes de préparation des couches minces d'oxyde de titane

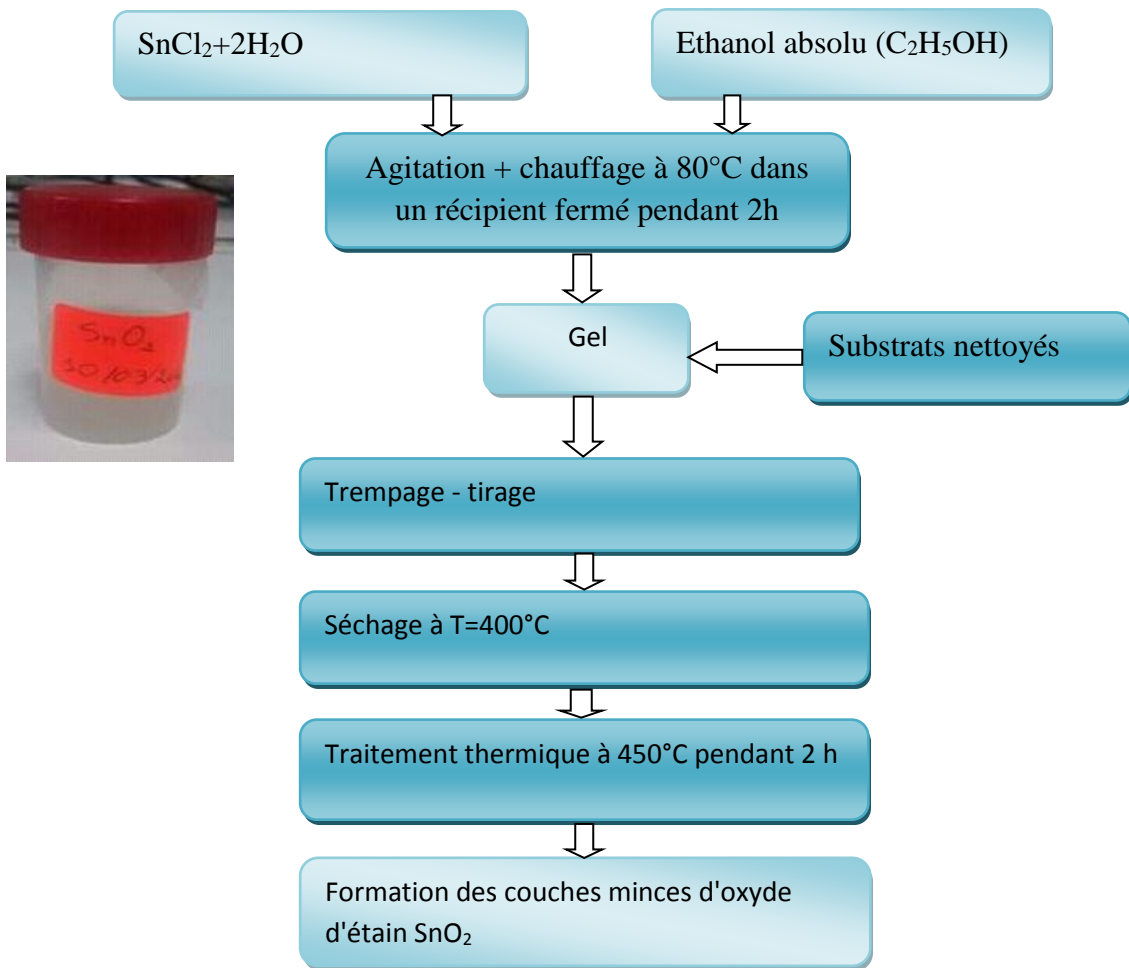


Figure II.5: Différentes étapes de préparation des couches minces d'oxyde d'étain.

II.1.4. Séchage et recuit des couches minces

II.1.4.1. Séchage des couches minces SnO₂/TiO₂

Le séchage des couches minces est une étape très importante et très délicate car elle correspond à l'évaporation des solvants, c'est donc l'une des causes qui rend la réalisation d'un matériau solide difficile en raison des tensions internes apparaissant lors du séchage et pouvant entraîner la fissuration du matériau. Nous nous sommes basé sur les études bibliographiques pour choisir la température et le temps de séchage adéquats. Ainsi, nos échantillons ont été séchés à 400°C pendant une durée de 15 mn.

II.1.4.2. Le recuit des couches minces

Le traitement thermique ou le recuit est seulement utilisé pour transformer les couches minces de l'état amorphe à l'état poly-cristallin. Il permet également d'éliminer les résidus de solvant, de précurseur n'ayant pas réagi et de matière non polymérisées. La température du four et la durée du recuit sont des paramètres importants qui influent sur les propriétés des couches minces obtenues.

Pour nos couches les meilleures conditions se font à 500°C pendant 2h.



Figure II.6 : Four utilisé pour traitement thermique.

II.2. Techniques de caractérisation

II.2.1. Caractérisations Structurales

II.2.1.1. La diffraction des rayons X (DRX)

II.2.1.1.1. But de la caractérisation par DRX

La diffraction des rayons X est une méthode non destructive utilisée pour l'analyse qualitative et quantitative d'échantillons cristallins. Cette technique est basée sur les interactions de la structure cristalline d'un échantillon avec des radiations de courte longueur d'onde.

Chapitre II : Procédures expérimentales et méthodes de caractérisation

La diffraction des rayons X utilisée pour l'identification de phases cristallines des matériaux. Elle permet notamment de déterminer la structure des matériaux étudiés, de la taille des cristallites et la détermination des contraintes [2].

II.2.1.1.2.Principe de la DRX

Le principe de base de la DRX est fondé sur l'interférence constructive des rayons X monochromatiques provenant d'un échantillon cristallin. Un tube à rayons cathodiques produit des rayons X filtré pour générer un rayonnement monochromatique, collimaté et focalisé dans la direction de l'échantillon. Les rayons X interagissent d'abord et avant tout avec les électrons présents dans les atomes, la grève et certains photons du faisceau incident sont déviés de l'original. Le modèle de diffraction de l'échantillon est produit par des méthodes constructives et des rayons X interférant de manière destructrice formés sur le détecteur. Le rayonnement X incident produit un pic de Bragg si leur image miroir des nombreux plans interfère de manière constructive. L'interférence est constructive lorsque le déphasage est un multiple de 2λ ; cette situation peut être exprimée par la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (\text{II.1})$$

Où n est un nombre entier, λ est la longueur d'onde de l'onde incidente, d est l'espacement entre les plans du réseau atomique et le θ est l'angle entre l'incident rayon et les plans de diffusion [3]. Une illustration schématique de la XRD est présentée dans Fig. II.7.

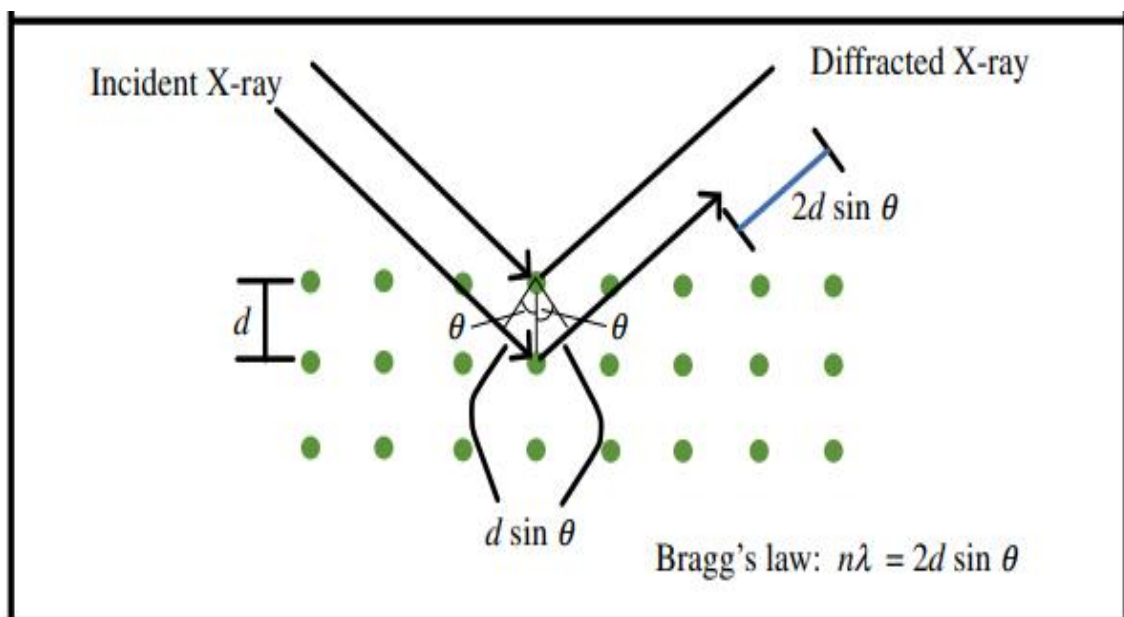


Figure II.7: Principe de la loi de Bragg [4].

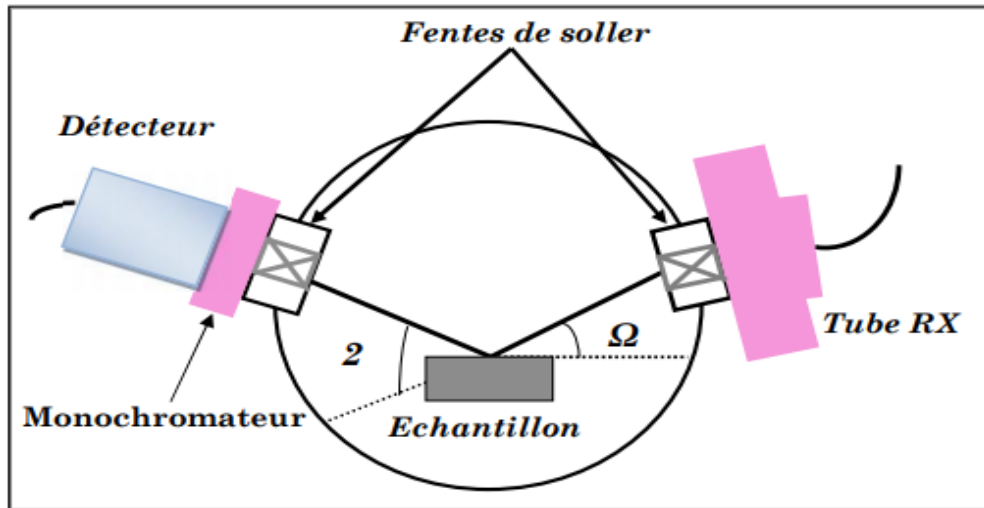


Figure II.8: Géométrie de détection du diffractomètre [5].

II.2.1.1.3. Détermination de la taille des gains

La mesure de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction permet de déterminer la taille des grains en utilisant la formule de Scherrer [6,7]:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{II.2})$$

D : désigne la taille des cristallites en nm,

λ : la longueur d'onde de le rayonnement incident nm,

K : est la constante de Scherrer. La constante de Scherrer (K) dans La formule tient compte de la forme de la particule et est généralement prise pour avoir la valeur 0.9,

β : est le FWHM (largeur totale à la moitié du maximum) du pic de réflexion en radians,

θ : est l'angle de Bragg pris en radians.

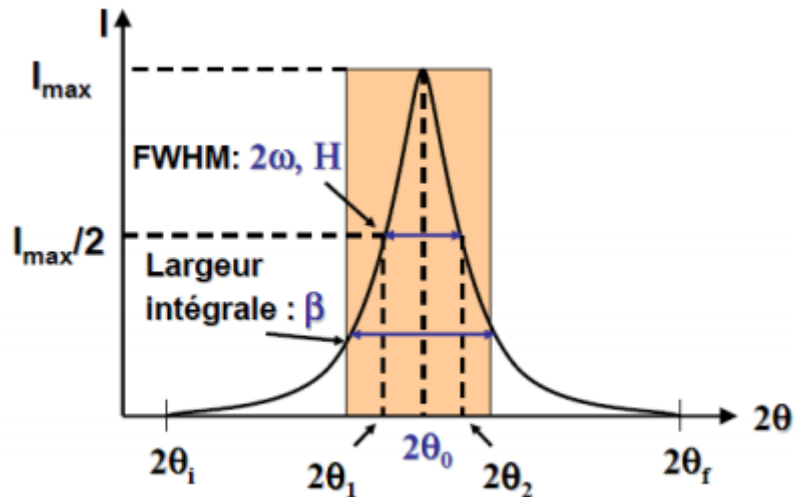


Figure II.9 : Représentation des largeurs intégrale (notée β) et à mi-hauteur FWHM (notée 2ω ou H) d'un profil de raie [8].

II.2.1.1.4. Les contraintes

Les contraintes, ce sont les forces internes à la matière. Si chaque cristallite est soumise à une contrainte différente, on a alors une juxtaposition de pics voisins qui se superposent. Si ces forces induisent des déformations de la maille cristalline (déformation élastique), elles vont faire varier les distances interréticulaires d , et donc décaler la position des pics. Si l'on mesure le décalage des pics, on peut donc en déduire l'état de contrainte de l'échantillon. Ces contraintes internes peuvent être sources d'imperfections.

Les déformations correspondent aux variations des distances interréticulaires qui se traduiront par un déplacement de la raie de diffraction d'une quantité $\Delta 2\theta$ donnée par la différentiation de la loi de Bragg. Pour une déformation conventionnelle:

$$\varepsilon(\%) = \frac{\Delta d}{\Delta d_0} \times 100 = \frac{d-d_0}{d_0} \times 100 \quad (\text{II.3})$$

Où d_0 est la distance interréticulaire initiale dans l'état non déformé, d est la distance interréticulaire dans l'état déformé, θ_0 est l'angle de diffraction initial et θ est l'angle de diffraction dans l'état déformé [9].

II.2.2. Caractérisation optique

II.2.2.1. Spectroscopie UV Visible

UV-visible a été utilisée pour les dépôts de TiO₂ 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 kenchela, sur un SpectroScan 80D spectrophotomètre uv-visible dans la gamme spectrale 190-1100 nm.



Figure II.10 : SpectroScan 80D UV-visible Spectrophotométrie.

La Spectrophotométrie UV Visible est une technique de caractérisation optique non destructive qui permet de travailler sur de faibles quantités de substances. Elle s'applique à un très grand nombre de dosages. Elle renseigne sur les propriétés optiques de l'échantillon à analyser comme la transmission et l'absorption de la lumière, l'estimation du gap optique et des tailles des cristallites, elle peut aussi nous renseigner dans certains cas sur l'épaisseur de l'échantillon et même de remonter à ses constantes optiques.

Le principe de cette technique repose sur l'interaction de la lumière émise avec l'échantillon à analyser. Une partie du faisceau incident sera absorbée ou transmise par l'échantillon. Lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans le domaine de l'ultraviolet et du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons absorbent cette énergie pour sauter d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie. Ces transitions électroniques se font dans le domaine du visible, de 350 à 800 nm et de l'ultra-violet entre 200 et 350 nm [10].

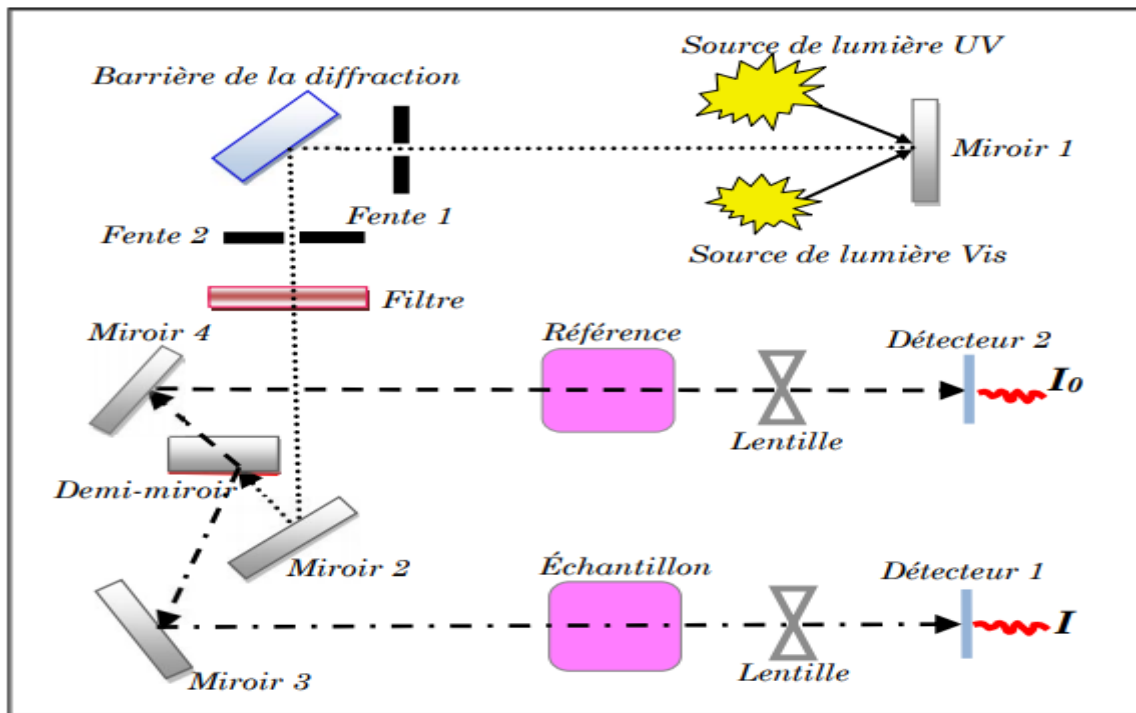


Figure II.11 : Représentation schématique du spectrophotomètre UV Visible [5].

A La sortie de la source, la lumière est polychromatique. Un monochromateur aura pour but de rendre le faisceau monochromatique. A la sortie de ce dernier, le faisceau est envoyé sur deux miroirs, chacun des faisceaux résultants traversent ensuite soit la cuve de mesure où l'échantillon est placé soit la cuve de référence. Ensuite, les deux faisceaux sont envoyés sur un photomultiplicateur [10].

A. Détermination du coefficient d'absorption

A partir du spectre de transmission d'une couche on peut calculer le coefficient d'absorption α et le coefficient d'extinction k du matériau qui la constitue, en utilisant la relation de Bouguer-Lambert-Beer ou souvent appelée tout simplement ; la loi de Beer [11] :

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

Si on exprime la transmittance T, en (%), les coefficients d'absorption et d'extinction sont donnés par :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{100}{T(\%)}\right) \quad (\text{II.5})$$

Où d est l'épaisseur du revêtement et T la transmittance.

Chapitre II : Procédures expérimentales et méthodes de caractérisation

Il faut noter que ce calcul sous-entend que $(1-T)$ est l'absorption de la couche, alors qu'en fait une partie de la lumière incidente n'est ni absorbée, ni transmise mais est réfléchi. Cette approximation est d'autant moins valable que l'épaisseur de la couche est faible.

B. Détermination de la largeur de la bande interdite et de l'énergie d'Urbach

Dans le domaine de forte absorption pour un gap direct tel que celui du TCO, α s'exprime en fonction du gap (E_g) selon l'équation suivante [11] :

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (\text{II.6})$$

A : constant.

E_g (eV): gap optique.

$h\nu$ (eV) : l'énergie d'un photon.

La valeur de E_g correspond à l'intersection du prolongement de la partie linéaire du tracé $(\alpha h\nu)$ en fonction de l'énergie d'un photon avec à l'axe des abscisses.

C. Détermination de l'énergie d'Urbach (le désordre)

Un autre paramètre important qui caractérise le désordre du matériau est l'énergie d'Urbach. D'après la loi d'Urbach l'expression du coefficient d'absorption est de la forme [11] :

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_{00}}\right) \quad (\text{II.7})$$

En traçant $\ln\alpha$ en fonction de $h\nu$, on peut accéder à la détermination de la valeur de E_{00} :

$$\ln\alpha = \ln\alpha_0 + \frac{h\nu}{E_{00}} \quad (\text{II.8})$$

II.2.3. Spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier:

La spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier est une méthode d'analyse qui utilise un rayonnement dans la gamme Infrarouge des radiations électromagnétiques. C'est une des méthodes les plus couramment utilisées pour l'identification des molécules organiques et inorganiques à partir de leurs propriétés vibrationnelles. Classiquement l'étude d'un échantillon est réalisée entre 400 et 4000 cm^{-1} [12].

Le spectromètre FTIR est principalement composé d'un interféromètre de Michelson constitué d'une séparatrice de faisceau, d'un miroir fixe et d'un miroir mobile. Les mesures

Chapitre II : Procédures expérimentales et méthodes de caractérisation

ont été réalisées en mode transmission, c'est-à-dire que le faisceau incident traverse l'échantillon et l'intensité transmise est mesurée à l'aide d'un détecteur infrarouge. Ainsi, il est nécessaire que le substrat soit transparent aux infrarouges. L'intensité du faisceau frappant le détecteur, est mesurée comme étant une fonction de la différence des chemins optiques entre les miroirs fixe et mobile. Par transformée de Fourier, on obtient l'intensité transmise du faisceau incident en fonction de son nombre d'onde [13].

La configuration de base d'un spectromètre FTIR est schématisée à la figure III.

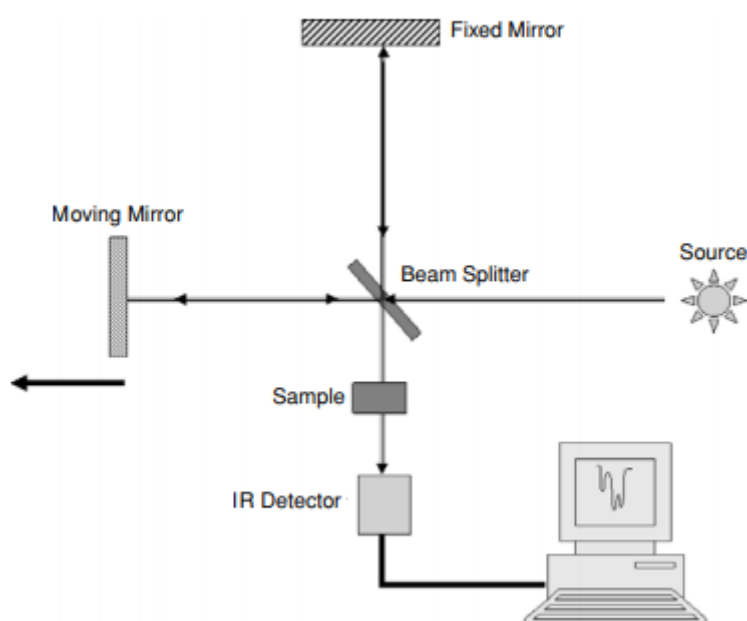


Figure II.12 : Schéma de principe d'un spectromètre IR à transformée de Fourier avec un montage de Michelson [14].

II.2.4. Test photocatalytique

Bleu de méthylène :

Le colorant bleu de méthylène est un colorant cationique d'indice CI 52015, sa formule est $C_{16}H_{18}N_3 SCl$ [15]. Et est une molécule polycyclique qui contient des hétéroatomes d'azote et de soufre dans sa structure [16].

Chapitre II : Procédures expérimentales et méthodes de caractérisation

Tableau II.3 : Caractéristiques physico-chimiques du Bleu de Méthylène [17].

Nom Usuel	Formule chimique	Masse moléculaire	Solubilité dans l'eau	λ_{max} (nm)	PKa
Bleu de méthylène	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S	319.86 g.mol ⁻¹	Elevée	663	3.8

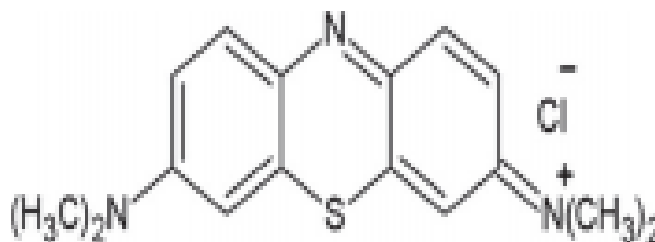


Figure II.13 : Structure chimique de bleu de méthylène [18].

Préparation de solution :

Avant d'aborder la réaction photocatalytique, une masse de 0.008 g/l du catalyseur en poudre a été ajoutée à 35ml de la solution du bleu de méthylène, de concentration (2.10^{-5} mol/l). L'irradiation par UV n'a été déclenchée qu'après agitation magnétique de la suspension dans l'obscurité pendant 60 minutes.

Le réacteur :

Le réacteur photochimique utilisé est réalisé au laboratoire LASPI2A (Laboratory of structure, Properties and Intermolecular Interactions). Il se compose d'une boîte en bois ouverte, d'un agitateur à barreaux magnétique, et un bûcher qui contient 35 ml de la solution coloré. quatre échantillons sont immergés dans la solution pollué de telle façon que la surface de dépôt soit dirigée vers la lampe UVC ; Le système d'irradiation utilise une lampe UVC non plongeantes, 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 et fixé 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.

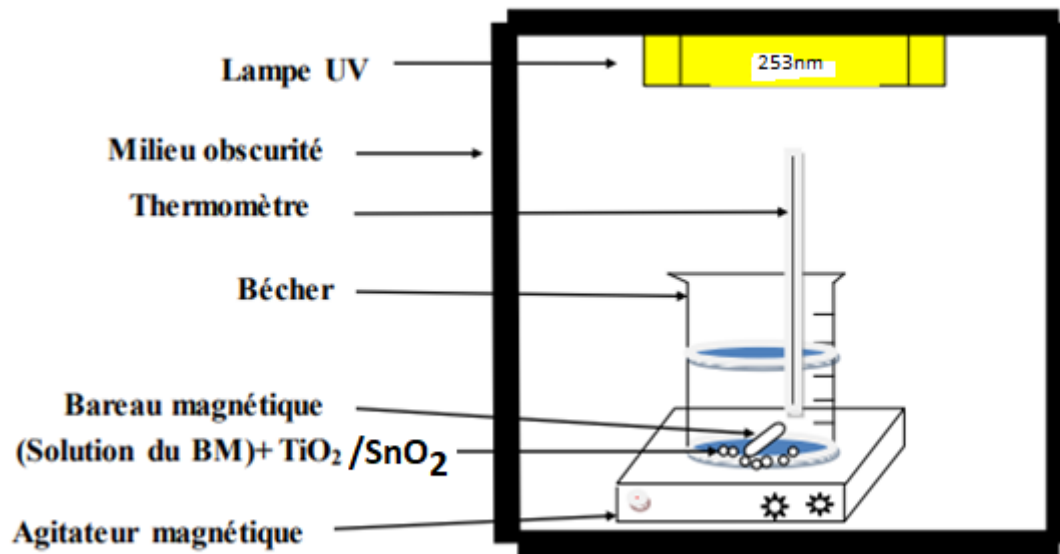


Figure II.14 : Montage utilisé.

Références

- [1] HAYA Soumia. Elaboration des nanostructures de semi-conducteur SnO₂ dopé au Strontium et étude de leurs propriétés structurales, optiques et photocatalytiques. 2018. Thèse de doctorat. جامعة الإخوة منتوري قسنطينة.
- [2] SERNA, Frédéric, LAGNEAU, Jean, et CARPENTIER, Jean-Marc. La diffraction des rayons X: une technique puissante pour résoudre certains problèmes industriels et technologiques. *Chim. Nouv*, 2014, p. 1-12.
- [3] HITKARI, Gaurav, SINGH, Sandhya, et PANDEY, Gajanan. Nanoparticles: An Emerging Weapon for Mitigation/Removal of Various Environmental Pollutants for Environmental Safety. In : *Emerging and Eco-Friendly Approaches for Waste Management*. Springer, Singapore, 2019. p. 359-395.
- [4] PUROHIT, Soumya Ranjan, JAYACHANDRAN, Lakshmi E., RAJ, Anu S., *et al.* P. Srinivasa Rao* Agricultural and Food Engineering Department, Indian Institute of Technology Kharagpur, Kharagpur, India, Department of Metallurgical and Materials Engineering, Indian Institute of Technology Kharagpur, Kharagpur, India. 2019.
- [5] DARANFED, Ouarda. Elaboration et caractérisation de couches absorbantes des cellules solaires en couches minces à base de Cu₂ZnSnS₄. 2013.
- [6] SHARMA, Ravi, BISEN, D. P., SHUKLA, Usha, *et al.* X-ray diffraction: a powerful method of characterizing nanomaterials. *Recent Research in Science and Technology*, 2012.
- [7] MATHEWS, N. R., MORALES, Erik R., CORTÉS-JACOME, M. A., *et al.* TiO₂ thin films– Influence of annealing temperature on structural, optical and photocatalytic properties. *Solar Energy*, 2009, vol. 83, no 9, p. 1499-1508.
- [8] AMEL, Grine. Elaboration et caractérisation par RX d'oxydes sous forme de couches minces. 2017.
- [9] LAIDOUDI, Samiha. Elaboration électrochimique de nanostructures d'oxyde de cuivre (Cu₂O). 2016. Thèse de doctorat. Université Ferhat Abbas-Sétif 1.
- [10] BENELMADJAT, Hannane. Elaboration et caractérisation de matériaux cristallins ou amorphes purs et dopés. 2011. Thèse de doctorat. Université Constantine.
- [11] HAFDALLAH, Abdelkader, *et al.* Dépôt et Caractérisation des Electrodes en Couches Minces Transparentes et Conductric. 2016.

Chapitre II : Procédures expérimentales et méthodes de caractérisation

- [12]. BENAIS NÉE HAMIDI, Fatiha. *SYNTHESE DE MATERIAUX MESOPOREUX PAR ASSEMBLAGE DE NANOPARTICULES DE ZEOLITHES. APPLICATION EN CATALYSE D'OXYDATION*. Thèse de doctorat.
- [13] MADOU, Karima. Étude des propriétés photophysiques de tio₂-sio₂ en présence d'un colorant et son application. 2020. Thèse de doctorat.
- [14] SOLÉ, Jose, BAUSA, Luisa, et JAQUE, Daniel. An introduction to the optical spectroscopy of inorganic solids. John Wiley & Sons, 2005.
- [15] KARIM, Asmaa Bennani, MOUNIR, Badia, HACHKAR, Mohsine, *et al.* Élimination du colorant basique «Bleu de Méthylène» en solution aqueuse par l'argile de Safi Removal of basic dye "Methylene Blue" in aqueous solution by Safi clay.
- [16] JIMENEZ ROMERO, Alex Manuel. Nanoparticules à base d'oxyde de titane pour la photocatalyse. 2013. Thèse de doctorat. Paris 11.
- [17] BENAMRAOUI, Faouzia. Élimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture. 2018. Thèse de doctorat.
- [18] AUTA, M. et HAMEED, B. H. Chitosan–clay composite as highly effective and low-cost adsorbent for batch and fixed-bed adsorption of methylene blue. *Chemical Engineering Journal*, 2014, vol. 237, p. 352-361.

Chapitre III :
Résultats et discussion

Dans ce chapitre nous allons présenter et discuter les résultats obtenus par caractérisation UV-Visible, 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 SnO₂/TiO₂ déposés par voie sol/gel on utilisant la technique trempage-tirage (en anglais : dip-coating).

III.1 Analyse structurale par diffraction de rayon X « DRX »

III.1.1 Microstructure de SnO₂

La figure (III.1) montre les spectres de diffraction des rayons X des films de SnO₂ en fonction des différentes températures de séchage 100°C, 200°C, 300°C et 400°C obtenue par un diffractomètre X'pertphilips Panalytical. On remarque que le film élaboré à une température de séchage 100°C présente trois pics de diffraction $2\theta = 26.48^\circ, 33.82^\circ, 51.78^\circ$ qui correspond au plans (110), (101), (211) ces pics confirment la cristallisation de la couche SnO₂ Cassitérite suite à la base JCPDS N° :00-041-1445. A partir de 200°C on observe l'apparition de plusieurs pics de diffractions $2\theta = 26.6^\circ, 2\theta = 33.8^\circ, 38.96^\circ, 51.78^\circ, 54.75^\circ, 61.87^\circ, 65.93^\circ, 71.27^\circ, 78.71^\circ, 83.71^\circ, 90.89^\circ, 108.40^\circ$ et 115.98° correspondant aux plan (110), (101), (111), (211) (220), (310), (301), (202), (321), (222), (411), (213) et (501) .Avec trois orientations préférentielles selon les plans (110), (101) et (211) située à $2\theta = 26.6^\circ, 33.6^\circ$ et 51.7° respectivement, et on remarque que l'intensité des pics augmente en fonction d'augmentations de la température de séchage, Cette évolution révèle que la cristallinité des films s'améliore avec l'accroissement de la température de séchage. De ce fait, on peut conclure qu'avec 500°C de température de recuit pendant 2 heures assurent la cristallinité totale des films minces de SnO₂.

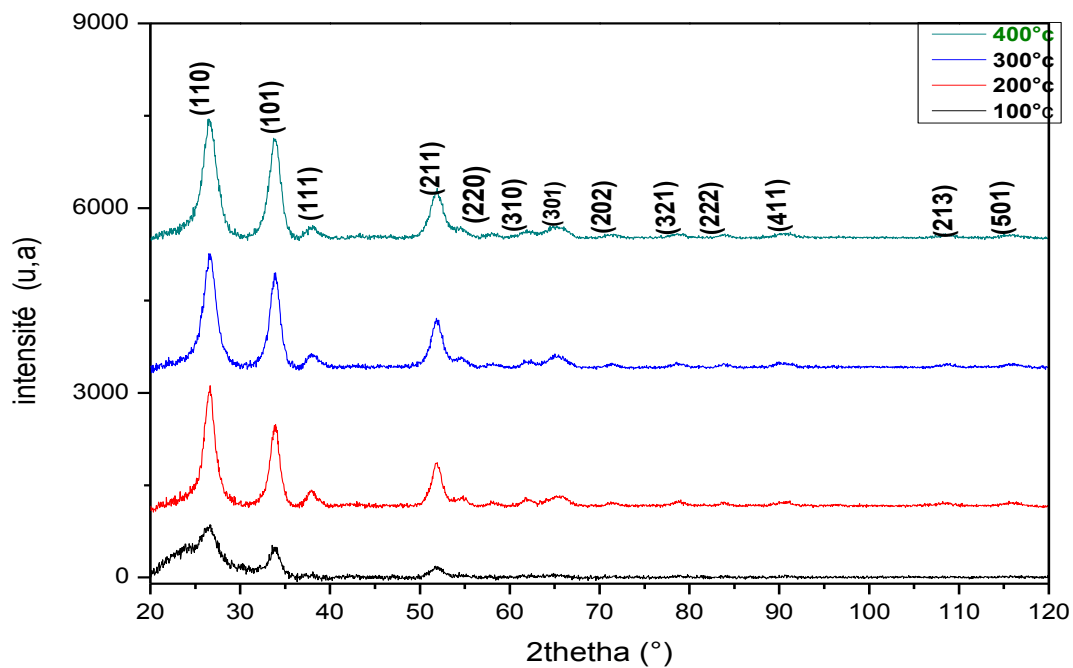


Figure III.1 : Spectres de diffraction des RX des couches minces SnO₂ déposées à différentes températures de séchages (100°C, 200°C, 300°C et 400°C).

III.1.2 Détermination de la taille des cristallites

La taille des cristallites a été calculée en utilisant la formule de Scherrer :

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos(\theta)} \tag{III.1}$$

Où D est la taille des cristallites, λ la longueur d'onde des rayons X correspond à la longueur d'onde des raies $K_{\alpha 1}Cu$ (1.54056Å), θ l'angle de Bragg (diffraction) et β le largeur à mi-hauteur de pic (FWHM).

Tableau III.1 : La taille des cristallites de différentes couches minces SnO₂ élaborées à différentes températures de séchage.

Plan	2theta	d(A°)	FWHM	D(nm)	ξ(%)
100°C					
(110)	26.48	3.364	3.00	1.853	9.073
(101)	33.82	2.648	2.10	2.748	9.049
200°C					
(110)	26.56	3.352	1.44	4.027	4.1613
(101)	33.85	2.646	1.28	5.337	4.150
300°C					
(110)	26,59	3.348	1.72	3.491	4.795
(101)	33.83	2.647	1.60	3.621	3.655
400°C					
(110)	26.60	3.348	2.27	2.553	6.544
(101)	33.86	2.645	1.90	2.846	3.931

III.1.3 microstructure de TiO₂

Dans notre travail, nous avons suivi l'effet de la température de recuit sur une couche mince de TiO₂ déposée sur du silicium. Le choix du silicium est dû à la température de ramollissement du verre qui est de l'ordre de 500 ° C à 550 ° C et le silicium supporte des températures très élevées.

1. Les résultats obtenus montrent une évolution structurale de la figure (III.2)
2. Sans recuit ni séchage, les couches minces restent amorphes et aucun pic caractérisant les différentes phases allotropiques de TiO₂ n'apparaît. Nous remarquons une forte stabilité de la phase anatase dans toute gamme de température palier (400°C-900°C)

cependant on remarquant l'apparition d'un seul pic qui caractérise la phase brookit à 900°C.

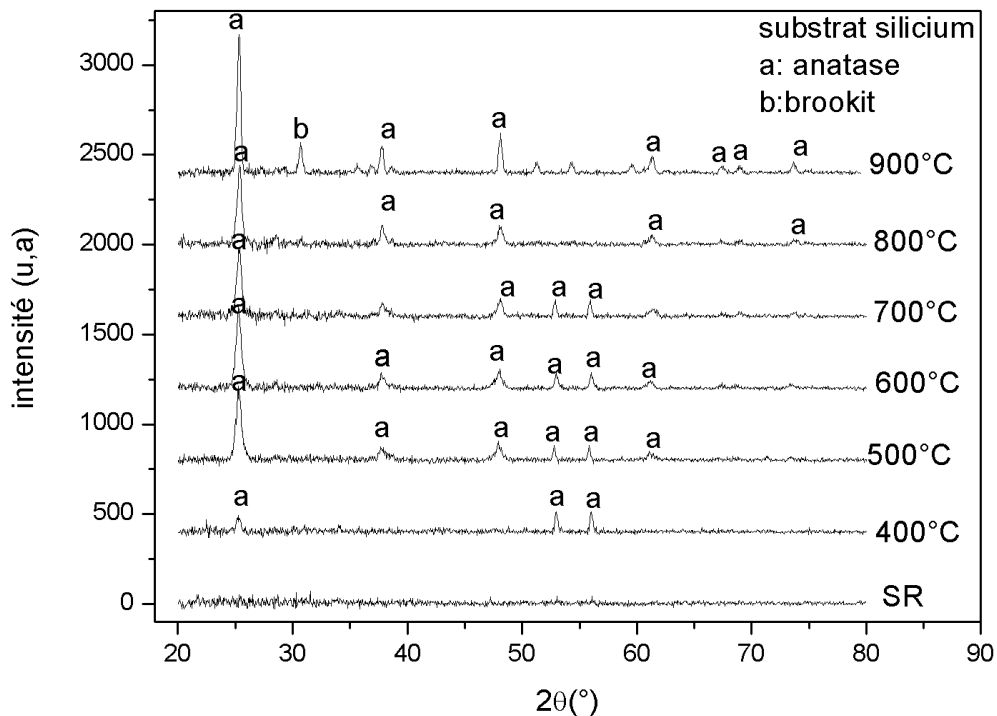


Figure III.2 : Spectre DRX des couches minces TiO_2 sur substrat de silicium en fonction de la température de recuit.

III.2 Propriétés Optiques

III.2.1 Spectroscopie UV- Visible

Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueur d'onde dans lequel les mesures sont réalisées. La spectrométrie UV-Visible est une méthode de caractérisation optique particulièrement bien adaptée à l'étude de matériaux déposés en couches minces. Nous avons choisi d'utiliser cette méthode pour caractériser les propriétés optiques de nos dépôts.

Dans notre travail, on a utilisé la Spectroscopie UV Visible pour voir l'effet de l'architecture des oxydes mixtes sur les propriétés optiques des couches minces de $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ préparé par la voie sol gel et déposé par la technique dip-coating sur un verre ordinaire et voir si il y a un changement sur la valeur du gap optique des couches minces de $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ dans la transparence de ces couches minces dans le visible.

De notre part, nous avons suivi l'évolution de la transmittance T des couches minces, en fonction de la longueur d'onde. La transmittance T étant définie comme le rapport de l'intensité transmise à l'intensité incidente. Les courbes $T(\lambda)$ obtenues sont appelées spectres de transmission.

La figure III.3 montre les spectres de transmission d'échantillons de Sn/Ti/Sn/Ti, 2Sn/2Ti, Ti/Sn/Ti/Sn et 2Ti/2Sn sur du verre. Les spectres sont obtenus en fonction de la longueur d'onde (190-1100 nm). Bien que l'allure générale des spectres soit identique, ceux-ci 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 75 à 86 % pour l'ensemble des films sur une large gamme de longueur d'onde de 380 à 1100 nm. Ces valeurs, confère aux nos couches minces obtenues par Sol-Gel, le caractère de transparence dans le visible.

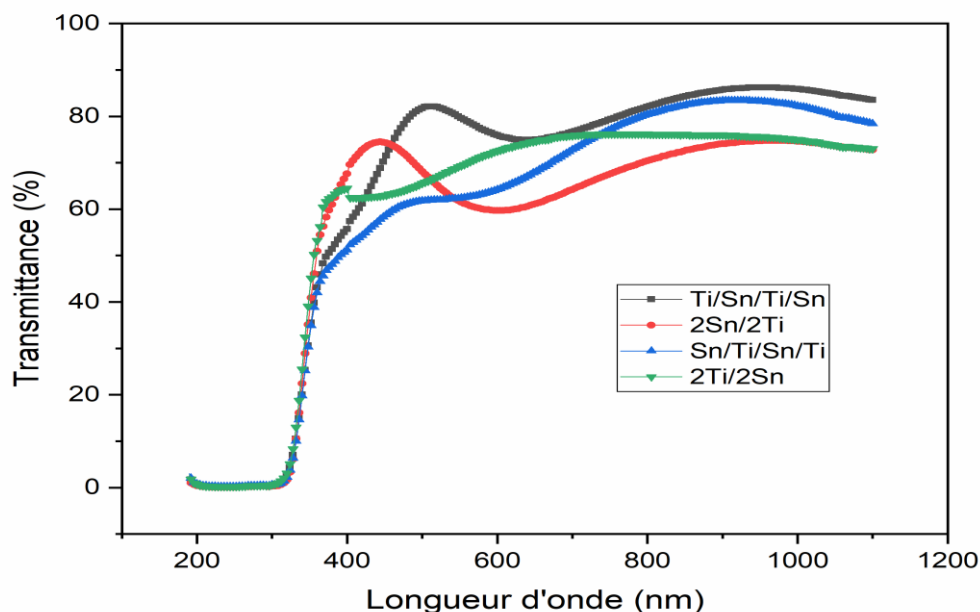


Figure III.3 : Spectres de transmission optique des films minces mixtes SnO₂/TiO₂ en fonction de la longueur d'onde.

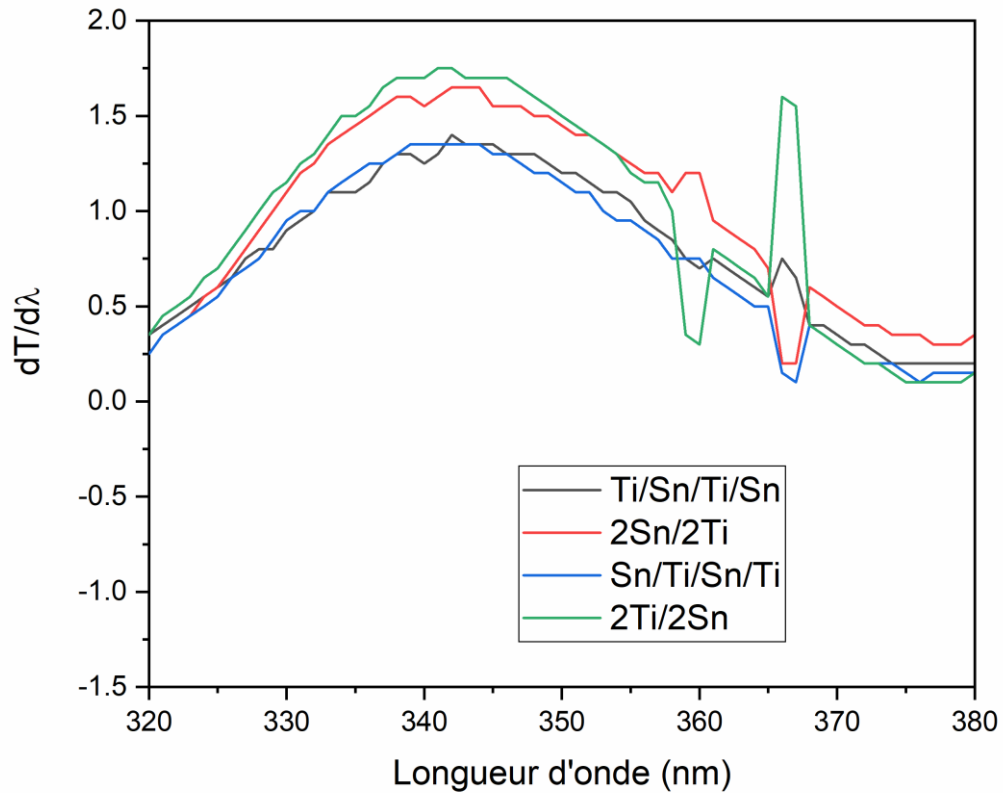


Figure III.4 : Variation de $dT/d\lambda$ en fonction de longueur d'onde.

A cause du manque des franges liées au faible épaisseur de nos films, nous n'avons pas utilisé le modèle de Swanppol pour calculer les différents paramètres de nos couches à partir des courbes de la transmittance comme l'épaisseur, le gap ...etc. Donc, À partir de ces graphes nous calculons le gap optique correspond à λ_{max} : $E_g = hc/\lambda_{max}$

Où $hc = 1240$

Tableau III.2: Gap optique des différentes multicouches $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$.

Echantillons	Gap optique (eV)
Substrat/Sn/Ti/Sn/Ti	3.63
Substrat/Ti/Sn/Ti/Sn	3.61
Substrat/2Sn/2Ti	3.63
Substrat/2Ti/2Sn	3.62

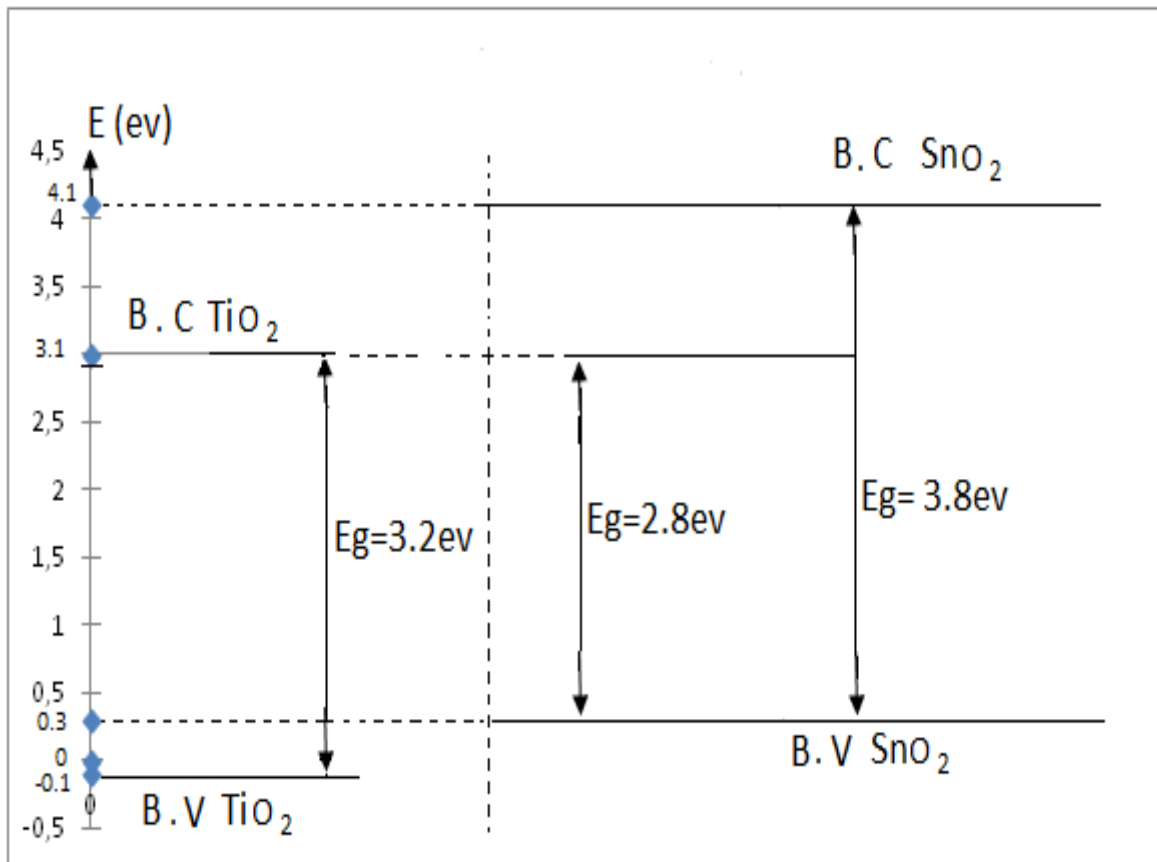


Figure III.5 : Présentation de gap global des couches minces mixtes $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$.

Théoriquement, d'après l'intersection de la bande de valence de SnO_2 avec la bande de conduction de TiO_2 on trouve comme un gap total 2.8 eV. Cette valeur différente de la valeur expérimentale $E_g(\text{exp})=3.6$ eV. Ces résultats obtenus sont supérieurs au gap optique de TiO_2 (+0.3eV) et inférieur au gap optique de SnO_2 (-0.2) ce qui confirme qu'il y a une interaction entre les couches de TiO_2 et les couches de SnO_2 .

III.3. Test photocatalytique

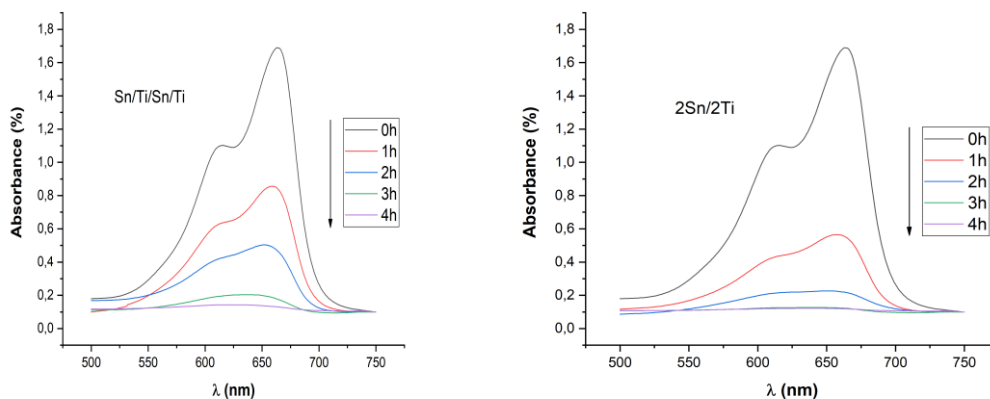
Afin de comparer l'efficacité photo-catalytique des couches minces mixtes de $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$, le bleu de méthylène a été utilisé comme indicateur photocatalytique.



Figure III.6 : Dégradation de bleu de méthylène après 4h de nous multicouches.

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 nm 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 $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ en fonction du temps d’irradiation UV sont présentés figure (III.7).

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



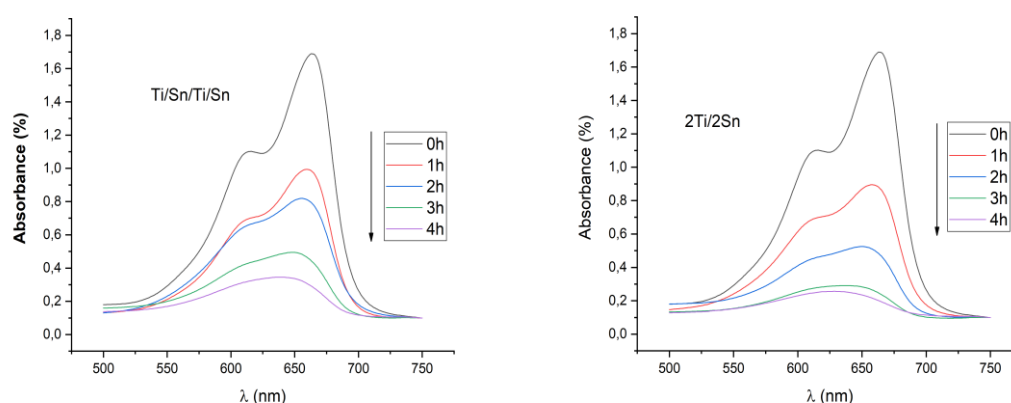


Figure III.7 : Spectres d'absorption UV-vis d'une solution de bleu de méthylène.

On peut observer que le plus fort pic d'absorption du bleu de méthylène est à environ 663 nm. 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.

Le bleu de méthylène se décompose de façon continue pendant la totalité du temps d'irradiation pour tous les films minces $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$. Dans le cas de $\text{Sn}/\text{Ti}/\text{Sn}/\text{Ti}$ et $2\text{Sn}/2\text{Ti}$ et après 4 heures d'irradiation, on remarque une dégradation totale (100%), par rapport aux autres multicouches ($\text{Ti}/\text{Sn}/\text{Ti}/\text{Sn}$ et $2\text{Ti}/2\text{Sn}$).

Tableau III.3 : Pic d'absorption le plus élevé pour le bleu de méthylène pour chaque spectre de $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$.

	Substrat $\text{Sn}/\text{Ti}/\text{Sn}/\text{Ti}$	Substrat $2\text{Sn}/2\text{Ti}$	Substrat $\text{Ti}/\text{Sn}/\text{Ti}/\text{Sn}$	Substrat $2\text{Ti}/2\text{Sn}$
0h	1.69	1.69	1.69	1.69
1h	0.846	0.555	0.986	0.880
2h	0.471	0.219	0.794	0.483
3h	0.178	0.122	0.444	0.247
4h	0.131	0.119	0.292	0.201

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

$$\eta\% = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \tag{III.2}$$

Où C_0 et C_t sont les concentrations de colorant **BM** a des temps $t = 0$ et t , respectivement.

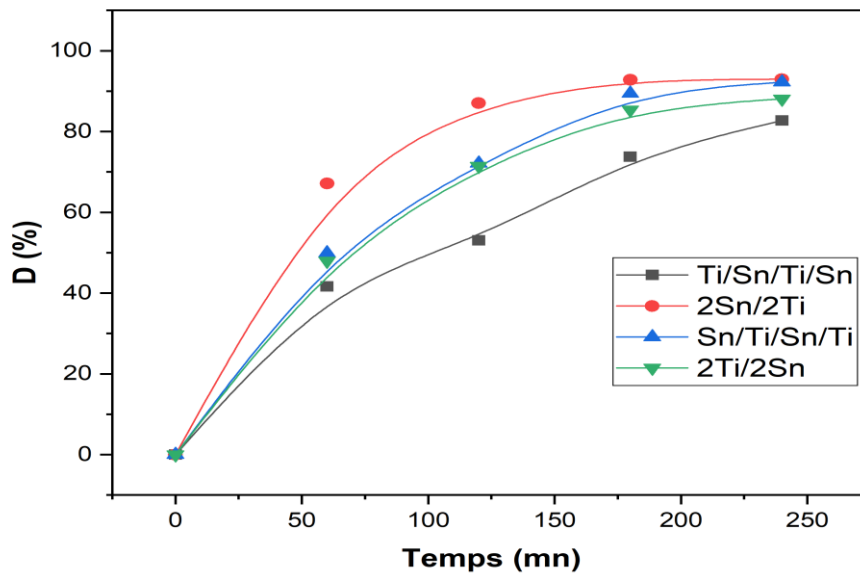


Figure III. 8: Le taux de dégradation en fonction du temps pour les différentes multicouches.

De cette figure, on constate que le taux de dégradation de notre colorant augmente avec l'augmentation du temps. La meilleure dégradation (96%) a été obtenue avec 2Sn/2Ti et dans **3 heures seulement**. Nous remarquons aussi que les films avec des couches minces de TiO_2 qui sont en contact direct avec les polluants donnent des rendements plus élevés que les couches de SnO_2 qui sont en contact. Cela est probablement dû au pouvoir photocatalytique de TiO_2 qui est supérieur à celui de SnO_2 .

Tableau III.4 : Pourcentage de dégradation de bleu de méthylène.

	Sn/Ti/Sn/Ti	2Sn/2Ti	Ti/Sn/Ti/Sn	2Ti/2Sn
Dégradation %	95%	96%	85%	90%

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

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t}\right) = K_{app}t \quad (III.3)$$

Le tracé de $\ln(C_0/C_t)$ en fonction du temps (t) donne une droite dont la pente est égale à K_{app} .

La figure III.9 illustre le tracé de $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps pour différentes multicouches.

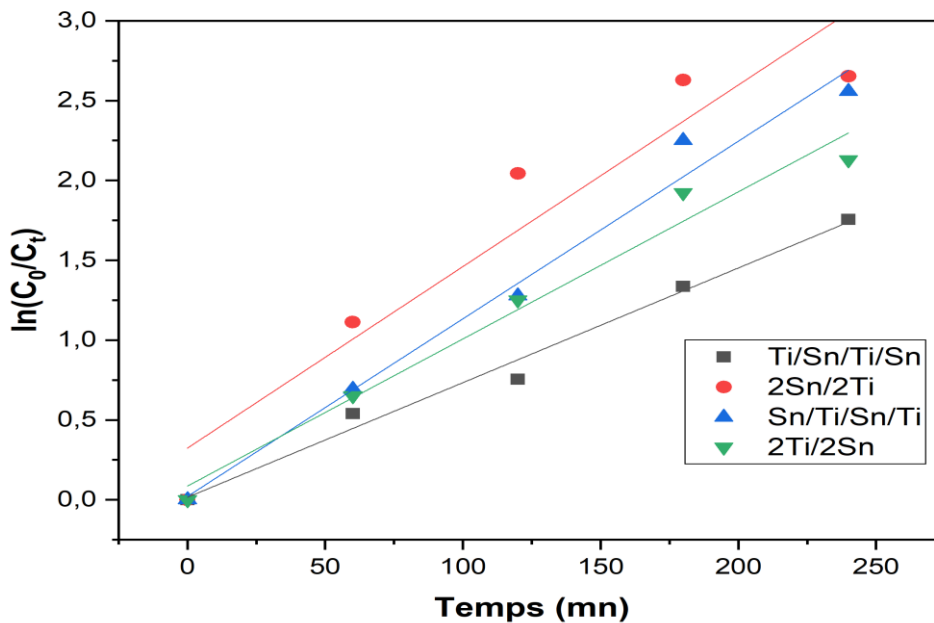


Figure III. 9 : Graphe correspond à la constante de la vitesse de réaction.

La figure montre la cinétique de la réaction de dégradation du bleu de méthylène en solution. Comme on peut le voir, la dégradation de notre colorant suit parfaitement une cinétique de pseudo premier ordre. Les constantes de vitesse obtenues à partir des lignes de régression sont résumées dans le tableau III-5.

Tableau III.5: Constantes de vitesse obtenues à partir du modèle de premier ordre.

Echantillons	Sn/Ti/Sn/Ti	2Sn/2Ti	Ti/Sn/Ti/Sn	2Ti/2Sn
Kapp (min ⁻¹)	0.01112	0.01137	0.00718	0.00921

*Conclusion
générale*

Conclusion générale

Le travail présenté dans ce mémoire a porté sur l'élaboration et la caractérisation des couches minces mixtes SnO₂/TiO₂ élaborées par la technique Sol-Gel (Dip-Coating) sur des substrats en verre. La solution de dépôt est homogène, stable dans le temps et de couleur transparente. Cette technique permet d'obtenir des dépôts ayant des propriétés qui varient selon les conditions d'élaboration. On a étudié l'effet des oxydes mixtes et l'ordre de la position des couches minces d'oxyde de titane (TiO₂) et des couches minces d'oxyde de l'étain (SnO₂) sur les propriétés optique et photocatalytique. Pour cela on a préparé quatre séries d'échantillons : Sn/Ti/Sn/Ti, Ti/Sn/Ti/Sn, 2Sn/2Ti, 2Ti/2Sn. Le dépôt final préparé est traité thermiquement pendant 2 heures à une température de 500°C. Les caractérisations optiques de différents échantillons ont été réalisées à l'aide de la spectroscopie de transmission (UV-Vis), Ces propriétés jouent un rôle très important dans les applications photocatalytiques.

Les résultats des analyses optiques montrent que, les couches minces mixtes SnO₂/TiO₂ sont transparentes (75-86%) dans le visible et opaques dans l'UV. Les énergies de la bande interdite ayant déterminées à partir des spectres de transmittance UV-vis, sont comprises entre 3,61 et 3.63 eV.

Le test photocatalytique sur le bleu de méthylène montre dans le cas de Sn/Ti/Sn/Ti et 2Sn/2Ti et après 4 heures d'irradiation une dégradation totale (96%), par rapport aux autres multicouches (Ti/Sn/Ti/Sn et 2Ti/2Sn).

Résumé

Les couches minces mixtes $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ ont été préparées sur des substrats en verre par la méthode Sol-Gel. Les couches obtenues ont été déposés par la technique Dip-coating et est recuit à 500°C . On a étudié l'effet des oxydes mixtes et l'ordre de la position des couches minces d'oxyde de titane (TiO_2) et des couches minces d'oxyde de l'étain (SnO_2) sur les nous multicouches. Les différents échantillons sont caractérisés par la spectroscopie UV-Visible.

L'étude des propriétés optiques des couches minces mixtes $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ montré que ces derniers sont transparents dans le visible et opaques dans l'UV quel que soit l'ordre des couches minces d'oxyde de titane (TiO_2) et des couches minces d'oxyde de l'étain (SnO_2) sur les substrats. Le gap optique est environ 3.6 eV pour tous les multicouches : Sn/Ti/Sn/Ti, Ti/Sn/Ti/Sn, 2Sn/2Ti, 2Ti/2Sn.

Le test photocatlytique sur le bleu de méthylène montre que la meilleure dégradation (96%) a été obtenue avec 2Sn/2Ti.

Les Mots Clés : couches minces mixtes, SnO_2 , TiO_2 , Sol-Gel, photocatalytique, UV-Vis.

Abstract

The mixed $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ thin films were prepared on glass substrates by the Sol-Gel method. The resulting layers were deposited by the Dip-coating technique and annealed at 500°C . The effect of the mixed oxides and the order of position of the titanium oxide (TiO_2) and tin oxide (SnO_2) thin films on the multilayers was studied. The different samples are characterized by UV-Visible spectroscopy.

The study of the optical properties of the $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ thin films shows that they are transparent in the visible and opaque in the UV regardless of the order of the thin films of titanium oxide (TiO_2) and thin films of tin oxide (SnO_2) on the substrates. The optical gap is about 3.6 eV for all multilayers: Sn/Ti/Sn/Ti, Ti/Sn/Ti/Sn, 2Sn/2Ti, 2Ti/2Sn.

The photocatalytic test on methylene blue shows that the best degradation (96%) was obtained with 2Sn/2Ti.

Keywords: mixed thin films, SnO_2 , TiO_2 , Sol-Gel, photocatalytic, UV-Vis.

ملخص

تم تحضير الطبقات الرقيقة المختلطة $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ بواسطة تقنية Sol gel (غمس-الطلاء) على الركائز الزجاجية و تصلبها على درجة حرارة 500 درجة مئوية. درسنا تأثير الأكاسيد المختلطة و ترتيب تموضع الطبقات الرقيقة لأكسيد التيتانيوم (TiO_2) و الطبقات الرقيقة لأكسيد القصدير (TiO_2) على طبقاتنا المتعددة. مختلف هذه العينات تمت دراستها باستعمال مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية.

أظهرت نتائج القياسات والتحليل الضوئية أن الطبقات الرقيقة المختلطة $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ شفافة في المجال المرئي وعامة في المجال فوق البنفسجي مهما كان ترتيب الطبقات الرقيقة لأكسيد التيتانيوم (TiO_2) والطبقات الرقيقة لأكسيد القصدير (SnO_2) على الركائز.

الطبقات	لجميع	3.6	حوالي	الضوئية	الفجوة	تبلغ
المتعددة: $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2/\text{SnO}_2/\text{TiO}_2, \text{TiO}_2/\text{SnO}_2/\text{TiO}_2/\text{SnO}_2, 2\text{SnO}_2/2\text{TiO}_2, 2\text{TiO}_2/2\text{SnO}_2$						

اظهر اختبار التحفيز الضوئي على ازرق المثيلين أن أفضل تحلل (96%) تم الحصول عليه باستخدام $2\text{SnO}_2/2\text{TiO}_2$.

الكلمات المفتاحية: الطبقات الرقيقة المختلطة، $\text{TiO}_2, \text{SnO}_2$ ، سائل-جامد، حفاز ضوئي، مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية.