



MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR



ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ «Abbès LAGHROUR» DE KHENCHELA
FACULTÉ DES SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Département des Sciences de la Matière

N° de série :....

Mémoire de fin d'études

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

Filière : physique.

Spécialité : physique de matériaux

Intitulé :

***Préparation et caractérisation de
couches minces mixte TiO_2-ZnO
par voie sol-gel***

Réalisé par :

- *Keziz Dellel*

- *Souis Siham*

Dirigé par :Pr.Bensouici Fayçal

Membres de jury :

<i>Dr.IAICHE Sabrina</i>	<i>MCB</i>	<i>U.A.L. Khenchela</i>	<i>Président</i>
<i>Pr. BENSOUICI Fayçal</i>	<i>MCA</i>	<i>U.A.L. Khenchela</i>	<i>Encadreur</i>
<i>Dr. ROGUAI Sabrina</i>	<i>MCB</i>	<i>U.A.L. Khenchela</i>	<i>Examineur</i>

Promotion :2019/2020

Remerciements

Ce travail de mémoire a été effectué au sein du Laboratoire des Matériaux de l'université Abbés Laghrou

Khenchela dirigé par Monsieur le docteur Bensouici Fayçal

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

Nous tenons également à exprimer nos sincères remerciements aux membres de jury

Dr.Sabrina Iaiche et **Dr. *ROGUAI Sabrina*** Pour l'intérêt

Qu'ils ont porté à ce travail en acceptant de le rapporter.

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

Dédicaces

Je dédie ce travail à...

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

Maman que j'adore.

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

A mes sœurs à mes frères.

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

A toute la famille : «Souis».

A toute mes amis et collègues de promotion.

A mon amie, et mon binôme : «Dellel».

*A tous ceux ou celles qui me sont chers et qui j'ai omis involontairement de citer. A tous qui
aime Siham et tous que Siham aime.*

Souis Siham

Dédicaces

Je dédie ce travail à...

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

Maman que j'adore.

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

A mes sœurs à mes frères.

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

A toute la famille : «Keziz».

A toute mes amis et collègues de promotion.

A mon amie, et mon binôme : «Siham».

*A tous ceux ou celles qui me sont chers et qui j'ai omis involontairement de Citer. A tous qui
aime Dellelet tous que Dellel aime.*

Keziz Dellel

Table des Matières

Introduction générale.....	1
BIBLIOGRAPHIE	
Chapitre I : Etude bibliographique	
I.1 Le dioxyde de titane	6
I. 2 Les propriétés du dioxyde de titane.....	6
I.2.1 propriétés cristallographiques.....	6
I. 2.1.1 La structure anatase	7
I.2.1.2 La structure rutile.....	7
I.2.1.3 La structure brook ite.....	8
I.2.2 Propriétés optique et photonique deTiO ₂	9
I.3. Domaines d'applications du dioxyde de titane.....	10
I. 4 L'oxyde de zinc : propriétés et application.....	10
I.4.1 Propriétés structurales.....	11
I.4.2. Propriétés chimiques et catalytiques.....	12
I.5. Domaine d'utilisation de ZnO.....	13
I.6. Matériaux en couches minces.....	13
I.6.1 Définition d'une couche mince.....	14
I.6.2 Mécanisme de formation de couche mince.....	14
I.6.2.1. Nucléation.....	14
I.6.2.2. Coalescence (croissance du nuclei).....	14
I.6.2.3. Croissance.....	14
I.7. Méthodes de dépôt de couches minces de TiO ₂	15

I.8 Méthode chimique.....	16
I.8.1 : Spray pyrolyse.....	16
I.8.2. Méthode de sol gel.....	17
I.8.2.1.Définition Sol-Gel.....	17
I.8.2.2Principe de sol-gel.....	17
I.8.2.3Les précurseurs.....	17
I.8.2.4Mécanismes réactionnels de la synthèse sol-gel.....	18
I.9 Les différentes méthodes de dépôt de couches minces par sol-gel.....	19.
➤Trempage tirage ou dip-coating.....	19
➤Centrifugation us pin-coating.....	19.
I.9.1 Avantages et inconvénients des méthodes sol-gel.....	20
I.10 La photocatalyse.....	21
<u>Chapitre II : Procédure expérimentales et techniques deCaractérisation</u>	
II.2.Elaboration des couches minces.....	29
II .2.1 Différentes étapes de préparation.....	29
II.2.2 Les éléments chimiques impliqués dans la formation de solutions.....	29
II.2.3 Préparation de solutions de dépôt.....	31
II.2.3.1 Préparation de la solution de ZnO.....	31
II.2.3.2 Préparation de la solution de Tio ₂	32
II.2.4 Préparation des substrats	32
II.2.4.1 Choix du substrat.....	32
II.2.4.2 Nettoyage des substrats.....	33
II .2.5 Dépôt des couches minces.....	34
II .2.6 Le dispositif d'élaboration par la method de trempage-tirage.....	34
II .2. 7 Le traitement thermique.....	35
II .2.7.1 Séchage des couches minces.....	35
II .2.7.2 Recuit des couches minces.....	36

II .3 Les techniques de caractérisation.....	36
II .3.1 Spectrophotomètre UV-Vis-NIR.....	36
II .3.2 Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	37
II.3.3 Test photocatalytique.....	38
BIBLIOGRAPHIE.....	39
Chapitre III : Résultats et interprétation	
III .1 Propriétés Optiques.....	45
III.1.1 Spectroscopie UV-Visible.....	45
III.1.2. détermination du gapoptique	46
III.I.2Teste photo catalytique.....	47
BIBLIOGRAPHIE.....	47
Conclusion générale.....	49

Liste des figures :

Chapitre I : Etude bibliographique

Titre de la figure	Numéro de page
Figure I.1 : Diagramme de phase du système Ti-o	6
Figure I.2 : La structure cristalline de l'anatase	7
Figure I.3 : La structure cristalline de rutile	8
Figure I.4 : La structure cristalline du brook ite.	9
Figure I.5 : Structures cristallines du ZnO a) Na Cl (Rock Salt B1) b) Zinc blende (B3) et c) Wurtz ite B4	11
Figure I.6 : Structure cristallographique du ZnO (Wurtz ite), $a = 3.25 \text{ \AA}$ and $c = 5.20 \text{ \AA}$.	12
Figure I.7 : Mécanisme de formation de couches	15
Figure I.8 : Différentes techniques de dépôt de couches minces	16
Figure I.9 : Schéma de la technique de pulvérisation spray pyrolyse	17
Figure I.10 : Dépôt de couches minces par dip-coating : le substrat est immergé dans la solution et remonté à vitesse constant	19
Figure I.11 : Schéma de principe de spin-coating.	20
Figure I.12 : Schéma synoptique du processus de photo catalyse sur une particule de TiO_2	22

Chapitre II : Procédure expérimentale et technique de caractérisation

Figure II.1 : Différentes les matériaux de préparation la solution ZnO.	31
Figure II.2 : Différentes les matériaux de préparation la solution TiO_2 .	32
Figure II.3 : Les substrats de verre.	33
Figure II.4 : Appareil ultrason et les matériaux utilisé dans le nettoyage des Substrats	34
Figure II.5 : Lediapositive Dip-coating	34
Figure II.6 : Les différentes étapes de la technique dip-coating (trempage-retrait)	35
Figure II.7 : Résistances utilisé pour le séchage.	35
Figure II.8 : Four utilisé pour le recuit	36
Figure II.9 : Principe du spectrophotomètre.	37

Figure II.10 : Principaux composants d'un spectromètre FTIR en mode transmission.	36
Figure II.11 : structure chimique de bleu de méthylène.	38

Chapitre III : Résultats et interprétation

Figure III.1 : Spectres de transmittance des couches minces TiO_2 dopées de ZnO	46
Figure III.2 : $dT/d\lambda$ en fonction de la longueur d'onde λ	47
Figure III.3 : Spectres d'absorption UV- Visible d'une solution de bleu de méthylène.	48
Figure III.4 : Variation du pic de l'absorbance en fonction du temps d'irradiation.	49
Figure III.5 : Graphes correspondants à la constante de la vitesse de réaction	50

Liste des tableaux

Chapitre I : Etude bibliographique

Titre de tableaux	Numéro de page
Tableau I.1 : les propriétés cristallographique pour l'anatase, rutile et brook ite.	9
Tableau I.2 : Indice de réfraction et largeur de la bande interdite des déférentes phases de TiO ₂ .	10
Tableau I.3 : Quelques différences entre les deux structures du Zn.	12
Tableau I.4 : Récapitulatif des applications du TiO ₂ en photo catalyse	21

Chapitre II : Procédure expérimentale et technique de caractérisation

Tableau II.1 : Quelques propriétés physiques et chimiques de l'acétate de zinc	30
Tableau II.2 : Quelques propriétés physiques et chimiques de TTIP (Isopropoxyde de titane)	30
Tableau II.3 : Quelque propriété physique et chimique de l'éthanol.	31
Tableau II.4 : Quelque propriété physique et chimique de DEA	31
Tableau II.5 : Caractéristiques physico-chimiques du Bleu de Méthylène	38

Chapitre III : Résultats et interprétation

Tableau III.1 : gap optique des différents films minces déposés	47
Tableau III.2 : pic d'absorption du bleu de méthylène pour chaque spectre de TiO ₂ dopé ZnO	49
Tableau III.3 : vitesse de réaction photocatalytique de différentes architectures des échantillons préparés	51

Listes des abréviations et symboles

TiO ₂	di oxyde de titane
CS	Cubique simple
Å	Angstrom (10 ⁻¹⁰ m).
eV	Electron Volts
l'UV	Ultraviolet
ZnO	Oxyde de zinc
CVD	Dépôt chimique en phase vapeur (Chemical vapor deposition).
MOCVD	Dépôt chimique en phase vapeur à source organométallique (Métal-organic chemical vapor deposition).
PVD	Physical Vapor Deposition (dépôt physique en phase vapeur)
MBE	Epitaxie par jet moléculaire (Epitaxial beam molecular)
PECVD	Dépôt chimique en phase vapeur assisté plasma (Plasma enhanced chemical vapor deposition)
Sol-gel	Solution-gélification.
hν	Energies photonique.
E _g	Energie de la bande interdite (gap).
ρ	Masse du solvant volatil par unite de volume
Sol-gel	Solution-gélification
ZnAc	Acétate de zinc di hydraté
MEA	Monoéthanolamine.
DEA	Diéthanolamine.
UV	Ultra-Violet.

VIS	Visible.
T	Transmission.
I	l'intensité de la lumière passant au travers d'un échantillon.
I_0	Intensité de la lumière incidente.
IR	Infrarouge.
FTIR	Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier
FEG	Field Emission Gun
L - H	le modèle Langmuir – Hinshelwood
D%	dégradation du MB
C_0	concentration initiale de la solution de colorant MB
C_t	concentration de colorant MB
Kapp	vitesse de réaction photocatalyse

Introduction Générale

Introduction Générale

Introduction Générale

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

Les travaux de recherche scientifiques sont axés sur l'importance des nanotechnologies dans le domaine de la fabrication et l'étude des matériaux à l'échelle nanométriques et propose un regard sur les nouvelles applications, dû à leurs propriétés uniques vis à vis des matériaux massifs. Ceci a suscité le développement des nanomatériaux et des nano composites, ainsi que des différentes techniques d'élaboration.

Actuellement des efforts considérables sont concentrés sur les oxydes métalliques semi-conducteurs. (TiO_2 , SnO_2 , ZnO , CuOetc), ont fait l'objet de très nombreux travaux de recherche et ils ont suscité un grand intérêt dans le milieu académique et industriel car ils présentent une amélioration remarquable dans les propriétés des matières par rapport aux micros et macro - composites conventionnels. Le développement de ces matériaux est lié à leurs propriétés physiques intéressantes et leurs avantages par rapport à d'autres matériaux (stables, non toxiques, faible coût....etc.). Ces matériaux (oxydes) sont des bons candidats pour des applications dans différent secteurs technologiques, notamment en photovoltaïques et optoélectroniques [1-7].

Ces dernières années, l'oxyde de zinc est devenu un sujet de recherche intéressant [8]. L'oxyde de zinc est un semi-conducteur II-VI de structure cristalline Wurtzite, présentant un gap direct de 3,37 eV à température ambiante, ainsi qu'une forte énergie de liaison excitoniques de 60 MeV, il est transparent dans le visible et dans le proche infrarouge (IR). Il présente un ensemble de propriétés qui permettent son utilisation dans un certains nombres d'applications tels que les transducteurs piézo-électriques, les guides d'onde optiques, les diodes électroluminescentes et les électrodes transparentes (cellules solaires), les détecteurs de gaz, ainsi que dans le domaine médical (blocage des UV dans les crèmes dermatologiques, pansements dentaires,...) [9 -11].

Le dioxyde de titane (TiO_2) a suscité une attention particulière durant ces dernières années, en raison de ses propriétés chimiques, électriques et optiques remarquables. Le TiO_2 est peu onéreux, non toxique, biocompatible et chimiquement stable. Ayant une large bande interdite et un indice de réfraction élevé, il présente aussi une transmittance élevée dans les régions spectrales du

Introduction Générale

visible et proche de l'infrarouge [12]. Ces avantages ont fait du TiO_2 en couches minces, un matériau de choix dans plusieurs domaines d'application, notamment, la photo-catalyse [13], les cellules photovoltaïques [14], les revêtements antireflets [15], les guides d'ondes optiques [16], les cristaux photoniques [17] et les senseurs de gaz [18].

Plusieurs méthodes d'élaboration des nanomatériaux en générale et les films minces d'oxydes métalliques en particulier, se sont développées parmi les quelles, nous pouvons citer les méthodes classiques tel que la PVD (Physical Vapor Deposition) et la CVD (Chemical Vapor Deposition), mais ces techniques exigent des équipements sophistiqués et coûteux ; vide très poussé, température élevée...etc.

Le procédé Sol-gel est une technique chimique, connu depuis longtemps. Il offre de nombreux atouts pour produire des matériaux de plus grandes homogénéité et pureté, à des températures inférieures à celles des méthodes conventionnelles. Cette méthode a été largement utilisée dans l'élaboration des films minces d'oxydes métalliques. Elle présente aussi l'avantage d'un bon contrôle du taux de dopage, faible coût et ne nécessite pas d'équipement important [19]

L'objectif de notre étude porte sur la préparation et la caractérisation des couches minces TiO_2 - ZnO par la voie Sol-gel dip-coating, sur des substrats en verre. Ce manuscrit est ainsi structuré en trois chapitres :

Le chapitre **(I)** est consacré à une étude bibliographique présentant d'abord des généralités sur le dioxyde de titane et d'oxyde de zinc, en particulier ses propriétés physiques et ses applications technologiques. Ensuite, une présentation sera faite sur les méthodes de dépôt de couches minces les plus populaires et d'en finir avec une description suffisamment détaillée sur le procédé sol-gel et le principe de la photocatalyse.

Le deuxième chapitre décrit minutieusement les protocoles d'élaboration de la solution des couches minces de **TiO_2 et ZnO** Les différentes techniques de caractérisations des échantillons préparés sont regroupées aussi dans ce même chapitre. Parmi ces techniques, on cite : la diffraction des rayons X (**DRX**) et la spectroscopie UV-visible.

Le troisième chapitre expose les différents résultats obtenus à partir des techniques de caractérisation décrites précédemment seront discutés de façon détaillée.

Le manuscrit s'achève ainsi par une conclusion générale dans laquelle nous reprenons brièvement les principaux travaux réalisés dans cette thèse.

Introduction Générale

Bibliographique

- [1] S. H. Jeong, J.H. Park, B. T. Lee «Effects of Mg doping rate on physical properties of Mg and Al Co-doped $Zn_{1-x}Al_{0.02}Mg_xO$ transparent conducting oxide films prepared by rf magnetron sputtering». *J. Alloys Compd.* 617 (2014) 180–184.
- [2] A. Das, P. G. Roy, A. Dutta, S. Sen, P. Pramanik, D. Das, A. Banerjee, A. «Bhattacharyya, Mg and Al Co-doping of ZnO thin films : Effect on ultraviolet photo conductivity Mater». *Sci. Semicond. Process.* 54(2016)36–41.
- [3] A. J. Kulandaisamy, J. R. Reddy, P. Srinivasan, K. J. Babu, G. K. Mani, P. Shankar, J. B. B. Rayappan « Room temperature ammonia sensing properties of ZnO thin films grown by spray pyrolysis : Effect of Mg doping», *J. Alloys Compd.* 688 (2016) 422-429.
- [4] C. Abeda, C. Bouzidi, H. Elhouichet, B. Gelloz, M. Ferid «Mg doping induced high structural quality of sol–gel ZnO nanocrystals : Application in photocatalysis». *Appl. Surf. Sci.* 349 (2015)855-863.
- [5] A. Mahroug, S. Boudjadar, S. Hamrit, L. Guerbous «Structural, optical and photocurrent properties of un doped and Al-doped ZnO thin films deposited by sol–gel spin coating technique». *Mater. Lett.* 134 (2014) 248-251.
- [6] S. Bhuvaneshwari, N. Gopalakrishnan, « Hydrothermally synthesized Copper Oxide (CuO) superstructures for ammonia sensing». *Journal of Colloid and Interface Science*, S0021-9797 (16)30455-6.
- [7] T. Ardiansyah, A. Albert, S. Rosari, « Sol-gel synthesis of ternary CuO/TiO₂/ZnO nano composites for enhanced photocatalytic performance under UV and visible light irradiation», *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, S1010-6030 (17) 302149.
- [8] A. Douayar, «Contribution à l'étude des propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de l'oxyde de zinc (ZnO) dopé (fluor, indium, aluminium et néodyme)». Thèse de doctorat, Université Mohammed V – Agadir, Maroc (2013).
- [9] A. Toumiat, « Croissance et propriétés optiques des nanostructures de ZnO, thèse de doctorat». Université de Constantine, Algérie (2009).
- [10] H. Ghorab, «Synthèse, Etude structurale : Acylation d'amines et Oxazolidinones dans l'eau, mémoire de magister». Université de Annaba, Algérie (2011).
- [11] L. Arab, « Elaboration par différentes méthodes et étude optique de poudres nanocristallines de ZnO pur et dopé par différents oxydes ». Thèse de doctorat, Université de Constantine, Algérie (2012).

Introduction Générale

[12] A. A. Daniyan, L. E. Umoru, B. Olunlade, « Preparation of Nano-TiO₂ Thin Film Using Spin Coating Method». *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, Vol. 1 (2013), 138-144.

[13] J. Yu, X. Zhao, Q. Zhao, «Photocatalytic activity of nanometer TiO₂ thin films prepared by the sol-gel method». *Mater. Chem. Phys.*, Vol. 69 (2001), 25-29.

[14] Z. Wang, U. Helmerson, P. O. Kall, «Optical properties of anatase TiO₂ thin Films prepared by aqueous sol-gel process at low temperature, *Thin. Solid. Films*». Vol. 405 (2002), 50-54

[15] G. San Vicente, A. Morales, M.T. Gutiérrez, « Sol-gel TiO₂ antireflective films for textured monocrystalline silicon solar cells, *Thin. Solid. Films*». Vol. 403-404 (2002), 335-338.

[16] K. H. Kyung, K. Fujimoto S. Shiratori, J. H. Kim, S. H. Kim, « Investigation of TiO₂ Thin Film growth by layer-by-layer self-assembly for the application of optical devices». *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 49 (2010), 045001-045005.

[17] S. Shimada, K. Miyazawa, M. Kuwabara, « An easy method for fabricating TiO₂ sol-gel photonic crystals using molds and highly concentrated alkoxide solutions». *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 41 (2002), 291-293.

[18] C. Garzella, E. Comini, E. Tempesti, C. Frigeri, G. Sberveglieri, «TiO₂ thin Films by a novel solgel processing for gas sensor applications». *Sens. Actuators B-Chem.*, Vol. 68 (2000), 189-196.

[19] A. Mahroug, R. Amari, A. Boukhari, B. Deghfel, L. Guerbous, and N. Selmi, «Synthesis, Structural, Morphological, Electronic, Optical and Luminescence Properties of Pure and Manganese-Doped Zinc Oxide Nanostructured Thin Films : Effect of Doping». *J. Nanoelectron. Optoelectron.* 13, 732-742 (2018).

Chapitre I :

Etude Bibliographique

Etude bibliographique

□.1 : Le dioxyde de titane

Le dioxyde de titane TiO_2 est un matériau semi-conducteur de type N ayant des propriétés physico-chimiques intéressantes dans plusieurs domaines. En plus de ça, il est très stable chimiquement, non volatil, non toxique, inflammable et il a à la fois un indice de réfraction élevée et constante diélectrique très élevée. Les propriétés de dioxyde de titane dépendent de plusieurs paramètres à savoir la nature de la phase, la structure cristalline et la cristallinité, les propriétés optiques et électriques [1].

I.2. Les propriétés du dioxyde de titane

I.2.1. propriétés cristallographiques

L'oxyde de titane sous des conditions de pression et de température, peut se présenter sous différentes formes allotropiques. Il appartient à la grande famille des oxydes (figure I.1), qui sont décrits comme ayant une structure cristalline déformée de type CS, le plus grand oxyde dans cette famille est TiO_2 qui existe sous différentes formes cristallines : le rutile, l'anatase, le brookite et un grand nombre de phases obtenues sous hautes pression [2]

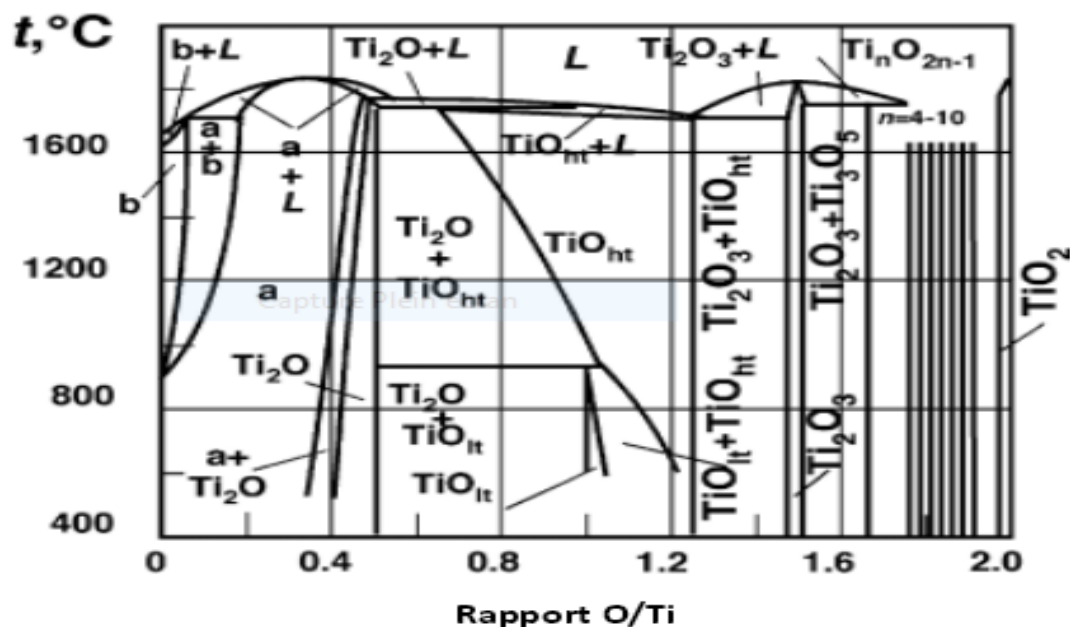


Figure I.1: Diagramme de phase du système Ti-O [3]

Dans notre étude, les phases plus importantes sont : le brookite, l'anatase et le rutile.

Chapitre I : Etude Bibliographique

1.2.1.1 La structure anatase

La maille élémentaire est également tétragonale, mais la structure de la phase anatase est plus complexe que celle de la phase rutile (figure I.2). Les distances interatomiques dans le cristal sont très légèrement raccourcies par rapport toujours au rutile : quatre liaisons quasi équatoriales courtes (1,933 Å) et deux liaisons apicales longues (1,978 Å) pour chaque atome de titane. Les atomes d'oxygène sont trivalents avec deux liaisons courtes et une liaison longue [4]. L'anatase est également un isolant avec une bande interdite d'environ 3,23eV. Cette structure est généralement formée à des températures plus basses que celles de la formation du rutile et encore du brookite. En tant que matériau massif, l'anatase se transforme de façon irréversible en rutile à une température d'environ 820⁰ C. Par contre, dans les films mince la température de transformation est différente, car elle est dépendante de la méthode de synthèse utilisée et même des conditions de l'expérience et des produits qui peuvent y être introduire. Par exemple pour la méthode Sol-Gel, généralement la transformation se produit à partir de 700⁰ C jusqu'à 1000⁰ C. L'anatase partage presque les mêmes propriétés que le rutile tel que la dureté et la densité [5].

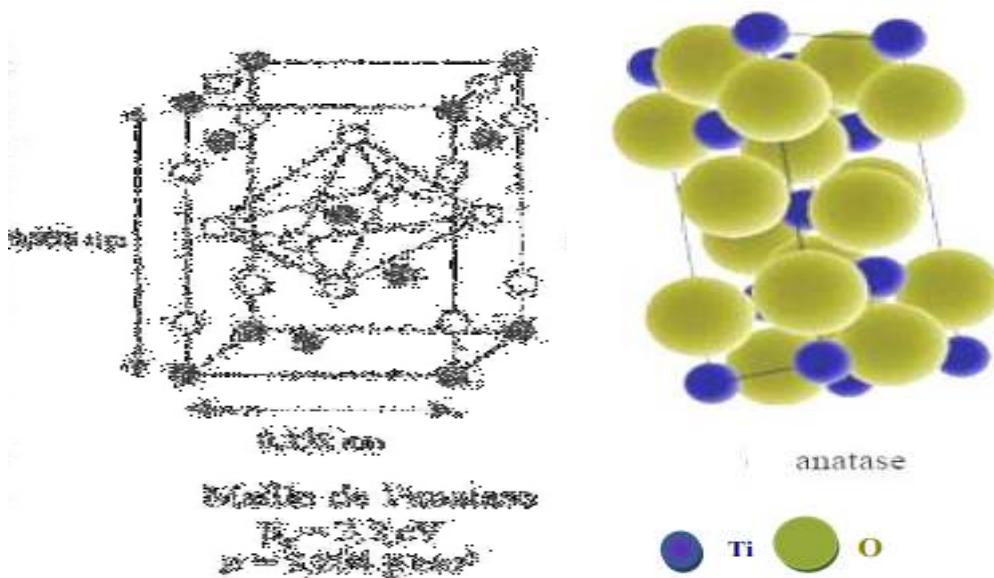


Figure .I .2: La structure cristalline de l'anatase [6,7]

1.2.1.2 La structure rutile :

Le rutile est la forme la plus stable du dioxyde de titane, et il est produit à haute température Il est synthétisé et commercialisé depuis 1941. Il a un réseau tétraédrique de cations, des

Chapitre I : Etude Bibliographique

octaèdres d'oxygène entourent les cations. L'octaèdre TiO_6 partage une arête commune le long de l'axe $[001]$ et un sommet commun avec un autre octaèdre adjacent. Bien que le rutile soit un isolant, par l'ajout de petites quantités de Ti^{3+} , la conductivité électrique peut être induite via des interactions cation - cation ou Ti^{3+} - anion - Ti^{4+} . La distance inter-ionique moyenne dans le rutile est de $1,959 \text{ \AA}$ pour la liaison $\text{Ti}-\text{O}$, ainsi que $2,96 \text{ \AA}$ et $3,57 \text{ \AA}$ pour les liaisons $\text{Ti}-\text{Ti}$. Cette phase présente des activités photovoltaïques et photo catalytiques intéressantes [8, 9,10].

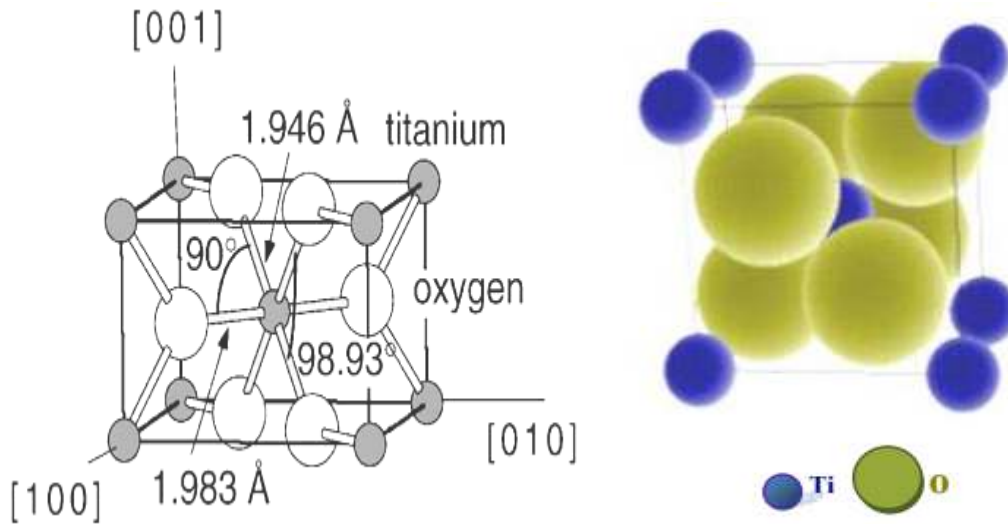


Figure .I .3 : La structure cristalline de rutile [11,12]

I.2.1. 3 La structure brookite :

Le brookite est orthorhombique avec une structure plus complexe, bien que les distances $\text{Ti}-\text{O}$ soient similaires à celles des autres structures. Elle se forme à des températures plus basses que celles du rutile. A températures élevées, environ 800°C , le brookite se transforme en rutile. La brookite partage presque les mêmes propriétés que le rutile : la couleur, la dureté et la densité [9,13]. Cette phase a été peu étudiée. De plus, à l'heure actuelle cette phase présente peu d'intérêt aux yeux de la communauté scientifique.

Chapitre I : Etude Bibliographique

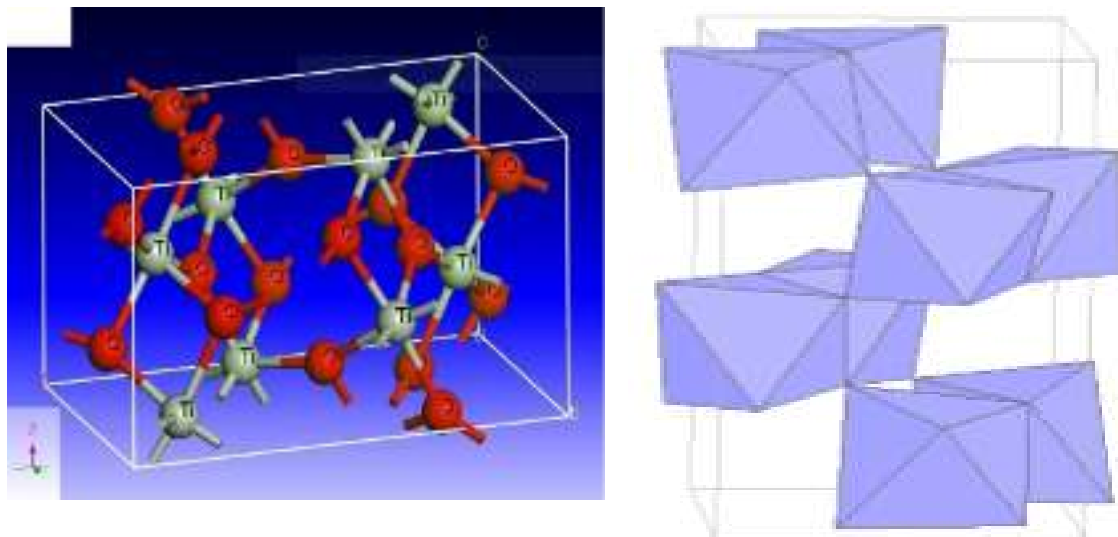


Figure .I .4 : La structure cristalline du brookite.

Le tableau I.1 présente les propriétés cristallographiques pour les trois phases précédentes.

Tableau I.1 : les propriétés cristallographiques pour l'anatase, le rutile et le brookite [14,15 ,16].

Propriétés	Anatase	Rutile	Brookite
structure cristalline	Tétraгонаle	Tétraгонаle	Orthorhombique
Les paramètres de la maille	a =b= 3.782 Å c=9.430 Å	a=b = 4.5933 Å c = 2.9592 Å	a= 9,18 Å b= 5,447 Å c = 5,145 Å
Nombre de TiO ₂ par maille	2	4	8
Densité (g.cm ⁻³)	3.89	4.24	4.12
Le plan favori	(101)	(110)	(210)
Masse molaire	79.5	79.5	79.5
Volume(A ³)	62.40	136.30	257.40

I.2.2. Propriétés optiques et photoniques de TiO₂

Dans ce paragraphe nous allons nous intéresser aux propriétés optiques et photoniques. La réponse optique d'un matériau est déterminée par sa structure électronique, elle-même est entièrement liée à la structure cristallographique. Nous avons mentionné précédemment que le TiO₂ cristallise sous trois formes : rutile, brookite et anatase. Le TiO₂ est un matériau semi-conducteur avec une large bande interdite, les gaps du rutile, l'anatase et du brookite sont indirects et ont pour valeur 3,02 eV, 3,23 eV et 3,10 eV respectivement [17]. Avec ces

Chapitre I : Etude Bibliographique

valeurs de gap, les différentes structures du TiO_2 ont des indices de réfraction élevés, qui ont pour valeurs : rutile (2,605-2,903), anatase (2,561-2,488) et brookite (2,583-2,700).

Tableau 1.2 : Indice de réfraction et largeur de la bande interdite des différentes phases de TiO_2 .

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

Le TiO_2 est un matériau privilégié dans le domaine des cristaux photoniques pour sa large bande interdite et son indice de réfraction élevé. C'est un excellent photo-catalyseur pour la conversion de l'énergie solaire dans le domaine de l'UV. Les cristaux photoniques ont suscité un intérêt étendu pour leurs applications potentielles dans la manipulation de la lumière par des moyens non traditionnels basés sur les concepts photoniques de la structure de bandes [18]. Le gap optique est une autre caractéristique pour distinguer les cristaux photoniques, il s'agit d'une bande de fréquences où la propagation de la lumière est interdite [19]. Les cristaux photoniques à base de TiO_2 peuvent être considérés comme des miroirs pour leurs propriétés de réflexion (multi réflexion de l'onde) et sont de bons guides d'onde avec une faible Perte optique [20]. La qualité d'un guide d'onde dépend de ses pertes optiques.

I.3. Domaines d'applications du dioxyde de titane

- Le dioxyde de titane possède de nombreuses applications grâce à ses différentes propriétés. Ainsi, en sus de son utilisation comme pigment dans les peintures, le TiO_2 est également retrouvé dans les cosmétiques et les produits alimentaires (colorant E-171). De plus, l'absorption des rayonnements UV-A (320-400 nm) et UV-B (290-320) par les particules de rutile permet une utilisation dans les crèmes solaires à haut indice de protection pour une meilleure filtration des rayonnements nuisibles de par son haut indice de réfraction [21].
- Le dioxyde de titane apparaît également comme couche électrochrome produisant le changement de couleur (ex : vitrage inélegant, écrans digitaux) ou comme revêtement antireflet dans les cellules solaires et les verres ophtalmiques [23,23]

Chapitre I : Etude Bibliographique

- Les applications de TiO_2 concernent également les structures multicouches alternées ($\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$) dans la fabrication des microcavités optiques à miroirs de Bragg [24,25].

I.4 L'oxyde de zinc : propriétés et application

I.4.1. Propriétés structurales

L'oxyde de zinc, connu sous le nom de *zincite* à l'état naturel, possède trois phases cristallographiques différentes : la phase Rock Salt, la phase Blende et la phase Wurtzite, illustrées dans la figure (I.5) [26].

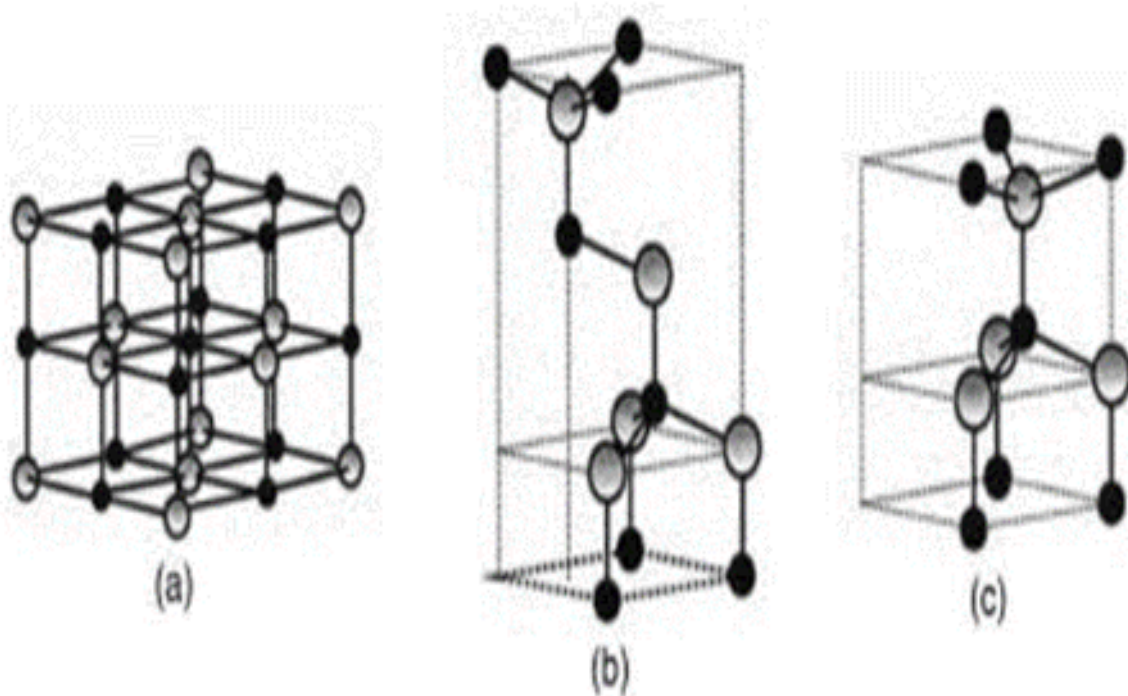


Figure I.5 : Structures cristallines du ZnO **a)** Na Cl (Rock Salt B1), **b)** Zinc blende (B3), **c)** Wurtzite B4 [27].

Dans la condition standard, la structure hexagonale Wurtzite est la plus stable thermodynamiquement à température ambiante. Tandis que la phase cubique zinc blende n'est obtenue que par croissance sur substrat cubique, alors que la structure Rocksalt n'est obtenue que sous des pressions hydrostatiques relativement élevées (10-15 GPa) [28]. Le tableau (I.1) illustre la différence entre les structures Wurtzite et zinc blende.

Chapitre I : Etude Bibliographique

Tableau I.3 : Quelques différences entre les deux structures du ZnO.

	Paramètre de maille(\AA^0)	Coordination(z)	Densité (g/cm^3)	Groupe spécial	Condition d'apparition (kpa)
Wurtzite	A=3.2498 C=5.2066	2	5.7	P63mc	Pression atmosphérique
Zinc blende	A=4.28	4	6.9	Fm3m	Haut pression $p > 100$

La structure hexagonale compacte de type Wurtzite est décrite par deux réseaux hexagonaux compacts ; l'un de Zn^{+2} et l'autre de O^{-2} décalés d'un vecteur $u = 0,379 c$, qui correspond à la translation existante entre les deux sous-réseaux. Il en résulte une structure avec un empilement de tétraèdres ZnO_4 imbriqués les uns dans les autres. La figure(I.6), représente la maille primitive de la structure hexagonale Würtzite ZnO dont les paramètres de maille sont $a = 3.2498 \text{ \AA}$ et $c = 5.2066 \text{ \AA}$, les atomes de Zinc et d'Oxygène sont situés dans les positions de Wyckoff spéciales 2b du groupe d'espace P63mc.

Zn : $0, 0, 0 ; 1/3, 2/3, 1/2$ O : $0, 0, u ; 1/3, 2/3, u+1/2$ avec $u = 0,375$

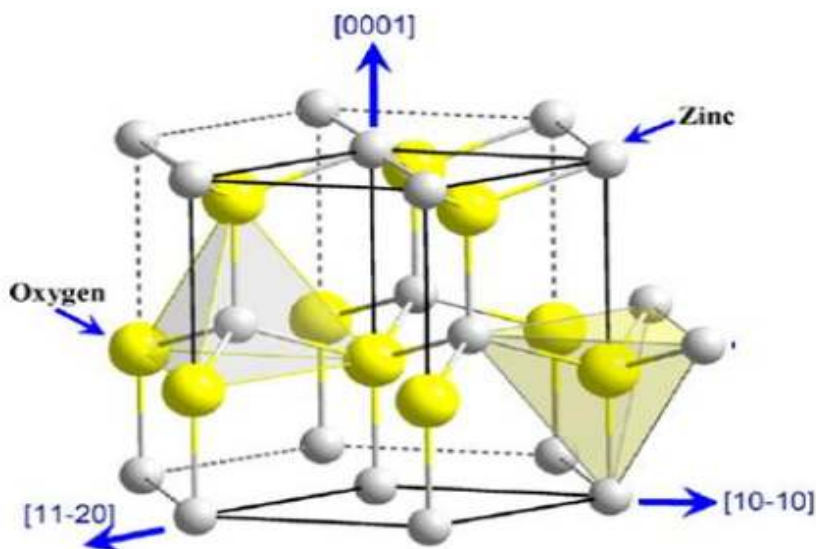


Figure I.6: Structure cristallographique du ZnO (Würtzite), $a = 3.25 \text{ \AA}$ and $c = 5.20 \text{ \AA}$ [29].

Chapitre I : Etude Bibliographique

I.4.2. Propriétés chimiques et catalytiques

La capacité d'une substance d'être un catalyseur dans un système spécifique dépend de sa nature chimique et de ses propriétés de surface. L'efficacité de l'oxyde de zinc dépend de son mode de préparation. Elle est essentiellement due au degré de perfection du réseau cristallin, et aux propriétés semi-conductrices (lacunes, atomes en positions interstitielles,...) L'oxyde de zinc est utilisé en tant que piège et capteur chimique de gaz (H_2S , CO_2 , H_2 , CH_4) [30] En suspension dans l'eau, il peut jouer le rôle de catalyseur photochimique pour un certain nombre de réactions comme l'oxydation de l'oxygène en ozone, l'oxydation de l'ammoniaque en nitrate, la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène, ou encore l'oxydation des phénols. Des travaux plus récents étudient de nouvelles mises en forme de ZnO pour les applications comme catalyseurs ou capteurs avec de bonnes propriétés chimiques [31].

I.5. Domaine d'utilisation de ZnO

L'oxyde de zinc présente un ensemble de propriétés physiques susceptibles d'aboutir à de nombreuses applications dans le domaine de l'électronique, du photovoltaïque et de l'optoélectronique. Le ZnO en couche mince occupe désormais une place de choix. Dans ce qui suit nous citons quelques-unes de ces principales applications :

- Les films minces de ZnO sont utilisés comme contact électrique transparent pour les cellules solaires en couches minces de silicium amorphe et/ou microcristallin ainsi ils peuvent être utilisés dans les cellules solaires photovoltaïques. De plus, ils sont utilisés dans les varistors et dans les dispositifs électroniques tels que les redresseurs et les filtres. Ils sont également utilisés en télécommunications dans les résonateurs, (pour les communications radio), et dans les traitements d'images ainsi que dans les dispositifs à onde acoustique de surface [32].
- Verre réducteur de rayonnement
- Electrodes transparentes pour diodes laser.
- Dans les guides d'ondes optiques.
- Semi-conducteur magnétique léger
- Electrodes transparentes pour diodes laser [33]

Chapitre I : Etude Bibliographique

I.6 : Matériaux en couches minces

I.6.1 : Définition d'une couche mince

Par principe, une couche mince d'un matériau donné est la matière déposée sur un support que l'on appelle substrat, l'une des dimensions (épaisseur) de ce dépôt a été fortement réduite de telle sorte qu'elle s'exprime en nanomètres. C'est cette quasi-bi dimensionnalité qui donne la première caractéristique de la couche mince. Par Conséquent l'effet des interfaces jouera un rôle non négligeable sur les propriétés physiques du matériau [34].

I.6.2 : Mécanisme de formation de couche mince

Tous les procédés de films minces se font en trois étapes [35] :

- La production des espèces ioniques, moléculaires, atomiques appropriées
- Le transport de ces espèces vers le substrat
- La condensation sur ce même substrat se fait soit directement soit par l'intermédiaire d'une réaction chimique ou électrochimique afin de former le dépôt solide, cette étape passe souvent trois phases : la nucléation, la coalescence puis la croissance (Figure I.8)

I.6.2.1 : Nucléation

Lorsque les particules atteignent la surface du substrat, elles perdent leur énergie et sont absorbées par la surface du substrat. Ces particules ne sont pas thermodynamiquement stables. Elles se déplacent sur toute la surface du substrat. Dans ce cas, ces particules interagissent entre elles et forment des "clusters" ou "amas" appelés également nuclei. Ces clusters ne sont pas stables et ont tendance à absorber, où ils se déposent dans des conditions spécifiques et entrent en collision avec d'autres espèces qui sont absorbées et commencent à se développer. Lorsqu'ils atteignent une taille critique, ces clusters deviennent thermodynamiquement stables. On dit que le seuil de nucléation a été franchi. Cette première étape est la nucléation

I.6.2.2 : Coalescence (croissance du nuclei)

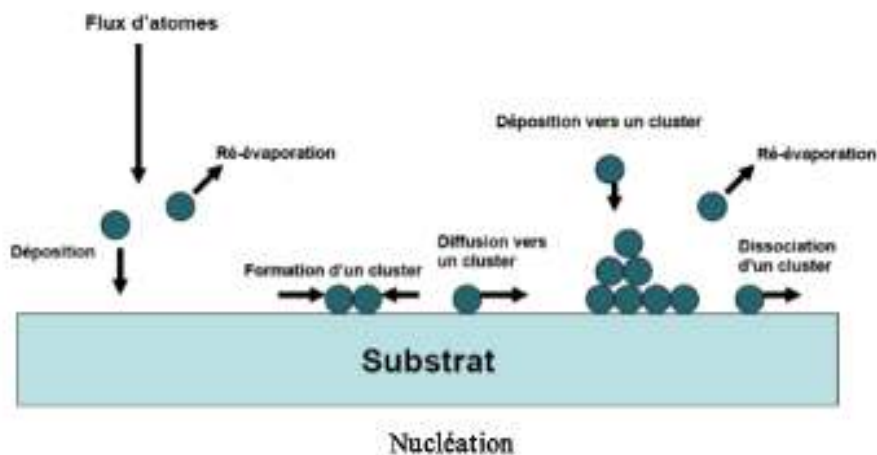
Le nombre et la taille des collections continuent de croître grâce au processus de collecte des atomes qui viennent directement ou migrent de la surface aux grappes. Après avoir atteint une taille critique, ces grappes deviennent thermodynamiquement stables et la

Chapitre I : Etude Bibliographique

barrière de germination est franchie. Ensuite, la taille et le nombre de ces clusters commencent à croître jusqu'à atteindre l'intensité maximale de germination. Cette étape dépend de plusieurs facteurs de dépôt tels que l'énergie des espèces, le flux, l'énergie d'activation, l'énergie d'adsorption, la capacité d'adsorption, la diffusion thermique et les substrats (température, topographie et nature chimique). Un îlot peut se développer parallèlement à la surface du substrat grâce à la propagation en surface des espèces adsorbées ou perpendiculaire. Grâce à l'influence directe des espèces sur l'îlot. En général, la vitesse de croissance latérale est beaucoup plus élevée que la vitesse de croissance perpendiculaire

I.6.2.3 : Croissance

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



Chapitre I : Etude Bibliographique

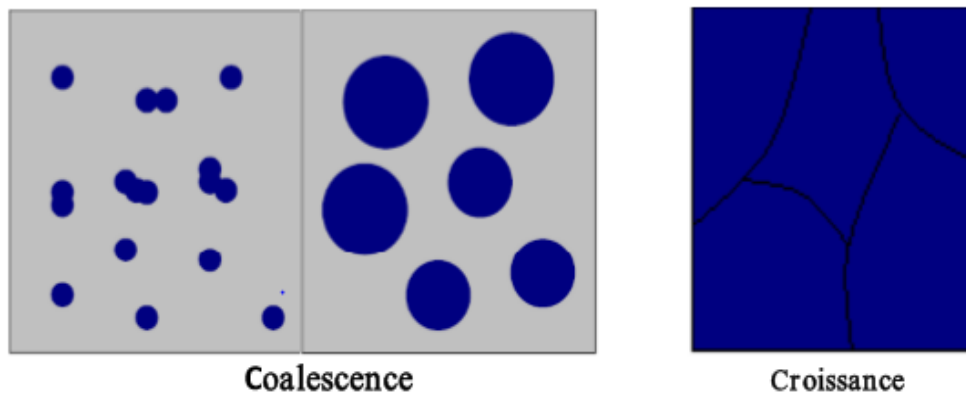


Figure I.7 : Mécanisme de formation de couche mince

I.7 : Méthodes de dépôt de couches minces de TiO_2

Il existe nombreuses techniques de dépôt des couches minces qui sont réparties en méthodes chimiques et méthodes physiques. Les méthodes chimiques se scindent en deux avec les dépôts en solution et les dépôts en phase vapeur. Pour les méthodes physiques, on retrouve les techniques de dépôts classiques comme la pulvérisation sous toutes ses formes, l'évaporation, l'ablation laser. (La figure I.8) représente l'intégralité de ces méthodes d'élaborations.

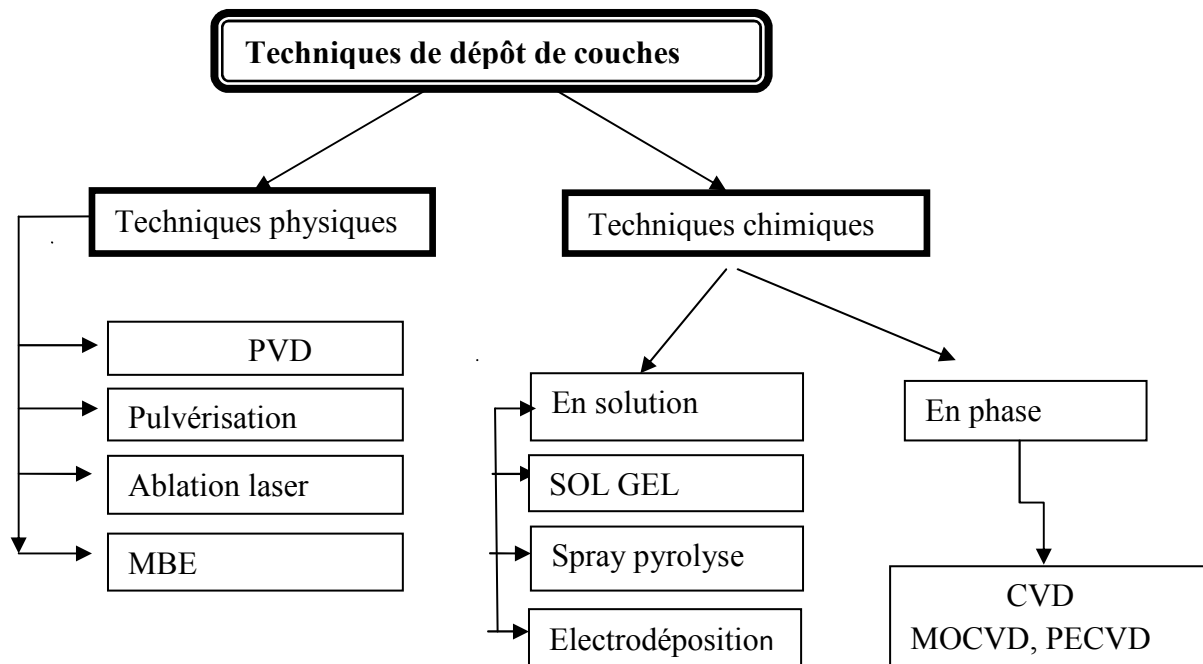


Figure I.8. : Différentes techniques de dépôt de couches minces [36]

Chapitre I : Etude Bibliographique

I.8 : Méthode chimique

I.8.1 : Spray pyrolyse

La technique du spray pyrolyse peut être utilisée pour la synthèse de couches minces. Cette méthode consiste à projeter une solution vaporisée de deux ou plusieurs composés réactifs à l'aide d'un atomiseur sur un substrat chauffé ce qui permet d'activer thermiquement la réaction chimique entre les composés réactifs de la solution pour former un dépôt solide sur le substrat [37]. La figure(I.9). Représente Schéma de la technique de spray pyrolyse.

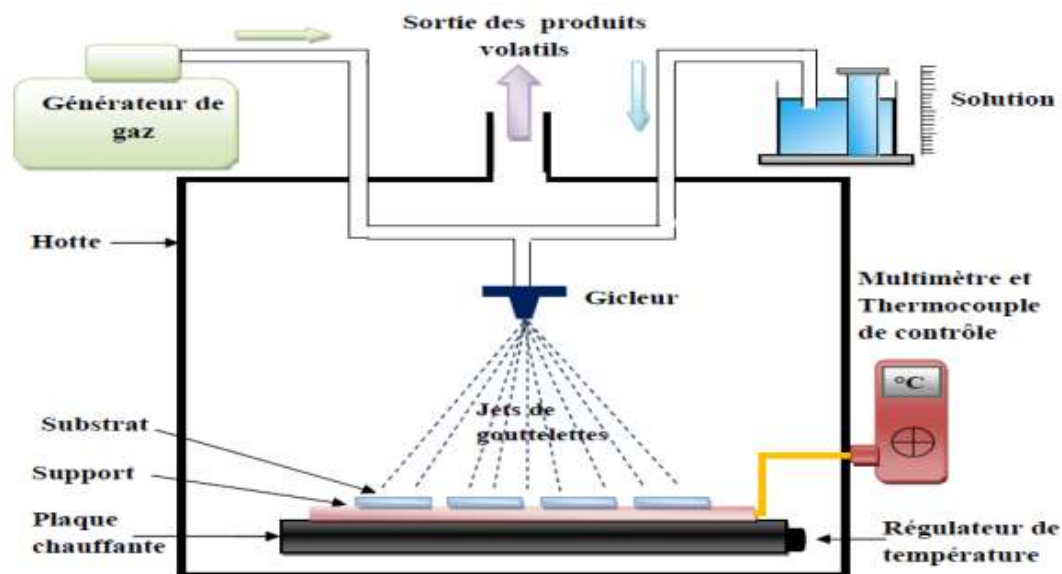


Figure I.9. : Schéma de la technique de pulvérisation spray pyrolyse

I.8.2 : Méthode de sol gel

I.8.2.1 : Définition Sol-Gel :

La technique de Sol-Gel quant à elle est très utilisée pour la préparation d'oxydes. Elle se fait par réaction d'hydrolyse et de condensation à des températures relativement basses. Le procédé « Sol-Gel » est aujourd'hui de plus en plus utilisé pour la synthèse de poudres nanométriques. Cette méthode de chimie douce est employée depuis la deuxième moitié du vingtième siècle [38].

Le principe de base du procédé sol-gel (correspondant à l'abréviation de «solution gélification ») est le suivant : une solution à base de précurseurs en phase liquide, se

Chapitre I : Etude Bibliographique

transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques de type polymérisation à basse température. Le cycle comprenant les étapes suivantes :

Tirage ou centrifugation \longrightarrow séchage \longrightarrow recuit

Peut-être répété plusieurs fois pour l'obtention d'un film final multicouche [39].

I.8.2.2 : Principe de sol-gel [40]

Le principe de base repose sur le processus solution-gélification en utilisant un précurseur chimique constitué des atomes métalliques du matériau souhaité en solution pour former un réseau d'oxyde par des réactions de polymérisation inorganique suivant divers mécanismes par une succession de réactions d'hydrolyse condensation de précurseurs, qui peut être à son tour traité thermiquement, une étape de séchage suivie d'un traitement thermique permet d'éliminer les composés organiques pour former le matériau oxyde inorganique. L'élaboration des matériaux par le procédé sol-gel transite donc, par quatre étapes importantes : (1) mise en solution des précurseurs de base, (2) gélification, (3) séchage et (4) éventuellement, un traitement thermique –recuit- [5-7]. Cette technique est utilisée à température et pression ordinaires. Les étapes finales de gélification, de séchage et d'évaporation se chevauchent dans le temps

I.8.2.3 : les précurseurs

Les précurseurs les plus souvent utilisés dans le procédé sol-gel sont les alcoxydes métalliques de formule générale $M(OR)_n$ où M désigne un métal de valence n et R une chaîne alkyle de type $(-C_nH_{2n+1})$. Ils peuvent être d'une très grande pureté et présente une solubilité élevée dans une grande variété de solvants organiques [36].

I.8.2.4. Mécanismes réactionnels de la synthèse sol-gel [41-43]

Le mécanisme chimique de transformation se décompose en deux étapes :

- L'hydrolyse qui correspond à la réaction d'activation.
- La condensation - polymérisation qui est l'étape de croissance des chaînes.
- L'hydrolyse du précurseur organométallique fait apparaître un groupement alcool ROH.

Chapitre I : Etude Bibliographique

- La réaction se répète sur chaque groupement OR lié à l'atome métallique et peut s'écrire comme suit $M(OR)_n + xH_2O \rightarrow M(OH)_x(OR)_{n-x} + xR-OH$
- La réaction de condensation peut avoir lieu entre les différents groupements. Deux mécanismes entrent alors en concurrence : l'alcoxolation et l'oxolation (formation de ponts M-O-M par les deux mécanismes).

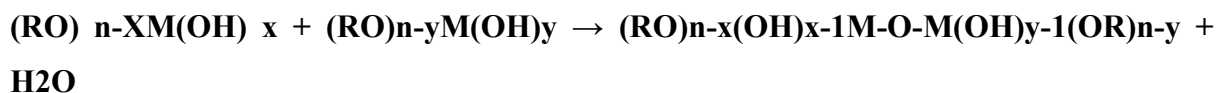
L'alcoxolation :

Cette réaction se produit entre deux alcoxydes métalliques dont l'un seulement a été partiellement hydrolysé avec élimination d'alcool :



L'oxolation :

Ce mécanisme se produit entre deux alcoxydes partiellement hydrolysés avec élimination d'eau :



I.9 : Les différentes méthodes de dépôt de couches minces par sol-gel

Plusieurs techniques peuvent être utilisées pour le dépôt de couches minces optiques sur un substrat donné : le "spin-coating", le "drain-coating", et "le dip-coating". Ayant chacune leurs caractéristiques propres, le choix de la méthode de dépôt dépend des caractéristiques du substrat telle que sa géométrie ou sa taille. Les deux méthodes présentées ci-dessous sont les plus souvent utilisées [44].

➤ **trempage tirage ou dip-coating**

La technique de trempage ou "dip-coating" est particulièrement bien adaptée à la réalisation de couches minces car elle permet le dépôt des films très homogènes sur des substrats de grande taille. Elle permet de plus d'ajuster la microstructure (porosité, cristallinité) des dépôts et d'en contrôler l'épaisseur [45]

Cette méthode consiste à immerger le substrat dans la solution et à le retirer dans des conditions très contrôlées et stables pour obtenir un film d'épaisseur régulière (figure 2.13).

Chapitre I : Etude Bibliographique

Lors de la remontée, le liquide va s'écouler sur le substrat. A la fin de l'écoulement, le substrat est recouvert d'un film uniforme et très poreux [46].

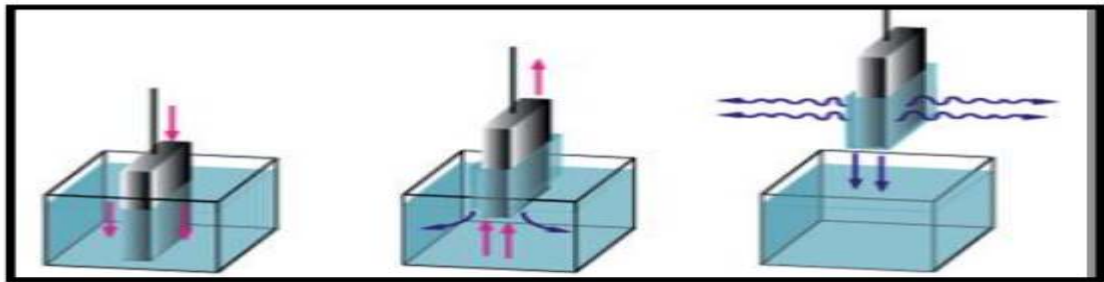


Figure I.10 : Dépôt de couches minces par dip-coating : le substrat est immergé dans la solution et remonté à vitesse constante [47].

➤ Centrifugation ou spin-coating [48] :

Cette méthode consiste à déposer par centrifugation une solution déposée en excès 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 cm². Cette méthode de dépôt peut être décomposée en quatre phases, schématisées sur la figure (I.12) :

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



Figure I.11 : Schéma de principe de spin-coating [49].

I.9.1. Avantages et inconvénients des méthodes sol-gel [50].

Les avantages de ces méthodes sont multiples faisant d'elles des méthodes très convoitées. Nous citons ici leurs avantages.

- Grande pureté du produit.
- Basse température du procédé
- Composition du matériau final contrôlable à l'échelle moléculaire ce qui n'est pas le cas avec des méthodes conventionnelles
- Faible investissement en capital
- Facilité de production de systèmes dotés de composés multiples
- Grande maîtrise du dopage.
- Faible épaisseur du revêtement.

Malgré ces avantages, la technique sol-gel a les inconvénients suivant :

- Prix des précurseurs organométalliques.
- Réactivité des précurseurs vis-à-vis de l'humidité.
- Temps de procédé souvent long.
- Retrait / fissuration lors du séchage.
- Apparition de craquelures et de fissures. Toxicité de certains précurseurs.

Chapitre I : Etude Bibliographique

I.10 : La photo catalyse [51]

Depuis la découverte des propriétés photo-électrochimiques du TiO_2 , notamment la Capacité à décomposer l'eau, en produisant de l'hydrogène en 1972 .La photo catalyse Commence alors à avoir plus d'attention, dès lors, les recherches s'accroissent, et les Applications de cette technologie émergente se diversifient. Les propriétés électroniques du TiO_2 , son faible coût économique, sa stabilité chimique, et sa non toxicité, font de lui un Catalyseur de choix pour cette technologie.

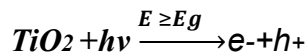
Le **tableau (I.4)**, résume les domaines d'applications du TiO_2 dans la photo catalyse. Le Japon est leader dans ce domaine, la commercialisation de ces produits autonettoyants a commencé au début des années 90, cette industrie a réalisé une croissance fulgurante, avec un marché de 30 milliards de Yens Japonais en 2003, et plus de 2000 Compagnies ont investi massivement dans cette technologie émergente en proposant une Large variété de produits

Tableau I.4 : Récapitulatif des applications du TiO_2 en photo catalyse

Catégorie	Application	Propriétés
Matériaux de constructions	Ciment, tuiles, vitre, tentes, feuilles de plastique, panneaux en aluminium, enduits, rideau papier peint, abat-jour de fenêtre	Autonettoyant, antibactérien
	Murs insonorisés, murs de tunnel, enduits, panneaux signalétiques et réflecteurs, dépôt sur lampes de tunnels	purification de l'air purification de l'eau
Système de purifications d'effluents	Purificateur d'air, climatiseurs, système de purification pour l'eau usagée et eaux d'égout, système de purification pour des piscines	
Hôpitaux	Carrelage, murs de salle d'opération, outils, uniformes	Stérilisation ($\text{TiO}_2\text{-Cu}$) Autonettoyant

La photo catalyse repose sur un processus électronique qui se produit à la surface du Catalyseur(TiO_2), il est schématisé d'une façon succincte dans **la figure(1.12)**.L'irradiation avec une énergie égale ou supérieure à la bande interdite (band-gap) du Semi-conducteur(TiO_2) a pour effet le passage d'un électron de la bande de valence à la Bande de conduction et cet état excité se traduit par la création de deux espèces très réactives, Un électron sur la bande de conduction et un trou sur la bande de valence. Cette étape initiale est représentée par cette réaction :

Chapitre I : Etude Bibliographique



Toutefois, seule une partie de ces couples sera réellement utilisée dans un processus Éventuel de dégradation des polluants. En effet, de par leur énergie, ces espèces seront Confrontées à plusieurs processus :

- 1) Recombinaison, en libérant leur énergie sous forme de chaleur et/ou lumière (photons).
- 2) Piégeage en surface ou en profondeur du semi-conducteur.
- 3) Réaction avec les accepteurs d'électrons et les donneurs d'électrons adsorbés en surface Du catalyseur pour former par exemple des radicaux hydroxyles OH[•].

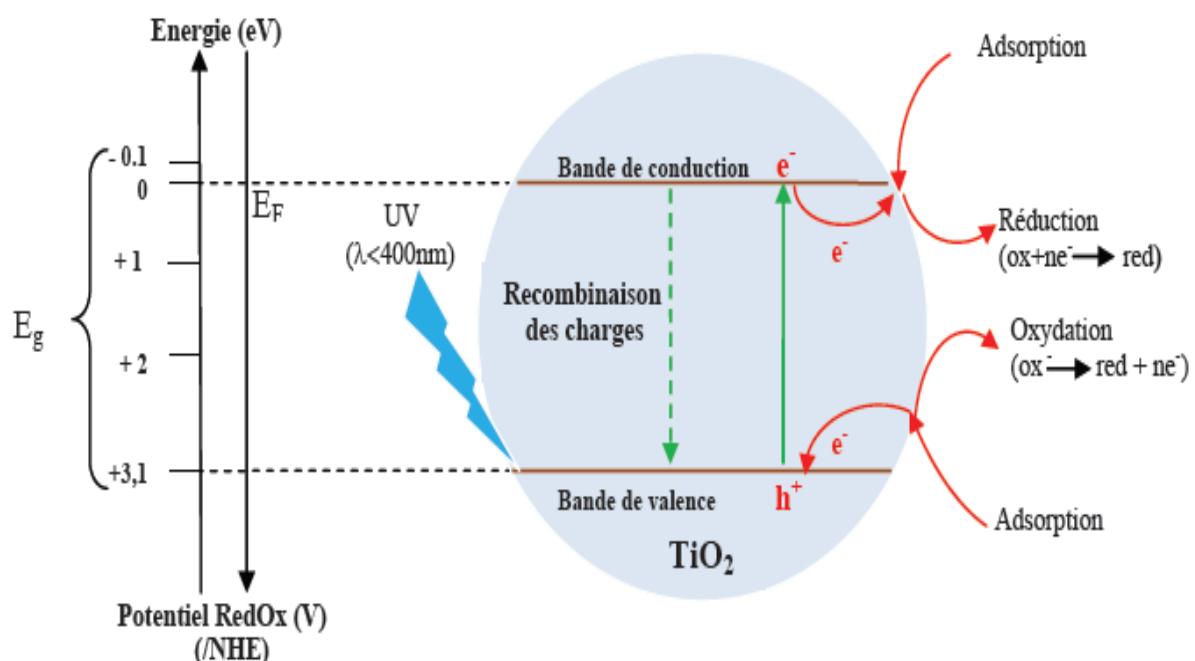


Figure I.12 :Schéma synoptique du processus de photo catalyse sur une particule de TiO2

Ces phénomènes sont en compétition : La recombinaison entre les charges créées avec Leur piégeage (de l'ordre du pico à nanoseconde, et la recombinaison des charges piégées avec Leur transfert en surface sur les donneurs ou accepteurs d'électrons (microseconde à Milliseconde). Serpone et al. Ont montré que les réactions de réduction se produisant la surface du catalyseur sont dues aux électrons et aux trous piégés en surface plutôt qu'aux Trous libres de la bande de valence et aux électrons libres de la bande de conduction.

Hermann et al. ont résumé le processus de photo catalyse hétérogène en cinq étapes

Principales :

- 1) Le transfert par diffusion des polluants de la phase fluide vers la surface du semi-conducteur.

Chapitre I : Etude Bibliographique

2) L'adsorption d'au moins un des polluants.

3) Réaction de la phase adsorbée.

4) Désorption des produits de la réaction.

5) Elimination de ces produits de l'interface solide / fluide vers la phase fluide.

L'anatase et le rutile, sont connus pour leur activité photo catalysée. Cette activité est due aux propriétés électroniques des deux polymorphes. En effet, l'énergie de la bande interdite de l'anatase (3,23 eV, 384 nm) et du rutile (3,02 eV, 411 nm) et la position de la bande de valence permet la formation de trous énergétiques et une oxydation facile des espèces adsorbées. L'anatase a été identifié comme la variété la plus efficace des deux en photo catalysé. Cette différence d'efficacité peut être attribuée à différents paramètres. La mobilité des charges créées dans la matrice du semi-conducteur TiO_2 sous l'impact des photons, la taille des grains, la surface spécifique, le teneur en OH de la surface,

L'adsorption des espèces à décomposer, l'absorption des photons UV sont des paramètres dont l'effet joue un rôle primordial sur la différence d'activité entre les deux variétés allotropiques.

Chapitre I : Etude Bibliographique

Bibliographiques :

- [1] R. Ben Atia, «Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de titane (TiO₂) obtenue par procédé Sol-Gel : l'effet de la température du recuit», mémoire de master, université de Biskra, (2016)
- [2] : M. Melouki, «Réalisation et caractérisation des couches minces SnO₂, TiO₂ Pour cellules solaires de type Gratzel», Mémoire de Magister, université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf, (2013)
- [3] : U. Diebold, surface science reports 48 (2003) 53-229
- [4] : T. D. Corner, K. Heerington, Journal of American Chemical Society, 77 (1995) 4708
- [5] : Selma Kebaili«Effet de dopage à l'erbium sur les propriétés physique et photo catalytique de couches minces deTiO₂», Mémoire de Master, Université M'Hamed Bougara-Boumerdes,(2017)
- [6]. C. Sarantopoulos, thèse de doctorat, Polytechnique De Toulouse (2007).
- [7]. F. Bosc, thèse de doctcrat, Université Montpellier II (2004)
- [8] : A. Fuji hima, K. Honda, Nature, 238 (1972) 37.
- [9] R. MeChiekh doctorat, Université Constantine (2007)., thèse de doctorat
- [10] : Mills, S. Lehunte. Journal of photo Che Mistry and photo biology, 108 (1997) 1.
- [11] C. Sarantopoulos, thèse de doctorat, Polytechnique De Toulouse (2007).
- [12]F. Bosc, thèse de doctcrat, Université Montpellier II (2004)
- [13] L. Castaneda, J.C. Alonso, A. Ortiz, E. Andrade, J.M. Saniger, J. G. Bañuelos, Mater. Chem. Physics, 77 (2002) 938.
- [14]. C. Sarantopoulos, thèse de doctorat, Polytechnique De Toulouse (2007).
- [15]. R.C. Weast, Handbook of chemistry and Physics, CRC Press 63 (1982).
- [16]. U. Diebold, Surface Science Reports, 48 (2003) 53.
- [17] : Pradis Simon, ” SYNTHÈSE DE NANOPARTICULES D'OXYDES DE TITANE PAR PYROLYSE LASER E TUDE DES PROPRIETES OPTIQUES ET DE LA STRUCTURE ELECTRONIQUE ”, Thèse de Doctorat, Université Paris sud (Orsay),(2011)

Chapitre I : Etude Bibliographique

- [18] Xiuzhen Zheng, and Sugang Meng, " Titanium Dioxide Photonic Crystals with Enhanced Photocatalytic Activity : Matching Photonic Band Gaps of TiO₂ to the Absorption Peaks of D₂O ", The Journal of Physical Chemistry, (2009)
- [19] T. Sato, K. Miura, N. Ishino, Y. Ohtera, T. Tamamura, et S. Kawakami, ". Photonic Crystal for the visible range fabricated by autocloning technique and their application ", Optical and Quantum Electronics, 34(1-3) : (2002), 63-70
- [20] Tahar Touam, " Low Loss Sol-Gel TiO₂ Thin Films for Waveguiding Applications ", Coatings (2013)
- [21] Serpone N., Dondi D. and Albini A. Inorganic and organic UV filters: Their role and efficacy in sunscreens and sun care products. Inorganica Chimica Acta. Vol 360; pp.794-802, 2007.
- [22] R. Jourdani, A. Outzourhit, A. Oueriagli, D. Aitelhabti, E. L. Ameziane, S. Barazzouk, S. Hotchandani, Structural, optical and electrochromic properties of nanocrystalline TiO₂ thin films prepared by spin coating, Active and Passive Electronic Components, Vol. 27 (2004), 125-131.
- [23] S. H. Jeong, J. K. Kim, B. S. Kim, S. H. Shim, B. T. Lee, Characterization of SiO₂ and TiO₂ films prepared using RF magnetron sputtering and their application to anti-reflection coating, Vacuum 76 (2004), 507-515.
- [24] D.P. Partlow, T.W. O'Keeffe, Thirty-seven layer optical filter from polymerized sol-gel solutions, Appl. Opt., Vol. 29 (1990), 1526-1530
- [25] A. Brudnik, H. Czernastek, K. Zakrzewska, M. Jachimowski, Plasma-emission-controlled D.C Magnetron Sputtering of TiO₂-X thin films, Thin Solid Films, Vol. 199 (1991), 45-58.
- [26] M. Amara Saad THESE Doctorat En Sciences Université Ferhat Abbas Sétif 12015.
- [27] Ü. Özgür, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. Reshchikov, S. Dogal, V. Avrutin, S.-J. Cho, H. Morkoc, A comprehensive review of ZnO materials and devices, Journal of applied physics, 98 (2005) 041301.
- [28] P. Erhart, Intrinsic Point Defects in Zinc Oxide: Modeling of Structural, Electronic, Thermodynamic and Kinetic Properties, in, TU Darmstadt, 2006.

Chapitre I : Etude Bibliographique

- [29] : J. Jousot-Dubien, Nouveau Traité de Chimie Minérale, Vol. 5, in, Masson & Cie, Paris, 1962.
- [30] J.M. Davidson, C.H. Lawrie, K. Sohail, Kinetics of the absorption of hydrogen sulfide by high purity and doped high surface area zinc oxide, Industrial & Engineering Chemistry Research, 34 (1995) 2981-2989.
- [31] Mme Touba ne Mahdia épouse Siah Thèse de doctorat UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA – BOUMERDES 2017.
- [32] Benelmadjat Hanane, "élaboration et caractérisation des composites dopés par des agrégats nanométriques de semi-conducteurs", thèse magister, Constantine (2007).
- [33] T. K. Subramanyam, B. Srinivasulu, and S. Uthanna, Physical properties of zinc oxide films prepared by DC reactive magnetron sputtering at different sputtering pressures, Crystal research and technology, 35-10, (2000) p. 1193.
- [34] B. Rabie, mémoire de magister, Université de mentouri Constantine-1-, 2015.
- [35] O. Daranfad, mémoire de magister, Université de Constantine.
- [36] Mahroug Abdelhafid THESE DE DOCTORAT UNIVERSITE FRERES MENTOURI-CONSTANTINE 2015
- [37] : A. Bazine, mémoire de magister, Université des frères' mentouri – Constantine1, 2017
- [38] : S.B. Majumder, M. Jain, P.S. Dobal, R.S. Katiyar, Mater. Sci. Eng., B 103 (2003) 16-25.
- [39] : Mr. MAACHE Mostefa Elaboration de films minces d'oxydes semiconducteurs par voie Sol-Gel . THESE DOCTORAT UNIVERSITE MOHAMED KHIDER DE BISKRA 2014.
- [40] M. Yoshimura, J. Livage, Mater. Res. Soc. Bull. 25 (2000) 12-16.
- [41] C.J. Brinker, G.W. Sherrer, Sol-Gel Science, the Physics and Chemistry Sol-Gel Processing, Academic Press, San Diego, 1989.
- [42] J. Livage, P. Barboux, M. Navabi, P. Judeinstein, Solid State Ionics, 135 (1989) 131.
- [43] S. Rabaste, thèse de doctorat, Université Claude Bernard – Lyon 1, France (2003).

Chapitre I : Etude Bibliographique

- [44] A.E .Jiménez. ganzalez, J.A. Soto Urueta, R.Suarez- Parra. Optical and electrical characteristics of aluminum doped ZnO thin films prepared by SolGel technique .Journal of cristal growth 192 (1998) 430-438
- [45] S. Sallard , thèse de doctorat, Ecole Normale Supérieure de Cachan (2004).
- [46] C. Viazzi, thèse de doctorat, Université Toulouse III – Paul Sabatier France (2007).
- [47] : T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna, Cryst. Res. Technol, 35 (2000) 193.
- [48] C.J. Brinker, A.J. Hurd, G.C. Frye, P.R. Shunkand, C.S. Ashley, J. Ceram. Soc. Japan 99 (1991) 862.
- [49] I. Saadeddin, Preperation and characterization of new transparent conducting oxides based on SnO₂ and In₂ O₃ (indice): ceramics and thin films, in, Bordeaux 1, 2007.
- [50] S. Bhuvaneshwari and N. Gopalakrishnan, “Hydrothermally synthesized Copper Oxide (CuO) superstructures for ammonia sensing,” J. Colloid Interface Sci., 2016.
- [51]Mohamed Cherif Ben Achour. «Elaboration et caractérisation des couches minces de TiO₂ dopées à l’erbium, à différentes températures et épaisseurs».Universite Mentouri-Const antine .2011

Chapitre II :

**Procédure expérimentale et Techniques
De Caractérisation**

II.1: Introduction:

Dans ce chapitre, nous visons d'un part l'élaboration des couches minces d'oxyde de Titane (**TiO₂**) et de l'oxyde de Zinc (**ZnO**) et voir l'influence de l'architecture de dépôt sur certaines propriétés optiques et photocatalytiques. La méthode d'élaboration utilisée est la méthode sol gel (trempage tirage). Nous présenterons ensuite les différentes techniques d'investigations que nous avons utilisées pour la caractérisation des couches minces obtenues.

Pour cela nous avons joué sur l'architecture des couches et on a préparé nos couches minces comme suit. [1]

Couche ZnO, Couche TiO₂, Couche ZnO, Couche TiO₂.

Couche TiO₂, Couche ZnO, Couche TiO₂, Couche ZnO.

Deux couches TiO₂, Deux couches ZnO.

Deux couches ZnO, Deux couches TiO₂.

II.2.Élaboration des couches minces

II.2.1.Différentes étapes de préparation

On utilise la méthode sol-gel dip-coating comme une méthode principale pour élaborer des couches minces d'oxyde de zinc et d'oxyde de titane, Cette technique présente l'avantage d'obtenir des couches très homogènes avec une épaisseur constante à n'importe quel point de la couche et de grande pureté à compositions variées. Cette technique comprend plusieurs étapes :

- Préparation chimique de la solution pour obtenir le liquide (Sol).
- Préparation des substrats.
- Dépôt de solution sur le substrat.
- Recuits des films minces pour aboutir au matériau cristallisé et densifié désiré.

II.2.2. Les éléments chimiques impliqués dans la formation de solutions

Dans notre travail nous avons utilisé différentes solutions préparées à partir de produits chimiques. Nous allons donner certaines de leurs propriétés physiques et chimiques dans les tableaux suivants (tableau II.1, II.2, II.3, II.4) [2].

Chapitre II : Procédure expérimental et technique de caractérisation

Acétate de zinc ($Zn(CH_3COO)_2$) : sa décomposition conduit à la formation de l'oxyde de zinc. Il est utilisé comme un précurseur [2].

Tableau II.1. Quelques propriétés physiques et chimiques de l'acétate de zinc

Formule chimique	$Zn(CH_3COO)_2$
Forme	Solide
Couleur	Blanche
Point de fusion	$237C^0$ (décomposition le di hydrate perd son eau à $100c^0$)
Masse molaire	183.47g /mol
Solubilité	430g/l
Masse volumique	$1.735g.cm^{-3}$

TTiP : sa décomposition conduit à la formation d'oxyde de titane. Il est utilisé comme un précurseur [2].

Tableau II.2. Quelques propriétés physiques et chimiques de TTip (Isopropoxyde de titane)

Formule chimique	$Ti(OC_3H_7)_4$
Forme	Liquide
Couleur	Transport
Densité	$0,96g/cm^3$
Refractiveindex (n_d)	1,46
Masse molaire	$284,219 g.mol^{-1}$

Ethanol : alcool comme un solvant.

Tableau II.3. Quelque propriété physique et chimique de l'éthanol.

Formule chimique	$Ti(OCH_2CH_2CH_3)_4$
Forme	Liquide
Couleur	Incolore
Masse molaire	46.08g/mol
Densité à $20c^0$	$0.789g/cm^3$
Point d'ébullition	$78.3C^0$

Chapitre II : Procédure expérimental et technique de caractérisation

Monoéthanolamine (DEA) : joue le rôle d'un stabilisateur.

Tableau II. 4: Quelques propriétés physiques et chimiques de DEA

Formule chimique	$C_4H_{11}NO_2$
Masse molaire	105.12g/mol^{-1}
Couleur	Blanc
Point d'ébullition	544.2C^0
Point de fusion	301.15C^0

II.2.3. Préparation de solutions de dépôt

Les différentes étapes de préparation de solutions sont les suivantes :

II.2.3.1. Préparation de la solution de ZnO

Pour obtenir les couches minces de ZnO, une solution de molarité 0.4 mol/l a été préparée. Nous avons mélangé 2.54g de l'acétate de zinc dans 27.35ml l'éthanol. Sous agitation magnétique pendant 30min à la température ambiante, la solution est devenue blanche. Après 30min, on ajoute 1.2ml goutte à goutte le Monoéthanolamine (DEA), conduit à une solution transparente, de volume totale de 30 ml. Le mélange est agité d'une façon continue à vitesse modérée à 60C^0 pendant 2h, jusqu'à l'obtention d'une solution homogène. Pendant l'agitation, le bécher est couvert, par un para film, pour éviter toute sorte de contamination et l'évaporation de l'éthanol.

On obtient finalement une solution claire, homogène et transparente. On stoppe l'agitation magnétique pour laisser la solution se stabiliser pendant 24h.



Figure II.1 : Différents les matériaux de préparation la solution ZnO.

Chapitre II : Procédure expérimental et technique de caractérisation

II.2.3.2. Préparation de la solution de TiO_2

Le précurseur utilisé dans la préparation des sols de TiO_2 , est le Ti ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) (TTIP). Les autres réactifs utilisés sont l'éthanol absolu (99%), l'acide (HNO_3 , 56%, Stinnes Chemicals-Deutschland) et l'eau distillée.

Pour chaque sol, deux solutions, Sa (en référence à l'alcoxyde), Se (en référence à l'eau) et ont été préparées séparément et dans l'ordre, Sa suivie de la préparation de Se. La solution Sa qui contient le mélange de (20 ml) l'éthanol absolu et (4ml) TTip. La solution Se, qui contient le mélange de (5ml) l'éthanol et (350ul) l'eau distillée, il va donner solution blanche, On ajoute goutte à goutte acide Nitrique (250ul) Le mélange est agité 1h, il va donner solution transparente. Pendant l'agitation, le bécher est couvert, par un para film, pour éviter toute sorte de contamination et l'évaporation de l'éthanol, Ensuite, laissez-le emballé pendant 24 heures.



Figure II. 2 : Différentes les matériaux de préparation la solution TiO_2 .

II.2.4. Préparation des substrats :

II.2.4.1. Choix du substrat :

Le choix des substrats est dicté par :

- L'adhésion : la solution doit adhérer au substrat.
- La composition chimique du substrat : le substrat ne doit pas contaminé les couches

Chapitre II : Procédure expérimental et technique de caractérisation

- Déposées par diffusion au cours des recuits
- Les propriétés physiques des substrats doivent être en accord avec le type d'étude qu'on veut mener, par exemple pour l'étude des propriétés optiques de guidage d'onde il est impératif de choisir un substrat ayant un indice de réfraction inférieur à celui du matériau à déposer.

Un autre exemple est celui du coefficient de dilatation thermique, ce dernier doit être adéquat avec les recuits effectués. Ceci nous a amené à choisir les substrats en verre comme substrat dans notre étude. D'autre part, il est bien connu que le substrat en verre est un matériau amorphe, s'adapte bien pour la caractérisation optique de nos films [2].



Figure II. 3 : Les substrats de verre.

II.2.4.2. Nettoyage des substrats

Les substrats utilisés dans le cadre de ce travail sont des lames de verre, d'indice de réfraction $n = 1,517$ pour une longueur d'onde incidente $\lambda = 632,8\text{nm}$, et de température de transition vitreuse $T_g = 650^\circ\text{C}$. La longueur $L=7,6\text{ cm}$ (couper à $L=3,8\text{ cm}$). La qualité du dépôt des échantillons dépend de la propreté et l'état de surface du substrat. Le nettoyage est donc une étape importante : il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière et vérifier que la surface du substrat ne comporte à l'œil nu, ni rayures ni défauts de planéité. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur les substrats, et son uniformité (épaisseur constante) [3].

Le nettoyage des lames de verre s'est fait selon le protocole suivant :

- Découpage des substrats à l'aide d'un stylo à pointe en diamant ;
- Nettoyage avec acetone 10 min ;
- Nettoyage avec l'eau distillée 10 min ;
- Nettoyage avec méthanol 10min ;

Chapitre II : Procédure expérimental et technique de caractérisation

- Nettoyage avec distillée 10min ;
- Nettoyage avec éthanol 10min ;
- Enfin séchage avec un papier joseph ;



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

II.2.5 : Dépôt des couches minces :

Le dépôt des couches a été fait par un Dip-coting (**figure II.5**) [1].

Model: HO-TH-028

Vitesse de Dip: 5 mm/s



Figure II.5: Le dispositif Dip-coating

II.2.6: Le dispositif d'élaboration par la méthode de trempage-tirage:

Chapitre II : Procédure expérimental et technique de caractérisation

C'est la technique employée durant le travail de mémoire. En plus, de la facilité à la mettre en œuvre, elle a la particularité de permettre des dépôts en couches sous champ magnétique ce qui permet d'orienter les nanoparticules magnétiques au sein de la matrice ainsi formée. Son principe est illustré sur (la figure II.6). Il 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 [4].

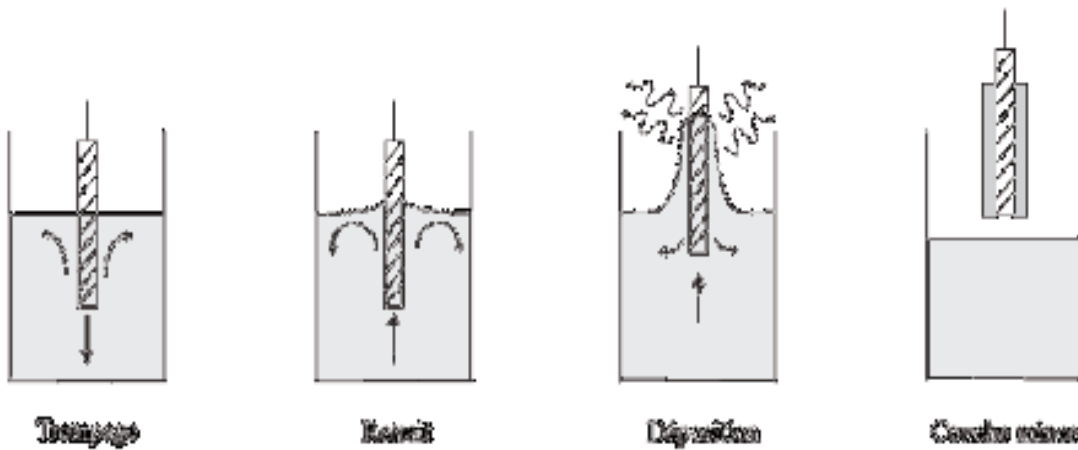


Figure II.6 : Les différentes étapes de la technique dip-coating (trempage-retrait)[4].

II.2.7 : Le traitement thermique

II.2.7.1 : Séchage des couches minces :

Le séchage de la couche mince déposée est une étape très importante dans la réalisation de matériaux de qualité [4] ; Le séchage s'effectue à la température 400 °C pendant 15mn,

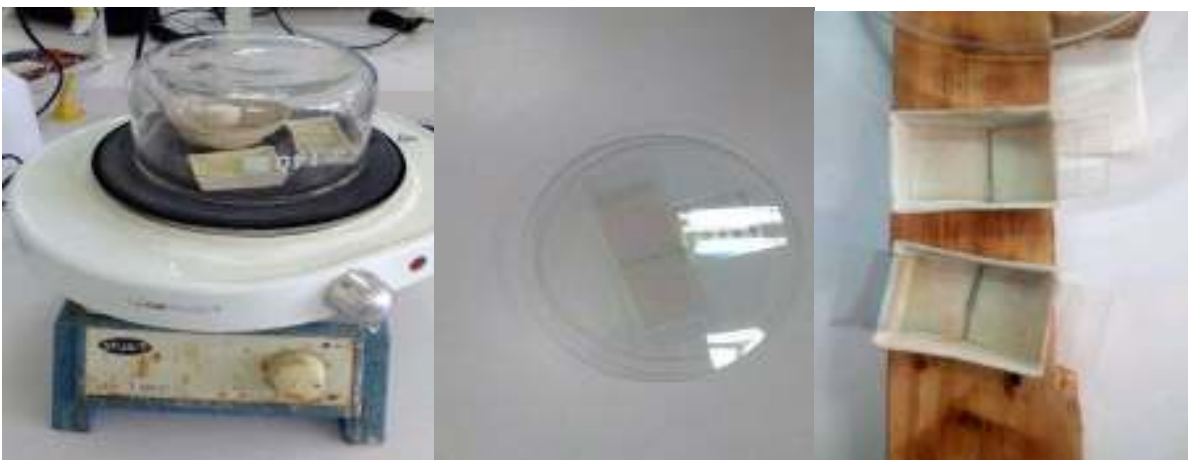


Figure II.7 : Resistances utilisé pour le séchage.

Chapitre II : Procédure expérimental et technique de caractérisation

II.2.7.2 : Recuit des couches minces :

Les propriétés des couches minces sont améliorées par un recuit. On a utilisé pour ce recuit (traitement thermique) un four électrique de type (PROTHEAM) à l'air à 350°C. Pendant 1h30min [5].



Figure II.8 : Four utilisé pour le recuit

II.3: Les techniques de caractérisation:

II.3.1: Spectrophotomètre UV-Vis-NIR

La technique de spectroscopie consiste à mettre en jeu des photons dont leurs longueurs d'onde sont inférieures à 400 nm (le domaine des ultraviolets), du visible, et supérieures à 750nm (proche infrarouge). Soumises à un rayonnement dans cette gamme de longueur d'onde, les molécules subissent des transitions électroniques entre états fondamentaux et états excités, ce qui cause l'absorption de certaines raies du rayonnement incident. Le spectrophotomètre UV-Visible-NIR mesure l'intensité de la lumière (I) passant au travers d'un échantillon et la compare à l'intensité de la lumière (I₀) avant ce passage pour donner la transmittance $T=I/I_0$ habituellement exprimée en (%). $T=I/I_0$(II.3)

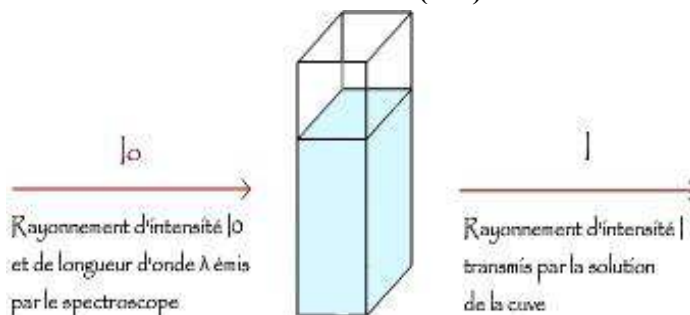


Figure II.9 : Principe du spectrophotomètre.

Cette technique spectroscopique repose sur l'interaction des radiations lumineuses avec la matière dans le domaine s'étendant du proche ultraviolet au très proche infrarouge (domaine désigné par UV-Visible-NIR).

Dans ce travail Nous avons fait les analyses optiques en utilisant la spectrométrie UV-VIS-NIR afin de déterminer la transmittance de nos couches tout en prenant un échantillon de verre de la même nature de nos substrats comme un échantillon de référence. Le dispositif employé est un spectrophotomètre (OPTI ZEN 3220 UV) dans un intervalle de 200-1100 nm [7].

II.3.2: Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR, FourierTransforméInfrarouge) nous a permis d'analyser les propriétés chimiques de nos couches minces. Cette technique spectroscopique est basée sur l'interaction entre un rayonnement infrarouge et le matériau à analyser. Dans le cas présent, les spectres ont été analysés dans une gamme spectrale s'étendant de $2,5\mu\text{m}$ (3000 cm^{-1}) à $40\mu\text{m}$ (400 cm^{-1}). L'énergie des photons émis dans cette gamme n'est pas suffisante pour produire des transitions électroniques au sein des matériaux mais elle peut induire l'excitation des liaisons chimiques entre les atomes. Ainsi, les photons infrarouges incidents seront absorbés lorsque l'énergie qu'ils véhiculent correspond à l'énergie d'excitation d'une liaison atomique du matériau, laquelle est fonction de l'environnement chimique des liaisons, de la masse des atomes mis en jeu ainsi que de la nature des liaisons (**figure III.10**). Par conséquent, à un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de modes d'excitation permettant d'identifier les liaisons chimiques caractéristiques du matériau. Ces modes d'excitation peuvent être calculés à l'aide de la « théorie des groupes » et sont aussi répertoriés dans des tables, facilitant ainsi l'identification des liaisons chimiques. Dans le cas présent, les mesures ont été réalisées en mode transmission. La mesure par FTIR en transmission consiste à relever l'intensité lumineuse transmise en fonction de la position du miroir mobile, dont le déplacement de faible amplitude est mesuré au moyen d'un faisceau laser. On utilise un spectromètre IR à transformée de Fourier de type GENESIS II DTGS, piloté par ordinateur pour obtenir des spectres de vibration infrarouge, qui caractérisent les échantillons. Les traitements des spectres se font à l'aide du logiciel EZ-OMNIC [4].

Chapitre II : Procédure expérimental et technique de caractérisation

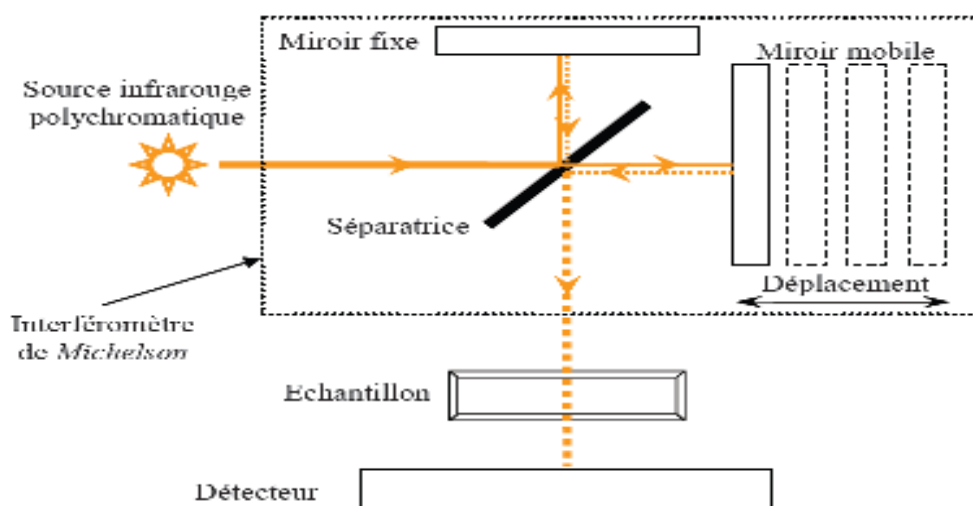


Figure II.10 : Principaux composants d'un spectromètre FTIR en mode transmission.

II.3.3 Test photocatalytique

Blue de methylene :

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

Tableau II.5 : 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	$C_{16}H_{18}N_3 SCl$	319.86 g.mol ⁻¹	Elevée	663	3.8

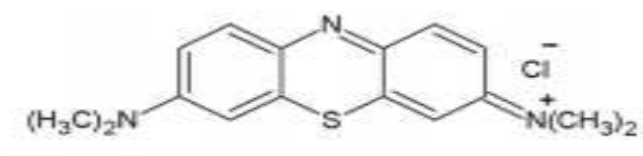


Figure II.11 : structure chimique de blue de méthylène.

Préparation de solution :

Chapitre II : Procédure expérimental et technique de caractérisation

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($2 \cdot 10^{-5}$ 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.

Chapitre II : Procédure expérimental et technique de caractérisation

Références bibliographiques :

- [1] Zahri Ibtissam et Frechen Souad « Synthèse et caractérisation des couche mince par vois sol gel $\text{TiO}_2 / \text{Zno}$ ».Mémoirede Master, Université Abbés Laghrour de Khenchela .2019
- [2] Khemies Châtra «Synthèse et caractérisation de couches minces nanostructures de ZnO/CuO par la technique sol-gel ».Mémoire de Master. Université Mohamed Boudiaf de M'sila.de 30/06/2011
- [3] Att Allah Mourad«Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de silicium, obtenues par voie sol-gel». Thèse de Magister. Université Mentouri-Constantine de 08/03/2010
- [4] Hanane Bensouyd «Elaboration et caractérisation des couches minces nanostructures d'oxyde de titane (TiO_2) dopées et non dopées avec le ZrO_2 et le Zno , obtenues par voie sol-gel». Mémoirede Master. Université Mentouri-Constantine de 26/06/2011.
- [5] Benzarouk Hayet«Synthèse d'un oxyde transparent conducteur (OTC) parpulvérisation chimique (ZnO , NiO)».Thèses de Magister. UniversitéBadji Mokhtar Annaba de 2008.
- [6] Guizhou M'Hamed «L'importance de l'oxydation des métaux Zn et Sn pour des applications en photovoltaïque et optoélectronique». Thèse de Magister. Ecole Nationale Polytechnique d'Oran de 2017.
- [7] Touhami Mohamed Samy &Mahari Ali Bey «Elaboration et caractérisation des couches minces à base d'oxyde de zinc (ZnO) pour des applications en optoélectronique ».Mimoire de master .Université Saad Dahkab de Blida .2018.

Chapitre III :

Résultats et discussions

Chapitre III : Résultats et discussions

Introduction

Dans ce chapitre nous présentons les résultats de notre travail concernant, la caractérisation optique de couches minces de l'oxyde de titane (TiO_2) dopé de l'oxyde de zinc (ZnO), qui sont déposées par voie sol gel on utilise la technique dip-coting après recuit à 450°C pendant 2 heures.

Les propriétés optiques ont été obtenues à partir des spectres de transmittance Visible –UV et Teste photocatalytique pour voir la dégradation des polluants organique (comme modèle : le bleu de méthylène) après recuit à 450°C pendant 2 heures. Nous avons utilisé ces spectres pour obtenir l'énergie du gap optique [1,2].

III .1: Propriétés Optiques :

III.1.1: Spectroscopie UV-Visible:

Dans cette partie nous étudierons l'effet du dopage par les ions le oxyde de zinc (ZnO) sur les propriétés optiques du TiO_2 , pour le quel plusieurs échantillons ont été préparés [2].

- Une première la couleur noire, nous avons préparé 4 séries : couche de TiO_2 , couche de ZnO , couche de TiO_2 , couche de ZnO nommé S1.
- Une deuxième la couleur rouge, nous avons préparé 4 séries : couche de ZnO , couche de TiO_2 , couche de ZnO , couche de TiO_2 nommé S2.
- Une troisième la couleur bleu, nous avons préparé 2 séries : deux couches de TiO_2 , deux couches de ZnO , nommé S3.
- Une quatrième la couleur vert, nous avons préparé 2 séries : deux couches de ZnO , deux couches de TiO_2 nommé S4.

La figure III .2 montre la variation de transparence en fonction de couches minces de TiO_2 dopées de ZnO en fonction de longueur d'onde. Nous remarquons que le taux de transparence reste inchangé dans la visible et varie entre 60 et 80% ce que nous laisse conclure que notre matériaux est transparent dans le visible et opaque dans l'ultraviolet ($\lambda < 400\text{nm}$).

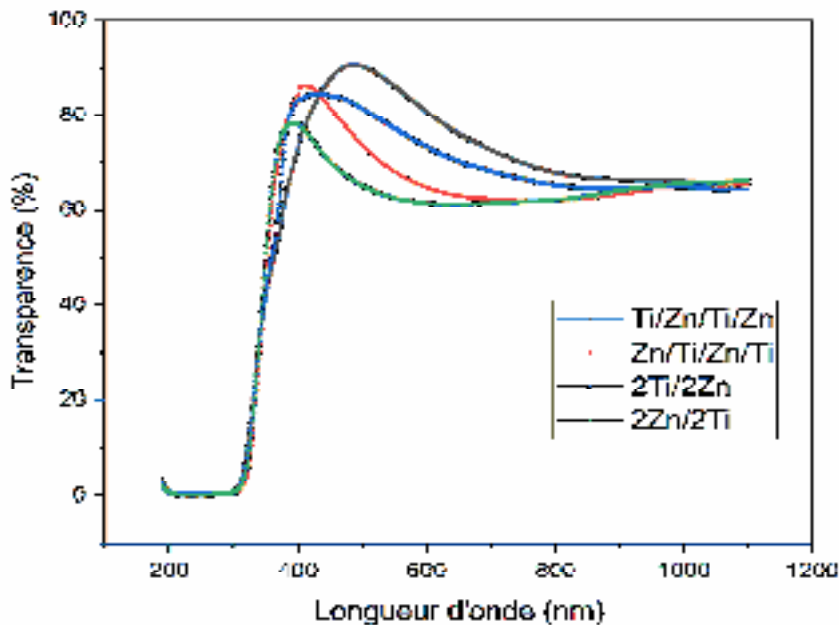


Figure III.1 : Spectres de transmittance des couches minces TiO_2 dopées de ZnO

Les courbes montrent l'influence de la superposition des films minces sur les propriétés optiques des couches minces de TiO_2 . L'allure générale des spectres est presque identique, ils sont composés de deux régions :

- Une région caractérisée par une transmittance non disponible et forte absorption située à $\lambda < 400 \text{ nm}$, cette absorption est due à la transition électronique intrabande, ce qui justifie son utilisation pour la détermination du gap optique des films.
- Une région d'une grande transparence, elle est de l'ordre de 60 et 90% pour l'ensemble des films sur une large gamme de longueur d'onde de 400 à 1000 nm. Cette transparence élevée est l'une des propriétés qui explique l'intérêt porté aux couches minces de TiO_2 dopées.

Les spectres sont lissés ce qui prouve l'homogénéité de la surface. À partir de ces spectres de transmittance on peut déterminer le paramètre optique tel que l'indice de réfraction, l'épaisseur de la couche ainsi que le gap optique [2].

III.1.2. détermination du gap optique.

À cause de l'absence des franges liées à faible épaisseur, on ne peut pas utiliser le modèle de Swanepoel et Manifacier pour déterminer les différents paramètres optiques. Pour cela, nous procédons à déterminer le gap optique à partir de la dérivée du spectre de transmittance. La figure

Chapitre III : Résultats et discussions

III.2 montre les graphes de dérivée de la transmittance par rapport à la longueur d'onde (λ). Le gap optique est calculé par la formule suivante : $E_g = hc/\lambda_{\max} = 1240/\lambda_{\max}$

Tableau III.1 : gap optique des différents films minces déposés.

	S1	S2	S3	S4
$(dT/d\lambda)_{\max}$	330.86	341.8	334.37	342.08
E_g (eV)	3.74	3.62	3.71	3.62

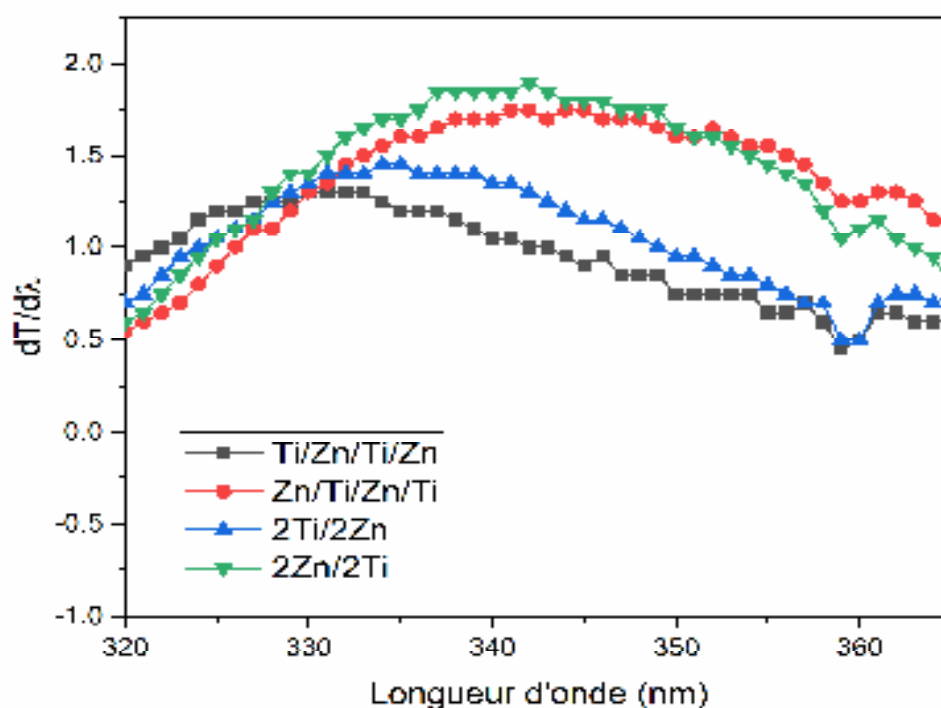


Figure III.2 : $dT/d\lambda$ en fonction de la longueur d'onde λ .

D'après la figure 2 et les résultats obtenus dans le tableau III.1, nous remarquons que les échantillons dont l'ordre commence par TiO_2 et se termine par ZnO exhibent un gap plus élevé que les échantillons commençant par ZnO et se terminant par TiO_2 . Nous remarquons aussi que le gap obtenu dans tous les échantillons préparés est supérieur à celui de TiO_2 (3.32 eV) et ZnO (3.37 eV). Notez que le ZnO possède un gap direct et le TiO_2 possède un gap optique indirect.

III.2: Teste photo catalytique:

La photo dégradation de la solution aqueuse de bleu méthylène (MB) sous irradiation par la lumière UV à différents temps d'exposition pour tous les films composites TiO_2 - ZnO en utilisant

Chapitre III : Résultats et discussions

des films composites $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$. La figure(III.3) présentes les spectres d'absorption d'une solution de bleu de méthylène enregistrés en présence du film de TiO_2 en fonctiondu temps d'irradiation UV et enregistrés dans l'intervalle de 500 à 750 nm.

On constate une diminution continue de l'absorbance de la solution de bleu de méthylène en fonction du temps d'irradiation UV.[2]

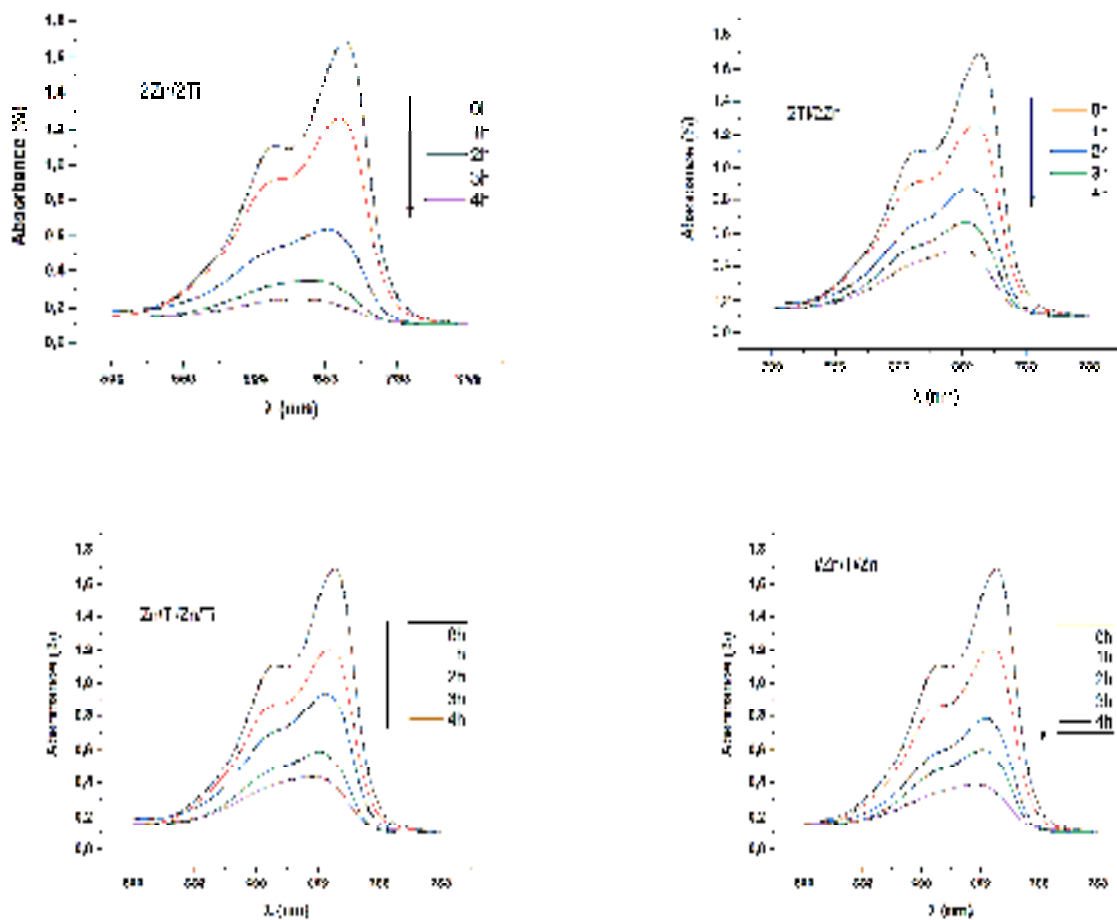


Figure III.3 : Spectres d'absorption UV- Visible d'une solution de bleu de méthylène.

Nous avons choisi l'échantillon de $\text{TiO}_2\text{+ZnO}$ 4échantillons :

- Le premier est de 2couches de ZnO + 2couchesde TiO_2
- Le deuxième est un empilement d'une2 couche de TiO_2 + 2 couches de ZnO
- Le troisième est une couche de ZnO+ couche TiO_2 +couches ZnO +couches TiO_2
- Le quatrièmes est un couches de TiO_2 +couches ZnO+couches TiO_2 +couchesZnO

Chapitre III : Résultats et discussions

Tableau III.1 : Pic d'absorption le bleu de méthylène pour chaque spectre de TiO₂ dopé ZnO

	2ZnO+2TiO ₂	2TiO ₂ +2ZnO	ZnO+TiO ₂ +ZnO+ TiO ₂	TiO ₂ +ZnO+TiO ₂ + ZnO
H ₀	1.69	1.69	1,69	1,69
H ₁	1.253	1.253	1.196	1,202
H ₂	0.587	0.848	0.912	0.746
H ₃	0.293	0.622	0.538	0.554
H ₄	0.202	0.444	0.385	0.346

On peut observer que le plus fort pic d'absorption du bleu méthylène est à environ 663nm. L'intensité d'absorption de bleu de méthylène diminue graduellement sous irradiation UV ce qui indique que le bleu de méthylène a été photo dégradé. En outre l'absorbance de solution de bleu de méthylène photo dégradé de film mince Le premier est de 2couches de ZnO + 2 couches de TiO₂ est la plus basse ce qui montre l'efficacité de dopage .

La diminution de l'absorbance maximale observée à 663 nm en fonction du temps peut être utilisée pour quantifier le pourcentage de dégradation D (%) du MB figure III.4.

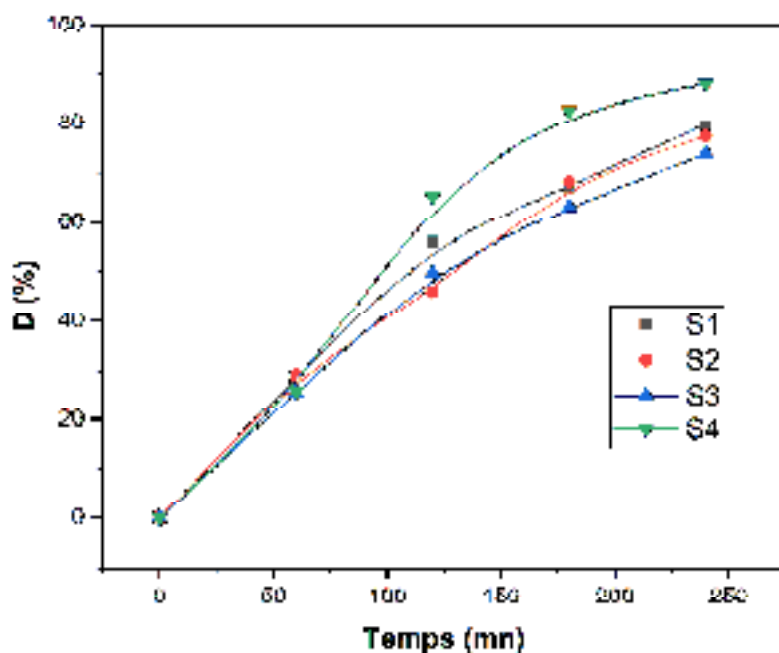


Figure III.4: Variation du pic de l'absorbance en fonction du temps

Chapitre III : Résultats et discussions

La figure représente le taux de dégradation du bleu de méthylène en fonction du temps d'irradiation des films TiO_2+ZnO pour différentes forme de couches. On observe une dégradation de grande amplitude, autour de 90%, obtenue pour les couches S1. Cependant la couche mince S3 présente une faible activité de dégradation autour de 70%.

Ces résultats montrent que le phénomène de la photo catalyse Le plus efficace pour l'échantillon S4 Comme le pourcentage de décomposition a été atteint en utilisant cet échantillon 90% et c'est encore 250 mn. Alors que le reste des échantillons sont moins efficaces.

Rappelons que, habituellement, le modèle Langmuir - Hinshelwood (L - H) est le plus utilisé pour décrire la réaction de photo dégradation de la cinétique des colorants pour les faibles concentrations. La constante de la vitesse de réaction photo catalytique K_{app} a été calculée en représentant le rapport de la photo dégradation de la figure en fonction de l'équation de pseudo premier ordre suivante :

$$\ln (C_0/C_t) = K_{app} t \dots\dots\dots (III.1)$$

Ou C_0 est la concentration initiale de la solution de colorant MB et C_t est la concentration de colorant MB après un temps d'irradiation UV. Comme le montre la figure indique que la réaction photo catalytique pour tous les films est une réaction de premier ordre.

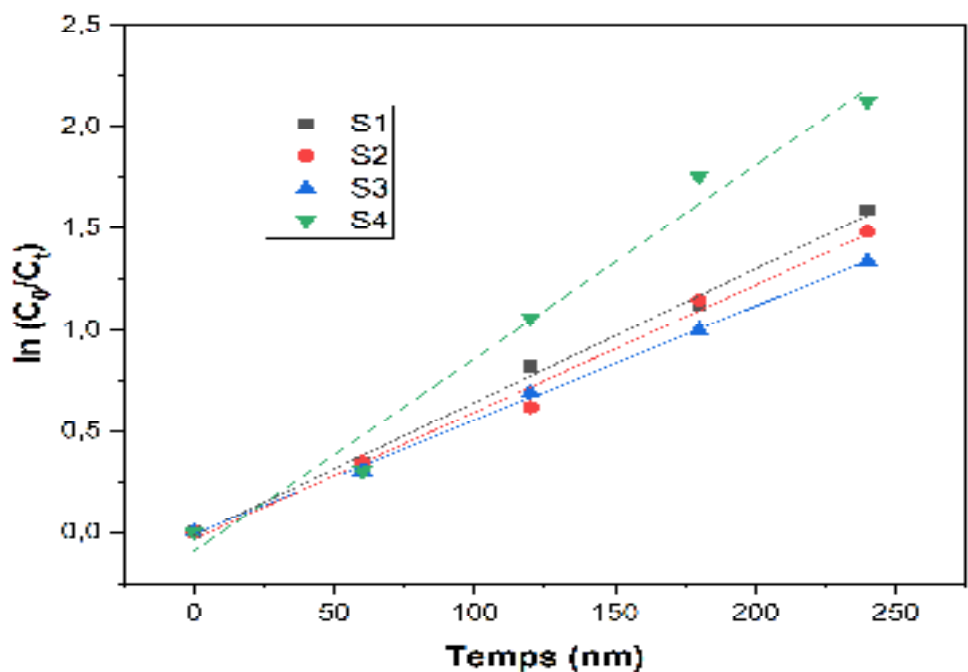


Figure III.5 : Graphes correspondants à la constante de la vitesse de réaction

Chapitre III : Résultats et discussions

Tableau III.2 : vitesse de réaction photocatalyse de différents architecture des échantillons préparés.

	S1	S2	S3	S4
K_{app} (min⁻¹)	0.00658	0.00626	0.00562	0.00950

D'après le tableau III.2, nous remarquons que les couches minces de 2ZnO+2TiO₂ montre la réaction la plus rapide et la plus efficace que les autres dépôts.

Chapitre III : Résultats et discussions

Bibliographique :

- [1] Toubane Mahdia épouse Siah. «Etude des Propriétés Physiques des Couches Minces d'Oxyde de Zinc (ZnO) Elaboré par La Méthode Sol-Gel».Thèse de doctorat, Université M'hamed Bougara-Boumerdes.2017
- [2] Zahri Ibtissam et Frechen Souad « Synthèse et caractérisation des couches minces par voie sol TiO₂/Fe».Mémoire de Master, Université Abbés Laghrour de Khenchela .2019

Conclusion générale

Conclusion générale

Conclusion générale

Notre étude a pour objectif l'élaboration et la caractérisation des couches minces composite de TiO_2 - ZnO par la technique, dip-coating. Le choix de cette méthode est justifié par sa simplicité, sa facilité de mise en œuvre. L'objectif principal de ce travail est de concevoir un système analytique permettant d'évaluer les propriétés photo catalytiques des films composite de TiO_2 - ZnO . L'approche performante photo catalytique de cette étude vise à réaliser des filtres colorés. Des films composite TiO_2 - ZnO ont été réalisés par voie sol-gel selon le procédé dip-coating.

Dans ce travail on a commencé par une étude bibliographique sur les couches minces TiO_2 et ZnO et leur importance et leurs méthodes de déposition et nous avons étudié les propriétés optiques et photocatalytiques des couches minces de TiO_2 et ZnO .

Différents couches minces ont été déposées suivant l'architecture suivante :

- Couche ZnO , Couche TiO_2 , Couche ZnO , Couche TiO_2 .
- Couche TiO_2 , Couche ZnO , Couche TiO_2 , Couche ZnO .
- Deux couches TiO_2 , Deux couches ZnO .
- Deux couches ZnO , Deux couches TiO_2 .

Les spectres de transmission des couches minces d'oxyde de titane indiquent que les films minces d'oxyde de titane sont transparents dans le visible et opaques dans l'UV. Le calcul de gap optique E_g des couches mixtes montre des valeurs plus élevées que ce des couches de TiO_2 et ZnO .

Le teste photo catalytique sur le bleu méthylène montre l'efficacité de dopage et nous avons observé que les séries premier deux couches ZnO et deux couches TiO_2 augmentent l'efficacité photo catalytique.

Résumé

Dans notre travail, on a élaboré des couches minces de dioxyde de titane(TiO_2) dopé oxyde de zinc(ZnO) ; sur des substrats en verre en s'appuient sur la technique de Sol-Gel (trempage, revêtement), et recuit à une température de 450°C pendant deux heures, où nous étudierons les propriétés optiques à l'aide de la technologie photo catalytique et des spectres UV-Visible. Nous avons constaté que les valeurs de transmittance de tous dépassent 60% , et ont également montré que les fines couches de dioxyde de titane dopé de l'oxyde de zinc sont transparents dans l'intervalle visuel ; et sombres dans l'intervalle dans Ultraviolet quel que soit le nombre de couches, et la meilleure dégradation photo-catalytique est obtenue pour la série de deux couches d'oxyde de zinc et de deux couches d'oxyde de titane.

Mots clés : couches minces ; dioxyde de titane(TiO_2) ; oxyde de zinc(ZnO) ; Substrats ; Sol-Gel ; Dip -coting ; photo catalyse ; Spectres UV-Visible ; traitement thermique.

ملخص:

في عملنا هذا قمنا بترسيب الطبقات الرقيقة لثنائي أكسيد التيتانيوم مطعمة بأكسيد الزنك فوق ركائز زجاجية وذلك باتباع تقنية الصول – جال (غمس، طلاء)، ومعالجتها على درجة حرارة 450 درجة مئوية لمدة ساعتين، حيث سنقوم بدراسة الخصائص الضوئية باستعمال تقنية التحفيز الضوئي وأشعة فوق البنفسجية وذلك من خلال المعالجة الحرارية للطبقات الرقيقة.

فوجدنا أن قيم النفاذية كلها تتجاوز ستون بالمئة كما أظهرت أن الطبقات الرقيقة لثنائي أكسيد مطعم بأكسيد الزنك تكون شفافة في مجال المرئي وقائمة في فوق البنفسجي مهما كان عدد الطبقات ويتم الحصول على أفضل إنتاج حافز ضوئي في سلسلة طبقتين من أكسيد وطبقتين من أكسيد التيتانيوم

الكلمات المفتاحية: الطبقات الرقيقة -ثنائي أكسيد التيتانيوم -أكسيد الزنك –ركائز زجاجية -غمس وطلاء -التحفيز الضوئي- فوق البنفسجية- المعالجة الحرارية- تقنية صول –جال - حافز ضوئي

Abstract :

In our work, we developed thin films of titanium dioxide (TiO_2) doped with zinc oxide (Zno); on glass substrates based on the Sol-Gel technique (dipp-coating), and in the treatments at a temperature of 450°C for two hours, where we will study the optical properties using the photo catalytic and UV-Visible Spectra techniques. This is done through a heat treatment of thin layers. We found that the transmittance values of all exceed 60%, and also showed that the thin layers of titanium dioxide doped with zinc oxide are transparent in the visual gap; and dark in the gap in Ultraviolet regardless of the number of layers, and the best photo catalytic production is obtained in a series of two oxide layers and two titanium oxide layers.

Keywords :Thin films; titanium dioxide (TiO_2); zinc oxide (ZnO); Substrates; Sol-Gel; Dip -coting; photo catalysis; UV-Visible spectra; heat treatment.