

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DES FRERES MENTOURI CONSTANTINE 1
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° d'ordre : 166/DS/2019

Série : 19/phy/2019

THESE

PRESENTEE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE DOCTORAT EN SCIENCES
EN PHYSIQUE

SPECIALITE : Sciences des Matériaux

THEME

*Élaboration et caractérisation de couches minces
à base d'oxydes*

Par :

M. SERRAR Hacène

SOUTENU LE : 06 Novembre 2019

Devant le jury :

Président	K. MIROUH	Prof.	Université des Frères Mentouri Constantine1
Rapporteur	A. BOUABELLOU	Prof.	Université des Frères Mentouri Constantine1
Examineurs:	S. CHEKROUD	Prof.	École Nationale Polytechnique de Constantine
	H. FARH	M.C.A	Université de Larbi Tébessi Tébessa

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

Dédicace

Afin d'être reconnaissant envers ceux qui m'ont appuyé et encouragé à effectuer ce travail, je dédie cette thèse:

À mes très chers parents...

À ma p'tite famille...

À mes enfants: Djoumana, Khadidja-rahma et mossâab...

À mes frères et sœurs, qui m'ont soutenu tout au long de ma vie dans les moments difficiles, dans mes études.

À toutes les personnes qu'ont bien voulu apporter leur aide et leur collaboration pour l'élaboration et la réalisation de ce travail.

Serrar Hacène

Remerciements

En premier lieu, **Louange à Allah**, Seigneur de l'univers, qui m'a donné la volonté, la patience et la force nécessaires pour mener à terme ce travail de thèse de doctorat en Sciences en physique.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire Couches Minces et Interfaces (LCMI) de l'Université des Frères Mentouri Constantine 1.

Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde reconnaissance et ma sincère gratitude à Monsieur le Professeur **Abderrahmane BOUABELLOU**, Directeur du Laboratoire LCMI, pour m'avoir accueilli au laboratoire et pour avoir dirigé cette thèse et pour tout ce qu'il m'a apporté. Je le remercie plus particulièrement pour la confiance qu'il a placée en moi, sa gentillesse, son soutien et ses conseils précieux qu'il m'a prodigués tout au long de ce travail.

Comme j'exprime ma sincère gratitude à Monsieur **Kamel MIROUH**, Professeur à l'Université des Frères Mentouri Constantine 1, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury de soutenance.

J'adresse mes vifs remerciements à Messieurs **Said CHEKROUD**, Professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique de Constantine, et **Hichem FARH**, Maître de conférences (MCA) à l'Université de Larbi Tébessi Tébessa, pour avoir accepté d'examiner ce travail et participer au jury de ma thèse.

Je tiens également à remercier énormément le Dr **Yacine BOUACHIBA**, Maître de Conférences (MCB) à l'Ecole Nationale Polytechnique de Constantine et le Dr **Adel TAABOUCHE**, Maître de Conférences (MCB) à l'université de Ouargla, et chercheurs aussi au Laboratoire LCMI pour leurs aides précieuses et leur implication continue durant la réalisation de cette thèse.

Ma sincère reconnaissance s'adresse au Dr **Halim MÉRABTI**, Maître de Recherche (M.R.A) à l'UDCMA/CRTI Sétif pour son soutien durant la réalisation de ce travail.

Les expériences de caractérisations physico-chimiques ont été réalisées avec l'aide et la collaboration de l'Unité de Recherche en Sciences des Matériaux et Applications de l'Université Frères Mentouri Constantine 1, du Laboratoire de Dosage et Analyse Chimique

de l'UFAS Sétif, du Laboratoire de Physique des Dispositifs à Semi-Conducteurs de la Faculté des Sciences de El Manar Tunis Tunisie, des Laboratoires de la Faculté des Sciences et Lettres de Université de Çukurova Adana Turquie, et également avec l'aide de l'atelier de caractérisation et de fabrication du CRTI Chéraga Alger. J'adresse mes vifs remerciements à l'ensemble des responsables et personnels de ces organismes de recherche.

Je tiens également à remercier tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail de thèse de Doctorat.

TABLE DES MATIERES

LISTE DES FIGURES	I
LISTE DES TABLEAUX	VI
INTRODUCTION GÉNÉRALE	01

CHAPITRE I

Revue de la bibliographie

I.1. Les oxydes métalliques	05
I.1.1. Définition d'oxydes métalliques :	05
I.1.2. Classification des oxydes métalliques selon sa nature	06
I.2 Oxydes de cuivre	07
I.2.1. Propriétés de l'oxyde cuivreux (Cu_2O)	08
I.2.1.1. Propriétés physiques	08
I.2.1.2. Propriétés structurale	08
I.2.1.3. Propriétés électriques	10
I.2.1.4. Oxydation Cu_2O en CuO	10
I.2.2. Propriétés de la ténorite CuO	10
1.2.2.1. Propriétés physiques	10
1.2.2.2. Propriétés structurale	11
I.3 Oxyde de titane	12
I.3.1 Propriétés physiques de l'oxyde de titane TiO_2 .	13
I.3.1.1 Propriétés structurales et cristallographiques	13
I.3.1.2 Propriétés électriques.	15
I.3.1.3 Propriétés optiques	16
I.3.1.4 Propriétés semi-conductrices	16
I.3.2 Applications de TiO_2 .	17
I.3.2.1 Guidage optique	17
I.3.2.2 Cellules solaires	18
I.3.2.3 Capteurs de gaz	18
I.3.2.4 Photocatalyse.	19

I.3.3	Modification de TiO ₂	20
I.3.3.1	Le dopage du dioxyde de titane	21
I.3.3.2	Le couplage des semi-conducteurs (nano composites des oxydes)	21
I.3.3.3	p-n hétérojonction	23
I.4	Couches minces	25
I.4.1	Définition d'une couche mince	25
I.4.2	Histoire du développement de couches minces	25
I.4.3	Étapes de formation et croissance d'une couche mince	26
I.4.4	Classification des modes de croissance	26
I.5	Techniques de déposition des couches minces	28
I.5.1	Technique de spray pyrolyse	29
I.5.1.1	Description de la méthode spray pyrolyses	29
I.5.1.2	Principe général du procédé spray	30
I.5.1.3	Mécanisme de déposition par spray pyrolyse	30
I.5.1.4	Les avantages du procédé spray pyrolyse	32
I.5.2	La méthode sol-gel	32
I.5.2.1	Description de la méthode sol-gel	32
I.5.2.2	Principe de la méthode sol- gel	33
I.5.2.3	Les avantages du procédé sol-gel	36
I.5.3	Techniques de dépôt de couches minces par voie sol-gel	36
I.5.3.1	Centrifugation « Spin-Coating »	37
I.5.3.2	Dip Coating ou méthode de trempage retrait	38

CHAPITRE II

Techniques De Caractérisation & Procédures Expérimentales

		40
II.1	Les techniques de caractérisation	
II.1.1	Les techniques de caractérisation structurale	40
II.1.1.1	La diffraction des rayons X (DRX)	40
II.1.1.2	La spectroscopie Raman	41
II.1.2	Mesure de l'épaisseur par MEB (Cross section)	42
II.1.3	Caractérisation de la morphologie de couches élaborées	42
II.1.3.1	Microscopie à force atomique	42
II.1.3.2	Microscopie électronique à balayage	44
II.1.4	Caractérisations optiques des couches minces	46

II.1.4.1 La spectroscopie UV-Visible	46
II.1.4.2 La spectroscopie des lignes noires : coupleur à prisme	47
II.1.4.3 Photoluminescence	51
II.2. Procédures expérimentales	52
II.2.1 Préparation des substrats	52
II.2.2 Préparation des solutions de CuO	52
II.2.3 Dépôt des couches minces de CuO	53
II.2.4 Préparation des solutions de TiO ₂ , ZnO et NiO	55
II.2.4.1 Préparation de la solution de TiO ₂	55
II.2.4.2. Préparation de la solution de ZnO	56
II.2.4.3. Préparation de la solution de NiO	57
II.2.5 Dépôt des couches minces de TiO ₂ et ses composites	57
II.2.6 Les tests photocatalytiques	58
II.2.6.1. Réacteur de tests photocatalytiques	58
II.2.6.2 Préparation de la solution de MB	59
II.2.6.3. Mesure de l'activité de photolyse et de photocatalyse	59

CHAPITRE III

Résultats & Discussions

III.1 Etude des couches minces de l'oxyde de cuivre déposées par la méthode spray pyrolyse	61
III.1.1. Propriétés structurales	61
III.1.1.1 Détraction des rayons X	61
III.1.1.2 Analyse μ Raman	62
III.1.2. Observation MEB	63
III.1.3. Propriétés optiques	65
III.1.3.1 Transmittance	65
III.1.3.2 Gap optique	66
III.2 Étude des films minces de TiO ₂ : Effets des paramètres expérimentaux	67
III.2.1 Optimisation des conditions expérimentales pour l'analyse par la spectroscopie Raman	67
III.2.1.1 Choix de la source laser	67
III.2.1.2 Choix de puissance laser	69
III.2.1.3 Choix des objectifs	70

III.2.2 Conditions expérimentales relatives à la chimie sol-gel	72
III.2.2.1 Étude de la solution de dépôt	72
III.2.2.2 Effet de la concentration en isopropoxyde de titane (TTIP)	74
III.2.2.3. Effet du méthanol	77
III.3 Étude des nanocomposites à base de TiO ₂	80
III.3.1 Nanocomposite TiO ₂ /ZnO	80
III.3.1.1 Analyse Raman	80
III.3.1.2. Observation MEB	81
III.3.1.3 Guidage optique	83
III.3.1.4 Analyse UV-Visible	85
III.3.1.5 Analyse photoluminescence	88
III.3.2. Nanocomposite TiO ₂ / NiO	90
III.3.2.1 Analyse Raman	90
III.3.2.2 Analyse par AFM	91
III.3.2.3 Guidage optique	92
III.3.2.4 Analyse UV-Visible	94
III.3.2.5 Analyse photoluminescence	96
III.4 Évaluation photocatalytique	97
III.4.1 Absorbance du bleu de méthylène (BM)	97
III.4.2 Taux de dégradation du BM par photocatalyse	99
III.4.3 La Cinétique	100
CONCLUSION GENERALE	102
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	106
LISTE DES PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS	117

LISTE DES FIGURES

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I

Figure I.1	Structure cristalline de Cu_2O	09
Figure I.2	Structure cristalline de CuO	12
Figure I.3	Structure cristalline de l'anatase	14
Figure I.4	Structure cristalline de rutile	15
Figure I.5	Structure cristalline de brookite	15
Figure I.6	Structure de bandes des phases de TiO_2	16
Figure I.7	Structure électronique d'un semi-conducteur : le dioxyde de titane	17
Figure I.8	Principe de fonctionnement d'un capteur de gaz.	19
Figure I.9	Schéma synoptique du processus de photocatalyse sur une particule de TiO_2	20
Figure I.10	Illustration schématique du processus de transfert de charge dans des composites à hétérostructures couplée	22
Figure I.11	Diagramme schématique de la bande d'énergie des semi-conducteurs hétérojonctions	23
Figure I.12	Le diagramme de bande d'énergie de la jonction p-n $\text{NiO} / \text{TiO}_2$	24
Figure I.13	Mode de croissance (a) multicouches, ou Vollmer-Weber, (b) couche par couche, ou Franck-Van der Meer (c) Stranski-Kirsanov.	27
Figure I.14	Méthodes générales pour déposer une couche mince.	28
Figure I.15	Schéma synoptique d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse	29
Figure I.16	Processus de décomposition de la solution précurseur avec l'augmentation de la température proposé par Viguié et Spitz	31
Figure I.17	Principe et étapes de synthèse par voie sol-gel.	36
Figure I.18	Les différentes étapes de dépôt par la technique spin-Coating	37
Figure I.19	Les différentes étapes de la technique Dip Coating (trempage retrait).	38

CHAPITRE II

Figure II.1	Schéma de la loi de Bragg	
Figure II.5	a) μ -Raman de Horiba Jobin Yvon b) Principe de μ -Raman	41

Figure II.6	Exemple de mesure d'épaisseur par MEB (Cross section)	42
Figure II.7	Microscope à force atomique (AFM) utilisé. (b) Principe de mesure de l'AFM	43
	Évolution du nombre d'articles mentionnant la microscopie à force atomique (Source : Web of science	44
Figure II.8	le MEB utilisé de type ZEISS Gemini SEM 300, b) Principe de MEB	45
Figure II.9	Principe de mesure d'une spectroscopie UV-Visible.	46
Figure II.10	Schéma de principe de la spectroscopie (m-lines) en couplage par prisme	47
Figure II.11	Schéma d'un guide d'onde plan	49
Figure II.12	les modes guidés (TE_0 et TM_0) pour un film mince de TiO_2 préparé sur verre et recuit à $500^\circ C$	50
Figure II.13	Schéma de diagramme du principe de la photoluminescence.	51
Figure II.1	poudres de (Pureté 97% , masse molaire 290,81 g/mol	53
Figure II.2	l'appareil spray pyrolyse utilisé et Schéma de principe de la technique spray pyrolyse	54
Figure II.3	Dispositifs utilisés pour préparer les films étudiés.	57
Figure II.1	Réacteur utilisés dans les tests photocatalytiques	58

CHAPITRE III

Figure III.1	Diffractions DRX de films minces de CuO: CuO-W eau distillée et CuO-Méthanol	62
Figure III.2	Spectres Micro-Raman de couches minces d'oxyde de cuivre	63
Figure III.3	Images MEB de couches minces CuO; (a) CuO-W and (b) CuO-M.	64
Figure III.4	Images MEB en coupe transversales de couches minces de CuO; (a) CuO-W et (b) CuO-M	65
Figure III.5	Courbes de transmittance des couches minces de CuO déposées à $480^\circ C$; CuO-W de l'eau and CuO-Méthanol	66
Figure III.6	Determination of the optical gap of CuO thin films.	67
Figure III.7	Spectres Raman d'un film mince de TiO_2 analysées par différentes sources de laser	68
Figure III.8	Spectres Raman de couches minces de TiO_2 analysées par différentes	

	puissances de laser.	69
Figure III.9	Spectres Raman de couches minces de TiO ₂ analysées par deux objectifs	70
Figure III.10	<i>Les objectifs utilisés : x10 et x100</i>	71
Figure III.11	Spectres Raman des films minces de TiO ₂ élaborés les solutions de Sol- TIPT et Sol_n-butoxide.	72
Figure III.12	Modes guidés des films minces de TiO ₂ élaborés par différentes solutions : (a) Sol- TIPT et (b) Sol_n-butoxide.	73
Figure III.13	Spectres Raman des films minces de TiO ₂ élaborés à différentes concentrations en variant la quantité de TTIP	75
Figure III.14	Modes guidés des films minces de TiO ₂ élaborés à différentes concentrations en variant la quantité de TTIP : (a) C1, (b) 0.84 C1 et (c) 0.69 C1	76
Figure III.15	Spectres Raman des films minces de TiO ₂ élaborés à différents e concentrations en variant la le volume du méthanol : (a) V1, (b) (1/ 0.84) V1 et (c) (1/0.69) V1	78
Figure III.16	Modes guidés des films minces de TiO ₂ élaborés à différentes concentrations en variant la quantité de Méthanol : (a) V ₁ = 55ml, (b) V ₂ = (1/0.84) V ₁ et (c) V ₃ =(1/ 0.69) V ₁	79
Figure III.17	Spectres Raman des films minces de TiO ₂ et ses composés : (a) T, (b) TZ3, (c) TZ7, (d) TZ10 et (e) TZ15	80
Figure III.18	Images MEB de couches minces de TiO ₂ (a) TiO ₂ (b) TZ3 (c)TZ7et (d) TZ10	82
Figure III.19	Les modes optiques guidés TE ₀ et des films minces de TiO ₂ et ses composés : (a) T, (b) TZ3, (c) TZ7, (d) TZ10 et (e) TZ15..	83
Figure III.20	Profile des indices de TiO ₂ /ZnO.	88
Figure III.21	Spectre de transmission des films minces de TiO ₂ et ses composés : T, TZ3, TZ7, TZ10 et TZ15.	86
Figure III.22	Détermination des gaps optiques des films minces de TiO ₂ et leurs composés : (a) T, (b) TZ3, (c) TZ7, (d) TZ10 et (e) TZ15	87
Figure III.23	Effet de Burstein-Moss	88
Figure III.24	Profil des spectres de photoluminescence de couches minces de TiO ₂ pur et ses nanocomposites avec ZnO.	89
Figure III.25	Spectres Raman des films minces de TiO ₂ et ses composés : (a) T, (b) TN3 et (c) TN7.	90

Figure III.26	Image AFM de films TiO ₂ et ses composites avec NiO.	91
Figure III.27	Les modes optiques guidés TE ₀ et TM ₀ des films minces de TiO ₂ et ses composés : (a) T, (b) TN3 et (c) TN7	92
Figure III.28	Profil des indices de TiO ₂ /NiO	94
Figure III.29	Spectre de transmission des films de TiO ₂ et ses composés : T, TN3 et TN7	94
Figure III.30	Détermination des E _g des films minces de TiO ₂ et ses composés : (A) T, (b) TN3 et (c). TN7	95
Figure III.31	(Profil des spectres de photoluminescence de couches minces de TiO ₂ pur et ses nanocomposites avec ZnO.	96
Figure III.32	Absorbance de MB dans la région visible en fonction du temps d'éclairage UV- TiO ₂ (T) comme matériau photocatalyseur	97
Figure III.33	Absorbance de MB dans la région visible en fonction du temps d'éclairage - TZ7 comme matériau photocatalyseur	98
Figure III.34	Absorbance de MB dans la région visible en fonction du temps d'éclairage UV en TN7 comme matériau photocatalyseur	98
Figure III.35	Réaction cinétique en fonction du temps d'irradiation UV des échantillons T, TZ7 et TN7	99
Figure III.36	(a) avec effet d'écran et (b) sans effet d'écran	100
Figure III.37	Réaction cinétique en fonction du temps d'irradiation UV des échantillons	101

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I

Tableau I.1	Liste des quelques oxydes métalliques	06
Tableau I.2	Propriétés physiques de Cu_2O	08
Tableau I.3	Données cristallographiques de l'oxyde cuivreux	09
Tableau I.4	Les propriétés physiques de CuO	11
Tableau I.5	Données cristallographiques de la ténorite.	11
Tableau I.6	Quelques propriétés structurales de TiO_2	13
Tableau I.7	Les valeurs des indices de réfraction des structures cristallographiques de TiO_2	16

CHAPITRE II

Tableau II.2	Les paramètres de dépôt	54
---------------------	-------------------------	----

CHAPITRE III

Tableau III.1	Effet du TTIP sur les paramètres optogéométriques des échantillons de TiO_2	74
Tableau III.2	Effet du Méthanol sur les paramètres optogéométriques des échantillons de TiO_2	76
Tableau III.3	L'épaisseur et l'indice de réfraction de TiO_2 élaboré par les solutions TIPT et n- butoxide.	79
Tableau III.4	Les paramètres optogéométriques des échantillons de TiO_2 et ses composés (TZ).	84
Tableau III.5	Valeurs de gap optique des films minces de TiO_2 et ses composés TZ.	87
Tableau III.6	Les paramètres optogéométriques de TiO_2 et ses composés TN	93
Tableau III.7	Les valeurs de gap optique des films minces de TiO_2 et leurs composés TN	95

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction Générale

Les couches minces à base d'oxydes métalliques présentent un grand intérêt tant du point fondamental que technologique vu leurs nombreuses et prometteuses applications couramment rencontrées dans notre vie quotidienne, tels que : voitures, téléphones mobiles, ordinateurs portables, cellules solaires, transistors, détecteurs ou capteurs de divers types. En effet, les oxydes métalliques, tels que CuO, TiO₂, ZnO, NiO, sont caractérisés par de bonnes propriétés optiques, magnétiques, diélectriques et chimiques qui leur confèrent un rôle déterminant en photonique, microélectronique, optique, catalyse et autres. Cette large panoplie d'applications pratiques justifie le développement et l'amélioration des techniques (physiques ou chimiques) d'élaboration des films minces d'oxydes et des moyens de leur étude.

L'oxyde de cuivre (CuO) est un matériau semi-conducteur de type p, caractérisé par une bande interdite directe de largeur 1,21 - 2,6 eV à la température ambiante, une bonne stabilité chimique, un faible coût de production et surtout sa non toxicité. L'oxyde de titane (TiO₂) est un matériau semi-conducteur de type n à bande indirecte de largeur 3,00 - 3,40 eV, qui possède de grandes potentialités d'applications technologiques en couches minces grâce à ses propriétés spécifiques comme, par exemple, sa bonne stabilité chimique, son indice de réfraction et sa constante diélectrique élevés. Pour améliorer ses propriétés physico-chimiques et son efficacité technologique, le dioxyde TiO₂ est associé à d'autres oxydes métalliques pour former des nanocomposites à base de TiO₂.

Les films minces d'oxydes métalliques ayant des propriétés reproductibles et contrôlées peuvent être déposés par des méthodes physiques ou chimiques. Généralement, les méthodes physiques offrent des films de haute qualité mais elles requièrent des équipements relativement lourds et chers. Par contre, les techniques chimiques sont plus simples, plus faciles et moins coûteuses, et elles sont activement bien développées durant ces dernières années à cause de leur performance. Parmi ces techniques les plus utilisées actuellement, le procédé de spray pyrolyse et la méthode sol gel sont bien indiqués. Le dispositif de spray pyrolyse a été développé récemment pour préparer différents types de films minces avec notamment de grandes surfaces. Le procédé sol-gel est l'une des méthodes chimiques les plus simples et les plus performantes en termes de qualité de couches et de son coût de revient. La technique sol-gel a été utilisée pour fabriquer des revêtements optiques il y a environ 50 ans et a attiré plus d'attention au cours de la dernière décennie grâce à l'amélioration pratique du procédé.

L'étude entreprise dans le cadre de cette thèse porte principalement sur l'élaboration et l'étude des effets des conditions expérimentales (le solvant, le précurseur, la température et l'atmosphère de recuit, l'épaisseur, le couplage avec d'autres oxydes) sur les différentes propriétés physico-chimiques des couches minces d'oxydes à base de CuO et TiO₂.

Le manuscrit de la thèse se compose de trois chapitres avec en plus une introduction et une conclusion générales.

Le premier chapitre est consacré à l'état de l'art des oxydes métalliques, en particulier le CuO et le TiO₂. Il présente aussi une description des différentes techniques de préparation et de dépôt des couches minces des oxydes métalliques.

Le deuxième chapitre traite des protocoles expérimentaux et des informations générales concernant la préparation des solutions et l'élaboration des couches minces d'oxyde de cuivre et dioxyde de titane et ses composites par la méthode spray pyrolyse et la technique sol-gel (Dip-Coating) respectivement. Les techniques expérimentales de caractérisations structurales et microstructurales, morphologiques, optiques et diélectriques mises en œuvre dans ce travail de thèse y sont présentées.

Enfin, les principaux résultats de cette étude et leurs discussions font l'objet du troisième et dernier chapitre.

CHAPITRE I

Revue de la bibliographie

Ce chapitre est consacré en premier lieu à une recherche bibliographique sur les oxydes métalliques, en particulier sur les propriétés des oxydes de cuivre et de titane, ainsi que les principaux domaines de leurs applications. Ensuite, on a rapportés les différentes méthodes d'élaboration, notamment les techniques de spray pyrolyse et de sol-gel, y sont rapportées.

I.1. Les oxydes métalliques

Le métal est un corps simple, doté d'un éclat spécial appelé métallique [1]. C'est un bon conducteur de chaleur et d'électricité [2], il est malléable et ductile, présente les deux propriétés chimiques suivantes:

- Lorsque le métal est au degré d'oxydation +1 ou +2 il y a la formation d'oxydes et d'hydroxydes basiques
- La formation de cations simples (hydratés) en solution aqueuse [3].

La majorité des métaux réagissent avec l'oxygène. Tout métal réagissant avec l'oxygène subit une oxydation pour devenir un oxyde métallique:



Les oxydes métalliques possèdent des propriétés optiques, diélectriques, magnétiques et aussi une activité chimique qui leur confèrent un rôle déterminant dans divers domaines, tels que l'optique, la photovoltaïque [4], la photocatalyse [5], la microélectronique [6] et le stockage de données [7].

I.1.1. Définition d'oxydes métalliques

L'oxyde métallique est un matériau composé d'anions oxydes et de cations métalliques ou bien constitué d'atomes métalliques et d'atomes d'oxygène (M_xO_y); où M est le symbole chimique de l'atome métallique considéré, O le symbole de l'atome d'oxygène, "x" et "y" des nombres naturels. Parmi ces oxydes métalliques: CuO, TiO₂, ZnO, NiO et Fe₂O₃ ...etc.

On peut classer les oxydes métalliques selon deux critères, soit selon la nature de la conduction électronique (type n) ou des trous (type p), soit selon que l'oxyde métallique est simple (M_xO_y) ou complexe ($M1_xM2_{1-x}O_y$).

I.1.1.1. Classification des oxydes métalliques selon leur nature

Il existe deux grandes familles d'oxydes métalliques (**Tableau I.1**):

- La première famille regroupe les oxydes de type n (conduction par des électrons). Ils remplissent la majorité des applications de type capteur de gaz car ils sont plus stables et ont des propriétés plus favorables à la chimisorption [8, 9].

- La deuxième concerne les oxydes de type p (conduction par des trous). Ils sont connus pour être relativement instables en raison de leur tendance à échanger facilement de l'oxygène de leur réseau avec l'air. Cependant, ces oxydes (type p) sont utilisés pour certaines applications tels que les capteurs d'oxygène à haute température [9, 10].

Tableau I.1. Exemple de quelques oxydes métalliques

Oxyde métallique de type n	Oxyde métallique de type p
TiO ₂	CuO
ZnO	NiO
SnO ₂	TeO ₂
Fe ₂ O ₃	BaTiO ₃
Al ₂ O ₃	CaO

1.1.1.2 Classification des oxydes métalliques selon leur composition (simples ou complexes)

Les oxydes métalliques sont classés en deux grandes catégories [11] :

- Les oxydes métalliques simples sont constitués par un atome métallique comme: SnO₂, TiO₂, SiO₂.
- Les oxydes métalliques mixtes sont constitués par deux ou plusieurs atomes métalliques comme : Mg₂SiO₄, BaTiO₃, CaTiO₃, ...

1.1.2. Application des oxydes métalliques

Les domaines d'application des oxydes métalliques sont liés directement à leurs propriétés chimiques et physiques [12]. Ces domaines d'applications sont très divers et nombreux tels que: photocatalyse, capteurs de gaz, industrie photovoltaïque, microélectronique, anticorrosion, peintures, biotechnologie et nanotechnologie.

En nanotechnologie, les nanostructures d'oxydes métalliques représentent un secteur d'activité en constante progression. Ils ont participé à la miniaturisation des systèmes dans lesquels ils sont intégrés [13].

Par ailleurs, les propriétés des oxydes métalliques sont également étroitement liées aux méthodes et techniques d'élaboration, aux paramètres et conditions de préparation et de dépôt.

La maîtrise de ces techniques d'élaboration et de ces paramètres de dépôt permet d'obtenir un oxyde métallique aux propriétés physicochimiques bien définies. Cependant, pour obtenir les propriétés nano-structurales, plusieurs paramètres doivent être maîtrisés, tels que la forme, la taille, la composition et le degré d'agglomération des nanoparticules qui peuvent prendre différentes formes.

Lorsque les oxydes métalliques sont obtenus sous forme finement divisée, leurs cristallites doivent notamment satisfaire les caractéristiques suivantes:

- Composition chimique bien déterminée.
- Taille homogène.
- Morphologie ajustée aux applications.

Les oxydes métalliques nanostructurés sont des nanomatériaux constitués de nano-objets qui peuvent se présenter sous différentes configurations: composants structuraux, monolithes, fibres, particules, poudres, et bien entendu sous forme des couches minces [14].

I.2. Oxydes de cuivre

Parmi les oxydes métalliques, l'oxyde de cuivre a attiré plus d'attention en raison de ses propriétés uniques [15].

L'oxyde de cuivre possède deux phases stables thermodynamiquement. Il s'agit de l'oxyde cuivreux (Cu_2O ; la cuprite à l'état naturel) et de l'oxyde cuivrique (CuO ; la ténorite à l'état naturel)[16]. CuO a été la première substance connue, avec le sélénium (Se), à se comporter comme un semi-conducteur [17].

Notons qu'il y a également un troisième oxyde de cuivre qui correspond à une valence mixte de cuivre CuI CuII [18]. Il est métastable et est donc très peu observé. On observe une modification structurale quand le cuivre s'oxyde en Cu_2O ; l'insertion d'oxygène et la réorganisation des atomes de cuivre conduit à une augmentation de +65% en volume molaire. Cette modification en volume peut engendrer des porosités ou des défauts dans la microstructure des matériaux [19]. Le cuivre s'oxyde en Cu_2O sous air entre 170 et 200°C [20-23]. La phase cubique obtenue dépend fortement de la température et de la pression partielle en oxygène [21].

Cependant; ces deux oxydes de cuivre diffèrent dans leurs couleurs, leurs structures cristallines et leurs propriétés physiques [24]. Ils présentent une variété intéressante de

propriétés qui peuvent être fortement exploitées dans plusieurs domaines pratiques : les cellules solaires [25], les batteries [26], les supraconducteurs [27], les systèmes de stockage magnétiques [28], les capteurs de gaz [29], la catalyse [30], les revêtements électrochromes [31] et les matériaux diélectriques pour micro-ondes [32].

I.2.1. Propriétés de l'oxyde cuivreux (Cu₂O)

I.2.1.1 Propriétés physiques

L'oxyde cuivreux (Cu₂O) a une structure cubique assez simple (**Tableau I.2**). Il peut être décrit comme une cellule cubique avec un paramètre de réseau $a = 0,427$ nm, dont des atomes d'oxygène sont aux angles avec une unité tétraédrique Cu₄O au centre [33].

Tableau I.2. Propriétés physiques de Cu₂O [34].

Densité	6,10 g/cm ³
Masse moléculaire	143,092 g/mol
Paramètre de maille	4,27 Å
Point de fusion	1235°C
Constante diélectrique relative	7,5
Masse d'électron à la bande de conduction	0,98 m _e
Masse de trou dans la bande de valence	0,58 m _e
Longueur de la liaison Cu-O	1,85 Å
Longueur de la liaison O-O	3,68 Å
Longueur de la liaison Cu-Cu	3,02 Å
Largeur de la bande interdite (E _g)	2,09 eV

I.2.1.2 Propriétés structurales

L'oxyde de cuivre monovalent ou cuprite cristallise dans le groupe d'espace Pn3m. Les ions oxygène définissent un réseau cubique centré dans lequel les ions cuivreux occupent le centre de la moitié des cubes d'arêtes $a/2$ (**Figure I.1**).

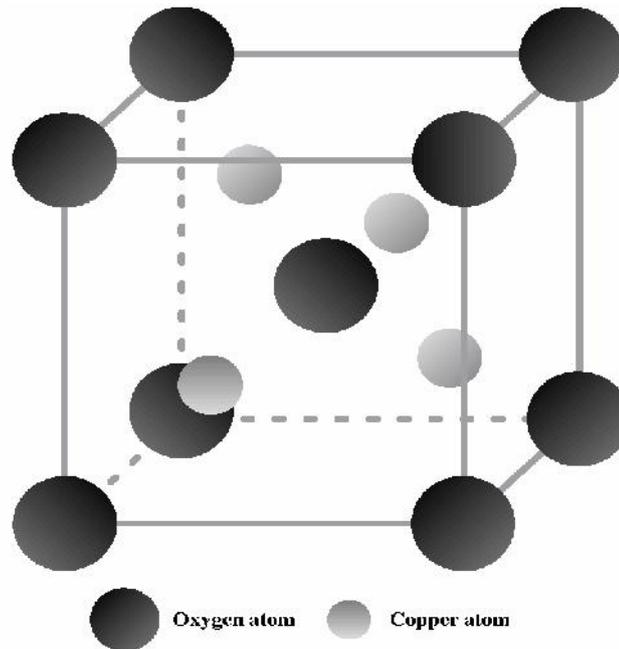


Figure I.1 : Structure cristalline de Cu_2O [33]

La structure est fortement symétrique du réseau cristallin d'oxyde cuivreux Cu_2O (structure cubique). **La figure I.1** montre les ions Cu qui se situent sur la maille conventionnelle CFC à la position $(1/4, 1/4, 1/4)$ et les ions O qui se situent sur la maille CC à la position $(3/4, 3/4, 3/4)$ [35].

Dans cette structure les atomes de cuivre sont coordonnés linéairement à deux atomes d'oxygène, formant ainsi un réseau tridimensionnel « d'haltères » O-Cu-O, comme dans la délafossite CuFeO_2 . Les caractéristiques structurales de Cu_2O sont reportées dans le **Tableau I.3**.

Tableau I.3 : Données cristallographiques de l'oxyde cuivreux

	Cu_2O
Groupe d'espace	Pn3m
Paramètre de mail (\AA)	A=4,296
Volume (\AA^3)	77,83
Volume molaire ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	23,44
Masse volumique ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	6,106
Z	2

Dans le réseau, chaque atome de cuivre coordonne avec deux atomes d'oxygène et chaque atome d'oxygène est entouré par quatre atomes de cuivre, ce qui rend la stœchiométrie de 2:1 [35].

I.2.1.3 Propriétés électriques

Les propriétés de la cuprite et notamment ses propriétés électriques ont été largement étudiées. Cet oxyde, soit en état massif ou sous forme de couche mince, est un semi-conducteur de type p avec une bande interdite (E_g) de l'ordre de ~ 2 eV. Ce mode de conduction a été attribué à la présence; à la température ambiante, de lacunes de cuivre. Cet oxyde peut donc s'écrire Cu_{2-y}O .

I.2.1.4 Oxydation Cu_2O en CuO

Le CuO est obtenu par oxydation de Cu_2O à partir de $T = 300$ °C [36, 37]. La formation de CuO est toujours obtenue par oxydation de Cu_2O , et jamais par oxydation directe de cuivre métallique. Thermodynamiquement, la coexistence du cuivre avec CuO est impossible, car quelle que soit la température, l'enthalpie de formation G de Cu_2O est toujours inférieure à l'enthalpie de formation de CuO . Il n'y a pas d'intersection entre les deux courbes de G [38]. Les seuls systèmes observables sont le cuivre et le Cu_2O , et le Cu_2O avec CuO [39,40].

I.2.2. La ténorite CuO

I.2.2.1 Propriétés physiques de CuO

Les propriétés importantes de CuO est qu'il est capable de renfermer un nombre relativement grand d'atomes d'oxygène en volume et sur la surface. Et cet oxygène excessif sur la surface ou dans le volume qui confère au CuO le comportement semiconducteur de type « p » et les propriétés de catalyse d'oxydation de Cu_2O . Quand CuO est irradié par la lumière visible dans les milieux aqueux, ces espèces excessives de l'oxygène sont libérées, ce qui favorise la décomposition photocatalytique de H_2O en H_2 et O_2 [41]. Dans le **Tableau I.4** nous citons quelques propriétés physiques de CuO :

Tableau I.4: Propriétés physiques de CuO [42].

Densité	632g/cm ³
Constants de maille	a=4,96 Å; b=3,42 Å; c=5,13 Å =99,54 Å
Point de fusion	1134°C
Constante diélectrique relative	12
Masse d'électron à la bande de conduction	(0,16 - 0,46) m _e
Masse de trou dans la bande de valence	(0,54 - 3,70) m _e
Longueur de la liaison Cu-O	1,95 Å
Longueur de la liaison O-O	2,62 Å
Longueur de la liaison Cu - Cu	2,3 Å
Énergie de bande interdite à température ambiante (E _g)	1,2 eV

I.2.2.2 Propriétés structurales

L'oxyde de CuO ou ténorite se distingue des monoxydes de métaux de transition *3d* par sa structure monoclinique [41]. Il s'agit d'un solide ionique noir ayant comme températures de fusion et d'évaporation 1064 et 1100°C respectivement [42]. Dans cette structure, le cuivre se situe au centre de plans carrés définis par des anions d'oxygène (figure I.2). La ténorite cristallise dans le groupe d'espace C2/c avec des paramètres de maille définis dans le **Tableau I.5**. [43].

Tableau I.5. Données cristallographiques de la ténorite.

	CuO
Groupe d'espace	C2/c
Paramètre de maille (Å)	a=4,6883
	b=3,4229
	c=5,1319
Volume (Å ³)	82,3545
Volume molaire (cm ³ /mol)	12,2
Masse volumique (g/cm ³)	6,505
Z	4

L'oxyde cuivrique forme un cristal ténorite beaucoup plus compliqué. La maille monoclinique contient quatre molécules CuO. Ces constantes de réseau sont : $a = 0,47 \text{ nm}$, $b = 0,34 \text{ nm}$, $c = 0,51 \text{ nm}$ et $\beta = 99,54^\circ$ (Figure. I.2). Chaque atome a quatre voisins proches de l'autre genre. Dans le plan(110), chaque atome de Cu est lié à quatre atomes de O coplanaires au coin d'un parallélogramme presque rectangulaire. L'atome O est coordonné à quatre atomes Cu pour former un tétraèdre déformé [43].

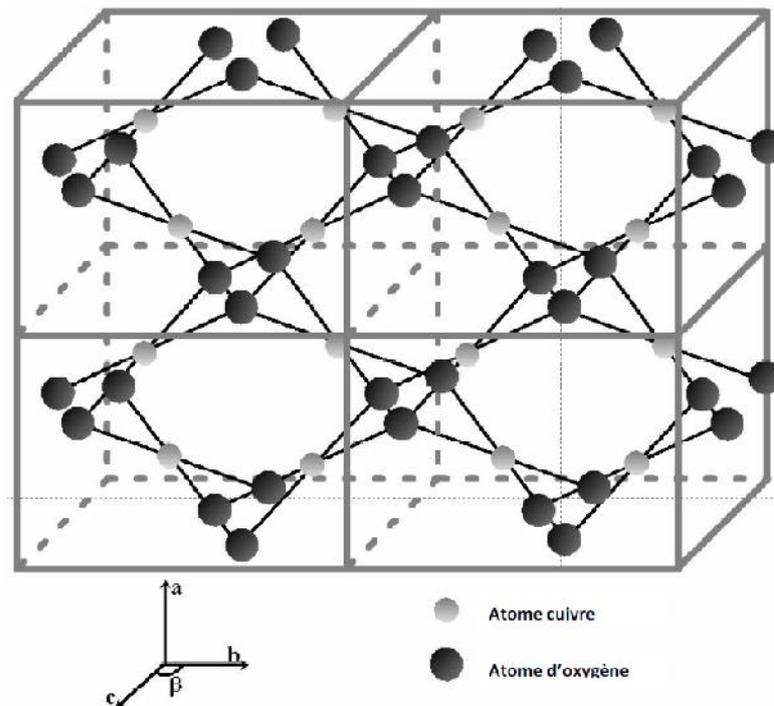


Figure I.2: Structure cristalline de CuO [33].

I. 3. Oxyde de titane

Il existe plusieurs matériaux connus pour leur activité photocatalytique dont la plupart sont des oxydes métalliques. Depuis la découverte de son effet photocatalytique par Honda et Fujishima en 1978, le dioxyde de titane est devenu le semi-conducteur le plus étudié et utilisé [44]. L'oxyde de titane TiO_2 est un semi-conducteur de type n. Il est très étudié en raison de ses propriétés optique, chimique et électronique très intéressantes: une faible absorption de la lumière visible, une valeur de l'indice de réfraction élevée, une activité photocatalytique appréciable et une grande stabilité chimique. Ce composé appartient à la famille chimique des oxydes des métaux de transition. Il est présent dans la nature sous forme de sel minéral naturel [45].

L'oxyde de titane est un matériau bon marché, largement utilisé dans différentes industries (cosmétique, peinture, environnement, optique et autres) [46]

I.3.1. Propriétés de l'oxyde de Titane TiO₂

I.3.1.1. Propriétés structurales et cristallographiques

Le dioxyde de titane est principalement connu sous trois formes (Tableau I.6) : anatase, rutile et brookite. Ce sont les formes les plus couramment rencontrées pour des conditions de synthèse « classiques ».

Tableau I.6. *Quelques propriétés structurales de TiO₂ [47].*

Propriété	Système cristallographique		
	Anatase Quadratique	Rutile Quadratique	Brookite orthorhombique
Paramètres de maille (Å)	a=b=3.784 c=9.514	a=b= 4.549 c=2.959	a=9.184,b=5.447 c=5.145
Masse volumique (g.cm ⁻³)	4.26	4.26	4.17
Liaison Ti-O (Å)	1.917	1.959	1.9
Z	4	2	8

La phase Brookite cristallise dans le système orthorhombique, elle est difficile à synthétiser en laboratoire et elle est peu abondante dans la nature [48]. Par contre, les deux autres phases, l'anatase et le rutile qui cristallisent dans le système quadratique (tétraédrique), sont plus faciles à fabriquer et elles présentent un intérêt technologique [48].

a. La phase Anatase : L'Anatase admet une structure tétraédrique. La maille élémentaire est également tétragonale; comme il est montré sur la **Figure I.3**, mais la structure de la phase Anatase est plus complexe que celle de la phase Rutile.

Cette structure est généralement formée à des températures plus basses que celles de la formation du Rutile, et encore du brookite. L'Anatase se transforme en rutile à une température d'environ 800°C [49]. Par contre, dans le cas des couches minces la température de transformation de phases est différente, car elle est dépendante de la méthode de synthèse utilisée et même des conditions expérimentales et des produits qui peuvent y être introduits.

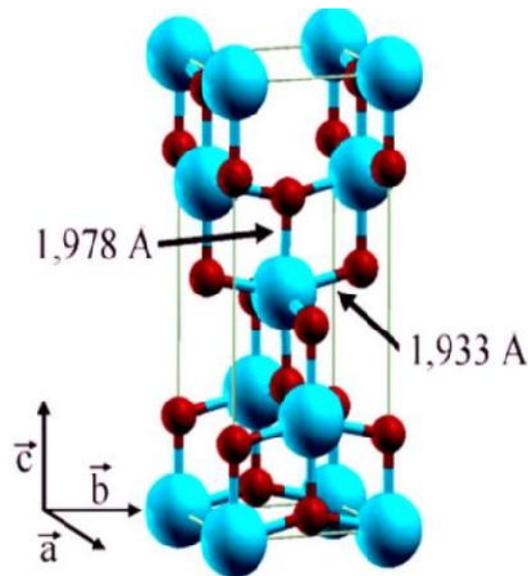


Figure I.3. Structure cristalline de l'Anatase [50].

b) La phase Rutile : la structure Rutile (Figure I.4.) est la forme la plus dense du dioxyde de titane, stable à hautes températures et hautes pressions. C'est la forme la plus dense de TiO_2 quand la taille des nanoparticules dépasse 35 nm [49]. Lorsqu'il est stœchiométrique, le TiO_2 Rutile est isolant avec une bande interdite d'environ 3.02 eV. Cette phase présente des activités photovoltaïques et photocatalytiques intéressantes [30].

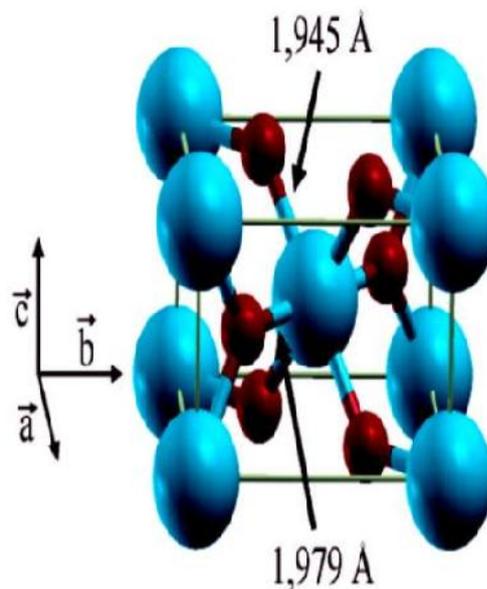


Figure I.4. Structure cristalline de la Rutile [50]

c. La phase Brookite: la Brookite est une structure plus complexe, bien que les distances Ti-O soient similaires aux autres structures (**Figure I.5**). Elle se forme à des

températures plus basses que celles du Rutile [30]. À une température élevée, environ 800 °C, la Brookite se transforme en rutile. La Brookite partage presque les mêmes propriétés que le rutile telles que la couleur, la dureté et la densité. Cette phase est peu étudiée.

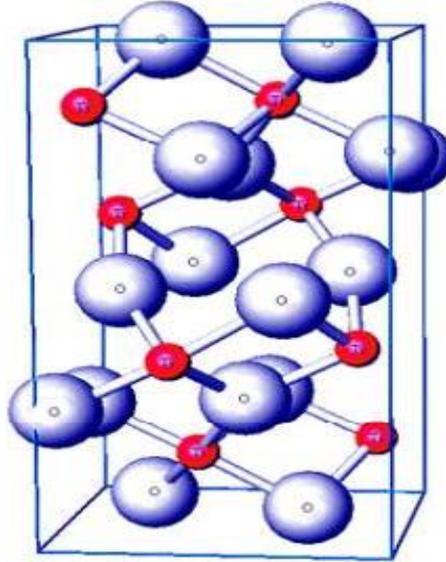
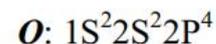
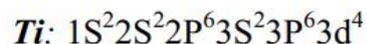


Figure I.5. Structure cristalline de la Brookite [51].

I.3.1.2. Propriétés électriques.

Le dioxyde de titane TiO_2 est un semi-conducteur caractérisé par une bande interdite supérieure à 3,00 eV, ce qui permet de le classer parmi les semi-conducteurs à large bande interdite. Ce caractère spécifique le rend particulièrement attirant pour la fabrication par exemple de cellules photoélectriques et pour l'application photocatalytique [52].

La structure des bandes d'énergie de TiO_2 se compose des états de valence constitués par l'oxygène O et par des états de conduction constitués par le titane Ti. La **figure 1.6** donne les structures de bandes de TiO_2 [53]. Il convient de noter que les structures électroniques du titane et de l'oxygène ont les configurations suivantes :



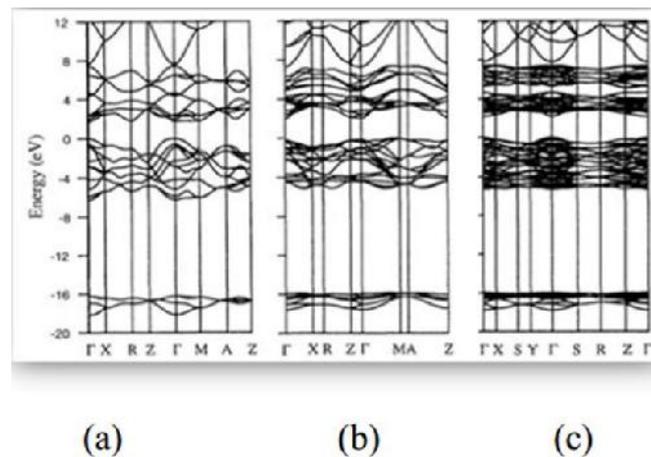


Figure I.6. Structure de bandes des phases de TiO_2 : (a) Rutile, (b) Anatase, (c) Brookite [53]

I.3.1.3. Propriétés optiques

Les propriétés optiques spécifiques du dioxyde de titane TiO_2 sont dues d'une part à son indice de réfraction optique élevé ($n = 2,70$ à $\lambda = 590$ nm pour le Rutile) et, d'autre part, à sa transparence dans le visible [54]. En effet; Dans la plupart des traitements optiques, le TiO_2 en couches minces est présent, que ce soit des filtres interférentiels pour les applications en télécommunication optique ou des antireflets pour les verres ophtalmiques. Les valeurs des indices de réfraction des trois structures cristallographiques de TiO_2 sont listées dans le tableau I.7.

Tableau I.7. Valeurs des indices de réfraction des trois phases cristallines de TiO_2 [53].

Phase cristalline de TiO_2	Anatase	Rutile	Brookite
Indice de réfraction	2,48-2,56	2,61-2,89	2,58-2,70

I.3.1.4. Propriétés semi-conductrices

Les orbitales moléculaires sont formées par la contribution des orbitales atomiques impliquées. Cela conduit à la formation de bandes de conduction par chevauchement des plus basses orbitales moléculaires vacantes, et de la bande de valence par chevauchement des plus élevées orbitales moléculaires occupées. La différence d'énergie dans ces bandes est connue sous le nom de bande interdite (E_g) comme le montre la figure I.7. La bande interdite énergétique de TiO_2 de la forme anatase est de 3,2 eV et celle de rutile est de 3,0 eV correspondant à un maximum d'absorbance aux longueurs d'onde $\lambda = 388$ et 415 nm respectivement. Le dioxyde de titane est considéré comme un semi-conducteur de type n en

raison de la présence de lacunes en oxygène dans le réseau [54]. Ces lacunes sont formées lors de la libération de deux électrons et de l'oxygène moléculaire, ce qui laisse une inactivité positive (+2) d'oxyde. Lorsque des électrons ayant une énergie inférieure à la bande de conduction sont présents, on est dans le cas d'un semi-conducteur de type n. Par contre, si un matériau est ajouté avec moins d'électrons que l'hôte, des trous (charges positives) se forment au-dessus de la bande de valence, ce qui donne un semi-conducteur de type p [54].

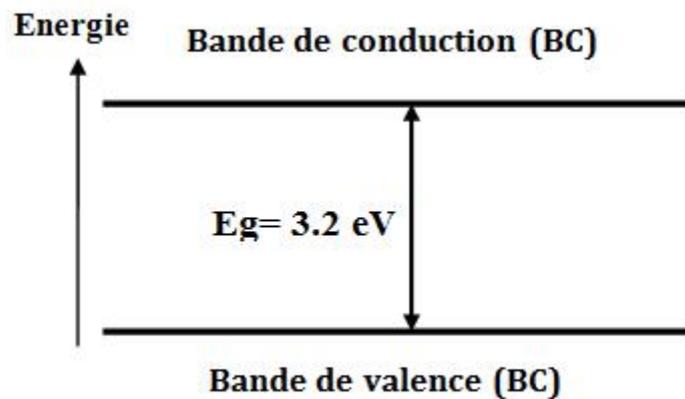


Figure I.7. Structure électronique du semi-conducteur : le dioxyde de titane.

I.3.2 Applications de TiO₂

Comme tous les oxydes de métaux de transition, le dioxyde de titane possède un grand nombre de propriétés intéressantes. Ces différentes propriétés font du TiO₂ un matériau spécifique qui peut être utilisé dans nombreuses applications tant dans le domaine de la catalyse qu'en électronique ou en optique [55]. Les applications de TiO₂ sous forme de couches minces connaissent actuellement un essor très important en technologie moderne [56]. En effet, les films de dioxyde de titane exhibent des propriétés attractives pour le guidage optique, surtout pour amplifier des signaux dans des films dopés avec les terres rares ou pour modifier l'indice de réfraction de la surface des verres [57]. Entre autres; les applications de TiO₂ concernent également la photocatalyse, les cellules solaires et les capteurs de gaz [58].

I.3.2.1 Guidage optique.

L'indice de réfraction de TiO₂ est relativement plus élevé, et c'est ce qui fait du dioxyde de titane (TiO₂) un matériau pouvant être appliqué pour le guidage optique de la lumière [59].

Le guide d'onde optique constitue un des fondements du développement de l'optique intégrée dans divers domaines [60]. Un guide d'onde optique est défini comme une structure permettant de confiner et de guider de la lumière ou permettant de transporter une onde lumineuse dans une direction privilégiée (bien précise) par confinement au niveau de matériaux diélectriques. Des films minces de TiO_2 déposés sur du substrat en verre peuvent constituer des guides d'ondes optiques [61]. Le confinement de la lumière est basé sur le principe de la réflexion totale de la lumière aux interfaces du guide. En pratique, Il y a différents types de géométries de guides optiques [62] :

- Guides d'ondes à une dimension (planaires) ;
- Guides d'ondes à deux dimensions (bidimensionnelles).

I.3.2.2 Cellules solaires

Les cellules solaires sont des systèmes constitués de matériaux semi-conducteurs qui ont la capacité de convertir l'énergie solaire en énergie électrique [63]. En raison de l'effet de la lumière sur ces matériaux, l'absorption de la lumière incidente sur ces cellules par les atomes de ces cellules permet l'excitation d'électrons libres dans la structure et leur transfert à partir de la bande de valence à la bande de conduction [64]. L'efficacité ou le rendement des cellules solaires est amélioré en incorporant un film mince de TiO_2 comme semi-conducteur du type n dans celles-ci afin d'agrandir la surface effective de l'interaction avec la lumière [65]. En outre, il est établi qu'il est possible d'élargir le spectre d'absorption de la lumière en injectant des semi-conducteurs de taille nanométriques, augmentant ainsi le gain de ces cellules. Il est également possible d'augmenter l'efficacité en améliorant la qualité du film de l'oxyde de type p (l'oxyde de nickel (NiO) dans notre cet étude).

I.3.2.3 Capteurs de gaz

En général, ces dispositifs sont constitués de semi-conducteurs et la détection de gaz est basée sur l'effet d'interaction gaz-solide, notamment l'absorption de molécules de gaz sur la surface de la condensation. A cause de la sensibilité de ces molécules aux réactions d'oxydo-réduction de la surface, il y a surtout une modification de la résistivité électrique. Ces changements peuvent être directement liés au changement de l'atmosphère, à partir de laquelle il devient possible de déterminer la concentration des gaz avec plus de précision [65].

Les principaux matériaux les plus utilisés comme détecteurs de gaz sont les oxydes

métalliques semi-conducteurs TiO_2 , SnO_2 , ZnO et WO_3 . Le TiO_2 joue un grand rôle dans cette application étant donné sa réponse favorable aux gaz et également sa stabilité chimique [66].

La figure I.8 illustre un schéma du dispositif de détection de gaz. Généralement; un capteur est constitué par un élément sensible; qui compose le cœur du capteur au niveau duquel se passe la réaction avec l'espèce gazeuse, et un dispositif permettant la conversion du résultat de la réaction entre le gaz et l'élément sensible en un signal électrique ou optique facilement mesurable [67].

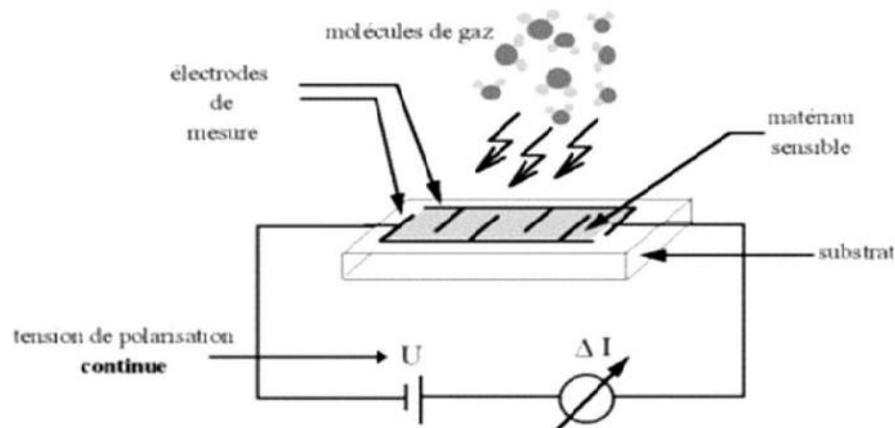


Figure I.8. Principe de fonctionnement d'un capteur de gaz [66].

I.3.2.4 Photocatalyse

La photocatalyse est utilisée en général pour la purification de l'air et le traitement de l'eau usée. Elle est aussi utilisée dans la décoloration d'effluents aqueux colorés issus essentiellement de l'industrie de textile [68]. Plusieurs semi-conducteurs ont une largeur de la bande interdite suffisante pour permettre la photocatalyse, comme par exemple TiO_2 et ZnO . La photocatalyse repose sur un processus électronique qui se produit à la surface d'un catalyseur. Son principe inclut trois étapes [69]:

- Production de paires électron/trou. Lorsque le photocatalyseur est soumis à un rayonnement de photons d'énergie au moins égale à celle de la bande interdite, Il y a alors la création d'un trou dans la bande de valence et la libération d'un électron dans la bande de conduction.
- Séparation des électrons et des trous. La durée de vie des paires électron-trou est courte. Pour que la photocatalyse soit efficace, il faut que la recombinaison soit évitée. Ceci est rendu possible par le transfert et le piégeage des charges libres

vers des niveaux d'énergie intermédiaires.

- Réactions d'oxydation et de réduction. Les charges créées migrent à la surface du catalyseur et réagissent avec des substances adsorbées susceptibles d'accepter ou de donner des électrons. Ces sont les réactions d'oxydation ou de réduction (Figure I.9).

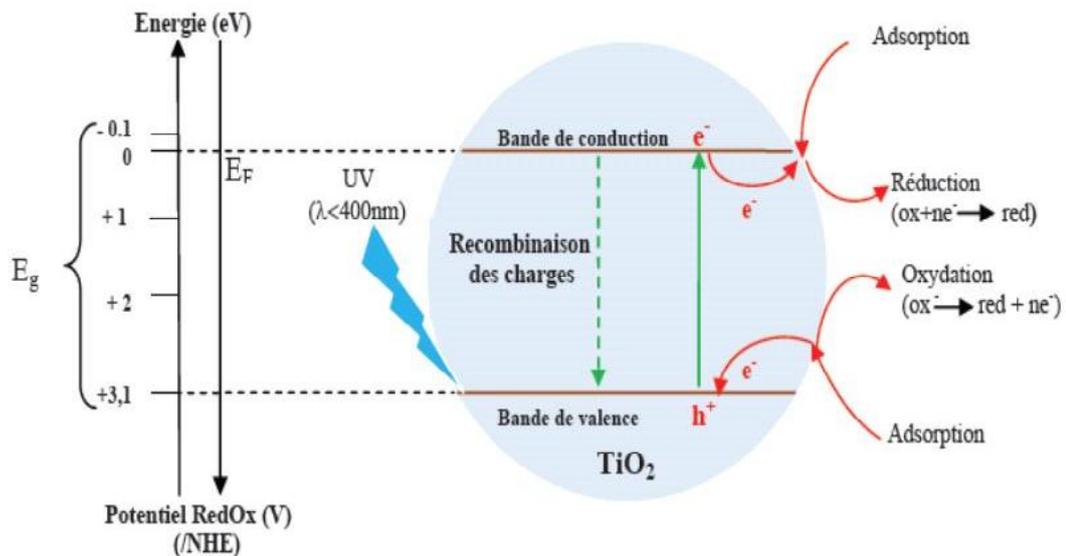


Figure I.9. Schéma synoptique du processus de photocatalyse sur une particule de TiO_2 [69].

Le dioxyde de titane a les propriétés souhaitables d'être chimiquement stable, facilement disponible et largement utilisé comme photocatalyseur, car il absorbe la lumière ultraviolette en raison de sa bande interdite plus large (3,2 eV) [70]. L'inconvénient majeur du large intervalle de bande est qu'il empêche l'application du dioxyde de titane dans le domaine de la lumière visible. Différentes stratégies telles que la sensibilisation de surface, la modification de la bande interdite par la création de lacunes en oxygène et le dopage de métaux photocatalyseurs et de non-métaux ont été adaptées pour la synthèse de TiO_2 sensible à la lumière visible [70-74]. Le contrôle de la réaction de recombinaison et de la récupération ainsi que le recyclage du catalyseur constituent d'autres problèmes majeurs.

I.3.3. Modification de TiO_2

Une grande partie de travail de recherche a pour objectif d'augmenter le rendement photocatalytique du dioxyde de titane en venant à bout de deux problèmes majeurs :

- La recombinaison de charges;
- Le faible rendement dans le domaine visible.

Ces deux problèmes peuvent être résolus grâce à la modification de TiO_2 qui peut être effectuée de différentes manières: par le couplage de TiO_2 avec un autre semi-conducteur qui peut être photo-activé ou pas [72-74], par l'utilisation d'un sensibilisateur [75,76], par le dopage de TiO_2 en éléments métalliques comme les métaux nobles et certains métaux de transition [77] ou non métalliques comme l'azote [78]. Cette modification de TiO_2 permet de décaler le seuil d'absorption dans le visible et d'augmenter la durée de vie des porteurs de charge en induisant des effets électroniques. Ces derniers conduisent à la séparation et le transfert des charges vers les espèces acceptrices d'électron, ce qui favorise les réactions photocatalytiques [79]. Un autre effet lié à l'introduction de dopants peut être lié à une augmentation de la conductivité électrique.

I.3.3.1. Le dopage du dioxyde de titane

Le dopage des oxydes métalliques et ses effets sur leurs propriétés physiques, morphologiques, structurales et optiques...etc., font l'objet de plusieurs études. La variation de ces propriétés ne dépend pas uniquement du type de dopant mais aussi de sa concentration.

Il est possible d'utiliser le dioxyde de titane soit sous forme pure, soit sous forme dopée avec des métaux ou des oxydes métalliques [80]. Il a été montré dans certaines études que le dopage améliore ses propriétés structurales, optiques, électriques et aussi magnétiques, et offre une augmentation de sa photoactivité [81]. Les paramètres essentiels qui peuvent influencer sur les propriétés de TiO_2 dopé sont les suivants: la méthode d'élaboration, la concentration, le traitement thermique et la nature du dopant.

Cependant; le dopage des couches minces de TiO_2 est accompagné par des modifications structurales et morphologiques importantes. Par exemple, il y a la transformation de la phase anatase à la phase rutile, la transformation de la structure brookite à la structure rutile et l'apparition de nouvelles phases et structures [81].

I.3.3.2. Nanocomposites des oxydes (le couplage des semi-conducteurs)

Le couplage de deux semi-conducteurs ayant deux différentes bandes interdites pour la création d'un semi-conducteur à hétérostructures à base des nanocomposites des oxydes métalliques, est une approche efficace pour favoriser la séparation des charges et minimiser ou empêcher la recombinaison des porteurs de charge afin d'améliorer l'activité photocatalytique [82]. De nombreux efforts ont été déployés dans la synthèse de différents

semi-conducteurs couplés tels que $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$, ZnO/TiO_2 ou CdS/TiO_2 [82-84]. Les semi-conducteurs couplés synthétisés améliorent considérablement l'efficacité photocatalytique en diminuant le taux de recombinaison des paires électron-trou photogénérés et présentent une application potentielle dans le craquage de l'eau, la décomposition organique et les dispositifs photovoltaïques. Ces composites ont également été considérés comme des matériaux prometteurs pour obtenir un rendement photocatalytique élevé et des photocatalyseurs activés à la lumière visible. Ils peuvent également minimiser les inconvénients des constituants individuels (Semiconducteur individuel) et pousser un effet synergique tel qu'une séparation efficace des charges et une amélioration de la photo stabilité [80,85].

Les processus de transfert de charge impliqués dans les systèmes à semi-conducteurs du type non-noyau / coque (type à contact) et du type à noyau / coque sont illustrés à la **Figure I.10**

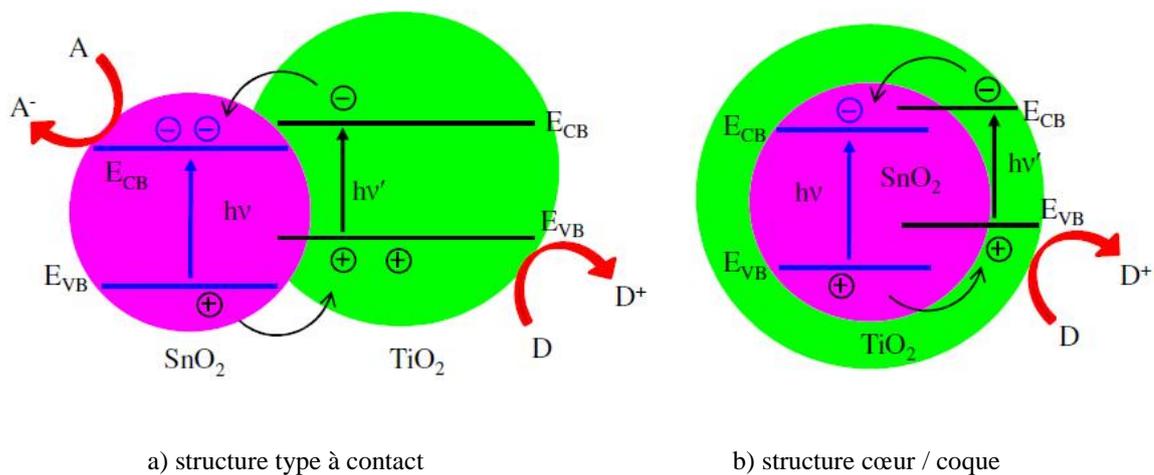


Figure I.10. Illustration schématique du processus de transfert de charge dans des composites à hétérostructures couplée [82].

Dans un semi-conducteur de système à **contact** (non cœur/coque) comme indique la **Figure I.10.a**, les deux particules sont en contact l'une avec l'autre et les trous et les électrons sont accessibles pour les processus d'oxydation et de réduction sélectives sur des surfaces de particules différentes. D'autre part, dans les hétérostructures de type **cœur/coque** comme montre la **Figure I.10.b**, les électrons sont injectés dans les niveaux d'énergie du semi-conducteur du cœur (s'il a un potentiel de bande de conduction inférieur à celui de la coque). Par conséquent, un seul support de charge est accessible à la surface dans un système semi-conducteur de type **cœur/coque**, permettant ainsi un transfert de charge sélectif au niveau de

l'interface électrolyte semi-conducteur. L'autre porteur de charge (ici l'électron) est piégé dans la particule de semi-conducteur interne et n'est pas facilement accessible dans la réaction de réduction. Cependant, dans les nanoparticules composites à hétérostructures couplée, aucun champ électrique n'est nécessaire, car la séparation des charges est obtenue par l'effet tunnel des électrons [82]. Il a été établi que le transfert d'électrons interarticulaires a eu lieu dans un intervalle de temps compris entre 500 femtoseconde et 2 picoseconde. (Seconde= 10^{12} picoseconde= 10^{15} femto seconde)

Les hétérojonctions des semi-conducteurs sont classées en trois types différents en fonction du type de décalage (*offset*) qui se produit à l'hétérojonction brusque des semi-conducteurs, comme le montre la **Figure I.11**. Dans l'hétérojonction de **type I** (gap chevauchant), **Figure I.11.a**, les décalages de bande pour la bande de conduction et de valence agissent comme des barrières potentielles et maintiennent les électrons et les trous dans le matériau à plus faible gap. Les hétérojonctions de type II sont à gap décalé, **Figure I.11.b**, et de type III a gap cassé, **Figure I.11.c**. Dans ces situations, électrons et trous sont ensuite séparés dans l'espace, avec des électrons diffusants dans un matériau et des trous dans l'autre.

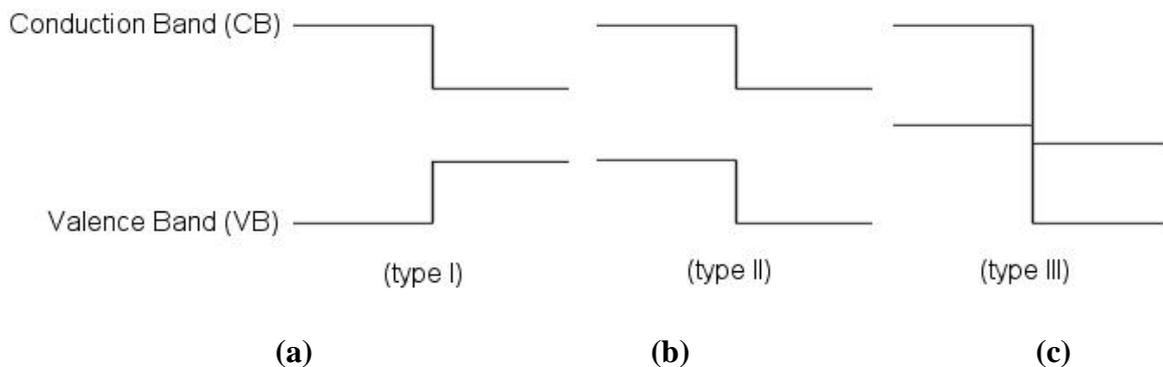


Figure I.11: Diagramme schématique de la bande d'énergie de semi-conducteurs hétérojonctions.

II.3.3.3 p-n hétérojonction

La réalisation d'une réelle hétérojonction p-n dans divers photocatalyseurs composites constitue une approche efficace permettant de séparer les paires électron-trou en raison de l'existence d'un champ électrique interne du semi-conducteur de type n au semi-conducteur de type p [94]. On sait que NiO est un semi-conducteur de type p et TiO₂ est un semi-conducteur de type n [95]. Lorsque NiO de type p et TiO₂ de type n sont mis en contact, une

jonction p – n est formée entre les particules de p-NiO et de n-TiO₂.

Théoriquement, lorsque les semi-conducteurs NiO de type p et TiO₂ de type n forment des jonctions p – n, un champ électrique interne se forme à l'interface. À l'état d'équilibre, le champ électrique interne se forme car la zone de NiO (semi-conducteur de type p) porte une charge négative, tandis que la zone de TiO₂ reçoit la charge positive.

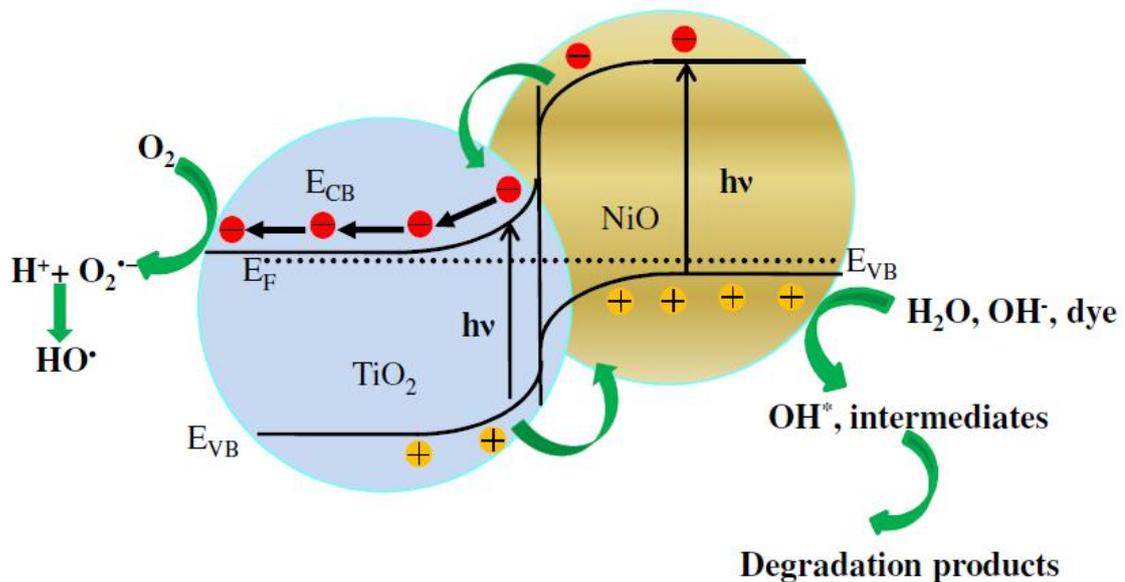


Figure I.12 Le diagramme de bande d'énergie de la jonction p-n NiO /TiO₂ [82]

Selon le diagramme de bande d'énergie de la jonction p-n NiO / TiO₂ représentée à la **Figure I.12**, la jonction p-n étant irradiée par des photons, les trous photogénérés s'écouleront dans la bande de valence des nanoparticules de NiO (côté négatif), tandis que les électrons la bande de conduction de TiO₂ (côté positif). En conséquence, les électrons photogénérés et les trous sont séparés efficacement et l'activité photocatalytique est renforcée [82].

I.4. Couches minces

I.4.1. Définition d'une couche mince

Par définition une couche dite mince d'un matériau donné est un empilement d'atomes dont l'une des dimensions géométriques (épaisseur) est très faible, de quelques dizaines de nanomètres à quelques micromètres, ce qui confère à la couche la quasi bidimensionnalité, entraînant une modification de la majorité des propriétés physiques [83-85]. C'est la raison principale pour laquelle les propriétés physiques des couches minces diffèrent de manière significative de celles des corps massifs. Il est assez évident que plus l'épaisseur est faible plus cet effet bidimensionnel est important. Cependant, lorsque l'épaisseur dépassera un certain seuil ; son effet deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif [86].

I.4.2. Histoire du développement des couches minces

La technologie des couches minces est à la fois l'un des arts les plus anciens et l'une des sciences les plus récentes [87]. L'implication de films minces remonte aux âges métalliques de l'antiquité. Considérez l'ancien art de battre l'or, pratiqué de façon continue depuis au moins quatre millénaires. La grande malléabilité de l'or lui permet d'être martelée dans une feuille d'une finesse extraordinaire, tandis que sa beauté et sa résistance à la dégradation chimique ont permis son utilisation à des fins d'ornement et de protection durables [88]. La nanotechnologie, en tant que concept, a été lancée par Richard Feynman lors d'une réunion de la « American Physical Society » en 1959. Le terme «nanotechnologie» a été utilisé pour la première fois et défini par Norio Taniguchi de l'Université des Sciences de Tokyo dans un document datant de 1974. Il a déclaré: «La nanotechnologie» comprend principalement le traitement, la séparation, la consolidation et la déformation de matériaux par un atome ou une molécule [89]. Dans les années 1980, Eric Drexler a souligné l'importance technologique des phénomènes et des matériaux à l'échelle nanométrique [90, 91]. Dans le même temps, de nouvelles techniques expérimentales ont été inventées, ce qui a considérablement stimulé les nanotechnologies. L'invention du microscope à effet tunnel (STM) en 1981 par Gerd Benning et Heinrich Rohrer [92], lauréats du prix Nobel de Physique en 1986, et du microscopie à force atomique (AFM) en 1986 par Calvin F. Quate et Christopher Gerber ont eu un impact très important dans le développement de la nanotechnologie et des nanosciences. En général, ces techniques permettaient non seulement

l'observation de nano-objets, mais aussi des manipulations précises d'atomes et de molécules uniques [93]. La microscopie électronique à transition (MET) et la microscopie électronique à balayage (SEM) sont utilisées pour l'observation des nanomatériaux. Le prix Nobel de Physique a été attribué à Ernst Ruska en 1986, plus de 50 ans après la construction de son premier microscope électronique en 1928 et de sa première observation avec une résolution supérieure à celle du microscope optique en 1933. Depuis ces dernières années, la méthode «descendante top-down» constitue le socle de la nanotechnologie [94].

I.4.3. Étapes de formation et croissance d'une couche mince

La formation d'une couche mince passe toujours par trois étapes qui peuvent être séparées les unes des autres ou complètement superposées selon le processus suivi [95]:

- *Synthèse ou création de la ou des espèces à déposer*: elles peuvent provenir de sources différentes ; solide, liquide ou vapeur ;
- *Transport de ces espèces de la source vers le substrat*: c'est la partie cruciale d'un dépôt, parce que la manière de transport détermine la qualité de la couche (film) ;
- *Dépôt et croissance de la couche sur le substrat*: l'état de la surface du substrat joue un rôle important dans l'orientation et la structure cristalline de la couche.

L'obtention de propriétés optimales des couches minces dépend en grande partie des paramètres suivants:

- Nature de la technique de dépôt ;
- Accord de paramètres de maille entre film et substrat ;
- Qualité du substrat ;
- Température de dépôt ;
- Composition chimique.

I.4.4. Classification des modes de croissance

La croissance de couches minces sur un substrat est classée en trois modes [96] schématiquement illustrées sur **la Figure I.13** (a, b, c) :

a) La croissance en îlots (mode Vollmer-Weber) :

Dans ce mode de croissance, de petits amas se forment par nucléation directement sur la surface du substrat et croissent en îlots sur celle-ci (Figure I.13.a). Cette croissance aura lieu lorsque les atomes ou molécules qui arrivent sur la surface du substrat ont plus tendance à se

lier entre eux qu'avec le substrat. Un cas typique de cette croissance est celle des films métalliques sur des substrats isolants.

b) La croissance en couches (mode Franck-Van der Merwe) :

Ce mode de croissance a lieu lorsque l'interaction atome-substrat est très forte. Les premiers atomes qui arrivent sur la surface du substrat se condensent et forment une monocouche recouvrant toute la surface (**Figure I.13.b**) : on a alors une croissance bidimensionnelle de noyaux pour former une couche, puis une croissance couche par couche.

c) La croissance mixte (mode Stranski-Krastanov) :

Ce mode de croissance est un cas intermédiaire : la croissance est d'abord bidimensionnelle pour former la ou les premières couches; cependant, comme l'énergie d'interaction atome-substrat diminue progressivement, la croissance tend à devenir tridimensionnelle avec la formation d'îlots (Figure I.13.c).

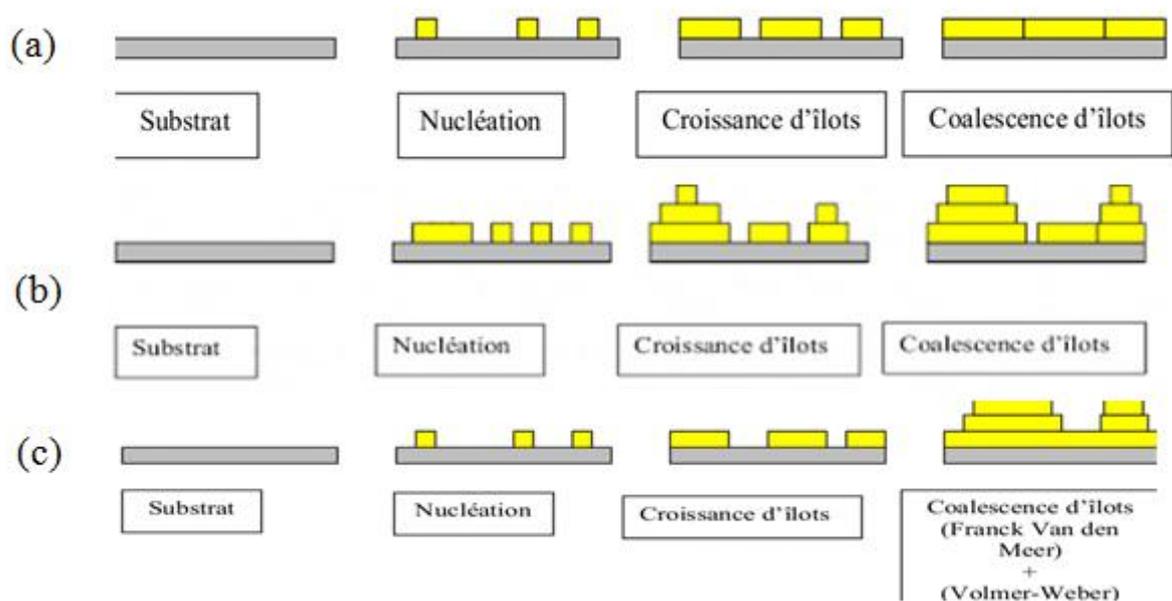


Figure I.13. Modes de croissance (a) îlots ou Volmer-Weber, (b) couche par couche ou Franck-Van der Merwe, (c) mixte ou Stranski-Krastanov

I.5. Techniques de déposition des couches minces

L'élaboration de films minces est une étape très importante car les propriétés des films obtenus dépendent de la méthode de déposition. Il est donc important de choisir la méthode de préparation la plus adéquate à l'application souhaitée et de contrôler autant que possible les paramètres et les conditions d'élaboration.

On distingue deux grandes familles de méthodes d'élaboration: les méthodes physiques et les méthodes chimiques (**Figure I.14**). Généralement, les méthodes physiques offrent des films de haute qualité qui requièrent des dépenses élevées. Les techniques chimiques sont plus simples, plus faciles et moins coûteuses, et elles sont également bien développées durant ces dernières décennies.

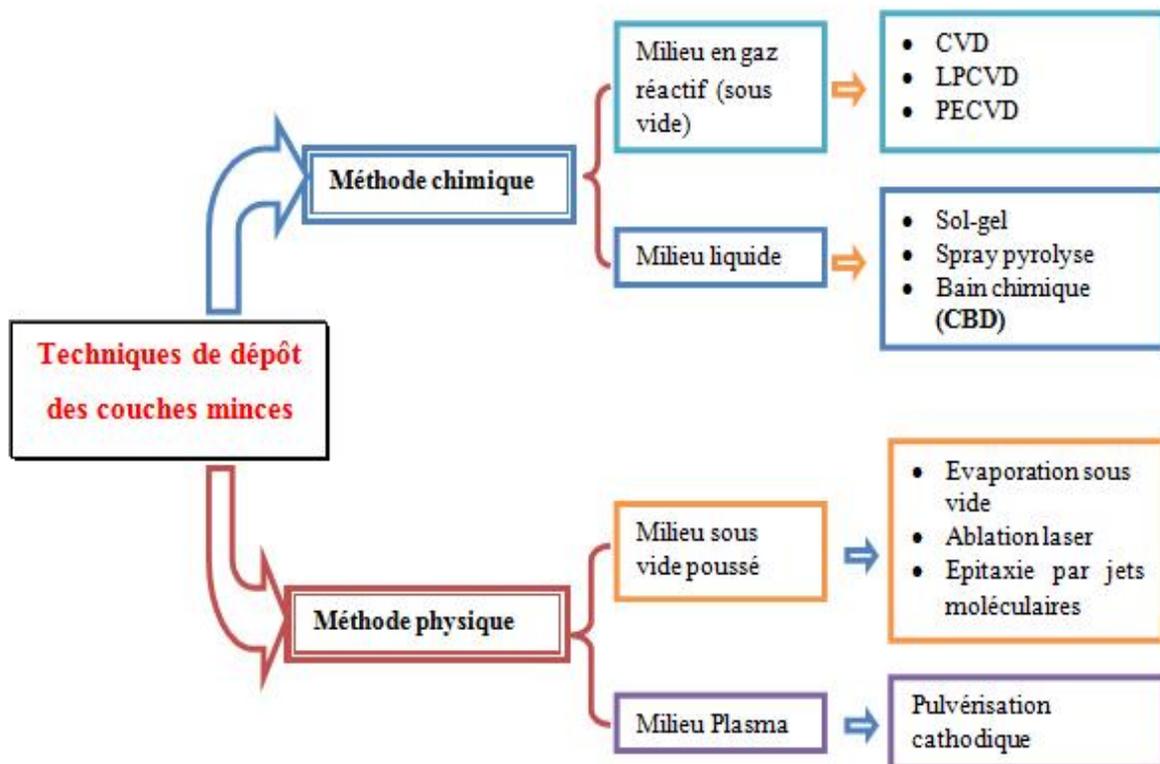


Figure I.14. Méthodes générales pour déposer une couche mince.

Dans le cadre de ce travail de thèse, nous avons utilisé deux méthodes chimiques pour déposer nos couches: la méthode spray pyrolyse et la méthode sol-gel (trempage-tirage). Ces deux techniques sont très prometteuses en raison des avantages qu'elles offrent. Dans ce qui suit, nous allons présenter une description détaillée de chacune de ces deux méthodes.

I.5.1. Technique de spray pyrolyse

I.5.1.1. Description de la méthode spray pyrolyse

La méthode spray pyrolyse a été utilisée pour la première fois en 1966 par les chercheurs R. R. Chamberlin et J. S. Skarman pour déposer des films de sulfure de cadmium (CdS) destinés aux cellules solaires [97]. En raison de ses caractéristiques spécifiques, cette technique a gagné en notoriété dans l'élaboration de films minces.

Contrairement à de nombreuses autres techniques de dépôt, le spray pyrolyse est une technique très simple, elle ne nécessite pas de produits chimiques de haute qualité et a la capacité de produire des films sur de grandes surfaces. Cette méthode a été utilisée pour le dépôt des films minces et épais, denses et poreux, ainsi que des multicouches.

L'équipement typique du spray pyrolyse se compose d'un atomiseur, une solution renfermant le précurseur, un élément chauffant du substrat et un régulateur de température. La technique de spray pyrolyse est utilisée couramment avec des atomiseurs ultrasoniques. Les fréquences ultrasoniques d'un atomiseur ultrasonique produisent les ondes courtes indispensables pour obtenir une atomisation fine. Le dépôt de couches minces par cette méthode chimique se traduit par la pulvérisation d'une solution d'un sel métallique sur un substrat préchauffé (**Figure I.15**). Les gouttelettes arrivant sur le substrat conduisent à la formation d'un dépôt après décomposition et réaction chimique en surface.

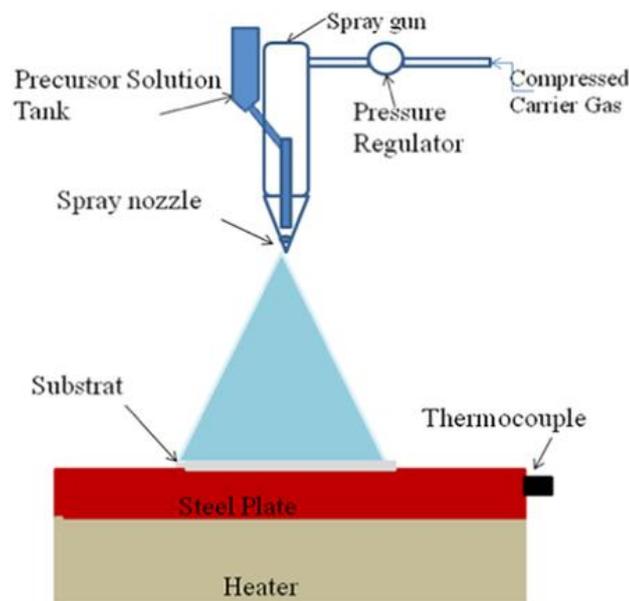


Figure I.15. Schéma synoptique d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse

1.5.1.2. Principe général du procédé spray

Une solution contenant les différents constituants du matériau à déposer est pulvérisée, en fines gouttes, soit par un système pneumatique classique ou par un atomiseur utilisant un générateur à ultrasons. Ces systèmes permettent de transformer la solution en un jet de gouttelettes très fines de quelques dizaines de micromètres (μm) de diamètre. Le jet arrive sur la surface des substrats chauffés à une température suffisante pour permettre la décomposition des produits dissouts dans la solution et activer les réactions susceptibles de produire le matériau désiré. A ces températures, certains produits des réactions seront immédiatement éliminés (des éléments volatils), il ne reste donc que le composé à déposer sur le substrat. La description de la formation des films par la méthode de la pulvérisation pyrolytique « Spray pyrolysis » peut être résumée comme suit:

- Formation des gouttelettes à la sortie du bec ;
- Décomposition de la solution des précurseurs sur la surface du substrat chauffé par réaction de pyrolyse.

1.5.1.3. Mécanisme de déposition par spray pyrolyse

Le dépôt de couches minces par la méthode spray pyrolyse peut être réalisé en trois étapes principales :

1. Atomisation de la solution du précurseur ;
2. Transport de l'aérosol résultant ;
3. Décomposition contrôlée du précurseur sur le substrat.

Lors de la troisième étape, de nombreux processus se produisent simultanément lorsqu'une gouttelette frappe la surface du substrat: évaporation du solvant résiduel, étalement de la gouttelette et décomposition du sel. Viguie et Spitz [98] ont proposé les processus qui permettent de suivre la décomposition des gouttelettes lorsque la température du substrat augmente:

- **processus I** : à des températures plus basses, les projections directes des gouttelettes sur le substrat s'évaporent et laissent un précipité sec dans lequel la décomposition se produit.

- **processus II** : à des températures plus élevées, le solvant s'évapore complètement pendant le transport et avant l'arrivée des gouttelettes sur la surface du substrat, et le précipité sec frappe le substrat où il se décompose.
- **processus III** : à des températures encore plus élevées, le solvant s'évapore également lorsque la gouttelette s'approche du substrat, et à ce moment les précipités formés après décomposition se dissipent et se subliment (passage direct de l'état solide à l'état gazeux). Ensuite la vapeur diffuse sur le substrat et conduit à une réaction hétérogène.
- **processus IV** : Aux températures les plus élevées, le précurseur (le composé métallique) se vaporise avant d'atteindre le substrat et par conséquent, les particules solides se forment après la réaction chimique en phase vapeur.

La figure I.16 permet de schématiser ces quatre processus qui pourraient avoir lieu lors de la décomposition des gouttelettes. La plupart des dépôts spray pyrolyse sont de type I ou II, et dans notre cas, les films minces de l'oxyde CuO sont déposés sur des substrats chauffés à la température fixe 480°C suivant le processus de type I.

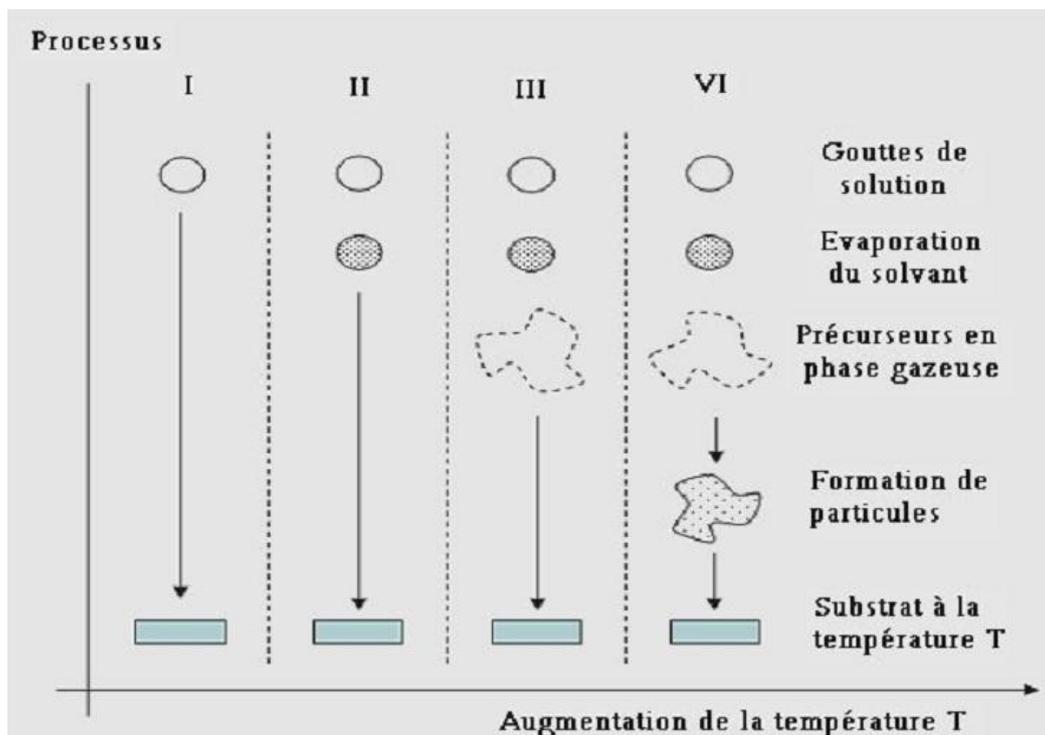


Figure I.16. Processus de décomposition de la solution précurseur avec l'augmentation de la température proposé par Viguié et Spitz [98].

1.5.1.4. Avantages du procédé spray pyrolyse

Le choix de cette technique pour élaborer des couches minces est motivé pour les raisons suivantes :

- Possibilité de déposer une large gamme de matériaux ;
- Technique simple consistant à ajouter le précurseur par la voie d'un spray ;
- Un vaste choix de précurseurs est envisageable, le composé doit être soluble dans un solvant, et ainsi la solution pourra être atomisée ;
- Elle ne requiert pas de cibles et / ou de substrats de haute qualité, ni de vide / atmosphère inerte, contrairement aux autres méthodes de dépôt en phase vapeur ;
- Le taux de croissance est élevé puisque le transport de masse du précurseur peut être très élevé ;
- Elle constitue un moyen facile pour doper des films avec pratiquement n'importe quel élément dans n'importe quel rapport en les ajoutant aisément sous une forme soluble à la solution de pulvérisation ;
- Possibilité de former des couches minces sur des matériaux moins robustes, fonctionnant à des températures raisonnables.

1.5.2. La méthode sol-gel

La méthode sol-gel a été utilisée aussi dans ce travail pour déposer des couches minces d'oxydes à base de TiO_2 . La méthode sol-gel est simple, permet de fabriquer des couches de bonne qualité et elle a l'avantage d'être de moindre coût de revient. Il est donc utile et opportun de décrire cette technique.

1.5.2.1. Description de la méthode sol-gel (Figure I.17)

L'appellation «sol-gel» est une contraction des termes « solution-géification ».

La méthode sol-gel est une technique permettant la synthèse, à partir de précurseurs en solution, de couches minces de différents types de matériaux tels que les céramiques, les verres et les composés hybrides organo-minéraux.

Cette méthode est mise en œuvre dans les conditions de la chimie douce avec des températures nettement inférieures à celles requises dans les autres techniques de synthèse classiques. Ces conditions donnent habituellement la possibilité d'associer et de coupler des espèces organiques et minérales pour former de nouvelles familles de composés hybrides organo-minéraux,

possédant de nouvelles propriétés. Ce procédé peut être utilisé dans divers domaines tels que l'encapsulation et l'élaboration de matériaux hyper-poreux, mais il trouve son application principale dans la réalisation de dépôts en couches minces.

La première polymérisation sol-gel est "la conversion sur verre solide de l'acide silicique exposé à l'air humide" réalisée en 1845 par Ebelmen. Cependant, le début d'obtention de la polymérisation sol-gel a eu lieu dans les années 1930 avec l'utilisation pour la première fois d'un procédé sol-gel pour la fabrication de récipients en verre et de miroirs par la société allemande Schott Glaswerke. Le premier brevet sol-gel a été déposé en 1939.

1.5.2.2. Principe de la méthode sol-gel

Le principe du procédé sol-gel est basé sur l'utilisation de réactions successives d'hydrolyse-condensation, à température proche de l'ambiante, pour préparer des réseaux d'oxydes qui peuvent être à leur tour traités thermiquement. Il s'agit d'un processus de conversion en solution d'alkoxydes métalliques, tels que les alkoxydes de silicium, zirconium, aluminium, titane, ... L'espèce métallique soluble peut aussi contenir des constituants organiques qui peuvent être adaptés selon leurs applications.

Avant d'obtenir l'état de gel, le système est à l'état liquide: il consiste en un mélange d'oligomères colloïdaux et de petites macromolécules et ; en fonction du degré d'avancement de la réaction de polymérisation, de différents monomères partiellement hydrolysés se forment. La dispersion stable des particules colloïdales dans un liquide est appelée "sol". La taille des particules solides doit être suffisamment petite pour que les forces responsables de la dispersion ne soient pas dépassées par la gravitation.

Le gel est composé d'un réseau d'oxydes gonflé par le solvant, avec des liaisons chimiques assurant la cohésion mécanique du matériau lui conférant un caractère rigide et indéformable (un gel peut avoir un caractère élastique, mais pas de viscosité macroscopique). Le gel conduit à la formation d'un réseau tridimensionnel (3D) de liaisons de Van der Waals. Le temps requis pour que le "sol" se transforme en "gel" est appelé le temps de congélation (ou point de congélation).

a. Le précurseur

Le précurseur constituant "le sol" est un réactif chimique qui permet de déclencher la réaction. Il s'agit souvent de :

- un alcoolate (alcoxyde de formule $M(OR)_n$: où M est un métal, par exemple Si ou Zr, et R un groupe organique alkyle C_nH_{n-1}) ;
- un sel métallique.

Il existe deux types de précurseur de synthèse sol-gel qui sont :

a) Les précurseurs inorganiques ou colloïdaux: obtenus à partir de sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures...etc.) en solution aqueuse. Cette voie est peu chère mais difficile à contrôler, et c'est la raison pour laquelle elle est encore très peu utilisée. Toutefois, c'est la voie privilégiée pour obtenir des matériaux céramiques.

b) Les précurseurs métallo-organiques ou polymériques : obtenus à partir d'alcoxydes métalliques dans des solutions organiques. Cette voie est relativement coûteuse mais permet un contrôle assez facile de la granulométrie.

Par la voie aqueuse, on peut obtenir des gels composés de particules appelées hydrogels, dont la forme est généralement relativement connue et dont la nature chimique correspond à un oxyde hydraté: MO_x, nH_2O . La réaction sol-gel se fait en deux étapes: la synthèse du "sol" puis la formation du "gel".

- **La synthèse du « sol »:**

Un sol est défini comme étant une dispersion stable dans un liquide de particules colloïdales. La synthèse d'un « sol » se fait à température ambiante par ajout d'eau dans une solution organique acidulée ou basique contenant des précurseurs. C'est la réaction d'hydrolyse. Par la suite, on peut faire évoluer ce « sol » par le biais de réactions de condensation en un réseau tridimensionnel à viscosité infinie, appelé « gel ».

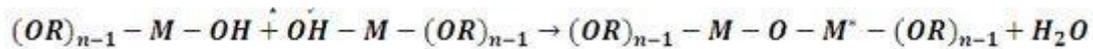
Réaction d'hydrolyse :



- **La formation du « gel »**

le gel c'est un système biphasé dans lequel les molécules de solvant (eau, alcool) sont emprisonnées dans un réseau solide. Lorsque le liquide est l'eau, on parle d'un aqua-gel ou hydrogel, si c'est de l'alcool on parle d'alco-gel.

Réactions de condensation-polymérisation :



- **Le séchage:**

L'obtention d'un matériau, à partir du gel, passe par une étape de séchage qui consiste à évacuer le solvant en dehors du réseau polymérique. Ce séchage peut entraîner un rétrécissement de volume. Le procédé de séchage permettant l'obtention du matériau sol-gel nécessite le fait que l'alcool, ou l'eau, puisse s'échapper en même temps que le gel se solidifie. Le procédé d'évaporation se produit grâce aux trous et aux canaux existants dans le matériau sol-gel poreux. À partir d'une même solution et selon le mode de séchage du gel, le matériau final prend des formes variées telles que :

- **Xérogel** : séchage classique (évaporation normale) entraînant une diminution de volume; de 5 à 10%. Dans ce mode les liquides résiduels poussent des forces très importantes de capillarité qui mènent à la dégradation de la macroporosité et achèvent à l'obtention d'une structure xérogel.
- **Aérogel** : Dans les conditions supercritiques le mode de séchage (dans un autoclave sous pression élevée) n'entraînant pas ou peu de rétrécissement de volume. Le gel donne un « Aérogel » de structure très ouverte avec une grande macroporosité.

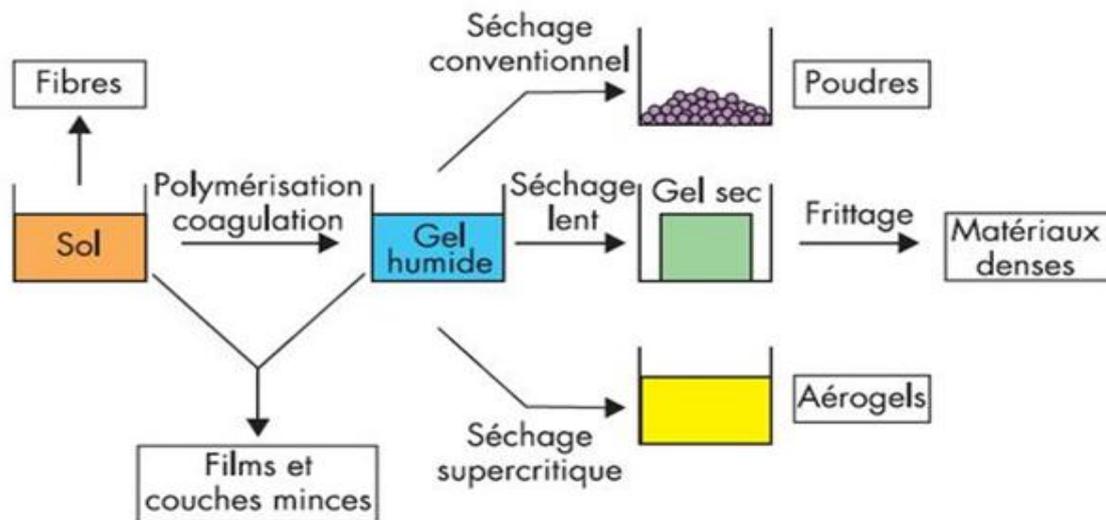


Figure I.17. étapes et Principe de synthèse par la méthode sol-gel

1.5.2.3. Les avantages du procédé sol-gel :

- Possibilité d'obtenir des matériaux hybrides organo-minéraux ; des vrais nanocomposites de tel sort les espèces (organiques et minérales) sont mélangées à l'échelle moléculaire, sous forme de films minces ou monolithique avec des propriétés spécifiques ;
- Possibilité de fabriquer des films minces d'oxydes à température ambiante sur des substrats sensibles à la chaleur ;
- Possibilité de réaliser de dépôts multi-composants dans une opération ;
- Dépôt de couches minces sur les deux faces de substrat dans chaque opération.

1.5.3. Techniques de dépôt de couches minces par la méthode sol-gel.

Le procédé sol-gel est une méthode bien adaptée à la préparation de films minces (de quelques nanomètres à plusieurs centaines de nanomètres). Parmi les méthodes de dépôt de films par sol-gel, seules trois méthodes permettent de déposer des films d'épaisseur contrôlée. Les techniques utilisées sont le "Spin-Coating", le "Dip-Coating" et le "Meniscus-Coating". Cette dernière est moins connue et permet le dépôt de couches sur des substrats plats de taille industrielle

Les deux procédés trempage-retrait (Dip-Coating) et enduction-centrifuge (Spin-Coating) sont utilisés à la température ambiante et à la pression ordinaire. Les épaisseurs des films sont contrôlées par variation de la vitesse de dépôt.

1.5.3.1. Centrifugation « Spin-Coating » :

La technique « Spin-Coating » [21] consiste à réaliser, par centrifugation, une couche mince à partir d'une solution déposée en excès sur un substrat. La préparation d'une couche passe donc par quatre phases essentielles :

1. Le dépôt de la solution sur le substrat ;
2. L'accélération : c'est le début de la rotation, cette étape provoque l'écoulement du liquide vers l'extérieur du substrat ;
3. La rotation uniforme : cette phase permet l'éjection de l'excès du sol sous forme de gouttelettes et la diminution de l'épaisseur de la couche de façon uniforme ;
4. L'évaporation : durant cette étape, le substrat tourne toujours à une vitesse constante et l'évaporation des solvants les plus volatils est dominante, ce qui diminue l'épaisseur du film déposé.

Ces quatre étapes de dépôt de couches minces sont schématisées sur la **figure I.18**.

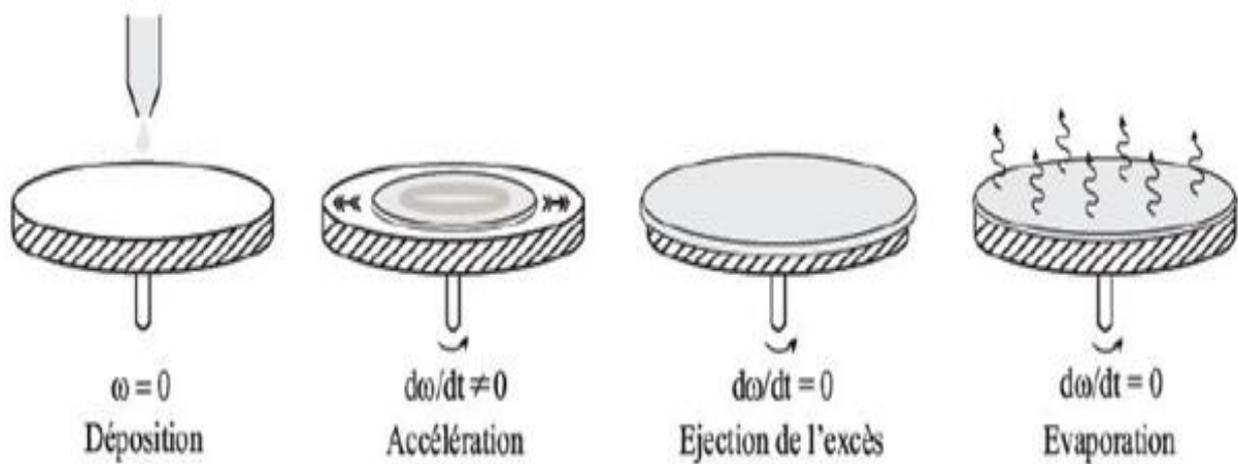


Figure I.18. Différentes étapes de dépôt par la technique Spin-Coating.

Cette technique a l'avantage d'être facilement mise en œuvre. Elle permet également la fabrication des couches d'excellente qualité sur des substrats plans de dimensions de l'ordre de quelques cm².

1.5.3.2. Dip Coating ou méthode de trempage retrait

Cette méthode consiste à tremper le substrat dans la solution et à le retirer à une vitesse constante. Ce système permet de réaliser des films de haute qualité [25]. Le dispositif de dépôt est composé principalement d'un béccher ; contenant la solution de départ, et d'un système mécanique permettant d'introduire le substrat dans la solution et le retirer à une vitesse constante.

La bonne qualité des dépôts dépend de la régularité du moteur et de la stabilité du béccher car l'ensemble doit être dépourvu de toute vibration de façon à ce que la surface de la solution reste immobile durant le dépôt. Les différentes étapes de cette technique sont représentées sur la figure 1.19.

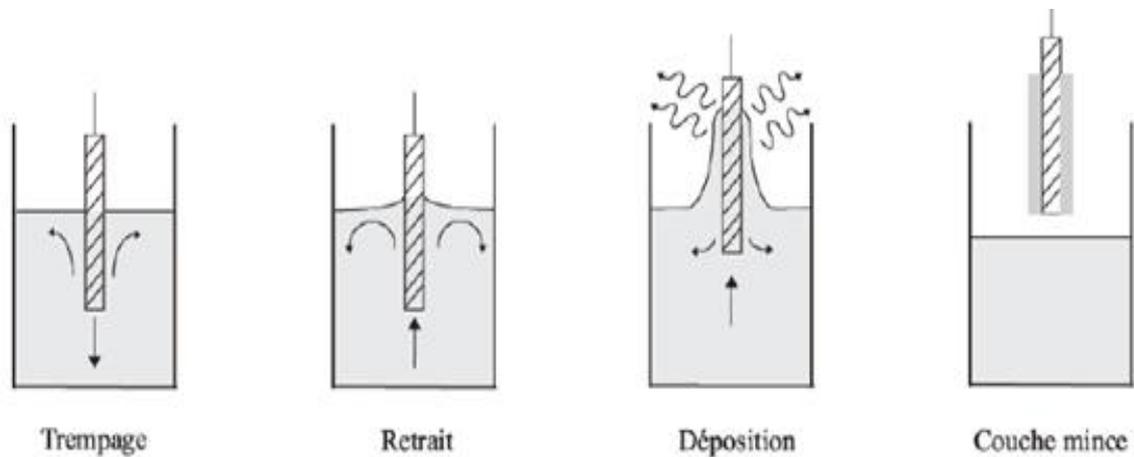


Figure 1.19. Différentes étapes de la technique Dip Coating (trempage retrait).

CHAPITRE II

Techniques de caractérisation et procédures expérimentales

Nous avons scindé ce chapitre en deux parties :

Une partie est consacrée aux principales techniques de caractérisation utilisées dans le cadre de ce travail de thèse: la diffraction des rayons X, la spectroscopie Raman, la microscopie électronique à balayage, la microscopie à force atomique, la spectroscopie des linges noires, la spectroscopie UV-visible et la photoluminescence.

L'autre partie concerne les procédés d'élaboration des couches minces des oxydes soumis à l'étude. Il s'agit de la préparation des solutions des oxydes de CuO déposé par la méthode spray pyrolyse, et de TiO₂ déposé par voie sol-gel (Dip Coating) avec différentes concentrations et différents précurseurs, et aussi la préparation de solutions des composites TiO₂/ZnO et TiO₂/NiO. Enfin; Le protocole de tests photocatalytiques pour TiO₂, TiO₂/7% ZnO et TiO₂/7% NiO a été décrit.

II.1. Les techniques de caractérisation

II.1.1. Les techniques de caractérisation structurale

II.1.1.1. La diffraction des rayons X (DRX)

La découverte des rayons X a été un événement très important, en particulier dans le domaine des sciences des matériaux, car la diffraction des rayons X est une technique d'analyse non destructive pour l'identification et la détermination des différentes phases et formes cristallines présentes dans un matériau solide [100].

La diffraction des rayons X consiste à appliquer un rayonnement incident de longueur d'onde λ de rayons X ($0,1 < \lambda < 10\text{nm}$) sur un échantillon solide d'orientation donnée et enregistrer le faisceau diffracté (**Figure II.1**).

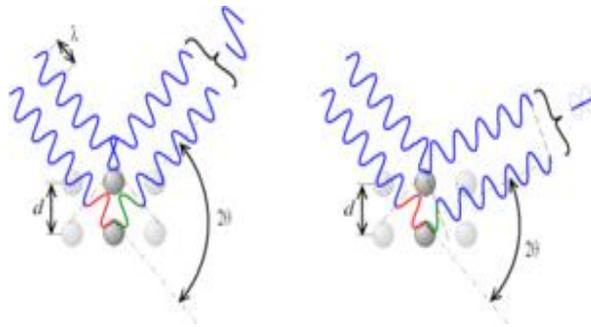


Figure II.1: Schéma de la loi de Bragg [101]

Le rayonnement pénètre dans le cristal, il y a absorption d'une partie de l'énergie et excitation des atomes avec émission de rayonnements dans toutes les directions. Les radiations émises par les plans atomiques en phase généreront un faisceau cohérent pouvant être détecté. La condition pour que le rayonnement soit en phase est exprimée par la loi de Bragg [102]:

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n\lambda \quad (\text{II.1})$$

Où d_{hkl} représente la distance entre les plans (hkl), θ_{hkl} est l'angle que fait cette famille de plans avec la direction du faisceau incident.

Dans le cadre de ce travail on a utilisé le diffractomètre à rayons X de type Rigaku Smart Lab (DRX) de configuration $(\theta - 2\theta)$ utilisant le rayonnement Cu-K ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) de l'université de Adana (Turquie).

II.1.1.2 La spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique basée sur la diffusion du rayonnement d'excitation. Les photons Raman sont émis lors de l'illumination d'un échantillon par une source laser (UV-visible-IR) par le biais d'un phénomène de diffusion inélastique de la lumière. Le gain ou la perte d'énergie des photons inélastiques émis par rapport aux photons incidents est traduit sur les spectres Raman par un déplacement en fréquence. Les bandes Raman observées à un déplacement en fréquence donné ($\omega_0 - \omega_{\text{inelast}}$) correspondent à l'écart en énergie entre les niveaux vibrationnels de la molécule analysée. La spectroscopie Raman met en jeu les états d'énergie vibrationnels et rotationnels d'une molécule et donne des renseignements sur la structure des composés: nature et environnement des atomes, symétrie, structures cristallines...etc. Un spectre Raman est donc une empreinte vibrationnelle et rotationnelle du composé analysé au niveau moléculaire et/ou cristallin. Il se présente comme un ensemble de raies d'intensité variables dont les positions correspondent aux fréquences de vibrations existantes et dont l'observation est permise par les règles de sélection de la symétrie moléculaire comme le montre la **Figure II.2.b**.

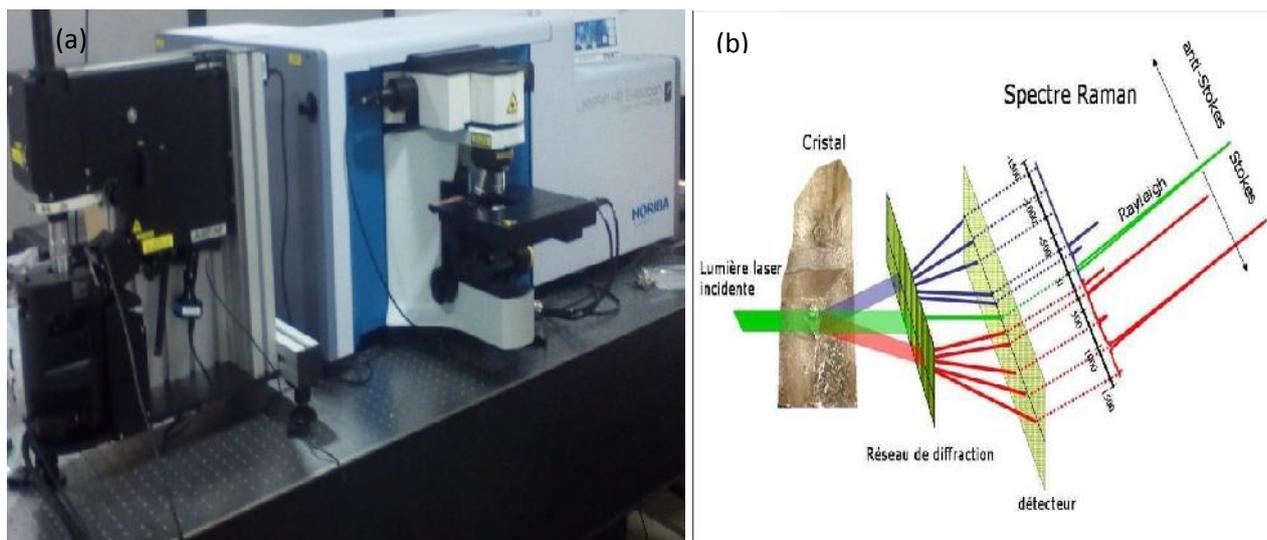


Figure II.2. a) μ -Raman de Horiba Jobin Yvon b) principe de μ -Raman [103]

Dans notre étude, les spectres Raman sont enregistrés à la température ambiante à l'aide d'un microscope Raman de marque Horiba Jobin Yvon (**Figure II.2.a**) de l'Unité de Recherche en Sciences des Matériaux de l'Université des Frères Mentouri Constantine 1.

II.1.2. Mesure de l'épaisseur par MEB (Cross section)

La caractéristique essentielle d'une couche mince étant sa faible épaisseur. Il est indispensable de préciser la valeur de celle-ci en premier lieu car plusieurs propriétés physiques y sont fortement dépendantes. Pour mesurer les épaisseurs de nos couches nous avons réalisé des observations en coupes transversales (cross section) en utilisant MEB-FEG à l'Université de Sétif qui ont permis de mesurer les épaisseurs moyennes de nos échantillons de manière directe (**Figure II.3**).

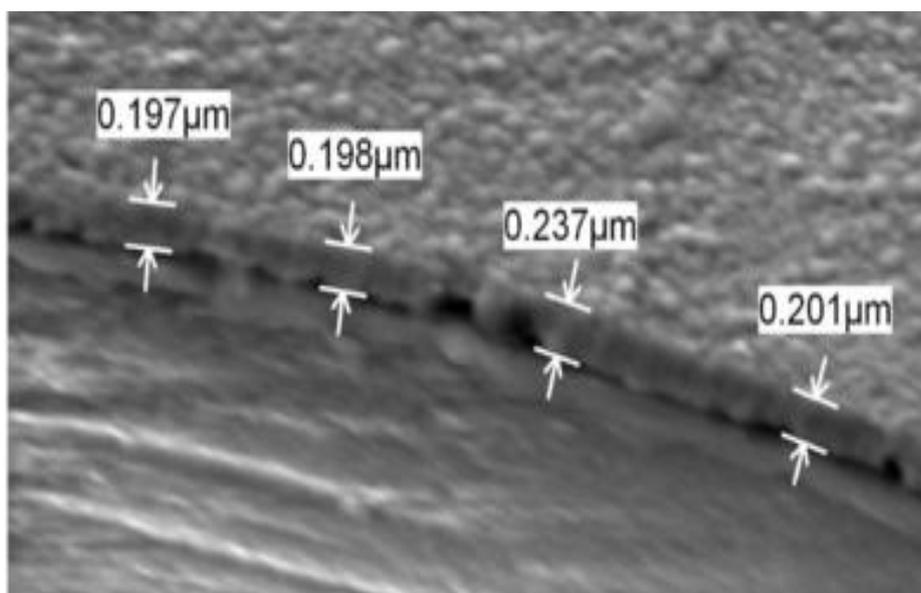


Figure II.3. Exemple de mesure d'épaisseur par MEB (Cross section)

II.1.3 Caractérisation de la morphologie de surface et composition des films

Il existe plusieurs techniques pour effectuer une caractérisation morphologique et qualitative des couches minces des oxydes métalliques. Dans ce qui suit, nous décrivons les techniques que nous avons utilisées.

II.1.3.1 Microscopie à force atomique

La microscopie à force atomique ou AFM (en anglais : Atomic Force Microscopy) a été inventée en 1986 par Gerd Binnig, Calvin Quate et Christoph Gerber (prix Nobel de physique en 1986) [92]. Le microscope à force atomique est un instrument permettant d'analyser le relief d'une surface à l'échelle atomique. L'AFM est doté d'une pointe atomique montée sur l'extrémité libre d'un levier libre appelée « cantilever » et est solidaire d'un dispositif de déplacement utilisant des transducteurs piézoélectriques. Le levier se déforme sous l'effet des interactions de la pointe avec

la surface. Les déflexions du levier sont mesurées par un système de détection optique constitué de quatre photodiodes et d'un faisceau laser (**Figure II.4**). Les informations détectées par la photodiode reliée à la position d'une céramique piézoélectrique par un système d'asservissement qui permet d'adapter la distance pointe-surface est constitué d'une pointe de dimension nanométrique située à l'extrémité. Elle peut ainsi être positionnée et déplacée dans le plan de l'échantillon (x, y) ou perpendiculairement à celui-ci (selon z), avec une précision allant jusqu'à l'échelle atomique. Le balayage en (x, y) peut aller de quelques nanomètres à 140 μm . La sensibilité en z étant de la fraction de nanomètre et le déplacement en z peut aller jusqu'à 3,7 μm . Le mode de fonctionnement de l'AFM le plus commun est la mesure topographique ou de contact [104]. Dans ce cas précis, la pointe en contact de l'échantillon, effectue un balayage dans le plan (x, y). Au cours du balayage, la force de contact est maintenue constante en réajustant continuellement la position en z de la pointe pour tenir compte des aspérités présentes à la surface du substrat. En final, le fichier des positions en z permet de reconstruire la topographie du substrat et de donner des images de la surface des échantillons [105]. Le traitement des images permet par exemple de calculer la rugosité des surfaces. Le mouvement de la pointe, engendré par la variation des forces, est enregistré en utilisant un faisceau laser focalisé sur la face supérieure du levier, et réfléchi sur un détecteur de position constitué d'un système de photodiodes.

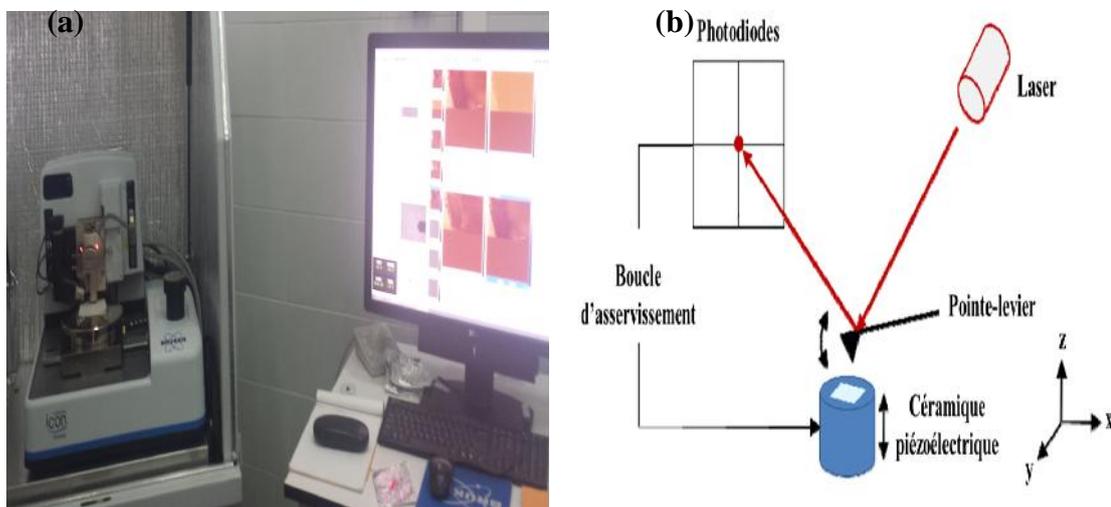


Figure II.4. Microscope à force atomique (AFM) utilisé. (b) Principe de mesure d'un microscope AFM [104].

En n'utilisant pas la lumière comme moyen d'observation direct, l'AFM permet de dépasser des limites posées par la diffraction et d'accéder à un niveau de détail inégalé jusqu'à présent. Cette technique connaît un grand succès depuis son développement, et en particulier auprès des chercheurs chimistes. Le nombre de publications sur le sujet a considérablement augmenté durant les années 2000 et continue à augmenter constamment (**Figure II.5**).

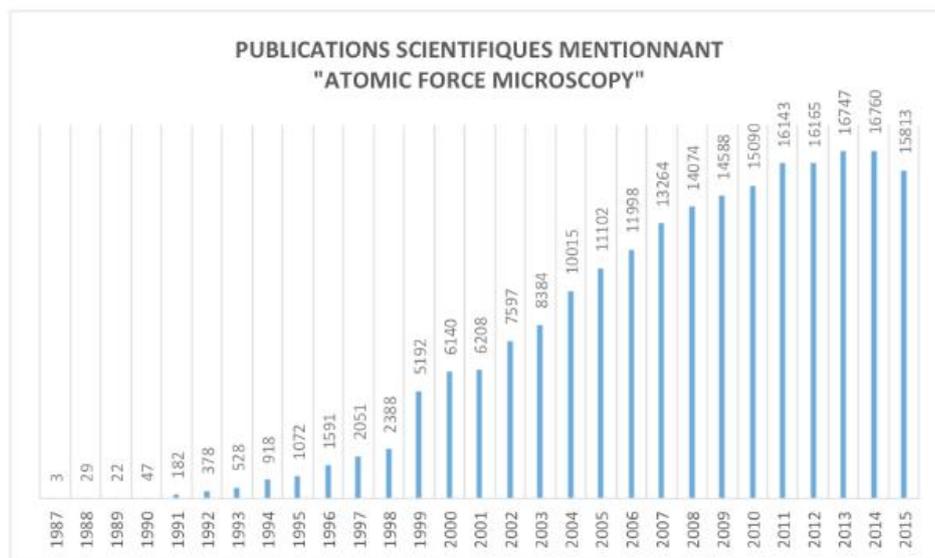


Figure II.5: Évolution du nombre d'articles mentionnant la microscopie à force atomique
(Source : Web of science)

Cette technique est adaptée à la caractérisation des matériaux conducteurs ou isolants. La morphologie de surface de nos couches a été étudiée à l'aide d'un microscope à force atomique de modèle Bruker Icon équipé du mode Force maximale, fréquence de balayage de 0,6 Hz et opérant en mode contact (tapping); doté par une pointes en silicium dont le rayon de courbure est environ 20 nm, de L'atelier de caractérisation et de fabrication du centre de recherche en technologies industrielles CRTI Cheraga Alger.

II.1.3.2 Microscopie électronique à balayage

Le microscope électronique à balayage (MEB ou SEM en anglais pour Scanning Electron Microscopy) est considéré parmi les différentes techniques les plus performantes pour l'observation de la microstructure et l'analyse compositionnelle des surfaces des matériaux solides, particulièrement des couches minces.

Le microscope électronique à balayage utilise un fin faisceau d'électrons émis par un canon à électrons[106]. Des lentilles électromagnétiques permettent de focaliser le faisceau d'électrons sur l'échantillon. Son principe repose sur l'interaction électron-matière qui résulte du bombardement de l'échantillon par un faisceau électronique. Ce dernier est généralement produit par un canon à électrons porté à une tension élevée (*quelques dizaines de kV*). Ces électrons qui irradient la surface de l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau dans un volume appelé "poire d'interaction".

Le volume de cette poire dépend du numéro atomique moyen de l'échantillon et de

l'énergie des électrons incidents. Dans ce volume d'interaction, les électrons du faisceau vont perdre leur énergie par collisions multiples avec les atomes du matériau générant ainsi de nombreux phénomènes secondaires: réémission d'électrons et de photons, absorption d'électrons, courants induits, potentiels électriques, élévation de la température locale, vibration du réseau. Le rapport entre le format de l'écran et celui de la zone balayée sur l'échantillon détermine l'agrandissement de l'image [107].

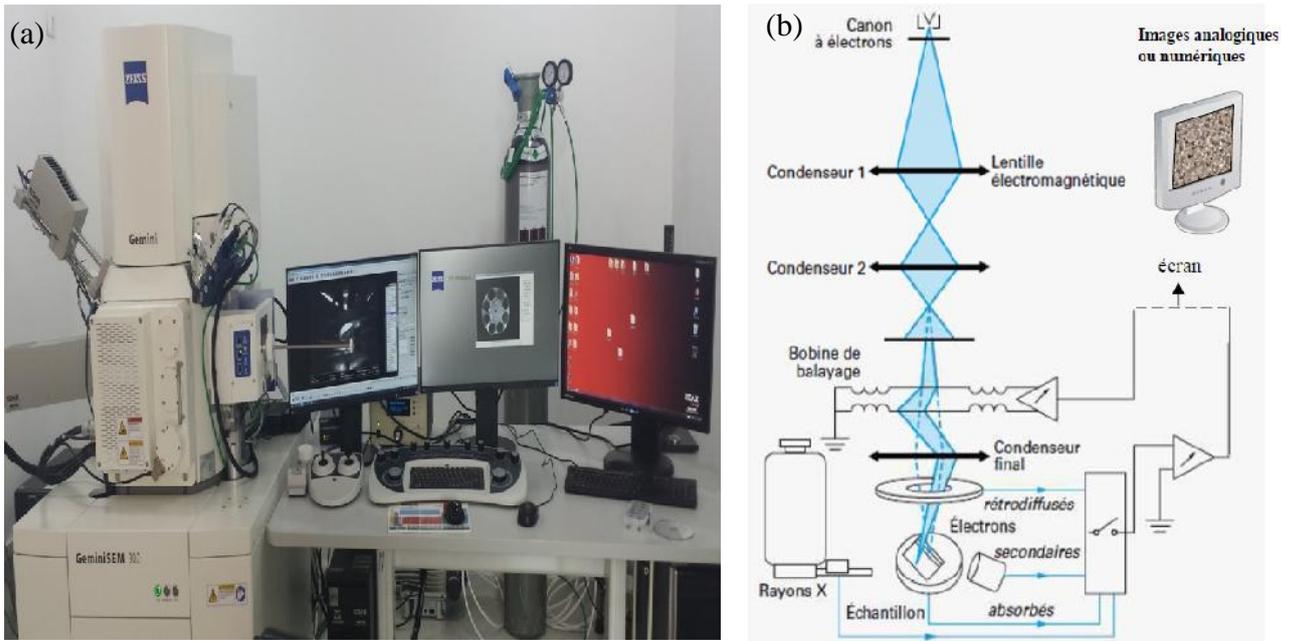


Figure II.6 a) Le MEB utilisé dans ce travail modèle Gemini SEM 300 b) le principe de MEB

Les photographies MEB présentées dans cette thèse ont été réalisées à l'aide de deux microscopes électroniques à balayage, l'un de modèle ZEISS Gemini SEM 300 (**Figure II.6.a**) et l'autre de modèle COXEM CX 200 de l'Université d'Adana en Turquie. Ces photographies sont des images prises en mode électrons secondaires. La profondeur d'émission électronique est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. Le rendement en électrons secondaires dépend de la composition et de la topographie de la surface. Les couches analysées sont des oxydes métalliques fines (CuO , TiO_2 pur et couplé avec d'autres oxydes). Les échantillons soumis à l'étude n'ont soumis aucun traitement préalable.

Pour étudier la composition atomique de nos échantillons, nous avons utilisé la microanalyse par Energie Dispersive de rayons X (EDX) associée au MEB.

II.1.4 Caractérisations optiques des couches minces

II.1.4.1 La spectroscopie UV-Visible

La spectrophotométrie ultraviolet-visible est une technique d'analyse optique non destructive mettant en jeu les photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine de l'ultraviolet (100 nm - 400 nm), du visible (400 nm - 750 nm) ou du proche infrarouge (750 nm - 1400 nm). Soumis à un rayonnement dans cette gamme de longueurs d'onde, les molécules, les ions ou les complexes sont susceptibles de subir des transitions électroniques [108]. Le principe du spectrophotomètre consiste en une source constituée de deux lampes qui permettent un continuum d'émission sur toute la gamme de longueur d'onde UV- Visible (Figure II.7). Un monochromateur mobile permet de sélectionner des longueurs d'ondes et donc d'effectuer un balayage de la gamme spectrale. Le faisceau de photons à la longueur d'onde sélectionnée est réfléchi par un miroir qui synchronise le mouvement du monochromateur, puis le faisceau traverse l'échantillon et la référence. Enfin, un amplificateur permet de comparer l'intensité transmise par rapport à l'intensité d'émission [109]. À partir des spectres UV-Visible il est possible de déterminer la valeur de la largeur de la bande interdite (le gap optique).

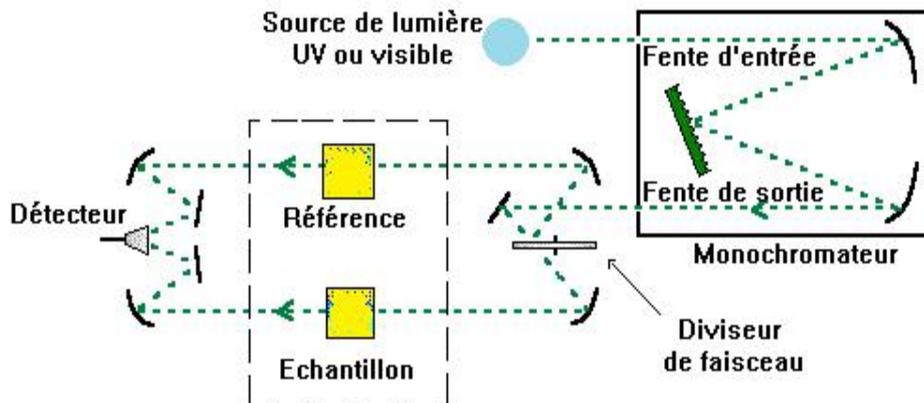


Figure II.7: Principe de mesure d'une spectroscopie UV-Visible.

Nous avons réalisé la caractérisation optique et enregistré les courbes expérimentales de transmission et d'absorption optique à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible SHUMAZU (UV 3101PC) à double faisceau dans la gamme de longueur d'onde allant de 290 jusqu'à 900 nm. L'appareil est piloté par un micro-ordinateur doté d'un logiciel UVPC.

II.1.4.2 La spectroscopie des lignes noires : coupleur à prisme

Pour le couplage optique de la lumière, il existe différentes techniques de couplage qui se basent sur l'injection de la lumière dans une structure guidante, tels que le couplage par la tranche, le couplage par le réseau et le couplage par le prisme. Pour étudier les propriétés optiques linéaires de nos guides d'ondes, nous avons mis en œuvre la technique basée sur le principe de couplage optique par prisme dite « spectroscopie m-lines ».

Cette technique permet de déterminer l'indice de réfraction du film et son épaisseur. Le principe consiste à coupler un faisceau laser dans le guide à étudier en utilisant un prisme placé au voisinage de la surface du guide. L'indice n_p du prisme est supérieur à l'indice n du guide. Une pression est appliquée à l'arrière du substrat à l'aide d'un piston pneumatique afin d'optimiser le gap d'air entre le guide et le prisme. Le faisceau incident converge sur la base du prisme où il est réfléchi avec un angle m qui est directement lié par la loi de Descartes à l'angle d'incidence externe i_m . Cette réflexion totale est accompagnée au point de couplage (où le gap d'air est ajusté) d'une onde évanescente qui est couplée dans le guide par effet tunnel optique (Figure II.8). La mesure des lignes noires (modes guidés) permet de déterminer expérimentalement l'indice de réfraction n et l'épaisseur e des couches minces. Cette mesure est basée sur l'utilisation des équations de Maxwell et de l'optique géométrique [110].

Toutefois, seule la deuxième approche permet de déterminer les expressions des champs électromagnétiques associés aux modes guidés ainsi que leurs distributions dans le guide.

Le principe de la spectroscopie m-lines mise en œuvre consiste à exciter les modes du guide à caractériser par l'intermédiaire d'un prisme de couplage. La Figure II.8 montre le principe du dispositif expérimental de cette technique.

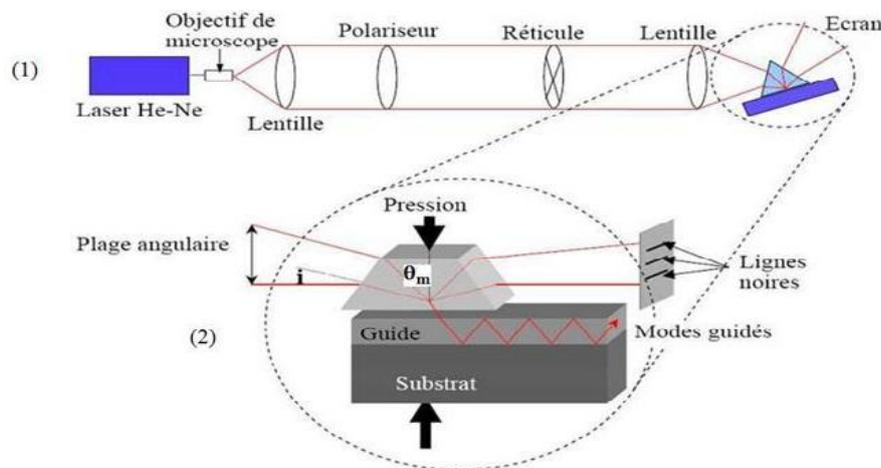


Figure II.8. Schéma de principe de la spectroscopie (m-lines) en couplage par prisme [111].

Le transfert d'énergie ne sera effectué sauf si l'accord de phase entre la composante horizontale du vecteur d'onde de l'onde incidente et du mode guidé d'ordre m est réalisé et ceci pour certains angles θ (angles synchrones). Cependant; à l'aide d'une photodiode placée devant la face de la sortie du prisme, on enregistre une intensité nulle du faisceau réfléchi [110]. En basant sur la relation de Descartes aux différentes interfaces, on obtient l'équation qui relie l'indice effectif N_m à l'angle d'incidence i_m :

$$N_m = n_p \sin \theta_m = n_p \sin \left[A_p + \arcsin \left(\frac{\sin i_m}{n_p} \right) \right] \quad (\text{II.2})$$

Avec :

n_p : l'indice du prisme

A_p : l'angle du prisme exprimé en degré

m : angle synchrone du mode d'ordre m

À partir de cette dernière relation, il est possible de déterminer les indices effectifs des modes guidés par simple connaissance des angles d'incidence i_m qui sont aisément mesurables. Ces indices effectifs seront utilisés dans l'équation (II.3) de dispersion pour obtenir les valeurs des indices et de l'épaisseur.

$$2kd\sqrt{(n^2 - N_m^2)} = 2 \arctan \left(\sqrt{\frac{N_m^2 - n_a^2}{n^2 - N_m^2}} \right) + 2 \arctan \left(\sqrt{\frac{N_m^2 - n_s^2}{n^2 - N_m^2}} \right) + 2m\pi \quad (\text{II.3})$$

Avec:

m : ordre du mode

d : épaisseur du guide n_s : indice du substrat n_a : indice de l'air

Les couches minces que nous avons étudiées dans le cadre de ce travail forment des guides d'onde plans. Par définition; un guide d'onde est un matériau diélectrique homogène et transparent d'indice n et d'épaisseur d , limité d'une part par un substrat d'indice n_s et d'autre part par un superstrat (souvent l'air) d'indice n_a (Figure II.9). La condition nécessaire à vérifier pour qu'il y ait guidage optique concerne la valeur de l'indice du guide qui doit être supérieure aux valeurs des indices des deux milieux adjacents ($n > n_s, n > n_a$) [112].

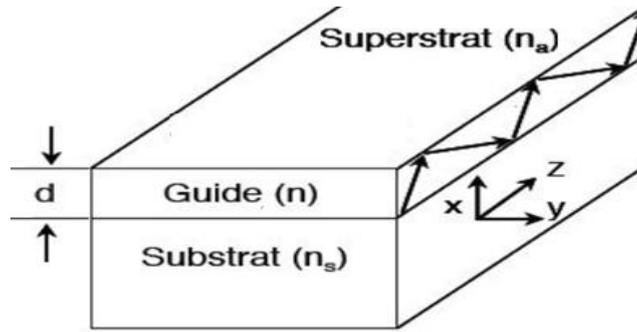


Figure II.9 : Schéma d'un guide d'onde plan

Le traitement de la propagation d'une onde électromagnétique dans un guide d'onde plan peut être effectué en utilisant deux approches [112] :

- La première approche utilise l'optique géométrique;
- La seconde est basée sur les équations de Maxwell.

Seule la deuxième approche permet de déterminer les expressions des champs électromagnétiques associés aux modes guidés ainsi que leurs distributions dans le guide.

Soit une structure guidante formée de trois milieux diélectriques, homogènes, isotropes et sans pertes avec une perméabilité magnétique constante et supposée égale à celle du vide ($\mu = \mu_0$). La structure du guide est supposée infinie suivant O_z et de propriétés constantes suivant la direction O_y (Figure II.9).

L'onde électromagnétique dans chaque milieu est décrite par les équations de Maxwell:

$$\begin{aligned}
 \vec{\nabla} \wedge \vec{E} &= -\mu_0 \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \\
 \vec{\nabla} \wedge \vec{H} &= \epsilon_0 n^2 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \\
 \vec{\nabla} \cdot \vec{E} &= 0 \\
 \vec{\nabla} \cdot \vec{H} &= 0 \\
 \vec{B} &= \mu_0 \vec{H} \quad \text{et} \quad \vec{D} = \epsilon \vec{E}
 \end{aligned}
 \tag{II.4}$$

Supposons que le champ électromagnétique se propage selon la direction z et qu'il s'écrive sous la

$$\begin{aligned}
 \vec{E}(x, y, z) &= \vec{E}_0 \exp i(\omega t - k\vec{r}) = \vec{E}(x, y) \exp i(\omega t - \beta z) \\
 \vec{H}(x, y, z) &= \vec{H}_0 \exp i(\omega t - k\vec{r}) = \vec{H}(x, y) \exp i(\omega t - \beta z)
 \end{aligned}
 \tag{II.5}$$

$\beta = kn \sin \theta = k n_{eff_m}$: est la constante de propagation dans le guide, n_{eff_m} (ou bien N_m) représente l'indice effectif pour un mode donné m .

$k = \omega \sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}$: est le module du vecteur d'onde dans le vide

Les équations de Maxwell s'écrivent alors sous la forme de l'équation d'Helmholtz suivante:

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + (k^2 n^2 - \beta^2) \varphi = 0 \quad (\text{II.6})$$

Avec $\varphi = E_y$ ou H_y selon la polarisation de l'onde électromagnétique.

D'après la géométrie considérée, les solutions de ces équations sont de type transverses électriques TE (E_y ou E parallèle à Oy) ou transverses magnétiques TM (H_y ou H parallèle à Oy) qui sont orthogonales entre elles. La solution de cette équation et la prise en compte des relations de continuité du champ électromagnétique transversal aux interfaces conduit à l'équation de dispersion (II.3), et on appelle mode optique guidé un champ électromagnétique dont la constante de propagation m est solution de cette équation. On associe généralement à cette constante l'indice effectif $n_{\text{eff}m}$ (ou bien Nm).

La figure II.10 illustre un exemple de modes guidés (TE_0 et TM_0) pour un film mince de l'oxyde TiO_2 déposé par Sol-gel sur du verre et recuit à 500°C .

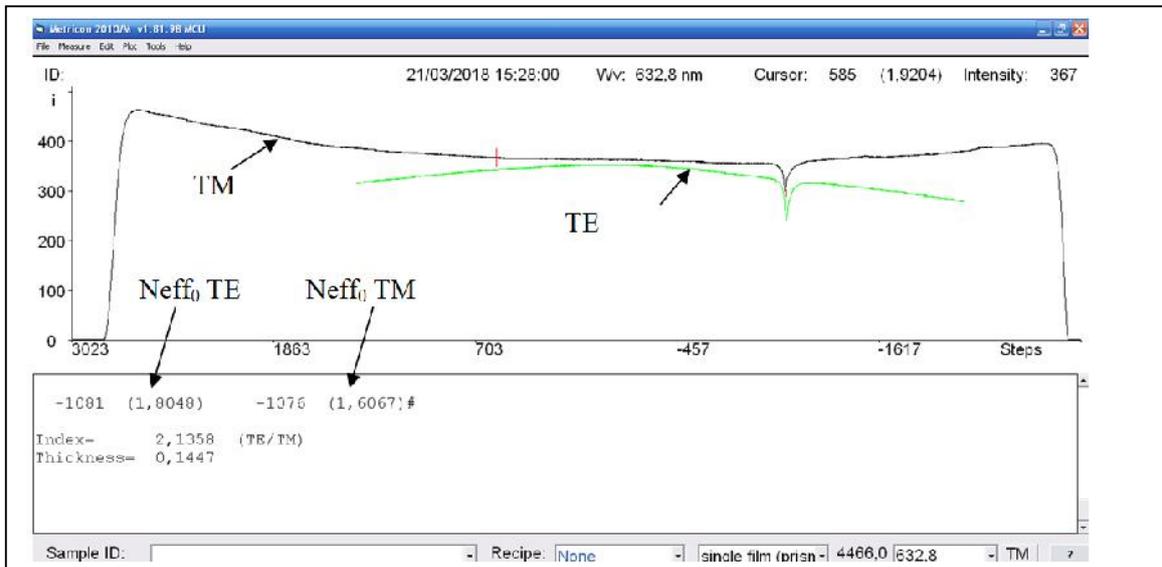


Figure II.10 les modes guidés (TE_0 et TM_0) pour un film mince de TiO_2 préparé sur verre et recuit à 500°C .

Le dispositif expérimental de la spectroscopie des lignes noires (m-lines) utilisé dans ce travail consiste en un coupleur à prisme de marque Metricon (Modèle 2010/M). Il comprend essentiellement une source laser He-Ne de longueur d'onde 632.8 nm , un polariseur du faisceau laser (lame $\lambda/2$) permettant d'opérer dans les deux modes optiques TE et TM, et un prisme de couplage ($n_p = 2,8639$ (TE) et $2,5822$ (TM) à $632,8\text{ nm}$, et $A_p = 44,60^\circ$).

Un goniomètre supporte la photodiode et le prisme à la base duquel est plaqué l'échantillon à l'aide d'un piston pneumatique.

II.1.4.3 La photoluminescence

La photoluminescence est une technique optique bien adaptée à la caractérisation des matériaux semi-conducteurs et des isolants. Son principe de fonctionnement se résume comme suit: les électrons du matériau étudié sont excités par un rayonnement (souvent monochromatique) et la lumière émise par ce dernier est enregistrée [113]. En général, l'énergie de la lumière émise est inférieure à celle du rayonnement utilisé pour l'excitation. En réalité, l'intensité émise par les matériaux soumis à l'analyse est souvent très faible. Pour cela, il est nécessaire d'utiliser un système de détection puissant ainsi qu'un laser comme source d'excitation [114,115]. Par ailleurs, la photoluminescence peut être utilisée pour étudier la configuration des bandes d'énergie de matériaux solides ainsi que leurs niveaux d'impuretés. La spectroscopie par photoluminescence peut être utilisée pour déterminer l'énergie de la bande interdite puisque la transition la plus usuelle dans les semi-conducteurs s'effectue entre les bandes de valence et de conduction. Comme les signaux de photoluminescence proviennent de la recombinaison des excitons (paire électrons-trous), alors les énergies des pics des excitons libres de photoluminescence (les émissions) sont plus faibles que l'énergie de la bande interdite. Les excitons d'un défaut lié (Defect-bound excitons) possèdent également une faible énergie d'émission. En effet, si les excitons sont liés par un niveau profond créé par un défaut localisé, on peut alors observer une émission d'un niveau créé au milieu de la bande interdite. La photoluminescence est très sensible aux états des niveaux profonds [116].

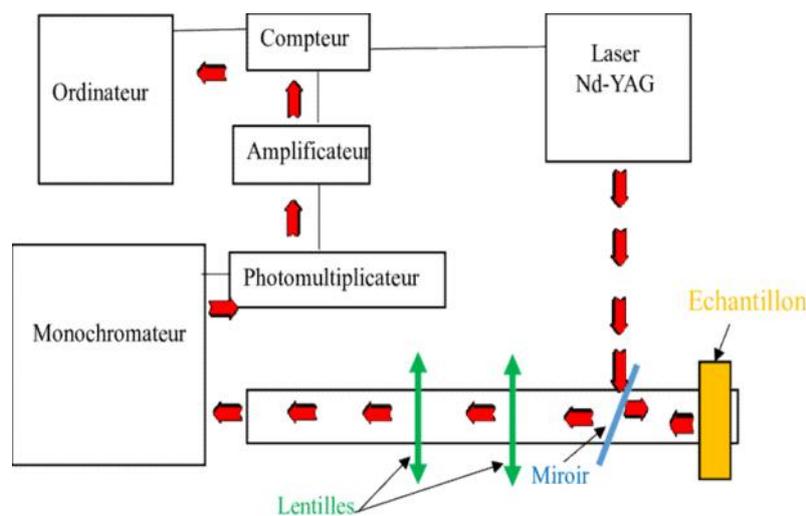


Figure. II.11. Schéma du principe de la photoluminescence.

Dans ce travail de thèse, on a réalisé l'étude de la photoluminescence à l'aide d'un spectromètre de luminescence modèle Perkin-Elmer Lambda 950 de l'université El Manar de Tunis. La **Figure II.11**, ci-dessus, illustre le principe de la photoluminescence.

II.2. Procédure expérimentales

II.2.1 Préparation des substrats

Les substrats que nous avons choisis pour déposer nos films sont des lames de verre ordinaire commercialisées. Sachant que la qualité des couches obtenues dépend de la propreté et de l'état de la surface du substrat, alors son nettoyage s'avère être une opération très importante qui précède le dépôt. Cette étape a pour but d'éliminer toute trace de graisse et de poussière. Aussi, il est nécessaire de s'assurer que la surface ne comporte ni rayures ni autres défauts. Dans ce travail, les substrats ont été nettoyés selon le protocole suivant :

- Nettoyage dans un bain de mélange (Méthanol+Acétone) soumis à des ultra-sons pendant 15 min à la température ambiante
- Nettoyage dans un bain d'éthanol sous ultrasons pendant 5 min.
- Rinçage à l'eau distillée.
- Enfin, séchage avec du papier optique.

II.2.2 Préparations des solutions de CuO

Dans cette première partie, nous avons préparé deux solutions de CuO destinées pour un dépôt par la méthode spray pyrolyse.

Pour la préparation de la solution utilisée dans le dépôt des couches minces de CuO par la méthode de spray pyrolyse, nous avons utilisé le précurseur de nitrate de cuivre trihydraté $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**Figure II.12**) avec une concentration molaire égale à 0,1 M. Après le calcul des masses des réactifs recommandés, celles-ci sont pesées en utilisant une balance de haute précision. Les quantités pesées sont ensuite dissoutes dans un volume de 100 ml sous agitation pendant 45 minutes, selon les mêmes conditions mais dans deux solvants différents : l'eau distillée et le méthanol.

L'échantillon obtenu en résolvant le précurseur dans le méthanol est noté CuO-M et celui préparé en résolvant le précurseur dans de l'eau distillée est noté CuO-W.



Figure II.12: Le précurseur utilisé $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Pureté 97%, masse molaire 290,81 g/mol).

II.2.3 Dépôt des couches minces de CuO

La pyrolyse par pulvérisation (spray pyrolyse) est un processus dans lequel un film mince est déposé en atomisant et en pulvérisant une solution sur une surface chauffée, où le constituant réagit pour former un composé chimique. Les réactifs chimiques sont choisis de manière que des produits autres que le composé souhaité soient volatils à la température de dépôt.

Après la préparation des substrats et des solutions, la procédure de dépôt est entamée en suivant plusieurs étapes.

Le dispositif de dépôt de spray pyrolyse utilisé est de marque Holmarc (**Figure II.13**). Dans cette technique, la solution est pulvérisée à l'aide de l'air comprimé sur un substrat chauffé. Le substrat est placé sur une plaque chauffante dont la température peut être réglée à la valeur désirée via un contrôleur de température. La plaque chauffante est montée sur une plate-forme XY motorisée pour déplacer les substrats pendant le processus de dépôt dans l'ordre voulu, de manière à obtenir un dépôt uniforme. Le débit de la solution et la séquence de mouvement du substrat sont contrôlés par un ordinateur.

La combinaison de couches minces de pyrolyse peut également être réalisée sur les mêmes substrats lors d'opérations successives.



Figure II.13: L'appareil spray pyrolyse utilisé

Les paramètres expérimentaux de dépôt sont regroupés dans le **Tableau II.1** suivant

Tableau II.1 : les Paramètres de dépôt

<u>Paramètre</u>	<u>Valeures</u>
Vitesse de déplacement de pulvérisateur	10 m/s selon les axes X et Y
Distance de balayage	70mm (X) 45 mm(Y)
Vitesse de balayage	5m/s(X), 3 m/s(Y)
Distance de pulvérisation	80 mm (X) 50 mm(Y)
durée	15 min
Débit	0,2 ml/mn
Température	480 °C

II.2.4. Préparation des solutions de TiO₂, ZnO et NiO

II.2.4.1. Préparation des solutions de TiO₂

Nous avons déposé des couches minces de TiO₂ par voie sol-gel (Dip-Coating), qui est basée sur l'hydrolyse des alkoxydes dans des solvants organiques en présence d'un catalyseur acide. Le sol de l'oxyde de titane TiO₂ est élaboré à partir du précurseur d'isopropoxyde de titane (TTIP) Ti (OCH(CH₃)₂)₄ 97% (ALDRICH). Les étapes nécessaires pour l'élaboration du sol de TiO₂ sont les suivantes:

- ✓ On verse, sous agitation, dans un bêcher l'isopropoxyde de Titane.
- ✓ Pour diluer le précurseur, on ajoute goutte à goutte l'Isopropanol CH₃CHOHCH₃ et on mélange pendant dix minutes.
- ✓ On ajoute l'acide acétique CH₃COOH goutte à goutte pour stabiliser l'isopropoxyde de titane en le complexant. L'isopropoxyde de titane (Ti (OiPr)₄) est ensuite hydrolysé avec de l'acide acétique (AcOH) comme suit:



En plus, l'acide acétique permet la libération des molécules de l'eau par une réaction d'estérification avec l'isopropanol (*iPrOH*) de manière progressive et homogène:



- Les molécules d'eau jouent un rôle principal dans la formation du film sol-gel. Elles amènent à l'hydrolyse et à la condensation de molécules d'isopropoxyde de titane (TTIP). La solution est mélangée pendant dix (10) minutes.
- Enfin, on verse le méthanol CH₃OH dans la solution pour diluer et obtenir un sol moins visqueux. Le méthanol à l'avantage de s'évaporer rapidement et d'offrir une bonne mouillabilité des substrats. On mélange la solution obtenue durant une heure.

a) Effet de Sol-précurseur

Dans cette section, nous présentons l'effet du Sol-précurseur sur les propriétés des couches minces de TiO₂ déposées par la méthode Sol-gel (Dip Coating). En plus de la solution de TiO₂ préparée à partir de précurseur de (TTIP) appelée le Sol- TTIP, nous avons préparé une autre solution de TiO₂ en utilisant un autre précurseur le n-butoxide. Cette solution appelée (Sol-n-butoxide) a été préparée comme suit:

- Mélange du n-butoxide en tant que précurseur avec du butanol-1 et de l'acide acétique.
- Le mélange obtenu est agité pendant 30 min.
- Ensuite, de l'eau est ajoutée au mélange et le tout est agité pendant 2 heures.
- La solution obtenue est d'une couleur jaunâtre.

b) Effet de la concentration du précurseur d'isopropoxyde de titane (TTIP)

Pour étudier l'effet du précurseur TTIP sur les propriétés des couches minces de TiO_2 , nous avons préparé trois (03) solutions en variant la concentration de la solution en TTIP : C_1 , $0,84C_1$ et $0,69C_1$, en respectant le même processus que celui mentionné ci-dessus, et en modifiant évidemment la quantité du précurseur TTIP pour avoir les concentrations désirées.

c) Effet du Méthanol

Pour étudier l'effet du méthanol comme solvant, nous avons préparé, de la même manière que précédemment, trois (03) solutions de concentrations C_1 , $0,84C_1$ et $0,69C_1$, et en faisant varier le volume du méthanol.

II.2.4.2 Préparation de la solution de ZnO

En plus de la solution de TiO_2 (Sol-TTIP), nous avons préparé une solution de ZnO selon les étapes suivantes :

On dissout le précurseur l'acétate de zinc dihydraté ($(\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$) dans l'isopropanol pendant 30 minutes sous agitation magnétique.

On ajoute goutte à goutte le stabilisateur le diéthanamine ($(\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}_2)_2\text{NH}$) sous agitation magnétique pendant 2 heures.

Enfin, on laisse la solution obtenus à l'ambiante pendant 24 heures.

Les solutions utilisées dans le dépôt des couches minces de nanocomposites $\text{TiO}_2/x\%$ ZnO sont préparées en mélangeant des solutions de TiO_2 et de ZnO avec différentes concentrations en mole, et le mélange est agité pendant 90 min. Cinq solutions de composés $\text{TiO}_2:\text{ZnO}$ sont préparées pour cinq (05) valeurs de x: 0, 3, 7, 10 et 15

II.2.4.3 Préparation de la solution de NiO

En plus de la solution de TiO_2 (sol-TTIP), nous avons préparé une solution de NiO selon les étapes suivantes:

- On dissout le précurseur l'acétate de nickel(II) tetrahydrate ($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) dans l'isopropanol pendant 30 min sous agitation magnétique.
- On ajoute goutte à goutte le stabilisateur le diéthanolamine ($(\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2)_2\text{NH}$) sous agitation magnétique pendant 2 heures.
- Enfin, on laisse la solution à l'ambiante pendant 24 heures.

Les solutions utilisées dans le dépôt de couches minces de nanocomposites $\text{TiO}_2:\text{x}\%\text{NiO}$ sont préparées en mélangeant des solutions de TiO_2 (Sol-TTIP) et de NiO avec différentes teneurs molaires et en agitant le mélange pendant 1,5 heure. Trois solutions de composés $\text{TiO}_2:\text{NiO}$ sont préparées pour trois (03) concentrations de NiO; $\text{x} = 0, 3$ et 7 .

II.2.5 Dépôt des couches minces de TiO_2 et ses composites par sol-gel

Après la préparation des solutions des TiO_2 et ses composites, nous avons procédé au dépôt des couches minces.

Le procédé de trempage-tirage est utilisé pour le dépôt de couches minces de TiO_2 et des nanocomposites TiO_2/ZnO et TiO_2/NiO sur des substrats de verre en utilisant les dispositifs de dépôt et de traitement thermique qui sont montrés sur la **figure II.17**. Le processus de trempage-tirage (**Figure II.17.a**) des substrats dans la solution s'effectue à la vitesse constante réglée à 1,47 mm/s. La durée du dépôt est environ 45 secondes.

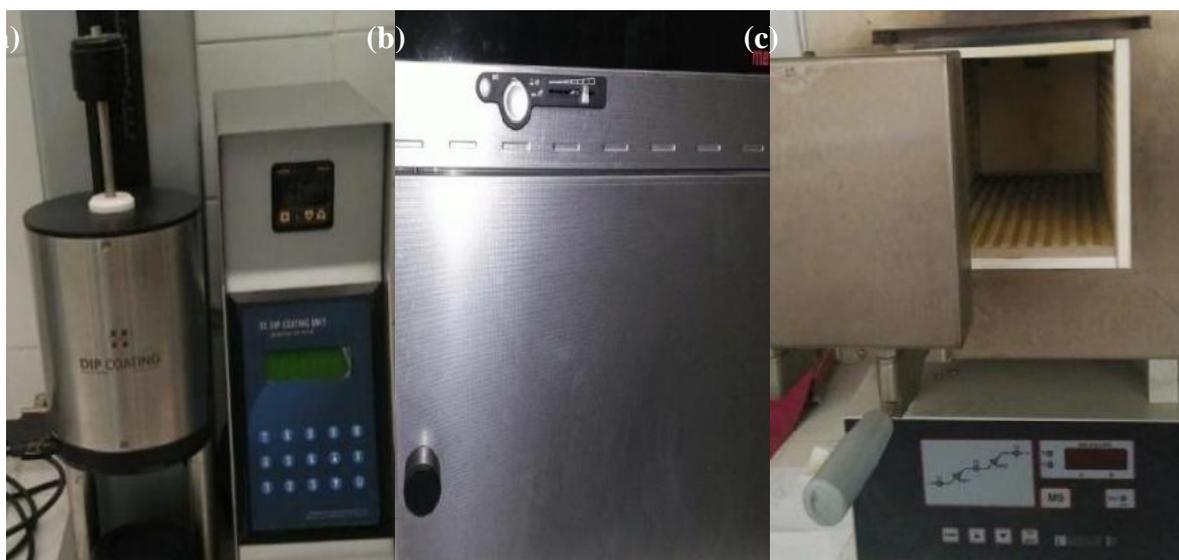


Figure II.14. Dispositifs expérimentaux utilisés pour préparer les films minces

Les échantillons sont séchés à l'air dans une étuve; **Figure II.14.b**, à 100°C pendant 20 min. Le processus de dépôt et de séchage est répété quatre (04) fois pour chaque échantillon.

Tous les films minces préparés par la méthode sol-gel sont soumis à un recuit thermique à l'air dans un four à moufle; **Figure II.14.c**, à 500°C pendant 90min. Les traitements thermiques ont pour objectif la cristallisation des couches minces préparées. Six échantillons, répartis en deux séries, sont ainsi préparés: TiO₂/ZnO avec une teneur molaire de ZnO de 3% (TZ3), 7% (TZ7), 10% (TZ10) et 15% (TZ15), TiO₂/NiO avec une teneur molaire de NiO de 3% (TN3) et 7% (TN7)

II.2.6 Les tests photocatalytiques

Dans cette partie, nous avons utilisé le bleu de méthylène MB; sa formule brute est (C₁₆H₁₈ClN₃S), comme polluant pour étudier l'activité photocatalytique des couches minces préparées.

II.2.6.1. Réacteur de tests photocatalytiques

Le réacteur de la photocatalyse utilisé dans notre travail pour les tests photocatalytiques est montré sur **la figure II.15**. Il est formé de deux parties. La partie supérieure renferme une lampe UV qui émet simultanément deux longueurs d'onde électromagnétiques 247 et 365 nm. Les échantillons et la solution d'eau contenant le polluant BM sont placés dans la partie inférieure sous forme cylindrique.

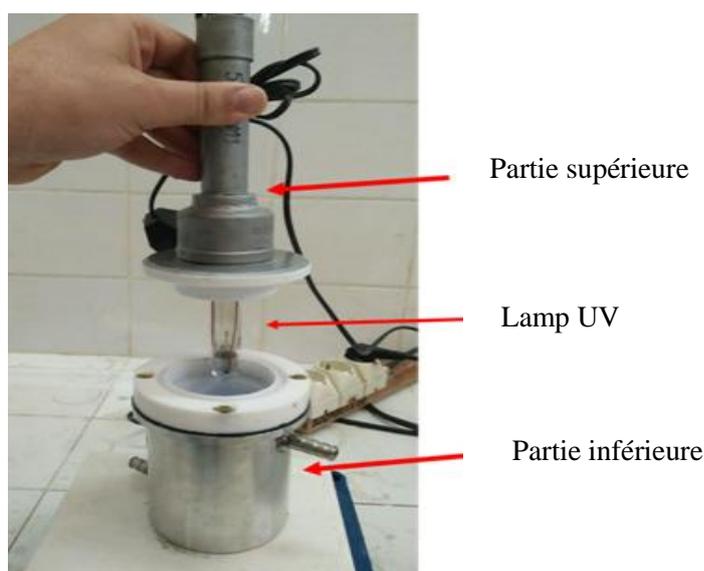


Figure II.15. Réacteur utilisés dans les tests photocatalytiques.

II.2.6.2 Préparation de la solution de MB

La solution du bleu de méthylène BM est préparée en mélangeant 254 ml d'eau distillée pure avec 2,20 mg de poudre de BM et on l'agite ensuite à l'obscurité pendant 60 mn à l'aide d'un agitateur magnétique. La solution obtenue possède une concentration $C_{BM} = 2,50 * 10^{-5}$ mol/l.

II.2.6.3. Mesure de l'activité photocatalytique

Les tests photocatalytiques sont effectués sur les couches minces de TiO₂, TZ7 et TN7 comme matériaux photocatalyseurs en présence de la lumière UV. Un prélèvement de 03 ml est effectué après chaque heure d'exposition, et ce prélèvement est ensuite soumis à des mesures d'absorption optique UV-Vis. Cette procédure est répétée pendant 8 heures.

CHAPITRE III

Résultats & Discussions

Le contenu de ce chapitre est formé de trois parties :

Dans la première partie nous présentons les résultats de l'effet du solvant sur les propriétés structurales, morphologiques et optiques des films de CuO élaborés par la méthode spray pyrolyse.

Dans la deuxième partie nous exposons les résultats de l'effet des paramètres expérimentaux sur les propriétés des couches minces de TiO₂ élaborées par la méthode sol-gel, ainsi que les effets du couplage sous forme des composites avec d'autres oxydes métalliques (ZnO et NiO) sur les propriétés structurales, morphologiques et optiques des couches minces de TiO₂.

La troisième partie est consacrée aux résultats de l'étude de l'applicabilité des couches minces de TiO₂ et ses composites (TiO₂/ZnO, TiO₂/NiO) dans la photocatalyse.

III.1. Etude des couches minces de l'oxyde de cuivre déposées par la méthode spray pyrolyse

Dans cette première partie de ce chapitre, nous étudions l'effet du solvant sur les propriétés structurales, optiques et morphologiques des couches minces de CuO déposées par la méthode spray pyrolyse. Il convient de rappeler que les conditions expérimentales utilisées lors de la préparation des films minces de CuO sont mentionnées dans le chapitre II. Deux solvants différents; en l'occurrence l'eau distillée et le méthanol, sont utilisés tout en fixant la température du substrat à environ 480 °C.

III.1.1 Propriétés structurales

III.1.1.1 Diffraction des rayons X

La figure III.1 représente les diagrammes de diffraction des rayons X de films minces de CuO-W et de CuO-M. Le spectre DRX de CuO-W présente des pics dans les positions angulaires 35.10, 38.40 et 53.30° correspondant respectivement aux plans (002), (111) et (020). L'analyse du spectre associé au film CuO-M montre l'apparition des mêmes raies de diffraction aux angles : 35.40, 38.60 et 53,30°. Le dépouillement des spectres DRX est en bon accord avec la carte standard JCPDS numéro 80-1917 de la phase CuO. En effet, les films obtenus sont de la phase CuO monoclinique. Ces résultats sont bien confortés par ceux de la littérature. En effet, Hussein et al. [117] ont rapportés des pics presque similaires associés à des films CuO préparés par la technique spray pyrolyse à différentes températures. Ils ont conclu la formation de la phase CuO monoclinique. Des spectres DRX similaires ont également été enregistrés par Singh et al. [118] dans leurs travaux sur l'élaboration de CuO par la méthode aérosol. Dans notre étude, aucun pic relatif aux phases Cu ou Cu₂O n'a été détecté (référence à la carte JCPDS n ° 85-1326 pour Cu et à la carte n ° 78-2076 pour Cu₂O). En fait, le diagramme de phases à l'équilibre du système Cu-O est influencé par la température et la pression comme a été indiqué par Al-Kuhaili et al. [119]. Ils ont établi que le CuO est la phase stable dans les deux conditions: la température 1000°C et la pression atmosphérique. Ceci explique le fait que la phase CuO monoclinique est dominante dans nos films minces préparés à 480°C par la méthode spray. L'effet du solvant sur les spectres de diffraction des rayons X est observé pour le pic (020). Ce pic est plus intense dans l'échantillon CuO-M. Cependant, dans les deux échantillons, on observe un léger décalage angulaire des raies (002) et (111) vers les faibles angles par rapport aux valeurs rapportées dans la carte JCPDS n ° 80-1917). Ce décalage peut être attribué aux effets des contraintes de tension comme a été rapporté par Taabouche et al. [120]. Ce changement est plus évident dans le cas de l'échantillon CuO-W.

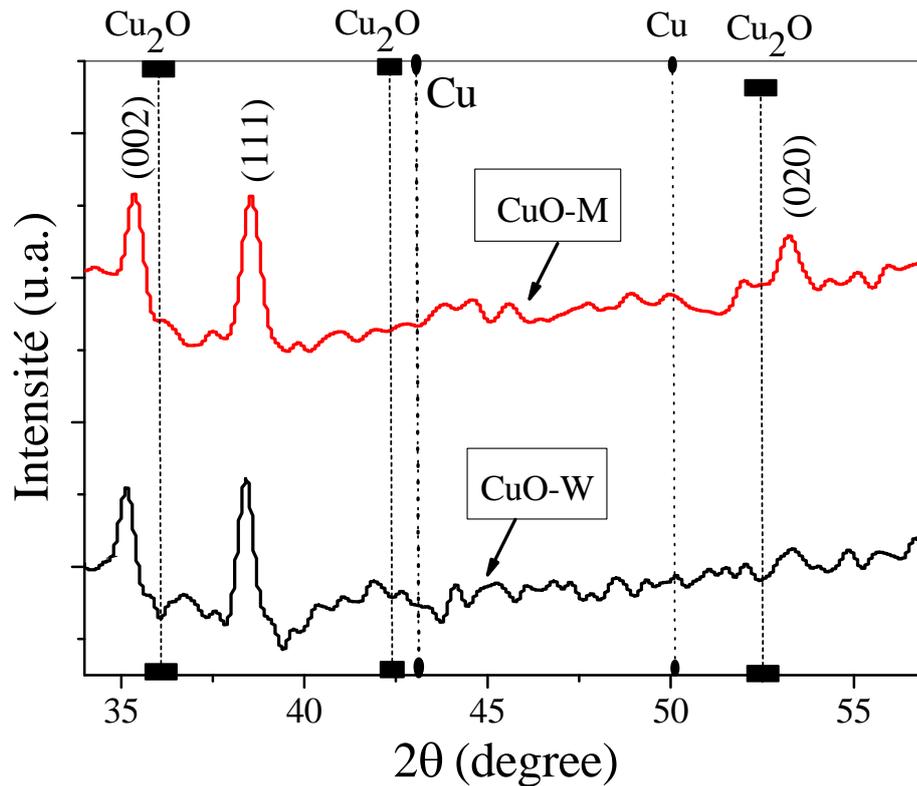


Figure III.1. Analyse DRX de films minces de CuO-W et CuO-M.

III.1.1.2 Analyse μ Raman

La figure III.2 montre les spectres Raman des films minces de CuO préparé avec deux solvants différents, enregistrés dans la gamme spectrale 200-800 cm^{-1} . Les spectres sont composés de trois modes de vibration (A_g et $2B_g$) localisés à 290, 340 et 620 cm^{-1} . Ces modes de vibration sont largement rapportés dans la littérature [121-124]. Ce résultat confirme la formation de la phase de CuO monoclinique pour les deux échantillons. Aucun autre mode de vibration relatif aux autres phases de l'oxyde de cuivre, tel que le Cu_2O , n'est observé dans les mêmes échantillons de CuO [125].

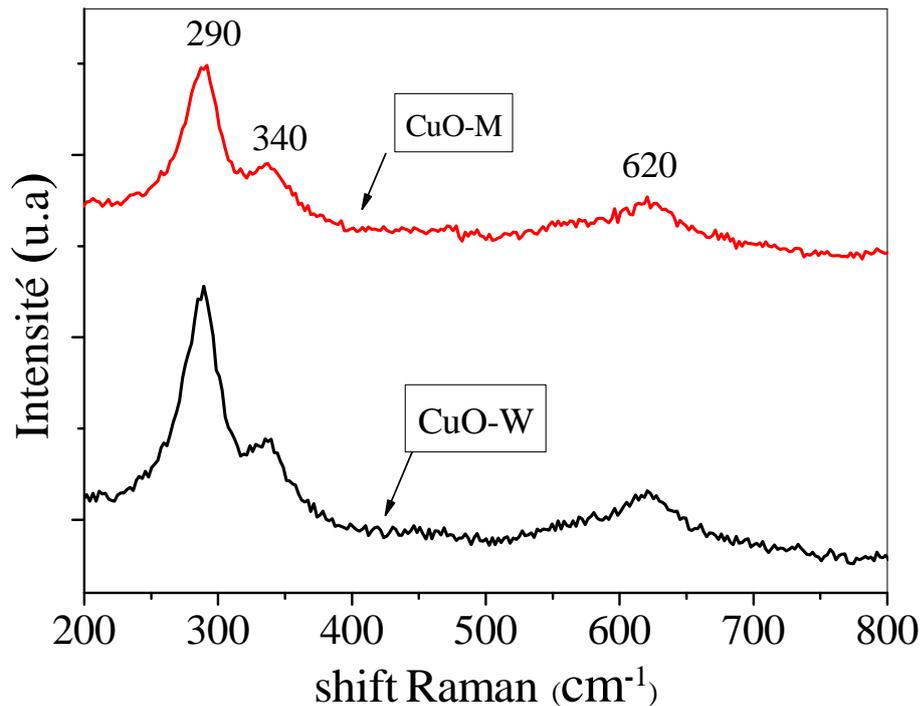


Figure III.2. Spectres Raman de films minces de CuO-W et CuO-M.

III.1.2 Observation MEB

L'observation morphologique par MEB de nos échantillons est rapportée dans **la Figure III.3**. Les deux échantillons présentent une morphologie de surface homogène. Il est facile d'observer que l'échantillon CuO-W est caractérisé par une structure dense avec une granulométrie comprise entre 40 et 160 nm. Ces valeurs de la taille de grains sont comparables à celles obtenues par Daoudi et al. [126] dans leur étude concernant l'élaboration de couches minces de CuO par la méthode SILAR. Les images MEB de l'échantillon CuO-M montrent une structure interconnectée avec des joints de grain non distingués et des pores isolés sur toute la surface. Nous pensons que la viscosité, la tension superficielle et le point d'ébullition du solvant sont les principaux facteurs influant sur la morphologie de la surface. Les valeurs de ces derniers paramètres dans le cas du solvant de l'eau distillée sont supérieures à celles du cas de l'utilisation du méthanol comme solvant qui s'évapore plus rapidement lorsque la solution atomisée se rapproche du substrat préchauffé. Précédemment, Patil et al. [127] ont rapporté que

les solvants alcooliques sont préférables en raison de leur faible tension superficielle et leur faible viscosité, ce qui affecte notablement la morphologie.

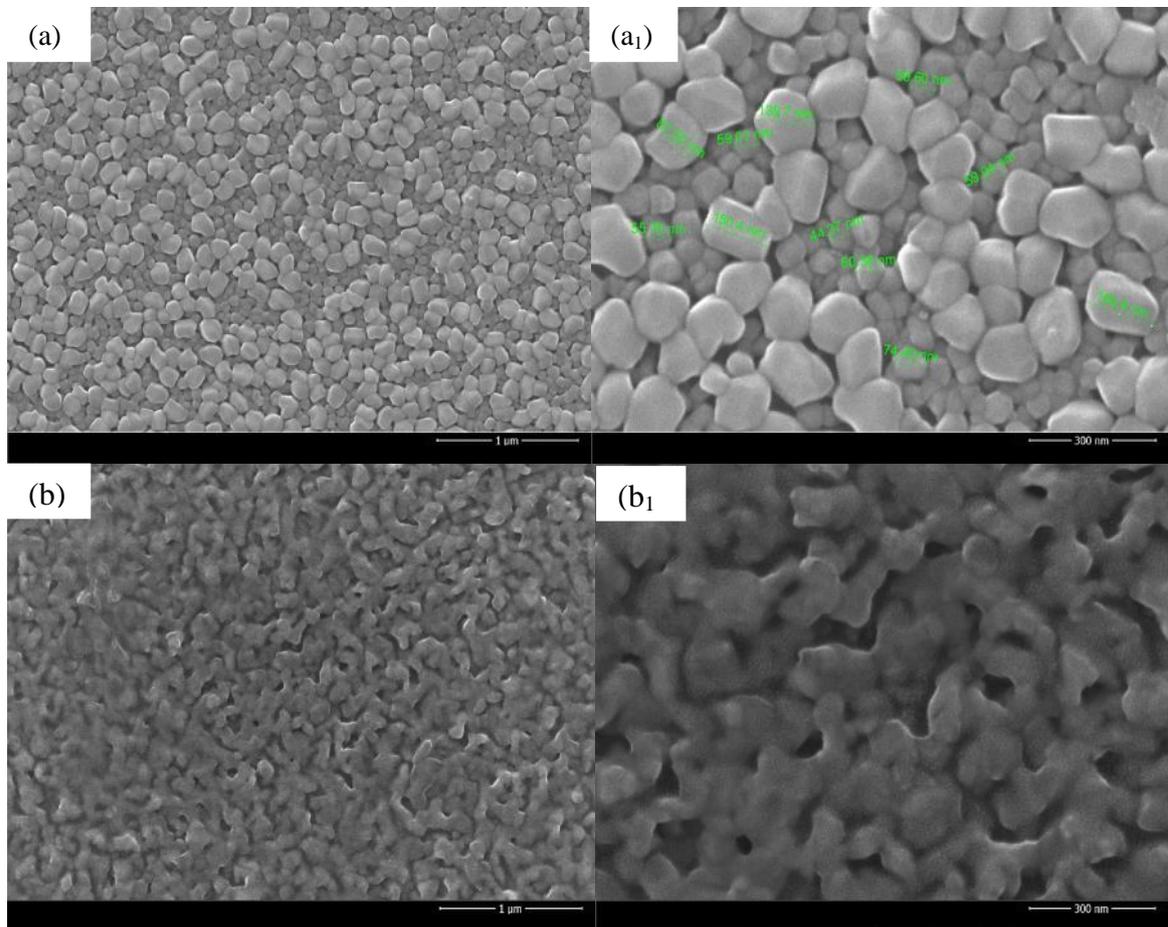


Figure III.3. Images MEB de la surface des couches minces de CuO : CuO-W (a et a₁), CuO-M (b et b₁).

Pour déterminer l'épaisseur de nos films, nous avons effectué des observations MEB latérales (Figure III.4). Les valeurs moyennes des épaisseurs sont environ 110 nm et 208 nm pour les échantillons de CuO-M et CuO-W respectivement. La faible valeur de l'épaisseur dans les films CuO-M pourrait être attribuée à l'évaporation du solvant avant d'atteindre la surface du substrat. Une explication similaire a été avancée par Singh et al. [118]. De plus, nous pensons que la taille des gouttelettes pourrait également influencer sur l'épaisseur. Autrement dit, des grosses gouttelettes comme dans le cas de l'eau distillée vont conduire à des films plus épais, et des petites gouttelettes (cas du méthanol) conduisent à des films plus minces [128].

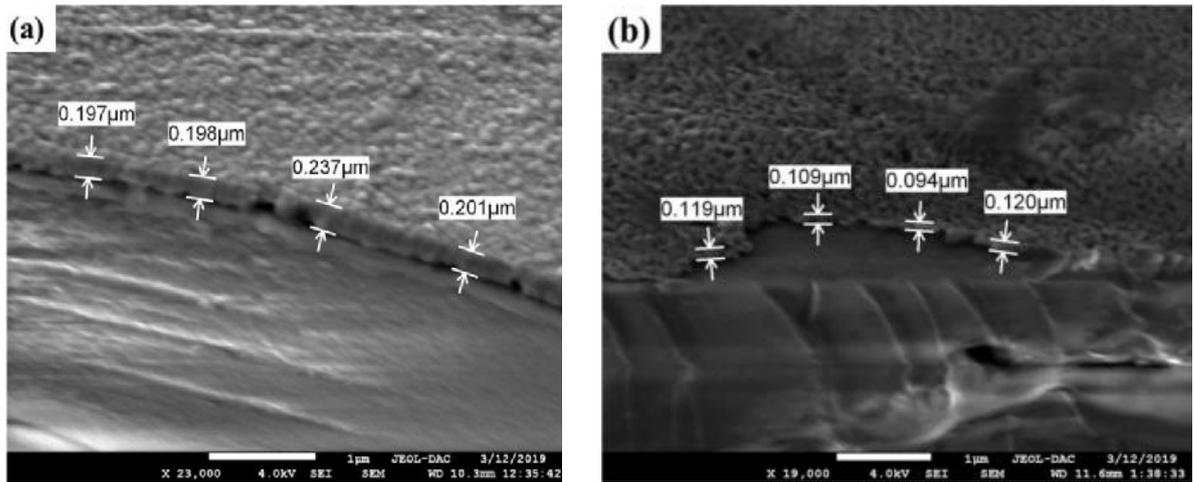


Figure III.4. Images MEB latérales des couches minces de CuO : (a) CuO-W et (b) CuO-M.

III.1.3 Propriétés optiques

III.1.3.1 Transmittance

La Figure III.5 montre les spectres de transmittance optique des films minces de CuO. Lorsque la longueur d'onde croît de 300 à 800 nm, la transmittance augmente quasi linéairement de 10 à 70% pour les films de CuO-M et de 0 à 45% pour le CuO-W. Hussein et al. [129] ont également observé un comportement linéaire dans le spectre de la transmittance (10 à 75%) dans leurs films minces de CuO préparés par la pulvérisation cathodique. Le même comportement a également été observé par Akgul et al. [123]. Cependant, l'épaisseur des films minces préparés est un autre facteur qui influe sur les spectres de la transmittance. Autrement dit, un échantillon mince tel que le CuO-M (110 nm) donne lieu à une transmittance plus élevée, et un échantillon épais tel que le CuO-W (208 nm) conduit à une faible transmittance.

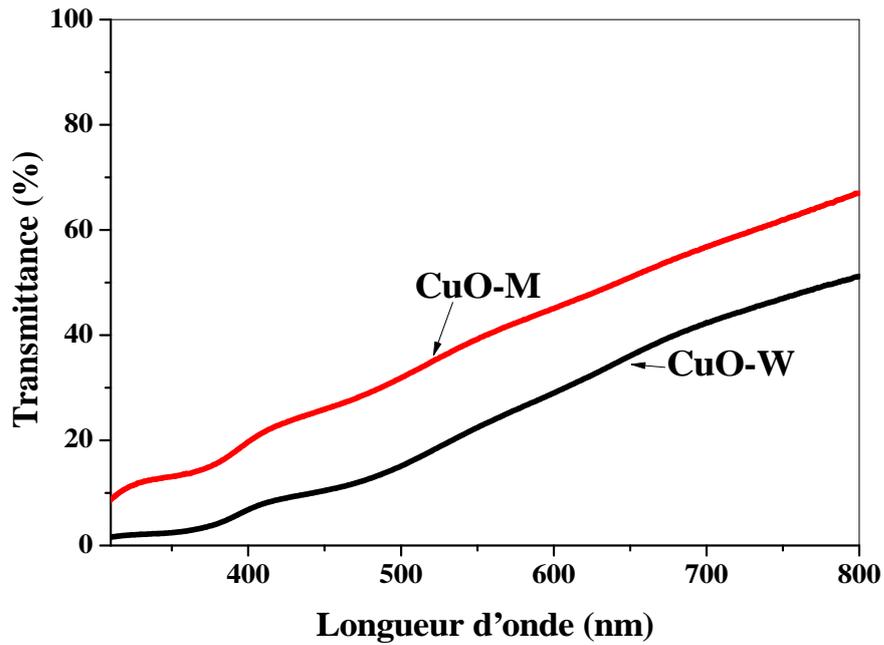


Figure III.5. Courbes de transmittance optique des films minces de CuO-W et CuO-M.

III.1.3.2 Gap optique

Pour déterminer l'énergie de la bande interdite des films minces de CuO, la formule de Tauc est largement utilisée [130] :

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g) \quad (\text{III.1})$$

Où α est le coefficient d'absorption, $h\nu$ est l'énergie du photon, A est une constante, E_g est l'énergie de la bande interdite et n est un nombre indiquant le type de transition. Pour une transition directe, $n=2$ et pour une transition indirecte, $n = 1/2$ [131]. Pour le CuO, on a $n = 2$ (Figure III.6) [132,133].

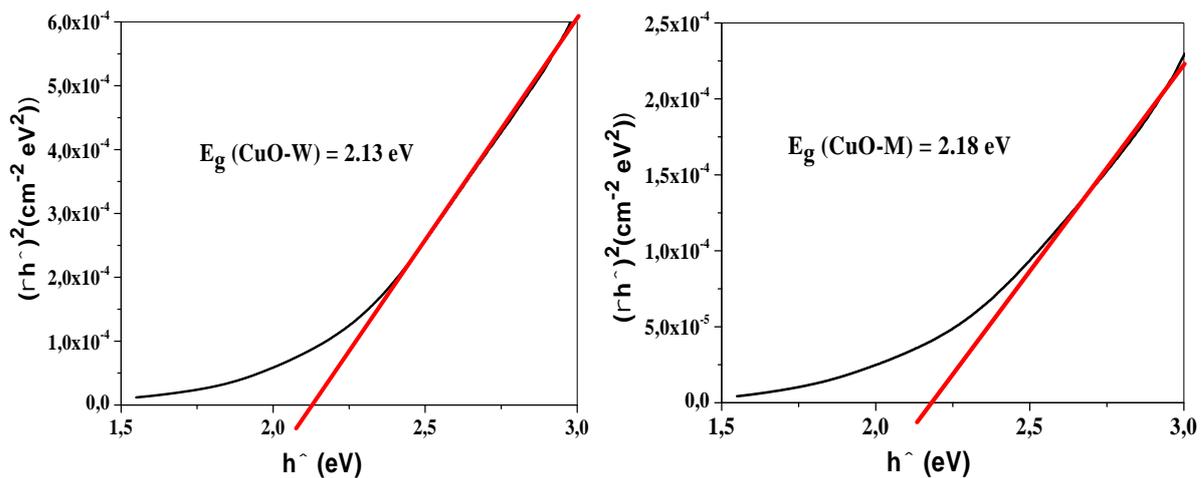


Figure III.6. Tracé de Tauc : $(\alpha h)^2$ en fonction de h des films mince CuO-W et CuO-M.

La valeur de la bande interdite est déduite à l'aide du tracé de Tauc. Elle est 2,13 eV pour le CuO-W et 2,18 eV pour CuO-M. Ces valeurs sont cohérentes avec celles rapportées dans des études précédentes effectuées sur des films minces de CuO [123,129,134].

III.2 Étude des films minces de TiO₂ : Effets des paramètres expérimentaux

Dans cette partie, nous analysons les effets des conditions et des paramètres expérimentaux sur les propriétés structurales, morphologiques et optiques des couches minces de l'oxyde de titane TiO₂ élaborées par la méthode Sol-Gel.

III.2.1 Optimisation des conditions expérimentales pour l'analyse par la spectroscopie Raman

La détection de la lumière Raman diffusée inélastiquement donne des informations sur la structure cristalline, la symétrie, la composition. La qualité des résultats Raman dépend directement du choix de la source laser, de la puissance laser et des lentilles numériques. Pour cette raison, le choix des conditions de travail en spectroscopie Raman est très important.

III.2.1.1 Choix de la source laser

Afin de choisir la source laser la plus adéquate pour l'analyse Raman de nos échantillons, nous avons réalisé des analyses avec trois différentes sources d'excitation; 473, 633 et 785 nm. Les paramètres suivant sont fixes : l'objectif x100, la puissance de laser 100% et le temps d'acquisition 20 secondes. **La figure III.7** représente les spectres Raman des couches minces

de TiO₂ excitées à l'aide de différentes sources laser. L'analyse par la source laser 473 nm conduit à l'apparition des modes de vibration de la phase Anatase localisés à 144, 196, 398, 515 et 640 cm⁻¹. Ces valeurs se rapprochent parfaitement de celles publiées dans la littérature [135]. L'analyse par les deux excitatrices 633 nm et 785 nm induit une diminution de l'intensité diffusée, notamment pour la bande de vibration principale.

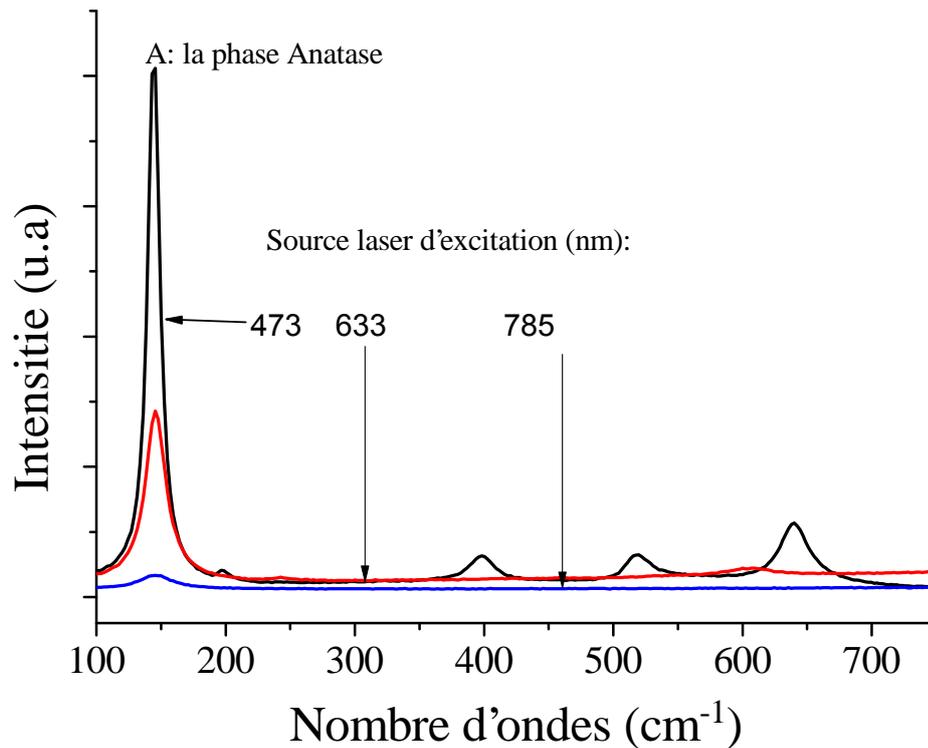


Figure III.7. Spectres Raman d'un film mince de TiO₂ analysé par utilisation de différentes sources de laser : (a) 473, (b) 633 et (c) 785 nm.

L'augmentation de l'intensité du signal Raman avec la diminution de la longueur d'onde du laser est tout à fait normale car il est bien connu que le phénomène de diffusion Raman (intensité diffusée inélastiquement) est proportionnel à $1/\lambda^4$ [136].

Il convient de noter que les changements de la longueur d'onde n'influent pas sur les positions des modes de vibration de la phase TiO₂ anatase.

Pour la suite de notre travail, nous nous sommes limités à la source de longueur d'onde 473 nm.

III.2.1.2 Choix de la puissance laser

La puissance du laser est un critère important dans l'analyse Raman. En effet, une puissance trop grande pourrait échauffer et dégrader l'échantillon. Cette dégradation n'est pas toujours visible à l'œil nu et peut correspondre à des transformations structurales [137]. A cet effet, nous avons excité les films minces de TiO₂ en utilisant cinq différentes puissances laser, à savoir : 5, 10, 25, 50 et 100%. Les paramètres suivants sont fixés : l'objectif x100, l'excitatrice est 473 nm et le temps d'acquisition est 20 secondes. **La figure III.8** montre que les spectres Raman des films minces de TiO₂ enregistrés pour différentes puissances laser. Ces spectres sont caractérisés par les modes vibratoires de la phase d'anatase cités précédemment. L'intensité de ces modes augmente quand la puissance de laser augmente.

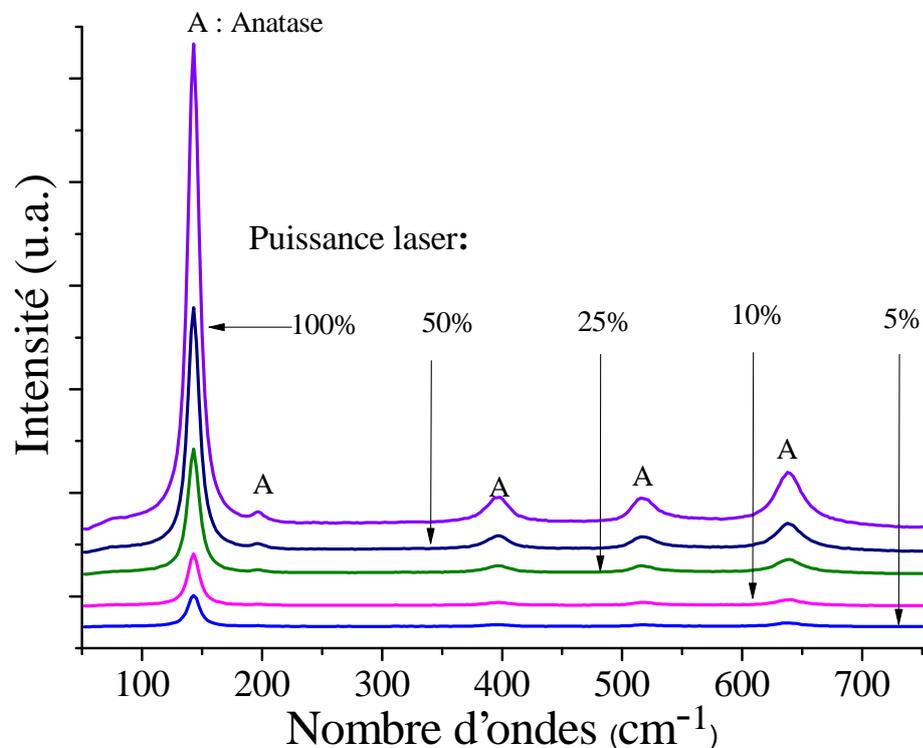


Figure III.8. Spectres Raman des couches minces de TiO₂ obtenus avec différentes puissances laser : 5, 10, 25, 50 et 100%.

Il est clair que les grandes valeurs de la puissance laser entraînent l'augmentation de l'intensité du spectre Raman. Dans ce contexte, l'application d'une puissance laser sur un échantillon provoque un échauffement. Cet échauffement génère une densité d'énergie lumineuse en kw/cm^2 (radiation power). Si l'on fait intervenir la relation de conversion entre unités le Watt et le Joule, on trouve que cette grandeur porte la dimension d'un flux (J/s.cm^2). Autrement dit, la densité d'énergie n'est qu'un flux électromagnétique résultant de

l'échauffement thermique par la source laser. Apparemment, ce flux augmente la sensibilité du détecteur vis-à-vis la lumière diffusée et le système d'affichage montre des spectres plus intenses. L'intensité Raman atteint son maximum avec une puissance laser de 100%, en gardant les autres paramètres de travail fixes. Il convient de dire que l'échauffement thermique, même avec une grande puissance n'influe pas beaucoup sur l'état de l'échantillon (dégradation) puisque le TiO_2 est considéré comme un matériau céramique.

III.2.1.3 Choix de l'objectif

Pour mieux choisir l'objectif optique, nous avons illuminé nos échantillons à l'aide de deux objectifs différents ; x10 et x100. Nous avons fixés les paramètres suivants : l'excitatrice est 473 nm, la puissance laser est 100% et le temps d'acquisition est 20 secondes. Les spectres Raman obtenus sont donnés dans la figure suivante.

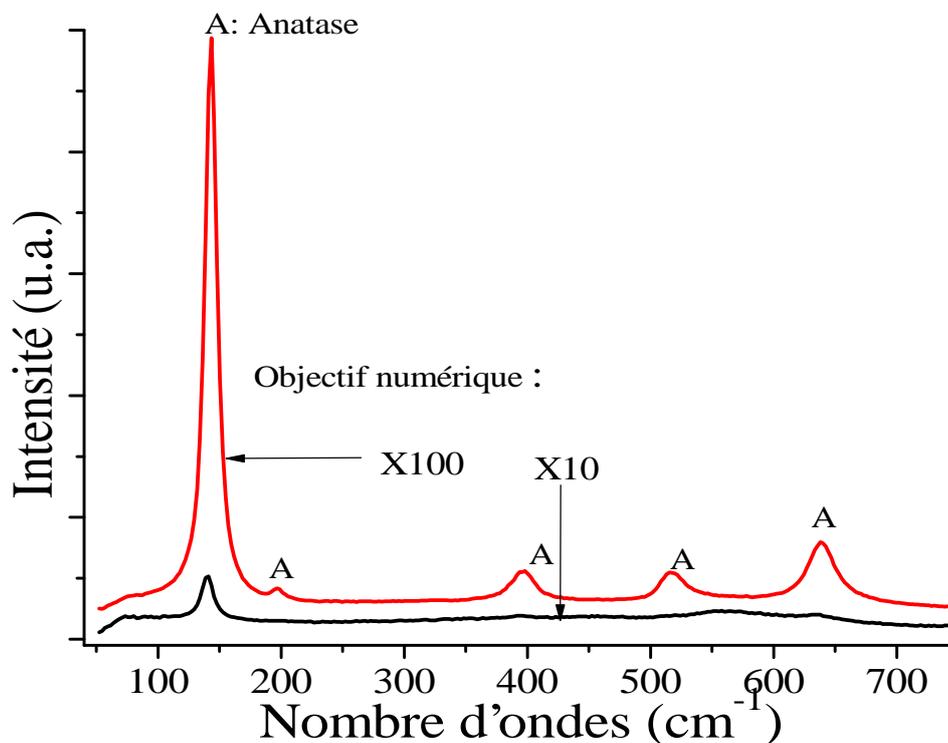


Figure III.9. Spectres Raman des couches minces de TiO_2 analysées avec deux objectifs : x10 et x100.

L'utilisation d'un objectif numérique plus haut conduit à une intensité Raman plus élevée. Cela peut être expliqué par le fait de l'angle solide de collection est plus grand dans le cas d'un objectif plus haut (x100), comme c'est illustré dans la **Figure III.10**. Cependant, la taille du spot laser au niveau de l'échantillon et le volume d'échantillonnage sont plus importants dans le cas d'un petit objectif numérique (x10). La taille du spot (D) peut être déterminée à partir de la relation suivante [135] :

D=1,22 / NA

III.2

Ou est l'excitatrice, $NA=n.\sin\theta$ est l'ouverture numérique de l'objectif, n est l'indice de réfraction de la lentille et θ est l'angle solide de collection. Après le calcul; la taille du spot est $0,64 \mu\text{m}$ pour l'objectif x100 et $2,31 \mu\text{m}$ pour x10.

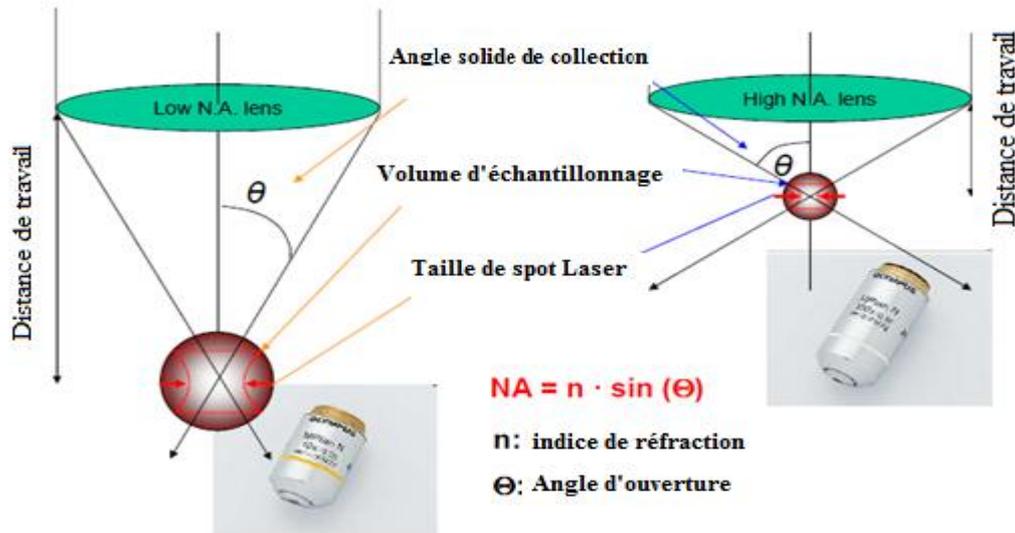


Figure III.10. Objectifs utilisés : x10 et x100.

En réalité, il existe un autre paramètre qui peut influencer sur l'intensité Raman et qui a été déjà abordé dans la section précédente. Il s'agit de l'échauffement thermique qui s'avère être important dans le cas d'un objectif numérique élevé.

Les spectres de la **Figure III.9** montrent que l'utilisation de l'objectif x100 permet d'enregistrer les modes de vibration de la phase Anatase 144, 196, 398, 515 et 640 cm^{-1} . Par contre, l'utilisation de l'objectif x10 nous offre les modes de vibration Anatase mais avec une intensité fortement réduite. Dans ce qui suit on utilise l'objectif numérique x100.

En conséquence; les paramètres optimaux pour l'analyse Raman des couches minces de TiO_2 et des nanocomposites à base de TiO_2 sont les suivants : la longueur d'onde est 473 nm, la puissance laser est 100% et l'objectif utilisé est x100.

III.2.2 Conditions expérimentales relatives à la chimie sol-gel

En général, les conditions d'élaboration des films minces de TiO_2 par voie sol-gel peuvent grandement influencer sur les différentes propriétés de ces films. Par conséquent, il est essentiel d'étudier les propriétés structurales et optiques de ces couches en fonction des conditions de leur préparation.

III.2.2.1 Étude de la solution de dépôt

Comme il a été mentionné précédemment dans le 2^{ème} chapitre, nous avons préparé deux solutions différentes : l'une utilise le TTIP (Sol_TIPT) et l'autre utilise n-butoxyde (Sol_n-butoxyde) comme deux différents précurseurs de Ti.

a) Analyse Raman

La figure III.11 montre l'évolution des spectres Raman des couches minces de TiO_2 élaborées à partir des solutions Sol_TIPT et Sol_n-butoxyde. Les courbes Raman obtenus sont caractérisés par les modes de vibration de la phase Anatase qui sont localisés dans les mêmes positions citées précédemment : 144, 196, 398, 515 et 640 cm^{-1} .

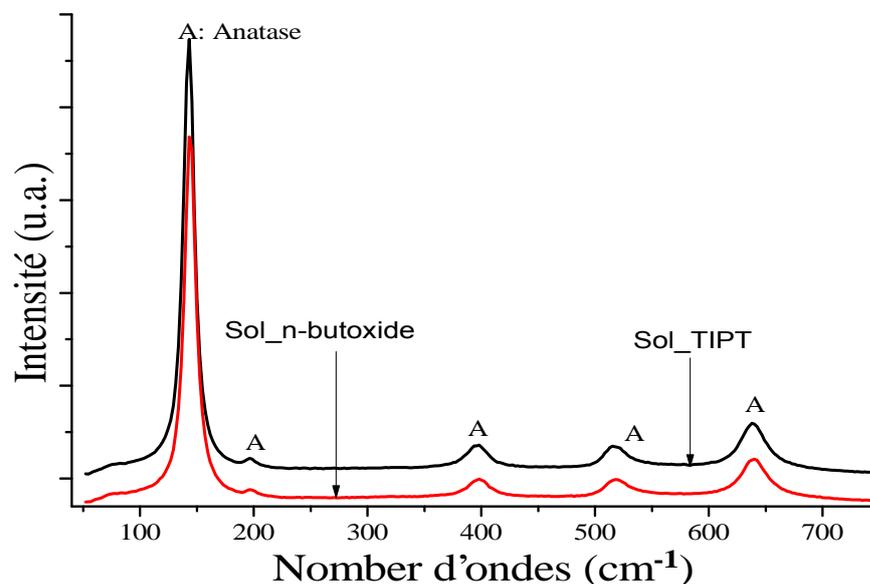


Figure III.11. Spectres Raman des films minces de TiO_2 élaborés à partir des solutions Sol-TIPT et Sol_n-butoxyde.

Cependant ; on observe que le mode de vibration principal (144 cm^{-1}) est un peu plus intense dans le cas des couches minces de TiO_2 élaborés à partir du Sol-TIPT. Cela peut être expliqué par les différences de cristallinité et de porosité entre les deux films.

b) Guidage Optique

L'investigation des propriétés de guidage optique des couches minces de TiO_2 a été réalisée en utilisant la spectroscopie de lignes noires (m-lines), basée sur un coupleur à prisme comme a été décrit dans le deuxième chapitre.

La **figure III. 12** représente les modes guidés dans les deux polarisations de TiO_2 préparé en utilisant deux solutions différentes; Sol-TIPT et Sol_n-butoxide. Le faisceau laser a permis l'excitation d'un seul mode guidé pour les deux polarisations ; TE_0 et TM_0 . Ces mono-modes présentent des profils de réflectivité fins et intenses, ce qui indique un bon confinement de la lumière dans le guide et, par conséquent, on peut s'attendre à avoir des faibles pertes optiques pour les deux types de couches minces élaborées[135]. Cela signifie que la surface des couches de TiO_2 est lisse puisque les conditions de couplage sont fortement dépendantes de la rugosité de la surface des films [138].

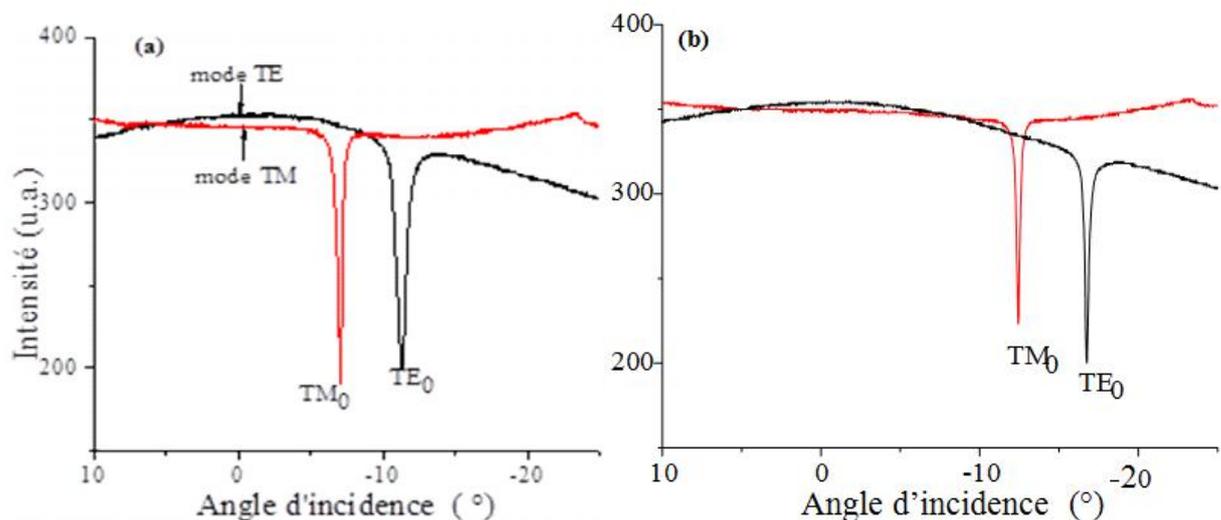


Figure III.12. Modes guidés dans les films minces de TiO_2 élaborés avec différentes solutions : (a) Sol- TIPT et (b) Sol_n-butoxide.

Cependant, la détermination des paramètres optogéométriques n_{TE} et n_{TM} et l'épaisseur de la couche exige la connaissance d'au moins deux indices effectifs (excitation de deux modes guidés). Pour s'affranchir ce problème, il est nécessaire d'appliquer l'hypothèse isotopique des indices ($n_{\text{TE}} = n_{\text{TM}}$). Les paramètres optogéométriques obtenus sont regroupés dans le **Tableau III.1**. La valeur de l'indice des films minces de TiO_2 élaborés par le Sol_n-butoxide est faible (2,04) par rapport à celle des films préparés par le Sol_TIPT (2,11). Probablement, cela est attribué aux différences de cristallinité entre les deux films[138]. En plus, la polarisabilité électronique pourrait être un autre facteur qui acte dans le même sens. En d'autres termes, la polarisabilité électronique des films élaborés par le Sol_TIPT est supérieure à celle des films

élaborés par le Sol_n-butoxide. Dans ce contexte, l'augmentation de la polarisabilité électronique induit une augmentation dans la constante diélectrique ; celle-ci va conduire aussi à une augmentation de l'indice de réfraction.

Tableau III.1. Epaisseur et indice de réfraction de TiO_2 élaboré avec les solutions TIPT et n-butoxide.

Sol_Précurseur	Épaisseur (± 0.1 nm)	Indice de réfraction ($\pm 10^{-4}$)
Sol_TIPT	194,5	2,1102
Sol_n-butoxide	146,6	2,0389

Bien que les films de TiO_2 élaborés par le Sol_n-butoxide augurent de bonnes propriétés, nous allons accomplir le reste de notre travail en se basant sur le TiO_2 élaborés par le Sol_TIPT pour les raisons suivantes :

- L'élaboration de Sol_n-butoxide est un peu compliquée par rapport au Sol_TIPT.
- Le Sol_n-butoxide est instable et les conditions de dépôt ne sont pas toujours contrôlables. Par conséquent, il est difficile de reproduire les mêmes échantillons dans les mêmes conditions. Le Sol_n-butoxide est basée sur une chimie sol-gel aqueuse, ce qui explique la sensibilité envers l'humidité et surtout l'environnement immédiat.
- La durée de stabilité du Sol_n-butoxide avant le dépôt des films mince est relativement longue (minimum 48 heures). Alors que le Sol_TIPT est à utiliser immédiatement.
- La durée de vie de Sol_n-butoxide est un peu courte par rapport à celle de Sol_TIPT.
- Il est plus facile pour le Sol_TIPT de contrôler la concentration à travers le précurseur et l'abaisseur de viscosité (le méthanol par exemple).

III.2.2.2 Effet de la concentration en isopropoxyde de titane (TTIP)

Pour étudier l'effet de la concentration du précurseur TTIP sur les propriétés structurales et du guidage optique, on a élaboré une série de couches minces de TiO_2 avec différentes concentrations de TTIP, à savoir : C_1 , $0,84C_1$ et $0,69C_1$

a) Analyse Raman

La figure III.13 illustre l'évolution des spectres Raman de films minces de TiO_2 élaborés

à différentes concentrations de TTIP. Les spectres Raman sont caractéristiques de la phase Anatase avec les modes de vibration cités précédemment : 144, 196, 398, 515 et 640 cm^{-1} .

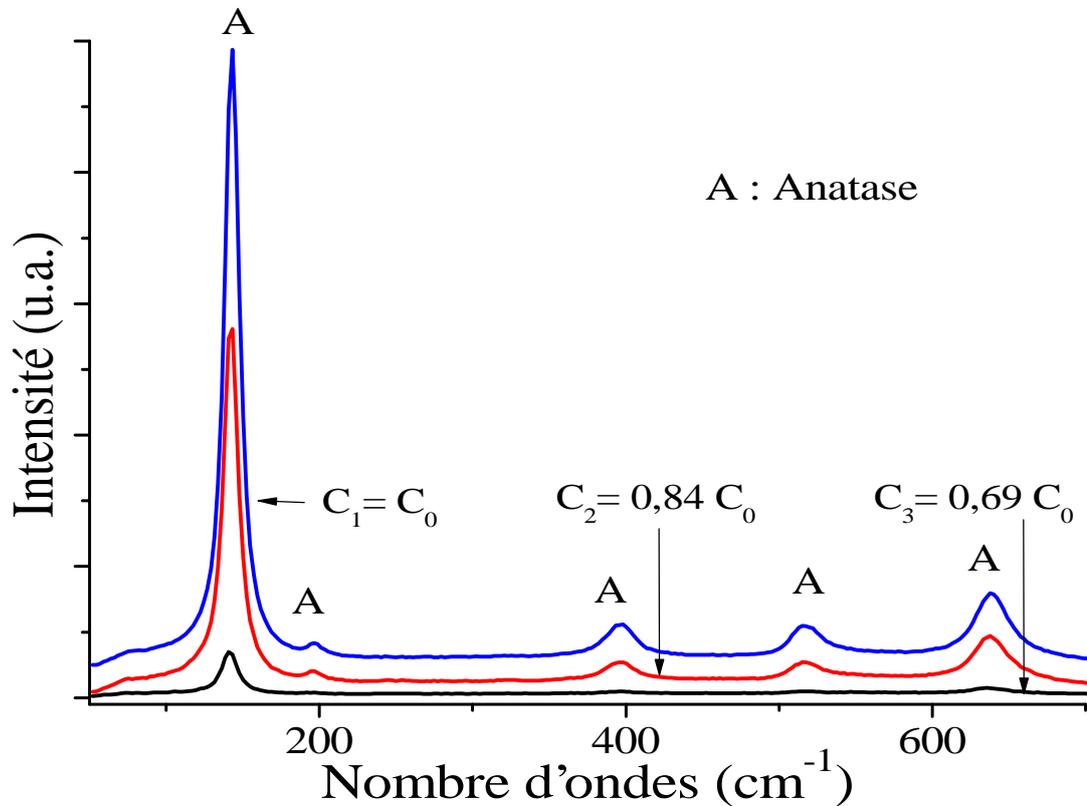


Figure III.13. Spectres Raman des films minces de TiO_2 élaborés à différentes concentrations en variant la quantité de TTIP.

L'effet de la concentration du précurseur TTIP est très évident à travers notamment la diminution de l'intensité des pics Raman associés aux modes de vibration lorsqu'on réduit sa concentration. Il est important de noter que la concentration n'influe pas sur les positions des modes vibratoires.

b) Guidage Optique

La figure III.14 montre l'effet de la concentration en TTIP sur les propriétés de guidage optique des films de TiO_2 . On voit clairement que les trois concentrations conduisent à un seul mode guidé pour chacune des deux polarisations (un mode transverse électrique TE_0 et un mode transverse magnétique TM_0).

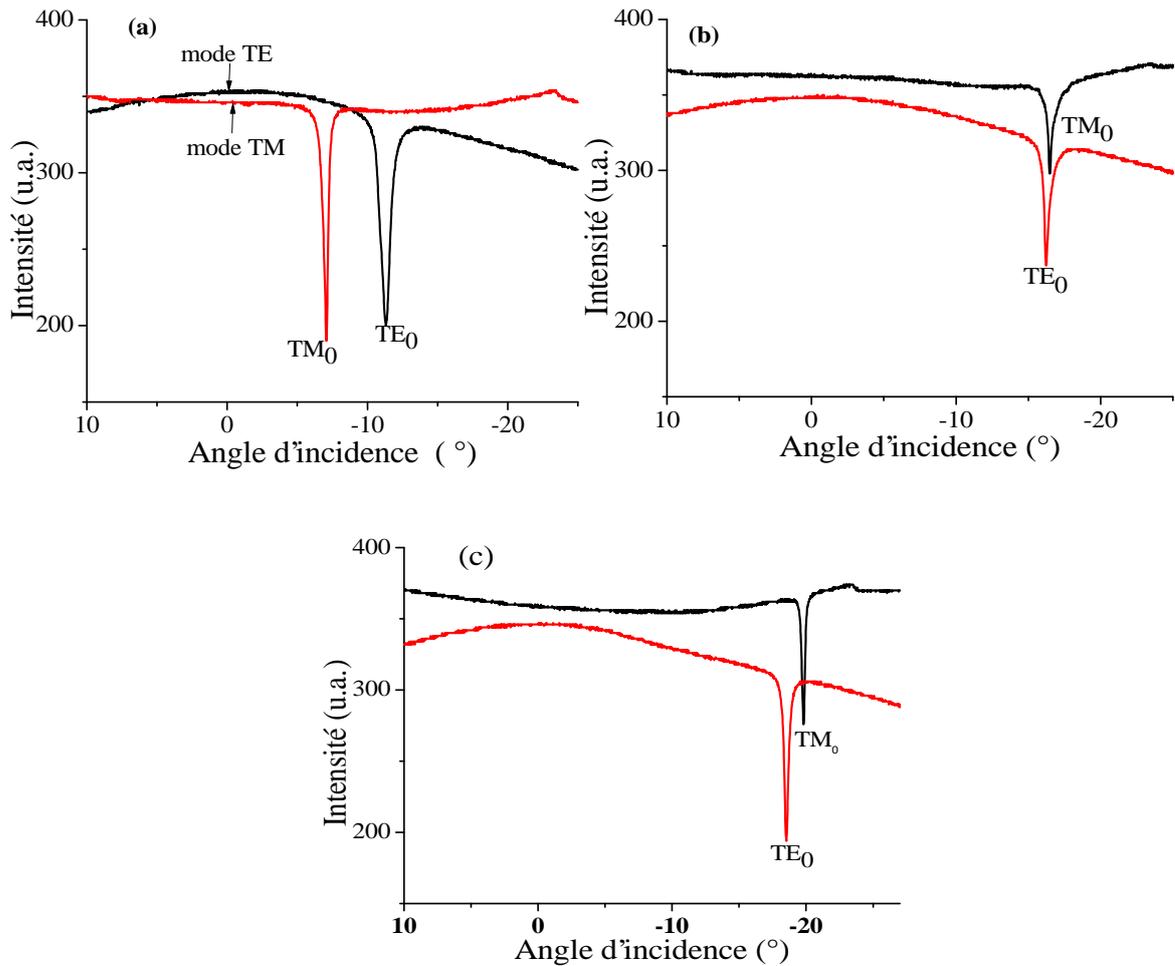


Figure III.14. Modes guidés des films minces de TiO₂ élaborés à différentes concentrations de TIPT : (a) C₁, (b) 0,84 C₁ et (c) 0,69 C₁.

L'effet du précurseur TTIP sur les paramètres optogéométriques des films TiO₂ est mis en évidence à travers les résultats expérimentaux regroupés dans le **Tableau III.2**.

Tableau III.2. Effet de TTIP sur les paramètres optogéométriques des échantillons de TiO₂

Échantillon	Épaisseur (± 0.1nm)	Indice effectif N(TE ₀) (±10 ⁻⁴)	Indice effectif N(TM ₀) (±10 ⁻⁴)	Indice de réfraction n (±10 ⁻⁴)	Porosité (%)
C₁	194,6	1,8731	1,7297	2,1102	35,47
0,84C₁	144,8	1,8048	1,6067	2,1358	33,42
0,69 C₁	126,1	1,7747	1,5629	2,1570	31,74

D'après ce tableau, on constate que l'indice de réfraction augmente avec la diminution de la concentration de la solution en TTIP. Cela peut être expliqué par la

densification de la couche mince qui résulte de la diminution de l'épaisseur et, par conséquent les pores. La même explication a été rapportée par PSM. Saad et al.[139] dans leur étude sur l'effet de la molarité sur les propriétés des films de TiO₂ élaboré par voie sol-gel.

Les valeurs déduites de l'indice de réfraction se rapprochent parfaitement de celles rapportées dans les littératures [140], indiquant la validité de l'approche de l'isotropie des indices. L'évolution de l'indice de réfraction est confirmée par le calcul du taux de porosité grâce à la formule suivante [141]:

$$\text{porosity} = \left(1 - \frac{n^2 - 1}{n_d^2 - 1} \right) \cdot 100\% \quad (\text{III.2})$$

Où:

n_d : est l'indice de réfraction sans pores ($n_d = 2,52$) [142].

n : est l'indice de réfraction des couches minces poreuses.

On remarque que la porosité dépend de l'inverse de l'indice de réfraction. Les résultats sont donnés dans le **Tableau III.2**.

III.2.2.3. Effet du méthanol

a) Analyse Raman

La **figure III.15** illustre l'évolution des spectres Raman de films de TiO₂ préparés à différentes concentrations en variant le volume du méthanol de telle sorte on obtient les mêmes concentrations molaires de la section précédente.

On observe que l'évolution des spectres Raman est similaire à celui de la section précédente.

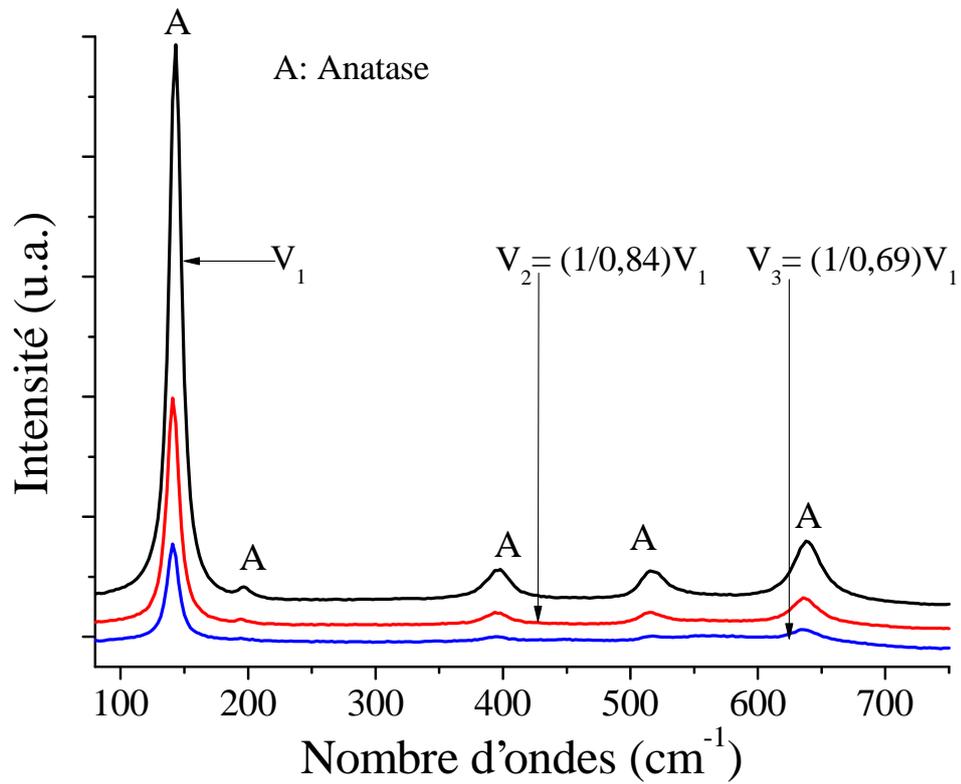


Figure III.15. Spectres Raman des films minces de TiO_2 élaborés à différentes concentrations en variant le volume du Méthanol : (a) V_1 , (b) V_2 et (c) V_3 .

b) Guidage optique

D'après **La figure III.16**, les échantillons sont des guides d'ondes monomodes. Pour déterminer les paramètres optogéométriques, il est impératif d'adapter également la supposition isotopique des indices ($n_{\text{TE}} = n_{\text{TM}}$).

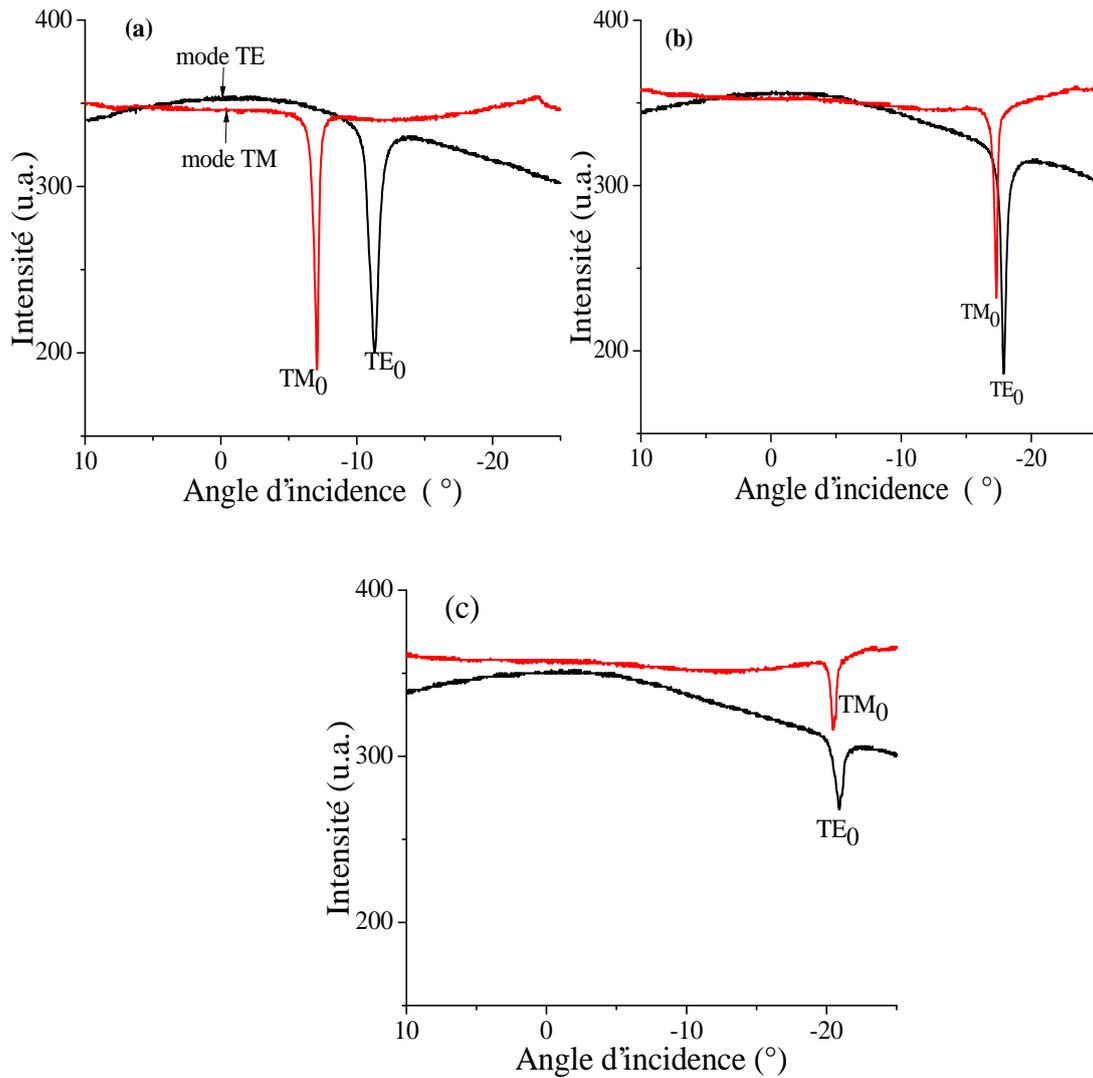


Figure III.16. Modes guidés des films minces de TiO_2 élaborés à différentes concentrations en variant la quantité de Méthanol : (a) $V_1=55\text{ml}$, (b) $V_2=(1/0.84)V_1$ et (c) $V_3=(1/0.69)V_1$.

Le **Tableau III.3** montre l'effet du Méthanol sur les paramètres optogéométriques.

Tableau III.3. Effet du Méthanol sur les paramètres optogéométriques des échantillons de TiO_2 .

Échantillon	Épaisseur ($\pm 0,1\text{nm}$)	Indice effectif $N(\text{TE}_0)$ ($\pm 10^{-4}$)	Indice effectif $N(\text{TM}_0)$ ($\pm 10^{-4}$)	Indice de réfraction ($\pm 10^{-4}$)	Porosité (%)
V1	194,5	1,8731	1,7297	2,1102	35,46
(1/0,84)V1	145,5	1,7828	1,5960	2,1089	35,57
(1/0,69)V1	128,2	1,7430	1,5538	2,1111	35,40

Il est facile de constater que l'évolution de l'indice de réfraction est très faible par rapport à la variation observée dans le cas de TTIP. Cela peut être expliqué par le fait que le méthanol n'est qu'un abaisseur de viscosité et il ne contribue pas dans les réactions « hydrolyse – condensation ». Dans le cas de TTIP, le précurseur est l'élément déclenchant dans ce type de réaction où son rôle est décisif.

III.3 Étude des nanocomposites à base de TiO_2

III.3.1 Nanocomposite TiO_2/ZnO

III.3.1.1 Analyse Raman

La figure III.17 montre l'effet de l'addition de l'oxyde métallique ZnO sur les propriétés structurales de TiO_2 . En effet, les spectres Raman des films minces de TiO_2 pur et couplé avec ZnO : T, TZ3, TZ7, TZ10 et TZ15 montrent que les modes de vibration de la phase anatase sont caractéristiques du film de TiO_2 .

Les pics Raman qui apparaissent à 144, 515 et 640 cm^{-1} sont attribués aux vibrations Eg, A1g et B2g de l'anatase TiO_2 respectivement. Lorsque le ZnO est rajouté, on constate une évolution notable des spectres Raman. L'addition de ZnO avec un pourcentage de 3% (TZ3) induit la diminution de l'intensité des modes de vibration de TiO_2 , indiquant clairement l'influence de ZnO sur la diffusion inélastique de la lumière, même si ZnO se trouve en faible quantité.

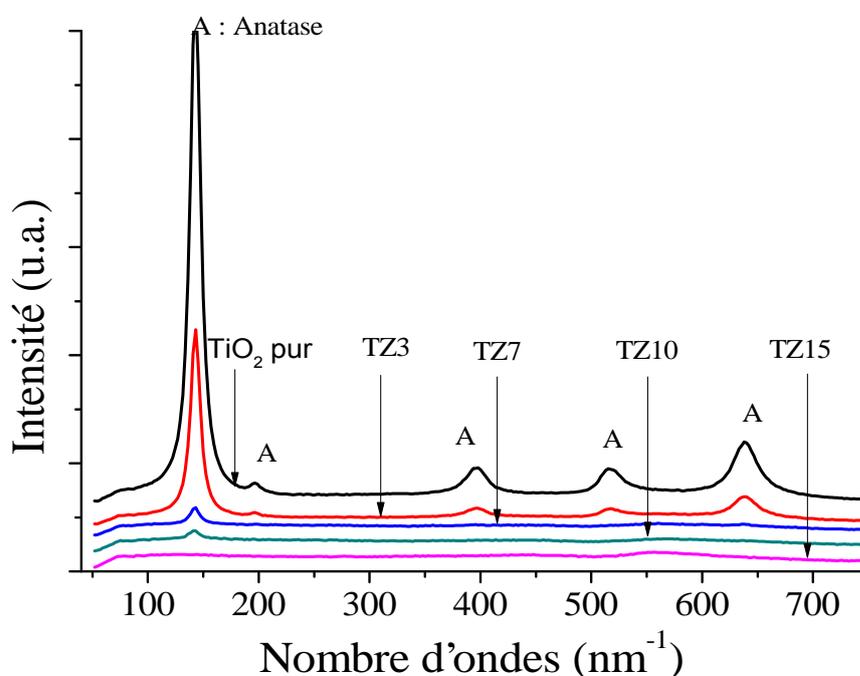


Figure III. 17. Spectres Raman des films minces de TiO_2 et ses composés : (a) T, (b) TZ3, (c) TZ7, (d) TZ10 et (e) TZ15.

Un pourcentage de 7%.mol (TZ7) accentue davantage la diminution de l'intensité Raman, comme on peut l'observer pour le mode de vibration fondamentale de TiO_2 . Les autres modes de vibrations de TiO_2 sont quasiment disparus. Concernant les échantillons TZ10 et TZ15, on observe une même évolution de leurs spectres Raman. La bande de vibration principale persiste mais diminue en intensité jusqu'à sa disparition dans le cas de l'échantillon TZ15.

Nous remarquons que l'intensité des modes vibratoires, notamment le pic fondamental, décroît avec l'augmentation de la proportion molaire de ZnO, ce qui indique que le ZnO favorise la destruction de la structure cristalline du TiO_2 . Ce comportement de l'intensité des pics de l'Anatase a été rapportée auparavant dans la littérature. En effet, dans leur étude portant sur les nanocomposites de TiO_2/NiO élaborés par voie sol-gel, A. Shama et al. [143], ont remarqué que l'intensité des pics de l'Anatase diminue quand la teneur de NiO augmente. Ils ont expliqué ce comportement par la grande différence de valence entre Ni^{2+} et Ti^{4+} . Cela s'explique également par le fait que le rayon ionique de Ti^{4+} (0,64 Å) est proche de celui de Zn^{2+} (0,74 Å), ce qui entraîne une distorsion importante du réseau cristallin et la formation d'une structure amorphe. Le même comportement de l'intensité des pics de TiO_2 a été également mentionné par W. Saidi et al. [144] dans leurs travaux sur des nanocomposites $\text{TiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ élaborés aussi par voie sol-gel. Ils ont attribué cette diminution de l'intensité avec la teneur de B_2O_3 au fait que l'oxyde de bore (B_2O_3) favorise la formation d'une structure amorphe et aussi pour les bonnes propriétés de fusion (better melting) de TiO_2 .

Cependant, aucun décalage dans la position des pics n'est noté, ce qui indique que les composites synthétisés sont exempts de défauts. Habituellement, les défauts tels que les lacunes en oxygène et le zinc interstitiel devraient être caractérisés par la présence du pic à 580 cm^{-1} . Un tel pic n'apparaît pas, ce qui peut attester de la bonne qualité des nanocomposites TiO_2/ZnO .

III.3.1.2. Observation MEB

Afin d'étudier l'effet de ZnO sur les propriétés morphologiques de TiO_2 , nous avons effectué des analyses par microscope électronique à balayage (MEB) des échantillons de TiO_2 , $\text{TiO}_2/(x\%)\text{ZnO}$ avec ($x=3, 5, 7$ et 10 en mole). Les résultats de l'observation sont montrés à la **figure III.18**. Les images MEB permettent de constater que la morphologie de tous ces échantillons est homogène et de taille de grain uniforme. En effet, la micrographie de l'échantillon TiO_2 pur (**Figure III.18 a**) révèle une surface lisse et uniforme. Tandis que l'image MEB de TZ3 (**Figure III.18.b**) est formée de grains de 30 à 100 nm de long et de 10 à 20 nm de diamètre, noyés dans une phase continue qui peut être une phase amorphe.

Parmi les échantillons synthétisés, la plus grande taille moyenne des particules est relative au TiO_2 pur, et la plus petite taille moyenne des particules est associée à l'échantillon TZ10 (**Figure III.18.d**). Cela signifie qu'une faible quantité de ZnO réduit la vitesse de croissance des nanoparticules de TiO_2 . D'autre part, une teneur plus élevée de ZnO provoque un processus de déformation de la structure cristalline de TiO_2 et peut conduire à un état amorphe de la couche TiO_2 . Les observations par MEB sont en bon accord avec les analyses par spectroscopie Raman.

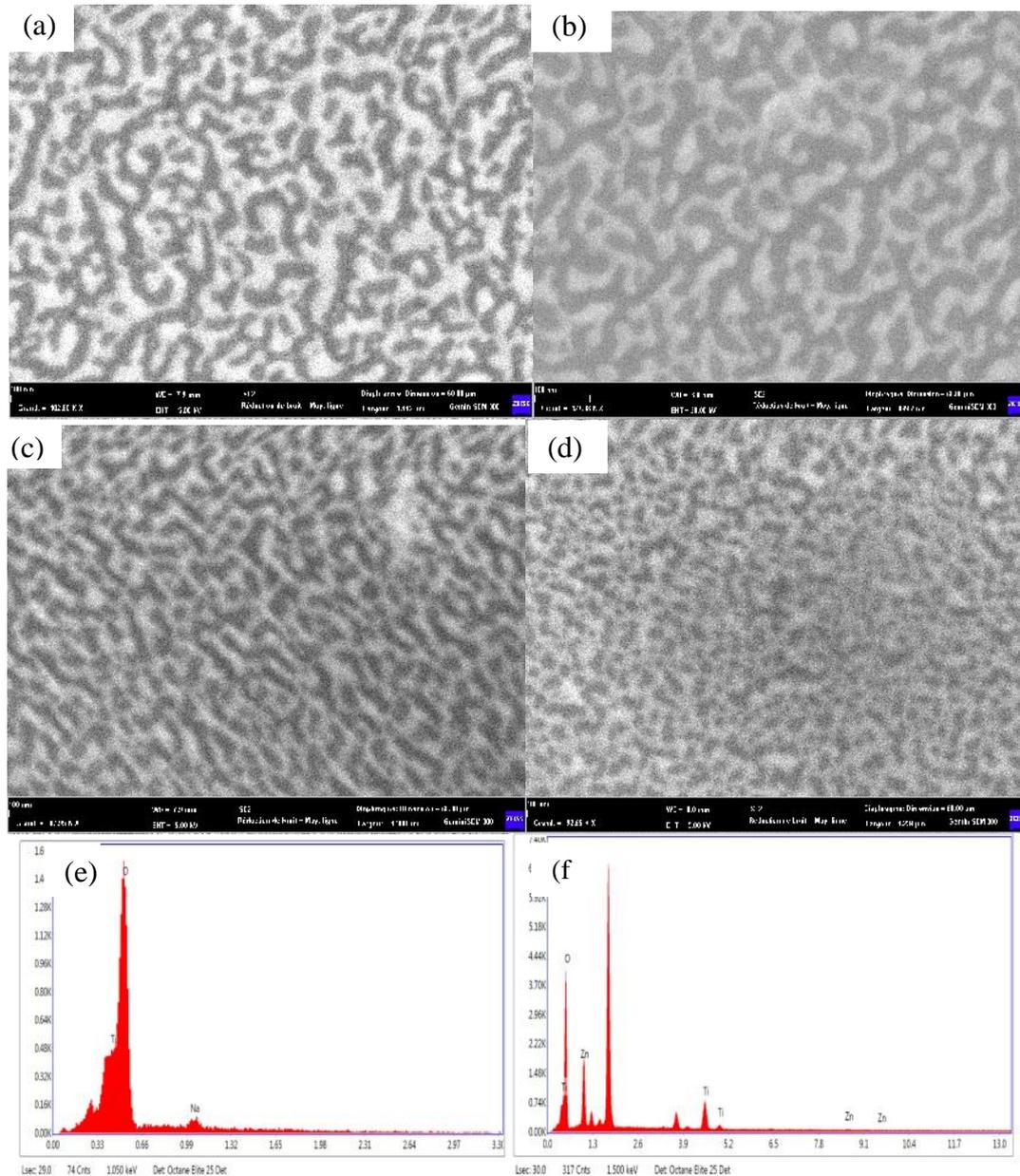


Figure III.18. Images MEB des couches minces : (a) TiO_2 , (b) TZ3, (c) TZ7 et (d) TZ10. Spectres EDX de : (e) TiO_2 et (f) TZ10.

Les figures III.18 e et f représentent les spectres d'analyse EDX des échantillons TiO_2 pur et TZ10. Elles confirment que le nanocomposite TiO_2/ZnO est composé des éléments Ti, Zn, O, ce qui indique que le Zn est introduit dans la matrice de TiO_2 .

III.3.1.3 Guidage optique

La figure III.19 montre les spectres expérimentaux de guidage optique des couches minces de TiO_2 pur et des nanocomposites TiO_2/ZnO de composition molaire 3, 7, 10 et 15 %. Il convient de rappeler que les films sont déposés par voie sol-gel sur des substrats de verre puis recuits à l'air à 500°C . Ces spectres donnent la variation de l'intensité réfléchie à la sortie du prisme en fonction de l'angle d'incidence du faisceau. L'analyse des spectres obtenus montre que les couches minces de TiO_2 pur et de nanocomposite de TiO_2/ZnO (TZ) sont monomodes pour les deux polarisations TE et TM. Les modes optiques guidés TE_0 et TM_0 excités dans les films minces de TiO_2 et ses composés sont illustrés dans la Figure III.19. Tous les échantillons s'avèrent être des guides monomodes avec TE_0 et TM_0 . L'excitation d'un seul mode guidé est due à la faible épaisseur de la couche élaborée.

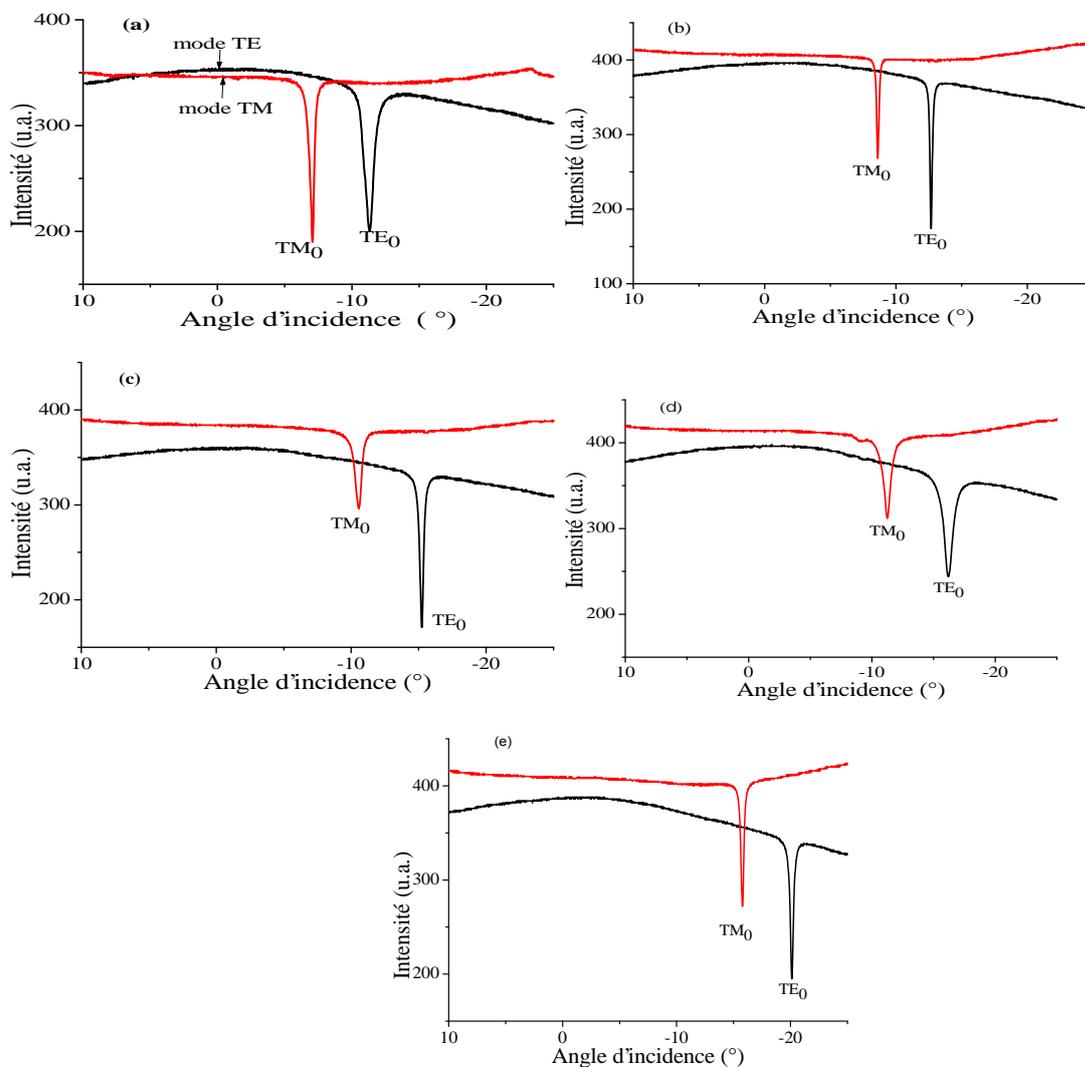


Figure III.19. Modes optiques guidés TE_0 et TM_0 des films minces de TiO_2 et ses composés :

(a) T, (b) TZ3, (c) TZ7, (d) TZ10 et (e) TZ15.

Les résultats obtenus relatifs aux paramètres optogéométriques n et d , caractéristiques des couches minces de TiO_2 pur et ses composites avec ZnO , sont regroupés dans le **Tableau III.4**.

Tableau III.4 Paramètres optogéométriques des échantillons de TiO_2 et ses composés (TZ).

Échantillon	Épaisseur ($\pm 0.1\text{nm}$)	Indice effectif $N(\text{TE}_0)$ ($\pm 10^{-4}$)	Indice effectif $N(\text{TM}_0)$ ($\pm 10^{-4}$)	Indice de réfraction ($\pm 10^{-4}$)
T	194,5	1,8730	1,7298	2,1103
TZ3	192,6	1,8525	1,7105	2,0911
TZ7	193,5	1,8175	1,6845	2,0525
TZ10	194,3	1,8050	1,6756	2,0378
TZ15	173,8	1,7537	1,6160	2,0142

D'après ce tableau, on peut constater l'existence d'un profil décroissant de l'indice de réfraction avec l'augmentation du taux de ZnO , ce qui confirme l'effet de l'addition de ZnO sur les propriétés optique de TiO_2 , particulièrement l'indice de réfraction (**Figure III.20**). La valeur de l'indice de réfraction de TiO_2 pur (T) est typique pour un film mince élaboré par la méthode sol-gel, comme il a été établi dans les sections précédentes.

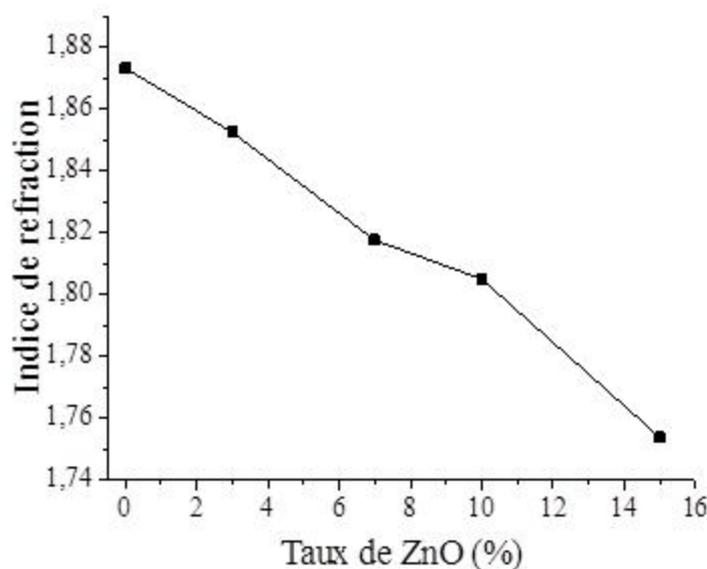


Figure III.20. Profil de l'indice de réfraction de TiO_2/ZnO

La valeur de l'indice de réfraction de ZnO dans son état massif ou sous forme de couches minces élaborées par les méthodes physiques est environ 1.9 - 2.0 [138]. Lorsque le ZnO est déposé par la méthode sol-gel, la valeur de l'indice de réfraction baisse. Ghodsi et al. [145] ont rapporté des valeurs de l'indice de réfraction (en utilisant la spectroscopie

ellipsométrique) autour de 1,58-1,62 dans leurs films minces de ZnO élaborés par voie sol-gel en utilisant une concentration de 0,12 mol/l. Dans un autre travail utilisant la technique M-lines, Znaïdi et al. [146] rapportent des valeurs de l'indice de réfraction autour de 1,78-1,79 pour leurs films minces de ZnO élaborés aussi par la méthode sol-gel avec une concentration de 0,75 mol/l. D'après ces travaux, on conclut que les faibles valeurs de l'indice de réfraction de ZnO élaborés par la voie sol-gel expliquent le profil décroissant de l'indice de réfraction des nanocomposites de TiO₂/ZnO. Il est utile de noter que dans notre travail nous ne pouvons pas exciter des modes guidés dans les films minces de ZnO pur élaborés à partir d'une concentration de 0,3 mol/l. Cela s'explique par son faible indice de réfraction et qui est très proche de celui du substrat de verre. Dans ces conditions, le guidage est très difficile à obtenir.

III.3.1.4 Analyse UV-Visible

a) Transmittance

Afin d'analyser et de comprendre les propriétés optiques des nanocomposites soumis à l'étude, les spectres de transmittance UV-vis des échantillons de TiO₂ pur et couplé avec ZnO sont enregistrés et tracés dans **la figure III.21**.

La transmittance est relativement élevée pour tous les échantillons, elle est de l'ordre de 65 à 90%. Pour les films de TiO₂ pur on observe des ondulations dans la courbe de la transmittance, ce qui atteste des interférences aux interfaces air/film et film/substrat. Elles sont typiques d'un matériau d'indice fort, déposé sur un substrat d'indice faible. C'est le cas de notre matériau, c'est à dire le TiO₂ (Anatase) ($n \sim 2,11$) sur le verre ($n \sim 1,50$).

Cependant, par rapport à l'échantillon de TiO₂ pur, la transmittance de nanocomposites de TiO₂/ZnO dans la région UV augmente et le seuil d'absorption de TiO₂ est déplacé davantage vers la région des longueurs d'onde UV (Blue shift) avec la teneur en ZnO.

La limite de l'absorption fondamentale des échantillons de composés d'oxydes se déplace aussi vers les faibles longueurs d'onde, indiquant l'accroissement du gap optique avec l'augmentation du taux de ZnO.

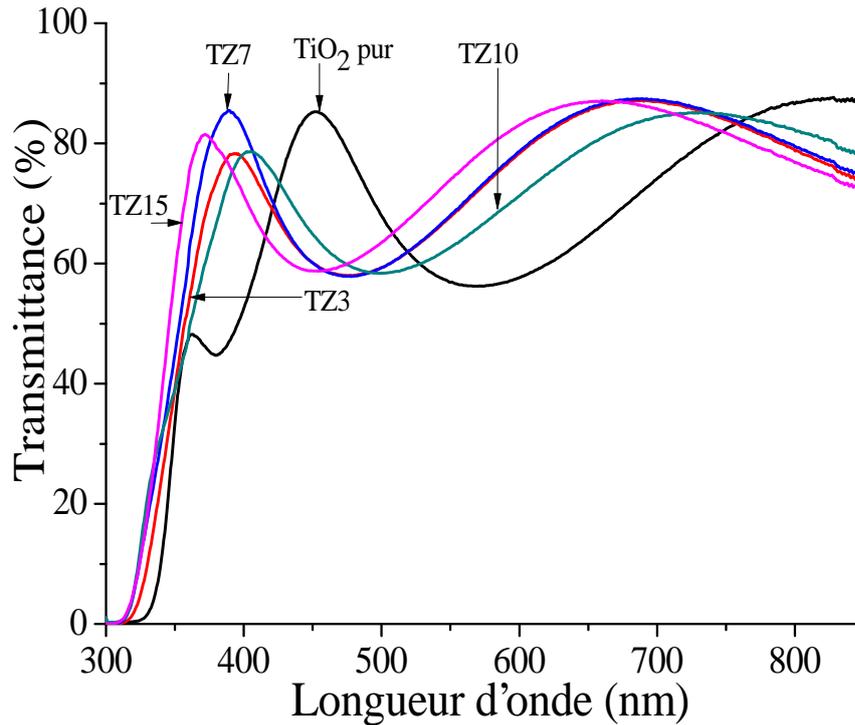


Figure III.21. Spectre de transmission des films minces de TiO_2 et ses composés : T, TZ3, TZ7, TZ10 et TZ15.

b) Gap optique

Afin d'évaluer l'énergie de la bande interdite (E_g) de nos échantillons, on a tracé $(h\nu)^m$ en fonction de l'énergie du photon ($h\nu$), où m est un entier dont la valeur révèle le type de transition optique. Dans la présente étude, la nature de la transition est indirecte ($m=1/2$), alors nous avons calculé la bande interdite d'énergie en utilisant la loi de Tauc. La figure III.22 représente le tracé de Tauc des films minces de TiO_2 et ses composés.

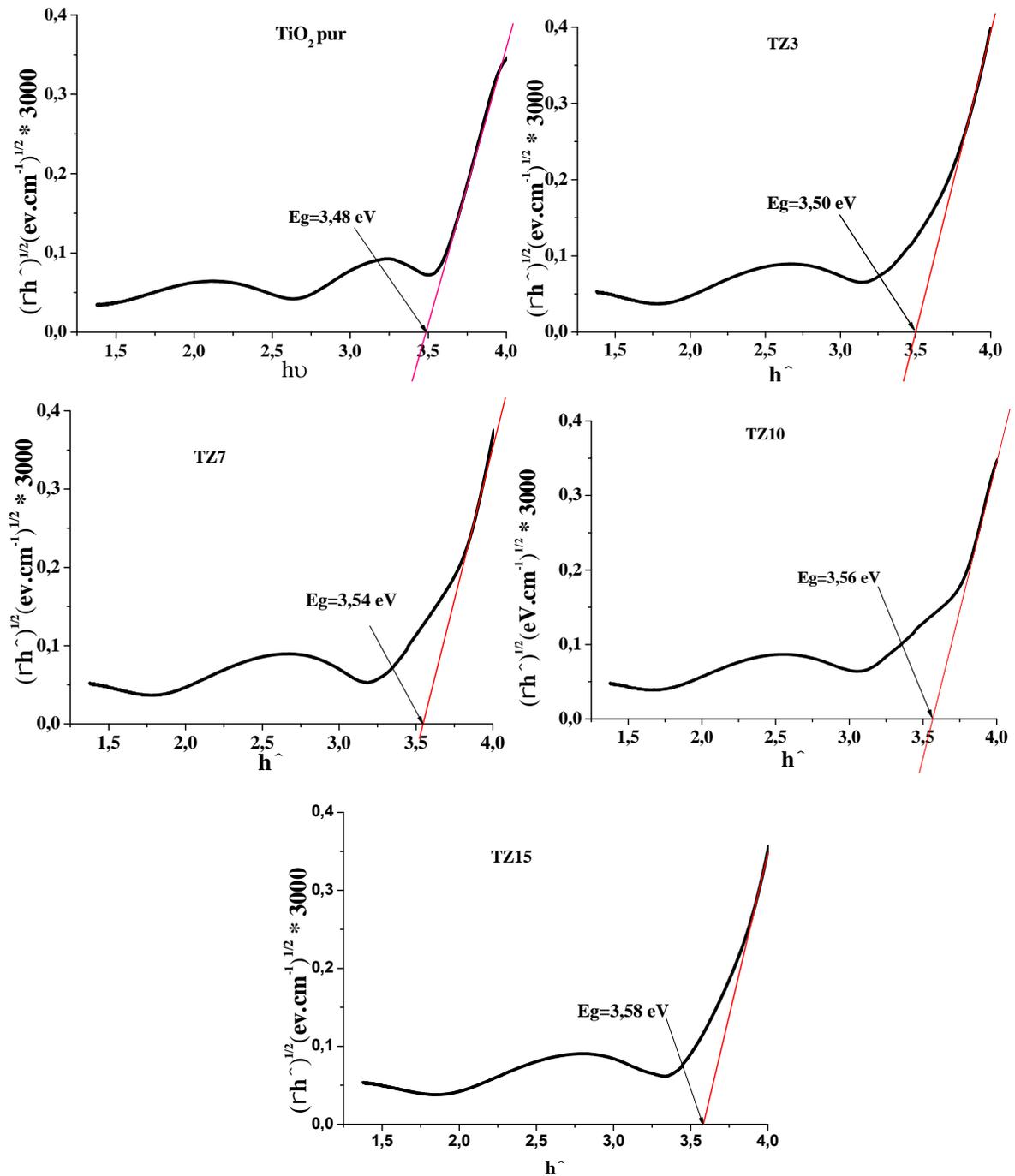


Figure III.22. Détermination du gap optique des films minces de TiO_2 et leurs composés :

(a) T, (b) TZ3, (c) TZ7, (d) TZ10 et (e) TZ15.

Les valeurs du gap optique ainsi déterminées sont regroupées dans le **Tableau III.5**.

Tableau III.5. Valeurs du gap optique des films minces de TiO_2 et ses composés.

Échantillon	T	TZ3	TZ7	TZ10	TZ15
Gap optique (eV)	3,48	3,50	3,54	3,56	3,58

D'après Le **Tableau III.5**, on voit clairement que le ZnO induit légèrement une légère

augmentation de la bande interdite. Dans le nanocomposite de TiO_2/ZnO , les électrons migrent de la bande de conduction de ZnO vers la bande de conduction de TiO_2 [147]. Ainsi, ce comportement peut s'expliquer par l'effet Burstein-Moss [148]. Ce dernier effet se produit lorsque la concentration des électrons augmente brutalement dans la bande de conduction. Ceci pousse le niveau de Fermi plus haut en énergie à l'intérieur de la bande de conduction. Dans ce cas, un électron du haut de la bande de valence ne peut être transféré que dans la bande de conduction au-dessus du niveau de Fermi (qui se trouve maintenant dans la bande de conduction) puisque tous les états inférieurs au niveau de Fermi sont occupés. Alors, on observe une augmentation dans la bande interdite apparente :

Bande interdite apparente = Bande interdite actuelle + décalage de Moss-Burstein (comme indiqué sur la **Figure III.23**).

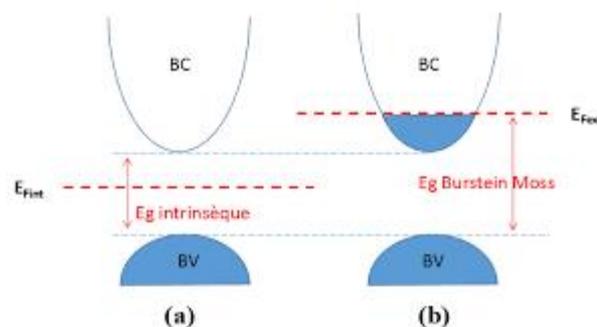


Figure III.23. Effet de Burstein-Moss.

D'après le **Tableau III.5** on voit que la bande interdite des nanocomposite à base de TiO_2 augmente avec l'augmentation de la teneur molaire en ZnO de 3,48 à 3,58 eV. Cela peut s'expliquer par la nature plus mince des films et avec une plus grande teneur en ZnO (voire le **Tableau III.4**). De tels films sont plus transparents et présentent donc un écart par rapport à ceux à faible teneur.

III.3.1.5 Analyse photoluminescence (PL)

L'étude des propriétés de luminescence des nanocomposites à base de TiO_2 avec différentes teneurs molaires de ZnO (0, 3, 7, 10%) à l'aide de la spectroscopie de photoluminescence a été réalisée à l'aide d'un spectromètre de luminescence Perkin-Elmer Lambda 950.

Nous avons enregistré à la température ambiante les spectres d'émission de luminescence des couches minces, élaborées dans les mêmes conditions, dans l'intervalle de 350 à 700 nm sous excitation d'une lampe émettant à la longueur d'onde ~ 270 nm. **La figure III.24** montre les spectres de photoluminescence mesurés en fonction de la longueur d'onde. Les courbes de

la figure permettent d'observer l'existence de trois pics localisés approximativement entre 403, 485 et 529 nm. Le pic qui se situe autour de 403 nm ($E_g \sim 3,10$ eV) est caractéristique de l'émission violette, tandis que le pic 485nm ($E_g \sim 2,60$ eV) correspond à l'émission bleue. Le pic enregistré à 529 nm ($E_g \sim 2,35$ eV) correspond à l'émission verte. On remarque que toutes les valeurs de E_g sont inférieures à celles obtenues par le tracé de Tauc. Étant donné que les énergies correspondant à toutes les émissions s'avèrent être inférieures à la bande interdite optique, elles ne peuvent donc pas être affectées par la recombinaison directe d'un électron de conduction dans la bande Ti_{3d} et d'un trou dans la bande de valence O_{2p} [149].

On peut voir aussi que les couches minces de TiO_2 pur et ses nanocomposites avec ZnO présentent un type similaire de signaux de PL sans différence dans la forme des courbes PL, ce qui prouve que l'addition de ZnO jusqu'au 10% ne provoque aucun nouveau phénomène de PL. Ce fait confirme les résultats obtenus par l'analyse Raman (la structure de nanocomposite est dominée par celle de TiO_2).

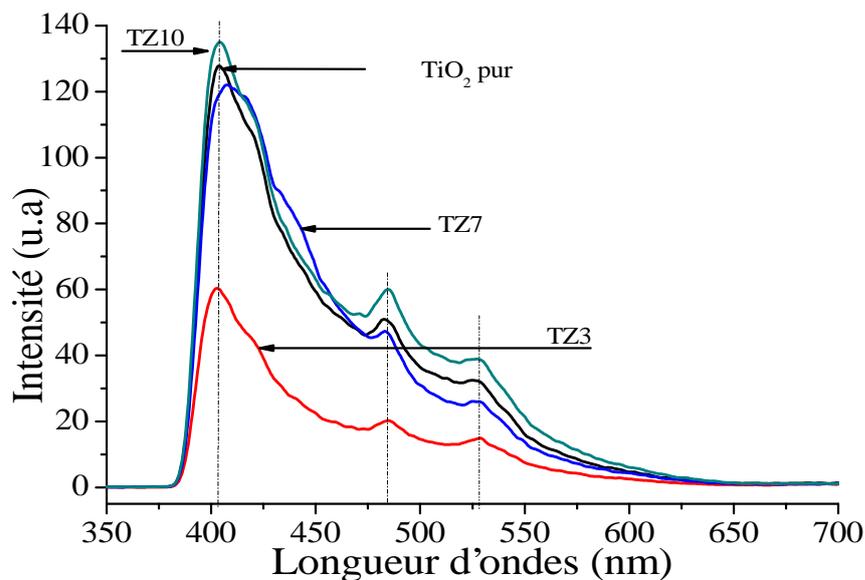


Figure III.24. Profil des spectres de photoluminescence des couches minces de TiO_2 pur et ses nanocomposites avec ZnO.

III.3.2 Nano composite TiO₂/NiO

III.3.2.1 Analyse Raman

La figure III.25 montre les spectres Raman des films minces de TiO₂ pur et couplé avec NiO. Globalement, l'évolution des spectres Raman de TiO₂/NiO est similaire à celle de TiO₂/ZnO.

La diminution de l'intensité Raman de nanocomposites TiO₂/NiO par rapport à celle de TiO₂ pur est due à la grande différence de valence entre Ni²⁺ et Ti⁴⁺ [143]. Cela s'explique également par le fait que le rayon ionique de Ti⁴⁺ (0,64 Å) est très proche de celui de Ni²⁺ (0,69 Å), ce qui entraîne une distorsion du réseau cristallin plus importante dans TiO₂/NiO que dans TiO₂ pur. Mais pour l'échantillon TN3, nous remarquons que la baisse de l'intensité Raman des modes de vibration de TiO₂ anatase est plus marquée que celle du cas des nanocomposites TiO₂/3%ZnO. On assiste alors à la disparition des modes de la phase Anatase, notamment le pic principal (144 cm⁻¹) pour la teneur molaire 7% en NiO seulement (15% dans le cas de TiO₂/ZnO). Cela peut être lié à l'effet de l'élargissement de la bande interdite plus important dans le cas de NiO (E_g=4,00eV) par rapport ZnO (E_g=3,50eV) [150].

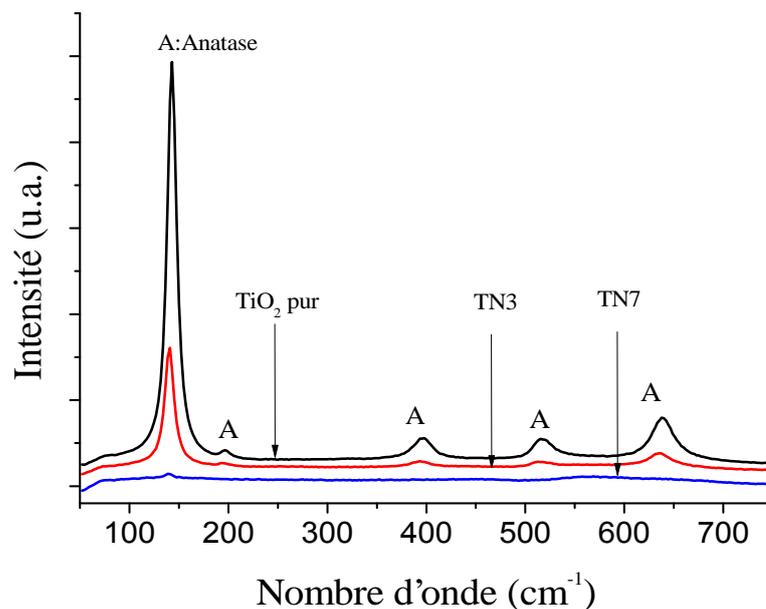


Figure III.25. Spectres Raman des films minces de TiO₂ et ses composés :

(a) T, (b) TN3 et (c) TN7.

Pour l'échantillon TN7, la bande de vibration principale de TiO₂ (144 cm⁻¹) diminue en intensité et les autres modes vibrationnels disparaissent pratiquement. Enfin, on constate que le processus d'amorphisation est plus important avec l'addition de NiO qu'avec l'addition de ZnO.

III.3.2.2 Analyse par AFM

La morphologie de surface des films minces de TiO_2 pur et nanocomposite TiO_2/NiO a été analysée à l'aide d'un microscope à force atomique.

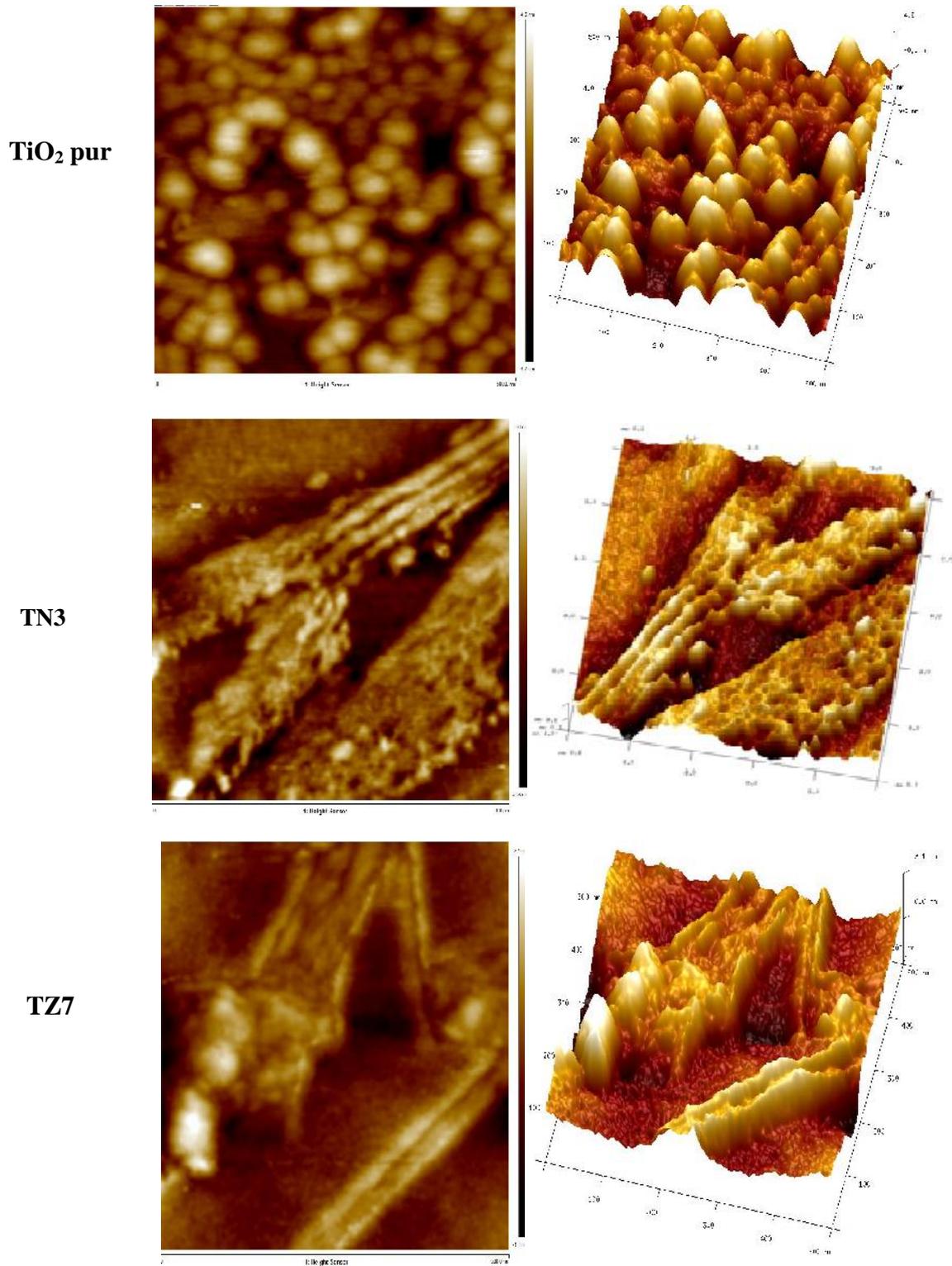


Figure III.26. Image AFM des films de TiO_2 et des composites TiO_2/NiO .

La figure III.26 montre les images AFM tridimensionnelles et bidimensionnelles typiques de TiO_2 et de nanocomposite TN. L'observation AFM permet de constater que la surface de TiO_2 est rugueuse avec des grains fins sous forme pyramidale. Les résultats AFM montrent que l'addition de NiO réduit d'une façon évidente la rugosité de la surface TiO_2 . On remarque que la surface la moins rugueuse et lisse correspond à la teneur molaire 7% de NiO. Ces images AFM sont en bon accord avec l'analyse Raman, notamment en ce qui concerne la formation d'un état amorphe

III.3.2.3 Guidage optique

La figure III.27 présente les modes optiques guidés TE_0 et TM_0 des films minces de TiO_2 pur et TiO_2 et nanocomposite TiO_2/NiO de composition 3 et 7%. Tous les échantillons sont des guides monomodes caractérisés par les modes TE_0 et TM_0 .

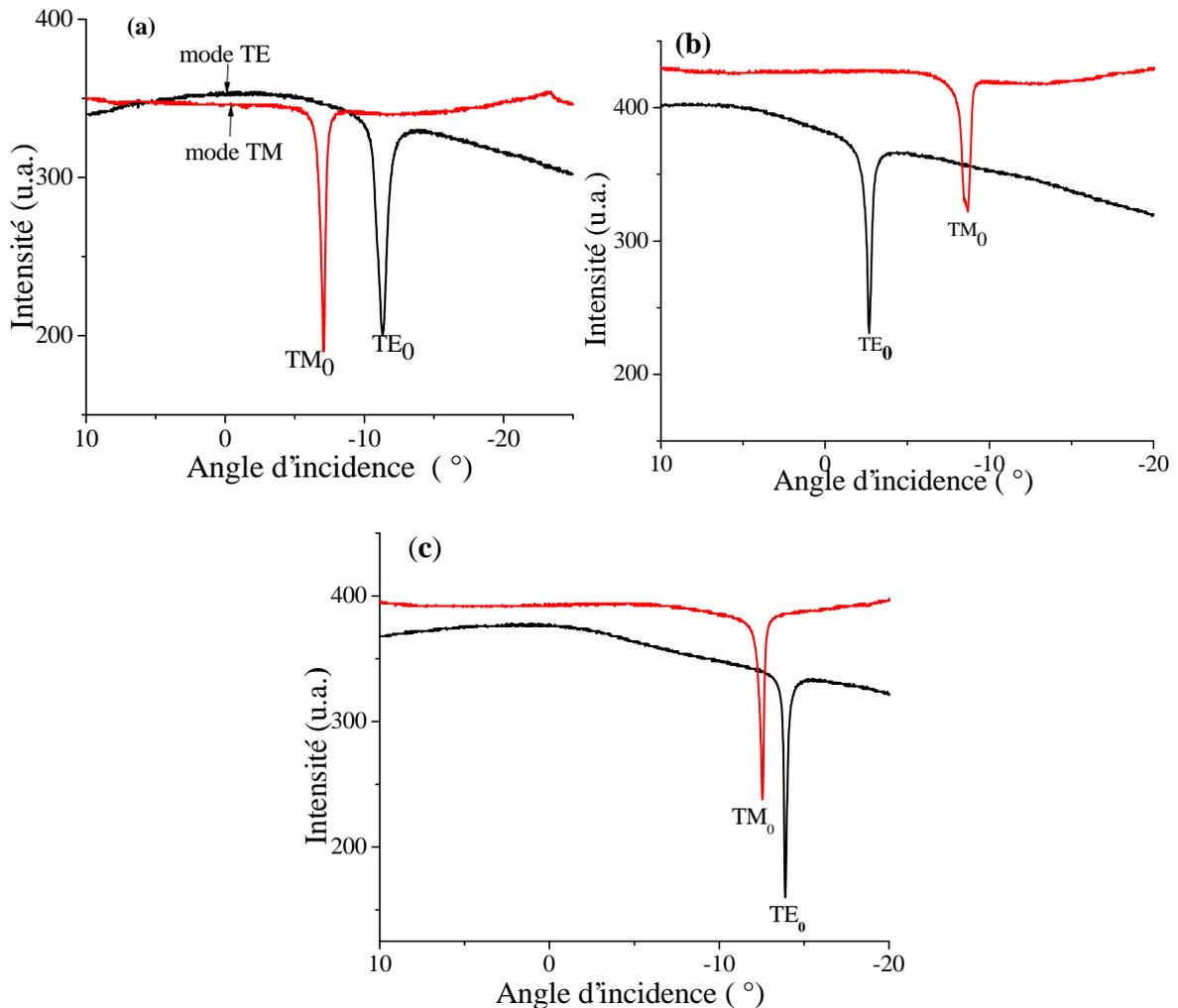


Figure III.27. Modes optiques guidés TE_0 et TM_0 des films minces de TiO_2 et ses composés : (a) T, (b) TN3 et (c) TN7.

Les paramètres optogéométriques déduits des mesures m-lines sont listés dans le tableau III.6

Tableau III.6. Paramètres optogéométriques de TiO_2 et ses composés.

Échantillon	Épaisseur (± 0.1 nm)	Indice effectif N(TE ₀) ($\pm 10^{-4}$)	Indice effectif N(TM ₀) ($\pm 10^{-4}$)	Indice de réfraction ($\pm 10^{-4}$)
T	194,5	1,8731	1,7297	2,1102
TN3	196,3	1,8445	1,7090	2,0772
TN7	198,8	1,7763	1,6584	1,9999

Il n'y a aucune évidence quant l'excitation de modes optiques guidés dans les couches minces de NiO à cause de la faible valeur de l'indice de réfraction des couches minces de NiO et qui est très proche de celle du substrat de verre.

Aussi, on remarque que lorsque la teneur en NiO augmente, l'indice de réfraction décroît de $\sim 2,1102$ à $1,999$ (**Figure III.28**) et, en même temps, l'épaisseur augmente de $\sim 194,5$ à $198,8$ nm. Il convient de rappeler que la valeur de l'indice de réfraction de NiO massif ou sous forme de couches minces élaborées par les méthodes physiques est d'environ ~ 2.40 . Dans leur étude qui a porté sur des couches minces de NiO élaborées par voie sol-gel, Benramache et al. [151] ont trouvé des valeurs de l'indice plus faibles comprises entre 1,60 et 2,10. Dans un leur travail, Hassanpour et al.[152] ont expliqué le profil décroissant de l'indice de réfraction par la diminution de la densité et l'augmentation de la porosité à cause de la dégradation de la qualité cristalline des films. Et ils ont trouvé aussi que la cristallisation favorise la densification du film, fait augmenter son indice de réfraction et réduit son épaisseur. Aussi, on constate que la décroissance de l'indice de réfraction dans les nanocomposites TiO_2/NiO est plus prononcée que dans le cas des nanocomposites TiO_2/ZnO . Ce comportement atteste de la détérioration plus marquée de la cristallinité dans les nanocomposites TiO_2/NiO .

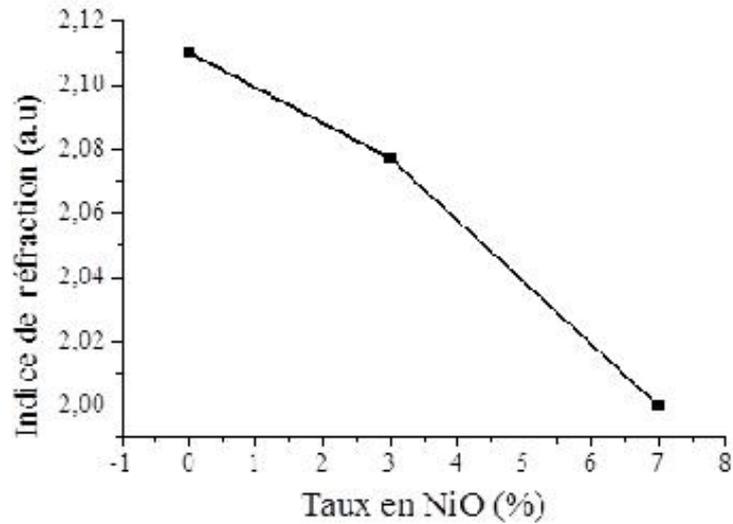


Figure III.28. Profil de l'indice de réfraction des nanocomposites TiO_2/NiO .

III.3.2.4. Analyse UV-Visible

a) Transmittance

La figure III.29 représente le spectre de transmission des films minces de TiO_2 et ses composés. La limite de l'absorption fondamentale est décalée vers les longueurs d'onde les plus courtes dans les échantillons TN3 et TN7, ce qui atteste de l'élargissement de la bande interdite.

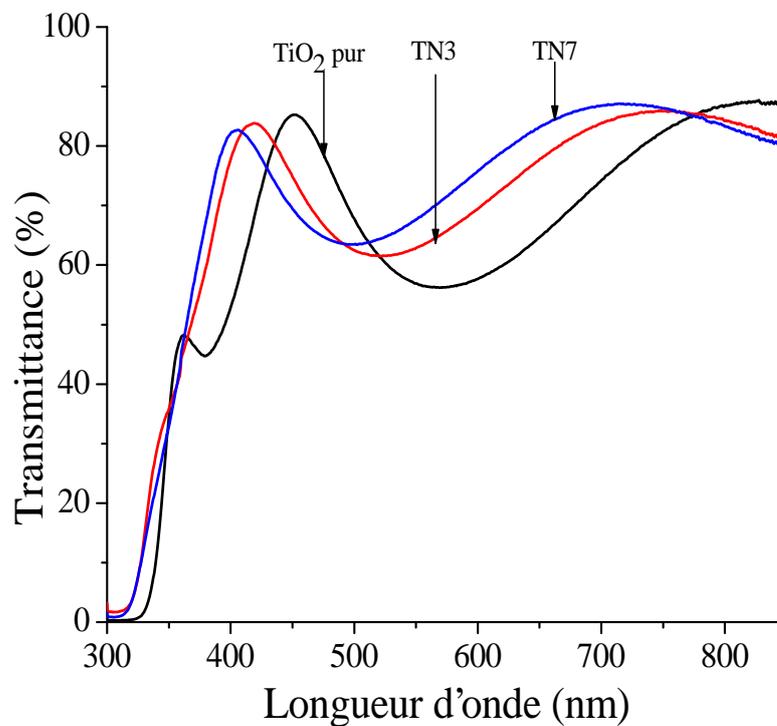


Figure III.29. Spectre de transmission des films minces de TiO_2 et de ses composés : T, TN3 et TN7.

b) Gap optique

La figure III.30 représente le tracé de Tauc relatifs aux films minces de TiO_2 et ses composés.

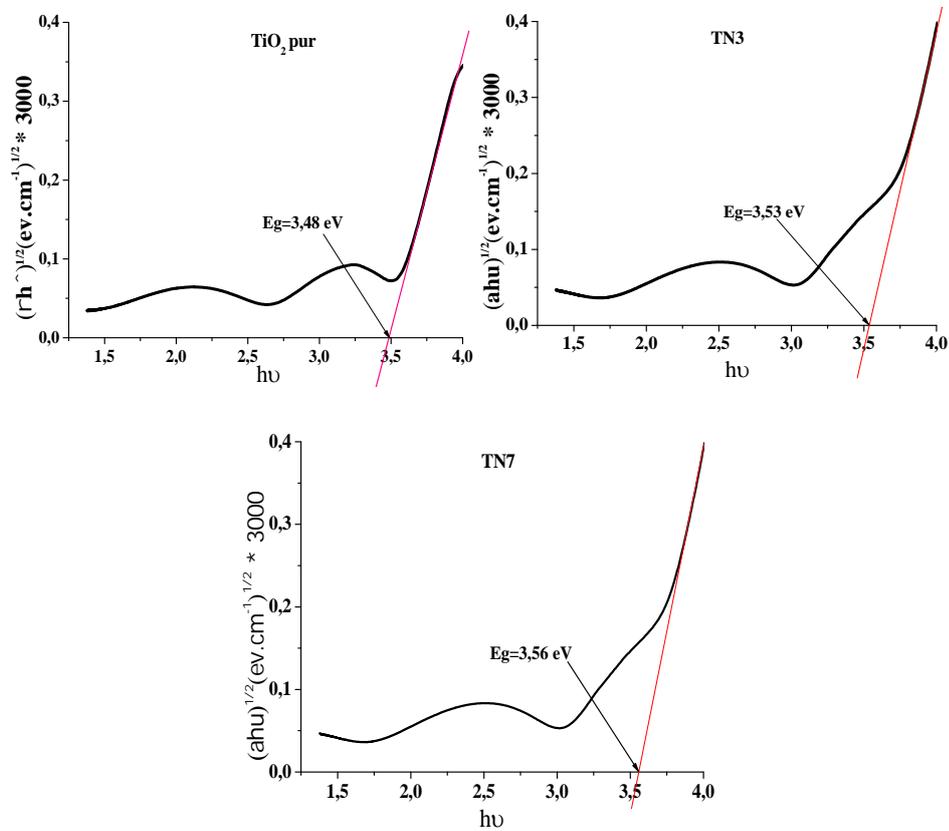


Figure III.30. Détermination des E_g des films minces de TiO_2 et de ses composés : (a) T, (b) TN3 et (c). TN7.

Les valeurs du gap optique des films minces de TiO_2 et ses composés sont rassemblées dans le **Tableau III.7**.

Tableau III.7. Valeurs du gap optique des films minces de TiO_2 et ses composés.

Échantillon	T	TN3	TN7
Gap optique (eV)	3,48	3,53	3,56

Il est facile de remarquer que la bande interdite optique croît avec l'augmentation du pourcentage molaire de NiO. Cela peut être également expliqué par l'effet Burstein-Moss, puisque le composite TiO_2/NiO admet un alignement de bande identique à celui de TiO_2/ZnO [80]. Cependant, la migration des électrons de la bande de conduction de NiO vers la bande de conduction de TiO_2 est moins importante que celle du composé TiO_2/ZnO à cause du type p de NiO. Dans ce cas, l'élargissement de la bande interdite optique peut également avoir comme

origine la valeur élevée de la bande interdite de NiO qui est dans les alentours de $E_g \sim 4,00$ eV [153].

III.3.2.5 Analyse photoluminescence (PL))

La figure III.31 présente les spectres de la photoluminescence (longueur d'onde d'excitation 375 nm) à température ambiante de TiO_2 pur et ses nanocomposites avec NiO. Nous remarquons que le signal PL est formé de trois bandes élargies localisées à 430, 490 et 530 nm.

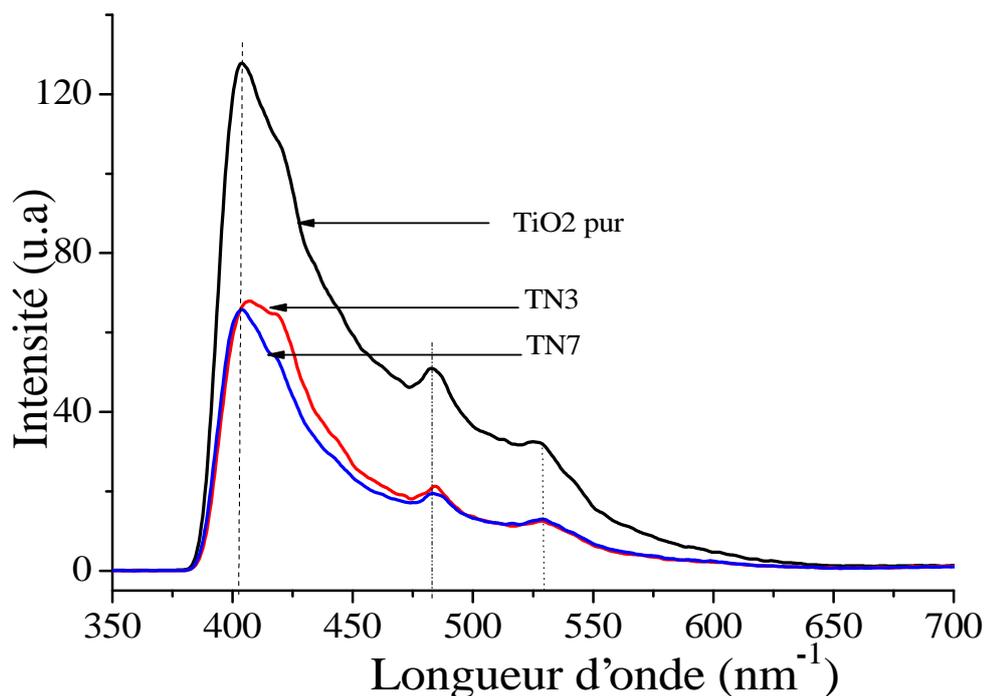


Figure III.31. Profil des spectres de photoluminescence des couches minces de TiO_2 pur et ses nanocomposites avec NiO.

L'analyse des spectres PL permet de constater aussi que toutes les courbes d'émission sont caractéristiques de TiO_2 (aucune différence de forme de courbe des signaux de PL). Donc, on peut conclure que l'addition de NiO jusqu'au 7% n'induit aucune modification dans la luminescence.

De plus, on constate que l'intensité de la PL diminue avec l'augmentation de la quantité de NiO. Ce résultat est en bon accord avec celui publié par Liquiang et al. [154] sur des films TiO_2 dopé Lanthane (La). La diminution remarquable de l'intensité de la PL liée aux défauts de NiO atteste de la forte détérioration de la qualité cristalline des films minces TiO_2/NiO quand la quantité de NiO augmente, ce qui confirme les résultats obtenus par Raman et AFM.

III.4. Évaluation photocatalytique

Afin d'étudier l'applicabilité des couches minces élaborées dans le domaine de la photocatalyse et l'influence du couplage avec d'autres oxydes métalliques, à savoir ZnO et NiO dans notre cas, sur les propriétés photocatalytiques des couches minces de TiO₂ élaborées par la méthode sol-gel, nous avons réalisés des tests photocatalytiques sur trois échantillons TiO₂ pur (T), TiO₂/7% ZnO (TZ7) et TiO₂/7% NiO (TN7).

III.4.1. Absorbance du bleu de méthylène (BM)

La figure III.32 illustre l'absorbance du BM (C₁₆H₁₈ClN₃S) dans la région visible pour différentes durées de l'exposition à l'éclairage UV en utilisant TiO₂ (T) comme matériau photocatalyseur. Le bleu de méthylène BM (C₁₆H₁₈ClN₃S) est caractérisé par deux bandes d'absorption localisées à 615,6 et 652,2 nm.

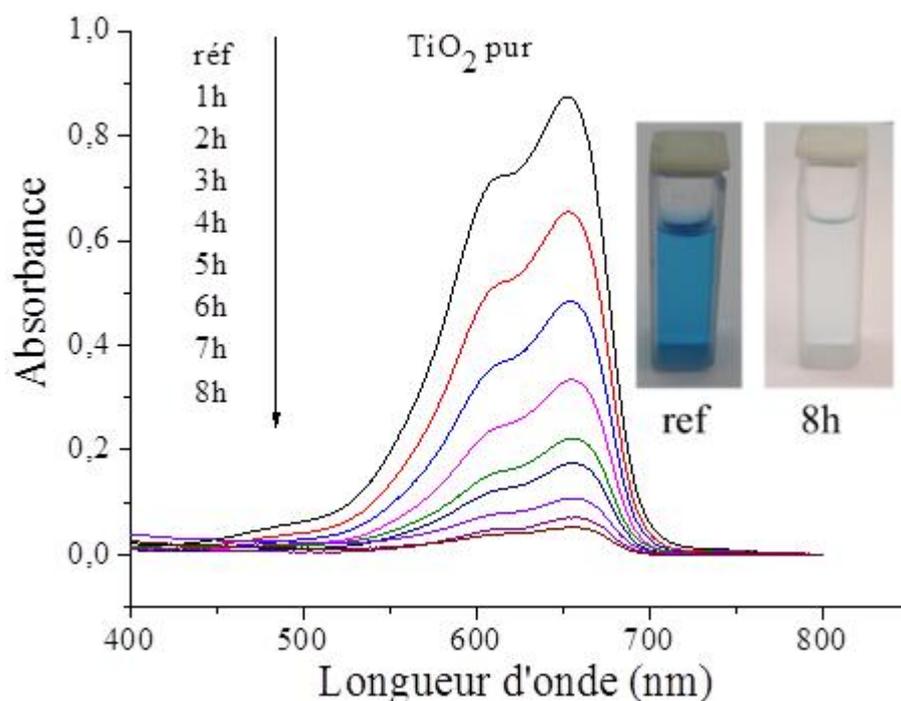


Figure III.32. Absorbance du BM dans la région visible en fonction du temps d'éclairage UV ; TiO₂ (T) comme matériau photocatalyseur.

Pendant l'éclairage UV (films de TiO₂ est le photocatalyseur), l'absorbance de BM conduit à une forte diminution de ce dernier, ce qui indique la dissociation de BM et la formation de H₂O et CO₂.

Les figures III.33 et 34 montrent l'absorbance du BM dans la région visible pour différents temps d'éclairage UV en utilisant les échantillons TZ7 et TN7 comme matériaux photocatalyseurs.

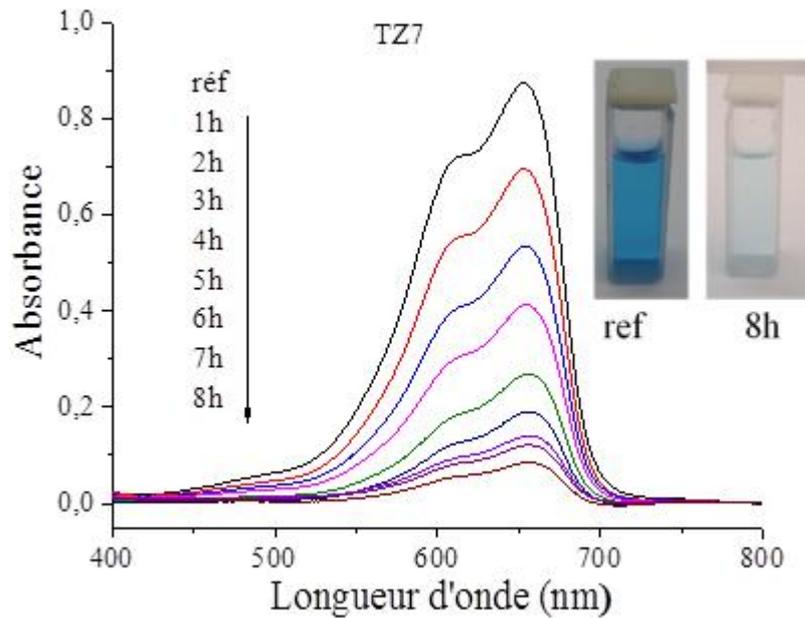


Figure III. 33. Absorbance du BM dans la région visible en fonction du temps d'éclairage UV ; TZ7 comme matériau photocatalyseur.

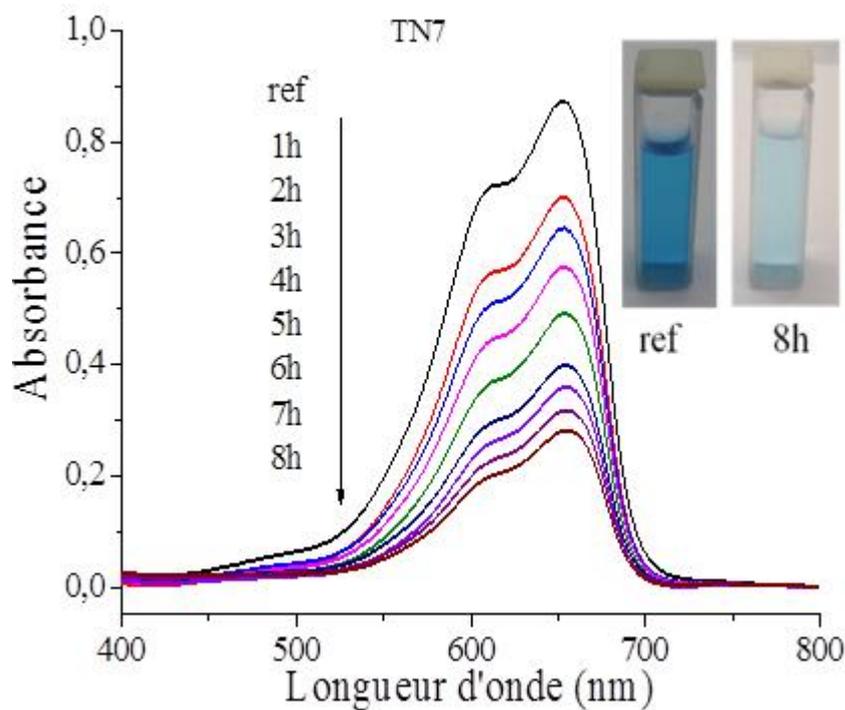


Figure III.34. Absorbance du BM dans la région visible en fonction du temps d'éclairage UV ; TN7 comme matériau photocatalyseur.

La comparaison des courbes de l'absorbance optique enregistrées pour les échantillons T (Figure III.32), TZ7 (Figure III.33) et TN7 (Figure III.34) permet de constater que, durant les huit (08) heures d'exposition au rayonnement UV, l'activité photocatalytique des films TiO_2 (T) dans la dégradation du polluant BM est plus prononcée que dans le cas des films TZ7 et TN7.

III.4.2 Taux de dégradation du BM par photocatalyse

Sur la **figure III.35**, il est facile de constater qu'après une illumination de 8 heures, le taux de dégradation du polluant BM atteint 94 % et 90,4%, pour les films de TiO_2 et TZ7 respectivement. Tandis que pour les films de TN7, ce taux est relativement faible et il n'atteint que 67,8%.

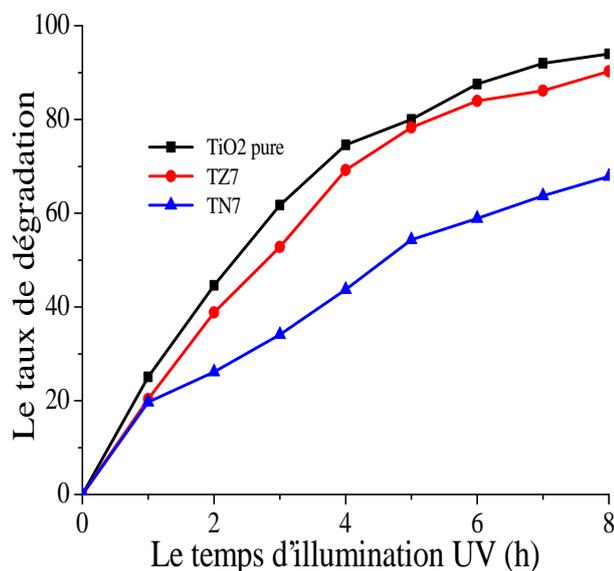


Figure III.35. Taux de dégradation du polluant BM en fonction du temps d'irradiation UV pour les échantillons T, TZ7 et TN7.

D'après les courbes de la **Figure III.35**, les films minces de TiO_2 sont plus efficaces dans la décomposition du polluant BM que les films du composites (TZ7). Cependant, il convient de noter que des travaux précédents ont rapporté une amélioration significative du taux de dégradation de polluants en utilisant des nanocomposites à base de TiO_2 [150].

Dans l'alignement du diagramme TiO_2/ZnO , les électrons migrent de la bande de conduction de ZnO vers la bande de conduction du TiO_2 , tandis que les trous dérivent de la bande de valence du TiO_2 vers la bande de valence du ZnO . De cette manière, le taux de recombinaison dans TiO_2 diminue et, par conséquent, le taux de dégradation sera amélioré.

Dans notre travail, le taux de dégradation n'est pas amélioré dans l'échantillon TZ7, probablement à cause de l'effet de l'amorphisation et aussi de l'effet écran des oxydes métalliques (ZnO et NiO) dans cette gamme d'alliages (7% molaire). Cet effet peut être illustré dans la **Figure III.36**.

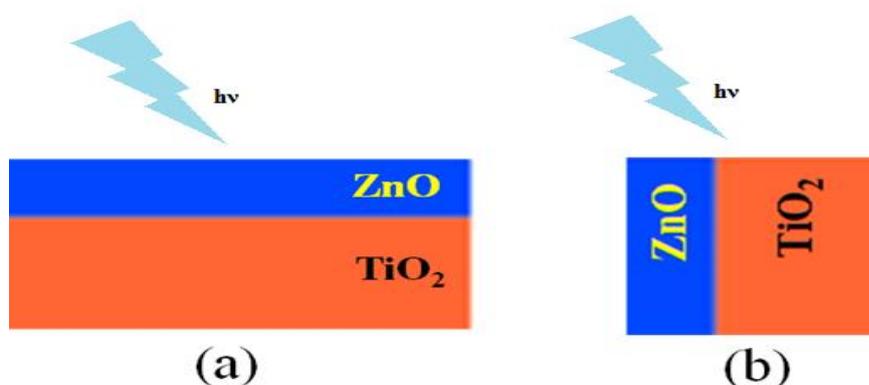


Figure III.36. schéma montre (a) Effet d'écran et (b) Pas d'effet d'écran.

Le taux de dégradation obtenu à l'aide l'échantillon T est plus efficace que ceux associés aux deux autres échantillons TZ7 et TN7. En effet, les valeurs du taux de dégradation associées aux échantillons T, TZ7 et TN7, après un temps d'éclairage UV égal à 8 heures, sont respectivement 94, 90 et 67.8 %. Ces données constituent un résultat très encourageant par rapport aux données de la littérature [155].

Cependant, le nanocomposite TiO_2/NiO présente le même alignement de diagramme de bande que la nanocomposite TiO_2/ZnO . Le taux de dégradation peut être attribué au type p de NiO ainsi qu'à l'effet d'écran comme mentionné ci-dessus. Qi et al. [156] ont rapporté le même fait dans leurs films minces TiO_2 et $\text{TiO}_2:\text{NiO}$ déposés par voie sol-gel. Dans un autre travail, Uddin et al. [80] ont rapporté que le rendement photocatalytique de nanocomposites de TiO_2/NiO commence à diminuer quand le taux massique en NiO dépasse 0.5%.

III.4.3 La Cinétique

La cinétique de la réaction peut être exprimée par la relation suivante [157]:

$$\ln(C_0/C(t)) = Kt \quad \text{III.4}$$

Où $C(t)$ est la concentration après la dissociation en fonction du temps, C_0 est la concentration initiale et K est la constante cinétique.

L'évolution de la cinétique de réaction est représentée sur la **Figure III. 37**. Les valeurs de la constante cinétique K sont 63×10^{-4} , 51×10^{-4} et $23 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ pour les échantillons T, TZ7 et TN7 respectivement. Ces valeurs de K sont typiques pour des mesures photocatalytiques réalisées par des photocatalyseurs en couches minces.

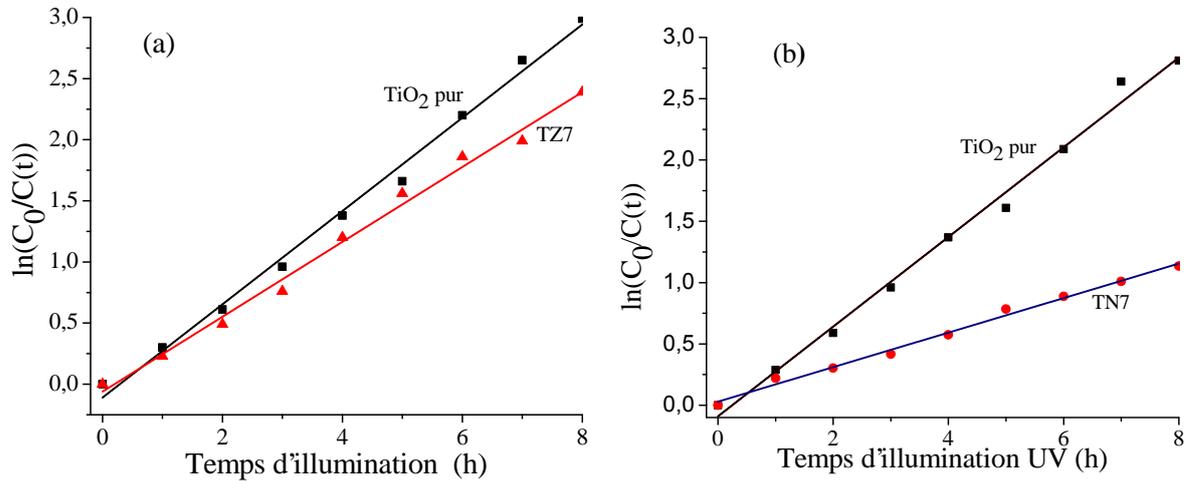


Figure III.37. Cinétique de la réaction en fonction du temps d'irradiation UV des échantillons

Cependant, il est déjà établi que ces valeurs sont plus élevées lorsque des nanoparticules sont utilisées comme matériaux photocatalyseurs en raison de leur surface spécifique élevée [158, 159].

CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion Générale

Ce travail de thèse a porté d'abord sur l'élaboration de couches minces à base des oxydes métalliques CuO et TiO₂ en utilisant deux différentes méthodes chimiques: spray pyrolyse et sol-gel. Ensuite, il a permis d'effectuer l'étude de l'influence de différents paramètres expérimentaux (notamment : solvant, précurseur, concentration, dopage) sur les propriétés structurales, morphologiques, optiques et chimiques de ces couches minces CuO (type p) et TiO₂ (type n).

Les films de l'oxyde de cuivre CuO ont été préparés avec succès par le procédé de spray pyrolyse en utilisant deux solvants différents : l'eau et le méthanol. L'analyse de la structure cristalline à l'aide de la technique de la diffraction des rayons X met en évidence trois pics associés aux plans (111), (-111) et (020), caractéristiques de la phase de CuO monoclinique. L'étude par spectroscopie Raman confirme les résultats de DRX du fait de l'enregistrement de trois signaux relatifs aux modes de vibration attribués à l'oxyde de cuivre et qui sont localisés à 290, 340 et 640 cm⁻¹. L'analyse microstructurale effectuée par microscopie électronique à balayage (MEB) montre que la morphologie du film dépend fortement de la nature du solvant utilisé. En effet, cette étude montre une très bonne qualité de surface de l'échantillon CuO-Eau avec une microstructure dense et une taille des grains comprise entre 40 et 160 nm. Cependant, l'analyse de l'échantillon CuO-Méthanol révèle des grains interconnectés avec des pores isolés sur toute la surface, ce qui rend les joints des grains non distinguables. Les valeurs de la bande interdite pour les deux échantillons CuO-Eau et CuO-Méthanol sont déduites des mesures de la transmittance optique et sont ~ 2,13 et 2,18 eV respectivement.

Nous avons aussi élaboré avec succès par la méthode sol-gel (Dip-Coating) des couches minces d'oxyde de titane TiO₂ pur en variant la concentration de la solution et les précurseurs. L'analyse de la structure cristalline montre que tous les films obtenus de TiO₂ pur sont caractérisés par les modes de vibration de la phase Anatase. Cependant, l'effet de la concentration du précurseur de titane TTIP et du méthanol est clairement mis en évidence. Autrement dit, l'augmentation de la concentration entraîne l'accroissement de l'intensité des modes de vibration de la phase Anatase formée. L'étude des propriétés de guidage optique, à l'aide de la spectroscopie des lignes noires (M-lines) basée sur le

couplage optique par prisme, montre que tous les films sont des monomodes (TE_0 et TM_0). Aussi, il est intéressant de noter que :

- La valeur de l'indice de réfraction est fonction de la concentration du précurseur TTIP dans la solution à base du méthanol.
- La valeur de l'indice de réfraction des couches minces préparées à partir du précurseur n-butoxide ($n= 2,0389$) est inférieure à celle des couches minces préparées à partir de TTIP ($n= 2,1102$) et ce en raison de la différence de polarisabilité électronique des couches minces élaborées à partir de deux précurseurs différents.

Une partie de la thèse a porté aussi sur l'élaboration, par le procédé sol-gel (Dip-Coating), et la caractérisation physique de deux séries d'échantillons de nanocomposites à base de TiO_2 (TiO_2/ZnO et TiO_2/NiO) en faisant varier les teneurs molaires de ZnO et NiO incorporés dans les films TiO_2 . Les résultats de l'investigation indiquent que l'addition de ZnO affecte les propriétés structurales, morphologiques et optiques des couches minces de TiO_2 . En effet, Les spectres Raman montrent que les modes de vibration enregistrés sont associés à la phase Anatase. L'intensité de ces modes de vibration diminue progressivement lorsque la teneur en oxyde de zinc augmente de 0 à 15%. Cela signifie la dégradation de la qualité cristalline des couches minces de TiO_2 jusqu'à l'obtention de la structure amorphe à 15% de ZnO. L'observation par MEB confirme les résultats obtenus par microscopie Raman. Les résultats de la spectroscopie des lignes noires montrent que tous les films obtenus sont des guides monomodes dans les deux polarisations TE et TM, et ils ont permis déterminer les deux paramètres optogéométriques des films, en l'occurrence l'indice de réfraction et l'épaisseur. L'indice de réfraction des films TiO_2 diminue avec la teneur du dopage ZnO. L'incorporation de NiO a aussi pour effet la dégradation de la structure cristalline de la couche TiO_2 mais avec la particularité de rendre amorphe cette couche à partir de la teneur molaire 7% NiO. Nous pensons que l'élargissement de la bande optique d'énergie E_g (3,20 eV (TiO_2), 3,50 eV (ZnO) et 4,00 eV (NiO)) peut expliquer ce comportement. Le dopage des films d'oxyde TiO_2 par les oxydes ZnO et NiO a pour effet d'induire un déplacement de la région d'absorption fondamentale pour les longueurs d'onde les plus courtes (Blue shift), ce qui indique l'élargissement de la bande interdite optique. Cet élargissement peut être expliqué par l'effet Burstein-Moss.

L'analyse photoluminescence des deux séries des nanocomposites à base de TiO_2 montre que l'addition de ZnO ou de NiO ne provoque aucun nouveau phénomène de PL.

Enfin, on a évalué l'activité photocatalytique des trois échantillons; TiO_2 pur, $\text{TiO}_2/7\%\text{ZnO}$ (TZ7) et $\text{TiO}_2/7\%\text{NiO}$ (TN7), concernant la dégradation du bleu de méthylène MB présent dans l'eau. Les résultats obtenus montrent que les couches minces TiO_2 pur (T) sont les meilleurs matériaux photocatalytiques. Cependant; les valeurs du taux de dégradation associées aux échantillons T, TZ7 et TN7, après un temps d'éclairage UV égal à 8 heures, sont respectivement 94%, 90% et 67,8%. Ces données constituent un résultat très encourageant.

Comme perspectives, il serait intéressant de mener des études plus poussées sur les films de nanocomposites à base de plusieurs oxydes (TiO_2 , ZnO , NiO et CuO ...etc.) en vue des applications photo-catalytiques, optiques et capteurs à gaz.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Duval, R. Duval, Dictionnaire de la chimie et de ses applications, Technique et documentation , Lavoisier (1978)
- [2] S. Atkins, T. A. Pousse, J. Fisher, Chimie inorganique, université Deboeck, (1993).
- [3] G. Korotcenkov, Materials Science and Engineering: B 139(2007)1-23.
- [4] C. TROPIS, Analyse et Optimisation des performances d'un capteur de gaz à base de SnO₂ nano particulaire pour Application à la détection de CO et CO₂, thèse de doctorat, Université Toulouse III, (2009).
- [5] P.T. Moseley BCT: Solid states gas sensors. Book Editor: Guido Faglia (1987).
- [6] K. Nagase et al., Journal of Catalysis, 187, (1999) 123-130.
- [7] H.Wu, D. Lin, W. Pan, Applied Physics Letters, 89 (2006) 1-3.
- [8] S. Jammi et al., Journal of Organic Chemistry,74 (2009) 1971-1976.
- [9] M. Kidwai et al., Journal of Organic Chemistry , 06 (2010) 1-6.
- [10] C. E. Barrera et al, Research Letters in Materials Science , ID 190920 (2008) 1-5
- [11] M.K. jayaraj et al, Bull.Mater.Sci.25, (2002) 227.
- [12] T. Fuyuki, H. Matsunami, Jpn. J. Appl. Phys., 25 (1986) 1288.
- [13] P.A. Bertrand, P.D. Fleischauer, Thin Solid Films, 103 (1983) p167.
- [14] H.K. Pulker, Thin film science and technology, Coatings on Glass, vol. 6, Elsevier, Amsterdam, 6 (1984) 113-121.
- [15] J.B. Liang et al, Advanced Materials Research 1109 (2015) 544-548.
- [16] L. Liao et al, Nanotechnology, 20 (2009) 085203.
- [17] R. Behera, G.S. Roy. "Characterization of Copper Oxide Nanocrystal by TEM, XRD and FTIR". Researcher; 412 (2012) 26-29.

- [18] D. Dadoo « Production et application des nanostructures d'oxyde de cuivre», Thèse de doctorat, Université de Trento-Italie, (2010).
- [19] Y. Ohya, T. Ban, Y. Takahashi, Eng. Mater, 181(2000)113-116.
- [20] B. Balamurugan, B.R. Mehta, Thin Solid Films, 396 (2001)90-96.
- [21] R. Smrutirekha , Synthesis and characterisation of CuO /Graphene oxide composite, National Institute of Technology, Rourkela, India, these de doctorat (2013).
- [22] Gang Xiao et al., Volume 2011 (2011) 439162
- [23] Ya –Nan.Chang,et al , Materials, (2012) 2850-2871,
- [24] Kittel, introduction à la physique de l'état solide, Editeur : Dunod, ASIN: B0000DMIFR, (1958).
- [25] B.E. Yoldas, T.W. O'Keefe, Appl. Opt. 3133 (1979) 18.
- [26] H.Y. Ha, S.W. Nam, T.H. Lim, I.H. Oh, S.A. Hong, J. Membr. Sci. 111 (1996) 81.
- [27] H. Tang, K. Prasad, R. Sanjine's, F. Le'vy, Sens. Actuators B 26 (1995) 71.
- [28] D. Bhattacharyya, N.K. Sahoo, S. Thakur, N.C. Das, Thin Solid Films 360 (2000) 96.
- [29] K. Kato, A. Tsuzuki, H. Taoda, Y. Torii, T. Kato, Y. Butsugan, J. Mater. Sci. 30 (1995) 837.
- [30] C.Jeffery Brinker. SOL-GEL SCIENCE. Tokio Toronto: academic press ,inc, 1990, 462.
- [31] D. Shannon, C. Shannon, O.Medenbach, X. Fischer. J. Phys. Chem. Ref. Data. 31 (2002).
- [32] F.E. Ghodsi et al., Acta physica polonica A. 118 (2010) 659-664.
- [33] L. Znaidia et al., Acta physica polonica A 121 (2012) 165-168.
- [34] V. Gowthami et al., International Journal of Chem Tech Research. 6 (2014) 5196.

- [35] P. Mazzolini, Functional Properties Control of Doped TiO₂ for Transparent Electrodes and Photoanodes. These de doctorat, politecnico di milano (2015).
- [36] N. M. Ulmane et al., Journal of Physics: Conference Series 93 (2007) 012039.
- [37] V. Gowthami et al., International Journal of ChemTech Research.6 (2014) 5196.
- [38] V. Figueiredo et al., Appl. Surf. Sci. (2008) 254:3949-3954
- [39] A.M.B. Gonçalves et al., J. Appl. Phys. (2009) 106:034303
- [40] Y. Hu et al., J. of Solid State Chemistry 183 (2010) 662–667
- [41] J.H.Yu, Sensors and Actuators B, 75 (2001) 56-64.
- [42] J. D. Choi, G. M. Choi, Sensors and Actuators B, 69 (2000) 120.
- [43] A. Kumar et al., J. Phys.: Condens. Matter (2004) 16:8531-8543
- [44] A.B. Stiles, Catalyst Supports and Supported Catalysts, liver Stoneham Butterworth Publishers, USA, (1987).
- [45] L. Smart, E. Moore, "Introduction à la Chimie du Solide". Ed. Masson, Paris,(1997).
- [46] I. Ben Mbarek, Elaboration et caractérisation physique des couches minces de TiO₂ déposées par pulvérisation cathodique, Mastère en Génie des Systèmes Industriels, Ecole Nationale d'Ingénieurs de Tunis, (2009).
- [47] A. Fujishima, K. Hoshimoto, W. Toshiya, Inc, (1999). Japon.
- [48] R. Azouani. Élaboration de nouveaux nanomatériaux photocatalytiques actifs sous rayonnement visible, Thèse de doctorat, Université de Paris 13 (2009).
- [49] J. B. Goodenough, Physical Review, 117(6) (1960) 1442–1451.
- [50] U. Diebold, Surface science reports, 48 (2003) 53.
- [51] H. Perron, la production et la diffusion des céramiques utilitaires de style à bandes à argiles et dans le nord de l'égypte aux périodes archaïque et classique, thèse de doctorat, université de Montréal (2007).

- [52] C. Pighini, thèse de doctorat, Bourgogne (2006). [59] F. Bosc, thèse de doctorat, Montpellier II (2004).
- [53] J. D'Ans, P. Ten Bruggengate, A. Eucken, G. Joos, W.A. Roth, Landolt-Börnstein 6 II (8), Springer Verlag, Berlin (1965).
- [54] L. Kavan, M. Grätzel, S.E. Gilbert, C. H. Klemenz, J. Scheel, J. Am. Chem. Soc., 118, 6716 (1996).
- [55] R.J.G. Clark «The chemistry of titanium and vanadium», livres, Elsevier, New York (1968) B0000CODRJ.
- [56] J.G. Li, C. Tang, D. Li, H. Haneda, T. Ishigaki, J. Am. Ceram. Soc. 87, 1358 (2004).
- [57] L. Börnstein, Semiconductors Physics of Non-tetrahedrally Bonded Binary Compounds, livre Springer 179 (1984) 150.
- [58] L. Castañeda, J. C. Alonso, A. Ortiz, E. Andrade, J. M. Saniger, J. G. Bañuelos, Materials Chemistry and Physics, 77 (2002) 944.
- [59] K. N. P. Kumar, SCr. Metall. Mater, 32 (1995) 873.
- [60] X. Z. Ding, X. H. Lur., J. Alloys Compd, 248 (1997) 143.
- [61] T. D. Corner, K. Heerington, Journal of American Chemical Society, 77 (1995) 4708.
- [62] H. Zhamg, J. F. Ban field, J. Mater. Chem, 8 (1998) 2073.
- [63] J. F. B. Amy, A. Gribb, Am. Mineral, 82 (1997) 717.
- [64] C. Pighini, Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne, (2006).
- [65] F. A. Grant, Rev. Mod. Phys, 31 (1959) 646.
- [66] J. M. McHale, A. Auroux, A. J. Perrotta, A. Navrotsky, Science, 277 (1997) 788.
- [67] F. Duminica et al, Surface and Coatings Technology, 201(2007) 9304.
- [68] C. Sarantopoulos, Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, (2007).

- [69] O. Carp, C. L. Huisman, A. Reller, *Prog. Solid State Chem*, 32 (2004) 177.
- [70] J. M. Herrmann, *Catal. Tod*, 53 (1999) 115.
- [71] S. Malato, J. Blanco, A. Vidal, C. Richter; *Appl. Catal. B: Environ.* 37 (2002) 1.
- [72] V. Bresova and A. Blaskova, *Journal of Photochemistry and Photobiology: A Chemistry*, 109 (1997) 177.
- [73] A. Verma, S.A. Agnihotry, *Electrochimica Acta*, 52 (2007) 2701.
- [74] X.H. Wang, J.G. Li, H. Kamiyama, Y. Moriyoshi, *J. Phys. Chem. B*, 110(2006) 6804.
- [75] G. Zhao et al, *Journal of Materials Science*, 33(1998) 3655.
- [76] B.S. Jeong et al, *Solid-State Electronics*, 47 (2003) 2275.
- [77] Davis et al, *JLCM*; 65 (1979) 51-69,
- [78] Rajeswar, K. J. *Appl. Electrochem.*, 25, (1995) 1067.
- [79] Bhatkhande, D. S.; Pangarkar, V. G.; Beenackers, A. J. *Chem. Technol. Biotechnol*,77 (2002)102-110.
- [80] Md. Tamez Uddin. Metal oxide hetero structures for efficient photocatalysts, Thèse de doctorat, Université des Sciences et Technologies Bordeaux I, (2013).
- [81] Je-Luen Li, G.-M. Rignanese, Steven G. Louie. *Physical review B* , (2005) 193102.
- [82] S.Chen, W. Zhao, Liu Wei, S. Zhang, *Applied Surface Science* 255 (2008) 2478.
- [83] X. Qi, G. Su, G. Bo, L. Cao, W. Liu. *Surface & Coatings Technology*. 272(2015) 1-428.
- [84] G. L. Weissler, *vacuum physics and technology*, 14 (2009) 521.
- [85] www.wikipedia.org/wiki/couche_mince.
- [86] Safia Anjum, Growth of Nano-Structured Thin Films of Magnetic Materials by PLD Technique, thèse de doctorat, University of Engineering & Technology, Lahore, Pakistan (2006).

- [87] K. Neyvasagam, Studies on the Electrical and Optical Properties of Thin Films of Copper Tellurides, PhD thesis, Madurai Kamaraj University Madurai - 625 021, India.(2008)
- [88] S. Canguilhem, la constitution de l'ITAV en midi-pyrénées : les nano biotechnologies comme levier de la transformation de la recherche publique. Thèse de doctorat, l'Université Toulouse III – Paul Sabatier (2015).
- [89] Taniguchi N. On the basic concept of 'nano-technology' Proc Intl Conf Prod Eng Tokyo, Part II, Japan Society of Precision Engineering, (1974) 5–10.
- [90] Drexler KE. Engines of creation: The coming era of nanotechnology. New York: Anchor books; 1986.
- [91] Drexler KE. Unbounding the future: The nanotechnology revolution. New York: Harper Collins; 1991.
- [92] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel, Phys. Rev. Lett. (1982) 49, 57
- [93] Schwarzschild, B. Nobel Chemistry Prize Goes to Curl, Kroto and Smalley for Discovering Fullerenes. Physics Today, 49(12), (1996) 19–21.
- [94] R. Boukhalfa, Influence du substrat sur les propriétés structurales et magnétiques des bicouches Fe/Ag, thèse de doctorat, université Constantine 1, (2014).
- [95] A. Moustaghfir. Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate. Matériaux. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, (2004).
- [96] F. Khelfaoui, Etude du mécanisme de croissance des couches a-Si :H élaborées par pulvérisation cathodique : interaction plasma-substrat, thèse de doctorat, Univ. Constantine 1,(2014).
- [97] R. R. Chamberlin, J. S. Skarman, J. Electrochem. Soc. 113 (1966) 86-89,
- [98] J. C. Viguié and J. Spitz, J. Electrochem. Soc. 122 (1975) 585-588

- [99] F. SERNA , Jean LAGNEAU, Jean-Marc CARPENTIER, La diffraction des rayons X : une technique puissante pour résoudre certains problèmes industriels et technologiques, CHIMIE NOUVELLE N° 116 - octobre 2014
- [100] Ch. Aronica, Diffraction des rayons X Techniques et études des structures cristallines, Agrégé Préparateur, Laboratoire de Chimie, École Normale Supérieure de Lyon, (2009).
- [101] https://fr.wikipedia.org/wiki/Loi_de_Bragg.
- [102] S. Delchini, Etude tectono-thermique d'un segment orogénique varisque à histoire géologique complexe : analyse structurale, géochronologique et thermique du massif des Jebilet, de l'extension à la compression. Thèse de doctorat. Université d'Orléans, (2018).
- [103] C. Daher, Analyse par spectroscopies Raman et infrarouge de matériaux naturels organiques issus d'objets du patrimoine : méthodologies et applications. Thèse de doctorat. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, (2012).
- [104] A. Vecchiola. Développement d'une imagerie de résistance électrique locale par AFM à pointe conductrice en mode contact intermittent. Physique. Université Paris Sud - Paris XI, (2015).
- [105] J.-C. Rivoal, C. Fréty, "Microscopie à force atomique", Techniques de l'Ingénieur R1394, (2005).
- [106] J. Philibert. La microscopie électronique à balayage et ses applications métallurgiques. Revue de Physique Appliquée, , 3 (4) (1968) 325-330.
- [107] J. RUSTE, Microscopie électronique à balayage - Principe et équipement, Techniques de l'Ingénieur, R P865 v3, (2013).
- [108] A. Gratien. Spectroscopie ultraviolet-visible et infrarouge de molécules clés atmosphériques. Sciences de la Terre. Université Paris-Est, 2008.
- [109] J.F. Nicoud , principes de spectroscopie UV-Visible , cours, Faculté de Chimie Université de Strasbourg, (2018).
- [110] T. SCHNEIDER , Élaboration, étude et analyse par spectroscopie m-lines de guides d'ondes composites multicouches. thèse de doctorat , Université de Nantes, (2006).

- [111] J. Cardin. *Élaboration et caractérisation de couches minces ferroélectriques pour des applications optiques*. thèse de doctorat, Matière Condensée. Université de Nantes, (2004).
- [112] Y. Bouachiba, *Contribution à l'élaboration de l'oxyde de titane par le procédé sol-gel: Effet du dopage et des conditions expérimentales*, thèse de doctorat, université de constantine1, (2014).
- [113] E. Steveler. *Etude des mécanismes de photoluminescence dans les nitrures et oxydes de silicium dopés aux terres rares (Er, Nd)*. thèse de doctorat. Université de Lorraine, (2012).
- [114] K.Chahzad, *Phys.Rev .B38, N12, (1988)8309*.
- [115] O. Wind, F. Gindele, , U.Woggon; C.Klingshin, *Jcrystal growth(1998)*.
- [116] S. Yano, T.Goto, T.Itoh, A.Kasuga, *Phys.Rev. B(55).N.3, (1997)1667*.
- [117] A. Hafdallah et al, *American Journal of Nano Research and Applications.5(6) (2017) 87-90*.
- [118] I. Singh, R.K. Bedi, *Applied surface science. 257 (2011) 7592-7599*.
- [119] M.F. Al-Kuhaili, *vacuum. 82(2008) 623-629*.
- [120] A. Taabouche et al, *Materials Science in Semiconductor Processing. 28 (2014) 54-58*.
- [121] J. Chrzanowski and J.C. Irwin, *Solid State Communications.70(1989) 11-14*.
- [122] F. Xu et al, *Journal of Raman Spectroscopy. 30 (1999) 413-415*.
- [123] F.A. Akgul et al, *Materials chemistry and physics. 147(2014) 987-995*.
- [124] M. Lamri Zeggar et al, *International Scholarly and Scientific Research & Innovation.9 (10) (2015) 632 - 635*.
- [125] K. Reimann and K. Syassen, *Phys Rev B Condens Matter. 39(1989) 11113 -11119*.
- [126] O. Daoudi, Y. Qachaou, A. Raidou, K. Nouneh, M. Lharch, *Superlattices and Microstructures. 127 (2019) 93-99*.

- [127] P.S. Patil, *Materials Chemistry and Physics*. 59 (1999) 185-198.
- [128] D. Saravanakkuma et al., *Journal of Semiconductors*. 39 (2018) 0330011- 0330017
- [129] A.N. Hussein et al., *Journal of Applied Physical Science International*. 4(3) (2015) 178-184.
- [130] H. Serrar et al, *Thin Solid Films* 686 (2019) 137282
- [131] Y. Yang, et al, *Scientific Reports*. 6:35158 (2016) 1- 13.
- [132] K. Santra et al, *Thin Solid Films*. 213 (2) (1992) 226–229.
- [133] M.H. Chan, F. Lu, *Thin Solid Films*. 518 (2009) 1369–1372.
- [134] H. Zare Asl et al., *Materials Research*.21(2) (2018) 1-8.
- [135] F. MERICHE, Structuration 1D et 2D de matériaux diélectriques par ablation laser nanoseconde : Applications aux couches minces et monocristaux de LiNbO₃ et couches minces de TiO₂, cotutelle l'Université Paul Verlaine de Metz et l'Université Mentouri de Constantine,2007.
- [136] R. Hammoum. Étude par spectroscopie Raman de la structure des domaines périodiquement polarisés dans le niobate de lithium (PPLN). Thèse de doctorat en Physique. Université de Metz, 2008. Français.
- [137] Olga A. Maslova. Spectroscopie et imagerie Raman de matériaux inhomogènes. Autre. Université d'Orléans, 2014. Français.
- [138] I. Livage, M. Henry, C. Sanchez, *Progress in Solid State Chemistry*18.(1988).
- [139] A. Taabouche, Étude structurale et optique de films minces ZnO élaborés par voie physique et chimique , thèse de doctorat, Université Mentouri de Constantine, 2015
- [140] P.S.M. Saad et al., *Materials Science and Engineering* 99 (2015) 012006
- [141] X.Wang et al., *Materials* 6 (2013) 2819.
- [142] R. Mechiakhet al., *Optical Materials* 30 (2007) 645.
- [143] W.D.Kingery et al., *Introduction to Ceramics*, second ed., Wiley, New York, 1976.

- [144] Shama Rehman, Strategies of making TiO₂ and ZnO visible light active, Journal of Hazardous Materials 170 (2009) 560–569
- [145] Saidi et al., RSC Advances 6(73)(2016)68819-68826
- [146] F.E. Ghodsi et al, ACTA PHYSICA POLONICA A , 118 (2010) 660-661.
- [147] L. Znaidi et al, ACTA PHYSICA POLONICA A , 121 (2012) 166-167
- [148] T. Uddin, Metal oxide heterostructures for efficient photocatalyst, thèse de doctorat, University Paris VI, 2013
- [149] Piero Mazzolini. Functional Properties Control of Doped TiO₂ for Transparent Electrodes and Photoanodes. POLITECNICO DI MILANO.2015.157p
- [150] C. Mrabet et al., Journal of Alloys and Compounds. 666 (2016) 392–405.
- [151] S. Benramache, M. Aouassa. Journal of Chemistry and Materials Research. 5 (2016) 119-122.
- [152] Hassanpour et al., Journal of Materials Science Materials in Electronics, 28(19)(2017)1-7
- [153] J. Liqiang et al. ,Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 90 (2006) 1773-1787
- [154] S. Chen et al, Applied Surface Science 255 (2008) 2478-2484
- [155] X. Qi, G. Su, G. Bo, L. Cao, W. Liu. Surface & Coatings Technology.2015.
- [156] X. Qi, Ge Su, Guoshuai Bo, L. Cao, W. Liu. Surface& Coatings Technology.(2015).
- [157] R. Cui, K. Shen, M. Xu, D
- [158] Xiang, Q. Xu. Materials Science in Semiconductor Processing.43 (2016) 155.
- [159] D. Ahirwar et al., Journal of Materials Science: Materials in Electronics 29 (7) (2018) 5768-5781

Liste des publications et de communications

Publications :

- ◆ H. Serrar, A. Bouabellou, Y. Bouachiba, A. Taabouche, A. Bouhank, Y. Bellal, H. Merabti. Effect of water and methanol solvents on the properties of CuO thin films deposited by spray pyrolysis, Thin Solid Films.

Communications :

- ◆ H. Serrar, Y. Bouachiba, A. Taabouche , A. Bouabellou and A. Bouhank. Structural and optical study of thin films based on metal oxide nanocomposites ZnO-TiO₂ and NiO-TiO, 9th International Advances in Applied Physics & Materials Science Congress & Exhibition du 22 et 28 octobre 2019 au Mu la Turquie.
- ◆ H.Serrar, A.Bouabellou, A. Bouhank, Y.Bellal, A.Taabouch, A.R.Khantoul, Comparative Study Between The Effect Of H₂O and Methanol On The Growth Of Copper Oxide (CuO) Thin Films Deposited By Spray Pyrolysis, 7th International Symposium on Transparent Conductive Materials (TCM 2018 Conference), du 14 au 19 Octobre 2018, Crète, GREECE
- ◆ H.Serrar, A.Bouabellou, A. Bouhank, Y.Bellal, A.Taabouch, A.R.Khantoul " "Effect of the solvent on the proprieties of copper oxide (CuO) thin films deposited by spray pyrolysis" ICWNDTMI' 18, le 07et08 Octobre 2018 université Skikda « 20 Août 1955 »,Algeria
- ◆ Antar Bouhank, Y. Bellal, H .Serrar, A.Khiter, " Study of Thin films of Nickel Oxide (NiO) Deposited by the Pyrolysis Spray Method ", Science & Applications of Thin Films(SATF2018), du 17 au 21Septembre 2018, Cesme-Izmir-Turquie

Title: Elaboration and characterization of thin films based on oxides

Abstract

In this work, we are interested in the study of thin films based on metal oxides elaborated by two chemical methods namely the pyrolysis spray and the sol-gel dip - coating. Our study is first focused on the effect of solvent on the properties of thin CuO films. Thin CuO films were prepared by the pyrolysis spray method using two different solvents: water and methanol. The structural, microstructural, morphological and optical characterizations of CuO thin films were carried out. The crystalline structure analysis using the XRD diffraction technique shows three characteristic peaks (002), (111) and (020) of the monoclinic CuO phase. The position of the peaks are shifted to the lowest angles, indicating the effect of tensile stress in the prepared films. The micro-Raman analysis confirms the results of XRD. The SEM observation shows that the morphology of the film strongly depends on the nature of the used solvent. The optical characterization of CuO- (distilled water) sample shows a low transmittance compared to that prepared with methanol. This behavior is attributed to the simultaneous effects of thickness and solvent. Then, our study has been focused on the effect of experimental parameters and the addition of metal oxides (ZnO and NiO) on the properties of TiO₂ thin films prepared by the sol-gel method. The structural characterization by means of micro-Raman spectroscopy shows vibration modes corresponding to the anatase phase of TiO₂. Thin TiO₂ films and its compounds are characterized by micro-Raman, SEM, m-lines and Uv-visible techniques. Micro-Raman analysis shows that the TiO₂ thin films are characterized by the modes of vibration of the Anatase phase. ZnO and NiO cause the decay of TiO₂ vibration modes. The SEM observation shows that the addition of ZnO pushes the crystalline degradation (amorphization) of the TiO₂ anatase phase. While UV-Vis analysis shows an increase in the optical gap due to the effect of amorphization and Burstein-Moss. The waveguide measurements reveal simple guided modes in both polarizations (TE₀ and TM₀) in all samples from which the refractive index and the thickness are calculated. A decreasing refractive index profile was observed when ZnO and NiO are introduced into thin films of pure TiO₂. The photocatalytic activity is evaluated by the degradation of MB. The obtained results show that the thin films of pure TiO₂ are the best photocatalytic materials.

Key words: Metallic oxide, thin films, CuO, TiO₂, pyrolysis spray, sol- gel, optical guiding, photocatalysis.

_____ : تحضير وتوصيف : لرقيقة على أساس الأكاسيد

في هذا العمل ، قمنا بدراسة الطبقات الرقيقة المستندة إلى أكاسيد فلزية تم تطويرها بطريقتين كيميائيتين مختلفتين هما طريقة الانحلال الحراري وتقنية - و باستعمال طريقة الترسيب بالغمر (Dip-Coating).

تأثير المذيبات على خواص الأغشية الرقيقة من اوكسيد النحاس (CuO) . تم تحضير طبقات رقيقة من اوكسيد النحاس (CuO) بواسطة طريقة الرش و الانحلال الحراري باستخدام مذيبين مختلفين: الماء والميثانول. تم دراسة الخصائص الهيكلية والمورفولوجية والبصرية للأغشية الرقيقة المتحصل عليها . يحتوي تحليل التركيب البلوري باستخدام تقنية حيود الأشعة السينية (DRX) على ثلاث قمم مميزة (002) (111) (020) اوكسيد النحاس (CuO) حادي الميل. يتم تحويل موضع القمم

زوايا مقارنة بالقيم النظرية ؛ مما يدل على تأثير الإجهاد الشد في الأفلام المعدة. يؤكد تحليل رامان (Raman)

(DRX) مجهر المسح الالكتروني أن شكل الفيلم يعتمد بشدة على طبيعة المذيب المستخدم. فيما يتعلق بالتوصيف البصري ؛ عينة من (CuO الماء المقطر) في نفاذية منخفضة مقارنة مع تلك التي أعدت مع الميثانول. يعزى هذا السلوك إلى الآثار المتزامنة للسمك والمذيبات. بعد ذلك ، ركزت دراستنا على تأثير ا التجريبية وإضافة (NiO ZnO)

على خواص الأغشية الرقيقة TiO_2 ها طريقة - يُظهر التوصيف الهيكلية بواسطة التحليل الطيفي للرامان أوضاع اهتزاز تتوافق مع . خضعت العينات للدراسة بمطياف ر , مطياف الخطوط السوداء, ومطياف الأشعة

فوق البنفسجية والمرئية. منحنيات مطياف رامان أظهرت أنماط الاهتزاز الخاصة بـ (Anatase) . أكسيد الزنك (ZnO) و أكسيد النيكل (NiO) يحرضان على تناقص شدة أنماط الاهتزاز لـ . نتائج انقياد الأمواج البصرية

الطبقات الرقيقة أظهرت أن مزج أكسيد الزنك و أكسيد النيكل مع أكسيد التيتان النقي (TiO_2) يسبب تناقص قرينة الانكسار. وبنفس الطريقة أظهرت منحنيات الأشعة فوق البنفسجية والمرئية زيادة قيم الفجوة الطاقوية نتيجة لظاهرة برستن- . تم تقييم نشاط التحفيز الضوئي للعينات من خلال معدل تحلل الميثيلين الأزرق (MB) كملوث بدلالة الوقت. أظهرت النتائج التي تم

صول عليها أن الطبقات الرقيقة من TiO_2 النقي تقدم أفضل اداء وكفاءة في التحفيز الضوئي في حين المركبات $TiO_2:ZnO$

$TiO_2:NiO$ أظهرت تحفيزا ضوئيا اقل وذلك بسبب ظاهرة تأثير الحجب واتساع الفجوة الطاقوية .

مفتاحيه :أكسيد , رقيقة ,أكسيد النحاس, سيد التيتان , الترسيب , التوجيه البصري, تحفيز الضوئي.

Résumé

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude des couches minces à base d'oxydes métalliques élaborées par les deux méthodes chimiques : spray pyrolyse et sol-gel (trempage - tirage). Notre étude a porté d'abord sur l'analyse de l'effet du solvant sur les propriétés des couches minces de CuO préparées par la méthode spray pyrolyse en utilisant deux solvants différents: l'eau et le méthanol. Ces couches sont analysées par plusieurs techniques de caractérisation. L'analyse de la structure cristalline en utilisant la technique de diffraction DRX met en évidence trois pics de diffraction (002), (111) et (020) caractéristiques de la phase monoclinique de CuO. L'analyse micro-Raman confirme les résultats de DRX. L'observation par MEB montre que la morphologie du film dépend fortement de la nature du solvant utilisé. La caractérisation optique de l'échantillon CuO- (eau distillée) a révélée une faible transmittance optique par rapport à celle associée à l'échantillon préparé par le méthanol. Ce comportement est attribué aux effets simultanés de l'épaisseur et du solvant. Ensuite, notre étude a été focalisée sur l'effet des paramètres expérimentaux ainsi que l'ajout des oxydes métalliques (ZnO et NiO) sur les propriétés des films minces de TiO₂ préparés par la méthode sol-gel. Les couches minces de TiO₂ et ses composés ont été caractérisées par les techniques micro-Raman, MEB, m-lines et UV-visible. L'analyse micro-Raman a montré que tous les films minces obtenus sont caractérisés par les modes de vibration de la phase Anatase. Alors que l'addition des oxydes métalliques ZnO et NiO conduit à une diminution des modes de vibration de TiO₂. Les images MEB montrent que l'ajout de ZnO entraîne la dégradation cristalline (amorphisation) de la phase Anatase TiO₂. Alors que l'analyse UV-vis montre une augmentation de la valeur du gap optique due aux effets de l'amorphisation des films et de Moss-Burstein. Les mesures de guidage optique d'ondes révèlent des monomodes guidés dans les deux polarisations (TE₀ et TM₀) dans tous les échantillons. Ces mesures ont permis de déterminer les deux paramètres optogéométriques des couches d'oxydes: l'indice de réfraction et l'épaisseur. Un profil décroissant de l'indice de réfraction a été observé lorsque ZnO et NiO sont introduits dans des couches minces de TiO₂ pur. L'activité photocatalytique des échantillons a été évaluée par le taux de dégradation en fonction du temps du bleu de méthylène (MB) comme polluant. Les résultats obtenus montrent que les couches minces de TiO₂ pur admettent les meilleures performances photocatalytiques.

Mots Clés: Oxyde métallique, couches minces, CuO, TiO₂, spray pyrolyse, sol-gel, guidage optique, photocatalyse.